

# 离子分子束源的浓度调制光谱研究

孙殿平, 朱 轶, 杨晓华, 应许屏, 刘煜炎, 陈扬骏\*

华东师范大学物理系, 光谱学与波谱学教育部重点实验室, 上海 200062

**摘要** 建立了一套交流放电产生离子分子束源的装置, 以  $N_2$  为例, 束流中  $N_2^+$  的发射谱强度远大于  $N_2$  的发射谱强度,  $N_2^+(B)/N_2(C)$  高达 6:1。根据其发射谱, 对交流放电过程和浓度调制光谱进行了测量研究, 并计算了离子分子激发态振动温度和转动温度, 分别为 3 310 和 282 K。

**主题词** 交流辉光放电; 氮分子; 浓度调制; 发射光谱; 转动温度; 振动温度

**中图分类号:** O536; O433 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)09-1594-04

## 引言

离子分子光谱的研究在低温等离子体材料制备、高分子材料表面改性、电弧加热等离子体射流的特性研究及大气回流的研究中具有重要应用价值<sup>[1]</sup>。离子分子光谱参数的测量, 可以作为等离子体无接触诊断的一种方法, 与探针测量手段相互补充, 它能提供其粒种组成、热力学温度和粒子能量分布等状态参数, 也可以得到其中的碰撞、传能、电离、解离和输运等微观物理过程的信息, 还可以获得物种转化与生成、基元吸附与相变等物理化学过程的基本规律。离子分子通常由放电生成, 但其有效寿命短, 化学活性强, 生成浓度低, 其光谱信号常被大量中性分子的光谱信号所掩盖<sup>[2-7]</sup>, 它的光谱测量较为困难。因此, 发展高灵敏探测技术和高离子分子生成率的实验方法非常重要。本文采用交流放电产生的瞬态离子分子束源, 结构简单,  $N_2^+(B)/N_2(C)$  比率高, 且采用浓度调制光谱测量技术, 使检测灵敏度大大提高, 便于检测离子分子的发射光谱; 此外, 本文对放电过程与离子束成分的关系进行了研究。

## 1 实验装置

图 1 为本文设计的放电和浓度调制光谱测量装置的方框图。样品气体(实验中采用纯氮气)通过玻璃管的小孔, 喷射到不锈钢真空腔内, 放电电极紧贴小孔(见图 2)。采用交流放电方法, 由信号发生器产生 20 kHz 正弦交流电, 经功率放大器放大后接升压变压器(1:60), 升压后接到放电电极上。真空腔体接 JK-100 型扩散泵真空机组, 抽速为 90 L·

$s^{-1}$ 。腔内极限真空可达  $1.1 \times 10^{-4}$  Pa, 工作时背景真空  $< 0.1$  Pa。图 2 给出喷口和电极的详细结构, 其中玻璃毛细管内径为 1.5 mm, 毛细管前端有一直径  $\leq 0.3$  mm 的小孔作为束流的喷口, 筒状电极密封在玻璃管前端; 毛细管另一端(通过微调阀)与纯氮气相连, 通过微调阀控制氮气压。毛细管内气压为 200 Pa 左右。不锈钢真空腔体接地作为另一个电极, 腔体设有荧光观察窗口和激光入射布儒斯特窗口。

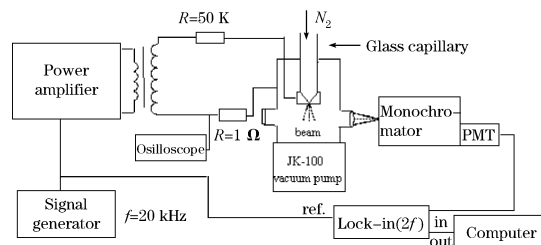


Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

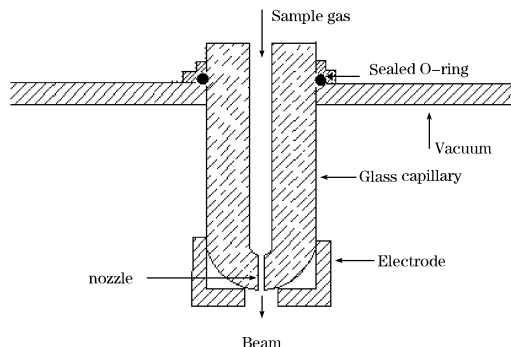


Fig. 2 Schematic diagram of the AC glow discharge tube

收稿日期: 2005-06-06, 修订日期: 2005-09-16

基金项目: 国家自然科学基金(10204007, 10434060)和上海市科委基础重大课题(04DZ14009)资助项目

作者简介: 孙殿平, 1963年生, 华东师范大学物理系副教授 \* 通讯联系人

从玻璃毛细管小孔喷射出的样品气体, 经电极放电后, 产生的荧光可以通过与束流喷嘴垂直的荧光观察窗口来观测。荧光经透镜聚焦到光栅单色仪入口, 再经单色仪分光后, 由光电倍增管(PMT)探测, 探测信号经锁相放大器检测后送入计算机处理。由于生成的瞬态分子和离子的浓度变化频率为放电频率的二倍, 因而利用锁相放大器检测时, 采用放电频率的 2 倍作为参考信号, 即  $2f(40 \text{ kHz})$  检测, 这种方法称为浓度调制光谱。浓度调制光谱测量技术是对被测分子自身特性的一种调制, 属于内调制光谱技术, 可以在很大程度上抑制来自杂散光的干扰, 这种技术适用于寿命很短的离子分子光谱的探测, 检测灵敏度高, 且无本底噪声<sup>[8]</sup>。

## 2 实验结果与讨论

音频交流放电类似于直流辉光放电, 起辉后的放电电压大约 3 000 V 左右, 放电电流峰值为 100 mA, 可以通过放电回路中 1  $\Omega$  电阻上的压降来监测。实验中发现放电分为两个区域, 一个是喷嘴前玻璃毛细管中放电, 是通过筒状电极和腔体上端盖(见图 2)之间放电, 类似于介质阻挡放电, 颜色为紫色, 其光谱如图 3 所示, 每个峰代表一个振转谱带; 另一个是经过喷嘴后所产生的喷束放电, 即经过筒状电极后在腔体中所形成较亮的喷束放电, 颜色为桔黄色, 其荧光光谱如图 5 所示。这两部分的光谱结构有很大的区别, 表明它们的放电过程和产物组份有所不同。

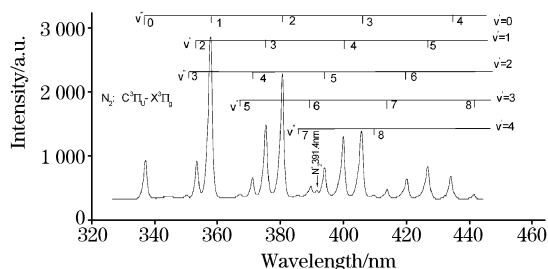


Fig. 3 Emission spectrum of discharge production of  $N_2$  in glass capillary

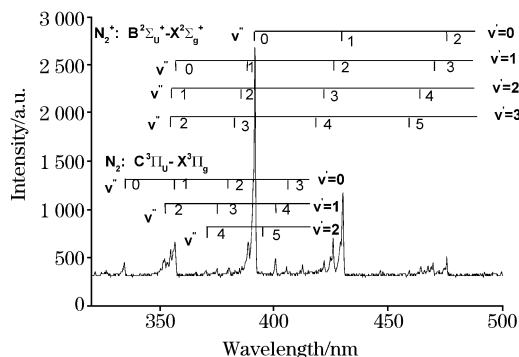


Fig. 4 Emission spectrum of discharge production of  $N_2$  in beam

从图 3 的光谱分析可知, 采用纯氮气作样品放电时, 毛

细管中放电光谱主要来自  $N_2$  分子的第二正带系跃迁, 即  $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$  跃迁的振动带, 而离子分子  $N_2^+$  的  $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$  跃迁的振动带非常微弱, 只观察到较弱的在 391.44 nm 附近的(0, 0)振动带。这是因为毛细管中气压为  $P=200 \text{ Pa}$ , 其分子自由程为:  $2.5 \times 10^{-3} \text{ cm}$ , 碰撞概率非常高, 所生成的  $N_2^+$  很容易碰撞复合, 因此其离子分子光谱信号较弱。

在局部热平衡(local thermal equilibrium, LTE)条件下,  $N_2$  激发态的各振动能级的粒子数密度, 遵循玻尔兹曼(Boltzmann)分布规律<sup>[9]</sup>, 即

$$\ln\left(\sum_v \lambda^4 I_{v,v'}\right) = C - G(v') \frac{hc}{kT_{\text{vib}}} \quad (1)$$

其中  $\lambda$  是对应跃迁的波长,  $I_{v,v'}$  为  $(v', v'')$  带跃迁强度(实验中取带头的强度),  $C$  是常数,  $G(v') = \omega_e\left(v' + \frac{1}{2}\right) - \omega_e x_e\left(v' + \frac{1}{2}\right)^2$  是能级  $v'$  的振动能量,  $T_{\text{vib}}$  是振动温度。

利用图 3 测到的光谱实验数据作  $\ln\left(\sum_v \lambda^4 I_{v,v'}\right)$  与  $G(v')$  的关系图, 二者呈线性关系, 所得线性相关系数为  $b = -0.99$ , 如图 4 所示, 证明局部热平衡条件基本上是可以满足的。用最小二乘法直线拟合, 可以得到  $N_2$  激发态的振动温度为  $(4\ 200 \pm 50)\text{K}$ 。

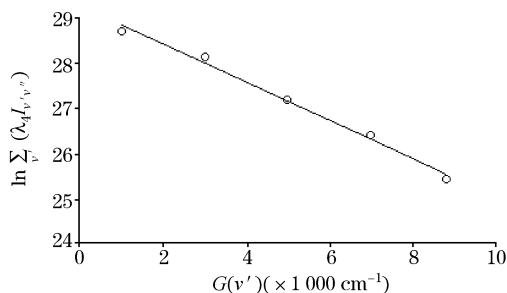
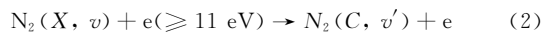


Fig. 5 Boltzmann plot of  $\ln\left(\sum_v \lambda^4 I_{v,v'}\right)$  and vibrational energy  $G(v')$  of  $N_2 C^3\Pi_u$  in glass capillary( $\circ$ : Experiment data; —Fitting plot)

通过分子激发态有关数据<sup>[10, 11]</sup>的研究, 它的  $C^3\Pi_u$  电子态( $T_e = 89\ 136.08 \text{ cm}^{-1}$ )的  $v' = 4$  的振动能级是一个预解离能级, 难于观测到, 而其他( $C, v'$ )态的产生过程可以简单的表示为



$$\text{速率常数 } k = 1.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \quad (4)$$

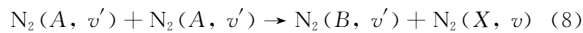
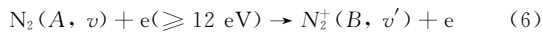
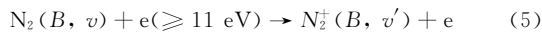
因此, 在玻璃毛细管内的放电中, ( $C, v'$ )态的产生主要来自是电子碰撞激发的结果<sup>[11]</sup>。

由图 5 发射光谱分析可知, 喷嘴束流的荧光来自较强的  $N_2^+$  离子分子的第一负带系  $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$  跃迁的振动

带和较弱的  $N_2 C^3\Pi_u - X^3\Pi_g$  第二正带系跃迁的振动带。根据文献[10, 11], 可以将谱带的带头强度近似正比于该态的粒子数, 利用  $\sum \lambda^4 I_{\nu, \nu'}$  的数值, 再结合它们的 Frank-conden 因子和跃迁偶极矩的数据, 可以得到离子  $N_2^+$  分子  $B^2\Sigma_u^+$  态和中性分子  $C^3\Pi_u$  态上的粒子数比值  $N_2^+(B)/N_2(C)$  约为 6:1。

由(1)式计算经喷嘴喷出的束流中  $N_2^+$  的  $B^2\Sigma_u^+$  和  $N_2$  的  $C^3\Pi_u$  激发态振动温度分别为  $(3\ 310 \pm 50)$ K 和  $(3\ 330 \pm 60)$ K, 其值明显小于玻璃毛细管中  $N_2$  激发态的振动温度  $(4\ 200\ K)$ , 这说明束流经毛细管小孔喷嘴喷射后的绝热膨胀使振动温度有所降低。

由  $N_2^+$  分子离子的光谱数据可知,  $B^2\Sigma_u^+$  电子态的能量为  $T_e = 25\ 461.5\ cm^{-1}$ , 从  $N_2$  中性分子的基态到  $N_2^+$  的  $B^2\Sigma_u^+$  的电离电位为  $18.75\ eV$ [10]。因此, 可以考虑  $N_2^+(B, \nu)$  态产生过程主要来源于中性  $N_2$  分子的激发态[11]



由图 3 光谱分析知, 毛细管中产生的大量中性分子  $N_2(C, \nu)$  态经过辐射后产生长寿命的  $N_2(B, \nu)$  ( $\tau_B = 10^{-3}\ s$ ) 和亚稳态  $N_2(A, \nu)$ , 经过束流膨胀后, 压强(工作时腔体背景真空为  $< 0.1\ Pa$ ) 远小于毛细管中的压强, 电子自由程增大, 使电子累积能量也增大了, 所以在束流放电电场中与电子碰撞时产生大量  $N_2^+(B, \nu)$  态, 故(5), (6)为主要过程。由于束流绝热膨胀后碰撞几率小, 故(7), (8)的过程不是主要的。

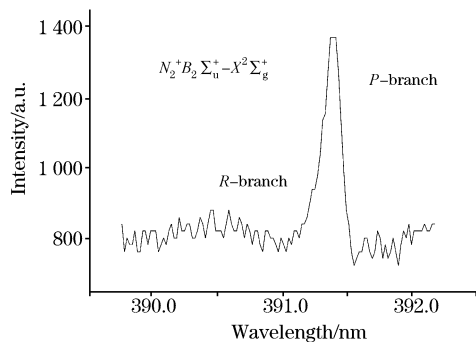


Fig. 6 Emission spectroscopy of  $N_2^+ B^2 \Sigma_u^+ - X^2 \Sigma_g^+$  (0, 0) in glass capillary

实验中通过较高分辨率的谱带可以计算离子分子的转动温度。图 6 和图 7 分别为毛细管中  $N_2^+$  和喷嘴束流中分子离子  $B^2 \Sigma_u^+ - X^2 \Sigma_g^+$  电子跃迁(0, 0) 振转谱带的结构图, 该谱带

无 Q 支, 只有 R 支和 P 支, 并且由于  $B^2 \Sigma_u^+$  的转动常数  $B_v = 2.072\ cm^{-1}$ , 大于  $X^2 \Sigma_g^+$  的转动常数  $B_v = 1.922\ cm^{-1}$ , 即  $B_v - B_v' > 0$  导致谱带向短波方向发散, 带头在长波方向的 P 支中形成。根据文献[10]知: 在转动谱线未能分辨的谱带中, 可以测定 P, R 支最大值的间距, 并根据下列公式计算转动温度

$$\Delta_{\nu PR} = \sqrt{8BkT/hc} = 2.358\ 3\sqrt{BT}$$

其中 B 为转动常数, 单位为  $cm^{-1}$ , T 为转动温度, 单位为 K。

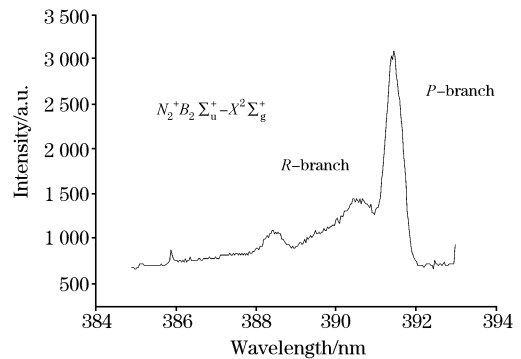


Fig. 7 Emission spectroscopy of  $N_2^+ B^2 \Sigma_u^+ - X^2 \Sigma_g^+$  (0, 0) in beam

根据以上公式, 由图 6 和图 7 数据, 计算可得毛细管中  $N_2^+$  的转动温度为  $T = 322\ K$ , 束流中  $N_2^+$  的转动温度为  $T = 282\ K$ 。毛细管中  $N_2^+$  的转动温度近似为常温, 这是由于电子质量轻, 在碰撞中对分子的转动改变较小。束流中  $N_2^+$  的转动温度稍低于在毛细管中的温度, 是因为  $N_2(B, \nu)$  和亚稳态  $N_2(A, \nu)$  在经过喷嘴时, 经过束流绝热膨胀使温度略有降温。进一步证实了  $N_2^+(B, \nu)$  态的产生主要过程为(5), (6)式。

通过以上分析, 该装置的放电产物属于低温等离子体, 且离子分子荧光远强于中性分子, 可作为简单的离子分子光谱源, 用于离子分子光谱以及等离子体参数的测量和研究。

### 3 总 结

本文所设计的放电装置放电分为两个过程: 一是玻璃毛细管中放电, 二是束流中放电。所产生的  $N_2^+(B)$  密度相对  $N_2(C)$  的密度较大, 其比例达 6:1, 并通过浓度调制的方法测量了放电所产生的发射光谱, 经过光谱的分析计算了振动温度和转动温度, 并对放电过程进行了分析。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] REN Zhao-xing, DING Zhen-feng(任兆香, 丁振峰). Nature Magazine(自然杂志), 1996, 18: 201.
- [ 2 ] Surmeian A, Diplasu C, Collins C B, et al. J. Phys. D: Appl. Phys., 1997, 30: 1341.
- [ 3 ] LIU Zheng-ping, WANG Pei-nan, YANG Wei-dong, et al(刘征平, 王培南, 杨伟东, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21: 637.
- [ 4 ] WANG Pei-yuan, SHEN Hong, QIN Zong-yi, et al(王培元, 沈宏, 秦宗益, 等). Vacuum Science and Technology(真空科学与技术), 2003, 23: 47.
- [ 5 ] ZHANG Shu-dong, LUO Xiao-lin, KAN Rui-feng, et al(张树东, 罗晓林, 阚瑞峰, 等). Nuclear Physics Reviw(原子核物理评论), 2002, 19: 110.
- [ 6 ] Nemes L, Mohai M, Donko E, et al. Spectrochemica, Part A, 2000, 56: 761.
- [ 7 ] Pu Yi-Kang, Guo Zhi-Gang. Pure Appl. Chem., 2002, 74: 459.
- [ 8 ] Gudeman C S, Saykally R J. Ann. Rev. Phys. Chem., 1984, 35: 387.
- [ 9 ] Harilal S S, Issac R C. J. Phys; D: Appl. Phys., 1997, 30: 1703.
- [10] Herzberg Gerhard. Molecular Spectra and Molecular Structure I: Spectra of Diatomic Molecules. New York; D. Van Nostrand INC Company, 1950. 285.
- [11] Benedictis S D, Dilecce G. Chem. Phys., 1995, 192: 149.

## Study on Concentration Modulation Spectra of the Molecular Ion Beam by AC Glow Discharge

SUN Dian-ping, ZHU Yi, YANG Xiao-hua, YING Xu-ping, LIU Yu-yan, CHEN Yang-qin\*

Key Laboratory of Optical and Magnetic Resonance Spectroscopy, Ministry of Education, and Department of Physics, East China Normal University, Shanghai 200062, China

**Abstract** An experimental apparatus using an AC discharge was developed for producing molecular ion beam. The emission spectral intensity of  $N_2^+$  is stronger than that of  $N_2$ , and a very high ratio of  $N_2^+(B)/N_2(C)$  up to 6 : 1, was achieved in  $N_2$  discharge. The effects and processes of  $N_2$  discharge, and the concentration modulation spectra were studied. The vibrational temperature and rotational temperature of  $N_2^+$  molecular ions beam were calculated to be 3 310 and 282 K respectively from the emission spectra.

**Keywords** Glow discharge; Nitrogen; Concentration modulation; Emission spectroscopy; Vibrational temperature; Rotational temperature

(Received Jun. 6, 2005; accepted Sep. 16, 2005)

\* Corresponding author