УДК 528.71 DOI 10.33764/2618-981Х-2023-8-2-92-99

П. А. Чубаков*¹, В. А. Сорокин¹, С. Л. Микерин¹, А. А. Аполонский¹

Метод спектральных временных окон для исследования сложных динамических процессов

¹Институт автоматики и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Российская Федерация *e-mail: chubakov@mail.ru

Аннотация. В проведенном исследовании по использованию эмиссионной спектроскопии для анализа светящихся продуктов тлеющего модулированного во времени разряда в воздухе было обнаружено свечение в широком спектральном диапазоне (континуум) во внеразрядной области. Континуум содержал широкие структуры и узкие линии, а его яркость и спектральная форма менялись при вариациях параметров разряда. Кроме того, интегральный по спектру сигнал свечения демонстрировал сложную временную динамику как во время разряда, так и после его выключения. Для того чтобы исследовать временную эволюцию спектральных компонентов континуума был предложен и использован метод временных окон. Его суть заключается в измерении спектральных яркостей в наборе временных интервалов (окон) на периоде его модуляции. Метод позволил понять природу как сложных спектров континуума, так и узких линий. Узкие линии связаны с появлением атомарных кислорода и азота во внеразрядной области. Сложный спектр континуума мы связываем с двумя параллельными реакциями хемилюминесценции, относительный вклад которых зависит от параметров разряда. Предложенный метод может быть использован для изучения других сложных процессов.

Ключевые слова: свечение, спектр, временные окна

P. A. Chubakov^{1*}, V. A. Sorokin¹, S. L. Mikerin¹, A. A. Apolonski¹

A Method of Spectral Temporal Windows for Studying Complex Processes

¹Institute of automation and electrometry, SB RAS, Novosibirsk, Russian Federation *e-mail: chubakov@mail.ru

Abstract. Emission spectroscopy applied to the study of emitting products in a modulated glow discharge in air revealed broadband smooth luminescence (continuum) in the non-discharge region. The continuum contained broad structures and narrow lines, and its brightness and spectral shape varied with variations in the discharge parameters. In addition, the luminescence signal integrated over the spectrum demonstrated complex temporal dynamics both during the discharge and after it was turned off. In order to study the time evolution of the spectral components of the continuum, a method of temporal windows was applied. It implies the measurement of the continuum spectral brightness in a set of time intervals (windows) on the period of the discharge modulation. The method made it possible to reveal the nature of both complex continuum spectra and narrow lines. The narrow lines are associated with the appearance of atomic oxygen and nitrogen in the non-discharge region. The complex continuum spectrum is associated with two parallel chemiluminescence reactions, the relative contribution of which depends on the discharge parameters.

Keywords: glow, spectrum, temporal windows

Введение

Исследование изменяющихся спектров светящихся нестационарных объектов дает значительную информацию о процессах в них и об участвующих в свечении возбужденных молекулах и атомах. В ряде случаев (астрофизика) спектральные исследования являются единственными доступными для распознавания процессов на других планетах и звездах.

В проведенном нами исследовании по использованию эмиссионной спектроскопии для анализа светящихся продуктов тлеющего разряда в воздухе [1] было обнаружено широкополосное свечение (континуум) во внеразрядной области. Континуум содержал узкие спектральные структуры, совпадающие или отличные от тех, что наблюдались в свечении из области разряда. Свечение распространялось на значительное расстояние от разряда (десятки сантиметров) и существовало не только во время разряда, но и сотни миллисекунд после его выключения. Кроме того, оно изменялось при быстром изменении давления воздуха на входе в газовый разряд (эффект пули). В настоящем сообщении демонстрируется метод, позволивший а) увидеть динамические изменения континуума как во время разряда, так и после его выключения, и б) объяснить источник возникновения узких линий в его спектре. Кроме того, метод позволил ограничить круг процессов, приводящих к свечению внеразрядной области. Данное сообщение носит методический характер, демонстрирующий эффективность использования временных окон для анализа сложных динамических сигналов. Физическое описание внеразрядного свечения с привлечением метода временных окон будет дано в другой статье.

Эксперимент

В опытах (схема на рис. 1) использовалась газоразрядная ячейка, в которой возбуждался высокочастотный (ВЧ) поперечный емкостной разряд [2]. Конструктивно газоразрядная ячейка представляла собой цилиндрическую трубку длиной около 50 мм с двумя внешними полосковыми серебряными электродами. На концах трубки сформированы штуцеры для присоединения гибких прозрачных вакуумных шлангов, служащих для подачи и откачки газа. Подача газа осуществлялась через регулируемый натекатель, откачка газа производилась форвакуумным масляным насосом. Измерение давления газа в ячейке производилось в непосредственной близости от выходного штуцера.

Высокочастотный генератор с частотой осцилляций около 200 МГц, питающий ячейку, имел функцию амплитудной модуляции. Это позволяло включать и выключать разряд в заданные интервалы времени с помощью внешнего электрического сигнала. Контроль включения и выключения разряда осуществлялся фотодетектором на основе кремниевого фотодиода и преобразователя ток-напряжение.

При включении ВЧ разряда наблюдалось свечение не только в области разрядного промежутка, но и за его пределами (рис. 2). В вакуумном шланге, который подсоединялся к насосу, свечение могло распространяться на расстояние порядка 30 см от области разряда. В вакуумном шланге, служащим для подачи газа (т.е. до разряда), при некоторых условиях свечение также наблюдалось на расстоянии до 1 см от разрядного промежутка.



Рис. 1 Схема эксперимента и измерительной системы



Рис.2. Фото свечения. Стеклянную колбу с высокочастотным разрядом и насос (наверху рисунка, не показан) соединяет прозрачный пластиковый патрубок и стеклянная трубка с шаром. В них можно наблюдать свечение

Регистрация временной динамики развития и затухания свечения после включения и выключения разряда осуществлялась отдельными фотодетекторами на основе кремниевого или InAsGa фотодиода. Эти же фотодетекторы применялись для регистрации спектра внеразрядного свечения. Поскольку яркость внеразрядного свечения была меньше яркости свечения разрядного промежутка более чем в 700 раз, фотодетекторы были ориентирована на диапазон измерения фототоков 1 – 1000 нА.

Спектр внеразрядного свечения на первом этапе измерялся с помощью спектрометра Avantes в спектральном диапазоне 0,35 – 0,85 мкм (рис. 3). Были обнаружены непрерывный характер спектра и его сложная структура. В дальнейшем измерения проводились на более светосильном монохроматоре МДР-12, позволившим также расширить спектральную область измерения.



Рис. 3. Спектр внеразрядного свечения (серый шумовой график), полученный на спектрометре «*Avantes*» в спектральной области 0,35 – 0,85 мкм. Спектр хорошо аппроксимируется суммой трех гауссианов (сплошная кривая).
Отдельные гауссианы - штриховые графики 1, 2 и 3 с параметрами амплитуды (A_j), ширины (Г_j) и положения (Δ_j) имеющими следующие значения: 1 – A₁=38 отн.ед., Г₁=0,014 мкм, Δ₁=0,482 мкм; 2 – A₂=131 отн.ед., Г₂=0,043 мкм, Δ₂=0,563 мкм; 3 – A₃=73 отн.ед., Г₃=0,055 мкм, Δ₃=0,66 мкм

В видимой области спектр внеразрядного свечения регистрировался с применением дифракционной решетки 1200 штрихов/мм. В видимой красной и ближней инфракрасной области (0,6 мкм – 1,8 мкм) применялась дифракционная решетка 600 штрихов/мм. Развертка спектра производилась поворотом дифракционной решетки синусным механизмом монохроматора с приводом от шагового двигателя, который управлялся электронным блоком на базе микроконтроллера AVR MEGA162. Регистрация спектра производилась путем преобразования выходного сигнала фотодетектора в цифровую форму 12-ти разрядным аналого-цифровым преобразователем. Для исключения засветки фотодетектора излучением разряда, распространяющегося по стенкам вакуумной трубки, применялся метод регистрации и фиксации значений спектра внеразрядного свечения в определенные заданные моменты времени, и когда разряд уже был включен, и когда разряд уже был выключен (рис. 4).



Рис. 4. Принцип временных окон. А): временная диаграмма модуляции разряда, зарегистрированная фотодетектором. Помимо иллюстрации динамики разряда, она позволяет оценить шум всей экспериментальной системы (рис. 1) в оптическом диапазоне; Б): последовательность из 16-ти окон по отношению к развертке модуляции разряда А), во время которых интегрируется спектральный сигнал. Окно #17 – фон, соответствующий минимальному сигналу сразу перед включением разряда. Сигналы окон 1 – 16 при обработке нормируются на фоновый сигнал

Такой метод регистрации сочетал в себе преимущества синхронного детектирования и позволял проследить за динамикой возникновения и затухания различных спектральных участков внеразрядного свечения. Прототип такого способа регистрации на базе аналоговой электроники использовался в [3]. Время горения разряда составляло 256 мс, в течение следующих 400 мс разряд был выключен. Интервал времени между последовательными выборками сигнала фотодетектора составлял 32 мс. Система регистрации сохраняла спектр для каждой временной выборки. В итоге, набор данных состоял из N спектральных графиков, зарегистрированных в различные моменты времени периода модуляции разряда.

Результаты эксперимента и обсуждение

При регистрации интегрального по спектру модулированного по времени внеразрядного свечения было обнаружено, что сигнал фотодетектора является суммой двух составляющих с разной временной динамикой. На рис. 5 видно, что сигнал фотодетектора включает в себя как быструю прямоугольную составляющую (меандр) с резкими фронтами с длительностью несколько миллисекунд, так и медленно нарастающую и затухающую компоненты. Временные характеристики быстрой компоненты определялись исключительно быстродействием фотодетектора и не зависели от давления газа в газоразрядной ячейке. Медленная компонента была сдвинута по времени относительно меандра на несколько десятков миллисекунд и имела скорости нарастания и затухания порядка несколько сотен миллисекунд. Сдвиг и длительности фронтов медленной компоненты заметно менялись при изменении давления газа.



Time, second

Рис. 5. Сигнал фотодетектора на осциллографе при разных частотах его модуляции. Красным показана форма модуляции разряда, черным – модуляция свечения во внеразрядном промежутке. На двух верхних осциллограммах виден немонотонный спад свечения после выключения разряда.

Кроме того, изменение давления газа в значительной мере меняло и форму медленной компоненты сигнала фотодетектора.

Комплексная форма сигнала фотодетектора является следствием того, что на него помимо внеразрядного свечения попадает свет непосредственно от разряда. Мы не нашли возможности избавиться от попадания на фотодетектор излучения от ВЧ разряда. Это излучение, распространяясь по стенкам стеклянной трубки и пластикового патрубка вследствие рассеяния, наблюдалось на значительном удалении от зоны ВЧ разряда. Внеразрядное свечение также распространялось вдоль вакуумной трубки из-за непрерывной откачки газа, затухая вследствие истощения продуктов, вызывающих фотохимическую реакцию. Поскольку яркость свечения ВЧ разряда на три порядка превышала яркость внеразрядного свечения, перемещение фотодетектора дальше от зоны разряда не приводило к уменьшению вклада свечения ВЧ разряда с сигнал. В итоге, было найдено оптимальное расстояние около 15 мм, на котором вклад свечения ВЧ разряда был минимален. Полное устранение вклада излучения ВЧ разряда при регистрации спектральных характеристик внеразрядного свечения достигалось лишь применением метода временных окон.

Следует отметить, что форма временной эволюции внеразрядного свечения при некоторых давлениях газа имела дополнительную особенность, наблюдавшуюся на падающем фронте (верхние осциллограммы на рис. 5). Эта особенность свидетельствует о том, что в формировании свечения принимают участие по меньшей мере два фотохимических процесса с различными динамическими параметрами.

Зарегистрированные спектры в разных временных окнах показаны на рис. 6. Несмотря на то, что они значительно шире измеренных в первых экспериментах (рис. 3), их структура также сложна и состоит как из широких структур, так и узких линий. Узкие линии связаны с появлением атомарных кислорода и/или азота во внеразрядной области. Применение спектроскопии высокого разрешения может дать ответ на принадлежность линии определенному возбужденному атому. Метод окон позволяет утверждать, что непосредственно разряд не может быть источником излучения узких линий. Источник излучения должен находиться во внеразрядной области. Спектральная область континуума 400–600 нм связана с первой из двух реакций, приводящих к свечению, а максимум континуума в области 1 мкм обусловлен второй реакцией. Поскольку данное сообщение имеет методический характер, отметим, что используемый в начале опытов спектральный прибор (рис. 3) не позволил прийти к этим выводам.



Рис. 6. Спектры, измеренные в окнах 4, 9 и 14. Вставка: зависимость амплитуды узкого пика на 1,27 мкм от времени с момента выключения разряда. Его характерное время затухания составляет 50 мс. Видимые скачки спектра на 0,8 и 1,4 мкм обусловлены применением оптических фильтров для подавления дифракции высоких порядков используемых решеток монохроматора

Заключение

1. Обнаружено внерязрядное свечение воздушной смеси в широком диапазоне спектра. Свечение представляет собой континуум, в котором присутствуют и узкие линии, и широкие структуры. Модуляция разряда сопровождается сложной динамикой интегрального по спектру излучения, которое существует практически на всем периоде модуляции.

2. Можно предложить несколько объяснений наблюдаемым фактам. Метод временных окон позволил свести факты в одну модель. Так, он позволил выяснить природу как континуума, так и узких линий. Узкие линии связаны с появлением атомарных кислорода и азота во внеразрядной области. Сложный спектр континуума мы связываем с двумя параллельными реакциями хемилюминесценции продуктов разряда, относительный вклад которых зависит от параметров разряда.

3. Тем не менее, для окончательных выводов об адекватности модели необходимо изучение продуктов разряда. Мы планируем это сделать с помощью как спектроскопии высокого разрешения, так и газовой хроматографии масс-спектрометрии. Спектроскопия высокого разрешения позволит понять, является ли измеренный спектр истинным континуумом, или он состоит из тысяч перекрывающихся узких и широких линий излучения.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания ИАиЭ СО РАН (проект №121031700030-4).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. S.N. Atutov, A. E. Galeyev, A. I. Plekhanov, and A. V. Yakovlev. Universal sensor based on the spectroscopy of glow discharge for the detection of traces of atoms or molecules in air. Review of Scientific Instruments 89 033105 (2018).

2. Райзер Ю. П. Физика газового разряда. М. «Наука». 1992.

3. Атутов С. Н., Подъячев С. П., Шалагин А. М. Индуцированное излучением диффузионное втягивание паров натрия в световой пучок. // ЖЭТФ. – 1986. – Т.91. – №2. – С. 416–427.

© П. А. Чубаков, В. А. Сорокин, С. Л. Микерин, А. А. Аполонский, 2023