

快放电激励下准分子 ArF^* 和 Ar_2F^* 时间谱的研究

顾之玉 王绍英 雷杰 蔡小鸿 王勇 袁达长

(中国科学院安徽光学精密机械研究所)

1985 年 6 月 25 日收到

提 要

本文通过对快放电激励下 $\text{He}/\text{Ar}/\text{F}_2$ 混合气体中 ArF^* , Ar_2F^* 时间分辨谱的研究,探讨了准分子 ArF^* 和 Ar_2F^* 的形成和猝灭动力学过程. 分析表明, ArF^* 的时间衰减过程由生成它的主要前态 Ar^* 的时间变化过程决定,而 Ar_2F^* 的时间衰减过程则取决于它自己的有效寿命. 并据此测定了 F_2 对 Ar^* 的二体猝灭和 Ar 对 Ar^* 的三体猝灭系数,以及 He , Ar , F_2 对 Ar_2F^* 的二体猝灭系数和 Ar_2F^* 的自发辐射寿命.

一、引 言

稀有气体卤化物二原子准分子激光器一问世,就以其波长短、效率高引起了人们的重视,其动力学过程得到了大量的研究,三原子准分子就是在这些研究工作中发现的. 由于三原子准分子具有很宽的自发辐射带^[1], 有希望得到连续可调谐的激光输出,从而受到人们的关注. 人们在这方面做了许多有益的工作,并在 5180 \AA 附近得到 Xe_2Cl^* 的激光辐射^[2],在 4300 \AA 得到了 Kr_2F^* 的激光振荡^[3].

三原子准分子 Ar_2F^* 的荧光辐射位于 2850 \AA 附近,其半宽度达 500 \AA ^[4],是实现紫外可调谐激光辐射的有希望的候选者之一. 人们分别在电子束^[5,6]、质子束^[7]和快放电^[8]激励的条件下,考察了 Ar_2F^* 的动力学过程.

在放电激励下,电子平均能量低,电子碰撞激发截面大,能量转移效率高;再者,放电泵浦可实现较高的重复率,从而获得较大的平均功率. 本工作就是用 TEA 快放电激励 $\text{He}/\text{Ar}/\text{F}_2$ 混合气体,通过对 Ar_2F^* 及其前态 ArF^* 的时间谱的分析,探讨了 ArF^* 和 Ar_2F^* 的动力学过程,并测定了 F_2 , Ar 对 Ar^* 以及 He , Ar , F_2 对 Ar_2F^* 的猝灭系数和 Ar_2F^* 的辐射寿命.

二、实 验 装 置

图 1 是实验装置示意图. ArF^* 和 Ar_2F^* 荧光信号由 TEA 放电腔产生,其结构和电路可参见文献 [9]. 为了在高气压下获得较大的 E/P 值,取电极间距为 7 mm . 该放

电装置在电压 15—25 kV, 总气压 1—4.5 atm 范围内都能获得均匀放电。放电腔内气压由压力转换装置 (MKS Baratron) 测量。

TEA 放电腔的出射窗口采用 LiF 晶体窗片。真空紫外光谱仪 (Minuteman Laboratories 305 SMP) 加装一些辅助设备, 可同时得到荧光辐射在 1200—4000 Å 区域的时间积分谱及 ArF^* 在 1930 Å, Ar_2F^* 在 2850 Å 附近的时间分辨谱, 前者由光学光谱分析仪 (OSA 500) 测量, 后者由两个型号相同的光电倍增管 (RCA C 70128) 和快速响应的双束示波器记录。光电倍增管的波长响应范围为 1050—3550 Å, 电流上升时间小于 2ns; 示波器的频率响应为 400 MHz。实验中所用 He, Ar 气纯度均高于 99.99%, F_2 气纯度为 98%。

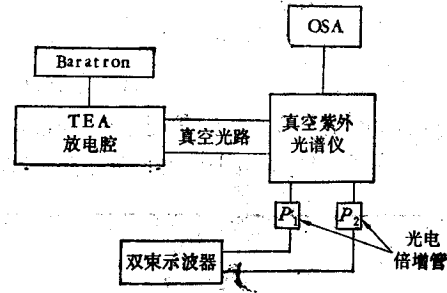


图1 实验装置示意图

三、实验结果和讨论

图2是 OSA 记录的放电激励的 He/Ar/ F_2 混合气体荧光辐射的时间积分谱。窄带的 ArF^* 和宽带的 Ar_2F^* 的辐射峰值分别位于 1930 Å 和 2850 Å 左右, 它们相应于 ArF^* 的 $B \rightarrow X$ 跃迁和 Ar_2F^* 的 $2^2B_2 \rightarrow 1^2B_2$ 跃迁, 经测定 Ar_2F^* 辐射谱的半宽度为 550 Å。实验中观察到, Ar 气压升高时, ArF^* 辐射强度很快下降, 而 Ar_2F^* 光强明显增大, 在高气压下, 可获得较强的 Ar_2F^* 荧光辐射。

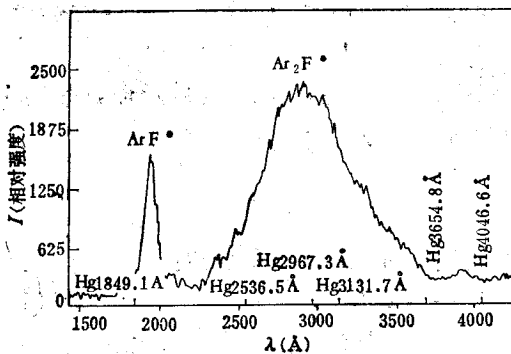


图2 快放电激励下 ArF^* 和 Ar_2F^* 的时间积分谱

Ar 3000mbar; He 1500mbar; F_2 0.7mbar

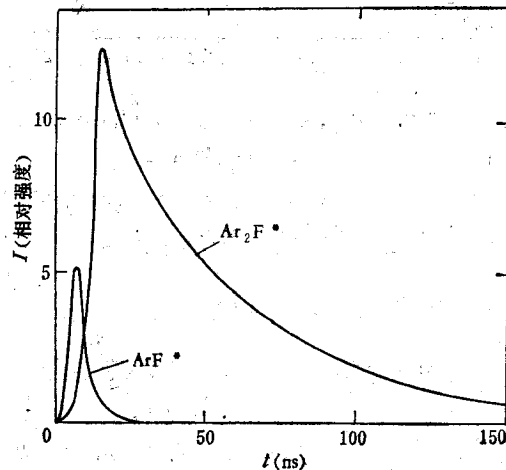
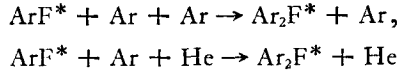


图3 快放电激励下, ArF^* 和 Ar_2F^* 荧光信号的时间分辨谱

Ar 2000mbar; He 1500mbar; F_2 2.08mbar

图3给出了 ArF^* 和 Ar_2F^* 荧光的时间分辨谱, 显见 ArF^* 的时间衰减过程比 Ar_2F^* 快得多。在同一次放电中, ArF^* 辐射信号的出现总是先于 Ar_2F^* , 当 ArF^* 信号几乎衰

减到零时, Ar_2F^* 荧光信号才达到极大值,这反映了 ArF^* 是 Ar_2F^* 的一个前身. 结合对时间积分谱的观察结果,可以认为 Ar_2F^* 主要是由 ArF^* 经三体碰撞反应



形成. ArF^* , Ar_2F^* 荧光信号衰减快慢与各种气体的气压有关,图 4 和图 5 分别是 ArF^* 和 Ar_2F^* 荧光信号在不同 F_2 气压下的时间分辨谱. 由图可见,随着 F_2 气压的升高,荧光信号

的衰减过程变快,并在一定范围内随时间作单指数衰减. 此现象也发生在变化 Ar , He 气压的实验中,但没有象随 F_2 气压的变化那样明显,这表明 F_2 对 Ar^* , ArF^* 和 Ar_2F^* 都有很强的猝灭作用.

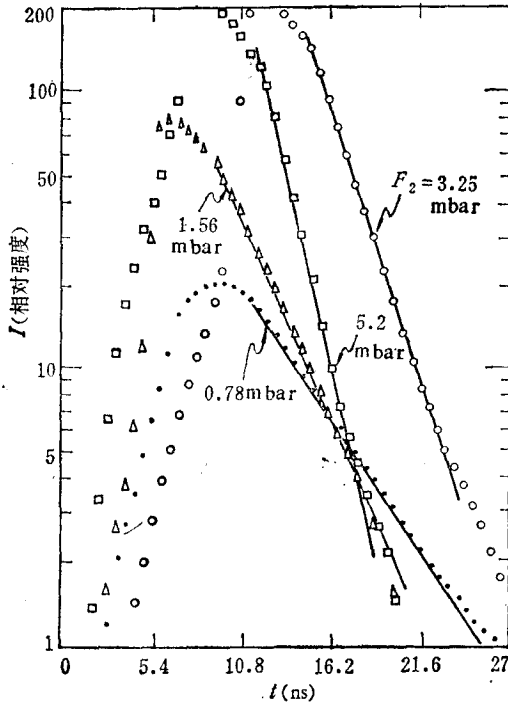


图 4 不同 F_2 气压下, ArF^* 荧光信号的时间分辨谱
Ar 2000mbar; He 1500mbar

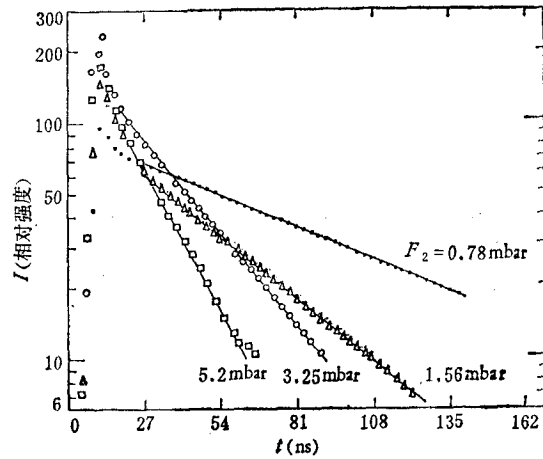


图 5 不同 F_2 气压下, Ar_2F^* 荧光信号的时间分辨谱
Ar 2000mbar; He 1500mbar

分析表明, ArF^* 和 Ar_2F^* 的衰减过程不仅仅决定于它们自己的有效寿命,还受其前态的时间过程的影响,现就它们衰减动力学的不同情况作如下分析和讨论:

1. ArF^* 衰减过程的分析

由图 6 所示的动力学模型,不难导出 ArF^* 的时间过程可由下式表达:

$$N_3 = A_1 e^{-r_1 t} + A_2 e^{-r_2 t} - A_3 e^{-r_3 t}, \quad (1)$$

式中 N_3 是 ArF^* 的粒子数密度, r_1 , r_2 和 r_3 分别为 Ar^* , Ar_2^* , ArF^* 的有效衰减频率,

$$r_1 = \frac{1}{\tau_1} + k_{N_1}^{F_2}[F_2] + k_{N_1}^{Ar}[Ar]^2, \quad (2)$$

$$r_2 = \frac{1}{\tau_2} + k_{N_2}^{F_2}[F_2], \quad (3)$$

$$r_3 = \frac{1}{\tau_3} + k_{N_3}^{F_2}[F_2] + k_{N_3}^{Ar}[Ar] + k_{N_3}^{Ar}[Ar]^2 + k_{N_3}^{He}[Ar][He], \quad (4)$$

其中 τ_i 为第 i 类粒子的自发辐射寿命, k_{ij}^X 表示气体成分 X 对第 i 类粒子的二体猝灭速率常数, k_{ij}^{XY} 则表示气体成分 X 和 Y 对第 i 类粒子的三体猝灭速率常数. (1) 式中的系数 A_1, A_2, A_3 分别由下列诸式表达:

$$A_1 = N_0 [R_{31} + R_{32}R_{21}/(\tau_2 - \tau_1)]/(\tau_3 - \tau_1), \quad (5)$$

$$A_2 = N_0 R_{32}R_{21}/(\tau_1 - \tau_2)(\tau_3 - \tau_2), \quad (6)$$

$$A_3 = N_0 \{ [R_{31}/(\tau_3 - \tau_1)] + [R_{32}R_{21}/(\tau_1 - \tau_2)(\tau_3 - \tau_2)] \}. \quad (7)$$

这里 N_0 为 Ar^* 的初始粒子数密度 (取放电激发过程结束的时刻为时间起始点). R_{ij} 是由第 j 类粒子形成第 i 类粒子的速率: $R_{21} = k_{21}[Ar]^2$, $R_{31} = k_{31}[F_2]$, $R_{32} = k_{32}[F_2]$, 而其中的诸 k 值为相应的形成反应的速率常数.

在本实验条件下,由(4)式可计算出 ArF^* 的有效寿命 $\tau_3^{-1} \sim 0.5ns$, 但由实验观测到的 ArF^* 的衰减时间远大于 $0.5 ns$ (见图 3 和图 4), 这表明 ArF^* 的时间衰减过程并不由它自己的有效寿命决定. 由(2)–(7)式,可以估算在本实验条件下,有 $\tau_2 \sim 10^8s^{-1}$, $\tau_1 \sim 2\tau_2$, $\tau_3 \sim 2 \times 10^9s^{-1}$, $A_1/A_2 \sim 10$, $A_1/A_3 \sim 1$. 这样, $A_3e^{-\tau_3 t}$ 项很快衰减为零, $A_2e^{-\tau_2 t}$ 项的影响很小. 在所测量的时间区域内(约 $10 \sim 20 ns$, 见图 4), 则有

$$N_3 \sim A_1 e^{-\tau_1 t}. \quad (8)$$

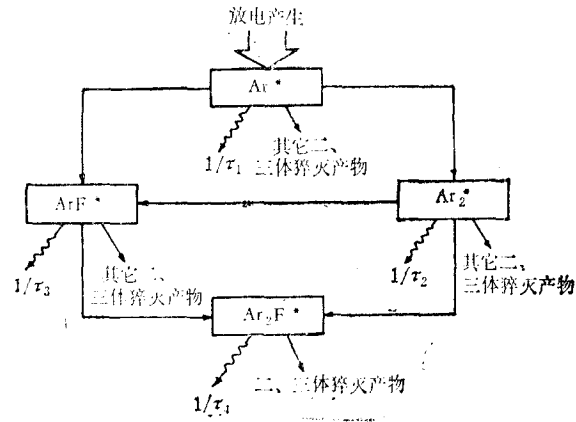


图 6 快放电激励的 He/Ar/F₂ 混合气体中 Ar₂F* 动力学过程示意图

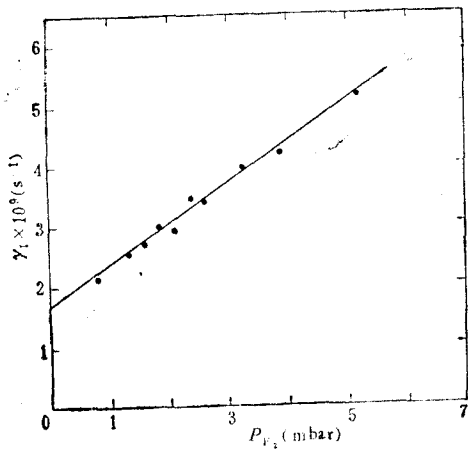


图 7 Ar^* 的有效衰减频率 γ_1 随 F_2 气压的变化
Ar 2000mbar; He 1500mbar

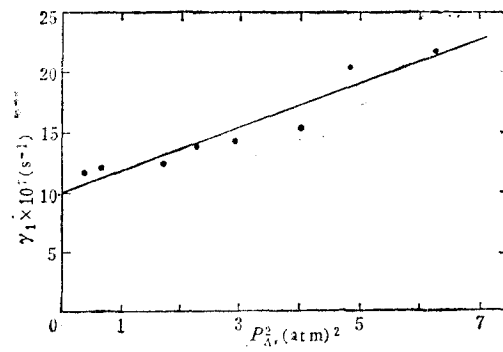
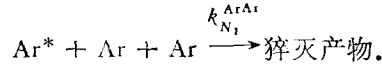
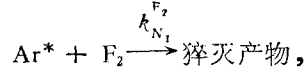


图 8 Ar^* 的有效衰减频率 γ_1 与 Ar 气压的关系
He 2000mbar; F_2 0.7mbar

因此, ArF^* 的时间衰减过程主要是由 Ar^* 的时间衰减过程决定的, ArF^* 衰减过程随 F_2, Ar 气压的变化, 实际上反映了 F_2, Ar 对 ArF^* 的主要前态 Ar^* 的猝灭, 即



实验测得 γ_1 随 F_2 气压的变化见图 7, 由图中直线的斜率可得 F_2 对 Ar^* 的二体猝灭系数 $k_{N_1}^{\text{F}_2} = (2.78 \pm 0.13) \times 10^{-9} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. 图 8 给出 γ_1 与 Ar 气压的关系, 由此可得 Ar 对 Ar^* 的三体猝灭系数 $k_{N_1}^{\text{ArAr}} = (2.98 \pm 0.40) \times 10^{-32} \text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$. 这些结果与 Chen^[10] 和 Ellis^[11] 等人在质子束和电子束泵浦条件下所得结果一致. γ_1 随 He 气压的变化很小, 说明 He 对 Ar^* 的猝灭很小.

2. Ar_2F^* 衰减过程的分析

与 ArF^* 相比较, Ar_2F^* 的时间衰减是个较慢的过程, 它随 F_2 , Ar 气压的升高而变快. Ar_2F^* 时间过程的数学表达式如下:

$$N_4 = -B_1 e^{-\gamma_1 t} + B_2 e^{-\gamma_2 t} + B_3 e^{-\gamma_3 t} + B_4 e^{-\gamma_4 t}, \quad (9)$$

其中 N_4 为 Ar_2F^* 的粒子数密度, γ_4 为 Ar_2F^* 的有效衰减频率为

$$\gamma_4 = 1/\tau_4 + k_{N_4}^{\text{F}_2}[\text{F}_2] + k_{N_4}^{\text{Ar}}[\text{Ar}] + k_{N_4}^{\text{He}}[\text{He}], \quad (10)$$

式中 τ_4 为 Ar_2F^* 的自发辐射寿命. (9) 式中各项系数为

$$B_1 = N_0 \{ [R_{42}R_{21}/(\gamma_1 - \gamma_2)(\gamma_4 - \gamma_1)] + [R_{43}R_{31}/(\gamma_1 - \gamma_3)(\gamma_4 - \gamma_1)] \\ + [R_{43}R_{32}R_{21}/(\gamma_1 - \gamma_2)(\gamma_1 - \gamma_3)(\gamma_1 - \gamma_4)] \}, \quad (11)$$

$$B_2 = N_0 \{ [R_{42}R_{21}/(\gamma_1 - \gamma_2)(\gamma_4 - \gamma_2)] + [R_{43}R_{32}R_{21}/(\gamma_1 \\ - \gamma_2)(\gamma_3 - \gamma_2)(\gamma_4 - \gamma_2)] \}, \quad (12)$$

$$B_3 = N_0 \{ [R_{43}R_{31}/(\gamma_1 - \gamma_3)(\gamma_4 - \gamma_3)] \\ + [R_{43}R_{32}R_{21}/(\gamma_1 - \gamma_3)(\gamma_4 - \gamma_3)(\gamma_2 - \gamma_3)] \}, \quad (13)$$

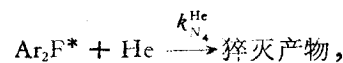
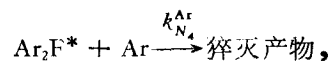
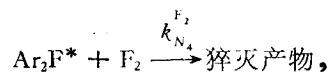
$$B_4 = N_0 \{ [R_{42}R_{21}/(\gamma_4 - \gamma_1)(\gamma_4 - \gamma_2)] + [R_{43}R_{31}/(\gamma_4 - \gamma_3)(\gamma_4 - \gamma_1)] \\ + [R_{43}R_{32}R_{21}/(\gamma_1 - \gamma_4)(\gamma_4 - \gamma_2)(\gamma_4 - \gamma_3)] \}. \quad (14)$$

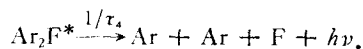
这里 $R_{42} = k_{42}[\text{F}_2]$, $R_{43} = k_{43}[\text{Ar}]^2 + k'_{43}[\text{Ar}][\text{He}]$.

由以上诸式, 可以估算在本实验条件下, $B_1 : B_2 : B_3 : B_4 \sim 1 : 0.05 : 10^{-3} : 1$, $\gamma_1 > \gamma_4$, $\gamma_1 \sim 2 \times 10^8 \text{s}^{-1}$. 因此, $B_2 e^{-\gamma_2 t}$, $B_3 e^{-\gamma_3 t}$ 两项的影响很小, 并且在 t 较大时 ($> 30 \text{ns}$, 见图 5), $B_1 e^{-\gamma_1 t}$ 项也可略去, 则有

$$N_4 \sim B_4 e^{-\gamma_4 t}. \quad (15)$$

这表明 Ar_2F^* 的衰减过程主要是由它自己的有效衰减频率 γ_4 决定的, 它反映了由于各种猝灭反应和自发辐射而引起的 Ar_2F^* 粒子数的减少, 即





γ_4 随 F_2 气压的变化示于图 9, 直线的斜率给出 $k_{N_4}^{\text{F}_2} = (3.10 \pm 0.12) \times 10^{-10} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. γ_4 与 Ar 气压的关系见图 10, 由此图可得 $k_{N_4}^{\text{Ar}} = (3.07 \pm 0.74) \times 10^{-14} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. 如考虑到 He 对 Ar_2F^* 的二体猝灭系数为 $k_{N_4}^{\text{He}} = (0.5 \pm 0.2) \times 10^{-14} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1[6]}$, 则由图 9 中直线的截距可得到 Ar_2F^* 的自发辐射寿命 $\tau_4 = (201 \pm 40) \text{ns}$. 实验中观察到 γ_4 随 He 气压的变化很小, 实验数据表明 $k_{N_4}^{\text{He}} < 10^{-14} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. 以上各测量值与电子束实验^[5,6]和质子束实验^[7]的结果一致, 与 TEA 放电实验中低 Ar 气压条件下测得的结果也符合得很好^[8].

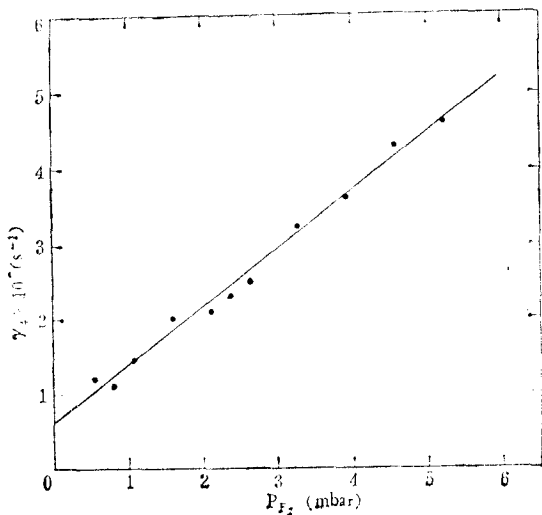


图 9 Ar_2F^* 的有效衰减频率 γ_4 与 F_2 气压的关系

Ar 2000mbar; He 1500mbar

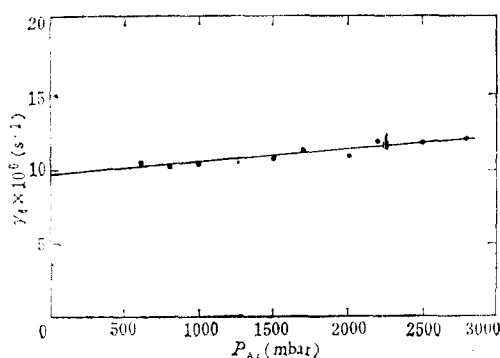


图 10 Ar_2F^* 的有效衰减频率 γ_4 与 Ar 气压的关系

He 2000mbar; F_2 0.7mbar

四、结 论

在 TEA 快放电激励的 He/Ar/ F_2 混合气体中, ArF^* 和 Ar_2F^* 主要是经激发态通道形成, 能量转换效率高, 在较高的 Ar 气压下, 能获得较强的 Ar_2F^* 荧光辐射. 此时,

表 1 本实验所测结果与其它工作结果的比较

反 应 式	本实验所测速率常数	其它工作的结果
$\text{Ar}^* + \text{F}_2 \rightarrow \text{猝灭产物}$	$k_{N_1}^{\text{F}_2} = (2.78 \pm 0.13) \times 10^{-9} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$1.29 \times 10^{-9} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1[10]}$ $0.94 \times 10^{-9} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1[11]}$
$\text{Ar}^* + 2\text{A} \rightarrow \text{猝灭产物}$	$k_{N_1}^{\text{ArA}} = (2.98 \pm 0.40) \times 10^{-12} \text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$	$1.7 \times 10^{-12} \text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1[11]}$
$\text{Ar}_2\text{F}^* + \text{F}_2 \rightarrow \text{猝灭产物}$	$k_{N_4}^{\text{F}_2} = (3.10 \pm 0.12) \times 10^{-10} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$(2.05 \pm 0.06) \times 10^{-10} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1[5]}$ $(2.1 \pm 0.53) \times 10^{-10} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1[7]}$
$\text{Ar}_2\text{F}^* + \text{Ar} \rightarrow \text{猝灭产物}$	$k_{N_4}^{\text{Ar}} = (3.07 \pm 0.74) \times 10^{-14} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$(2.2 \pm 0.8) \times 10^{-14} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1[6]}$
$\text{Ar}_2\text{F}^* + \text{He} \rightarrow \text{猝灭产物}$	$k_{N_4}^{\text{He}} < 10^{-14} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	$(0.5 \pm 0.2) \times 10^{-14} \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1[6]}$
$\text{Ar}_2\text{F}^* \rightarrow 2\text{Ar} + \text{F} + h\nu$	$\tau_4 = 201 \pm 40 \text{ns}$	$185 \pm 46 \text{ns}^{[7]}$ $210 \pm 15 \text{ns}^{[5]}$ $236 \text{ns}^{[8]}$

三体碰撞过程 $\text{ArF}^* + \text{Ar} + \text{Ar} \rightarrow \text{Ar}_2\text{F}^* + \text{Ar}$ 和 $\text{ArF}^* + \text{Ar} + \text{He} \rightarrow \text{Ar}_2\text{F}^* + \text{He}$ 是形成 Ar_2F^* 的重要过程。 ArF^* 的时间衰减反映了它的主要前态 Ar^* 的衰减过程, Ar_2F^* 的衰减过程则由它自己的有效寿命决定。 本实验测定的各种猝灭系数和 Ar_2F^* 的自发辐射寿命及其它工作的结果见表 1。 Ar , He 对 Ar_2F^* 的猝灭均很小, 故在保持激发条件不变的前提下, 提高 Ar , He 气压将有利于由 ArF^* 经过三体碰撞形成 Ar_2F^* 的过程。 F_2 对 Ar_2F^* 的猝灭很大, 因而 F_2 气压过高将会降低 Ar_2F^* 的辐射强度。

参 考 文 献

- [1] H. C. Brashears *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **74**(1981), 10.
- [2] F. K. Tittel *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **36**(1980), 405.
- [3] F. K. Tittel *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **37**(1980), 862.
- [4] D. C. Lorents *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **68**(1978), 4657.
- [5] G. Marowsky *et al.*, *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-18** (1982), 898.
- [6] N. Böwering *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **76** (1982), 3524.
- [7] C. H. Chen *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **69** (1978), 1626.
- [8] Gu Zhi-yu, Wang Shao-ying *et al.*, *Appl. Phys.*, **B31** (1983), 157.
- [9] M. Diegalman *et al.*, *Appl. Phys.*, **23**(1980), 283.
- [10] C. H. Chen. *et al.*, *J. Phys.*, **B11**(1978), 2189.
- [11] E. Ellis and N. D. Twiddy, *J. Phys.*, **B2**(1969), 1366.

TIME-RESOLVED SPECTRA STUDIES OF ArF^* AND Ar_2F^* EXCIMERS UNDER FAST-DISCHARGE EXCITATION

GU ZHI-YU WANG SHAO-YING LEI JIE

CAI XIAO-HONG WANG YONG YUAN DA-CHANG

(*Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academic Sinica, Hefei*)

ABSTRACT

The formation and quenching kinetics of ArF^* and Ar_2F^* have been studied by investigating their timeresolved spectra. Analysis shows that the decay process of ArF^* depends on the time evolution of it's main precursor Ar^* , but that of Ar_2F^* is determined by its own effective lifetime. Thereby the two-body quenching rate constant of Ar^* by F_2 , three-body quenching rate constant of Ar^* by Ar , as well as two-body quenching rate constant of Ar_2F^* by He , Ar and F_2 , and the radiative lifetime of Ar_2F^* are determined.