

分子离子光谱强度与母体分子气体压强的关系^{*}

龚天林^{1,2)} 杨晓华¹⁾ 李红兵²⁾ 韩良恺²⁾ 陈扬¹⁾

¹⁾ 光谱学与波谱学教育部重点实验室, 华东师范大学物理系, 上海 200062)

²⁾ 南通师范学院物理系, 南通 226007)

(2003 年 3 月 19 日收到, 2003 年 5 月 4 日收到修改稿)

实验研究并理论分析了速度调制光谱技术中分子离子谱线的强度与母体分子气体压强的关系, 提出并实现了一种新的等离子体电场、电子温度、电离系数的诊断方法.

关键词: 速度调制, 等离子体诊断

PACC: 3320K, 5270K

1. 引言

速度调制分子离子激光光谱技术(velocity modulation spectroscopy, VMS)^[1,2]是一种高灵敏的测量分子离子光谱的方法, 它利用高压交流对混合气体 Penning 放电产生分子离子, 同时分子离子又会受到该电场力的作用, 产生周期性的速度漂移, 由于 Doppler 效应, 利用相关检测获得分子离子的光谱信号. 自其发展以来, 被广泛应用于光谱测量^[3,4]及相关应用^[5,6]工作, 但有关谱线强度随气体压强变化关系的理论研究较少. 本文对辉光放电产生分子离子过程中, 谱线强度与工作气体压强的关系进行了研究, 应用气体放电理论, 获得了谱线强度的解析表达式. 实验测量了工作气体不同压强下, $N_2^+(A^2\Pi_u - X^2\Sigma_g^+)$ 带系(7 A)支带 $Q_{11}(1.5)$ 转动谱线($Q_{11}(1.5) = 12958.754\text{cm}^{-1}$)^[7]的强度, 验证了理论的正确性, 并得到了电场强度、电离系数等参数值. 这说明, 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. 同时, 本文的结果对优化实验条件, 获取最大信号具有一定的指导意义.

2. 实 验

速度调制光谱技术^[1,2,8,9]实验装置如图 1 所示,

文献[8]中已有该装置的详细描述. 概括地讲, 采用半导体抽运的固体倍频激光器(Coherent™ Verdi™ 10.8 W @ 532 nm)抽运的环形腔钛宝石激光器(Coherent™ Ring 899-29)作为光源, 输出的近红外激光(500 mW @ 772 nm)经一分束片分成强度相等的两束光反向入射到一 $\phi 10\text{mm} \times 1000\text{mm}$ 样品池中. 样品池带有水冷衬套以降低放电引起的温升, 提高速度调制的调制度, 增强信号幅度. 管内两端各有一个不锈钢空心圆筒电极, 用于流动混合气体放电. 放电由函数信号发生器产生 33.5kHz 的正弦波信号, 经 800W 音频功率放大器放大, 再经高频变压器升压至 6kV, 加在样品池两端电极上. 放电电流由串联在放电回路中的 1Ω 电阻取样, 送示波器监测. 两路激光穿过样品池, 分别由两只相同的 PIN 探测器探测后, 经一差分放大器放大, 再经锁相放大器同频解调获得分子离子信号. 数据的采集及激光扫描的控制均由计算机完成.

由于谱线强度正比于分子离子的生成浓度, 为了在较低的电压下获得较高浓度的分子离子, 我们利用潘宁效应^[10,11](Penning effect), 采用痕量母体分子与大量惰性气体 He 混合气体放电产生所需的分子离子. 实际 He 还有利于提高速度调制的调制度, 增强分子离子的光谱信号^[8,12]. 本实验中研究分子离子信号与母体分子压强关系时, 以 N_2^+ 为研究对象, 保持混合气压 266 Pa, 放电电流 120 mA 不变, 测量不同 N_2 气压下, $N_2^+(A^2\Pi_u - X^2\Sigma_g^+)$ 带系(7 A)支

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10174020, 10204007), 上海市重点学科、江苏省高校自然科学基金资助的课题.

[†] E-mail: xhyang@phy.ecnu.edu.cn

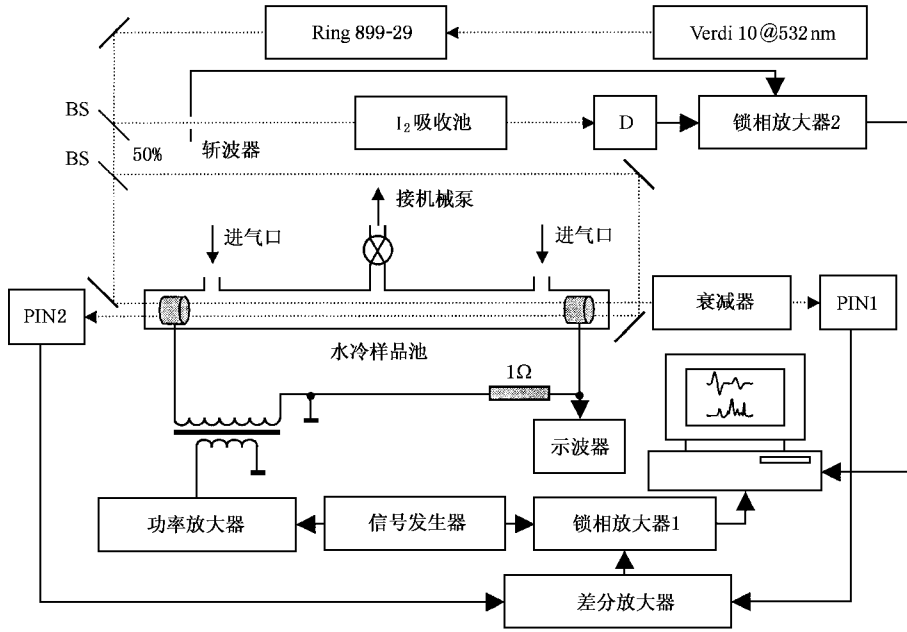
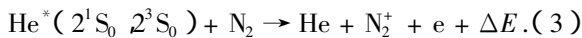
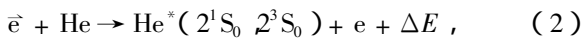
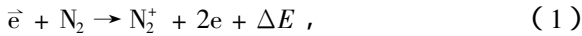


图 1 速度调制分子离子激光光谱技术实验框图

带 $Q_{11}(1.5)$ 谱线强度.

N_2^+ 主要生成过程由方程(1)–(3)描述,其中 N_2 的电离能为 15.6eV, $He^*(2^3S_0)$ (正氦)和 $He^*(2^1S_0)$ (仲氦)势能分别为 19.8eV 和 20.6eV, \bar{e} 表示高能电子, e 表示零能电子.



3. 谱线的强度与母体分子气体压强的关系

虽然电子及离子主要在放电管的阴极位降区产生,但由于阴极位降区较短,正柱区较长,因此,激光所探测到的主要是正柱区中轴线上离子. 本文的讨论范围仅限于正柱区中轴线上离子浓度的变化情况.

首先考虑由方程(1)产生的 N_2^+ 电离系数 $\alpha^{[11]}$ (电子在单位长度内的电离碰撞次数).

假设在电场方向上^[11]:

1) 每两次电离碰撞之间,电子的能量从零开始;每次电子发生电离碰撞时,损失全部动能;

2) 电子动能等于或大于分子电离能时,碰撞电离的平均概率为 η , $0 < \eta \leq 1$; 电子动能小于分子电离能时,碰撞电离的概率为 0.

根据以上两个假设,只有那些在自由程中从电场获得的能量大于或等于分子的电离能 eU_i 才可发生有效的碰撞电离. 以 λ 表示电场方向的自由程,则电离必要条件为

$$eE\lambda \geq eU_i. \quad (4)$$

其中 E 是正柱区电场强度,为均匀电场. 因此,碰撞电离所必需的最小自由程可以近似表示为

$$\lambda_i = \frac{U_i}{E}. \quad (5)$$

设 $\bar{\lambda}$ 是电子在电场方向的平均自由程,由粒子按自由程分布的规律可知,电子的自由程大于或等于 λ_i 的概率为 $\exp(-\lambda_i/\bar{\lambda})$. 又设 m_0 是单位长度内自由程的总数, m 是自由程大于或等于 λ_i 的数目,则

$$\frac{m}{m_0} = \exp(-\lambda_i/\bar{\lambda}). \quad (6)$$

而

$$m_0 \bar{\lambda} = 1, \quad (7)$$

故

$$m = \frac{1}{\bar{\lambda}} \exp(-\lambda_i/\bar{\lambda}). \quad (8)$$

用 p_1, p_2 分别表示 N_2 和 He 的压强, r_1, r_2 为 N_2 和 He 的有效半径, $r_1 = 1.875 \times 10^{-10} \text{ m}$, $r_2 = 0.53 \times 10^{-10} \text{ m}$, $\sigma_{12} = \pi r_{12}^2$ 为有效碰撞截面. 考虑到 m 个

自由程中电子与 N_2 碰撞的概率为 $\frac{p_1 \sigma_1}{p_1 \sigma_1 + p_2 \sigma_2}$, 则单位长度内电子与 N_2 碰撞自由程大于或等于 λ_1 的数目为

$$m_1 = \frac{p_1 \sigma_1}{p_1 \sigma_1 + p_2 \sigma_2} \frac{1}{\lambda} \exp(-\lambda_1 / \bar{\lambda}), \quad (9)$$

故电子在单位长度内的电离碰撞次数, 即电离系数

$$\alpha = \eta \frac{p_1 \sigma_1}{p_1 \sigma_1 + p_2 \sigma_2} \frac{1}{\lambda} \exp(-\lambda_1 / \bar{\lambda}). \quad (10)$$

以 T 表示电子温度, 则电子在电场方向的平均自由程

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}(p_1 \sigma_1 + p_2 \sigma_2)}, \quad (11)$$

综合(5)(10)及(11)式, 得

$$\alpha = \eta \frac{\sqrt{2} p_1 \sigma_1}{kT} \exp\left(-\frac{\sqrt{2} U_1 (p_1 \sigma_1 + p_2 \sigma_2)}{EkT}\right). \quad (12)$$

其次考虑由方程(2)(3), 即由于潘宁效应产生的电离系数.

应用类似的方法, 可以得到在方程(2)中电子与 He 碰撞生成 $He^*(2^1S_0, 2^3S_0)$ 的激发态系数

$$\mu_1 = \eta \frac{\sqrt{2} p_2 \sigma_2}{kT} \left(\exp\left(-\frac{\sqrt{2} U_1^* (p_1 \sigma_1 + p_2 \sigma_2)}{EkT}\right) + \exp\left(-\frac{\sqrt{2} U_3^* (p_1 \sigma_1 + p_2 \sigma_2)}{EkT}\right) \right), \quad (13)$$

其中, U_1^*, U_3^* 分别表示正氦和仲氦的势能.

方程(3)中, $He^*(2^1S_0, 2^3S_0)$ 与 N_2 碰撞生成 N_2^+ 的过程须计及 $He^*(2^1S_0, 2^3S_0)$ 与 N_2 的碰撞概率及在 $He^*(2^1S_0, 2^3S_0)$ 的寿命内的平均碰撞次数. 设在 $He^*(2^1S_0, 2^3S_0)$ 的寿命内的平均碰撞次数为 Ψ , 又 $He^*(2^1S_0, 2^3S_0)$ 与 N_2 的碰撞概率为

$$\frac{p_1 \pi (r_1 + r_2)^2}{p_1 \pi (r_1 + r_2)^2 + 4p_2 \sigma_2}$$

故平均一个 $He^*(2^1S_0, 2^3S_0)$

可产生的 N_2^+ 或电子数为 $\Psi \frac{p_1 \pi (r_1 + r_2)^2}{p_1 \pi (r_1 + r_2)^2 + 4p_2 \sigma_2}$.

为了区别于电子与原子直接碰撞产生的电离系数, 这里把单位长度内由于潘宁效应产生的电子数定义为潘宁电离系数, 则潘宁电离系数

$$\mu = \Psi \eta \frac{p_1 \pi (r_1 + r_2)^2}{p_1 \pi (r_1 + r_2)^2 + 4p_2 \sigma_2} \frac{\sqrt{2} p_2 \sigma_2}{kT} \times \left[\exp\left(-\frac{\sqrt{2} U_1^* (p_1 \sigma_1 + p_2 \sigma_2)}{EkT}\right) \right.$$

$$\left. + \exp\left(-\frac{\sqrt{2} U_3^* (p_1 \sigma_1 + p_2 \sigma_2)}{EkT}\right) \right]. \quad (14)$$

实验中保持总的气压不变, 仅在小范围内改变痕量工作气体气压, 因此, 可以假设从阴极位降区进入正柱区中的电子数浓度 n_0 为一常量. 同时, 分子离子主要来源于 Penning 效应, 忽略电子与分子直接碰撞电离(即忽略方程(1)的作用), 通过长度为 d 的样品池到达阳极附近的电子或 N_2^+ 数浓度为

$$n = n_0 \exp(\mu d). \quad (15)$$

因此样品池内的平均 N_2^+ 数浓度为

$$\bar{n} = \frac{1}{d} \int_0^d [n_0 \exp(\mu x)] dx = \frac{n_0}{\mu d} [\exp(\mu d) - 1], \quad (16)$$

又谱线强度与 N_2^+ 平均数浓度成正比, 则谱线强度

$$I = C \bar{n}, \quad (17)$$

其中 C 为与光谱项有关的常数. 综合(14)(17)式, 即得谱线强度与混合气体压强的解析式.

4. 结果与讨论

图2所示为混合气压 266 Pa、电流强度 120 mA 保持不变时, N_2^+ 谱线强度随 N_2 气压变化关系图, 图中各方块点为实验观测值, 曲线为理论拟合结果.

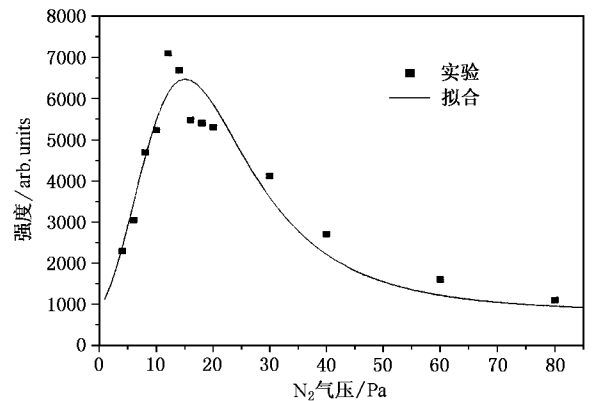


图2 谱线强度随母体气体气压变化关系

对 $N = 13$ 组实验数据以

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [I(i) - I_T(i)]^2}{N}}$$

取极小值的方式进行拟合, 其中 $I(i)$ 为谱线强度实验值, $I_T(i)$ 为相应的理论值, 可获得电子温度为 $T = 6933 \pm 18K$, 正柱区电场

$$E_0 = 606.7 \pm 15.6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}.$$

从图 2 中可以看出, 理论计算曲线上升部分与实验结果符合较好, 下降部分略微偏低. 这是因为, 虽然总的气压不变, 但随着 N_2 压强的增加, 电子的平均自由程略有减小, 从阴极位降区进入正柱区中的电子数浓度 n_0 也略有下降. 另外, 拟合所获得的电场强度

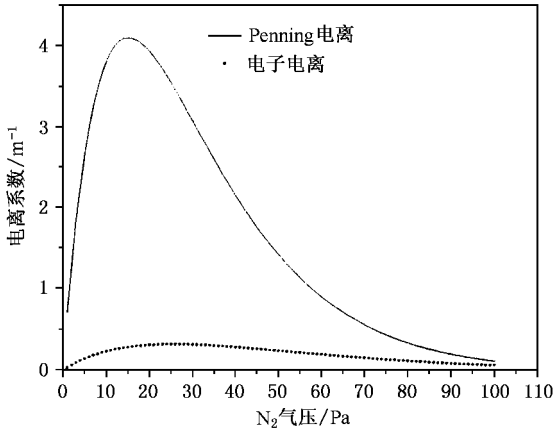


图 3 电离系数随工作气体气压变化关系

和电子的温度与文献 [6] 一致, 可见, 该方法可以成为一种有效的等离子体不介入光谱诊断方法.

此外, 根据拟合结果, 可以计算出潘宁电离系数, 如图 3 中实线所示. 若取^[13] $\eta = 5 \times 10^{-2}$, 由 (12) 式可得电离系数 α , 如图中虚线所示. 从图中可以看出, 当母体气体 N_2 较少时, 由于电离系数 α 比潘宁电离系数 μ 小 1—2 个数量级, 故理论处理时忽略电子直接碰撞电离 (方程 (1)) 所产生的 N_2^+ 数是合理的.

5. 结 论

系统研究了速度调制光谱技术中分子离子的谱线强度与母体分子气体压强的关系. 理论与实验结果符合较好. 由此拟合获得了辉光放电正柱区电场强度为 $606.7 \pm 15.6 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ 、电子温度为 $6933 \pm 18 \text{ K}$, 并获得了 Penning 电离系数随母体分子气压的变化规律. 表明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] Gundeman C S, Begemann H M, Paff J and Saykally R J 1983 *Phys. Rev. Lett.* **29** 727
 [2] Gundeman C S and Saykally R J 1984 *Ann. Rev. Phys. Chem.* **35** 387
 [3] Radunsky M B and Saykally R J 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 898
 [4] Brown R D, Dittman R G and McGilvery D C 1984 *J. Mol. Spectrosc.* **104** 337
 [5] Radunsky M B and Saykally R J 1988 *Chem. Phys. Lett.* **152** 419
 [6] Yang X H, Chen Y Q, Cai P P *et al* 2000 *Acta. Phys. Sin.* **49** 421 [in Chinese] 杨晓华、陈扬、蔡佩佩等 2000 物理学报 **49** 421
 [7] Liu Y Y, Duan C X and Wu S H *et al* 2001 *J. Mol. Spectrosc.* **208** 144
 [8] Yang X H, Chen Y Q, Cai P P *et al* 1999 *Acta. Phys. Sin.* **48**

834 [in Chinese] 杨晓华、陈扬、蔡佩佩等 1999 物理学报 **48** 834
 [9] Bawendi M G, Rehfuss B D and Oka T 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 6200
 [10] Yang J J 1983 *Gaseous Discharge*, 1 ed (Science Press) [in Chinese] 杨津基 1983 气体放电, 第一版 (科学出版社)
 [11] Xu X J, Zhu D C 1996 *Physics of Gaseous Discharge*, 1 ed (Fudan University Press) [in Chinese] 徐学基、诸定昌 1996 气体放电物理, 第一版 (复旦大学出版社).
 [12] Yang X H, Chen Y Q *et al* 1999 *Chinese J. At. Mol. Phys.* **16**, 515 [in Chinese] 杨晓华、陈扬等 1999 原子分子物理学报 **16** 515
 [13] Massey H S W 1970 *Electronic and ionic impact phenomena* Vol. 2 (Oxford Clarendon Press)

Dependence of the molecular ionic spectral intensity on the pressure of mother molecules^{*}

Gong Tian-Lin^{1,2)} Yang Xiao-Hua^{1)†} Li Hong-Bing²⁾ Han Liang-Kai²⁾ Chen Yang-Qin¹⁾

¹⁾(Key Laboratory of Optical & Magnetic Resonance Spectroscopy , and Department of Physics , East China Normal University , Shanghai 200062 ,China)

²⁾(Department of Physics , Nantong Teachers College , Nantong 226007 ,China)

(Received 19 March 2003 ; revised manuscript received 4 May 2003)

Abstract

The dependence of molecular ionic spectral intensity on the pressure of mother molecules in velocity modulation spectroscopy was experimentally and theoretically studied. A new diagnosis of some plasma parameters , e. g. electric field , electron temperature and ionized coefficient , was proposed and carried out.

Keywords : velocity modulation , plasma diagnosis

PACC : 3320K , 5270K

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant Nos. 10174020 and 10204007) , the Shanghai Priority Academic Discipline and the Natural Science Foundation of Jiangsu Higher School.

† E-mail : xhyang@phy.ecnu.edu.cn