

CF 自由基双光子共振增强多光子 电离研究: 3p Rydberg 态的转动分析*

李全新 束继年 张群 周晓国 陈从香 俞书勤 马兴孝**

(中国科技大学 中国科学院选键化学开放实验室, 化学物理系 合肥 230026)

摘要: 利用 Ar/CF₄, Ar/CF₂Cl₂ 或 Ar/CF₃COOH 混合气体的直流脉冲放电产生 CF 自由基, 观测了 260~360 nm 范围内转动分辨的 CF 自由基双光子共振增强多光子电离谱, 分析表明, 该段光谱对应于 CF 自由基 $3p\pi D^2\Pi_r(v'=2\sim 6, r=3/2, 1/2) \leftarrow \leftarrow X^2\Pi_r(v''=0, r=3/2, 1/2)$ 的共振激发, 对观测的振动能带进行了转动分析, 并获得了 3p 里德堡态的转动常数和自旋-轨道分裂值。

关键词: CF 自由基; 直流脉冲放电; 共振增强多光子电离

中图分类号: O643.12

文献标识码: A

1 引言

CF 自由基是相关大气化学和燃烧化学反应的一个重要中间产物, 同时也出现在以 CF₄ 作为等离子体源的半导体蚀刻过程中^[1-3], 因而备受人们的关注。自 1950 年 Andrew 和 Barrow 首次报道 CF(A-X) 发射谱以来, 已积累了丰富的有关 CF 自由基基态和低电子激发态数据^[4-12], 但对其高电子激发态, 尤其高 Rydberg 态研究仍相当缺乏, 1987 年美国国家标准局 Hudgens 研究小组通过 F+CH₃F 和 F+CH₂CO 反应生成 CF 自由基, 首次观测了 CF 自由基 3p Rydberg 态的 (2+1) REMPI 谱, 并对 3p(v'=0~2) 低振动能带作了转动分析^[13]。

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 态及超过其第一电离势的超激发态进行系统的研究, 本文通报对 CF 自由基 3p Rydberg 态较高振动能带(v'=2~6)的转动研究结果。

2 实验

实验装置见文献[14], 它主要由自由基产生装置、激光光源、时间飞行 (TOF) 质谱计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, 总压为 0.1 MPa 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 CF₄, CF₂Cl₂ 和 CF₃COOH), 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, 这种放电模式的设计能获得在分子束条件下形成稳定

* 国家自然科学基金、国家教委回国人员基金和九五攀登计划资助课题。

** 通讯联系人, Email: xxma@ustc.edu.cn

收稿日期: 1998-07-02; 修回日期: 1999-03-01。

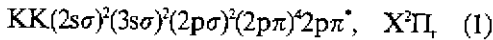
的且具有较高数密度的自由基。由母体及放电产物组成的束流连续飞行 2 cm 后经过三个串行放置的 $\varphi = 1 \text{ mm}$ 的 Skimmer 进入光电离区。放电产生的背景离子由二对 Skimmer 间的排斥电场消除。激光系统由 YAG 激光器 (Spectra-Physics, Mode GCR-170)、泵浦染料激光器 (Lumonics, HT-500), 再经倍频器 (Lumonics, HT-1000) 倍频, 倍频输出激光能量约 2 mJ/pulse , 波长分辨为 0.1 cm^{-1} , 并由 $f = 30 \text{ cm}$ 透镜聚焦到光电离区的中心。质量分辨的光离子信号由微通道板接收, 经放大后输入到 100M 数字存储示波器, 最后由 PC486 微机采集而获得质谱和光谱。脉冲喷嘴、放电、激光之间的时序由一台多路脉冲发生器调节。样品纯度: Ar(99.999%), CF_4 (99.99%), CF_2Cl_2 (99.99%) 和 CF_3COOH (99.9%)。

3 实验结果与分析

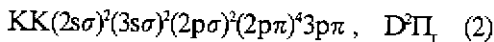
本文采用混合气体的直流脉冲放电来产生 CF 自由基, 在形成的分子束中包含母体分子 (如 CF_4) 和放电产生的离子型及中性碎片, 为了分析检测的离子信号来源, 我们进行了严格的条件实验。首先, 单纯的放电或仅有激光辐照分子束均不能产生 $^{12}\text{CF}^+$ ($m/z = 31$) 信号, 只有气体脉冲放电与激光并存时才能观测到 CF^+ 信号。这表明该信号不是放电产生的 CF^+ (已被排斥电场消除), 也不是来源母体分子直接激光作用的产物。另一方面, 采用不同样品 (如 CF_4 , CF_2Cl_2 或 CF_3COOH) 放电后经激光作用获得的质量分辨的 CF^+ ($m/z = 31$) 光谱是一致的 (强度有区别), 说明 CF^+ 不是放电产生的 CF_3 或 CF_2 自由基解离光电离过程的产物。因此, 我们推断测得的 CF^+ 信号是由放电产生的中性 CF 自由基, 并经激光共振多光子电离产生的。光谱标识的结果也支持上述结论。

310 ~ 360 nm 内光谱由一组非常有规律的振动峰组成, 其最强的 REMPI 振动带分别位于 356.48, 345.81, 335.93, 326.74, 318.18 nm, 并且每个振动带分裂约为 0.5 nm 两个峰。我们已经归属了该振动序列来源于 CF 自由基的 $3p\pi \text{ D}^2\Pi_r(v' = 2 \sim 6, r = 3/2, 1/2) \leftarrow \leftarrow \text{X}^2\Pi_r(v'' = 0, r = 3/2, 1/2)$ 双光子共振跃迁^[13]。得到的 3p 里德堡态的振动频率和非谐性常数分别为 $\omega_e' = 1815.15 \text{ cm}^{-1}$ 和 $\omega_e x_e' = 14.1 \text{ cm}^{-1}$ 。

图 1 ~ 图 5 给出 CF 自由基 $3p\pi \text{ D}^2\Pi_r(v' = 2 \sim 6) \leftarrow \leftarrow \text{X}^2\Pi_r(v'' = 0)$ 转动分辨的 REMPI 激发谱。CF 自由基基态的电子构型为:



3p Rydberg 态是将基态中最外层的 $2p\pi^*$ 轨道上的电子激发到 3p Rydberg 轨道上而形成:



对于异核双原子分子 ${}^2\Pi - {}^2\Pi$ 型双光子跃迁 (双光子共振是根据振动光谱标识及观测到自旋-轨道分裂值而确定的), 允许的跃迁可能出现 O 支 ($\Delta J = -2$), P 支 ($\Delta J = -1$), Q 支 ($\Delta J = 0$), R 支 ($\Delta J = 1$) 和 S 支 ($\Delta J = 2$) 6 个转动支。同时由于上下电子态的自旋-轨道分裂, 将会使转动支增加到 24 支。对于线偏振光激励下的 CF 自由基 ${}^2\Pi - {}^2\Pi$ 的双光子

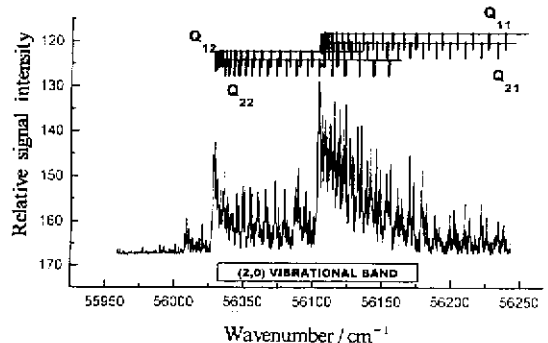


图 1 CF 自由基 $3p\pi \text{ D}^2\Pi_r(v' = 2) \leftarrow \leftarrow \text{X}^2\Pi_r(v'' = 0)$

带的转动分辨双光子 REMPI 激发谱

Fig. 1 Two photon REMPI spectrum of CF ($3p\pi \text{ D}^2\Pi_r, v' = 2 \leftarrow \leftarrow \text{X}^2\Pi_r, v'' = 0$)

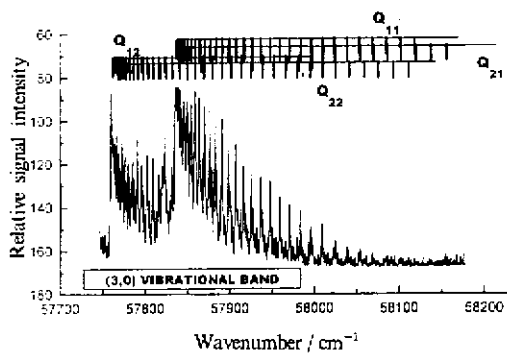


图 2 CF 自由基 $3p\pi D^2\Pi_v (v'=3) \leftarrow\leftarrow X^2\Pi_v (v''=0)$ 带的转动分辨双光子 REMPI 激发谱

Fig. 2 Two photon REMPI spectrum of CF ($3p\pi D^2\Pi_v, v'=3 \leftarrow\leftarrow X^2\Pi_v, v''=0$)

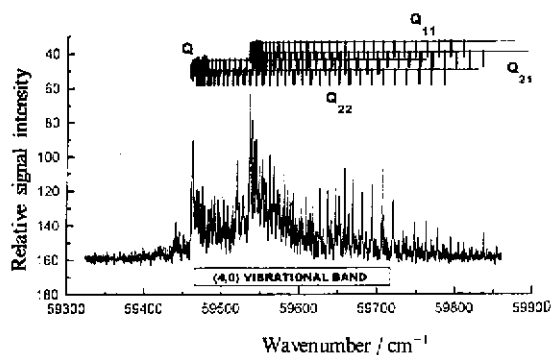


图 3 CF 自由基 $3p\pi D^2\Pi_v (v'=4) \leftarrow\leftarrow X^2\Pi_v (v''=0)$ 带的转动分辨双光子 REMPI 激发谱

Fig. 3 Two photon REMPI spectrum of CF ($3p\pi D^2\Pi_v, v'=4 \leftarrow\leftarrow X^2\Pi_v, v''=0$)

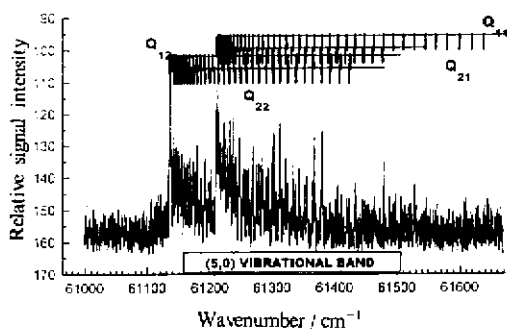


图 4 CF 自由基 $3p\pi D^2\Pi_v (v'=5) \leftarrow\leftarrow X^2\Pi_v (v''=0)$ 带的转动分辨双光子 REMPI 激发谱

Fig. 4 Two photon REMPI spectrum of CF ($3p\pi D^2\Pi_v, v'=5 \leftarrow\leftarrow X^2\Pi_v, v''=0$)

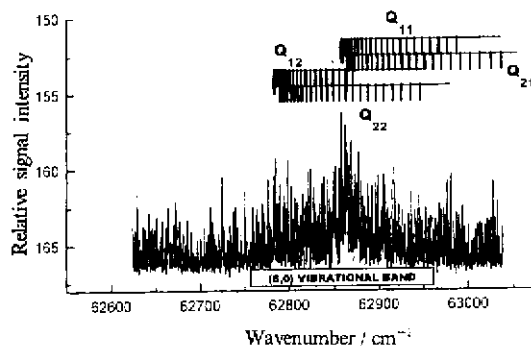


图 5 CF 自由基 $3p\pi D^2\Pi_v (v'=6) \leftarrow\leftarrow X^2\Pi_v (v''=0)$ 带的转动分辨双光子 REMPI 激发谱

Fig. 5 Two photon REMPI spectrum of CF ($3p\pi D^2\Pi_v, v'=6 \leftarrow\leftarrow X^2\Pi_v, v''=0$)

跃迁, 从维格勒转动强度因子值可推测出 Q、O 和 S 转动支应强于 P 和 R 支^[16]; 此外, 由于上态 $3p$ Rydberg 态自旋-轨道分裂很小 (见表 1 光谱拟合结果), 4 个 Q 支会具有基本相似的

表 1 CF 自由基的 $3p\pi D^2\Pi_v (v'=2 \sim 6)$ 态和 $X^2\Pi_v (v''=0)$ 态的光谱常数 (cm^{-1})

Table 1 Roational spectroscopic constants of the $3p\pi D^2\Pi_v (v'=2 \sim 6)$ and $X^2\Pi_v (v''=0)$ of CF radical

Excited states	A_v	B_v	D_v
$D^2\Pi_v (v'=2)$	6.8 ± 0.3	1.6813 ± 0.0006	$(4.6 \pm 2.1) \times 10^{-6}$
	$6.8 \pm 0.3^{[15]}$	$1.6814 \pm 0.0005^{[16]}$	$(4.5 \pm 1.0) \times 10^{-6}^{[16]}$
$D^2\Pi_v (v'=3)$	3.3 ± 0.2	1.6622 ± 0.0005	$(6.6 \pm 1.4) \times 10^{-6}$
$D^2\Pi_v (v'=4)$	3.3 ± 0.2	1.6432 ± 0.0006	$(6.5 \pm 2.4) \times 10^{-6}$
$D^2\Pi_v (v'=5)$	4.9 ± 0.3	1.624 ± 0.001	$(6.1 \pm 2.2) \times 10^{-6}$
$D^2\Pi_v (v'=6)$	4.8 ± 0.3	1.604 ± 0.002	
$X^2\Pi_v (v''=0)$	77.1916^a	1.407332^a	$6.62947 \times 10^{-6}^{**}$

a. From ref. [6], error values estimated by the least squares fitting the observed lines positions.

转动强度因子, 根据上述分析, 我们将观测到的4个最强的转动序列分别标识为 Q_{11} 、 Q_{21} 、 Q_{22} 和 Q_{12} 支, 其中同一振动带 Q_{11} 和 Q_{21} 的强度稍大于 Q_{12} 和 Q_{22} 的原因是由 CF 自由基基态 $\Pi_{3/2}$ 和 $\Pi_{1/2}$ 态上粒子数布居的差异造成的。图1~5中显出的另2个较弱的带, 根据观测到的带头分析, 可将它们归属为 Q_{21} 和 Q_{22} 转动支, 虽然 S 支强度可能类似于 O 支, 但由于没有观测到明显的带头, 本文没有对其归属。

CF 自由基基态的自旋-轨道分裂值较大(约 $77.1969 \text{ cm}^{-1[6]}$), 它应属于 Hund(a) 情形, 而 3p Rydberg 态可近似地描述为 Hund(b) 耦合, 根据双原子分子转动能级公式:

$$F_1(J) = B_v [(J+1/2)^2 - 1 - 1/2\sqrt{4(J+1/2)^2 + Y(Y-4)}] - D_v J^4 \quad (3)$$

$$F_2(J) = B_v [(J+1/2)^2 - 1 + 1/2\sqrt{4(J+1/2)^2 + Y(Y-4)}] - D_v (J+1)^4 \quad (4)$$

式中, B_v 为振动态的转动常数, D_v 为离心畸变常数, $Y = A_v/B_v$, A_v 为自旋 S 与轨道角动量 Λ 之间的耦合常数。本文标识并拟合了 CF 自由基 $3p\pi D^2\Pi_r(v'=2, 3, 4, 5, 6)$ 的 REMPI 转动光谱, 获得的 3p Rydberg 态光谱常数列于表1。鉴于篇幅, 文中未列出各转动支的波长位置。

本文实验结果表明, CF 自由基 3p Rydberg 态的转动能级基本符合式(3)和(4)的描述。除 $3p\pi D^2\Pi_r(v'=6)$ 振动带以外, 其他振动带的转动光谱没有反映出明显的微扰存在。由于(6, 0)振动带的强度减弱的比较剧烈, 我们推测在 CF 自由基 3p Rydberg 态的第6个振动能级附近可能有较强烈的解离通道存在。

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, 研究了转动分辨的 CF 自由基 $3p\pi D^2\Pi_r(v'=2 \sim 6, r=3/2, 1/2) \leftarrow \leftarrow X^2\Pi_r(v''=0, r=3/2, 1/2)$ 的双光子共振激发谱, 获得了 3p 里德堡态的转动常数和自旋-轨道分裂值。

参 考 文 献

- [1] Ninomiya K, Suzuki K, Nishimatsu S, Okada O. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1986, **A4**: 1791
- [2] Veldhuizen E M, et al. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1985, **A3**: 2205
- [3] Booth J P, Hancock G, Perry N D. *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **50**: 318
- [4] Andrews E B, Barrow R F. *Proc. Phys. Soc. London*, 1951, **A64**: 481
- [5] Kuz'yakov Y Y, Tat'yevsky V M. *Opti. Spektroskopiya*, 1958, **5**: 699
- [6] Porter T L, Mann D E, Aequisto N. *J. Mol. Spectrosc.*, 1965, **16**: 228
- [7] Carroll D K, Geremnan T P. *J. Phys.*, 1970, **B3**: 865
- [8] Thrush B A, Zwolenik J J. *J. Trans. Faraday Soc.*, 1963, **59**: 582
- [9] Grieman F T, Groege A T, Engelking P C. *J. Chem. Phys.*, 1983, **78**: 2248
- [10] DenHeuvel F C Van, Meerts W L, Dymanus A. *Chem. Phys. Lett.*, 1982, **88**: 59
- [11] Jacox M E. *Chem. Phys.*, 1981, **59**: 199
- [12] Booth J P, et al. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**: 47
- [13] Johnson III R D, Hudgens J W. *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**: 6189
- [14] Li Q X, Shu J N, Zhang Q, et al. *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**: 7233
- [15] Li Quanxin (李全新), Zhang Qun (张群), Shu Jimian (束继年), et al. *Acta Physics Sinica* (物理学

报), 1999, 48: 446

- [16] Lin S H, Fujimura Y, Neusser H J, Schlag E W. *Multiphoton Spectroscopy of Molecules*, Academic Press, London, 1985

Study on the Two-photon Resonance-enhanced

Multiphoton Ionization of CF Radicals:

Rotational Analysis of 3p Rydberg State*

Li Quanxin Shu Jinian Zhang Qun Zhou Xiaoguo
Chen Congxiang Yu Shuqin Ma Xingxiao**

*(Department of Chemical Physics, Open Laboratory of Bond-Selective Chemistry,
University of Science and Technology of China, Hefei 230026)*

Abstract CF radicals were generated by using a dc discharge in the mixture of Ar/CF₄, Ar/CF₂Cl₂, and Ar/CF₃COOH. The rotationally resolved (2+1) resonance-enhanced multiphoton ionization (REMPI) spectra of CF radical have been investigated in the wavelength range 260 ~ 360 nm. The analysis shows that the observed spectra can be assigned as the two-photon resonance excitation $3p\pi D^2\Pi_r (v'=2 \sim 6, r=3/2, 1/2) \leftarrow \leftarrow X^2\Pi_r (v''=0, r=3/2, 1/2)$. The related rotational constants and the spin-orbit splitting values of CF 3p Rydberg state have been derived.

Keywords CF radical, Pulsed dc discharge, REMPI

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grand No.29603008) and by the Foundation for Returned Scholars from the State Education Commission of China, and the National Climbing Program of China.

** To whom all correspondence should be addressed.