МЕТОДИКА ВИЗНАЧЕННЯ ТЕМПЕРАТУР ЗАСЕЛЕННЯ КОЛИВАЛЬНИХ ТА ОБЕРТАЛЬНИХ РІВНІВ МОЛЕКУЛ В ПЛАЗМІ ГАЗОВИХ РОЗРЯДІВ АТМОСФЕРНОГО ТИСКУ

І.В. Присяжневич, В.Я. Черняк, С.В. Ольшевський, Ок.В. Соломенко

UDC 533.9.082, 537.528
©2003

Кафедра фізичної електроніки радіофізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка
(Проспект Глушкова 2/5, Київ 03022, Україна; e-mail: chernyak_v@ukr.net),

В роботі запропоновано методику визначення температур заселення збуджених коливальних та обертальних рівнів молекул в плазмі газових розрядів атмосферного тиску з використанням програми SPECAIR. Для спрощення та пришвидшення обробки емісійних спектрів побудовано робочі криві для визначення коливальних та обертальних температур за емісійними смугами молекул OH(A-X), N_2(C-B), N_2^+(B-X), CN(B-X) та C_2(d-a система переходів Свана). Розроблену методику апробовано для визначення параметрів плазми розряду в газовому каналі з рідкою стінкою.

Вступ

Для діагностики плазми атмосферного тиску традиційно використовують оптичну емісійну спектроскопію (ОЕС). Оскільки спектрометри з високою роздільною здатністю та малим часом реєстрації спектрів дуже дорогі та не можуть бути використані для моніторингу параметрів плазми технологічних об'єктів, останнім часом прискореними темпами розвивається новий підхід в оптичній діагностиці. Він базується на використанні спектрометрів з низьким розділенням в поєднанні з методами комп'ютерного моделювання. Температури заселення збуджених рівнів атомів та молекул (електронна T_e^*, коливальна T_v^* та обертальна T_r^* температури відповідно) у плазмі, що досліджується, визначаються шляхом порівняння експериментальних спектрів з результатами моделювання, виконаними з врахуванням апаратної функції реального спектрометру, який використовували для реєстрації емісійних спектрів.

Найбільш відомими кодами симуляції емісійних спектрів є LIFBASE [1] та SPECAIR [2]. Останній більш розповсюджений оскільки дозволяє моделювати абсолютні інтенсивності спектрального випромінювання газів та плазми різних складів з врахуванням як трапецевидної апаратної функції (її окремого випадку - трикутної функції), так й інших функцій довільної форми, заданих користувачем. SPECAIR моделює випромінювання таких компонентів, як: C, N, O, C_2, CN, CO, N_2, N_2^+, NH, NO, O_2, OH, в широкому діапазоні температур та тисків в припущенні наявності локальної термодинамічної рівноваги ЛТР. Для симуляції емісійного спектру програмою SPECAIR (або альтернативним іншим кодом) необхідно задавати чотири параметри (поступальну — газокінетичну, електронну, коливальну та обертальну температури), значення яких суттєво впливають на вигляд розрахованого спектру. Багато часу займає підгонка параметрів симуляції, щоб отримати гарне співпадання спектрів розрахункового з експериментальним. Для спрощення та пришвидшення процедури обробки спектрів в літературі відомий підхід побудови робочих кривих, які є функціями температур [3, 4].

Так, наприклад, огляд Китаєвої та Алямовського [3] присвячено визначенню температури нагрітих газів за інтенсивністю смуг CN та C_2 з нерозділеною обертальною структурою. В роботі розглянуто випадок термодинамічної рівноваги в газі (що передбачає поняття однієї температури) та наведено криві для визначення цієї температури, побудовані з використанням інтегральних та максимальних інтенсивностей смуг розглянутих молекул. Основним недоліком запропонованого підходу є складність визначення інтегральних інтенсивностей, як площ під відповідними кривими. Крім того, криві побудовані для спектрографів з прямокутною апаратною функцією, що значно обмежує їх використання в разі реєстрації спектрів спектрометрами з більш складними формами інструментальних контурів.

У роботі [4] автори пропонують використовувати ширину смуги (0,2) N_2 (C-B) на 20% та 40% від висоти (інтенсивності) піку як функцію обертальної температури. Розрахунки виконані програмою

SPECAIR з врахуванням трапецеподібної апаратної функції з базою 0.66 нм та вершиною 0.22 нм. Але, оскільки смуга (0,2) перенакладається зі смугою (1,3), то їх дуже важко розділити і визначити півширину на фіксованій висоті, яка сама по собі змінюється в залежності від температури за рахунок хвосту сусідньої смуги.

Таким чином, прив'язка до максимальних інтенсивностей на фіксованих довжинах хвиль також не дуже зручна, оскільки в разі зашумленості експериментальних спектрів та перенакладання з сусідніми смугами може призводити до значних похибок. З цих міркувань в даній роботі було запропоновано підхід, що базується на виборі характерних максимумів та мінімумів (характерних висот на підйомах та впадинах) поблизу голів молекулярних смуг для побудови кривих. Розглянуто загальні тенденції зміни форм емісійних електронно-коливально-обертальних смуг в залежності від відповідних температур заселення коливальних та обертальних рівнів молекул та знайдено спектральні ділянки, чутливі до зміни лише одного з параметрів (коливально або обертальної температури). Калібровані криві для визначення відповідних температур заселення за емісійними спектрами молекул OH(A-X), N_2(C-B), N_2^+(B-X), CN(B-X) та C_2(d-a) побудовано з використанням програми SPECAIR в широкому діапазоні температур (T_r^*=2000-15000 K, T_v^*=2000-15000 K). Моделювання проведено з врахуванням апаратної функції спектрометру, форма якої близька до гаусовської. Розроблені методики протестовані для визначення параметрів плазми розряду в газовому каналі з рідкою стінкою (РГКРС) [5, 6].

Методики

Оскільки в емісійних спектрах плазмово-рідинних систем спостерігаються інтенсивні смуги гідроксилу OH, які добре вивчені, то їх ефективно використовують для моніторингу обертальної температури (газо кінетичної температури) [7]. В роботі [4] представлена крива для визначення обертальної температури по відношенню інтенсивностей R - та гілок смуги (0,0) (A-X), яке зовсім не залежить від коливальної температури T_v^*. Крива побудована для апаратної функції трапецевидної форми з базою 0.66 нм та вершиною 0.22 нм. З аналізу кривої видно, що відношення інтенсивностей R- та P гілок смуги (0,0) (перехід A-X) чутливе до змін обертальної температури лише для $T_r^* \leq 9000$ K. Автори звертають увагу на те, що визначати T_r^* за цією методикою слід обережно, оскільки при збільшенні оптичної густини плазми, може мати місце реабсорбція цих піків. Причому, зазвичай, пік P гілки більш абсорбований, ніж R, тому визначена за відношенням інтенсивностей P/R обертальна температура може бути завищеною по відношенню до її реального значення. В роботі також зазначено, що оптична товщина плазми залежить від довжини плазми, концентрації OH та температури. Так, наприклад, в 1-см плазмі при T=2000 K, ефектами самопоглинання можна знехтувати, якщо мольна доля водяних парів менша ніж 1% . Звичайно в плазмово-рідинних системах концентрація водяних парів може бути більшою, тому самопоглинанням в інтенсивній смузі (0,0) OH (A-X) не можна нехтувати.

Щоб виключити похибки, пов'язані з реабсорбцією, в даній роботі було запропоновано використовувати для визначення температур заселення менш інтенсивні смуги (1,0) та (2,1) гідроксилу OH (A-X), що знаходяться в діапазоні 280-290 нм, який майже вільний від перенакладань зі смугами інших молекул. Для визначення спектрального діапазону, чутливого лише до зміни обертальної або лише коливальної температури окремо, SPECAIR моделювання гідроксилу OH (A-X) було виконане в спектральному діапазоні 275-301 нм для різних коливальних температур при фіксованій T_r^* та для різних обертальних температур при фіксованій T_v^*. Основні результати моделювання представлені на рис. 1.

З рис. 1a видно, що кут нахилу смуги (1,0) на λ=283.1 нм "червоне відтінення"(спектральний інтервал 283.1-286.9 нм) залежить лише від обертальної температури та не залежить від T_v^*. Ось чому, на першому етапі була розрахована сітка обертальних температур при фіксованих T_v^* зі сталим шагом, який відповідає в цьому випадку точності вимірювання T_r^* (Рис. 1b). При цьому нормування розрахованих спектрів проводили на інтенсивність смуги (1,0) на λ=283.1 нм. Вибрано характерні висоти A, B, C, D на фіксованих підйомах та впадинах поблизу голів смуг. Перевірено, що фон D поблизу довжини хвилі $\lambda \approx$273.8 нм не залежить ані від T_v^* коливальної, ані від T_r^* в широкому діапазоні температур.

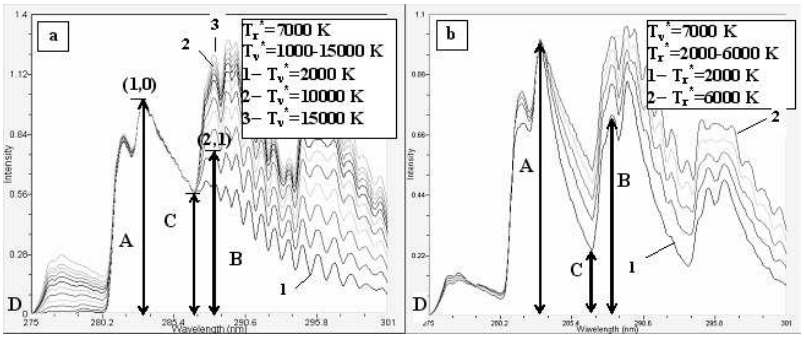


Fig. 1. Результати моделювання смуг гідроксилу OH (A-X) в спектральному діапазоні 275-301 нм: A, B - максимуми поблизу голів смуг (1,0) на λ=283.1 нм та (2,1) на λ=288.35 нм відповідно; C, D - мінімуми поблизу λ=286.87 нм та λ=273.8 нм відповідно

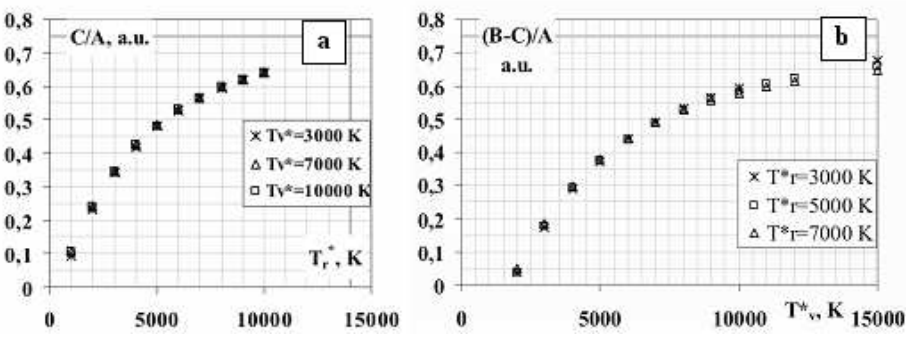


Fig. 2. Криві для визначення температур заселення за емісійними смугами (1,0) та (2,1) гідроксилу OH (A-X), побудовані з врахуванням апаратної функції спектрометру, форма якої близька до гаусовської, з півшириною FWHM=0.6 нм: a - для T_r^*; b - для T_v^* відповідно

Щоб спростити процедуру визначення T_r^* побудовані криві як функції обертальної температури (по осі ординат відкладено відношення (C-D)/(A-D), по осі абсцис – T_r^*) (Рис. 2a). На наступному етапі для побудови каліброваної кривої для визначення T_v^* розраховано сітку коливальних температур при фіксованій T_r^*, яка була знайдена раніше (Рис. 1a). Коливальна температура може визначатися за кривою, представленою на Рис. 2b.

З Рис. 2 видно, що отримані залежності є функціями лише однієї температури (коливальної або обертальної) в дослідженому діапазоні параметрів, тому в цьому випадку порядок визначення температури не має значення.

У випадку дослідження повітряної плазми або використання азоту в якості робочого газу, ефективним засобом діагностики є емісійний спектр другої позитивної системи азоту ($C^3\Pi_u$-$B^3\Pi_g$). Провівши моделювання спектрів основних компонентів плазмово-рідинної системи атмосферного тиску (N_2, N_2^+, NH, OH, NO) за допомогою програми SPECAIR, визначено спектральні діапазони (360-380 нм) та (392-400 нм) в емісійному спектрі N_2 (C-B), в яких перенакладання з іншими спектральними лініями та смугами відсутнє або мінімальне. Оскільки смуги (0,3), (1,4) N_2 (C-B) слабко інтенсивні, краще використовувати смуги (0,2) та (1,3) в спектральному інтервалі 360-380 нм. Коли інтенсивність смуги (0,0) N_2^+(B-X) невисока (вона приблизно в 2,7 разів менша ніж інтенсивність смуги (0,2) N_2), її "фіолетове відтінення"не має суттєвого впливу на голови смуг (0,2) та (1,3) молекули N_2(C-B). З цих міркувань діапазон 360-380 нм було обрано для діагностики температур заселення коливальних та обертальних рівнів молекули азоту.

Проведено моделювання емісійного спектру N_2 (C-B) в діапазоні 360-380 нм для різних коливальних температур при фіксованій T_r^* і для різних обертальних температур при фіксованій T_v^* та визначені спектральні інтервали, чутливі лише до зміни однієї з температур (рис. 3).

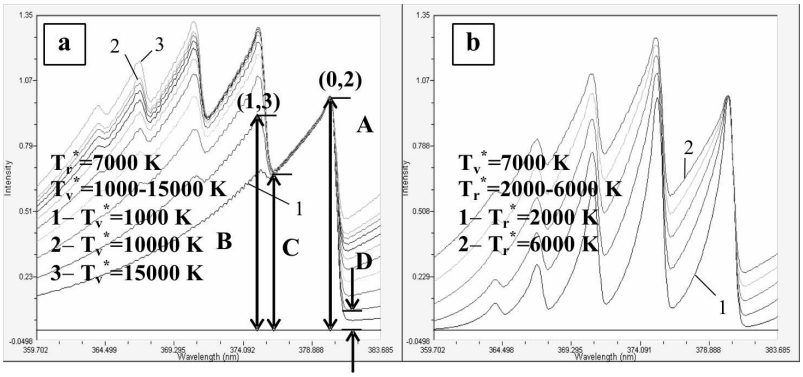


Fig. 3. Результати моделювання емісійного спектру N_2(C-B) в діапазоні 360-380 нм: A, B - максимуми поблизу голів смуг (0,2) на λ=380.12 нм та (1,3) на λ=375.1 нм відповідно; C, D - мінімуми поблизу λ=376.19 нм та λ=381.4 нм відповідно

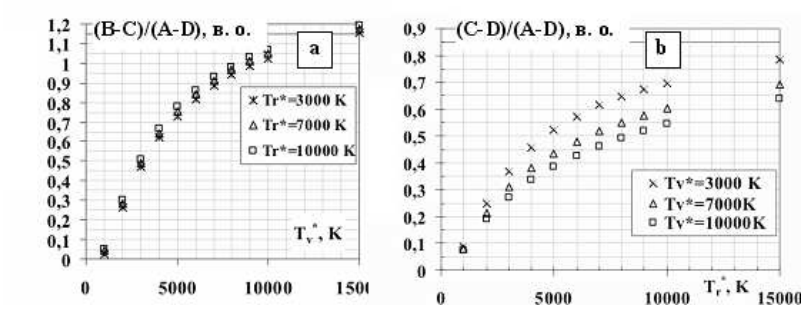


Fig. 4. Криві для визначення температур заселення за емісійними смугами (0,2) та (1,3) N_2(C-B), побудовані з врахуванням апаратної функції спектрометру, форма якої близька до гаусовської, з півшириною FWHM=0.6 нм: a - для T_v^*; b - для T_r^* відповідно

Аналогічні криві для визначення температур заселення коливальних та обертальних рівнів молекули азоту представлено на Рис. 4.

Як видно з Рис. 4b, калібровані криві для визначення T_r^* не співпадають для різних T_v^*. Це відбувається внаслідок того, що висота D залежить як від обертальної, так й від коливальної температури. Ось чому необхідно спочатку визначати T_v^* за кривою (B-C)/(A-D), а вже потім T_r^*, використовуючи набір кривих (C-D)/(A-D).

За аналогічним підходом розглянуто емісійний спектр молекули іону N_2^+, визначено ділянки смуг (0,0) та (1,1), які чутливі до зміни відповідних температур заселення, та обрано відповідні характеристичні висоти A, B, C, D для побудови аналогічних кривих (Рис. 5.).

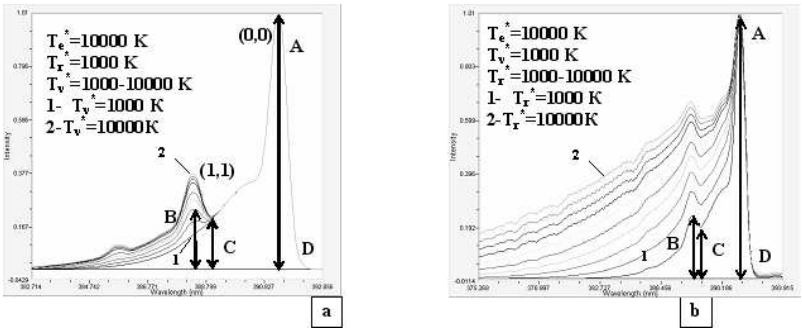


Fig. 5. a, b - Результати моделювання емісійного спектру N_2^+(B-X) в діапазоні 360-380 нм: A, B - максимуми поблизу голів смуг (0,0) на λ=391.4 нм та (1,1) на λ=388.4 нм відповідно; C, D - мінімуми поблизу λ=388.9 нм та λ=392.7 нм відповідно

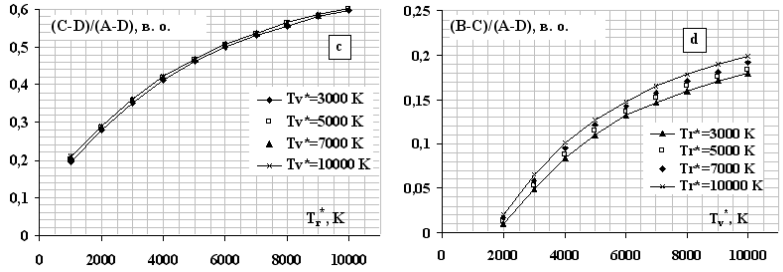


Fig. 5. c, d - Криві для визначення температур заселення, побудовані з врахуванням апаратної функції спектрометру, форма якої близька до гаусовської, з півшириною FWHM=0.6 нм: c - для T_r^*; d - для T_v^* відповідно

Як видно з Рис. 5c, криві для визначення обертальних температур співпали в широкому діапазоні T_v^*=3000-10000 K, в той же час маємо набір кривих для визначення коливальних температур в діапазоні T_r^*=3000-10000 K (Рис. 5d). Виходячи з цього, рекомендовано спочатку визначати обертальну, а потім коливальну температури.

За аналогічним підходом розглянуто емісійні смуги (0,1) та (1,2) молекули CN (B-X) і $C_2(d^3\Pi\text{-}a^3\Pi)$, визначено ділянки, які чутливі до зміни відповідних температур заселення, та обрано характерні висоти A, B, C, D (Рис. 6.).

Криві для визначення коливальних та обертальних температур заселення за емісійними смугами (0,1) та (1,2) молекул CN(B-X) і C_2(d-a) з врахуванням апаратної функції спектрометру, форма

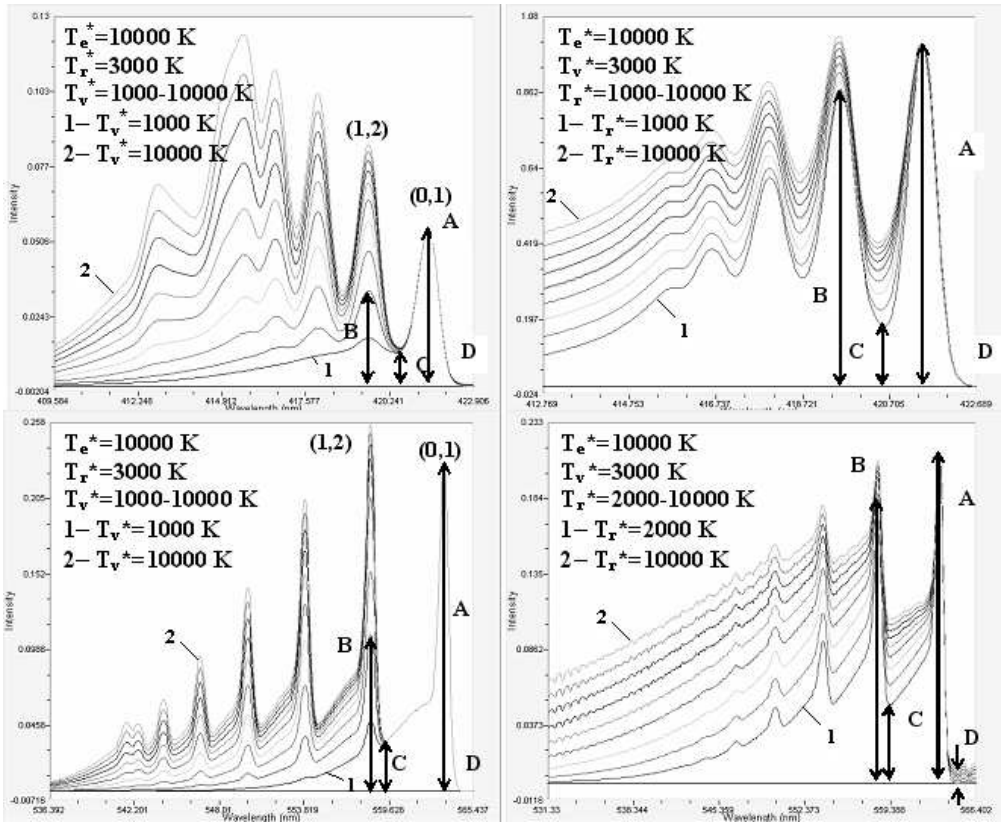


Fig. 6. a, b - результати моделювання емісійного спектру CN(B-X) в діапазоні 410-422 нм: A, B - максимуми поблизу голів смуг (0,1) на λ=421.45 нм та (1,2) на λ=419.56 нм відповідно; C, D - мінімуми поблизу λ=420.50 нм та λ=422.60 нм відповідно; c, d - результати моделювання емісійного спектру C_2(d-a) в діапазоні 530-566 нм: A, B - максимуми поблизу голів смуг (0,1) на λ=563.42 нм та (1,2) на λ=558.30 нм відповідно; C, D - мінімуми поблизу λ=559.37 нм та λ=564.54 нм відповідно

якої близька до Гауса з півшириною FWHM=0.6 нм, представлено на Рис.7.

Як видно з Рис. 7a,b для молекули CN(B-X) маємо сімейство кривих для визначення обох температур. В той же час для молекули C_2(d-a) отримані криві (Рис. 7c,d) є функціями лише однієї температури, отже порядок визначення обертальної та коливальної температури не має значення.

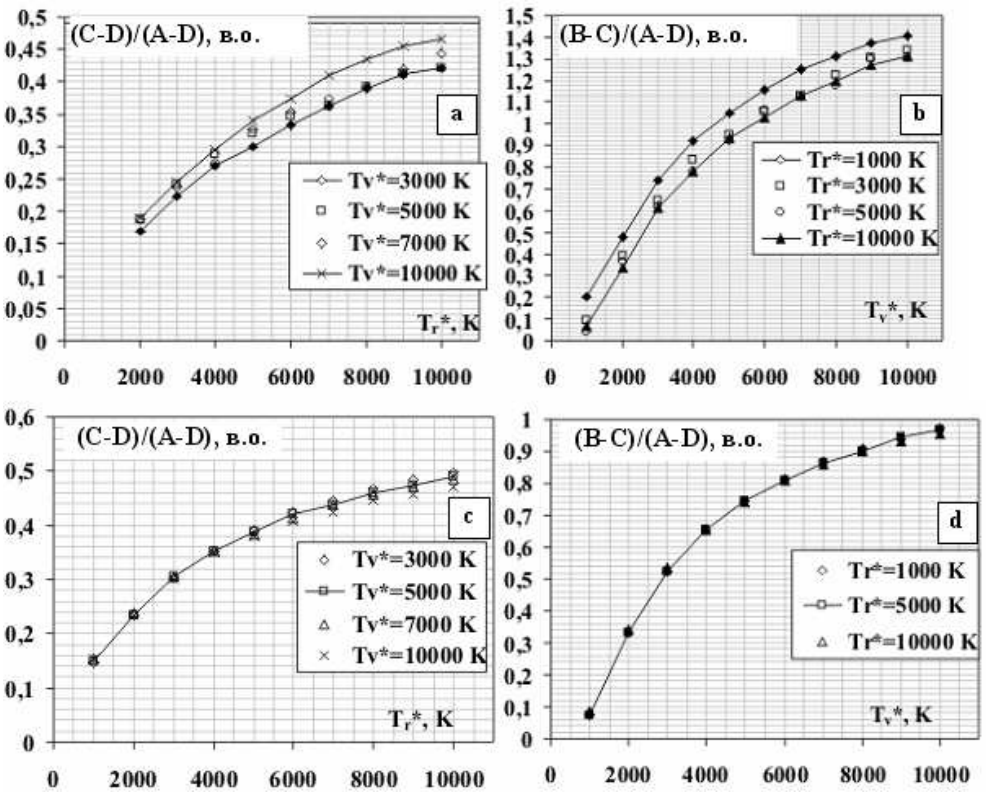


Fig. 7. Криві для визначення температур заселення за емісійними смугами (0,1) та (1,2) молекул CN(B-X) (криві a, b) і C_2(d-a) (криві c, d), побудовані з врахуванням апаратної функції спектрометру, форма якої близька до гаусовської, з півшириною FWHM=0.6 нм: a, c - для T_r^*; b, d - для T_v^* відповідно

Результати

Розроблені методики були застосовані для визначення параметрів плазми розряду в газовому каналі з рідкою стінкою (РГКРС) для режимів горіння розряду (з двома твердими електродами або з одним "рідким" електродом позитивної полярності) та різних робочих рідин (дистильована вода, чистий етанол). Емісійні спектри плазми реєструвалися спектрометром "Plasma_spec"на базі CCD елементів в області 200-760 нм зі спектральною роздільною здатністю ~0.6 нм.

Електронні температури заселення (T_e^*) визначалися за відносними інтенсивностями емісійних ліній Cu I (матеріал електродів) (λ=465.1; 510.5; 515.3; 521.8; 578.2 нм) та водню H I (λ=486.1 та 656.6 нм) методом больцманівських діаграм. Електронні температури T_e^*(H)=4300 K та T_e^*(Cu)=7200 K були отримані для режиму РГКРС з "рідким"анодом, при потоці повітря G= 55 см^3/с, струмі розряду I_d=200 мА.

Визначивши характерні висоти A, B, C, D смуг (1,0) та (2,1) молекули гідроксилу OH (A-X) та (0,2), (1,3) молекули N_2(C-B) та використовуючи криві (Рис. 2, 4), оцінені відповідні коливальні та обертальні температури. Результати співставлення експериментального спектру з розрахованими представлено на Рис. 8.

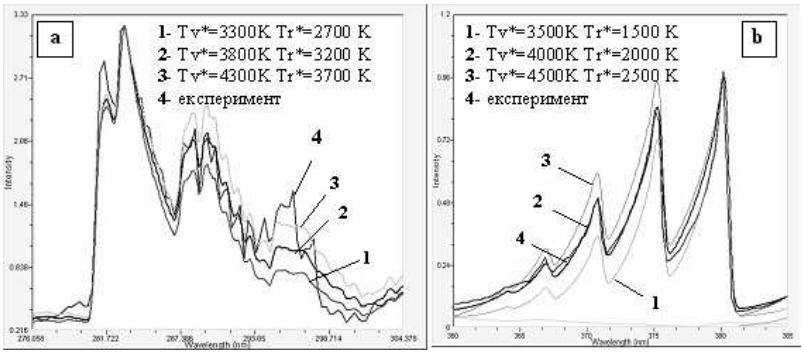


Fig. 8. Порівняння розрахованих та експериментального спектру (режим "рідкий"анод, потік повітря G=55 см^3/с, I_d=200 мА, робоча рідина - дистилят): a - спектри OH (A-X) в діапазоні 275-304 нм; b - спектри N_2(C-B) в діапазоні 360-385 нм

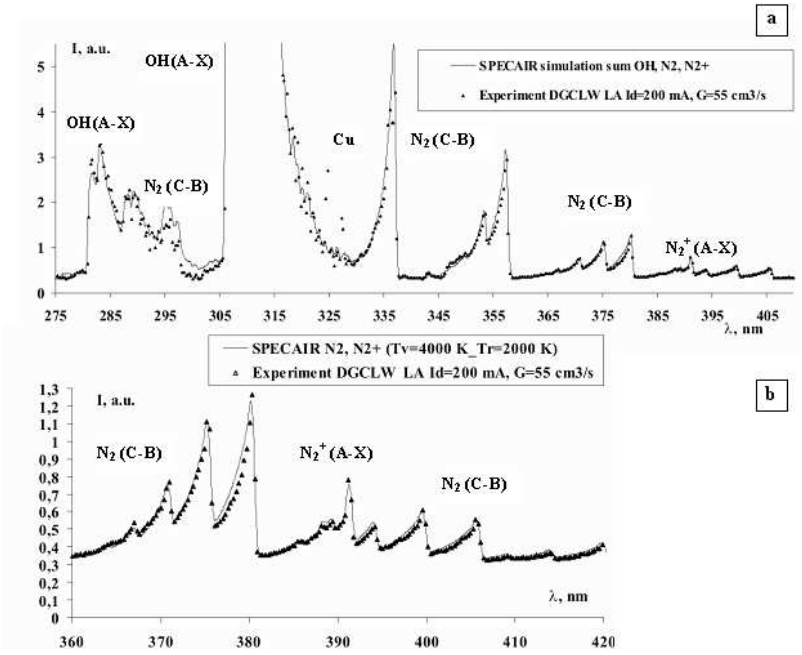


Fig. 9. Співставлення розрахованого та експериментального спектрів РПКРС (режим "рідкий"анод, G=55 см^3/с, I_d=200 мА, робоча рідина - дистилят): a - спектри в діапазоні 275-405 нм; b - збільшений спектральний діапазон в чорному овалі. Симуляція виконана для температур T_v^*(OH)=3800 K, T_r^*(OH)=3200 K, $T_v^*(N_2, N_2^+)$=4000 K, $T_r^*(N_2, N_2^+)$=2000 K, які були визначені за відповідними побудованими кривими

З Рис. 8 видно, що найкраще співпадання між експериментальним (крива 4) та розрахованими (криві 2) було отримане для температур, визначених за кривими: T_v^*(OH)=3800 K, T_r^*(OH)=3200 K, $T_v^*(N_2)$=4000 K, $T_r^*(N_2)$=2000 K. Відмінність між експериментальним та симульованим спектрами на Рис. 7a може бути пояснена тим, що під час симуляції емісії OH(A-X) не враховано емісійний спектр N_2(C-B), який також спостерігається в цій спектральній області. Результати співставлення експериментального та розрахованого спектрів представлено на Рис. 9.

Результати співставлення експериментальних та розрахованих спектрів РГКРС представлено на Рис. 10.

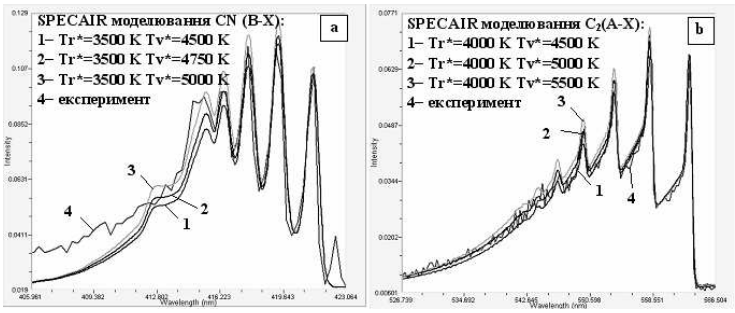


Fig. 10. Порівняння розрахованих та експериментального спектрів РГКРС (режим з двома твердими електродами, потік повітря G=55 см^3/с, I_d=60 мА, робоча рідина - етанол): a - спектри CN(B-X) в діапазоні 406-423 нм; b - спектри C_2(d-a) в діапазоні 528-565 нм

З Рис. 10 видно, що найкраще співпадання між експериментальним (крива 4) та розрахованими спектрами (криві 2) отримане для температур, визначених за кривими (Рис. 7): T^*_v(CN)=4750 K, T^*_r(CN)=3500 K, T^*_v(C_2)=5000 K, T^*_r(C_2)=4000 K.

Висновки

В роботі запропоновано методику визначення температур заселення коливальних і обертальних рівнів молекул в плазмі розрядів атмосферного тиску. Побудовано калібровані криві для визначення коливальних та обертальних температур за емісійними смугами молекул OH(A-X), N_2(C-B), N_2^+(B-X), CN(B-X) та C_2(d-a) з врахуванням апаратної функції спектрометру, форма якої близька до гаусовської. Показано, що запропонований методологічний підхід роботи з програмою SPECAIR може бути ефективно використаний для визначення коливальних та обертальних температур й інших молекул в ЛТР плазмі.

Розроблену методику було апробовано для визначення параметрів плазми РГКРС. Показано, що цей розряд генерує нерівноважну плазму в досліджених режимах роботи. Показано, що T^*_r, визначена за смугами OH(A-X), є дещо вищою ніж відповідні значення, отримані для N_2(C-B). Ці результати потребують подальших досліджень.

1. http://www.sri.com/cem/lifbase
2. www.specair-radiation.net
3. В.Ф. Китаева, В.Н. Алямовский, Сб-к Оптическая пирометрия плазмы, под ред. Н.Н. Соболева. Изд-во иностанной литературы. М., 328-339 (1960).
4. C.O. Laux, T.G. Spence, C.H. Kruger and R.N. Zare, Plasma Sources Sci. Technol. **12**, 125-138 (2003).
5. V. Yukhymenko, V. Chernyak, V. Naumov, I. Prysiazhnevych, J.D. Skalny, S. Matejcik, M. Sabo, Bulletin of the University of Kiev. Series: Physics & Mathematics, **4**, 346 (2006).
6. I. Prysiazhnevych, V. Chernyak, J. Skalny, et. al., Ukr. J. Phys. **53**, No. 5, 471-475 (2008).
7. D.A. Levin, C.O.Laux, C.H. Kruger, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **61**, No. 3, 377-392 (1999).

Received 22.02.10

TEQNIQUE OF DETERMINING OF VIBRATIONAL AND ROTATIONAL EXCITATION TEMPERATURES OF MOLECULES IN GAS DISCHARGE ATMOSPHERIC PRESSURE PLASMAS

I.V. Prysiazhnevych, V.Ya. Chernyak, S.V. Olzewskii, Ok.V. Solomenko

Р е з ю м е

Technique of determining vibrational and rotational excitation temperatures of molecules in gas discharge atmospheric pressure plasmas with using of SPECAIR program was suggested. To simplify and to accelerate processing of emission spectra calibration curves for measuring of the vibrational and rotational temperatures by such molecular bands, as: OH(A-X), N_2(C-B), N_2^+(B-X), CN(B-X) и C_2(d-a Swan transition) were built. Suggested method was tested for evaluation of plasma parameters of the discharge in gas channel with liquid wall.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУР ЗАСЕЛЕНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ И ВРАЩАТЕЛЬНЫХ УРОВНЕЙ МОЛЕКУЛ В ПЛАЗМЕ ГАЗОВЫХ РАЗРЯДОВ АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ

И. Присяжневич, В. Черняк, С. Ольшевский, Ок. Соломенко

Р е з ю м е

В работе предложено методику определения температур заселения возбужденных колебательных и вращательных уровней молекул в плазме газовых разрядов атмосферного давления с использованием программы SPECAIR. Чтобы упростить и ускорить обработку эмиссионных спектров, построено рабочие кривые для определения колебательных и вращательных температур по эмиссионным полосам молекул OH(A-X), N_2(C-B), N_2^+(B-X), CN(B-X) и C_2(d-a системы переходов Свана). Разработанную методику апробировано для определения параметров плазмы разряда в газовом канале с жидкой стенкой.