

关于等离子体诊断

D.M. Benenson H.S. Kwok

1. 引言

等离子体在一宽广的条件范围内工作。压力接近真空到几十巴；电流从几安到约10万安；流速从零到几千米/秒（流动可以呈现层流或湍流特性，可以强加速（象在收缩-扩张喷管中）或强减速（通过激波时））。由于这些多变的情况，温度可以是零点几电子伏到10电子伏量级，粒子密度和等离子体成分也在相应范围改变。非平衡效应在用作开关和加工方面都可起重要作用。对某一个领域（如开关）中给定的宽广应用范围，使用几种诊断方法是重要的。这样可以用互相独立的方法验证结果，同时也可以扩大观察范围。本文简略评述了四种方法：光谱法，激光诱发荧光法，干涉法和激光测速法。前三种方法是针对温度的（因而也是针对粒子密度的），而激光测速法是研究流场的。

II. 光谱法

经典光谱学继续提供确定温度（和粒子密度）的有效方法（如通过观察谱线和连续谱辐射）。谱线发射系数（沿谱线轮廓积分）可表示为

$$\epsilon_L = \epsilon_{mn} = \left(\frac{hc}{4\pi\lambda_{mn}} \right) N_m A_{mn} \quad (1)$$

式中， A_{mn} 是在上能级 m 和下能级 n 之间的跃迁几率， c 是光速， h 是Planck常数， N_m 是 m 能级的粒子密度， λ_{mn} 是跃迁波长。假定存在局部热平衡（LTE）^[1]，并利用Boltzmann因子，则方程（1）变为

$$\epsilon_L = \epsilon_{mn} = \frac{1}{4\pi} \frac{hc}{\lambda_{mn}} A_{mn} \frac{N_a g_m}{Z_a} \exp(-E_m/kT) \quad (2)$$

式中， E_m 是能级 m 的能量， g_m 是能级 m 的统计权重， k 是Boltzmann常数， N_a 是中性原子密度， T 是温度， Z_a 是中性粒子的配分函数。连续谱发射系数表示为

$$\epsilon_c = \epsilon_{ff} + \epsilon_{fb} \quad (3)$$

式中， ϵ_{fb} 是自由-束缚（复合）辐射的发射系数， ϵ_{ff} 是自由-自由（韧致辐射）发射系数。在[2]中提出的几个表达式之一是Kramers-Unsold关系式

$$\epsilon_c = 5.44 \times 10^{-46} N_e N_i T^{-1/2} Z_{eff}^2 \bar{G} \quad (4)$$

式中 \bar{G} 是平均Gaunt因子， N_e 是电子数密度， N_i 是离子数密度， Z_{eff} 是有效核电荷。

根据局部热平衡假定，粒子密度为两个热力学变量（比如说温度和压力）的函数。（电子密度可通过测量谱线加宽^[1,3]按Stark轮廓独立地确定。）

要记住对辐射的观察，通常是沿着横过等离子体柱的视线进行的。因此，若观察者在某一给定的轴向位置 z ，记录累积强度 I ，则

$$I(x, z) = \int \varepsilon(x, y) dy \quad (5)$$

式中, $I(x, z)$ 是在弦向位置 x 测量的累积强度 (对给定的轴向位置 z), (x, y, z) 是直角坐标。为了通过方程 (2) 和/或 (4) 确定温度的空间分布, 必须对方程 (5) 进行反演, 才能求出发射系数的局部值。对于圆柱形等离子体, 一般可用 Abel 变换^[1] 进行反演。在等离子体柱不呈现这种对称性时 (例如横向流动等离子体), 已经发展和应用^[4-6] 更通用的方法。应用譬如说通过方程 (5) 得到的发射系数的局部分布, 可根据光学系统的标定来确定局部温度。光学系统的绝对标定导致需要对方程 (2) 或方程 (4) 输入单个数据, 例如输入一条谱线的辐射。用相对标定时, 最少需要输入两个数据, 例如两条谱线, 或者一条谱线和一个连续谱。可由对方程 (2) 两边取对数来说明, 如何用多条谱线构成 Boltzmann 曲线:

$$\ln \left[\frac{\varepsilon_{m'n'}}{g_m A_{m'n'}} \right] = - \frac{E_{m'}}{kT} + \ln \left[\frac{hcN_a}{4\pi Z_a} \right] \quad (6)$$

通过测量许多条谱线的发射系数, 由 $\ln[\varepsilon_{m'n'}/g_m A_{m'n'}] - E_{m'}$ 关系曲线可以 ① 作一条斜率为 $-1/kT$ 的直线, 由此可确定温度; ② 由截点可求出 $\ln[hcN_a/4Z_a]$, 由此可确定 N_a 。一个例子示于图 1。

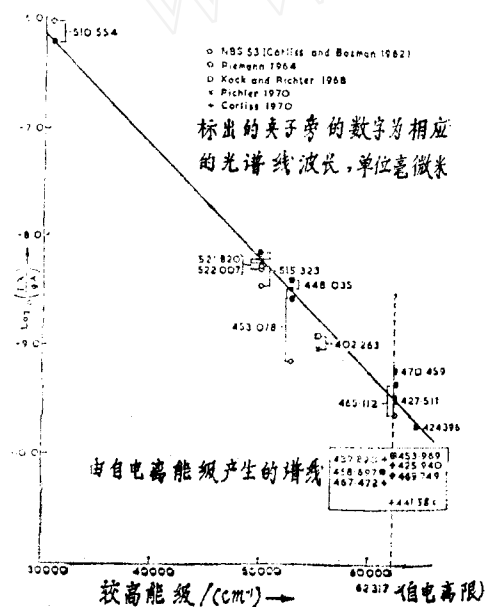


图1 用来确定温度的 Boltzmann 曲线^[7]

对许多气体, 由于辐射足够强, 因此比如说用谱线发射法, 能够测量低于7000K的温度^[8]。对分子气体可用电子跃迁得到约低于4000K的温度^[8]。转动谱线的发射系数 ε 可表示为^[7]

$$\varepsilon = \frac{hc\sigma}{4\pi} A_{n'v'K',J'} N(n', v', K', J', p) \quad (7)$$

式中, “'”表示初态能级, “”表示终态能

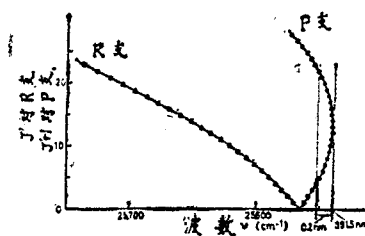


图2 由于 N_2^+ 的 $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ 电子层的 (0,0) 振动跃迁而得的转动带谱的 Fortrat 抛物线^[9]

级, $A_{n'v'K',J'}$ 是跃迁几率, N 是初始能级的分子密度, (n, v, K, J) 分别为电子主量子数, 振动量子数, 总角动量和转动量子数, p 是宇称, σ 是波数。对局部热平衡状态的某种气体, 方程 (7) 变为^[7,9,10]

$$\varepsilon = C v^4 (N/Z) S_{J'v'} \exp [(E_{v'}(J'') + E_{v''} + E_{e''})/kT] \quad (8)$$

式中 C 是一系数, 包括一些常数和分子偶极矩的量值, $E_{e''}$ 是电子能量, $E_{v'}$ 是上能级的转动

能, $E_{v''}$ 是上能级的振动能, J'' 是上能级的转动量子数, N 是分子的数密度, $S_{J''}$ 是强度因子, Z 是内部配分函数。于是方程 (7) 和 (8) 导致比谱线辐射丰富的光谱。形成带谱的二转动谱线之间的间隔如此之窄, 需要用高分辨率光谱仪进行分辨。然而对沿谱带前部以及各分支的谱线不重叠的区域的转动谱线进行积分, 可以克服这种困难, 因此可以用中等分辨率的光谱仪来测定温度。后面这种方法已得到发展^[7,9] 并用来^[9] 测定空气等离子体的温度分布。图 2 是对应于 N_2^+ 的 $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ 电子层的 (0,0) 振动跃迁的两个分支。光谱仪出口缝宽度设置为 0.2 毫微米, 波长范围包含了在 P 分支附近带谱的 19 条转动谱线。注意, 这些谱线没有一条与 R 支的谱线相重叠。对峰值 (8900K 处) 归一化, 谱线的累积发射系数同温度的依赖关系示于图 3。不同电流的空气电弧的径向温度分布示于图 4。

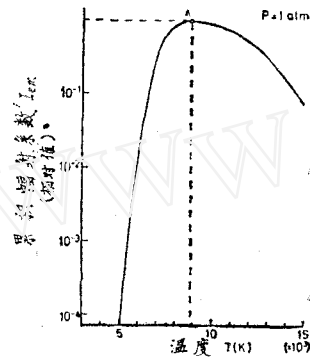


图 3 在 P 分支选择的 19 条谱线的累积发射系数同温度的依赖关系^[9]

温度低于约 4000K 时, 辐射变得太小, 不能用作诊断^[8]。在这种低温区域, 用热电偶探测尽管可得到局部数据, 但应当注意, 这种方法是侵入式的。此外, 由于它

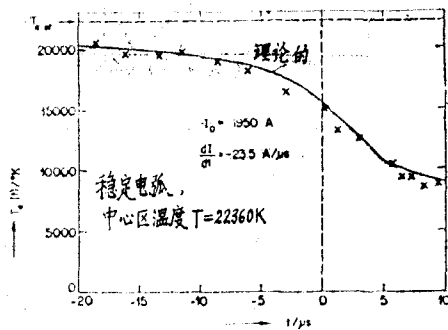


图 5 23 巴氮等离子体在滞止区和接近零电流时中心线温度随时间的变化。开始电流 = 2 千安, $dI/dt = 24$ 安/微秒^[11]

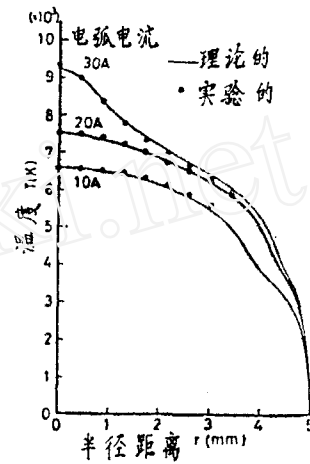


图 4 在 10 毫米直径通道中, 在 1 大气压下, 壁面稳定的空气电弧温度的径向分布^[9]

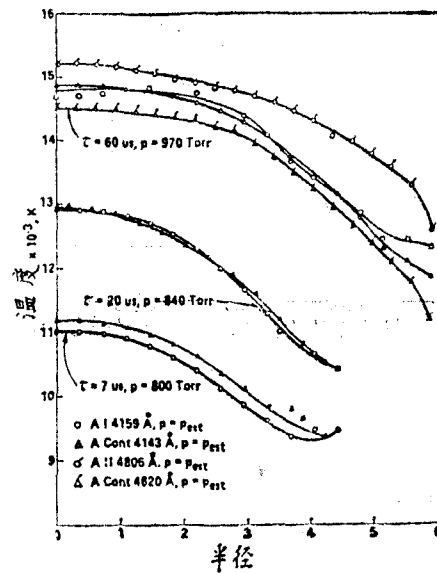


图 6 当大气压层流氮弧加上一阶跃电压时, 在不同时刻温度的径向分布

的热惰性，因此热电偶只限于静态的或随时间变化缓慢的等离子体的温度测量。

动态的等离子体（如在电路切断装置中所见到的）需要相当快的数据采集技术。方法之一是用高速转镜^[11,12]使电弧的像以大约3毫米/微秒的速度扫过（或掠过）光谱仪入口缝隙。适当的电子同步能够使数据在瞬变过程的指定时刻获得。在每个瞬变期的各个不同时刻，中心线温度随时间的变化和温度的径向分布，分别举例示于图5和图6。

很多等离子体不管是稳态^[13,14]或动态^[11]运行，都呈现出（流体动力学的）湍流。即使在这种不利状态下，原理上^[15]光谱法也能用来确定温度的径向分布和均方涨落。为了减少方程总数、试验输入数目和实验的复杂性及相应的误差，将文献[15]作了推广^[14]。以公式表示，得到时间平均的谱线和连续谱发射系数以及它们的均方涨落等表达式如下：

$$\langle \epsilon_L \rangle = \langle \epsilon_{L_0} \rangle [1 + f_1(\langle T \rangle, \langle \delta^2 T \rangle / \langle T \rangle^2)] \quad (9)$$

$$\langle \epsilon_C \rangle = \langle \epsilon_{C_0} \rangle [1 + f_2(\langle T \rangle, \langle \delta^2 T \rangle / \langle T \rangle^2)] \quad (10)$$

$$\langle \delta^2 \epsilon_C \rangle = f_3(\langle T \rangle, \langle \delta^2 T \rangle / \langle T \rangle^2) \quad (11)$$

式中 $\langle \rangle$ 表示时间平均量； ϵ_C 、 ϵ_L 是连续谱和谱线的发射系数； ϵ_{C_0} 、 ϵ_{L_0} 是没有涨落的连续谱和线谱的发射系数； $\delta^2 \epsilon_C$ 是连续谱发射系数的均方涨落； $\delta^2 T$ 是温度的均方涨落。图7示出低速（亚声速）湍流直流电弧的温度和均方根涨落的时间平均径向分布。

非平衡效应在电路切断装置（在热和介电恢复区域），在强加速流（如在收缩-扩张喷管中）和强减速流（通过激波时），以及在射流和约束等离子体柱内可起重要作用。光谱法连同相关的分析式^[16,17]已用来确定需要的温度和粒子密度。所用的方程是谱线发射系数、连续谱发射系数、Saha方程、状态方程和Boltzmann因子等。谱线和连续谱发射系数之间的关系可用 $T_{e,x}$ 、 T_e/T_h 、 $T_e/T_{e,x}$ 表示（ T_e 是电子温度， $T_{e,x}$ 是离子和原子的激发温度， T_h 是重粒子的温度）：

$$\epsilon_L = \frac{hc}{4\pi\lambda} A_{m,n} n_m \quad (12)$$

$$\epsilon_C = \frac{16\pi c^6}{3c^3(6\pi m_e^3 k)^{1/2}} \frac{n_e^2}{T_e^{1/2}} \xi(v, T_e, T_{e,x}) \quad (13)$$

$$\frac{n_e n_i}{n_a} = \frac{2Z_i(T_{e,x}, i)}{Z_a(T_{e,x}, a)} \frac{(2\pi m_e k T_e)^{3/2}}{h^3} \exp\left[-\frac{E_\infty}{k T_{e,x,a}}\right] \quad (14)$$

$$p = (n_a + n_i) k T_h + n_e k T_e \quad (15)$$

$$\frac{n_0}{g_0} = \frac{n_\infty}{g_\infty} \exp\left[-\frac{E_\infty}{k T_{e,x,a}}\right] \quad (16)$$

$$\frac{n_m}{g_m} = \frac{n_n}{g_n} \exp\left[-\frac{E_m - E_n}{k T_{e,x,a}}\right], \quad m, n > m^* \quad (17)$$

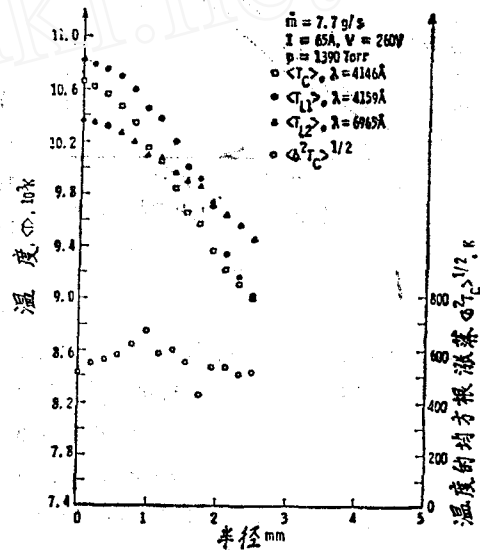


图7 湍流直流氩等离子体的温度和其均方根涨落的时间平均径向分布。
 $m=7.7$ 克/秒， $I=65$ 安^[14]

$$\frac{n_m n_i}{n_m} = \frac{2Z_i(T_{e,x,i})}{g_m} \frac{(2\pi m_e k T_e)^{3/2}}{h^3} \exp\left[\frac{E_\infty - E_m}{k T_{e,\infty}}\right] \quad (18)$$

式中, e 是电子电荷; E_∞ 是离化能; g_m, g_n, g_0 是 m 和 n 能级以及基态的统计权重; m_e 是电子质量; n_a, n_e, n_i 是原子, 电子, 离子的数密度; n_m, n_n, n_0 是 m 和 n 能级以及基态的粒子数密度; p 是压力; $T_{e,\infty}, T_{e,x,u}, T_{e,x,i}$ 分别是上能级分布温度, 原子激发温度, 离子激发温度; Z_a, Z_i 是原子, 离子的内部配分函数; ν 是频率; ξ 是校正因子。

$$T_{e,x,u} = T_{e,x,i} \quad \text{和} \quad n_e = n_i \quad (19)$$

谱线和连续谱发射系数的计算结果, 作为 T_e/T_i 和 $T_e/T_{e,x}$ 的函数, 示于图 8, 实验测

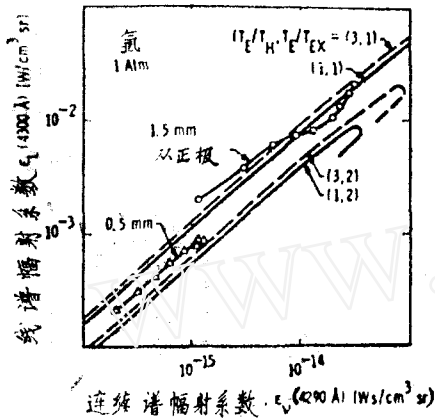


图 8 谱线和连续谱发射系数的等离子体特性 [10]

得的谱线和连续谱发射系数 (在不同的半径上) 也示于图 8。图中指出, 在弧柱内, 不同的径向位置存在非平衡现象。如同观察到的那样, 这种方法的一个缺点是对参数的大变化相对地不敏感, 或者换个说法, 这种方法对实验误差显得很敏感。

三. 激光诱发荧光法 (LIF)

1966 年发明染料激光器以后 [18], 立刻想到把激光诱发原子荧光作为一种示踪分析方法。据推测, 利用激光诱发共振荧光 [19] 能够检测少至单个原子的钠 [20]。其后不久, LIF 的真正潜力 (如应用到分子) 为化学动力学家所认识。在这种情况下, 能测量出化学反应中短寿命化学组分能态的粒子数分布, 并且第一次进行状态到状态的化学反应的研究。自 Zare & Dagdigan [21] 的开创性工作后, LIF 技术已被承认作为一种研究化学动力学的常规实验室方法。LIF 已用来研究基本型反应的产物 [22], 多光子分解 [23] 以及象表面催化 [24] 那样更复杂的情况。并能获得关于态粒子数, 能量传递动力学和各种组分的寿命信息。

当 LIF 方法用于燃烧过程的研究 [25] 时, 它已从实验室科学研究工具发展成为应用分析工具。在这种“实际生活”应用中, 认识和利用了灵敏度和能给出内能态分布的能力。为了研究真实的根, 特别是羟基组, 灵敏度是必需的, 因为它们的含量虽小, 但可能大大影响燃烧过程动力学。况且, 测量内能分布的能力提供了度量这些物质的转动-振动温度的一种方法。正如下面所解释的, LIF 方法有好的空间分辨率和潜在的时间分辨率, 这样就能对整个火焰动力学提供重要的实验数据。

尽管同燃烧研究有相似之处, 然而 LIF 方法还没有应用于研究等离子体化学过程和等离子体电弧装置。人们相信, 等离子体装置诊断的条件和要求同燃烧过程的研究非常相似: 中等高温 (摄氏几千度范围内), (可能的) 非平衡气体成分, 多种瞬态物质组分, 并且要求探针不 (显著地) 扰动系统的动力学状况。预料 LIF 方法的应用可能填补等离子体装置和过程诊断中的一个重要空白, 并且能以最佳状况提供某些基本的、重要的数据。

1. 激光诱发荧光的机制 当激光将一个原子或分子激发到激发态时, 激发态可通过不同机制衰减到基态, 衰减可以是辐射的 (发射光子) 或非辐射的, 甚至可以是离解。图 9 和图 10

图 9 和图 10

各自示出原子和分子的不同弛豫机制。分子的情况由于附加的自由度而要复杂得多。

图9和图10中过程(a)和(b)认为是激光诱发荧光的机制。其他过程代表损失路径。荧光量子效率定义为每吸收单个光子时的平均荧光光子数,它总是小于1。通常原子比分子有较高的光子产额;双原子分子比大分子有较高的量子效率。

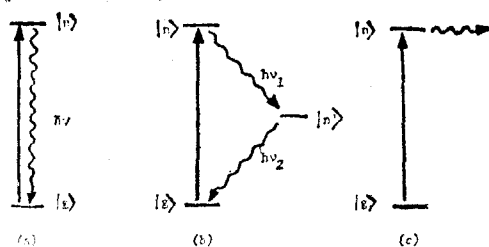


图9 一个原子可能的激光诱发过程
(a) 共振荧光 (b) 经过中间状态的荧光 (c) 碰撞能量传递

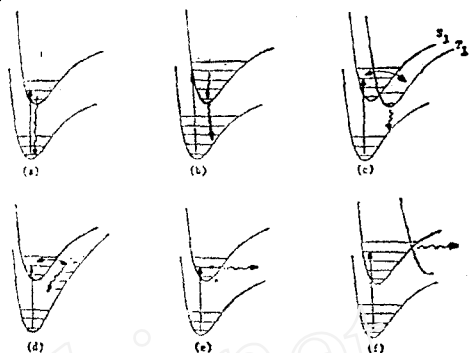


图10 一个分子可能的激光诱发过程
(a) 共振荧光 (b) 间接荧光 (c) 磷光 (d) 非辐射弛豫 (e) 碰撞能量传递给猝灭剂 (f) 预离解

荧光强度由受激非平衡系统中自发发射速率给出。一个原子的自发辐射强度由下式给出:

$$I = \hbar \omega_{21} N_2 A_{21} \quad (20)$$

式中 A_{21} 是跃迁几率, $\hbar = h/2\pi$, N_2 是受激态的粒子数密度, ω_{21} 是跃迁频率。因为每个原子可被激发许多次,并由此发射辐射许多次,所以共振荧光是探测某种原子的很灵敏的方法。例如,在21毫瓦/厘米²的低激光强度下,从单个钠原子每秒将有 $\sim 2 \times 10^7$ 个散射光子。对灵敏度的最终限制来自黑体辐射,壁面和特殊物质对入射激光的散射以及由分子和原子的弹性散射。在共振荧光测量中,入射激光的抑制比是灵敏度的主要限制因素。采取仔细的校正和屏蔽,抑制比可以达到 10^{-10} 。

方程(20)只给出总荧光产额。由于发射的谱线形状而引起一定的频率扩展。共振荧光过程谱线形状的细节已成为许多研究的课题^[26]。这个课题有重要的理论意义,并能发展二能级系统的重要的基础量子物理学。在谱线宽度和局部热平衡等离子体温度之间的确有关系。但由于共振荧光谱线的狭窄度和许多竞争过程(例如碰撞效应),所以从原子共振荧光光谱加宽得到温度信息的可能性是小的。

然而,如 Bradshaw 等^[27]讨论过的那样,假如能满足某些条件,就可能从原子荧光推算出温度。在这些方法中,把低受激态的原子添加剂(例如 In, Tl, Pb, Ga)加入火焰中,用强力方法,用不同频率激发混合物获得基态粒子数和第一激发态粒子数之比。特别是在图11的方案中,原子从能级2激发到能级3时,从能级3到能级1的荧光由下式给出:

$$B_{F_{3 \rightarrow 1}} = \frac{l}{4\pi} A_{31} h\nu_{31} n_3 \quad (21)$$

式中 l 是荧光长度, ν_{31} 是能级1和3之间的频率间隔,

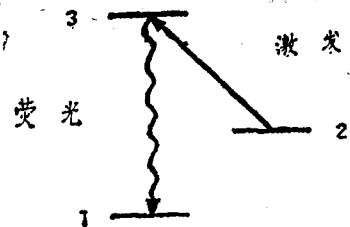


图11 测量原子温度的能级图

n_3 是能级 3 的粒子数密度。类似地, 当原子从能级 1 激发到能级 3 时, 从能级 3 到能级 2 的荧光由下式给出:

$$B_{F_{3 \rightarrow 2}} = \frac{I}{4\pi} A_{32} h\nu_{32} n_3 \quad (22)$$

然而, 在这两种情况下粒子数 n_3 是不同的, 并且与平衡态的 n_1 和 n_2 有关, 因此可得到 n_1 和 n_2 的平衡粒子数。如果假定 Boltzmann 分布, 则此双谱线法确定一个温度如方程 (23) 所示。只要不发生饱和, 并且温度低到足以忽略处于上激发态的粒子数, 就可用这个方法进行温度的连续测量。如同我们将看到的, 这也包含了温度的时间分辨率:

$$T = \frac{h\nu_{12}/kT}{\ln(E_{\nu_{23}}/E_{\nu_{13}}) + 4 \ln(\nu_{13}/\nu_{23}) + \ln(B_{F_{3 \rightarrow 2}}/B_{F_{3 \rightarrow 1}})} \quad (23)$$

式中 $E_{\nu_{23}}$, $E_{\nu_{13}}$ 是频率为 ν_{23} 和 ν_{13} 的激光光谱强度。

分子荧光光谱不再是简单的线谱, 而为复杂的转动和振动的精细结构。这些复杂性表面上看是祸, 其实是福, 因为它们提供了得到内部能量分配的简便方法, 并由此得到温度信息。分子荧光强度由下式给出^[25]:

$$I = \sum_J h \omega_{J'J''} N_{J'} A_{J'J''} \quad (24)$$

式中 “ ” 表示电子基态, “ ' ” 表示电子激发态, J 是转动量子数。方程 (24) 是方程 (20) 的一个简单的推广, 这里, 激发态现在是由许多转动谱线组成, 图 10 表示能级图。

从图 10 上可以看到一个重要现象, 就是荧光辐射频率通常与入射激光频率不同。这说明干涉滤光和其他类似方法都可以用来滤去入射激发激光的散射光, 而这种散射光通常是 LIF 灵敏度的主要限制。因而分子 LIF 的灵敏度大大提高。

还要注意, 方程 (24) 右边是对激发态求和, 并且是基态转动量子数指数 J'' 的函数。因而积分荧光是基态粒子数的函数。调谐激光频率, 可得电子基态的振动-转动粒子数分布, 只要所有振动谱线强度都是已知的。若假定 Boltzmann 型分布函数, 则从内部的粒子数分布就可以提取温度数据。这种分布函数的假定在碰撞占优势的等离子体电弧装置中应该是真实的。

当用于特殊化学组分探测时, LIF 方法的灵敏性来自它在很低的信号电平上探测光子的能力。在正常情况下, 光子计数技术可提供每秒计数几个光子的灵敏度。在 LIF 方法中信号就更高了, 根据 Daily^[23] 的估算, 选用合理的积分时间和误差界限, LIF 方法可探测的极限粒子数约为 10^4 厘米⁻³。假如降低精度和取较长的积分时间, 则这个数目还可减少。若在很稀的混合物中探测一个分子, 则灵敏度可达到 $1/10^9$ 。

除灵敏度和取得温度信息的能力外, LIF 方法也能提供选择性、空间分辨率和(潜在的)时间分辨率。选择性是这种探测方法的光谱性质所固有的。可以得到在不同组分混合物中个别分子的组分浓度、温度。空间和时间分辨率是由于激光的相干性所致。可以把激光聚焦在所研究的等离子体区域, 并得到浓度和温度的空间变化。分辨率最终是受所用激光波长(亚微米)的限制。实际上, 由于光学像差以及要照射许多分子, 分辨率是被限制在较大的空间体积内。一般可得到 0.1 毫米的空间分辨率。

假如利用连续波激光器, 那就可以得到所需要的化学组分的浓度和温度的时间变化。最

终分辨率是在信号强度和积分时间之间折衷。下限由分子的荧光时间确定，典型的荧光时间是 10^{-8} 秒量级。在 SF_6 等离子体电弧电流遮断器中，探测 SF 根的例子将在下节给出。

用 LIF 方法测量原子或分子温度的范围非常宽广。原则上没有上限，只是要求所研究的物质组分有所需的浓度。在温度的下限，对原子和分子的限制大不一样。对于原子，必须处于最低激发态；对于分子，必须处于最低转动态。这样，对原子，温度的低谱带或许是 $\sim 2000K$ ，而对分子，或许低至 $20K$ 。所以这种方法的温度下限，比用发射光谱法低得多。发射光谱法（对某些气体）的低温下限是 $\sim 4000K$ [8]。

2. 与常规等离子体诊断方法的比较 LIF 的优点包括：① 几乎是非接触式的；② 同典型的光谱测量比较有较高灵敏度；③ 温度范围广；④ 能够有选择地从某种复杂混合物探测出某些组分；⑤ 空间分辨率高；⑥ 有获得时间信息的可能性。

然而，LIF 不是没有缺点的。最明显的局限是激光辐射诱发荧光的有效性。我们作了任何分子都可由 LIF 探测的假定，这只有使用正确的激光频率时才是真实的。多数分子的荧光是在光谱的紫外波段，在此波段，相干性好的光源仍在发展之中，例如，氢分子在软 X 紫外区的 91689 厘米^{-1} 或 1091 \AA 波长处产生第一电子跃迁，而在真空紫外区的相干光源仍在积极地发展中 [29]。由于激光技术和非线性光学的快速发展，这个问题正迅速地得到解决。各种可靠的混频和倍频方案正在发展 [30]。象 51 毫微米 这样短波长的软 X 紫外波已用原子蒸气产生谐波而获得。在共振介质中混频提供了低于 120 毫微米 的可调软 X 紫外波。市场上已可得到低于 212 毫微米 的可调高功率紫外辐射。最近，准分子激光器，可调准分子激光器和准分子泵浦的染料激光器的发展，为 LIF 提供了方便的可调紫外辐射。自由电子激光器作为高功率激光源也不断出现，这种光源从软 X 紫外到远红外波连续可调 [31]。现在，能用 LIF 方法对很多有意义的原子和分子加以研究。

技术问题基本上解决以后，科学问题依然存在：基本物理参数可用性，如转动谱线强度，是解释分子的 LIF 数据所必需的。这个问题的解决依赖于理论和实验研究以获得必需的数据。有些数据汇编已包括在文献中。从 LIF 不断增长的应用观点来看，这种数据库不得不迅速扩大。对于在燃烧方面有意义的各种根组分已经有了丰富的数据汇编。由于原子光谱数据是相当丰富的，在原子荧光情形中存在的困难较少。

最后，还有成本这一因素。LIF 需要相当多的仪表和投资；典型的实验装置如图 12。在紫外区的可调激光器一般是昂贵的。此外，为了得到空间和时间信息，需要数据采集系统。初始成本尽管不算太高，但依然是应用 LIF 的一个不利因素。

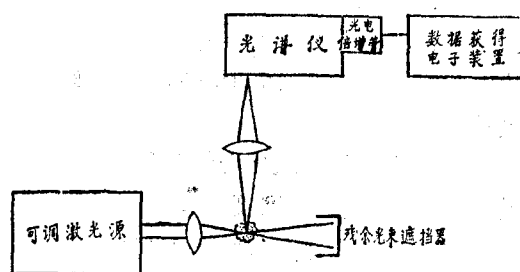


图12 激光诱发荧光测量典型试验装置

3. 激光诱发荧光的一些特殊情形 首先考虑在 OH 中的 LIF。这是在燃烧研究中的经典情形。（另一方面，这里 SF 和 BN 的 LIF 是将 LIF 应用到等离子体装置和加工所设想的例子。）因为 OH 根在燃烧研究中具有重要性，所以它或许是在 LIF 中研究得最多的根。 OH 根在文献中有最多的光谱数据可供利用。 OH 的 LIF 可用来检验各种燃烧理论和模型。

Bechtel^[32]指出,在预混层流火焰中,OH根的温度与N₂的温度相同。他还指出,在OH中粒子数分布服从 Boltzmann 定律。这些结果是从测量 OH 根的 LIF 的激发光谱得到的。

最近,Chan & Daily^[33]用不同的方法得到了火焰中 OH 根的平均温度。在他们的方法中,对于受激态粒子数分布的 Boltzmann 特性没有作什么假定。如果已知所有的转动弛豫速率和电子弛豫速率的泛函形式,则用回归拟合激发态的荧光谱就能得到温度值。这个方法的优点是,假若利用多通道光学分析器,则每发射一个脉冲基本上就可以求出温度。这种能力在湍流火焰和湍流电弧装置情形中大有好处。

现在考虑或许能够在两项等离子体应用中利用 LIF: ①在等离子体电弧电流切断器的恢复区测量作为位置和时间函数的粒子浓度和温度; ②在等离子体炬化学蒸气沉积过程中测量反应物温度。

电弧切断以后热介质的恢复期在决定电路断开器特性方面起关键作用。继热恢复(对 SF₆ 是 1 微秒量级)之后,加热柱流进入热介质区域(几百微秒的时间和 1000K 的温度范围^[34])。严格的恢复机制和湍流的作用尚未完全确立。根据 Kopainsky^[24]的工作,气体组分从 S, F, F[±], e⁻ 的混合物逐渐变为 SF, S₂ 和 F₂ 增加(并且最终变为 SF₆)。利用连续波激光器, LIF 特别适用于探测这些原子和双原子物质的浓度随时间的变化。同时,也能确定温度的历史,对所算出的粒子浓度和温度之间的关系也提供一个独立的检验^[34]。

关于 S₂ 和 F₂ 的光谱细节已经知道得相当多,而对于 FS 的光谱细节却很缺乏^[35]。对于 S₂, 31835 厘米⁻¹ 的 B³Σ_g⁻ - X³Σ_g⁻ 跃迁可用于 LIF。相同的自旋多重性和对称性保证了适当的跃迁强度。类似地,对于 F₂, 可以利用 X¹Σ_g⁺ - A¹π_u 跃迁,频率在 34500 厘米⁻¹ 范围。这两种分子可用商品 Nd:Y 激光泵浦染料激光系统来激发,该系统的输出有频率倍增器^[34]。

对于 SF, 激光器要求不太严格。第一个电子谱带发生在 25000 厘米⁻¹。基态由自旋轨道耦合分裂成 X²π_{3/2}, X²π_{1/2} 态,其间距为 401 厘米⁻¹^[36]。同样,第一个受激态分裂成 A²π_{3/2} 和 A²π_{1/2}。理想情况是 LIF 信号应当作为时间的函数而变化,表明 SF 的形成(S, F, F 的冷却)和 SF₆ 的消失(SF 的冷却和较大分子的形成)。

此外,用原子共振荧光方法可以测量 S, F, F 的浓度。这些原子的能级图已很好地建立。因此,所有存在于 SF₆ 电路断路器恢复区的组分的历史均能检测出来。这一完整的特性(特别是在 3000K 到 1000K 的温度范围内)还没有得到,应当为今后电路断路器提供重要的设计数据。

上面方法的可能成功为信号估计所证实。如果采用一个 6 瓦氩离子激光器,我们就可能得到在 4000 Å 处谱线宽度 1 厘米⁻¹ 的 1 毫瓦可调紫外辐射。假定空间分辨率为 0.1 毫米,则激光强度为 ~10 瓦/厘米² 或 2 × 10¹⁹ 光子/秒/厘米²。即使有中等量子效率,光子强度也应当至少是每个原子或每个分子 1.5 × 10⁸ 光子/秒/立体角(积分时间为 10 毫微秒)。在 SF₆ 电路断路器中,对所有重要组分都希望有大于 10¹⁰ 厘米⁻³ 的浓度^[34],因而用 LIF 法可以检测到足够多的光子。基本上,用这个方法能够测量 SF 浓度的瞬时变化。

其次,考虑某些等离子体化学过程。在半导体工业中一个重要应用是在化学蒸气沉积中等离子体的加热反应。用等离子体加热乙硼烷和氨使其反应,已经得到了 BN 薄膜^[37]。这种大带隙 III-V 复合半导体在微波装置中可有潜在的应用。此外,立方结构的 BN 是大家知道的最硬的陶瓷材料之一。

(下转第 503 页)

ε	流体湍流动能的耗散率	η	Kolmogorov 长度尺度
l	弯曲渠道中或弯管中的纵向位置	κ	Von Karman 常数
μ	流体相动力粘度	ν	流体相运动粘度
$\nu_{t,f}$	流体相湍流粘度	$\nu_{t,p}$	微粒相湍流粘度
$\nu_{t,\alpha}$	输运标量 α 的湍流扩散率	ρ_p	微粒相的质量浓度
$\tilde{\rho}_f$	流体的密度	$\tilde{\rho}_p$	微粒的密度
σ_k	k -Prandtl 数	σ_ε	ε -Prandtl 数
τ_m	微粒的响应时间	ϕ	方程 (20) 中的虚设变量
ψ	由方程 (27) 确定的无量纲微粒响应时间参数		

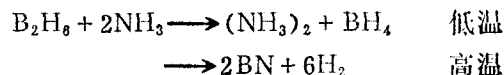
下 标

c	中心线处的值	f	流体相
in	进口处的值	max	最大值
p	微粒相	r	直管中的径向方向, 弯曲渠道中的横向方向
w	边壁处的值	x	直渠道中的流向方向
z	直管道中的流向方向	θ	弯曲渠道中的流向方向

参 考 文 献 (62篇, 略)

司徒忠译自: *PCH Physico Chemical Hydrodynamics*, **4**,
3 (1983): 191—219. (董务民校)

(上接第 512 页) 反应进行如下:



因为 BN 的内能在决定结晶过程中必定是一个重要参数, 因此, 在化学反应后能够测量和尽可能控制它的温度就很重要。一种方法是由激光激发反应代替通常的等离子体加热^[38]。高功率 CO₂ 激光器的可调输出可以有选择地激发氨并增加它的反应率。于是,



希望在第二个反应中, 产生的 BN 状态可以由改变 NH₃ 的激发来控制。

不管用哪种方法生产 BN, 它的温度均需非接触式地确定。这正是 LIF 能有效使用的地方。我们可以在 27877 厘米⁻¹ 频率处激发 X₃π → A³π 谱带来测量 BN 的温度。通过改变等离子体加热或改变 CO₂ 激光强度, 就可以在各种反应条件下把这谱带分开。 (未完待续)

朱清文 晏名文译自: *Pure & Appl. Chem.*, **54**, 6(1982):
1157—1180. (吴宝根校)