速度调制光谱技术在等离子体诊断中的应用*

杨晓华 陈扬 † 蔡佩佩 王荣军 卢晶晶

(华东师范大学物理系,上海 200062,教育部华东师范大学量子光学开放研究实验室) (1999年6月27日收到;1999年8月26日收到修改稿)

采用速度调制分子离子激光光谱技术,通过对 CO⁺ 彗尾带系($A_2\Pi - X^2\Sigma^+$)(2,3)带转动光谱强度分布和谱 线线宽的测量,不仅获得了 CO⁺的转动温度,还获得了离子的漂移速度、迁移率、正柱区电场、热温度等等离子体参 量,同时还测量得到速度调制的调制度为 0.372 ± 0.119 .

PACC: 3320K; 5270

1 引 言

等离子体参量的测量,是等离子体物理的重要 部分,它对于研究等离子体过程及应用有十分重要 的意义.等离子体的诊断有^[1]探针诊断、微波诊断、 激光诊断和光谱诊断等多种方法,其中光谱诊断方 法,作为一种不介入方法,是十分理想的诊断方法. 通过光谱测量,不仅能获得等离子体的成分、各成分 的含量,还可以获得分子的转动温度、离子的漂移速 度、迁移率、电场强度等重要参量.

速度调制光谱技术¹² (velocity modulation spectroscopy,简称 VMS)是 1983 年 Gudeman 等人^[3,4] 发展起来的一种分子离子激光光谱技术,它的主要 特点是可以抑制中性分子的光谱,有选择性地测量 分子离子光谱,是一种高分辨率、高灵敏度的分子离 子光谱技术.Nesbitf⁵¹,Bawendf⁶¹及其合作者先后 作了一些改进,形成目前常用的差分速度调制光谱 技术.本文采用这种技术,通过对 CO⁺分子离子谱 线强度分布和线宽的测量,获得了等离子体放电过 程中的离子转动温度、平动温度、漂移速度、迁移率, 以及正柱区电场、热温度等等离子体参量,同时还获 得了速度调制的调制度,表明 VMS 作为一种不介 入光谱诊断技术,可以在等离子体研究中发挥重要 作用.

2 实 验

很多文献^{6,7} 都有关于 VMS 实验装置的报道, 本文采用的实验装置及其详细描述可参阅文献 21 概括地讲、Ar+激光器抽运的 Rd6G 单模染料激光 器(计算机控制扫描,每次扫1cm⁻¹)作为光源,592 nm 附近的激光(线宽约为1 MHz,功率约为80 mW 经一分束器分成两强度相等的激光,分别从两 端入射到样品池中,样品池由一长1m、内径 \u03c410 mm 的圆柱型玻璃管构成,两端贴有窗片,并带有水 冷衬套以降低放电引起的温升,管内两端各有一个 不锈钢空心圆筒电极 用于气体的高频交流放电,两 路激光穿过样品池,分别由两个相同的 PIN 探测器 进行探测后 再送到一差分放大器放大 以抑制激光 源幅度涨落噪声(抑制能力为 35--50 倍). 为了使两 路测量系统平衡 ,采用两端进气、中间抽出的对称气 体流动方式 并在其中一路光中加一无级连续可调 衰减器 精确调节两路光强平衡 差分放大器输出信 号经锁相放大器同频相检放大(参考信号取自放电 源),再由计算机系统实时采集数据,CO⁺ 由 CO₂ 与 He 混合放电获得.33.5 kHz 6 kV 的高频高压放电 电场由函数信号发生器产生的同频正弦波,经800 W 音频功率放大器放大后,再经高频变压器升压加 在样品池两端电极上所得,放电电流由串联在放电 回路中的 10 电阻取样 送示波器监测。

此外 主光束中另一分束器取 4% 的激光入射

[†] 通讯联系人 ,E-mail ;yqchen@publicl.sta.net.cn

^{*}国家自然科学基金(批准号 :19574015)及波谱与原子分子物理国家重点实验室(批准号 :991516)资助的课题 .

到一个 NO₂ 吸收池,测得的 NO₂ 吸收谱线作为绝 对波长标定,NO₂ 的波长由文献 8 给出,本实验对 激光波长的测量绝对精度可优于 0.005 cm⁻¹.

3 结果与讨论

3.1 温度的测量

等离子体中的温度可分为分子离子的转动温度、平动温度以及等离子体中的热温度等.转动温度 指粒子在转动能级上的玻耳兹曼布居所对应的温度;平动温度对应于离子的平动速度,亦即对应于谱 线的线宽;热温度对应于离子的不规则热运动,其中 转动温度与热温度比较接近.

1)转动温度

转动能级的热分布不是简单地由玻耳兹曼因子 exp[-E/(kT) 给出,考虑到对于同样的总角动量 J,在没有外场时,是(2J+1)度简并的.因此,在温 度T下,基态转动能级J中的粒子数N₁满足

$$N_J \propto (2J+1) \exp \left[-\frac{F(J)hc}{kT}\right],$$
 (1)

这里 *F*(*J*)为转动光谱项 ,*h* ,*c* ,*k* 分别为普朗克常数、真空中的光速、玻耳兹曼常数.

 CO^+ 彗尾带系($A^2\Pi - X^2\Sigma^+$)(2,3)带中,由于 电子自旋引起的双分裂,下能级同一J值的能级分 裂为两子能级,其转动光谱项分别为^[9]

$$F_{1}(J) = B_{v}(J - 1/2) J + 1/2 - D_{v}[(J - 1/2)] + 1/2 \gamma_{v}(J - 1/2), \quad (2)$$

$$F_{2}(J) = B_{v}(J + 1/2) J + 3/2 - D_{v}[(J + 1/2)] + 1/2 \gamma_{v}(J + 3/2), \quad (3)$$

这里 B_v , D_v 为转动常数、转动离心修正常数 , γ_v 为 有效自旋-转动常数.因此 ,吸收谱中 ,忽略 J 的非连 续性 ,将(2)式代入(1)式 ,并对 J 求导 即可得以 F_1 子能级为初态的最强谱线的 J 满足

$$J_{\max} = \sqrt{\frac{1}{16} + \frac{kT}{2B_v hc}} - \frac{1}{4}.$$
 (4)

同样,以F2子能级为初态的最强谱线的J满足

$$J_{\max} = \sqrt{\frac{1}{16} + \frac{kT}{2B_v hc} - \frac{3}{4}} , \qquad (5)$$

这里忽略了 D_v , γ_v 项的贡献 通常 D_v 和 γ_v 分别比 B_v 小 6 个和 2 个数量级).因此,利用所测量的同一 支中最强谱线的 J 值,即可粗略地估算出转动温 度. 实验测量得 CO⁺ 彗尾带系(2,3)带 Q_{11} 子带的 强度分布如图 1 所示.由图 1 可知,最强谱线的 *J* 值 为 $J_{max} = 10.5$,同时跃迁谱线涉及到的下态的转动 常数 $B_v = 1.910361$ cm⁻¹,再利用(4)式,可粗略计 算出 CO⁺的转动温度为 $T_{rot} = 636$ K.



图 1 谱线强度随 J 变化关系图

由于实验受激光功率波动的影响,以及其他实 验条件的变化(如气压不稳),给谱线强度的测量带 来一定的误差;另一方面,由于实际 / 值的非连续 性(/ 为半整数),所以采用上述方法获得的转动温 度不十分精确.如果采用谱线强度的玻耳兹曼分 布^[11],可以获得较为精确的转动温度.

若令转动态的和为

$$Q_{\rm r} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left(-\frac{F(J)hc}{kT}\right),$$
 (6)

且该振动能级上的总粒子数为 N ,则各转动态上的 实际粒子数目为

$$N_J = \frac{N}{Q_r} (2J + 1) \exp\left(-\frac{F(J)hc}{kT}\right). \quad (7)$$

依据分子光谱理论,吸收谱线的强度可表示 为^{111]}

$$I = I_0 \frac{8\pi^3 \omega_0 N}{3hc Q_r} \left(\sum |R^{nm}|^2 \right) \exp\left(-\frac{F(J)hc}{kT}\right)$$
$$= \frac{2C\omega_0}{Q_r} S_J \exp\left(-\frac{F(J)hc}{kT}\right), \qquad (8)$$

这里 I_0 为入射光光强 , ω_0 为谱线频率 , $\sum |R^{nm}|^2$ 为跃迁谱线所涉及到的上下态各超精细能级跃迁矩的求和 , S_J 为谱线强度因子 ,C 为归并常数.在一定的温度下 ,对于同一振动带的转动谱 , $C\omega_0/Q_r$ 近似 为常数.对上式变形并取对数 ,得

$$\ln \frac{I}{S_J} = \ln \frac{2C\omega_0}{Q_r} - \frac{F(J)hc}{kT} , \qquad (9)$$

于是,以 F_1 子能级为初态的吸收谱线强度随J的分布为

$$\ln \frac{I}{S_J} = \ln \frac{2C\omega_0}{Q_r} - \frac{B_r hc}{kT} \left(J - \frac{1}{2} \left(J + \frac{1}{2} \right) \right),$$
(10)

以 F₂子能级为初态的分布为

$$\ln \frac{I}{S_J} = \ln \frac{2C\omega_0}{Q_r} - \frac{B_r hc}{kT} \left(J + \frac{1}{2} \left(J + \frac{3}{2}\right)\right).$$
(11)

关于谱线强度因子 S_J ,对 $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ 跃迁 , $\Delta A = +1$, R, Q, P 各支表达式分别为¹¹

$$S_{J}^{R} = \frac{(J+2+\Lambda)(J+1+\Lambda)}{4(J+1)} = \frac{J+2}{4}, \quad (12)$$
$$S_{J}^{Q} = \frac{(J+1+\Lambda)(J-\Lambda)(2J+1)}{4J(J+1)} = \frac{2J+1}{4}, \quad (13)$$

$$S_{J}^{P} = \frac{(J - 1 - \Lambda)(J - \Lambda)}{4J} = \frac{J - 1}{4}, \quad (14)$$

这里 J 和 Λ 均为下态的值. 采用作图法,利用(10) 和(11)式,求拟合直线的斜率,即可以求得转动温 度^[12],但文献 12]中利用求得的 ln(I/S)~J(J +1)直线的斜率求 T_{rot} 是错误的,因为对于 S = 1/2为半整数的分子,其转动光谱项不是 J(J + 1)的函 数.对于以 F_2 子能级为初态的跃迁支带(如 P_{22} 支),应利用 ln(I/S_J)~(J + 1/2)(J + 3/2)直线的 斜率求 T_{rot} ,对于以 F_1 子能级为初态的跃迁支(如 Q_{11} 支),应利用 ln(I/S_J)~(J - 1/2)(J + 1/2)直线 的斜率求 T_{rot} (这里所讲的 J 均为下态的 J 值).



图 2 Q_{11} 支随 J 变化的玻耳兹曼分布图 ◆为实验 值 ,——为线性拟合值

实验测量 Q_{11} 支随 J 变化的玻耳兹曼分布如图 2 所示,由拟合直线斜率计算得 CO⁺ 的转动温度为 $T_{rot} = 498 \pm 60$ K.这种方法所确定的转动温度比前 一种的要准确,前一种方法只是通过谱线最大强度 的 J 值确定,受实验条件不稳定性影响较大,因而 带来较大的误差.通过对图 1 谱线强度分布的分析, 实际最强谱线为 $J_{\text{max}} = 9.5$ 更为合适,所对应的转 动温度 $T_{\text{rot}} = 523$ K.此结果与玻耳兹曼分布获得的 转动温度相近.因此,本实验中分子离子的转动温度 为 $T_{\text{rot}} = 498 \pm 60$ K.

2)平动温度与热温度

速度调制信号线型为一次微分线型,其线宽 谱 线峰-峰点之间的频率间隔)为高斯线型多普勒宽度 的(2ln2)^{-1/2}倍,因此,可以通过测量 VMS 谱线的 线宽,获得谱线的多普勒线宽所对应的平动温度 (translational temperature)¹².

实验测量了放电电流为 150 mA_{p-p} 时,谱线的线 宽为 $^{[10]}\Delta\omega_{p-p}=1.499\pm0.073 \text{ cm}^{-1}$,分子离子的平 动温度为 $T_{\text{tran}}=664\pm65 \text{ K}.$



图 3 平移温度随放电电流变化关系图 ◆为实验 值,——为线性拟合值(除点(300 823.0)外)

分子离子的平动温度不是常数,它随放电电流 的变化而变化.实验测得 $Q_{11}(13.5)$ 谱线¹⁰ ($\omega_0 =$ 16976.562 cm⁻¹),在不同放电电流下所对应的平动 温度,如图3所示.

依据气体放电理论,辉光放电正柱区中的电离 过程是碰撞电离,而非热电离.因此,随电流的增大, 正柱区中仅仅是碰撞电离加剧,而其中的热温度不 变.于是,平移温度随放电电流变化的拟合直线(略 去误差较大的 300 mA_{p-p}点)的截距即为正柱区的热 温度.所以本实验中等离子体正柱区中的热温度为 *T*_{TH}=446.7±7.4 K,与分子离子的转动温度相近.

3.2 其他参量的测量

依据上述获得的热温度和平动温度,可以进一步获得实验中离子的漂移速度、迁移率、正柱区的电场等等离子体参量及 VMS 实验的调制度.

 $v = v_{\rm d} + u$,

根据独立运动原理 离子的最可几运动速度为

这里 v_d, u 分别为离子的漂移速度和最可几热运动 速度.离子的漂移速度大小正比于外加正弦波交流 电场峰值,与电场同频,位相稍落后于电场¹¹¹.因此 离子的最大漂移速度为

$$v_{\rm max} = \sqrt{2} (v - u)$$
, (16)

并且离子运动的总速度

$$v = \sqrt{2kT_{\rm tran}/m} , \qquad (17)$$

离子的热运动速度

$$u = \sqrt{2kT_{\rm TH}}/m , \qquad (18)$$

这里 m 为 CO⁺分子离子的质量.因此,由所获得的 T_{tran} 和 T_{TH} ,可以得到离子的最大漂移速度为

$$v_{\rm max} = 159 \pm 49 \,{\rm m/s.}$$
 (19)

速度调制光谱实验中的调制度可以定义为由最 大漂移速度引起的多普勒频移与热温度引起的多普 勒半线宽之比⁴¹即

$$M = \frac{\omega_0 v_{\text{max}}/c}{\Delta \omega_{\text{D}}/2} , \qquad (20)$$

这里跃迁谱线频率为 $\omega_0 = 5.089 \times 10^{14}$ Hz ,多普勒 线宽为 $\Delta \omega_D = 1.46$ GHz ,于是实验中的调制度为

$$M = 0.372 \pm 0.119. \tag{21}$$

交流电场中的离子的最大漂移速度可表示 为¹¹¹

$$v_{\rm max} \approx K E_0$$
 , (22)

*E*₀为电场的峰值,*K*为离子的迁移率,可表示为^[2,4]

 $K = K_0 [1.01 \times 10^5 / p(\text{Pa})] T_{\text{TH}} (\text{K}) 273.16],$ (23)

这里 p 为气体的总气压 K_0 为离子的约化迁移率 或称郎之万(Langevin)迁移率²⁴] 表示成

 $K_0 = 4.3880 \times 10^{-5}$ (αu)^{1/2} ($m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$), (24)

这里 α 为缓冲气体的偶极极化率(单位为 nm³),如 He 原子的极化率 $a_{\text{He}}=2.05\times10^{-4}$ nm³, μ 为离子、 中性分子对的约化碰撞质量.

本实验条件下, $p_{\text{He}} = 10000 \text{ Pa}$, $p_{\text{CO}_2} = 40 \text{ Pa}$,而 对于 He 气氛下的 CO⁺,有^[2]K₀ = $1.638 \times 10^{-3} \text{m}^2$ · V⁻¹·s⁻¹.因此 CO⁺的迁移率为

 $K = 0.262 \pm 0.004 \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. (25) 于是正柱区中的电场为

$$E_0 = \frac{v_{\text{max}}}{K} = 609 \pm 199 \text{V/m.}$$
 (26)

4 结 论

采用速度调制光谱技术,通过对 CO⁺分子彗尾 带系(2,3)振动带的转动谱测量,本文获得了 CO⁺ 的转动温度外,还获得了正柱区的热温度、平动温 度、离子的漂移速度、离子迁移率、正柱区电场等等 离子体参量,并推算了速度调制的调制度.

上述参量都是等离子体物理的基本物理量,对 于研究等离子体的热输运、动量输运等过程是必不 可少的.因此,速度调制光谱技术作为一种不介入光 谱诊断技术,在等离子体诊断中有着十分重要的意 义.

- [1] 陈宗柱、高树香,气体导电(南京工学院出版社,南京,1998)
 [Chen Zong-zhu, Gao Shu-xiang, Gaseous Conduction(Nanjing Institute of Technology Press, Nanjing, 1988) in Chinese)].
- [2] 杨晓华、陈扬 、蔡佩佩等,物理学报,48(1999),834[Yang Xiao-hua Chen Yang-qin Cai Pei-pei *et al*. ,*Acta Physica Sini-ca* 48(1999),834(in Chinese)].
- [3] C. S. Gudeman , M. H. Begemann , J. Pfaff *et al.*, *Phys. Rev.* Lett. 50 (1983), 727.
- [4] C. S. Gudeman , R. J. Saykally , Ann. Rev. Phys. Chem. ,35 (1984),387.
- [5] D. J. Nesbitt ,H. Petek ,C. S. Gudeman *et al.* J. Chem. Phys. , 81(1984) 5281.
- [6] M. G. Bawendi , B. D. Rehfuss , T. Oka , J. Chem. Phys. ,93 (1990) 6200.
- [7] A. Al-Khalili ,H. Ludwigs ,P. Royen ,J. Mol. Spectrosc. ,183 (1997) 200.
- [8] K. Uehara ,H. Sarada ,High Resolution Spectral Atlas of Nitrogen Dioxide 559-597 nm(Spring Verlag ,Berlin ,Heidelberg , New York ,Tokyo ,1984).
- [9] T. A. Miller, T. Suzuki, E. Hirota. J. Chem. Phys. 80(1984), 4671.
- [10] 杨晓华,博士学位论文,华东师范大学(上海,1999) Yang Xiao-hua, Ph. D. Thesis, East China Normal University (Shanghai, 1999) (in Chinese)].
- [11] G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules (Van Nostrand Reinhold, New York, 1950).
- [12] M.B. Radunsky, R. J. Saykally, J. Chem. Phys., 87(1987), 898.

APPLICATION OF VELOCITY-MODULATION LASER SPECTROSCOPY TO THE DIAGNOSIS OF PLASMA*

YANG XIAO-HUA CHEN YANG-QIN[†] CAI PEI-PEI WANG RONG-JUN LU JING-JING

(Department of Physics, East China Normal University ,Shanghai 200062;
 Laboratory for Quantum Optics, Education Ministry ,Shanghai 200062)
 (Received 27 June 1999; revised manuscript received 26 August 1999)

ABSTRACT

Using velocity-modulation laser spectroscopy of molecular ions the rotational spectral intensity distribution and the line width in the (2 3) band of CO⁺ comet-tail system ($A^2\Pi - X^2\Sigma^+$) were measured. Not only the rotational temperature of CO⁺ molecular ion but also other plasma parameters e.g. the drift velocity and mobility of ion the electric field strength and thermal temperature in the positive column have been obtained. Moreover the modulation index of velocitymodulation spectroscopy was determined to be 0.372 ± 0.119 in our experimental system.

PACC: 3320K; 5270

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19574015) and the National Laboratory of Magnetic Resonance and Atomic and Molecular Physics (Grant No. 991516).

[†]Corresponding author. E-mail ;yqchen@publicl. sta. net. cn