

# CF 自由基二光子共振增强多光子电离研究： 5p Rydberg 态观测与分析<sup>\*</sup>

李全新 张 群 束继年 徐业平 宋钦华 陈从香 俞书勤 马兴孝

(中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026;

中国科学院选键化学开放研究实验室, 合肥 230026)

(1998 年 6 月 5 日收到)

报道 260—360 nm 波长范围内 CF 自由基(2+1)共振增强多光子电离(REMPI)激发谱的研究. CF 自由基通过 Ar/CF<sub>4</sub>, Ar/CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 或 Ar/CF<sub>3</sub>COOH 混合气体的直流脉冲放电产生. 在 260—295 nm 波长范围内, 观测到一个新的高 Rydberg 态振动序列, 其带源位于 295.22 nm ( $2h\nu = 67746\text{ cm}^{-1}$ ), 分析表明, 该振动序列来源于 5p Rydberg 态的二光子共振激发, 测得的振动频率和非谐性常数分别为 1848 和  $18.5\text{ cm}^{-1}$ , 其量子亏损值为  $\delta = 0.625$ . 在 310—360 nm 区, 观测的 CF 自由基(2+1)REMPI 激发谱对应于  $3p\pi\ D^2\Pi_r(v' = 2-6, r = 1/2, 3/2)$  共振激发, 获得了该 Rydberg 态相关的光谱常数.

PACC: 3380E; 3320N

## 1 引 言

CF 自由基是相关大气化学和燃料化学反应中的一个重要中间产物, 同时也出现在以 CF<sub>4</sub> 作为等离子体源的半导体蚀刻过程中<sup>[1-3]</sup>, 因而引起人们广泛的关注. 自从 1950 年 Andrews 和 Barrow 首次报道 CF(A-X) 发射光谱以来, 已积累了丰富的有关 CF 自由基基态和低电子激发态的光谱数据<sup>[4-12]</sup>, 但对其高电子激发态, 尤其高 Rydberg 态研究仍相当缺乏. 1971 年 White 等人报道了 150—200 nm 区 CF 自由基 VUV 光谱<sup>[13]</sup>, 1983 年 Dyke 等人观测了它的光电子能谱, 得到了 CF 自由基绝热电离势为 9.11 eV 以及基态离子的振动频率  $\omega = 1840 \pm 30\text{ cm}^{-1}$ <sup>[14]</sup>. 1987 年 Hudgens 等人通过 F + CH<sub>2</sub>CO 和 F + CH<sub>3</sub>F 的反应生成 CF 自由基, 首次观测了 CF 自由基 3p Rydberg 态的(2+1)共振增强多光子电离(REMPI)激发谱<sup>[15]</sup>, 并对  $3p\pi\ D^2\Pi_r(v' = 0-2)$  振动带作了转动分析<sup>[16]</sup>.

作者利用自行设计的分子束中直流脉冲放电产生自由基的装置, 旨在对 CF 自由基位于电离势以下的高 Rydberg 态进行系统的研究. 报道 260—360 nm 波长范围内 CF 自由基(2+1)REMPI 研究的结果.

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号:29603008)、国家教育委员会回国人员基金和九五攀登计划资助的课题.

## 2 实 验

实验装置主要由自由基产生装置、激光光源、时间飞行(TOF)质谱仪和计算机控制的信号采集与处理系统组成.自由基在放电腔中产生,总压力为  $1.5 \times 10^5$  Pa 混合气体(样品气体与 Ar 气按 1:3 比例混合,样品气体分别是  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  和  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ),经直径为 1 mm 脉冲喷嘴注入腔体形成分子束.放电位于喷嘴下游 6 mm 处开始引发,进而在一对平行板电极之间形成均匀的辉光放电.实验表明,这种基于某些激光器放电模式的设计能获得在分子束条件下形成稳定的且具有较高数密度的自由基.由母体及放电产物组成的束流连续飞行 2 cm 后经过三个串行放置的  $\phi 1$  mm 的 skimmer 进入光电离区.放电产生的背景离子由两对 skimmer 间的排斥电场消除.激光系统由 YAG 激光器(Spectra Physics: GCR-170),抽运染料激光器(Lumonics: HT-500),再经倍频器(Lumonics: HT-1000)倍频,倍频输出激光能量约为 2 mJ/pulse,并由 f/30 m 透镜聚焦到光电离区的中心.质量分辨的光离子信号由微通道板接收,经放大后输入到 100 M 数字存储示波器,最后由 PC486 计算机采集而获得质谱和光谱.脉动喷嘴、放电、激光之间的时序由一台多路脉动发生器调节.样品纯度:Ar(99.999%), $\text{CF}_4$ (99.99%), $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ (99.99%)和  $\text{CF}_3\text{COOH}$ (99.9%).

## 3 实验结果与分析

### 3.1 CF 自由基的确认

采用混合气体(氟里昂气体与 Ar 气)的直流脉冲放电来制备 CF 自由基.在形成的分子束中含有母体分子和放电产生的离子型及中性碎片.为了分析检测到的离子信号来源,进行了严格的条件实验.图 1 示出三种不同条件下获得的典型质谱图.可以看出,仅在图 1(c)条件下才能观察到较强的  $^{12}\text{CF}^+$  ( $m/z=31$ )离子信号.对于图 1(c)  $\text{CF}^+$  离子信号,可以确认它既不是直接由母体分子经激光作用产生,也不是气体放电产生的  $\text{CF}^+$  离子(已被排斥电场消除).另一方面,采用不同的样品(如  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  或  $\text{CF}_3\text{CO}$ )放电后经激光作用,获得的  $\text{CF}^+$  ( $m/z=31$ )光谱基本类似,说明  $\text{CF}^+$  离子信号不是放电产生的  $\text{CF}_3$  或  $\text{CF}_2$  自由基解离光电离过程的产物.此外,将本文获得的 345—360 nm 范围内  $\text{CF}^+$  ( $m/z=31$ )光谱与前人的工作<sup>[15]</sup>对照分析,其结果非常接近.据此,作者认为本文标识的  $\text{CF}^+$  离子信号是由气体放电产生的 CF 自由基,并经激光 REMPI 产生的.

### 3.2 310—360 nm 波长范围内 REMPI 激发谱

图 2 示出 260—360 nm 波长范围内 CF 自由基(2+1)REMPI 激发谱.310—360 nm 波长范围内光谱由一组非常有规律的振动峰组成,其最强的 REMPI 带分别位于 356.48, 345.81, 335.93, 326.74, 318.18 nm, 并且每个振动带分裂为  $\sim 0.5$  nm 两个峰.振动带之间的间隔按双光子能量估算约为  $1700 \text{ cm}^{-1}$ ,接近于  $\text{CF}^+$  离子基态的振动频率  $1840 \text{ cm}^{-1}$ ,而且每个振动峰分裂值的双光子能量约为  $76 \text{ cm}^{-1}$ ,与 CF 自由基基态的自旋-轨道

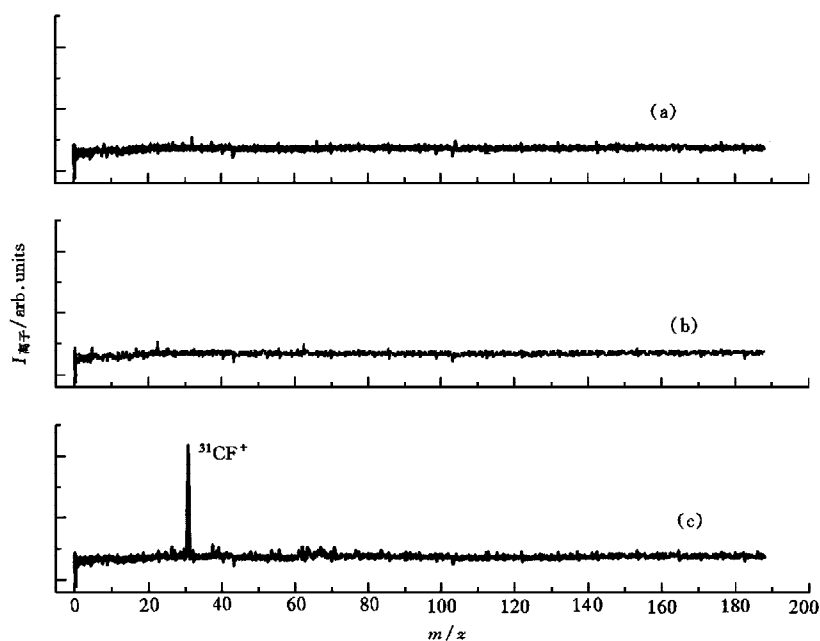


图 1 典型的 CF 自由基质谱 (a) 为仅有直流脉冲放电; (b) 为仅有 326.74 nm 激光辐照; (c) 为直流脉冲放电与 326.74 nm 激光作用并存

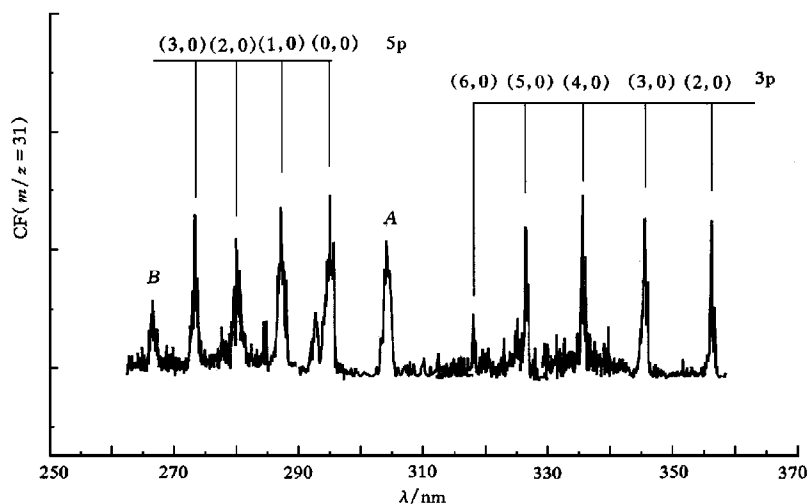


图 2 260—360 nm 波长范围内 CF 自由基  $(2+1)$  REMPI 激发谱

分裂值  $77.1969 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[17]</sup> 基本一致. 因此我们推断上述波长范围内, 光谱反映的是 CF 自由基从基态到某一电子激发态的双光子共振跃迁. 另一方面, 鉴于 356.48 和 345.81 nm 两处的振动峰, 与文献[15]报道的 CF 自由基  $3p\pi D^2\Pi$ , Rydberg 态的  $(2+1)$  REMPI 激发

谱中(2,0)和(3,0)振动峰的位置基本一致,并且其转动结构也相似,因此我们将 310—360 nm 波长范围内观测到的 CF 自由基 REMPI 激发谱标识为 CF(3pπ D<sup>2</sup>Π<sub>v</sub>, v′=2—6←X<sup>2</sup>Π<sub>v</sub>, v″=0)的振动序列.表 1 列出 3p Rydberg 态振动带最大值位置及其标识结果.根据振动光谱项表达式:

$$G(v) = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e \chi_e(v + 1/2)^2,$$
 (1)

并拟合得出 CF 自由基的 3p Rydberg 态的振动频率为 ω<sub>e</sub>′=1815.15 cm<sup>-1</sup>和非谐性常数 ω<sub>e</sub>χ<sub>e</sub>′=14.1 cm<sup>-1</sup>.

Hudgens 等人利用微波放电产生 F 原子,并通过 F+CH<sub>2</sub>CO 和 F+CH<sub>3</sub>F 多次反应的方法制备 CF 自由基,获得了 345—385 nm 波长范围内 CF 自由基(2+1)REMPI 激发谱,确定了 CF 自由基 3p Rydberg 态的带源位于 v<sub>0-0</sub>=52572 cm<sup>-1</sup>,并根据 3p(v′=0,1,2,3)←X(v″=0)跃迁振动序列得到 ω<sub>e</sub>′=1820 cm<sup>-1</sup>和 ω<sub>e</sub>χ<sub>e</sub>′=18.2 cm<sup>-1</sup>.由于目前缺乏合适的倍频晶体,我们没有观测 3p Rydberg 态的带源.本文测得的 3p Rydberg 态振动频率(1815.15 cm<sup>-1</sup>)及非谐性常数(14.08 cm<sup>-1</sup>)是由较高的振动序列(v′=2—6)获得的,它与文献[15]结果在实验误差范围内一致,这可能表明对于 3p Rydberg 态不存在较强的电子-振动和振动-振动间相互作用.此外,3p(6,0)振动带的强度明显低于其他振动带的强度,我们推测在 CF 自由基 3p Rydberg 态的第六个振动能级附近可能有较强的解离通道存在.

表 1 310—360 nm 波长范围内观测的 CF 自由基 3p Rydberg 态共振峰位置与标识

| 标识                   | λ/nm     | 2 hν/cm <sup>-1</sup> | 能量相对 F <sub>1</sub> (0,0)/cm <sup>-1</sup> | ω′     |
|----------------------|----------|-----------------------|--------------------------------------------|--------|
| F <sub>1</sub> (0,0) | (380.43) | (52572)               | (0)                                        |        |
| F <sub>1</sub> (1,0) | (367.95) | (54355)               | (1783)                                     | (1783) |
| F <sub>1</sub> (2,0) | 356.48   | 56104                 |                                            |        |
|                      | (356.5)  | (56101)               | (3529)                                     | (1746) |
| F <sub>1</sub> (3,0) | 345.81   | 57835                 |                                            | 1731   |
|                      | (345.95) | (57812)               | (5240)                                     | (1711) |
| F <sub>1</sub> (4,0) | 335.93   | 59536                 |                                            | 1701   |
| F <sub>1</sub> (5,0) | 326.74   | 61211                 |                                            | 1675   |
| F <sub>1</sub> (6,0) | 318.18   | 62858                 |                                            | 1647   |
| F <sub>2</sub> (2,0) | 356.97   | 56027                 |                                            |        |
| F <sub>2</sub> (3,0) | 346.26   | 57760                 |                                            | 1733   |
| F <sub>2</sub> (4,0) | 336.35   | 59462                 |                                            | 1702   |
| F <sub>2</sub> (5,0) | 327.14   | 61136                 |                                            | 1674   |
| F <sub>2</sub> (6,0) | 318.56   | 62783                 |                                            | 1648   |

注:a:F<sub>1</sub>和F<sub>2</sub>分别表示 X(Π<sub>3/2</sub>, v″)→(3p, v′)和 X(Π<sub>1/2</sub>, v″)→(3p, v′)的跃迁,  
b:括号内数值引自文献[15].

### 3.3 260—305 nm 波长范围内 REMPI 激发谱

图 2 示出的 260—305 nm 波长范围内质量分辨的 CF 自由基(2+1)REMPI 激发谱, 它显示一组较强的振动序列, 其波长值分别为 295.22, 287.36, 280.36 和 273.72 nm. 根据振动峰之间的能量间隔和自旋-轨道分裂导致的每个振动峰的分裂值判断, 该组振动序列来源于 CF 自由基同时吸收两个光子从基态到某一电子激发态跃迁, 即二光子共振激发过程(单光子或三光子共振均不能说明观测到的振动频率及其基态的自旋-轨道分裂). 该振动序列最红端的强峰位于 295.22 nm ( $2h\nu = 67746 \text{ cm}^{-1}$ ), 它可能是被激发电子态的带源. CF 自由基的绝热电离势为  $IP_a = 9.11 \text{ eV}$  ( $73480 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[14]</sup>, 根据 Rydberg 公式:

$$v_{0-0}(\text{cm}^{-1}) = IP_a - 109737/(n - \delta)^2, \quad (2)$$

其中  $v_{0-0}$  为 Rydberg 态的带源,  $IP_a$  为绝热电离势,  $n$  为主量子数,  $\delta$  为量子亏损值, 可以估算出该 Rydberg 态的有效量子亏损值  $\delta^* = (n - \delta)$  为 4.375. 通常对于不同类型的 Rydberg 轨道, 其量子亏损值仅局限在一个有限的范围, 如以碳为中心的分子, 其量子亏损值对  $ns$ ,  $np$ ,  $nd$  和  $nf$  Rydberg 态分别位于 1.0, 0.6, 0.1 和 0.0 附近<sup>[18]</sup>. 据此, 我们认为上述电子态为 5p Rydberg 态, 其带源位于  $67746 \text{ cm}^{-1}$ , 量子亏损值为 0.625. 此外, CF 自由基电离势为 9.11 eV, 在该段波长范围内, CF 自由基需吸收三个光子才能电离, 最可能的 REMPI 过程为 CF 自由基吸收两个光子到达 5p Rydberg 态, 再吸收另一个光子形成  $CF^+$  离子, 即(2+1)REMPI 机理.

表 2 260—305 nm 波长范围内观测的 CF 自由基 5p Rydberg 态共振峰位置与标识

| 标识         | $\lambda/\text{nm}$ | $2h\nu/\text{cm}^{-1}$ | 能量相对 $F_1(0,0)/\text{cm}^{-1}$ | 能量相对 $F_2(0,0)/\text{cm}^{-1}$ | $\omega'$ |
|------------|---------------------|------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------|
| $F_1(0,0)$ | 295.22              | 67746                  | 0                              |                                |           |
| $F_1(1,0)$ | 287.56              | 69551                  | 1805                           |                                | 1805      |
| $F_1(2,0)$ | 280.36              | 71337                  | 3591                           |                                | 1786      |
| $F_1(3,0)$ | 273.72              | 73068                  | 5322                           |                                | 1731      |
| B(?)       | 266.84              | 74951                  |                                |                                |           |
| $F_2(0,0)$ | 295.62              | 67655                  |                                | 0                              |           |
| $F_2(1,0)$ | 287.83              | 69486                  |                                | 1831                           | 1831      |
| $F_2(2,0)$ | 280.64              | 71266                  |                                | 3611                           | 1780      |
| $F_2(3,0)$ | 274.06              | 72977                  |                                | 5322                           | 1711      |
| B(??)      | 267.10              | 74879                  |                                |                                |           |

注:  $F_1$  和  $F_2$  分别表示  $X(\Pi_{3/2}, v'') \rightarrow (3p, v')$  和  $X(\Pi_{1/2}, v'') \rightarrow (3p, v')$  的跃迁.

根据上述分析, 我们标识了 CF 自由基 5p Rydberg 态的(0,0), (1,0), (2,0)和(3,0)四个振动带及其自旋-轨道分裂, 其能级位置和标识结果列于表 2. 得到 CF 自由基 5p Rydberg 态的振动频率和非谐性常数分别为 1848 和  $18.5 \text{ cm}^{-1}$ . 鉴于 5p Rydberg 态的振动频率与  $CF^+(X^2\Pi)$  的振动频率 ( $\omega_e = 1840 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[14]</sup> 非常接近, 表明 CF 自由基 5p Rydberg 态的构型与它的离子实的核构型近乎一致.

值得注意的是对于 304.35 nm 振动峰(图 2 A 峰), 其转动分析表明它不是来源于 CF

自由基的 REMPI 共振,可能来源于  $\text{CF}_2$  的 REMPI 过程;此外  $266.84 \text{ nm}$  振动峰(图 2 B 峰),其二光子能量为  $74950 \text{ cm}^{-1}$ ,它与  $5\text{p}(3,0)$  振动带间隔( $1882 \text{ cm}^{-1}$ )大于  $5\text{p}(0,0)$ ,  $5\text{p}(1,0)$ ,  $5\text{p}(2,0)$  和  $5\text{p}(3,0)$  相邻振动带间的间隔,并且其对应的二光子能量已超出 CF 自由基的电离势. 作者认为  $266.84 \text{ nm}$  峰不能归属到 5p Rydberg 态振动序列,对其归属目前尚不清楚,它可能是 CF 自由基的超激发态或某一单光子共振带,对其准确的解释还需进一步的实验工作.

## 4 结 论

用分子束中混合气体的直流脉冲放电产生 CF 自由基,研究了  $260\text{—}360 \text{ nm}$  波长范围内 CF 自由基(2+1)REMPI,观测了 3p 和 5p 两个 Rydberg 态振动序列. 根据测量的光谱分析与标识,获得了相关的光谱常数.

- [1] K. Ninomiya, K. Suzuki, S. Nishimatsu *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**(1986), 1791.
- [2] E. M. Veldhuizen *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A3**(1985), 2205.
- [3] J. P. Booth, G. Hancock, N. D. Perry, *Appl. Phys. Lett.*, **50**(1987), 318.
- [4] E. B. Andrews, R. F. Barrow, *Proc. Phys. Soc. London*, **A64**(1951), 481.
- [5] Y. Y. Kuzyakov, V. M. Tatievsky, *Opt. Spektroskopiya*, **5**(1958), 699.
- [6] T. L. Porter, D. E. Mann, N. Aequisto, *J. Mol. Spectrosc.*, **16**(1965), 228.
- [7] D. K. Carroll, T. P. Geremnan, *J. Phys.*, **B3**(1970), 865.
- [8] B. A. Thrush, J. J. Zwolenik, *J. Trans. Faraday Soc.*, **59**(1963), 582.
- [9] F. T. Grieman, A. T. Groege, P. C. Engelking, *J. Chem. Phys.*, **78**(1983), 2248.
- [10] F. C. Van DenHeuvel, W. L. Meerts, A. Dymanus, *Chem. Phys. Lett.*, **88**(1982), 59.
- [11] M. E. Jacox, *Chem. Phys.*, **59**(1981), 199.
- [12] J. P. Booth *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **100**(1996), 47.
- [13] W. P. White, Dissertation, Ohio State University, 1971.
- [14] J. M. Dyke, A. E. Lewis, A. Merris, *J. Chem. Phys.*, **80**(1984), 1382.
- [15] J. W. Hudgens, C. S. Dulcey, G. R. Long, *J. Chem. Phys.*, **87**(1987), 4546.
- [16] R. D. Johnson III, J. W. Hudgens, *J. Phys. Chem.*, **91**(1987), 6189.
- [17] J. M. Brown *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.*, **120**(1986), 421.
- [18] S. T. Manson, *Phys. Rev.*, **182**(1969), 97.

# STUDY ON THE TWO-PHOTON RESONANCE-ENHANCED MULTIPHOTON IONIZATION OF CF RADICALS: DETERMINATION AND ANALYSIS OF 5p RYDBERG STATE<sup>\*</sup>

LI QUAN-XIN ZHANG QUN SHU JI-NIAN XU YE-PING SONG QIN-HUA

CHEN CONG-XIANG YU SHU-QIN MA XING-XIAO

(Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026;

State Key Laboratory of Bond-Selected Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230026)

(Received 5 June 1998)

## ABSTRACT

In this paper, (2 + 1) resonance-enhanced multiphoton ionization(REMPI) spectra of CF radical between 260—360 nm have been investigated. CF radicals were produced by a pulsed dc discharge in the mixtures of Ar/CF<sub>4</sub>, Ar/CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> or Ar/CF<sub>3</sub>COOH. A new vibrational progression of 5p Rydberg state with band origin of 67746 cm<sup>-1</sup> were observed between 260—305 nm. The vibrational frequency  $\omega' = 1848$  cm<sup>-1</sup>, inharmonic constant  $\omega_e \chi_e' = 18.5$  cm<sup>-1</sup> and the quantum defect  $\delta = 0.625$  have been determined by the assigned REMPI spectra. Furthermore, the (2 + 1)REMPI spectra of CF radical between 310—360 nm, were also observed and assigned as 3p(  $v' = 2-6$ ) resonant excitation. The related spectroscopic constants have been derived.

PACC: 3380E; 3320N

---

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 29603008) and by the Foundation for Returned Scholars from the State Education Commission of China, and the National Climbing Program of China.