

激光诱导氮气等离子体时间分辨光谱研究及温度和电子密度测量

杨文斌 周江宁 李斌成 邢廷文

Time-resolved spectra and measurements of temperature and electron density of laser induced nitrogen plasma

Yang Wen-Bin Zhou Jiang-Ning Li Bin-Cheng Xing Ting-Wen

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 095201 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.095201

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.095201>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I9>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

低密度泡沫金提升黑腔腔壁再发射率的实验研究

Experimental study on improving hohlraum wall reemission ratio by low density gold foam

物理学报.2016, 65(1): 015202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.015202>

激光诱导等离子体对水 OH 伸缩振动受激拉曼散射的影响

Influence of laser-induced plasma on stimulated Raman scattering of OH stretching vibrational from water molecules

物理学报.2014, 63(20): 205204 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.205204>

激光诱导击穿空气等离子体时间分辨特性的光谱研究

Spectroscopic study on the time evolution behaviors of the laser-induced breakdown air plasma

物理学报.2014, 63(20): 205205 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.205205>

基于激光诱导击穿光谱技术定量分析食用明胶中的铬元素

Quantitative analysis of chromium in edible gelatin by using laser-induced breakdown spectroscopy

物理学报.2014, 63(14): 145202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.145202>

纳秒激光烧蚀冲量耦合数值模拟

Numerical simulation of nanosecond laser ablation impulse coupling

物理学报.2013, 62(19): 195203 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.195203>

激光诱导氮气等离子体时间分辨光谱研究及温度和电子密度测量

杨文斌¹⁾²⁾ 周江宁¹⁾²⁾ 李斌成^{1)3)†} 邢廷文¹⁾

1)(中国科学院光电技术研究所, 成都 610209)

2)(中国科学院大学, 北京 100049)

3)(电子科技大学光电信息学院, 成都 610054)

(2016年11月3日收到; 2017年1月3日收到修改稿)

激光诱导击穿光谱 (LIBS) 作为一种重要的分析手段被广泛应用于材料分析、环境监测等领域. 特别是随着大气污染问题的日趋严重, 基于 LIBS 的大气污染在线监测分析技术快速发展, 氮气等离子体特性的时间演化规律对研究激光诱导大气等离子体动力学和发展大气污染监测的 LIBS 技术具有重要意义. 而温度和电子数密度作为表征等离子体状态最重要的参数, 直接影响着等离子体形成、膨胀和退化中的动力学过程以及等离子体中的能量传输效率. 本文利用等离子体时间分辨光谱, 研究了连续背景辐射、分子谱线强度及信背比 (分子谱线与连续背景辐射的比值) 在等离子体演化过程中的变化规律, 结果显示连续背景辐射寿命在 700 ns 左右, N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+-X^2\Sigma_g^+$, $v:0-0$) 跃迁谱线强度在 12—15 μs 范围内达到最大值, 信背比随时间呈现上升、稳定的趋势, 因此利用 N_2^+ 分子离子第一负带系 ($B^2\Sigma_u^+-X^2\Sigma_g^+$) 研究等离子体温度的观测窗口应选择在 10—25 μs 之间; 基于双原子光谱理论, 通过拟合实测光谱和仿真光谱研究了大气压下激光诱导氮气等离子体温度随时间的演化趋势, 由于辐射损耗远小于碰撞作用, 在 10—28 μs 内等离子体温度从约 10000 K 按指数衰减到约 6000 K; 在准确测定仪器展宽线型的基础上, 利用 Nelder-Mead 单纯形算法, 研究了 N 原子 746.831 nm 谱线的 Stark 展宽和位移随时间的演化趋势, 计算了等离子体中电子数密度随时间在 10^{17} — 10^{16} cm^{-3} 量级间衰减, 通过分析发现造成等离子体中电子数衰减的主要机理是三体碰撞复合.

关键词: 激光诱导击穿光谱, 时间分辨, 等离子体温度, 电子数密度

PACS: 52.50.Jm, 51.50.+v, 52.25.-b

DOI: 10.7498/aps.66.095201

1 引言

激光诱导击穿光谱 (laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS) 通过激光聚焦产生的局部高温将样品原子化并电离产生等离子体, 根据原子跃迁谱线的位置和强度得到样品的定性和定量信息. 自 Cremers 和 Rzdziemski^[1] 开创性地将 LIBS 用于元素分析以来, 由于其能够快速、实时、在线检测分析, 并且采样简单、无需预处理、能够对所有状态 (固、液、气态) 的样品进行分析等优点, 已发展成为一种重要的分析手段, 广泛应用于材料分析和加

工、薄膜沉积、生物医学研究、考古、环境监测等领域^[2-6].

近年来, 大气污染问题日趋严重, LIBS 技术在大气污染监测分析中的应用越来越广泛, 氮气作为大气的主要组分, 研究激光诱导氮气等离子体或空气等离子体中氮成分的时间演化规律对研究激光诱导大气等离子体的形成、演变以及提高基于 LIBS 的大气污染检测分析结果准确性和检测精度具有重要意义. 等离子体温度和电子密度作为等离子体最重要的参数, 决定了等离子体形成和演化中所涉及的解离、原子化、激发和电离等过程的强弱. 局部热力学平衡 (local thermodynamic equilibrium,

† 通信作者. E-mail: bcli@uestc.edu.cn

LTE)下,粒子数密度只与温度和电子密度有关^[7];另一方面,等离子体通过逆韧致辐射从激光中吸收能量,其吸收系数依赖于温度和电子密度,因此等离子体中的能量传输效率与温度及电子密度密切相关^[8]. Alam等^[9]研究了激光诱导氮气等离子体的时间分辨光谱,在等离子体形成初期(< 40 ns)探测到了 N^{3+} 谱线并随时间快速衰减与其他谱线混叠,根据 N^{3+} 谱线Stark展宽计算了电子密度为 10^{18} cm^{-3} ;而在 20 μs 以后 N_2^+ 第一负带系光谱为主要光谱成分,并且在 25 μs 左右其强度达到最大,此时转动温度约为 9500 K (1064 nm, 功率密度约 10^{10} W/cm^2). Martin等^[10]研究了飞秒激光脉冲作用下的空气等离子体,发现在早期光谱中 N_2 和 N_2^+ 分子谱线占主导并快速衰减(< 4 ns),计算了其寿命分别为 0.5 和 0.056 ns,并且发现转动温度小于电子温度即超短脉冲诱导等离子体处于非平衡状态. 清华大学刘玉峰等^[11]测量了激光诱导空气等离子体时间分辨光谱,研究了 N^+ 的时间衰减规律,利用玻尔兹曼法计算了等离子体电子温度为 8693 K (1064 nm, 功率密度约为 10^{10} W/cm^2),根据Stark展宽效应估算了等离子体中电子密度数量级在 10^{16} — 10^{18} cm^{-3} .

目前,对激光诱导氮气等离子体时间演化特性的研究主要是针对等离子体形成初期N原子及其离子谱线的时间演化规律,以及在此期间等离子体电子温度和电子密度的测量,等离子体电子温度的光谱诊断通常采用玻尔兹曼方程来确定,电子密度则依据Stark展宽来估算,在此过程中往往假定仪器展宽为高斯线型并且忽略其他展宽机制,其诊断

方法相对单一,对等离子体膨胀和冷却衰退过程并未展开深入研究. 本文利用激光诱导氮气等离子体时间分辨光谱研究了连续背景辐射、分子谱线强度及信背比(分子谱线与连续背景辐射的比值)在等离子体演化过程中的变化规律;根据双原子分子光谱理论,通过拟合实测光谱和仿真光谱(由LIFBASE^[12]计算结果与光谱仪狭缝函数卷积所得光谱)确定了等离子体温度,研究了在等离子体演化过程中等离子体温度随时间的演变规律;在准确测定仪器展宽线型(Voigt线型)的基础上,利用Nelder-Mead多维下降单纯形算法分离了Stark展宽,并计算了等离子体中的电子密度,分析了等离子体中电子数密度随时间的演化机理.

2 实验及装置

激光诱导等离子体光谱测量实验方案如图1所示,采用Nd:YAG 1064 nm激光器(脉宽 18 ns, 发散角约 0.5 mrad)经 30 mm聚焦透镜将激光聚焦到腔内激发 N_2 气体产生等离子体,腔内气体处于流动状态,流速为 3 L/min,腔内气压为 1 atm;实验中激发激光脉冲能量由可变衰减器调节,并由能量计监测. 采用HORIBA iHR320 JY光谱仪采集等离子体发射光谱,光谱仪配备 2400 lines/mm全息平面闪耀光栅(光栅色散值为 0.87 nm/mm)及增强电荷耦合器件(ICCD)阵列,通过控制ICCD触发信号与激光信号之间的延迟采集不同延迟 t_d 下的击穿光谱. 光谱采集过程

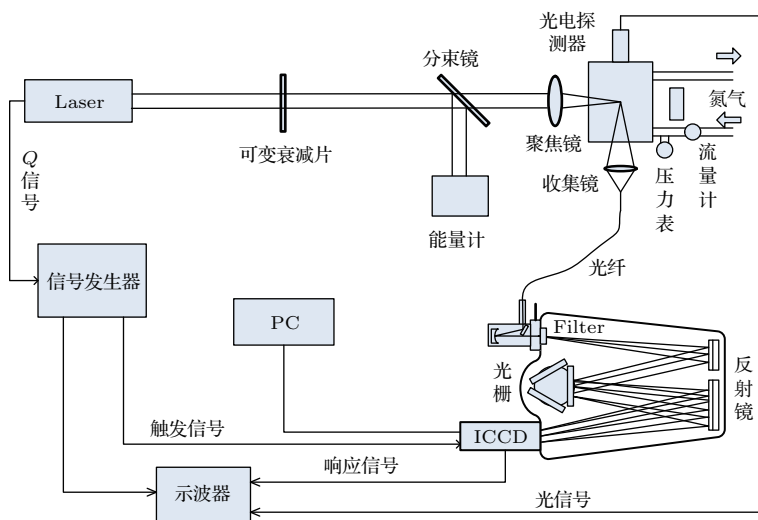


图1 实验装置示意图

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental set-up.

中, ICCD 积分时间 $t_w = 800$ ns, 采集光谱的曝光时间则根据信号强弱程度设置, 采用多次平均以降低噪声干扰以及信号波动. 光谱仪入口狭缝宽度 $50 \mu\text{m}$, 利用 He-Ne 单纵模激光器 (中心波长为 632.8 nm, $\text{FWHM} = 0.29$ pm) 对仪器展宽标定, Voigt 线型 (线型函数如 (8) 式所示) 拟合得 $\lambda_G^i = 0.021$ nm, $\lambda_L^i = 0.050$ nm.

3 实验结果与分析

3.1 时间分辨光谱分析

激光诱导氮气等离子光谱通常包含有 N_2 分子谱带、 N_2^+ 分子离子谱带、N 原子谱线及 N^+ 原子离子谱线, 其中 N_2 分子第二正带系 ($\text{C}^3\Pi_u - \text{B}^3\Pi_g$) 和 N_2^+ 分子离子第一负带系 ($\text{B}^2\Sigma_u^+ - \text{X}^2\Sigma_g^+$) 通常用于测定氮气或空气等离子体的转动和振动温度 (本实验中由于等离子体温度较高, 在 $340\text{--}360$ nm 波段 $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u - \text{B}^3\Pi_g, \Delta v = -1)$ 及 $\text{N}_2^+(\text{B}^2\Sigma_u^+ - \text{X}^2\Sigma_g^+, \Delta v = +1)$ 相互交叠严重、信噪比较低, 而在 $370\text{--}393$ nm 波段, $\text{N}_2^+(\text{B}^2\Sigma_u^+ - \text{X}^2\Sigma_g^+, \Delta v = 0)$ 谱带强度远大于 $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u - \text{B}^3\Pi_g, \Delta v = -2)$ 谱带强度, 几乎不受 N_2 谱带的影响, 因此选用 $370\text{--}395$ nm 波段来确定等离子体温度). 然而在高温状态下, 分子谱带容易受到连续背景辐射 (电子自由-自由态的韧致辐射和自由-束缚态的跃迁) 和原子谱线的干扰, 因此观测窗口的选择对温度测定结果准确性影响很大.

实测时间分辨光谱如图 2 所示, $t_d < 10 \mu\text{s}$ 时, 在 383 和 389 nm 附近出现了 $\text{NI } 3s^2P - 3p^2P^0$ ($381.8, 382.2, 383.0, 383.4$ nm) 和 $\text{NI } 3s^2p - 5p^2D^0$ ($388.8, 389.2, 390.0$ nm) 的强烈干扰, 这是由于在激光作用结束后, 由于激发速率的降低使得各能级粒子数会随着时间出现极大值后进入衰减阶段, 并且能级越高, 达到极值的时间越短, 衰减越快, 因此在等离子体衰减初期, 将会出现强烈的 N 原子及各价原子离子跃迁谱线; 取 $392\text{--}393$ nm 处 (信号强度平缓, 无明显谱峰) 作为背景信号并对其做双指数拟合得连续背景辐射寿命约为 700 ns.

N_2^+ 分子离子 391.44 nm 处扣除背景后的峰值强度及峰值强度与背景强度比值 (signal background ratio, SBR) 随时间的演化趋势如图 3 所示. 391.44 nm 峰值强度呈现快速下降然后缓慢上升达到极大后再下降的趋势, 在 $12\text{--}15 \mu\text{s}$ 范

围内强度达到极大, 与文献 [9, 13, 14] 的研究结果一致. 这是由于在高温下 N_2^+ 将解离成 N 原子 ($\text{N}_2^+ + e \rightarrow \text{N} + \text{N}$), 导致 N_2^+ 分子离子数的减少 [15], 因此 N_2^+ 粒子数将存在极大值. 本实验中最初阶段谱峰强度随时间下降的原因是: 在初始阶段 390 nm 附近出现了 N 谱线强烈的干扰, 随着 N 谱线强度和展宽随时间较快地衰减, 391.44 nm 处的干扰随之快速下降. SBR 随时间呈现先上升然后达到稳定趋势, SBR 随时间上升的原因是连续背景辐射随时间较快地衰减, 在 $t_d < 10 \mu\text{s}$ 时, 由于连续背景辐射和原子谱线在 $0\text{--}0$ 峰处的干扰都较快地衰减, SBR 并未显现出明显的上升趋势; 在 $10\text{--}14 \mu\text{s}$ 之间由于 $0\text{--}0$ 峰强度的增加及连续背景辐射的持续衰减导致 SBR 快速升高; 在 $16 \mu\text{s}$ 之后, 连续背景辐射强度基本为零, $392\text{--}393$ nm 处信号强度只含有变化缓慢的分子谱带成分, 因此 SBR 趋于稳定.

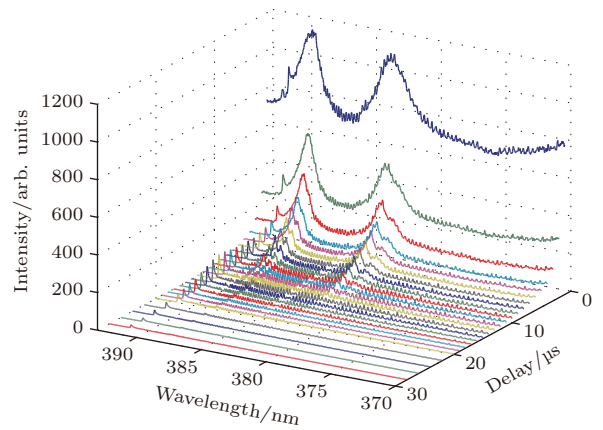


图 2 (网刊彩色) N_2 等离子体时间分辨光谱

Fig. 2. (color online) Time-resolved spectra of nitrogen plasma.

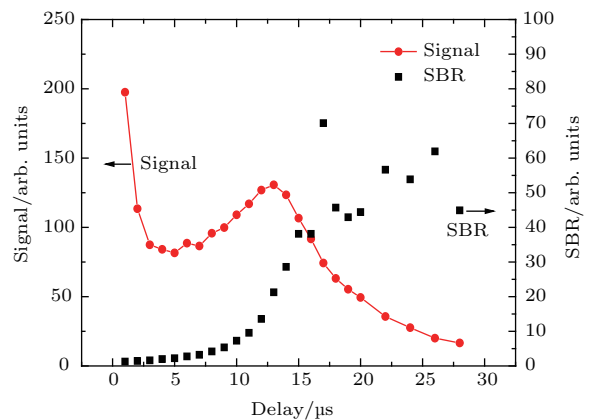


图 3 N_2^+ 391.4 nm 谱峰强度和 SBR 随时间演化趋势

Fig. 3. The temporal evolutions of peak spectral strength and SBR at 391.4 nm.

通过研究分子谱带、背景信号及原子谱线随时间演变规律,发现研究等离子体衰退过程中 N_2^+ 分子离子最佳窗口在10—25 μs ($E = (150 \pm 1.5)$ mJ, $P = 1$ atm)之间,此时N原子谱线和连续背景辐射对分子谱带不再有强烈干扰, N_2^+ 分子离子谱带信号较强,谱带分辨率较高,适合用于等离子体温度的测定.需要指出的是,最佳观测窗口的位置将随激光能量和压强的变化而变化.

3.2 等离子体温度

根据双原子分子光谱理论可知,从高能级(e', v', J')到低能级(e'', v'', J'')跃迁谱线强度由下式表示^[16]

$$I_{e''v''J''}^{e'v'J'} = N_{e'v'J'} \cdot A_{e''v''J''}^{e'v'J'} \cdot h\nu_{e''v''J''}^{e'v'J'}, \quad (1)$$

式中, $N_{e'v'J'}$ 为高能级粒子数; $A_{e''v''J''}^{e'v'J'}$ 为高低能级爱因斯坦辐射跃迁系数; h 为普朗克常数; $\nu_{e''v''J''}^{e'v'J'}$ 为跃迁频率; e, v, J 分别为电子、振动、转动量子数. 在热平衡条件下, 高能级粒子的布居数在电子、振动和转动能级上分别服从玻尔兹曼分布^[17]:

$$N_{e'v'J'} = N \frac{g_{e'}(2J+1) \exp\left(-\frac{\varepsilon_{e'}}{kT_{\text{ellex}}} - \frac{\varepsilon_{v'}}{kT_{\text{vib}}} - \frac{\varepsilon_{J'}}{kT_{\text{rot}}}\right)}{Q_e Q_v Q_r} \times \frac{L}{\sigma}, \quad (2)$$

式中, N 为粒子总数; $\varepsilon_{e'}, \varepsilon_{v'}, \varepsilon_{J'}$ 分别为电子能、振动能和转动能; $T_{\text{ellex}}, T_{\text{vib}}, T_{\text{rot}}$ 分别为电子激发温度、振动温度、转动温度, 其中转动温度经常用来表征等离子体温度, 因为与粒子的平均动能相比, 转动能级间隔很小, 平动和转动间的能量交换非常迅速, 使得转动温度与重粒子(相对于电子而言, 即除了电子外的其他粒子)温度相近^[18]; $Q_i (i = e, v, r)$ 为相应的配分函数; c 为光速; k 为玻尔兹曼常数; $g_{e'}$ 为电子能级简并度; L 为核自旋引起的强度变化因子; 对于同核分子 $\sigma = 2$, 异核分子则 $\sigma = 1$.

结合(1)和(2)式, 对应谱线跃迁概率和跃迁波数均为常数, 谱线强度值由上能级布居数决定, 而上能级布居数则随温度的变化而变化, 因此, 通过拟合实测光谱和仿真光谱就能确定等离子体温度. 在LTE假设下($T_{\text{ellex}} = T_{\text{vib}} = T_{\text{rot}}$)将温度作为拟合参量所得仿真光谱与实测光谱如图4所示. 由图4可知, 实测光谱与仿真光谱几乎完全重合, 因

此, 拟合实测光谱得到的温度能正确反映等离子体温度. 等离子体温度随时间演化规律如图5所示, 在10—28 μs 内等离子体温度随时间成指数衰减.

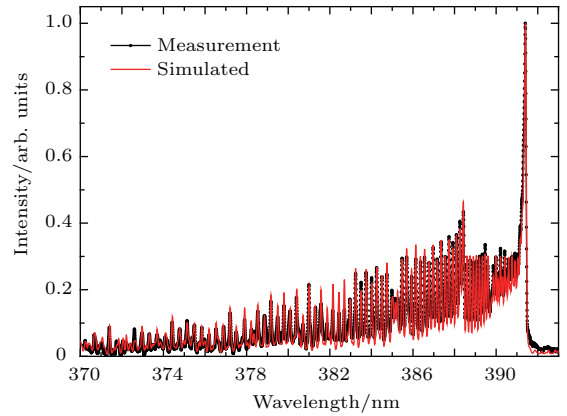


图4 (网刊彩色) 实测光谱及拟合光谱 ($T = 5936$ K)
Fig. 4. (color online) Measured and corresponding best-fit spectra ($T = 5936$ K).

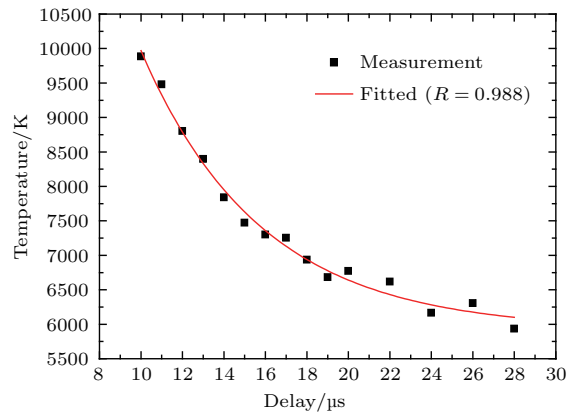


图5 温度随时间的演化趋势 ($E = (150 \pm 1.5)$ mJ)
Fig. 5. The temporal evolution of plasma temperature ($E = (150 \pm 1.5)$ mJ).

碰撞和辐射是影响等离子体温度衰减的两大因素, 等离子体衰退过程中, 一维瞬变模型的温度变化可由下式描述^[19]:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p v \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \left(r \kappa \frac{\partial T}{\partial r} \right) - 4\pi \varepsilon, \quad (3)$$

式中, ρ 为等离子体密度, C_p 为热容, v 为速度, κ 为热导率, ε 为净辐射系数. 根据图5中等离子体温度实测值计算可得 $\rho C_p \partial T / \partial t \sim 10^{11}$ W/m³, 远大于辐射损耗 $4\pi \varepsilon \sim 10^6 - 10^8$ W/m³^[19], 可见碰撞过程是影响等离子体温度变化的主要因素, (3)式分离变量后其解的时间特性将呈现指数形式. 当考虑

温度在轴向 x 上的变化时, 上述分析同样适用, 所以实测等离子体温度可表示为

$$T(t) = C \cdot \int_{\Omega} T(r, x) dr dx \cdot e^{-\alpha t}, \quad (4)$$

式中, C 为常数, Ω 为探测系统收集范围, α 为衰减系数.

3.3 电子数密度

电子作为等离子体中能量转移的主要载体, 直接影响着等离子体中的动力学行为, 对电子数密度及其时间行为的研究能够为等离子体形成、演变以及等离子体中能量传输提供大量有用的信息, 对 LIBS 定量分析结果的准确性具有重要意义. 由于等离子体发射光谱携带了丰富的等离子体信息, 原子谱线的位置和线型往往受到等离子体温度和电子数密度的影响, 因此可以通过研究原子或原子离子谱线的位置偏移和展宽来确定电子数密度. 然而, 与 N 原子谱线相比, N^+ 谱线 (位于 343.7, 395.5, 399.4, 404, 424 nm 等波长处, 与文献 [11] 一致) 持续时间较短、强度较低, 因此本文选用 N 原子谱线来研究电子数密度的时间演化特性.

实测谱线往往是经多种展宽机制展宽后的谱线, 等离子体中的展宽机制主要有自然展宽、范德瓦耳斯展宽、共振展宽、Doppler 展宽、Stark 展宽及仪器展宽; 除了自然展宽和仪器展宽, 其余展宽机制与压力、温度和电子数密度有关, 相比于 Doppler 和 Stark 展宽, 前三种展宽机制的贡献在 10^{-5} — 10^{-4} nm 量级 [20], 在分析中往往忽略, Stark 展宽和位移则与电子数密度有关 [21].

$$\omega_S \approx 2[1 + 1.75A(1 - 0.75r)]n_e \cdot 10^{-16}w, \quad (5)$$

$$d_S \approx [1 \pm 2.00A(1 - 0.75r)]n_e \cdot 10^{-16}d, \quad (6)$$

式中, ω_S , d_S 分别为 Stark 展宽和位移, w 为电子碰撞参数 (依赖于电子温度), A 为离子碰撞展宽参数, r 为离子之间平均距离与 Debye 长度的比值, n_e 为电子数密度, d 为电子碰撞位移参数. 只考虑仪器展宽、Stark 展宽和 Doppler 展宽时, 实测谱线的线型可表示为如下形式

$$I(\lambda) = I_0 \cdot V(\lambda; \lambda_0, \lambda_G, \lambda_L) * h(\lambda), \quad (7)$$

$$V(\lambda; \lambda_0, \lambda_G, \lambda_L) = \frac{2 \ln 2}{\pi^{3/2}} \frac{\lambda_L}{\lambda_G^2}$$

$$\times \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2)}{\left(\sqrt{\ln 2} \frac{\lambda_L}{\lambda_G}\right)^2 + \left(\sqrt{4 \ln 2} \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_G} - t\right)^2} dt, \quad (8)$$

式中, $V(\lambda; \lambda_0, \lambda_G, \lambda_L)$ 为包含了 Doppler 展宽 (Gauss 线型, 线宽 λ_G) 和 Stark 展宽 (Lorentz 线型, 线宽 λ_L) 的 Voigt 线型函数, λ_0 为中心波长, $h(\lambda)$ 为仪器展宽函数 (Voigt 线型, (8) 式拟合结果为 $\lambda_G^i = 0.021$ nm, $\lambda_L^i = 0.050$ nm), $*$ 表示卷积运算. 利用多维下降单纯形算法 [22] (即 Nelder-Mead 算法, 用于多维无约束问题的一种数值方法, 属于一般搜索类算法, 通过反射、扩展、压缩和收缩手段获得最优解) 最小化 χ^2 [23] 可以确定参数 λ_0 , λ_G , λ_L ,

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{[I_m(\lambda_i) - I_0 \cdot V(\lambda_i; \lambda_0, \lambda_G, \lambda_L) * h(\lambda_i)]^2}{I_m(\lambda_i)}, \quad (9)$$

式中, $I_m(\lambda)$ 为实测谱线强度, I_0 为谱线理论强度.

实验中利用 N 原子 746.831 nm 谱线根据 (8) 式做拟合得到 λ_0 , λ_G , λ_L 以确定 Stark 展宽和位移, 拟合结果如图 6 所示, y_{NM} 代表 Nelder-Mead 算法分离得到的谱线, 图 7 为 Stark 展宽和位移随时间的演化趋势. 根据 Stark 展宽和位移, 按 (5) 和 (6) 式计算的电子密度随时间的演化趋势如图 8 所示, (5) 式中电子碰撞参数依据 Griem [24] 的计算结果拟合插值所得, 当电子温度在 5000—40000 K 变化时, (6) 式中电子碰撞位移参数 d 变化很小 (在 0.00463—0.00515 nm 之间), 取 0.005 nm, 并且忽略了离子对谱线的影响.

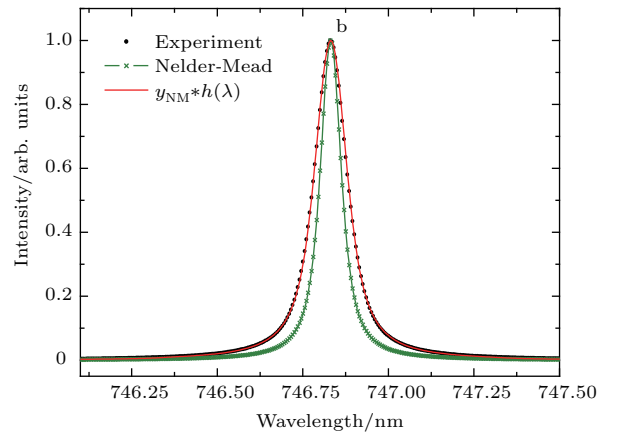


图 6 (网刊彩色) N 原子谱线 Nelder-Mead 拟合结果
Fig. 6. (color online) Fitted results of N 746.8 nm spectral line based on Nelder-Mead algorithm.

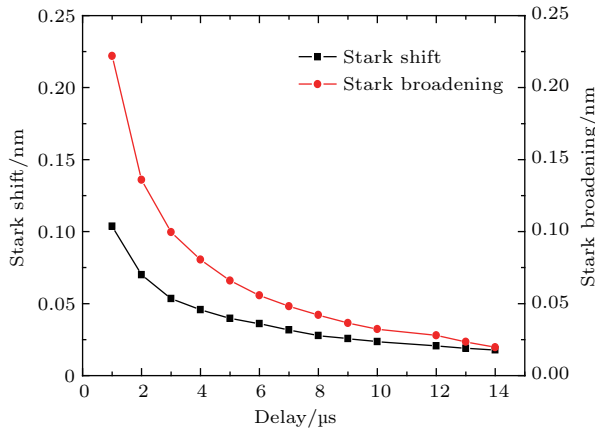


图7 Stark展宽和位移随时间的演化关系

Fig. 7. The temporal evolution of Stark broadening and Stark shift.

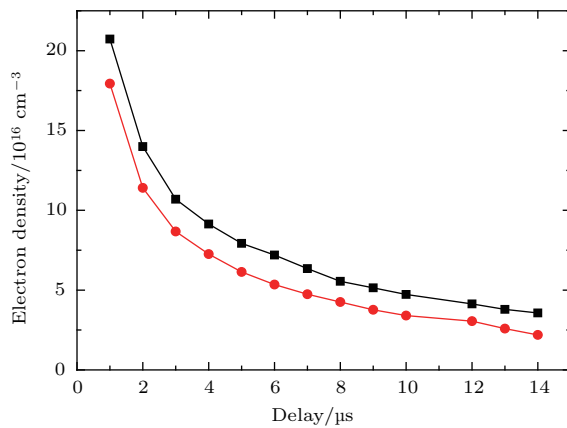


图8 电子数密度随时间的演化关系 ($E = (150 \pm 1.5)$ mJ, ■和●分别表示依据Stark位移和展宽计算所得电子数密度)

Fig. 8. The temporal evolution of electron density ($E = (150 \pm 1.5)$ mJ, ■ and ● denote the calculated electron densities based on Stark shift and broadening, respectively).

等离子体衰退过程中, 电子通过碰撞、复合、扩散不断损失能量, 电子温度不断降低, 电子与原子离子和分子离子不断复合以及电子在浓度梯度上的扩散导致电子密度随时间衰减, 从而使Stark效应减弱, 谱线线宽和波长偏移随之降低. 等离子体中电子数密度的衰减可以表示为^[25]

$$\frac{dn_e}{dt} = -D_a \nabla^2 n_e - \nu_a n_e - \alpha_r n_e^2 - \beta_e n_e^3, \quad (10)$$

式中, n_e 为电子数密度, D_a 为扩散系数, ν_a 为吸附率(N_2 等离子体可忽略), α_r 为电子-离子复合($N_2^+(N^+) + e \rightarrow N_2(N)$)系数, β_e 为三体碰撞辐射重组($N_2^+(N^+) + 2e \rightarrow N_2(N) + e$)系数. 由电子数密度实验值可计算得到电子数密度衰减速率 $\Delta n_e / \Delta t \sim 10^{22} - 10^{21} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, 依据文献^[25, 26]可计算得

到双极扩散速率 $D_a \nabla^2 n_e \sim 10^{15} - 10^{14} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 、电子-离子复合速率 $\alpha_r n_e^2 \sim 10^{18} - 10^{16} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, 两者远小于实验值; 依据文献^[27]可计算得到三体碰撞辐射重组速率 $\beta_e n_e^3 \sim 10^{22} - 10^{21} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, 可见三体碰撞引起的辐射复合是造成等离子体中电子数密度衰减的主要原因.

4 结 论

本文通过研究 $E = (150 \pm 1.5)$ mJ, $P = 1$ atm 条件下激光诱导氮气等离子体时间分辨光谱, 发现连续背景辐射持续时间约为 700 ns, $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+, v:0-0)$ 跃迁谱线强度在 12—15 μs 范围内达到一个极大值, 信背比随时间呈先上升, 然后趋于稳定, 最后下降的趋势, 在 10 μs 之后, N 原子谱线和连续背景辐射对分子谱带不再有强烈干扰, N_2^+ 分子离子谱带信号较强, 谱带分辨率较高, 适合作为 N_2^+ 第一负带系 ($B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$) 研究等离子体温度的观测窗口. 根据双原子分子光谱理论, 通过拟合实测光谱和仿真光谱确定了等离子体温度, 研究了在等离子体演化过程中等离子体温度随时间的演变规律, 实验结果显示服从指数衰减规律, 在 10—28 μs 内等离子体温度从约 10000 K 衰减到约 6000 K. 在准确测定仪器展宽线型 (Voigt 线型) 的基础上, 利用 Nelder-Mead 多维下降单纯形算法分离了 Stark 展宽, 计算了等离子体中的电子密度随时间从 1 μs 的约 $2.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 衰减到 14 μs 的约 $2.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 通过分析发现造成等离子体中电子数衰减的主要机理是 三体碰撞引起的辐射复合. 这些结果对研究激光诱导大气等离子体的形成、演变、能量的传输以及提高基于 LIBS 技术的大气污染监测分析结果准确性和检测精度具有重要意义.

参考文献

- [1] Cremers D A, Radziemski L J 2006 *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* (Chichester: John Wiley & Sons Ltd) p3
- [2] Samek O, Beddows D C S, Kaiser J, Kukulsky S V, Liška M, Telle H H, Young J 2000 *Opt. Eng.* **39** 2248
- [3] Ayyalasamayajula K K, Fang Y Y, Singh J P, McIntyre D L, Jain J 2012 *Appl. Opt.* **51** 149
- [4] Tran M, Smith B W, Hahn D W, Winefordner J D 2001 *Appl. Spectrosc.* **55** 1455
- [5] Pichahchy A E, Cremers D A, Ferris M J 1997 *Spectrochim. Acta B* **52** 25

- [6] Sturm V, Noll R 2003 *Appl. Opt.* **42** 6221
- [7] Huddleston R H, Leonard S L 1965 *Plasma Diagnostic Techniques* (New York: Academic Press) p87
- [8] Lenk A, Witke T, Granse G 1996 *Appl. Surf. Sci.* **96** 195
- [9] Alam R C, Fletcher S J, Wasserman K R, Hüwel L 1990 *Phys. Rev. A* **42** 383
- [10] Martin F, Mawassi R, Vidal F, Gallimberti I, Comtois D, Pépin H, Kieffer J C, Mercure H P 2002 *Appl. Spectrosc.* **56** 1444
- [11] Liu Y F, Ding Y J, Peng Z M, Huang Y, Du Y J 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 205205 (in Chinese) [刘玉峰, 丁艳军, 彭志敏, 黄宇, 杜艳君 2014 物理学报 **63** 205205]
- [12] LIFBASE: Database and Spectral Simulation Program Luque J, Crosley D R <https://www.sri.com/engage/products-solutions/lifbase> [2017-1-19]
- [13] Sarrette J P, Gomes A M, Bacri J, Laux C O, Kruger C H 1995 *J. Quant. Spectrosc. Ra.* **53** 125
- [14] Babou Y, Rivière P, Perrin M Y, Soufiani A 2009 *J. Quant. Spectrosc. Ra.* **110** 89
- [15] Flagan R C, Appleton J P 1972 *J. Chem. Phys.* **56** 1163
- [16] Zhai X D, Ding Y J, Peng Z M, Luo R 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 123301 (in Chinese) [翟晓东, 丁艳军, 彭志敏, 罗锐 2012 物理学报 **61** 123301]
- [17] Staack D, Farouk B, Gutsol A F, Fridman A A 2006 *Plasma Sources Sci. Technol.* **15** 818
- [18] Laux C O 1993 *Ph. D. Dissertation* (Stanford: Stanford University)
- [19] Gleizes A, Gonzalez J J, Liani B, Raynal G 1993 *J. Phys. D* **26** 1921
- [20] Laux C O, Spence T G, Kruger C H, Zare R N 2003 *Plasma Sources Sci. Technol.* **12** 125
- [21] Cremers D A, Radziemski L J 2006 *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* (England: John Wiley & Sons) p28
- [22] Nelder J A, Mead R 1965 *Comput. J.* **7** 308
- [23] Ida T, Ando M, Toraya H 2000 *J. Appl. Crystallogr.* **33** 1311
- [24] Griem H R 1974 *Spectral Line Broadening by Plasmas* (New York: Academic Press) p333
- [25] Soubacq S, Pignolet P, Schall E, Batina J 2004 *J. Phys. D* **37** 2686
- [26] Zhao X M, Diels J C, Wang C Y, Elizondo J M 1995 *IEEE J. Quantum Elect.* **31** 599
- [27] Bourdon A, Teresiak Y, Vervisch P 1998 *Rhys. Rev. E* **57** 4684

Time-resolved spectra and measurements of temperature and electron density of laser induced nitrogen plasma

Yang Wen-Bin¹⁾²⁾ Zhou Jiang-Ning¹⁾²⁾ Li Bin-Cheng^{1)3)†} Xing Ting-Wen¹⁾

1) (*The Institute of Optics and Electronics, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610209, China*)

2) (*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

3) (*School of Optoelectronic Information, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China*)

(Received 3 November 2016; revised manuscript received 3 January 2017)

Abstract

As an important analytical tool, laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) has been widely used in material analysis, environmental monitoring, and other fields. In recent years, due to increasingly serious air pollution, various LIBS-based on-line air pollution detection techniques are being developed. The temporal evolution of nitrogen plasma characteristics is of great importance for investigating the atmospheric plasma dynamics and developing the LIBS-based air pollution monitoring techniques. Temperature and electron density, which are the most important parameters of a plasma state, directly influence the kinetic behaviors of plasma formation, expansion and degradation processes, as well as the energy transfer efficiency in plasma. In this paper, the temporal evolutions of continuous background radiation, molecular spectral strength, and signal-to-background ratio (SBR) are studied based on time-resolved spectra. The results show that the lifetime of the continuous background radiation is about 700 ns, the N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+-X^2\Sigma_g^+$, $v: 0-0$) transition line strength reaches a maximum value within 12–15 μs , the SBR first increases and then stabilizes. Accordingly, the optimal observation period for N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+-X^2\Sigma_g^+$) band system based plasma temperature investigation should be selected to be between 10 and 25 μs . The temporal evolution of plasma temperature is determined by fitting experimental spectra to theoretical ones simulated by LIFBASE (a spectral simulation program). As the radiation loss is less than the loss due to the collision cooling, the plasma temperature decays exponentially from ~ 10000 K to ~ 6000 K within 10–28 μs . By taking into account the instrumental broadening lineshape (Voigt lineshape), the temporal evolutions of Stark broadening and Stark shift of N 746.831 nm atomic line are obtained via Nelder-Mead simplex algorithm, and then the electron density is calculated accordingly. The results show that the electron density decays between 10^{17} and 10^{16} cm^{-3} in magnitude. By comparing the experimental electron decay rate with theoretical values calculated from different mechanisms, it is concluded that a three-body collision recombination is the main mechanism of electron decay.

Keywords: laser-induced breakdown spectroscopy, time-resolved, plasma temperature, electron density

PACS: 52.50.Jm, 51.50.+v, 52.25.-b

DOI: 10.7498/aps.66.095201

† Corresponding author. E-mail: bcli@uestc.edu.cn