

氧气放电等离子体温度测量研究

李留成, 王增强, 李国富, 多丽萍*

中国科学院化学激光重点实验室, 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023

摘要 为了考察电激励氧碘激光器中放电腔内的宏观气体温度, 由两片蚌形铜电极和一根长 30 cm 内径 1.65 cm 的耐热玻璃管构成放电腔装置, 用一台最大功率 500 W, 频率 13.56 MHz 的射频装置对压力 1.330 Pa 的纯氧气体进行了介质阻挡放电研究。利用 $O_2(b, v=0)$ 的 P 支发射光谱, 分别采用波尔兹曼直线作图法和计算机模拟发射光谱法, 测量了氧气射频放电等离子体的宏观气体温度。对于低分辨率光谱, 利用高斯拟合进行了分峰处理, 利用峰面积表征发光强度, 通过波尔兹曼作图法得到了宏观气体温度。利用氦氖激光器测得的光谱仪狭缝函数获得了计算 1 机模拟发射光谱, 以最小二乘法作为判据, 通过比较计算机模拟发射光谱和实测光谱获得了宏观气体温度。

关键词 氧等离子体; 温度测量; 光谱模拟; 狭缝函数

中图分类号: O461.2; O433.4 文献标识码: A

DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)10-2651-04

引言

传统的化学氧碘激光器^[1]由于采用了气液两相反应体系产生单重态氧 $O_2(a^1\Delta_g)$ (以下标记为 $O_2(a)$), 因而造成其重量比功率较低; 为了克服此缺点, 可以采用氧气放电的方式来产生 $O_2(a)$, 即所谓的放电氧碘激光器^[2]。在放电氧碘激光器中, 气体温度是非常重要的参数, 不但会影响各种电子、原子、自由基的化学反应速率, 还会影响到小信号增益系数的大小。这就要求我们精确地测定气体的平动温度 T_g 。最近, Azyazov 等^[3]通过光解动力学实验发现振动激发态的 O_3 分子对 $O_2(a)$ 的猝灭非常迅速, $O_2(a) + O_3(v) \rightarrow O + 2O_2$ 。这就要求尽量降低放电区和余辉区的温度, 减少 O_3 分子的振动激发。

因此在众多测量气体温度的方法中, 最重要的是对等离子体不构成干扰的非侵入性方法, 最简单的光谱方法是发射光谱法, 即通过记录等离子体激发过程中激发态粒子发出的光辐射反过来推导出气体的温度, 通常把分子振动能级上各转动能级的粒子数布居视为波尔兹曼分布 (与转动温度有关)。这种方法对于研究双原子分子尤其有效, 因为双原子分子的转动常数很大, 使得转动光谱峰很容易被清晰地解析。Touzeau 等^[4]曾通过紫外吸收光谱法测量了氧气辉光放电中的平动温度, 并用发射光谱法测量了 $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ (以下标记

为 $O_2(b)$) 的转动温度, 经比较后发现二者相等, 这说明用 $O_2(b)$ 的转动温度来表征氧气放电等离子体的宏观气体温度是可行的。

本文在测量 O_2 气体放电等离子体气体温度的过程中, 采用 $O_2(b^1\Sigma_g^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-)$ 发射光谱的 P 支转动谱线测定了电激励氧碘激光器中氧气放电等离子体的温度。

1 实验装置

射频放电实验装置如图 1 所示, 放电装置由两片蚌形铜电极和一根长 30 cm 内径 1.65 cm 的耐热玻璃管构成, 放电电源是一台最大功率为 500 W, 频率为 13.56 MHz 的射频装置。电压信号和电流信号均由仪器读出。

实验中氧气体压力约为 1.330 Pa。 O_2 气体放电后产生各种激发态物种, 例如 O^* , $O_2(b)$, $O_2(a)$ 等, 它们分别可以发出可见区和近红外区光。我们使用的光学探测装置是 Jobin Yvon 公司生产的 iHR320 型可见光谱仪 (焦距为 320 mm, 收集孔径 $f/4.1$), 并配备有一块用于测量可见光的硅基 CCD。在实验中我们使用了 $1200 \text{ grooves} \cdot \text{mm}^{-1}$ 的光栅, 其分辨率 R 为 0.06 nm , 色散率 D 为 $2.35 \text{ nm} \cdot \text{mm}^{-1}$ 。

氧气放电等离子体的发光通过光纤收集后, 投射到光谱仪的入口狭缝上, 经过光谱仪分析后记录到个人计算机上。狭缝宽度通常设置为 0.05 mm , 曝光时间为 0.5 s , 暗电流噪

收稿日期: 2010-12-15, 修订日期: 2011-03-11

基金项目: 国家自然科学基金项目 (10974199) 资助

作者简介: 李留成, 1979 年生, 中国科学院大连化学物理研究所助理研究员 e-mail: liliucheng@dicp.ac.cn

* 通讯联系人 e-mail: dlpl@dicp.ac.cn

声在采集光谱时由计算机程序自动扣除。

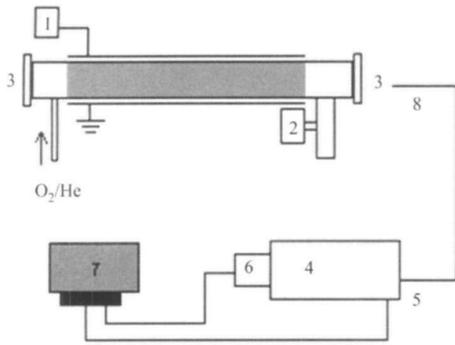


Fig 1 Schematic of the experimental setup: a pyrex glass tube (i d = 16.5 mm)

1: RF power supply (500 W, 13.56 MHz); 2: Manometer; 3: Silica optical windows; 4: iHR320 spectrometer with a 1200 g·mm⁻¹ grating; 5: Front entrance slit; 6: Si CCD matrix; 7: Computer; 8: Fiber

2 测量方法与模型

磁偶极跃迁 O₂(b-X) 即我们所熟知的大气 A 带跃迁光谱, 共包含四个分支, ^RR, ^RQ, ^PP, ^PQ, 其中项目 P, Q 和 R 分别对应于 ΔJ = -1, 0, +1, 而上标 P 和 R 则对应于 ΔK = -1, +1(表 1^[5])。

Table 1 Holm-London factor S_{JJ'} for O₂(b-X) transition^[5]

Term	ΔK	ΔJ	S _{JJ'}
^R R	+1	+1	0.5J''
^R Q	+1	0	0.5(J'' + 0.25)
^P P	-1	-1	0.5(J'' + 0.75)
^P Q	-1	0	0.5(J'' + 1)

为了使用发射光谱技术来测定氧气放电等离子体的气体温度, 有两个条件必须得到满足: (1) 光谱分辨率必须足够高, 高到能够分开转动谱线; (2) 转动温度和平动温度必须相等, 即达到 RT 弛豫平衡。前者是由光谱仪器决定的, 后者与气体转动弛豫过程有关, 也是判断此方法能否适用的依据。

只有当转动和平动自由度的传能过程远远大于激发态的辐射速率的时候, RT 弛豫才能完成, 转动温度和平动温度也才会相等。通常, RT 弛豫(rotational+translational)传能过程约在几次碰撞过程中就可以完成, 在 P = 1330 Pa 时 RT 弛豫时间约为微秒量级, 远远小于 O₂(b) 的辐射寿命, 这说明利用 O₂(b) 的转动温度来测量放电过程中气体的平动温度(宏观温度)是可行的。由于 O₂(b) 的寿命远远大于碰撞弛豫时间, 因此我们可以认为其各个转动态的粒子数布居分布已经达到了平衡, 也即各转动态的布居数可以用 Boltzman 分布的形式来描述。由于转动谱线的强度正比于转动上能级的粒子数布居和 Holm-London 因子的乘积, 因此 O₂(b-X) 发

射光谱的各个转动支线的强度可以表述为含有 Boltzman 因子的形式^[6]

$$I_{J'}' = AS_{J'}' \exp\left[-\frac{F_J hc}{kT_b}\right] \quad (1)$$

其中 F_J 为 O₂(b, v=0) 态各转动能级的能量, F_J = Bv=0 J'(J'+1) - Dv=0 J'(J'+1)J'², 单位是 cm⁻¹; S_{J'}' 为 Holm-London 因子(具体数值列于表 1); Bv=0 = 1391.38 cm⁻¹; Dv=0 = 5.486 × 10⁻⁶ cm⁻¹; A 为比例因子, h 为普朗克常数, c 为光速。

为了找出 O₂(b) 的转动温度, 根据式(1)可得到

$$\ln(I_{J'}'/S_{J'}') = \ln A - hcF_J/kT_{rot} \quad (2)$$

这样以 hcF_J/k 对 ln(I/S) 作图可得一条直线(即波尔兹曼作图法), 其斜率即为 O₂(b) 的转动温度 T_{rot}。

3 结果与讨论

3.1 光谱仪狭缝函数 σ 的测量

在利用发射光谱法测量气体温度时, 光谱仪器的狭缝对所测光谱的展宽作用是不容忽视的^[7], 当展宽作用过大时, 往往会导致光谱峰无法分辨, 因此必须选取合适的狭缝宽度(可用狭缝函数 σ 表征)。

为了从实验上测量狭缝函数, 我们利用焦距为 5 cm 的透镜, 将单模 He-Ne 激光器发出的单色光(632.8 nm) 汇聚

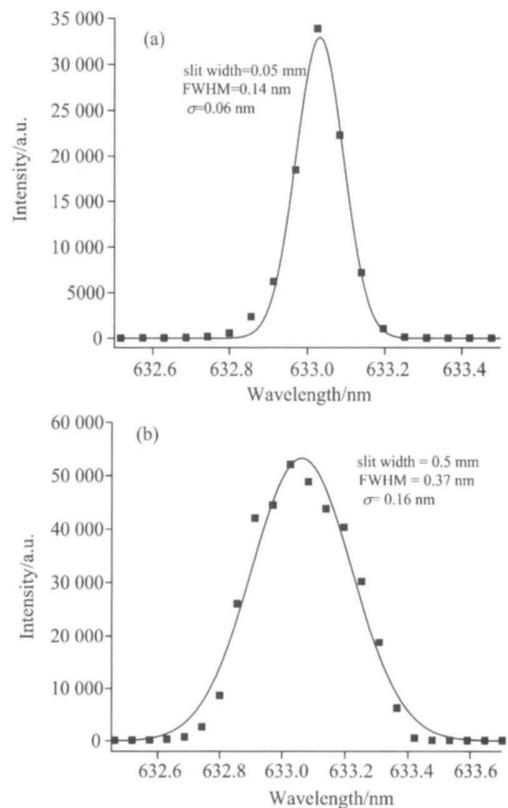


Fig 2 Measured slit function with a HeNe laser at 632.8 nm and fitted with Gauss function

(a): Slit widths = 0.05 mm (σ = 0.06 nm);

(b): Slit widths = 0.5 mm (σ = 0.16 nm)

于 iHR320 单色仪的入口狭缝处(狭缝宽度为 0.05 ~ 0.5 mm), 然后测量其光谱线形, 所得结果如图 2 所示, 图中离散点为光谱仪测量结果, 而曲线代表高斯拟合结果。

由图 2 可见, 当光谱仪的狭缝宽度从 0.05 mm 变化到 0.5 mm 时, 仪器狭缝函数的参数 σ 从 0.06 nm 变化到了 0.16 nm, 这表示对于同样宽度的 He-Ne 激光而言, 当仪器狭缝较宽时, 所测得的峰形展宽了许多。我们将光谱仪的展宽作用看作是高斯型的, 即

$$g(\lambda) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp(-(\lambda - \lambda_0)^2 / \sigma^2) \quad (3)$$

其中参数 σ 为光谱狭缝函数, 表征了光谱仪的分辨本领。

3.2 O₂(b-X) 辐射跃迁光谱的测量和高斯拟合

图 3 是我们在实验中采用不同的狭缝宽度(0.05 和 0.5 mm) 测得的 O₂(b¹Σ_g⁺ - X³Σ_g⁻) 跃迁辐射光谱。由图 3(a) 可以看出, 当狭缝宽度取 0.5 mm 时, R 支和 P 支均已无法分开。而由图 3(b) 可见, 当狭缝宽度取 0.05 mm 时, R 支受限于光谱仪的低分辨率而无法分开, P 支在长波端则基本可以分开, 但在短波端有一定的重叠。

受限于光谱仪的分辨率, 从图 3(b) 可以看到, 即使当狭缝宽度取至 0.05 mm 时, R 支中的^RR 和^RQ, 以及 P 支中的^PP 和^PQ 等细致转动谱线也是无法分辨的, 这时的 Holm-London 因子需采用加和的方式来给出 P 支或 R 支的总光谱

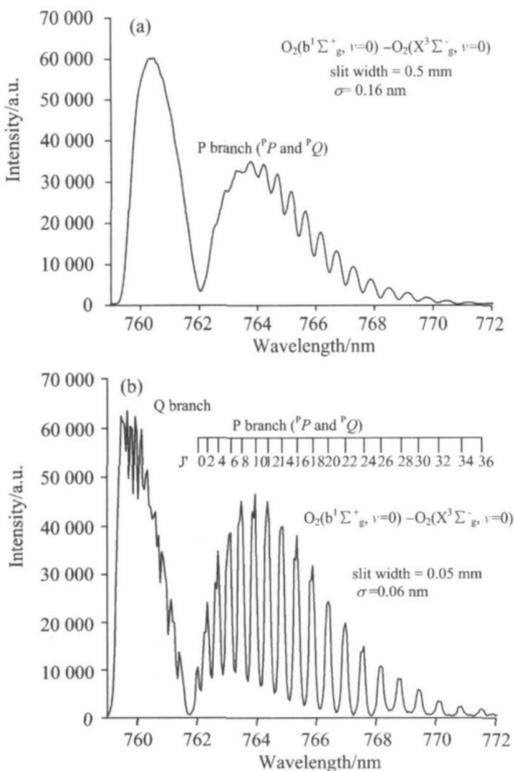


Fig 3 Measured spectrum of the O₂(b-X) transition from the electric discharge of oxygen in helium recorded with a 0.32 m Jobin-Yvon monochromator, model iHR320, and a Si CCD detector

- (a): Slit width= 0.5 mm ($\sigma = 0.16$ nm)
- (b): Slit width= 0.05 mm ($\sigma = 0.06$ nm)

强度(即 P 支的总 Holm-London 因子取 $S_{J'J''}^P = J' + 1.75^{(4)}$)。

为了消除 P 支在短波端的重叠, 同时也为了更准确地得到各个光谱峰的强度, 我们对所测得的光谱进行了高斯拟合, 然后使用了各峰的面积而不是高度来表征光谱峰的强度。

3.3 氧气等离体温度的测量

3.3.1 Boltzman 作图法

由前述式(2) 我们知道, 要找出 O₂(b) 的转动温度, 只需以 $hcF_{J'}/k$ 对 $\ln(I/S)$ 作图可得一条直线, 其斜率即为 O₂(b) 的转动温度 T_{rot} , 这就是所谓的波尔兹曼作图法。实验中, 受限于光谱仪的分辨率, R 支中的^RR 和^RQ, 以及 P 支中的^PP 和^PQ 等细致转动谱线是无法分辨的, 这时的 Holm-London 因子需采用叠加的方式来给出 P 支或 R 支的总光谱强度, 由表 1 可知 P 支的总 Holm-London 因子需取 $S_{J'J''}^P = J' + 1.75^{(4)}$ 。

利用波尔兹曼作图法得到的结果如图 5 所示, 由其斜率可得到等离子体的温度约为 500 K。

在图 4 中可以看到, 有一个异常点被除去了, 它对应于 $J = 0$ 的点。这可能是由于 $J = 0$ 时的光谱峰被遮盖得较为厉害造成的, 因此拟合时也与其他峰有所不同。

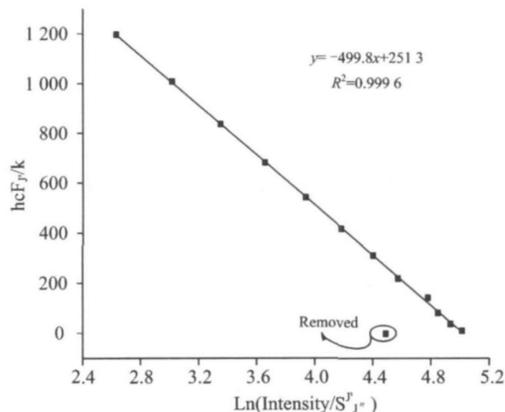


Fig. 4 Plot of $hcF(J')/k$ of the upper rotational level as a function of the logarithm of the measured ratio of I/S

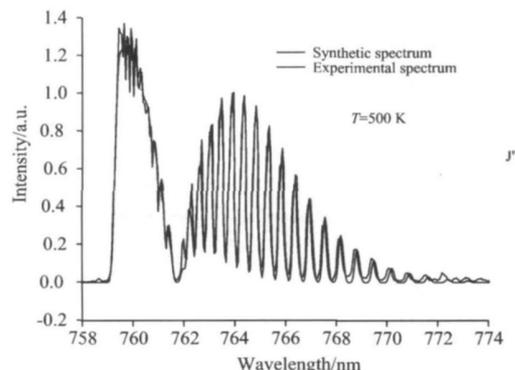


Fig 5 Temperature determent by fitting the experimental spectrum to a synthetic one

3.3.2 计算光谱模拟法测量氧气等离子体气体温度

我们还通过计算模拟光谱法测量了氧气等离子体气体温度。方法是设定某一温度 T 并利用测得的狭缝函数(参数 σ)进行光谱模拟,利用最小二乘法作为判据,改变温度 T 直到实验光谱和模拟光谱最吻合为止,即将此时的温度 T 作为 $O_2(b)$ 的转动温度,即氧气等离子体气体温度。模拟结果如图 5 所示,可以看到这种方法得到了与波尔兹曼作图法同样的结果。

4 结 论

利用 $O_2(b^1\Sigma_g^+, v=0)$ 的 P 支发射光谱,分别采用波尔兹曼直线作图法和光谱模拟法,测量了氧气射频放电等离子体的宏观气体温度。

在目前条件下 O_2 放电产生单重态氧的过程中, $O_2(b)$ 的

各转动能级布居满足波尔兹曼分布,因而可以通过各转动谱线的辐射强度分布来求得 $O_2(b)$ 的转动温度,进而求得气体宏观平动温度 T_g 。

对于低分辨率光谱,由于光谱峰之间的重叠比较严重,因而需要通过高斯拟合进行分峰,利用峰面积表征发光强度,利用波尔兹曼作图法即可测得等离子体气体温度。

为了进行计算机光谱模拟,我们利用氦氛激光器测量了光谱仪的狭缝函数,计算了 $O_2(b-X)$ 的 P 支发射光谱。以最小二乘法作为判据,通过比较计算机模拟光谱和实测光谱获得了宏观气体温度,结果发现模拟光谱法与波尔兹曼作图法得到的结果基本一致。

所得的结论是,在我们的实验条件下,这种简单的光谱方法可以用以方便地诊断氧气射频放电等离子体的宏观气体温度。

References

- [1] McDermott W E, Pchelkin N R, Bernard D J, et al. Appl. Phys. Lett., 1978, 32: 469.
- [2] Carroll D L, Verdeyen J T, King D M, et al. Appl. Phys. Lett., 2005, 86: 111104.
- [3] Azyazov V N, Mikheyev P, Postell D, et al. Chem. Phys. Lett., 2009, 482: 56.
- [4] Touzeau M, Vialle M, Zellagui A, et al. J. Phys. D: Appl. Phys., 1990, 24: 41.
- [5] Schlapp R. Phys. Rev., 1937, 51: 342.
- [6] Herzberg G. Molecular Spectra and Molecular Structure, 2nd ed. New York: Van Nostrand, 1950.
- [7] Babrov H J. Journal of the Optical Society of America, 1961, 51(2): 171.

Study of Plasma Temperature Measurements for Oxygen Discharge

LI Liu-cheng, WANG Zeng-qiang, LI Guo-fu, DUO Li-ping*

Key Laboratory of Chemical Lasers, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China

Abstract A radio-frequency discharge setup was constructed by two shell-shaped copper electrodes and a 30 cm long pyrex glass tube (i.d. = 1.65 cm) to examine the gas temperature of oxygen plasma in electric discharge oxygen iodine laser. The discharge was supplied by a 500 watt, 13.56 MHz radio-frequency power. The gas pressure in the discharge cavity was 1.330 Pa. The temperature of oxygen discharge plasma was measured by using the P branch of $O_2(b, v=0)$ rotational emission spectrum. Two methods were used to deduce the oxygen gas temperature. They are Boltzman plotting method and computer simulating spectrum method, respectively. Gauss fitting method was used to distinguish spectrum peaks for lower resolution spectrum. The spectrum peak area was used to characterize the optical emission intensity. The gas temperature of oxygen discharge plasma was obtained by Boltzmann plotting method. Alternatively, the optical emission spectrum was simulated by computer modeling with spectrometer slit function which was obtained by He-Ne laser. Consequently, the gas temperature of oxygen plasma was obtained by comparing the computer simulating spectrum and the experimentally observed spectrum according to the least square fitting rule. The measurement results with the two methods agree well. It was concluded that the simple optical technique can be used conveniently in the temperature diagnostics of oxygen radio-frequency discharge plasma.

Keywords Oxygen plasma; Temperature measurements; Spectrum simulation; Slit function

(Received Dec. 15, 2010; accepted Mar. 11, 2011)

* Corresponding author