



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ФИЗИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

СПЕКТРАЛЬНАЯ ДИАГНОСТИКА ПЛАЗМЫ.

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ.

В.М. Шибков, А.А. Логунов, К.Н. Корнев

Учебно-методическое пособие

Москва
2022

Содержание

	Стр.
Предисловие	3
1. Физические основы спектральной диагностики плазмы	5
1.1 Происхождение атомных и молекулярных спектров	5
1.2 Интенсивность линий	7
1.3 Уширение спектральных линий в плазме	8
2. Определение температуры нагретых газов с неразрешенной вращательной структурой	13
Литература	21

Предисловие

Плазмой называется ионизированный газ, образованный из нейтральных атомов или молекул и заряженных частиц (ионов и электронов). Особенностью плазмы является ее квазинейтральность, т.е. объемные плотности положительных и отрицательных заряженных частиц, из которых она образована, являются близкими. Присутствие свободных электрических зарядов делает плазму проводящей средой, что обуславливает ее заметно большее (по сравнению с другими агрегатными состояниями вещества) взаимодействие с магнитным и электрическим полями.

Целью диагностики плазмы является определение локальных и мгновенных значений ее основных параметров – концентраций электронов, ионов, атомов и молекул разных сортов в основном и возбужденных состояниях, их температур напряженности электрического поля. На основании этих данных может быть осуществлена проверка и построение физической и математической моделей плазмообразующей среды. Такие модели имеют как фундаментальное научное значение, т.к. плазма – это уникальная лаборатория элементарных процессов взаимодействия атомов, молекул и заряженных частиц, так и прикладное, поскольку понимание процессов, протекающих в технологическом объекте (источнике света, сварочной дуге и т.п.), позволяет направленно совершенствовать его рабочие характеристики. В то же время любой метод диагностики, который, в сущности, есть метод косвенного измерения некоторой физической величины, всегда основан на определенных моделях изучаемого объекта, на каких-то априорных предположениях о его свойствах и параметрах. Конечная цель диагностики состоит в нахождении параметров плазмы в элементарном объеме (объем, в котором плазму можно считать однородной, а все процессы взаимодействия плазмы с внешним излучением однократными), в различных местах плазменного объекта (если он неоднороден) и в различные моменты времени (если плазма нестационарна).

Среди разнообразных методов исследования плазмы особое место занимает спектральная диагностика, поскольку обеспечивает бесконтактность и быстроту измерений. Данный метод основан на анализе интенсивности и формы спектральных линий атомов, ионов и молекул, присутствующих в плазме. По характерным линиям можно определять состав плазмы; по доплеровскому уширению и сдвигу можно определять скорости движения частиц и температуру; по абсолютной и относительной интенсивности излучения – температуру и концентрацию электронов; используя эффекты Зеемана и Штарка, – магнитные и электрические поля.

Цель работы. Знакомство со спектральными методами диагностики плазмы. Измерение температуры плазмы дугового разряда оптическим методом по относительным интенсивностям спектров молекулярных полос циана.

Идея эксперимента. С помощью дуговой лампы с угольными электродами зажигается дуговой разряд. Оптический спектр, содержащий хорошо видимые молекулярные полосы циана, собирается системой линз и анализируется компактным спектрометром. При использовании эмпирических формул по полученному спектру рассчитывается температура плазмы разряда.

1. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ СПЕКТРАЛЬНОЙ ДИАГНОСТИКИ ПЛАЗМЫ

1.1. Происхождение атомных и молекулярных эмиссионных спектров

Если к атому подвести достаточное количество энергии (например, тепловой), то один или несколько электронов данного атома могут перейти с низкоэнергетического уровня (основное состояние) на более высокоэнергетический уровень (возбужденное состояние). Однако нахождение электрона в возбужденном состоянии не является устойчивым, поэтому через какое-то время он переходит обратно в основное состояние с выделением избыточной энергии в виде излучения (см. рис. 1.1). Поскольку у атома имеется только дискретный набор электронных энергетических уровней, то в данном случае будет иметь место спектр излучения, состоящий из отдельных линий с различной частотой.

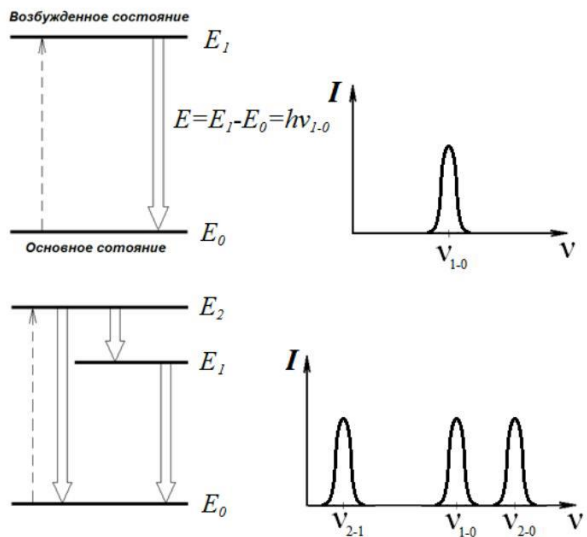


Рис. 1.1. Образование спектра излучения атома

Молекулярные спектры несколько сложнее атомных, поскольку изменение энергии молекулы при возбуждении сопровождается изменением, как энергии электронов, так и энергии колебаний и вращений, т.е. у молекулы возможны электронно-колебательно-вращательные переходы. Каждому

электронному уровню в основном и возбужденном состояниях отвечают системы колебательных уровней (рис. 1.2), которые могут быть охарактеризованы колебательным квантовым числом V (0, 1, 2, 3, ...), а каждому колебательному уровню отвечает система вращательных уровней с квантовым числом J (0, 1, 2, 3, ...). Таким образом, энергия одного перехода в молекуле складывается из энергии ее вращения, энергии колебания атомов и движения электронов:

$$E = E_{эл} + E_{кол} + E_{вр}, \quad (1)$$

где $E_{вр}$ – вращательная, $E_{кол}$ – колебательная, $E_{эл}$ – электронная энергия, причем

$$E_{вр} \ll E_{кол} \ll E_{эл}. \quad (2)$$

В этой связи спектры излучения молекул состоят из большого числа очень близко расположенных спектральных линий, образующих в определенном диапазоне длин волн полосы различной ширины и интенсивности.

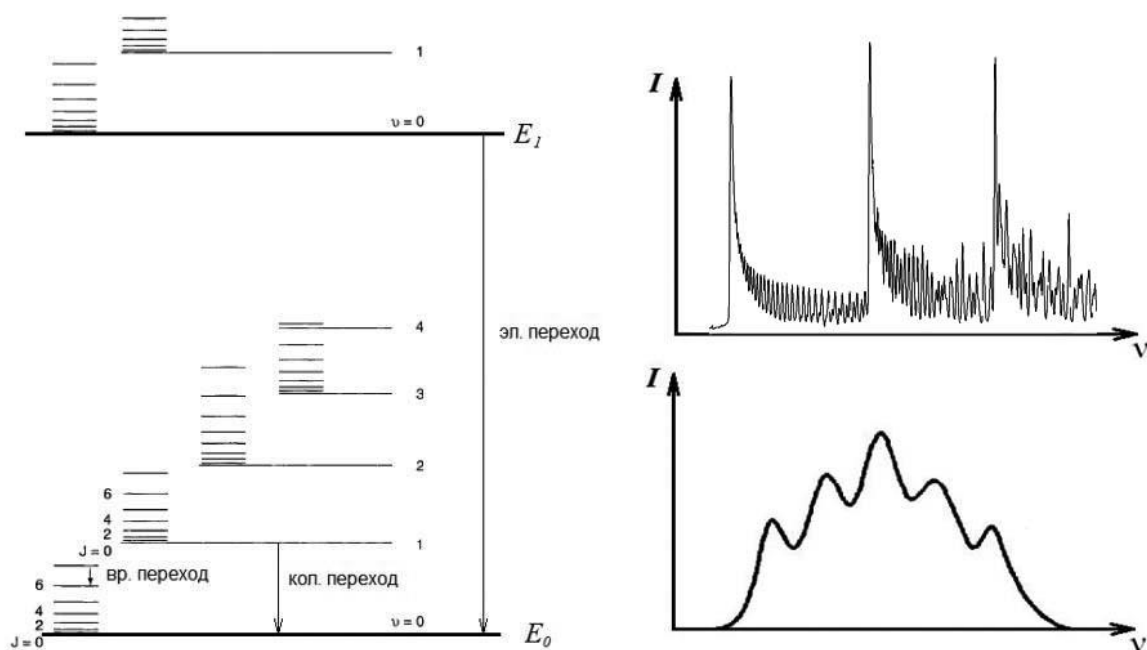


Рис. 1.2. Образование спектра излучения молекулы, справа представлены примеры регистрируемых спектров- вверху разрешенный, внизу неразрешенный молекулярный спектры

1.2. Интенсивность линий

В условиях термодинамического равновесия распределение частиц (атомов или молекул) по энергетическим уровням определяется формулой Больцмана

$$N_e = N_0 \frac{g_e}{g_0} e^{-\frac{E_e}{kT}} \quad (3)$$

где N_e и N_0 – число частиц, находящихся соответственно в возбужденном и основном состоянии в 1 см³; g_0 и g_e – статистические веса основного и возбужденного состояний; E_e – энергия возбужденного состояния; T – температура излучающей частицы; k – постоянная Больцмана.

Поскольку частицы с энергией E_e переходят самопроизвольно в основное или в какое-либо промежуточное состояние с энергией E_i с испусканием кванта света с частотой ν_{ei} , то интенсивность данной линии излучения определяется выражением

$$I = N_e A_{ei} h \nu_{ei} \quad (4)$$

где A_{ei} – вероятность спонтанного излучения. Подставляя сюда значение N_e из выражения (3), получим общее выражение для интенсивности излучения

$$I = N_0 \frac{g_e}{g_0} e^{-\frac{E_e}{kT}} A_{ei} h \nu_{ei} \quad (5)$$

Как видно из приведенных соотношений, интенсивность отдельной линии зависит от температуры, что объясняется перераспределением частиц по энергетическим уровням (см. рис. 1.3, 1.4).

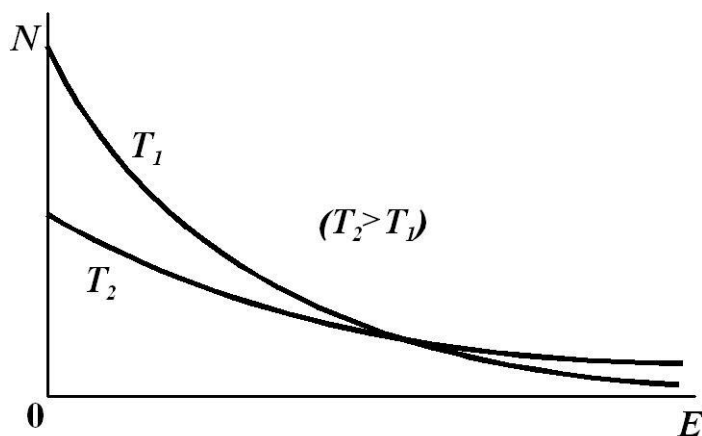


Рис. 1.3. Распределение Больцмана

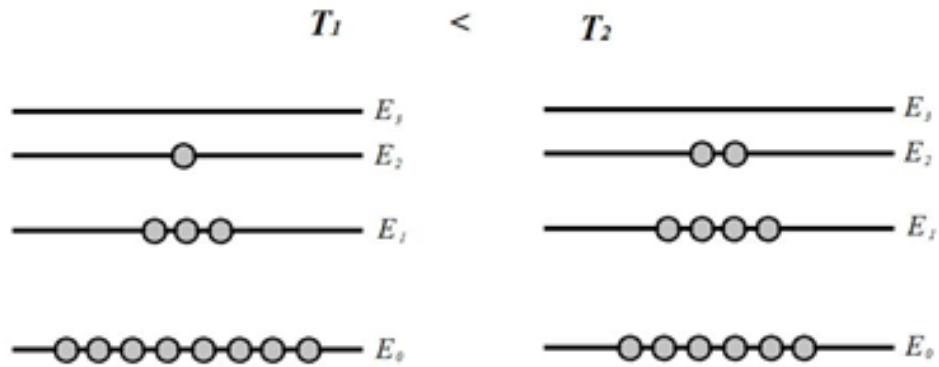


Рис. 1.4. Распределение частиц по энергетическим уровням для двух различных температур

1.3. Уширение спектральных линий в плазме

На ширину спектральных линий, излучаемых атомами и ионами в плазме, оказывают влияние параметры, рассмотренные ниже.

Естественное уширение линий

Спонтанное излучение, ограничивающее время жизни возбужденного состояния изолированного атома, определяет естественное уширение спектральных линий. Спектральное распределение интенсивности излучения в данном случае выражается формулой:

$$I(\nu) = I_{max} \frac{\left(\frac{\Delta\nu_N}{2}\right)^2}{(\nu_0 - \nu)^2 + \left(\frac{\Delta\nu_N}{2}\right)^2} \quad (6)$$

где I_{max} – интенсивность в максимуме линии, ν_0 – частота центра линии, $\Delta\nu_N$ – ширина линии.

Ширина спектральной линии, измеряемая как частотный интервал между точками контура, в которых интенсивность равна половине максимальной. В случае естественного уширения она связана со временем жизни τ возбужденного состояния следующим образом:

$$\Delta\nu_N = 1/2\pi\tau \quad (7)$$

Естественная ширина линии обычно очень мала. В видимой области спектра для большинства линий она близка к 10^{-5} нм.

Доплеровское уширение линий

Хаотическое движение излучающих частиц приводит к доплеровскому уширению спектральных линий. При максвелловском распределении частиц по скоростям выражение для формы спектральной линии имеет гауссовский вид:

$$I(\nu) = I_{max} \cdot \exp \left[-\left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_e} \right)^2 \right] \quad (8)$$

где $\Delta\nu_e$ – частотный интервал от центра линии до точки, в которой интенсивность меньше максимальной в e раз, равный

$$\Delta\nu_e = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2kT}{M}} \quad (9)$$

здесь M - масса излучающей частицы. Доплеровская ширина спектральной линии равна

$$\Delta\nu_D = 2\Delta\nu_e \sqrt{\ln 2} = 7.16 \cdot 10^{-7} \cdot \nu_0 \sqrt{\frac{T}{\mu}} \quad (10)$$

или в длинах волн

$$\Delta\lambda_D = 7.16 \cdot 10^{-7} \cdot \lambda_0 \sqrt{\frac{T}{\mu}} \quad (11)$$

здесь T – кинетическая температура излучающих частиц, μ – их атомный вес, ν_0 и λ_0 – частота и длина волны центра линии. При высоких температурах доплеровская ширина может быть велика. Так, доплеровская ширина линии водорода H_β ($\lambda_0=486.1$ нм) при 5000 К составляет $\Delta\lambda_D=0.025$ нм.

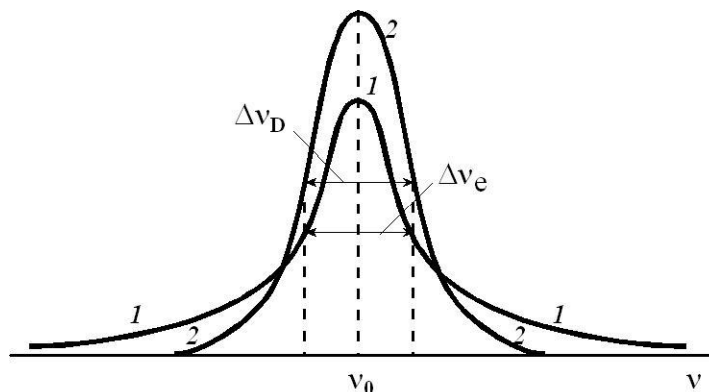


Рис. 1.5. Формы спектральных линий: 1 – естественная или лоренцовская (дисперсионное распределение интенсивности), 2 – доплеровская (гауссовское распределение). Для обоих случаев ширины линий и интегральные интенсивности равны

Доплеровское и естественное уширение – независимые явления, одновременно влияющие на контур линии. Поскольку каждый атом, движущийся по отношению к наблюдателю с заданной скоростью, излучает линию с естественным уширением, каждый бесконечно малый участок доплеровского контура расширен в соответствии с функцией (6). В этом случае линия представляет собой свертку гауссовской (8) и дисперсионной (6) функций. Вследствие разницы в форме этих функций, при одинаковом действии обоих факторов, центр линии и его ширина в основном определяется гауссовской функцией, а крылья линии – дисперсионной функцией.

Уширение линий давлением

Спектральные линии, излучаемые атомами или ионами, подвергающиеся воздействию окружающих их нейтральных и заряженных частиц, дополнительно уширяются. Величина и вид уширения линий при этом зависит от характера взаимодействия частиц.

А. Уширение линий при столкновении разнородных частиц описывается функцией (6), если в ней время жизни возбужденного уровня заменить средним временем τ_0 пробега частицы между соударениями. Уширение в этом случае называют *лоренцовским*. Более точное рассмотрение показывает, что происходит некоторое смещение линии.

$$\Delta\nu_L = 1/2\pi\tau_0 \quad (12)$$

в большинстве случаев не превышает доплеровской ширины линии.

Б. При столкновении однородных частиц между ними возникает сильная резонансная связь. Происходит перекачка энергии от излучающего атома к невозбужденному атому. В результате быстрого затухания колебаний в излучающем атоме спектральная линия уширяется. *Резонансное уширение линий* в десятки и более раз превышает лоренцовское уширение. Оно особенно велико на резонансных линиях атомов.

В. При наличии в плазме электрических полей энергетические уровни

расщепляются, и линии приобретают сложную структуру, зависящую от природы уровней и величины поля, – возникает *штарковское уширение* линий. Теоретический анализ контура линии, излучаемой атомом или ионом при хаотическом воздействии на него заряженных частиц, позволяет сопоставить ширину получающегося контура с концентрацией заряженных частиц плазмы и кинетической температурой электронов.

Штарковское уширение спектральных линий в плазме

В плазме излучающий атом находится под воздействием быстропеременных полей соседних заряженных частиц. В первом приближении электрическое поле ионов можно считать квазистатическим, приводящим к обычному расщеплению линии. Воздействие электронов на атом, наоборот, можно считать резким ударом, обрывающим цикл колебаний излучаемой волны или, если удар более слабый, меняющим фазу колебаний. В результате ударов электронов линия уширяется.

Для атома водорода и водородоподобных ионов уширение линии при линейном штарк-эффекте вполне удовлетворительно объясняется статистической теорией. Согласно этой теории расщепление уровней, описываемое функцией $f(E, \nu)$ происходит как бы в однородном поле с напряженностью E , вызываемое квазинеподвижными заряженными частицами (ионами). Имеется некоторая вероятность $P(E)$ существования напряженности поля, вызывающей появление в излучении частоты ν . В таком случае контур линии рассчитывается статистически через вероятность $P(E)$:

$$I(\nu) = \int_0^{\omega} f(E, \nu) P(E) dE \quad (13)$$

В наиболее важном случае ионного поля среднее значение напряженности поля \bar{E} определяется концентрацией заряженных частиц в плазме N_e и зарядом иона e :

$$\bar{E} = 2.61eN_e^{2/3} [\text{В}] \quad (14)$$

Вычисление контура линии по формуле (13) в общем случае очень сложно. Для упрощения можно предположить, что под действием поля линия

растягивается в равномерную полосу. Это приближение вполне удовлетворительно, так как при линейном эффекте Штарка (например, в случае бальмеровских линий водорода) компоненты линии располагаются густо и равномерно по всей области расщепления. В таком приближении ширина линии за счет действия ионов при линейном штарк-эффекте считается равной спектральному интервалу между крайними штарковскими компонентами

$$\Delta\nu = 1.25C\bar{E} = 3.25eN_e^{2/3} \quad (15)$$

где C – постоянная штарковского уширения, e – заряд электрона, N_e – концентрация электронов.

Линия оказывается уширенной симметрично и не имеет смещения относительно первоначальной частоты.

В реальных полях плазмы интерес представляют линии, подверженные линейному штарк-эффекту, например, линии водорода и водородоподобных ионов. Эти линии настолько широки, что их ширина может быть измерена на спектрах, полученных с обычными спектрографами средней или высокой дисперсии. Штарковское уширение водородных линий рассчитано для температур от 10000 до 40000 К (для H от 5000 К) и для концентраций N от 10^{14} до 10^{18} см⁻³ (для H β от 10^{14} до 10^{17} см⁻³). При более низких температурах водород существует главным образом в виде молекул, а при более высоких он почти полностью ионизован.

При очень высоких электронных плотностях уширение линий настолько велико, что крылья линий с разными главными квантовыми числами перекрываются. В этих условиях измерение полуширины линии затруднено и, кроме того, к линейному штарк-эффекту прибавляется квадратичный. При значениях N_e меньших 10^{14} см⁻³ Штарковское уширение становится незначительным, и контур линии в большей степени может определяться другими факторами, например, эффектом Доплера. При малой ширине линии нельзя пренебрегать и аппаратными искажениями формы линии.

2. Определение температуры нагретых газов с неразрешенной вращательной структурой спектра.

Для определения температуры плазмы могут быть использованы как спектры атомов, так и спектры молекул. Наиболее детально разработаны методы определения температуры по спектру гидроксила ОН (в излучении и поглощении) и по спектрам CN и C₂ (в излучении).

Молекулярные спектры можно обнаружить в свечении плазмы различных видов газового разряда. Наблюдаемые с помощью приборов с небольшой дисперсией, они имеют вид полос, с одной стороны ограниченных резким краем – *кантом*, а с другой стороны ослабевающих до нуля. Этот постепенный спад интенсивности называют *оттенением* полосы. В зависимости от его расположения со стороны длинных или коротких волн различают красное и фиолетовое оттенения. Иногда полосы имеют несколько кантов, в некоторых случаях канты вообще отсутствуют. Полосы, обладающие рядом общих свойств: одновременное появление, расположение в определенной части спектра, одинаковое оттенение, одинаковое число кантов – объединяют в системы полос.

Сложность молекулярных спектров по сравнению с атомными вызвана тем, что в молекуле, состоящей из ядер и окружающего их электронного облака, кроме переходов электронов, происходят колебания ядер и вращение молекулы как целого относительно ее центра тяжести. Энергия колебательного и вращательного движений квантованы. Суммарная внутренняя энергия молекулы складывается из вращательной, колебательной и электронной энергии. Изменения энергии молекулы с участием электронного перехода вызывают излучение или поглощение в видимой и ультрафиолетовой областях спектра.

Каждая полоса молекулярного спектра состоит из большого числа линий вращательной структуры, которые могут быть разрешены только спектрографами большой дисперсии. В этом случае можно определить

температуру, измерив относительную интенсивность линий вращательной структуры и воспользовавшись известным соотношением, связывающим эту интенсивность с температурой (см. соотношение 13).

Однако применение спектральных приборов с большой дисперсией связано с целым рядом трудностей (высокая чувствительность таких приборов к механическим сотрясениям и колебаниям температуры, малая светосила и т.д.). Вследствие этого удобнее определять температуру по интенсивности молекулярных полос с неразрешенной вращательной структурой. Для получения молекулярных спектров с неразрешенной вращательной структурой можно использовать приборы средней дисперсии, а, следовательно, и большой светосилы.

Для измерения температуры могут быть использованы пары фиолетовых полос CN с длинами волн 388.3 нм/387.2 нм и 421.6 нм/419.7 нм, которые появляются в спектрах многих источников света, содержащих углерод, например, в спектре угольной дуги. На рис. 2.2 и рис. 2.3 представлены спектры CN, содержащие данные полосы, а на рис. 2.1 показана схема энергетических уровней, поясняющая их появление. Полученные эмпирическим путем выражения (16) и (18) предназначены для определения температуры с помощью пиковых интенсивностей данных полос, (17) и (19) с помощью интегральных интенсивностей.

$$T = 1500 \cdot e^{1.9x_1} + 350 [K] \quad (16)$$

$$T = 900 \cdot e^{2.8x_2} - 560 [K] \quad (17)$$

$$T = 920 \cdot e^{1.5x_3} - 200 [K] \quad (18)$$

$$T = 400 \cdot e^{1.87x_4} + 780 [K] \quad (19)$$

В данных выражениях x_1 – отношение FI/BE (рис. 2.2), x_2 – отношение площадей CFGHIDC/ABCDEA (рис. 2.2), x_3 – отношение FI/BE (рис. 2.3), x_4 – отношение площадей CFGHIDC/ABCDEA (рис. 2.3). Для проверки полученных данных могут быть использованы графики, приведенные на рис. 2.4.

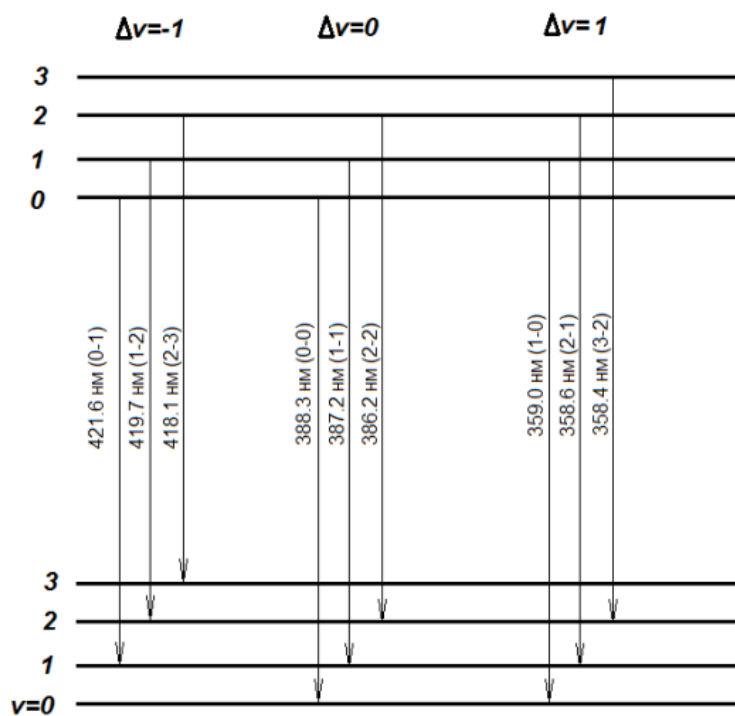


Рис. 2.1. Часть схемы энергетических уровней молекулы CN с переходами, приводящими к появлению фиолетовой системы полос

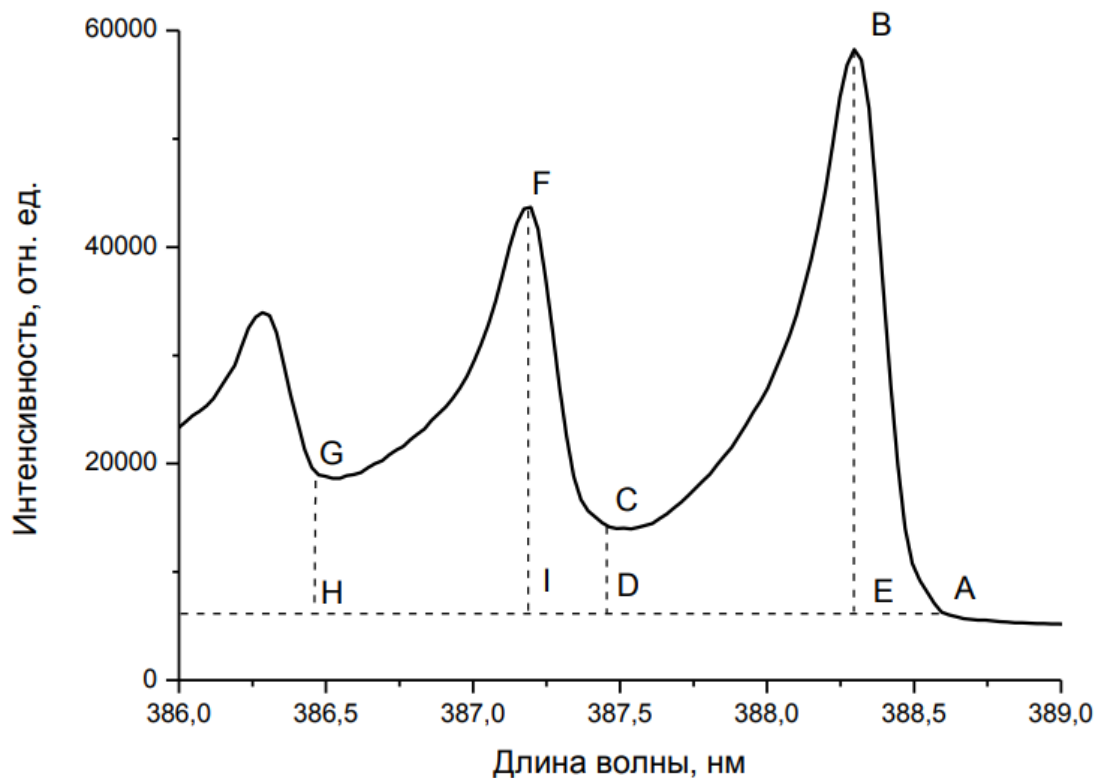


Рис. 2.2. Контуры интенсивностей полос CN с длинами волн кантов 388.3 нм (0-0) и 387.2 нм (1-1)

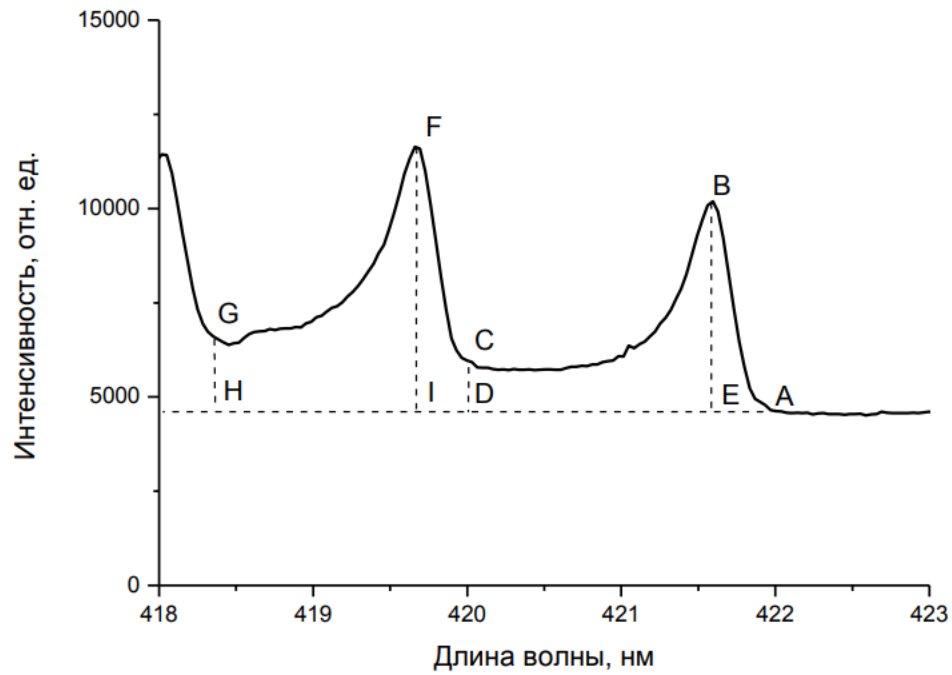


Рис. 2.3. Контуры интенсивностей полос CN с длинами волн кантов 421.6 нм (0-1) и 419.7 нм (1-2)

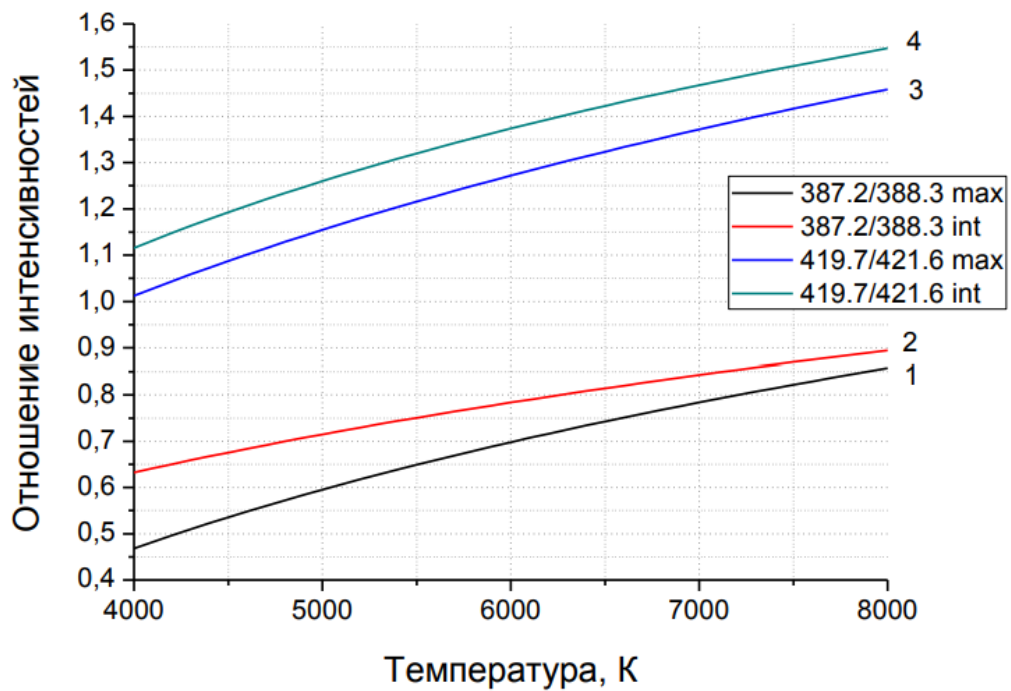


Рис. 2.4. Графики для определения температуры плазмы по относительным интенсивностям полос CN: 1 – отношение пиковых интенсивностей 387.2 нм/388.3 нм, 2 – отношение интегральных интенсивностей 387.2 нм/388.3 нм, 3 – отношение пиковых интенсивностей 419.7 нм/421.6 нм, 4 – отношение интегральных интенсивностей 419.7 нм/421.6 нм

Описание экспериментальной установки

Установка (см. рис. 2.5) состоит из дуговой лампы с угольными электродами (1), с помощью которой зажигается разряд, оптической системы, смонтированной на оптическом рельсе (2) и спектрометра (3).

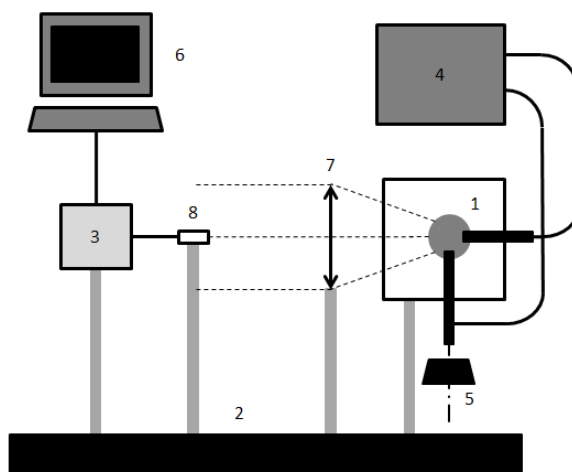


Рис. 2.5. Схема экспериментальной установки.

Лампа питается от источника постоянного напряжения (4), в качестве которого используется сварочный инвертор выдающий напряжение 20-70 В с регулировкой по току 20-190 А. Для зажигания разряда угольные электроды сводят винтом (5) на лампе до соприкосновения, затем разводят на расстояние 5-10 мм. Свет от дугового разряда проходит через кварцевую линзу (7), отсекающую излучение от нагретых поверхностей электрода, которые имеют сплошной спектр нагретого тела, который может заглушать спектр CN. Вход оптического волокна (8) для этого необходимо расположить в плоскости изображения межэлектродного промежутка. Свет из межэлектродного промежутка попадает через оптическое волокно в спектрометр, соединенным с ПК (6). На ПК установлена программа, позволяющая наблюдать регистрируемый в реальном времени спектр и сохранять его в память ПК, а также производить настройку спектрометра (калибровка, выставление желаемой времени экспозиции).

Порядок выполнения работы.

1. Установить угольные электроды и провести юстировку оптической системы. Зарегистрировать спектр.

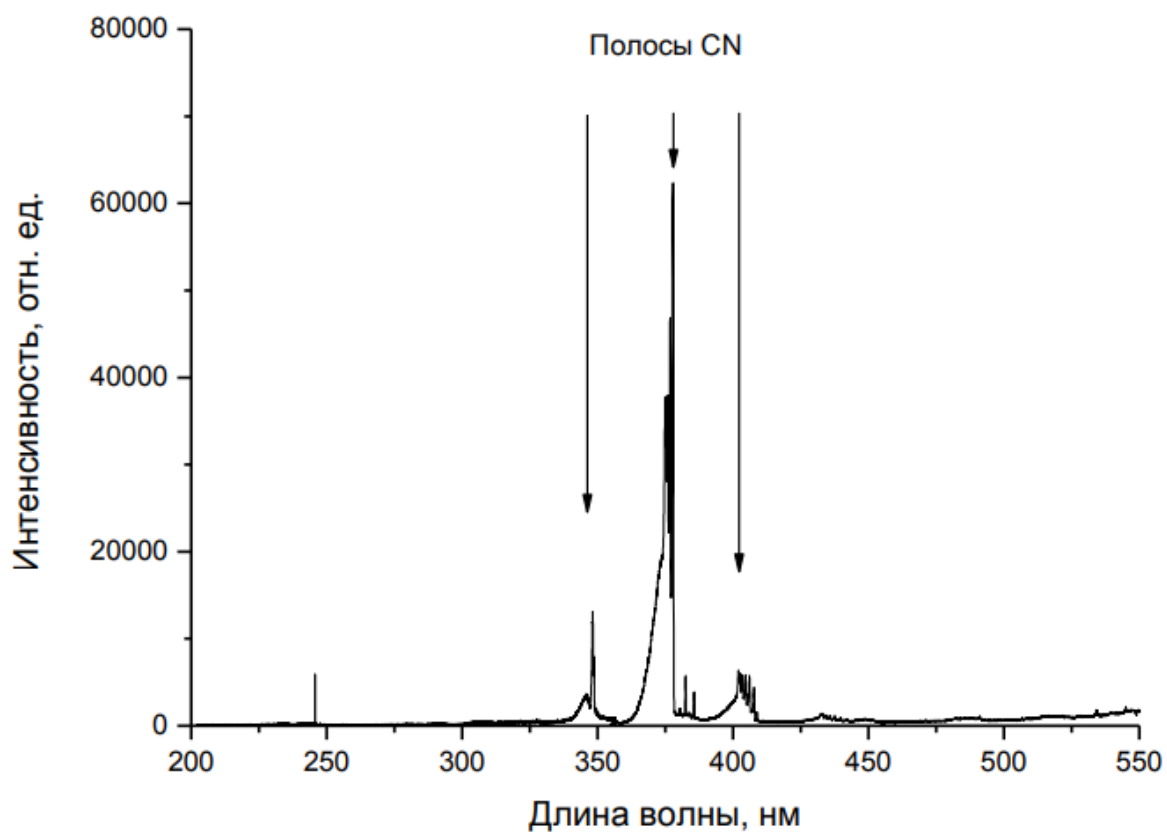


Рис. 2.6. Общий вид эмиссионного спектра от угольных электродов

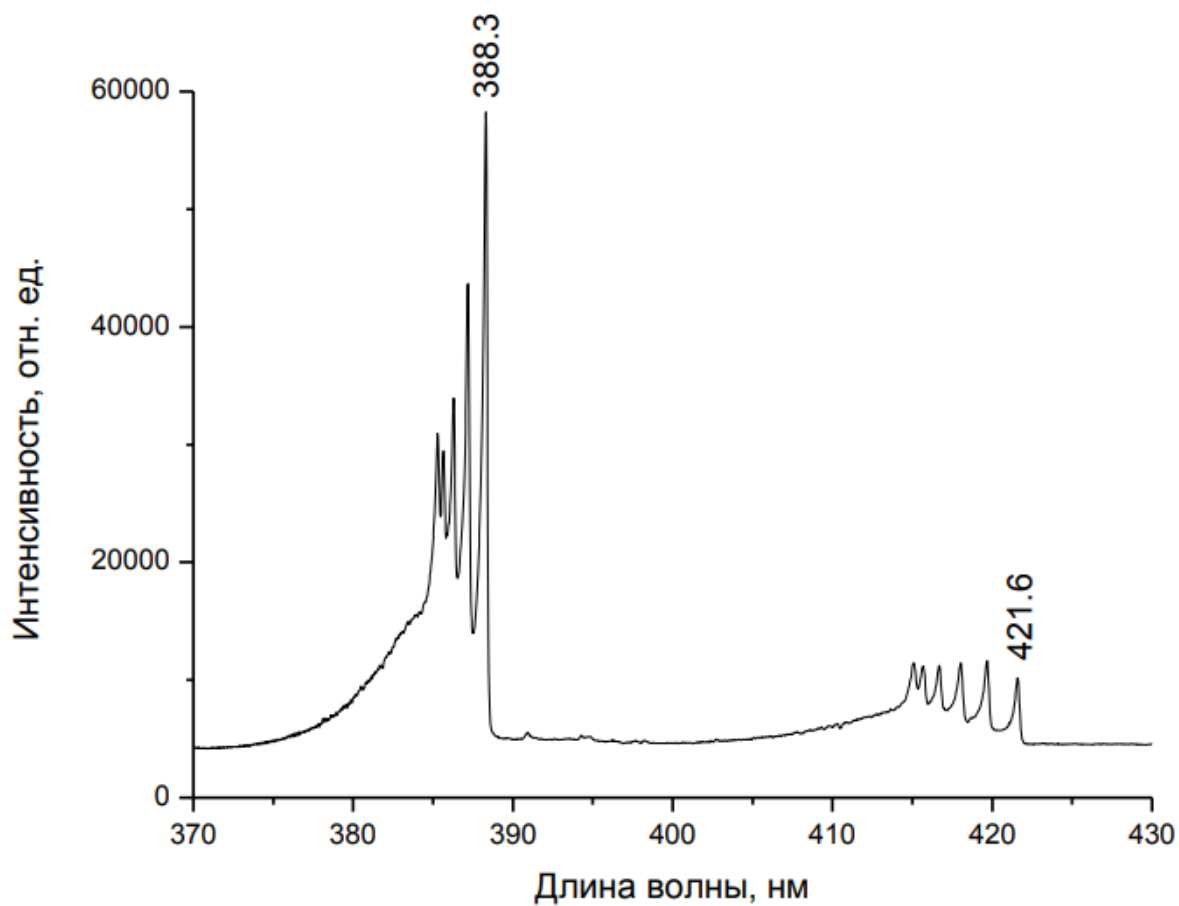


Рис. 2.7. Полосы CN с неразрешенной вращательной структурой

2. Путем регулировки тока генератора, либо изменением времени экспозиции обеспечить такие условия, чтобы регистрируемые полосы не выходили в насыщение. Корректный вид спектра CN показан на рис. 2.6. Полученный спектр сохранить в память ПК.

3. С помощью каждого выражения (12)-(15) определить температуру плазмы.

Вопросы:

1. Назовите основные части используемой в эксперименте установки и их предназначение.
2. Какие физические закономерности используются в работе для определения температуры?
3. Чем отличаются молекулярные спектры от атомных?
4. Объяснить появление молекулы CN в плазме дуги с угольными электродами.
5. Какие виды уширения линий спектра присутствуют в эксперименте?

Литература

1. *Бабушкин А.А.* Методы спектрального анализа. – М.: Изд-во МГУ, 1962. 600 с.
2. *Грим Г.* Спектроскопия плазмы. – М.: Атомиздат, 1969. 452 с.
3. *Левшин Л.В.* Практикум по спектроскопии. – М.: Изд-во МГУ, 1976, 320 с.
4. *Лохте-Хольтгревен В.* Методы исследования плазмы. – М.: Мир, 1971, 552с.
5. *Фриш С.Э.* Оптические спектры атомов. – М.: Физ.-мат. лит., 1963, 640 с.
6. *Барсуков В.И.* Атомный спектральный анализ. – М.: Машиностроение, 2005. 103 с.
7. *Зайдель А.Н., Островская Г.В., Островский Ю.И.* Техника и практика спектроскопии – М.: Наука, 1972, 376 с.