

瑞利散射法研究超声喷流二氧化碳团簇尺度轴向分布^{*}

付鹏涛 韩纪锋 牟艳红 韩 丹 杨朝文[†]

(四川大学物理科学与技术学院, 辐射物理及技术教育部重点实验室, 成都 610064)

(2010年7月20日收到; 2010年11月9日收到修改稿)

针对特定尺度的小锥喷嘴, 用瑞利散射方法研究了超声喷流二氧化碳团簇的瑞利散射信号 S 和团簇尺度 N 的轴向分布. 实验发现, 散射信号强度的对数 $\ln(S)$ 随着轴向距离 Z 的平方根的增大线性减小, 团簇尺度最大位置出现在距喷嘴轴向距离 4 mm 附近, 在背压 6—17 bar 范围内散射信号 S 与背压 P 满足 $S \propto P^{3.6-4.2}$, 测量到最大的团簇约为 1.6×10^4 分子/团簇.

关键词: 二氧化碳团簇, 轴向分布, 团簇尺度, 瑞利散射

PACS: 36.40.-c, 52.50.Jm, 47.40.Ki

1. 引言

团簇具有许多既不同于原子分子, 又不同于宏观物质的性质. 原子、分子如何结合形成团簇并进而形成宏观物质, 以及在聚集过程中团簇的结构和性质如何变化, 仍是一个尚未解决的基础问题. 相对于稀有气体团簇 $(X)_N$ ($X = \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$), $(\text{CO}_2)_N$ 具有更加明显的尺度效应. 团簇尺度 $N = 1500$ 附近是稀有气体团簇向晶体过渡的转变点, 但二氧化碳团簇在 N 从几十到数百之间变化时就具有不同的晶体结构^[1-3]. 理论和实验发现, N 在 19—55 时, $(\text{CO}_2)_N$ 从正二十面体向面心结构转变^[3], Oddur 等人用电子吸附飞行时间法 (EA-TOF) 发现 $N = 116$ 是 $(\text{CO}_2)_N$ 的一个幻数, 此时 $(\text{CO}_2)_N$ 具有面心立方结构^[4]. 用扫描电子显微镜发现半径为亚微米级的 $(\text{CO}_2)_N$ 具有面心立方的八面体结构^[3]. 但处于过渡状态的纳米量级 $(\text{CO}_2)_N$ ($N = 10^4 - 10^9$) 的产生需要复杂的实验设备^[5], 相应的制备技术还不成熟, 其结构转变及相变过程尚不清楚.

另外, 用强激光轰击团簇靶时, 实验上观测到能量达 keV 的电子和 X 射线以及 MeV 量级的离子, 强激光和含氘团簇作用时实验中测量到了中

子^[6-9], 这些将在新型 X 射线源、团簇聚变中子源以及高能等离子体产生等方面具有重要的应用. 其中, 电子和 X 射线以及中子的产额与团簇的密度、尺度和激光器性能等因素有重要的关系, 团簇尺度分布是需要解决的关键问题之一. 利用超声喷流法制备团簇的过程中, 当气体从喷嘴喷出后向真空中急剧运动的过程中不断凝结形成团簇, 这是一个极度非平衡的动态相变过程, 目前还没有严格的理论来精确描述团簇的形成机理. 尽管 Hagen 等提出的半经验公式可以估计超声喷流法生成团簇的最大平均尺度, 但该公式用于计算大尺度团簇尺度时与实验有较大的偏差^[10-12]. 由于团簇尺度对阀门结构非常敏感, 即便阀门尺寸的细微差别也会导致团簇尺度存在巨大差异. 实验发现超声喷流法产生的团簇尺度在与沿喷嘴中心轴线垂直的径向具有对称的高斯形状分布^[13], 但团簇尺度随轴向分布却因气体种类、团簇源的尺度和结构等因素不同而有较大差异. 对于特定的团簇源仍需对其进行细致的具体实验研究才能得到其性质. 目前, 对于团簇随时间的演化, 团簇尺度的空间分布等问题还处于实验经验积累阶段.

本文利用瑞利散射法研究了特定尺度小锥超声喷嘴产生的二氧化碳团簇随时间的演化规律, 分

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 10535030, 10975104) 资助的课题

[†] 通讯联系人, E-mail: ycw@scu.edu.cn

析了背压对团簇尺度的影响,得到了瑞利散射信号和团簇尺度随轴向距离的分布.这些结果对于深入了解团簇的形成、生长机理和相变过程,以及优化激光与团簇靶相互作用时间和空间点都具有重要的指导意义.

2. 实验原理及方法

2.1. 瑞利散射法诊断团簇尺度原理

瑞利散射法是一种非破坏性的光散射测量方法.瑞利散射发生的条件是探测光的波长 λ 与散射体半径 R 满足 $R < 0.15\lambda/\pi$ [14]. 对于大尺度团簇的诊断和测量,瑞利散射法可以测量的团簇尺度范围约为 $1.5 \times 10^2 - 2.4 \times 10^6$. 对于超声喷流法产生的团簇,当测量装置和散射点的相对位置不变时,瑞利散射信号 S 与团簇尺度 N 、分子密度 n_A 及背压 P 满足下式:

$$S \propto n_A \cdot N \propto P \cdot N. \quad (1)$$

实验中采用 Ditmire 的假设 [10,11], 认为散射信号强度超过本底时团簇平均尺度为 100. 如果认为背压为 P_0 , 瑞利散射信号强度为 S_0 时, 对应的团簇尺度 $N_0 = 100$, 则背压为 P 时, 空间点的平均团簇尺度 N 可由该点的瑞利散射信号 S 得出

$$N = 100 \cdot \frac{P_0}{P} \cdot \frac{S}{S_0}. \quad (2)$$

在一次喷流中,随着轴向距离 Z 的增加,本底信号强度减小的得很快. 当本底信号很小时,很难确定散射信号强度超过本底时的背压. 另外,如果对不同空间位置采用不同的散射信号作为团簇起点,由相同的散射信号强度计算得到的团簇尺度将有较大的差异. 本实验中将最大散射信号对应的本底强度的 2 倍作为团簇起点来计算团簇尺度. 对于团簇尺度的轴向分布,文献 [15] 提出了一种简单实用的方法. 当实验中瑞利散射信号的采样点处于锥形区域时,团簇尺度 N 与散射信号 S 及轴向距离 Z 满足 $N \propto S \cdot Z$. 如果将最大散射信号 S_M 对应的团簇尺度 N_M (此时轴向距离为 Z_M) 作为相对值,则轴向距离为 Z 处,散射信号 S 对应的团簇尺度通过下式得到:

$$\frac{N}{N_M} = \frac{S}{S_M} \cdot \frac{Z}{Z_M}. \quad (3)$$

2.2. 实验装置

二氧化碳团簇源及瑞利散射诊断系统的结构图如图 1 所示,储气室中纯度 99.99% 的 CO_2 气体

经喷嘴进入真空形成团簇喷流,与进入真空靶室的准直激光束发生瑞利散射. 在喷嘴正上方的光电倍增管 (PMT) 收集 90° 散射角处 (瑞利散射中 90° 散射角处的微分散射截面最大) 的光信号,将其转变为电信号,经后端电子学线路,输入到示波器及微机中处理. 同时光敏探头将由反光镜收集到的光信号转变为电信号并输入到示波器和微机中,以便监测激光器的工作状态. PMT 前方放置了特定的滤光片以便与其光阴极的光谱响应相匹配,并可以有效地减少因杂散光进入光阴极而产生的本底干扰. 真空靶室下面装有一台抽速为 1500 L/s 的分子泵,可以保证靶室内真空保持在 2×10^{-4} Pa,为团簇的生成和保持提供了必要的保证.

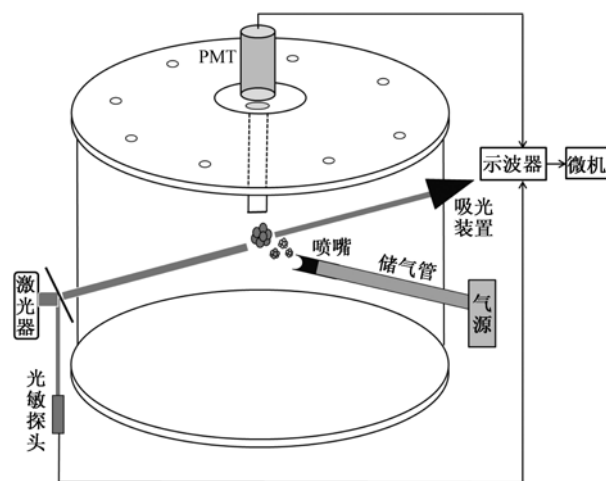


图1 瑞利散射诊断系统结构示意图

实验中使用的小锥超声喷嘴为美国 Parker 公司生产,其喉口直径 $d = 0.5$ mm. 所用的固体激光器为专门研制的准连续脉冲激光器,波长 $\lambda = 532$ nm, 频率连续可调,单个激光脉冲的宽度 ≤ 20 ns. 实验中激光功率为 1 W, 频率固定在 5 kHz, 激光束的发散角小于 1 mrad. 和脉冲激光相比,准连续激光具有突出的优点. 利用准连续激光可以获得一次喷流中有关团簇生成、生长及其随时间变化的全过程,并显著减少测量过程中的误差. 控制系统可以调节阀门的开阀时间从几十微秒到常开,实验中开阀时间设定为 20 ms.

3. 实验结果及分析

3.1. 瑞利散射信号测量

图 2 是测得的瑞利散射信号随时间的变化关系

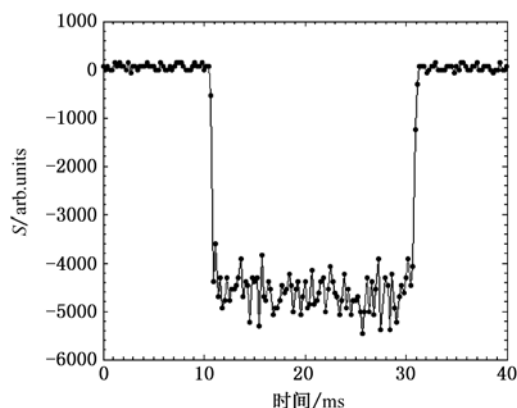


图2 典型瑞利散射信号

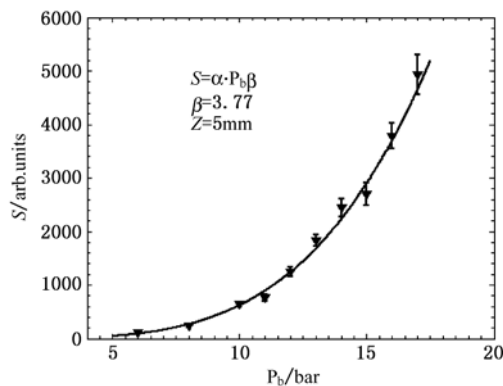
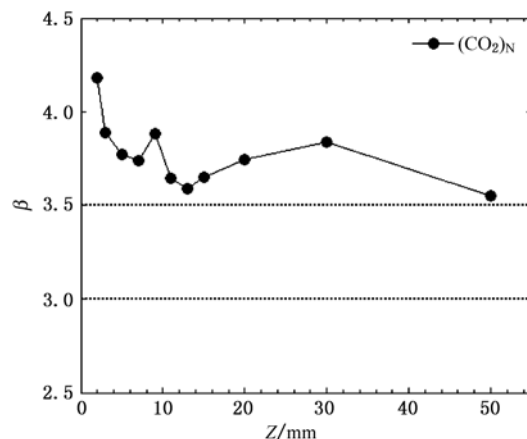
(即团簇喷流的时间特性曲线). 在 40 ms 的测量中, 喷气时间为 20 ms. 在 10 ms 时开启电磁阀, 瑞利散射信号迅速增大并到稳定值, 表明团簇生成并迅速长大. 在 30 ms 时关闭阀门, 瑞利散射信号突然减小并消失, 表明团簇已经消失. 其中瑞利散射信号在小范围内波动, 这主要是由于气体喷流中团簇尺度具有一定的空间分布以及团簇的空间密度存在着统计涨落. 经多次实验, 当激光强度、光电倍增管和线性放大器上的高压在实验测试范围内改变时, 本底信号强度 $S \leq 10$ mV.

团簇喷流时间特性对于团簇的生成和生长具有重要的意义. 从图 2 中可以看到, 瑞利散射信号的产生和消失均小于 1 ms, 表明二氧化碳团簇的生成时间也小于 1 ms. 在阀门开启的 20 ms 时间内, 测量到了 20 ms 的稳定瑞利散射信号平台, 这有利于获得准确的瑞利散射信号, 是本实验的突出优点之一, 由此得出的实验结果更可靠.

3.2. 瑞利散射信号随背压的变化关系

随着背压的增大, 瑞利散射信号增加很快. 调节探测激光束和喷嘴的相对位置, 分别测量轴向距离 $Z = 2, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 20, 30, 50$ (mm) 处不同背压下的瑞利散射信号. 图 3 是轴向距离 $Z = 5$ mm 处测得的瑞利散射信号强度随背压的关系. 根据 Hagena 公式, 采用 $S = \alpha \cdot P^\beta$ 关系式对散射信号强度和背压进行拟合. 在不同轴向距离处, 散射信号与背压拟合的幂指数 β 随着轴向距离不同而变化, 如图 4 所示. 在 $Z = 3-50$ mm 处, 散射信号与背压拟合的幂指数 β 在的 3.6—4.0 之间, 即团簇尺度 $N \propto P^{2.6-3.0}$, 这与低温下氢团簇的实验结果^[16] $\beta = 3.8$ 基本一致, 比文献[17]中二氧化碳团簇的实验

结果 $\beta = 3.23$ 和 Hagena 经验公式得出的 $\beta = 3-3.5$ 都大, 这可能与喷嘴有关.

图3 瑞利散射信号与背压的关系 (1 bar = 10^5 Pa)图4 幂指数 β 与轴向距离 Z 的关系

在实验测量的最近点 $Z = 2$ mm 处, 拟合数据得到 $\beta = 4.2$, 远大于其他位置测量到的 β ($\beta = 3.6-4.0$), 这可能是因为近距离高背压下, 二氧化碳超声喷流中形成了少量的微滴或微晶. 由于瑞利散射信号与散射体的尺度的六次方成正比, 即便少量的液滴或者微晶也会使散射信号迅速增加, 从而使拟合中的参数 β 增大. 文献[17]对二氧化碳团簇也有类似的描述.

3.3. 瑞利散射信号及团簇尺度随轴向距离的变化

调整探测激光束与喷嘴出口处的距离, 测量喷嘴中心轴线上不同距离处的瑞利散射信号, 如图 5 (a) 所示, 实验测量区域内, 随着轴向距离的增加, 散射信号减小得很快. 为了减小偶然误差, 相同条件下, 对每个距离处的瑞利散射信号进行了多次测量. 实验发现, 在相同背压下, 瑞利散射信号强度 S 随着轴向距离的平方根 \sqrt{Z} 按指数衰减,

$$S = \varepsilon \cdot \exp(-\sigma \cdot \sqrt{Z}), \quad (4)$$

$$\ln(S) = \ln(\varepsilon) - \sigma \cdot \sqrt{Z}, \quad (5)$$

即瑞利散射信号强度的对数与轴向距离的平方根 \sqrt{Z} 存在线性关系,如图 5(b) 所示.

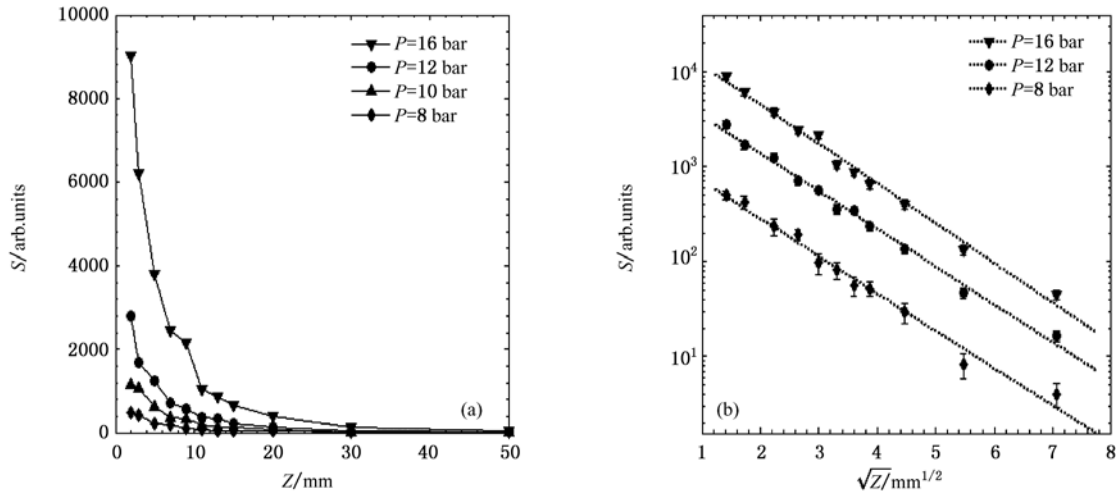


图 5 瑞利散射信号 S 的轴向分布 (a) 散射信号 S 与轴向距离 Z 的关系; (b) 散射信号 S 与 \sqrt{Z} 的关系

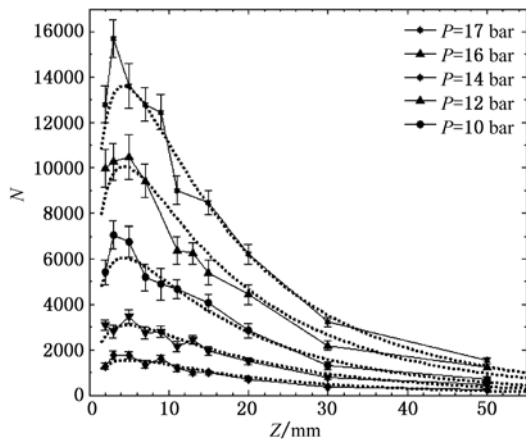


图 6 不同背压下团簇尺度的轴向分布

根据散射信号与轴向距离的关系,通过(3)式得到不同轴向距离处团簇尺度并做出其轴向分布,如图 6 示,并非距喷嘴越近团簇尺度就越大.当背压在 6—17 bar 时,最大尺度团簇位于距喷嘴轴向 4 mm 处附近.这说明一次超声喷流中,尽管团簇生成时间小于 1 ms,但团簇生长到最大仍需要一定的时间.由(3)式计算得到实验中最大团簇约为 1.6×10^4

分子/团簇,结合实验测量到团簇生长时间小于 1 ms,可以估算出团簇的最大生长率 $dN/dt \approx 10^7 \text{ s}^{-1}$. 如果认为大团簇是单体以密堆结构组成,则可以得到实验中最大团簇直径约为 5 nm,满足 $R < 0.15\lambda/\pi \approx 25 \text{ nm}$,因此本实验对团簇尺度的诊断仍属于瑞利散射法诊断的范围.

4. 结 论

本实验利用瑞利散射法测量了特定小锥喷嘴产生的二氧化碳团簇瑞利散射信号随时间的变化过程.通过散射信号与轴向距离的关系得到了团簇尺度的轴向分布,发现不同背压下,在轴向距离 4 mm 附近处团簇尺寸最大.研究了瑞利散射信号与背压的关系,得到团簇尺度 N 与背压 P 满足关系式 $N \propto P^{2.6-3.2}$.此结果对于了解团簇的形成、生长机理和相变过程,以及优化激光与团簇相互作用中打靶时间及作用点等关键问题具有重要意义.下一阶段将研究不同类型的喷嘴对团簇尺度空间分布的影响,同时将结合拉曼散射法对团簇尺度诊断及相变过程进行更细致的测量.

[1] Torchet G, de Feraudy M F, Boutin A, Fuchs AH 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 9

[2] Maillet J B, Boutin A, Buttefy S 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 329

- [3] Negishi Y, Nagata T, Tsukuda T 2002 *Chem. Phys. Lett.* **364** 127
- [4] Ingolfsson O, Wodtke A M 2002 *Chem. Phys. Lett.* **360** 415
- [5] Bonnamy A, Georges R, Benidar A, Boissoles J, Canosa A, Rowe B R 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 3612
- [6] Shao Y L, Ditmire T, Tisch J W G, Springate E, Marangos J P, Hutchinson M H R 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3343
- [7] Ditmire T, Zweiback J, Yanovsky V P, Cowan T E, Hays G, Wharton K B 1999 *Nature* **398** 489
- [8] Last I, Jortner J 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 033401
- [9] Du H C, Wang H Q, Liu Z Y, Sun S H, Li L, Ma L L, Hu B T 2010 *Chin. Phys. B* **19** 035202
- [10] Wang L, Wu Y C, Wang H B, Ge F F, Chen J B, Zheng Z J, Gu Y Q, Shi S T, Luo X B, Yang C W 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 6918 (in Chinese) [王磊, 吴玉迟, 王红斌, 刘红杰, 葛芳芳, 陈家斌, 郑志坚, 谷渝秋, 史叔廷, 罗小兵, 杨朝文 2007 物理学报 **56** 6918]
- [11] Yang M, Liu J S, Cai Y, Wang W T, Wang C, Ni G Q, Li R X, Xu Z Z 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 0176 (in Chinese) [杨明, 刘建胜, 蔡懿, 王文涛, 王成, 倪国权, 李儒新, 徐至展 2008 物理学报 **57** 0176]
- [12] Liu M, Lu J F, Han J F, Li J, Luo X B, Miu J W, Shi M G, Yang C W 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6951 (in Chinese) [刘猛, 陆建峰, 韩纪锋, 李佳, 罗小兵, 缪竞威, 师勉恭, 杨朝文 2009 物理学报 **58** 6951]
- [13] Han J F, Yang C W, Miao J W, Lu J F, Luo X B, Shi M G, 2010 *Eur. Phys. J. D* **56** 347
- [14] Zhao K H, Zhong X H 1984 *Optics* (vol. 1) (Beijing: Peking University Press) p253 (in Chinese) [赵凯华, 钟锡华 1984 光学(下册)第1版(北京:北京大学出版社)第253页]
- [15] Han J F, Yang C W, Miao J W, Lu J F, Liu M, Luo X B, Shi M G 2010 *Chin. Phys. Lett.* **27** 043601
- [16] Smith R A, Ditmire T, Tisch J W 1998 *Rev. Sci. Instrum.* **69** 3798
- [17] Ramos A, Fernandez J M, Tejeda G, Montero S 2005 *Phys. Rev. A* **72** 053204

The axial distribution of carbon dioxide cluster in supersonic gas jet by Rayleigh scattering^{*}

Fu Peng-Tao Han Ji-Feng Mou Yan-Hong Han Dan Yang Chao-Wen[†]

(College of Physics Science and Technology, Sichuan University, Key laboratory of Radiation Physics and Technology (Sichuan University), Ministry of Education, Chengdu 610064, China)

(Received 20 July 2010; revised manuscript received 9 November 2010)

Abstract

The axial distribution of carbon dioxide clusters in supersonic gas jet was studied by Rayleigh Scattering method. It is found that the logarithm of scattering signal $\ln(S)$ decreases linearly with the square root of Z and the position of 4 mm rather than the position nearest the nozzle has the maximum average cluster size. The scattering signal intensity exhibits a power scaling on the backing pressure ranging from 6 to 17 bar, and the power varies from 3.6 to 4.2. The axial cluster size was estimated and the maximum size was found to be 16 000 molecules/cluster.

Keywords: carbon dioxide cluster, axial distribution, cluster size, Rayleigh scattering

PACS: 36.40.-c, 52.50.Jm, 47.40.Ki

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10535030, 10975104).

[†] Corresponding author; E-mail: ycw@scu.edu.cn