

利用 Townsend 放电测定 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 亚稳态分子的扩散系数和猝灭速率常数

胡孝勇 伊藤晴雄 生田信皓
哈尔滨工业大学 日本千叶工业大学 日本德岛大学
1988年10月25日收到

在纯 N_2 气体中,利用 Townsend 放电方法,对 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 亚稳态分子的扩散系数 D_m 和猝灭速率常数 K_q 的测定进行了研究. 分别得到: $D_m = 128 \text{ cm}^2/\text{s}$, $K_q = 8.1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$.

一、引 言

亚稳态粒子,对于不同气体中 Townsend 放电自持电流的建立及其发展为高电流水平的放电,起着重要的作用. 特别是作为 N_2 分子的第一电子激发能级的 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 亚稳态,由于它具有长的寿命和活泼的性质,所以在含有 N_2 的放电过程中起着重要的作用. 因此,对这一亚稳态引起了人们很大的关注. 亚稳态粒子的实际寿命,通常是利用组成气体引起的猝灭速率常数和它们在气体中的扩散系数来确定的. 在 N_2 的放电研究中,当 p_0d (p_0 是换算为 0°C 的气体压力, d 是电极间距) $< 0.7 \text{ Torr}\cdot\text{cm}$, 电场

$$E/p > 400 \text{ V}/\text{cm}\cdot\text{Torr},$$

即在 Paschen 曲线中 $p_0d_{(\min)}$ 的左侧及强电场的情况下,观察到电离电流的渐增现象,这一现象与 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 亚稳态相关^[1]. Molnar 曾讨论了在 Ar 中由亚稳态原子产生的二次电子电流的过渡特性^[2,3]. 本文,在 N_2 气体中研究了紫外光切断后的过渡电流特性,找出了 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 亚稳态分子与二次电子电流的关系,确定了 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 亚稳态分子的扩散系数和猝灭速率常数.

二、实验装置

放电装置和测量系统如图 1 所示. 在直径为 300 mm,长度为 500 mm 的圆筒形不锈钢放电室中,放置一对黄铜制表面镀金的平行平板 (Rogowski 型) 电极. 电极的有效直径为 80 mm,最大直径为 100 mm. 为了能使紫外光照射到阴极表面上,在阳极上钻了 7 个直径为 0.5 mm 的孔. 电极上施加的电压由直流高压稳定电源 (Fluke 公司制, 415B 型) 供给. 采用重 H 放电管 (浜松フォトニクス公司制, L1626

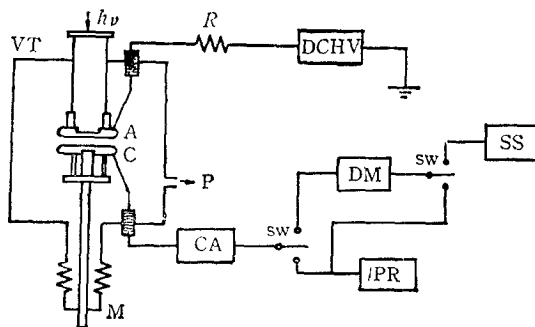


图 1 放电装置和测量系统示意图

VT 为放电室; A 为阳极; C 为阴极; $h\nu$ 为紫外光;
R 为串联电阻; DCHV 为直流高压电源; SS 为同步示
波器; sw 为开关; DM 为数字存储器; PR 为描笔式
记录仪; CA 为电流放大器; M 为螺旋测微机构; P
为真空泵

型,辐射波长为 200—400 nm) 作为紫外光源,将其放置于放电室的上部.紫外光通过石英窗、凸透镜以及阳极上的孔照射到阴极表面上.放电室采用涡轮分子泵抽真空,可达到 10^{-7} Torr 以上的真空度.利用 $\phi 3\text{mm}$ 的不锈钢管将气体从钢瓶导入到放电室中.为了去掉杂质,在管道中间部分设置一冷阱(约 -70°C).

在放电电流的测量中,由于电流很小,先经快速电流放大器 (Keithley 公司制, 427 型) 放大,并与记录仪相组合进行测量.对于过渡电流的测量,则是将经快速电流放大器放大的信号输入到数字存储器(岩崎通信公司制, DM-901 型) 记忆,用示波器观察波形,并用 X-Y 记录仪记录结果.

三、紫外光切断后的过渡电流特性

在 N_2 中,当 $p_0 d < 0.7\text{Torr}\cdot\text{cm}$ 时,用紫外光照射阴极表面的同时,在电极间施加大于 $400\text{V}/\text{cm}\cdot\text{Torr}$ 的电场.这时,电离电流在数分钟乃至数十分钟的时间内一直增加,从

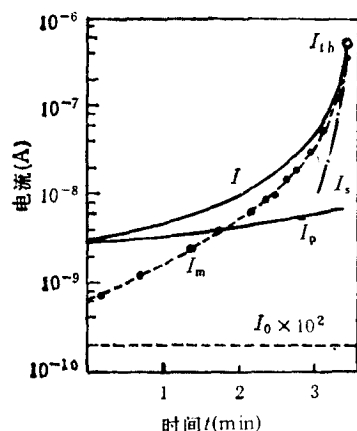


图 2 电离电流的增大特性 $d = 1.1\text{ cm}$;
 $p_0 = 0.5\text{ Torr}$; $E/p_0 = 600\text{ V}/\text{cm}\cdot\text{Torr}$

非自持放电状态进入到自持放电状态.然后再继续增加,直至饱和,这就是所谓的电离电流的渐增现象,这种电流的增大特性如图 2 所示.图 2 中曲线右端的点 I_{th} 表示自持放电的开始.在电离电流渐增(非自持)的状态下,切断光电子发射源的紫外光,就得到图 3 所示的过渡电流波形.首先,它呈阶跃式减小(波形显现出的少许倾斜,是由于快速电流放大器具有一定的上升时间造成的,其值在 10^{-9} A 档时约为 0.3 ms),此段电流以 I_p 表示.紧接着是以较长的时间常数 τ_m 衰减的电流部分 $i_m(t)$. $i_m(t)$ 的初始值以 I_m 表示时,紫外光照射时的电离电流 I 就等于 I_p 和 I_m 之和.在高电场强度下,记录随时间渐增的电离电流,并以适当的时间间隔测量过渡电流.如图 2 所示, I_p 变化不大,但 I_m 随时间却大幅度地增大.随着 I_m 的增大,总电离电流中 I_m 所占的比例不断增加.然而,放电的自持则又是因另外的电流成分 I_s 的出现而达到的^[1]. I_m 的过渡电流 $i_m(t)$,通常以数毫秒到数十毫秒的时间常数衰减.当将衰减波形用半对数坐标表示时,则如图 4 所示.图 4 中各曲线分别是在不同电流水平下得到的.由该图还可以看出,为了修正上述快速电流放大器所具有的上升时间带来的影响, $i_m(t)$ 初始值 I_m ,是将衰减直线延长与纵轴相交,以交点的电流值确定.可以由表示 $i_m(t)$ 衰减的直线的斜率求得衰减时间常数 τ_m .紫外光照射时的总电离电流 I 为

$$I = I_p + I_m, \quad (1)$$

I_p 是以紫外光照射阴极产生的光电子为源,包含由光子、离子产生的较快的二次电离作用 (γ_p, γ_i 作用) 的电离倍增电流,可表示为 $I_p = I_0 A$,

式中 $A = A_0/(1 - A_0 \gamma_i f_s)$, A_0 为不含有二次电离作用的一次电离 (α 作用) 的倍增系数; γ_i 是由光子和正离子作用在阴极产生的二次电离系数,即 $\gamma_p + \gamma_i$; f_s 表示阴极(向气体)的电子有效发射率($=1$ -逆散射率).

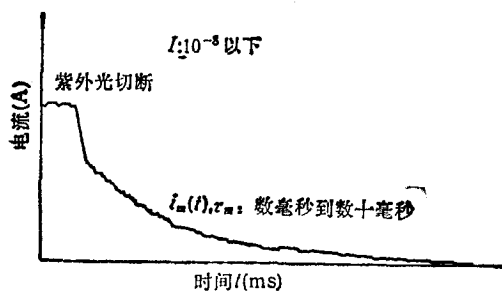


图3 由数字存储器输出得到的紫外光切断后的过渡电流波形

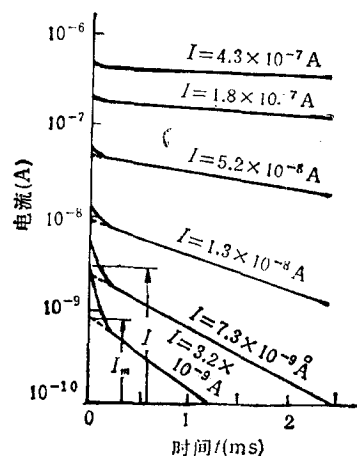


图4 过渡电流的半对数图形 其它参数与图2图注同

由图2可看出, I_p 几乎为一定值, 从测量电离电流开始不随时间大幅度变化, 因此可以认为气体空间的一次电离系数和阴极表面的二次电离系数 γ_i, γ_p 等变化不大。

$i_m(t)$ 是以在电极间的气体空间生成的亚稳态分子于阴极产生的二次电子为源, 而形成的电离电流。在时间 $t = 0$ 时, 用 $P_k(t)$ 表示由阴极发射的一个电子在气体空间产生的亚稳态分子, 由于扩散到达阴极的速率。紫外光开始照射时的过渡电流 $i_m(t)$ 由下式给出^[2]:

$$i_m(t) = A\gamma_m f_m \int_0^t P_k(t-t') [I_p(t') + i_m(t')] / A_0 dt' \quad (3)$$

这里 γ_m 为亚稳态分子在阴极产生的二次电离系数; f_m 为有效发射率 ($=1$ -逆散射率)。由于光子、离子的二次电离作用比 γ_m 作用快得多, 故可近似用 A 取代 A_0 。同时, $I_p(t') = I_p \approx$ 定值, 这样 (3) 式变为 $i_m(t) = i'_m \int_0^t P_k(t-t') [I_p + i_m(t')] dt'$,

$$i'_m = \gamma'_m f_m \quad (4)$$

式中 $\gamma'_m = \gamma_m f_m$ 。为了求得 $P_k(t)$, 下面考虑亚稳态分子密度 ρ 的一次连续方程式:

$$\partial \rho / \partial t = D_m \partial^2 \rho / \partial x^2 - G \rho, \quad (5)$$

式中 D_m 为亚稳态分子的扩散系数 ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); G 为亚稳态分子由其它分子引起的碰撞去激发几率 (s^{-1})。假设初始条件为 $\rho = a_m \exp \alpha_i (x - x_0)$ (式中 a_m 为激发系数; α_i 为电离系数; x_0 为开始电离的电极间距), 边界条件为: 在阴极 ($x = 0$) 和阳极 ($x = d$) 处, $\rho = 0$ 。求解上述方程, 得到

$$P_k(t) = D_m (\partial \rho / \partial x)_{x=0} = D_m \sum_n (n\pi/d) a_n \exp \{ -[(n\pi/d)^2 D_m + G] t \}. \quad (6)$$

可以近似认为 $n = 1, 2$ 。实际上由过渡电流 $i_m(t)$ 的波形不难看出, 只有 $n = 1$ 的项能够再现。故作如下假定: $P_k(s) = \mathcal{L}[P_k(t)] = A'_m / (\tau_1 s + 1)$ 。

这里 A'_m 表示一个电子在 N_2 中产生的并能返回到阴极的亚稳态分子数。此外, 亚稳态分子返回到阴极的时间常数 τ_1 (即实际寿命) 等于当 $n = 1$ 时 (6) 式等号右端方括号中的值之倒数, 即

$$1/\tau_1 = (\pi/d)^2 D_m + K N_0 P_0. \quad (8)$$

这里 $K N_0 P_0 = G$ 。 K 为碰撞猝灭速率常数 ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$); N_0 为 0°C 时 1 Torr 压力下的气

体分子密度 (cm^{-3})。利用(7)式得到

$$I_m(s) = \mathcal{L}[i_m(t)] = A'_m \gamma'_m [I_p(s) + I_m(s)] / (\tau_1 s + 1). \quad (9)$$

整理后得

$$I_m(s) = [(A'_m \gamma'_m) / (\tau_1 s + 1 - A'_m \gamma'_m)] I_p(s) = [a_m / (\tau_m s + 1)] I_p(s), \quad (10)$$

$$a_m = (A'_m \gamma'_m) / (1 - A'_m \gamma'_m) = I_m / I_p, \quad (11)$$

$$\tau_m = \tau_1 / (1 - A'_m \gamma'_m) = \tau_1 / (1 - I_m / I_p). \quad (12)$$

并可求得

$$i_m(t) = a_m I_p \exp(-t/\tau_m). \quad (13)$$

四、结果与讨论

基于上述分析,可以通过实验测得过渡电流波形,求得 τ_m , 并由(12)式求出 τ_1 。将(8)式两端同乘以 p_0 , 变为 $p_0/\tau_1 = (\pi/d)^2 D_{m(1)} + K N_0 p_0^2$ 。 (14)

由于扩散系数与气体密度成反比,一般 D_m 与 p_0 的乘积为一定值, $D_m p_0 = D_{m(1)}$, $D_{m(1)}$ 为 1 Torr 压强下的扩散系数。当以 p_0^2 为横轴, p_0/τ_1 为纵轴作图时得一直线。可由它的斜率 a 及纵轴截距 b 分别求得猝灭速率常数和扩散系数

$$K = a/N_0, \quad (15)$$

$$D_{m(1)} = b/(\pi/d)^2. \quad (16)$$

首先,对 Ar 进行了实验研究。在 $d = 1 \text{ cm}$ 和 $I = 1 \times 10^{-9} \text{ A}$ 条件下,观测了过渡电流。分别求得: Ar 亚稳态原子的 $K_{Ar} = 8.04 \times 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{s}$, $D_{m(1)} = 49.2 \text{ cm}^2/\text{s}$ 。它们接近于 Molnar 的 $K_{Ar} = 2.24 \times 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{s}$ 和 $D_{m(1)} = 45 \pm 4 \text{ cm}^2/\text{s}$ 的结果。

对于 N_2 的研究,我们使用了纯度为 99.999% 的高纯 N_2 。在各种条件下测试了过渡特性,得到 $p_0/\tau_1 - p_0^2$ 曲线,如图 5 所示。并分别求得 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 分子的 $K_{N_2} = 8.1 \times 10^{-19}$

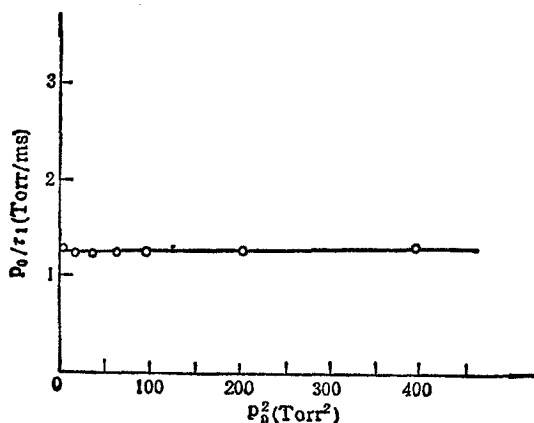


图 5 N_2 气中的 $p_0/\tau_1 - p_0^2$ 特性曲线

cm^3/s 及 $D_{m(1)} = 128 \text{ cm}^2/\text{s}$ 。由图 5 可发现, $p_0/\tau_1 - p_0^2$ 曲线具有非常小的斜率。在测量过程中,有时还呈现出稍微为负的斜率,这表明 K_{N_2} 具有很小的值,接近于 Noxon 的结果^[4]。所得 D_m 值接近于 Hays 报告的结果

$$D_m = 130 \text{ cm}^2/\text{s}^{[5]}.$$

上述测量结果,由于使用高纯气体,采用高真空分子泵和干冰冷阱有效地除去杂质,因此避免了杂质引起的误差。其次,考虑到测量中放电电流很小,易受外界信号影响,实验中除采取必要的抗

干扰措施外,还对输入到数字存储器中的过渡波形,利用示波器进行观察,按着波形的状况加以筛选,只保留那些不含有干扰影响的波形。此外,实验中在相同的条件下,对各量进行了多次反复的测量。虽然各次测量结果稍有差异,但都接近于平均值,这就避免了因偶然性而引起的误差。上述测量结果的可靠性可由对 Ar 的测量结果证实。然而对于 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 分子的测量研究,由于目前已发表的许多测量结果之间尚有较大差别,例如:

D_m 为 $130-174 \text{ cm}^2/\text{s}$, K_{N_2} 为 $10^{-17}-10^{-19} \text{ cm}^3/\text{s}^{[6]}$ 。显见, 我们的测量结果属于低值。造成各报告值之间差别的原因, 有待于今后深入的研究。

最后, 尚需说明的是, 实验中紫外光是穿过放电空间照射到阴极表面上。我们使用的紫外光源的光子能量在 $3.1-6.2 \text{ eV}$ 之间, 这一能量的光子虽不能引起 N_2 分子的直接电离, 但由于其中某些光子的能量已达到 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 分子的激发能量 (6.17 eV), 所以在紫外光照射过程中, 完全可能存在着由紫外光直接激发产生的 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 分子。这可能会对放电过程带来某些影响, 但对于 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 分子的 D_m 和 K_q 的测量, 认为没有影响。在我们的实验条件下, 当紫外光切断时, 气体空间可能存在着两部分 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 分子, 它们分别是由光电子和紫外光子激发产生的。比起紫外光不照射气体空间的场合, 相当于使 (12) 式中的 A'_m 增大, 同时使 I_m 和 I 相应增大。但这时, 由于我们要测量研究的是 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 亚稳态分子的特性, 而实验中得到的 I_m 和过渡电流特性又是由这些亚稳态分子产生的, 所以测量的结果应与紫外光不穿过气体空间时的结果一致, 只不过电流水平稍高一些而已。如图 4 所示, 测量可以在较宽的电流范围内不同电流水平下进行, 因此, 电流水平的稍微提高不会对测量产生影响。

- [1] 伊藤, 生田, 電学論. A, 3 (1984), 139.
- [2] J. P. Molnar, *Phys. Rev.*, 5(1951), 933.
- [3] J. P. Molnar, *Phys. Rev.*, 5(1951), 940.
- [4] J. F. Noxon, *J. Chem. Phys.*, 36, (1962), 926.
- [5] G. N. Hays *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 14 (1972), 352.
- [6] H. Itoh, Hu Xiao Yong, T. Endoh and N. Ikuta, ICPIG XVIII Contributed Papers, Swansea, (1987), p.36.

DETERMINATION OF DIFFUSION COEFFICIENT AND QUENCHING RATE COEFFICIENT OF METASTABLE N_2 MOLECULES $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ USING TOWNSEND DISCHARGING

HU XIAO-YONG

Harbin Institute of Technology

H. ITOH

Chiba Institute of Technology, Japan

N. IKUTA

Tokushima University, Japan

(Received 25 October 1988)

ABSTRACT

The diffusion coefficient D_m and quenching rate coefficient K_q of metastable nitrogen molecule $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ in pure N_2 has been determined using Townsend discharging. The values of D_m of $128 \text{ cm}^2/\text{s}$ and K_{N_2} of $8.1 \times 10^{-19} \text{ cm}^3/\text{s}$ were obtained respectively.