



中国科学院大学

University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

激光诱导击穿光谱技术在气体检测中的应用研究

作者姓名: 杨文斌

指导教师: 李斌成 研究员

中国科学院光电技术研究所

学位类别: 工学博士

学科专业: 光学工程

培养单位: 中国科学院光电技术研究所

2018 年 6 月

Study on Application of Laser-induced Breakdown
Spectroscopy in Gas Detection

A dissertation submitted to
University of Chinese Academy of Sciences
in partial fulfillment of the requirement
for the degree of
Doctor of Philosophy
in Optical Engineering

By

Yang Wen-bin

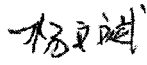
Supervisor: Professor Li Bin-cheng

The Institute of Optical and Electronics

June 2018

中国科学院大学
研究生学位论文原创性声明

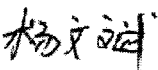
本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明或致谢。

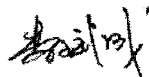
作者签名： 
日 期： 2018.5.16

中国科学院大学
学位论文授权使用声明

本人完全了解并同意遵守中国科学院有关保存和使用学位论文的规定，即中国科学院有权保留送交学位论文的副本，允许该论文被查阅，可以按照学术研究公开原则和保护知识产权的原则公布该论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存、汇编本学位论文。

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明。

作者签名： 
日 期： 2018.5.16

导师签名： 
日 期： 2018.5.16

摘 要

激光诱导击穿光谱技术 (LIBS) 是一种基于发射光谱的物质检测分析手段, 通过激光聚焦区域产生的局部高温将样品原子化并电离产生等离子体, 当等离子体中处于激发态的原子或分子发生跃迁时会辐射具有特定频率的光子, 利用波长位置与特定元素一一对应关系以及谱线强度与元素浓度的对应关系可以获得样品的定性和定量信息。由于 LIBS 技术适用于任何形态 (固体、液体、气体等) 的样品并且能够分析所有元素, 因此被广泛应用于材料加工、环境监测、工业生产、生物医学、生物学、考古学等领域。本文以 Nd:YAG 脉冲激光器作为光源, 在 UV-VIS 波段开展了基于 LIBS 技术的气体检测应用研究, 主要工作内容包括:

(1) 研究了 LIBS 光谱信号处理方法。针对 LIBS 光谱信号中连续背景辐射、特征谱线和噪声相互混叠的问题, 本文改进了基于迭代离散小波变换的光谱信号连续背景扣除方法, 探索了数学形态学方法在 LIBS 信号处理中的应用, 结合离散小波变换和数学形态学方法对 LIBS 信号的背景分离进行了尝试。通过分析 LIBS 信号的噪声来源, 发现 LIBS 光谱信号中除了高斯白噪声外还存在与信号强度有关的噪声, 通过静态小波变换结合滑动窗口的方法对噪声进行了有效抑制。为了提升 LIBS 光谱信号处理效率, 提出了一种基于连续小波变换的 LIBS 信号自动拟合算法, 能够自适应地提取不同强度、不同信噪比的 LIBS 光谱信息。

(2) 研究了激光诱导气体等离子体特性。基于激光与气体相互作用理论, 通过计算考虑不同物理过程时的气体击穿阈值并与实验进行对比, 确定了气体击穿中的物理过程。利用时间分辨光谱技术, 研究了激光诱导 N_2 等离子体温度和电子数密度的时间演化规律及其演化机理, 由于等离子体衰退过程中碰撞过程占主导作用而辐射引起的能量损耗往往可以忽略, 因此等离子体温度将随时间按指数衰减, 而三体碰撞引起的辐射复合则是引起等离子体中电子数密度衰减的主要机理。基于时间分辨光谱技术, 测量了不同延迟下的激光诱导 SF_6 等离子体温度, 通过联立电离方程、解离方程、Dalton 分压定律、电中性原理和化学计量守恒定律计算了激光诱导 SF_6 等离子体组分, 并对比了电子数密度的理论和实验值。通过测量不同比例的 N_2/SF_6 气体等离子体光谱, 研究分析了 N_2/SF_6 比例对等离子体温度、温度变化率及电子数密度的影响。

(3) 开展了基于 LIBS 技术的气体组分定量分析方法。首先利用内标法建立了 SF₆ 中 O 含量的定标曲线, 获得了 38ppm 的检测限, 并建立了 SF₆ 中 O 含量检测的偏最小二乘回归模型。其次, 通过利用连续背景辐射对特征元素作标定, 建立了 Ar 和 N₂ 中 O 含量的定标曲线, 获得了 26ppm (Ar) 和 41ppm (N₂) 的检测限, 并从等离子体形成和衰退的物理过程解释了造成 Ar 和 N₂ 中 O 含量检测限差异的原因。最后, 建立了基于 CF-LIBS 技术的 SF₆/Air 元素组分的定量分析模型, 并进行了不确定度分析。

关键词: 激光诱导击穿光谱, 等离子体诊断, 气体检测, 光谱数据处理, 定量分析

Abstract

Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) is a detection and analysis method based on emission spectrum. The local high temperature of the laser focused region will atomize and ionize the sample to form plasma. A light with characteristic wavelength is emitted when an atom or molecule undergoes a transition from an excited level to a lower level. The qualitative information of samples can be obtained using the relationship between wavelength and specific elements, and the quantitative information can be obtained using the relationship between spectral intensity and element concentration. In principle, LIBS can analyze any matter regardless of its physical state, be it solid, liquid or gas and can detect all elements. Therefore, LIBS is widely used in many fields such as material processing, environmental monitoring, industrial production, biomedicine, biology and archeology. In this paper, the application research of gas detection based on LIBS technology is studied in UV-VIS range using a Nd:YAG pulse laser. The main work as follows:

(1) The LIBS signal processing methods are studied. Firstly, an improved background removal method based on iterative discrete wavelet transform is developed to eliminate the interference from continuous background radiation in the LIBS spectrum. Secondly, the application of mathematical morphology in LIBS signal processing is explored, then a background removal algorithm combined with discrete wavelet transform and mathematical morphology is proposed. Thirdly, by analyzing the noise source of the LIBS signal, except Gauss white noise, a noise related to the intensity of the signal in the LIBS spectral is found. Then the noise is effectively suppressed by a method combined with stationary wavelet transform and sliding window. Finally, to improve the efficiency of LIBS spectral signal processing, an algorithm for LIBS signal automatic fitting based on continuous wavelet transform is proposed, which can adaptively extract peak information from LIBS spectra with different intensity and signal-to-noise ratio.

(2) The characteristics of laser induced gas plasma are studied. Firstly, based on the theory of laser interaction with gas, the physical process involving in gas breakdown is determined by comparing the experimental threshold and the theoretical breakdown threshold which is calculated by considering different physical mechanisms. Secondly, the time resolved spectroscopy is used to study the temporal evolution of laser

induced N_2 plasma temperature and electron density, as well as corresponding mechanisms. Results show that plasma temperature decays exponentially due to the radiation loss is less than the collision cooling, and three-body collision recombination is the main mechanism of electron decay. Thirdly, the temporal evolution of laser induced SF_6 plasma temperature is studied by using the time resolved spectroscopy. And then the components of laser induced SF_6 plasma are calculated by combining the ionization equation, the dissociation equation, the Dalton partial pressure law, the electric neutrality principle and the stoichiometry conservation law. The theoretical and experimental electron number density are compared. Finally, the influences of N_2/SF_6 ratio on plasma temperature, temperature change rate and electron number density were studied by measuring the plasma spectra with different N_2/SF_6 ratio.

(3) The quantitative analysis method of gas component based on LIBS is also studied. Firstly, the calibration curve of O content in SF_6 is established using the internal standard method. The detection limit of 38ppm is obtained. The partial least squares regression model of O content in SF_6 is also established. Secondly, using the ratio of OI: 777.3nm line strength to continuum emission, the experimental calibration curves are obtained. Detection limits of oxygen concentration are determined to be 31ppm in Ar and 41ppm in N_2 . The reasons for the difference of O content detection limit in Ar and N_2 are explained by the physical processes of plasma formation and decay. Finally, the quantitative analysis model of the element component of SF_6 /Air based on CF-LIBS is established, and the factors that affect the uncertainty of the calculation result are analyzed.

Key Words: Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Plasma Diagnosis, Gas Detection, Spectral Data Processing, Quantitative Analysis

目 录	
第 1 章 绪论.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 激光诱导击穿光谱技术.....	2
1.3 国内外进展.....	8
1.3.1 国外进展.....	8
1.3.2 国内进展.....	14
1.4 本论文主要研究内容.....	16
第 2 章 激光诱导击穿光谱技术理论基础	19
2.1 引言.....	19
2.2 激光与气体相互作用过程.....	19
2.2.1 多光子电离.....	20
2.2.2 级联电离.....	21
2.2.3 等离子体的膨胀.....	22
2.3 激光诱导等离子体光谱.....	23
2.3.1 等离子体中的辐射过程.....	23
2.3.2 等离子体中的展宽机制.....	26
2.4 LIBS 技术理论基础.....	31
2.5 等离子体基本热力学参数.....	32
2.5.1 等离子体温度的计算.....	32
2.5.2 电子数密度的计算.....	34
2.6 本章小结.....	35
第 3 章 激光诱导击穿光谱测量装置及光谱数据处理方法研究	37
3.1 引言.....	37
3.2 LIBS 实验装置及测量系统校准.....	37
3.2.1 LIBS 实验装置.....	37
3.2.2 测量系统标定和校准.....	39
3.3 光谱信号背景扣除.....	44
3.3.1 基于离散小波变换的背景扣除方法.....	44

3.3.2 基于数学形态学的背景扣除方法.....	47
3.4 光谱信号降噪.....	49
3.4.1 à trous 算法与静态小波变换.....	50
3.4.2 小波阈值降噪.....	51
3.5 基于连续小波变换的谱线拟合方法.....	54
3.6 本章小结.....	59
第 4 章 激光诱导气体等离子体特性研究	61
4.1 引言.....	61
4.2 气体击穿阈值测量.....	62
4.3 激光诱导 N ₂ 等离子体特性研究.....	65
4.3.1 时间分辨光谱.....	67
4.3.2 等离子体温度.....	69
4.3.3 电子数密度.....	70
4.4 激光诱导 SF ₆ 等离子体特性研究	73
4.4.1 等离子体温度.....	74
4.4.2 等离子体组分.....	74
4.5 激光诱导 N ₂ /SF ₆ 等离子体.....	78
4.6 本章小结.....	81
第 5 章 基于 LIBS 技术的气体组分定量分析.....	83
5.1 引言.....	83
5.2 利用 LIBS 技术定量分析 SF ₆ 中的氧含量	83
5.2.1 基于参考元素的内标法.....	87
5.2.2 基于偏最小二乘回归的定量分析方法.....	91
5.3 利用 LIBS 技术定量分析 Ar 和 N ₂ 中的氧含量.....	94
5.3.1 基于连续背景辐射的内标法.....	97
5.3.2 Ar 和 N ₂ 中氧含量检测限分析.....	100
5.4 基于 CF-LIBS 技术的 SF ₆ /Air 定量分析模型	102
5.4.1 CF-LIBS 基本原理.....	102
5.4.2 利用 CF-LIBS 技术定量分析 SF ₆ /Air 混合气体	103
5.4.3 CF-LIBS 不确定度分析.....	106
5.5 本章小结.....	108

第 6 章 总结与展望	109
6.1 论文主要工作.....	109
6.2 本论文创新点.....	110
6.3 存在的问题及对后续工作的建议.....	111
参考文献.....	113
附录 1 实验中所用气体参数	133
附录 2 Stark 展宽法计算电子数密度涉及的碰撞展宽参数.....	134
附录 3 SF ₆ 组分仿真涉及的分子常数	135
附录 4 计算电子数密度所用的 H _α 谱线 $\alpha_{1/2}$ 值	137
致 谢.....	139
作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果	141

图目录

图 1.1 电磁波频率分布及产生机理示意图.....	1
图 1.2 激光诱导击穿光谱简易装置示意图.....	2
图 1.3 不同激发波长下的 LIBS 光谱.....	4
图 1.4 不同延迟下的纳秒和飞秒激光诱导等离子体光谱; (a) 真空, (b) 大气压	5
图 1.5 (a) 不同环境气体下 Si 288.158nm 谱线; (b) 环境气体对特征谱线的增 强效果.....	7
图 1.6 纳秒和飞秒能量吸收和激光烧蚀的近似时间尺度, 以及激光脉冲发生和结 束过程中的各种过程.....	9
图 1.7 飞秒激光成丝传输示意图及传输路径上的聚焦和散焦作用间的动态平衡	10
图 1.8 双脉冲 LIBS 结构; (a) 平行结构; (b) 再加热; (c) 预烧蚀	11
图 1.9 双脉冲激发下的 (a) 等离子体温度和 (b) 谱线强度.....	12
图 2.1 多光子电离示意图.....	21
图 2.2 等离子体中的辐射过程.....	24
图 2.3 等离子体光谱随时间演化示意图.....	26
图 2.4 O 777.3nm 三重态谱线的展宽.....	30
图 2.5 H β 486.132nm 谱线在 LTE 状态空气等离子体中不同电子数密度下的展宽	30
图 3.1 激光诱导气体等离子体实验系统示意图.....	38
图 3.2 激光诱导等离子体实验系统实物图.....	39
图 3.3 (a) 光栅转动前后理论谱峰和实测谱峰拟合结果; (b) 重叠区域光谱拟 合结果.....	41
图 3.4 (a) 校正前和 (b) 校正后的 N $_2^+$ 第一负带系实测光谱	42
图 3.5 LIBS 探测系统响应的理论值与实测值	42
图 3.6 不同狭缝宽度下实测仪器展宽线宽及高斯线型分量 β	43
图 3.7 基于 Mallat 算法的离散小波分解和重构示意图	45
图 3.8 (a) 实测光谱及不同迭代次数的背景拟合结果; (b) 不同迭代次数下拟 合背景的均方根误差 RMSE; (c) 背景信号最终拟合结果; (d) 扣除背景后的光 谱.....	46

图 3.9 基于数学形态学和离散小波变换的 LIBS 信号背景扣除算法示意图.....	48
图 3.10 (a) 实测 LIBS 信号及背景拟合结果; (b) 扣除背景后的光谱.....	48
图 3.11 LIBS 信号收集过程示意图.....	49
图 3.12 基于 $\hat{a}$ trous 算法的静态小波分解和重构示意图.....	51
图 3.13 实测 SF_6 光谱的 SWT 降噪结果.....	52
图 3.14 (a) 小波系数及阈值函数; (b) 不同算法的降噪效果.....	54
图 3.15 实测 LIBS 光谱及二阶导数光谱.....	56
图 3.16 Voigt 函数及其二阶导数.....	57
图 3.17 算法改进前后的谱峰识别效果对比.....	57
图 3.18 二阶导数极大值的间距 dx 与峰宽之间的关系.....	58
图 3.19 实测 LIBS 光谱及谱线自动拟合结果.....	59
图 4.1 气体击穿阈值测量系统示意图.....	62
图 4.2 (a) 光电探测器采集的击穿信号; (b) 实测 SF_6 击穿概率曲线.....	62
图 4.3 (a) 不同压强 SF_6 击穿概率曲线; (b) 不同 N_2/SF_6 比例混合气体击穿概率曲线.....	65
图 4.4 激光诱导 N_2 等离子体光谱.....	67
图 4.5 激光诱导 N_2 等离子体时间分辨光谱.....	68
图 4.6 $\text{N}_2^+391.4\text{nm}$ 谱峰强度和信背比随时间演化趋势.....	69
图 4.7 (a) 实测 N_2^+ 第一负带系光谱及仿真光谱 ($T=5936\text{K}$); (b) 氮气等离子体温度随时间演化趋势.....	70
图 4.8 $\text{NI } 746.831\text{nm}$ 原子谱线单纯形算法分离结果.....	72
图 4.9 (a) Stark 展宽和位移随时间演化关系; (b) 由 Stark 展宽和位移计算的电子数密度随时间演化关系.....	73
图 4.10 SF_6 等离子体温度随时间演化趋势及单指数拟合结果.....	74
图 4.11 局部热平衡时的 SF_6 等离子体组分.....	77
图 4.12 电子数密度理论计算值与实验测量值随时间演化关系.....	78
图 4.13 激光诱导 N_2/SF_6 等离子体光谱.....	79
图 4.14 不同 SF_6 含量时的等离子体温度及其变化率.....	80
图 4.15 不同 SF_6 含量时的等离子体电子数密度.....	80
图 5.1 来源于 NIST 数据库的 F、S、O 元素谱线位置.....	85
图 5.2 实测 O_2/SF_6 混合气体击穿光谱.....	86
图 5.3 (a) 实测 O_2/SF_6 光谱及小波变换去背景和降噪结果; (b) 小波变换去背	

景和降噪后不同 O 含量下的 O_2/SF_6 光谱	86
图 5.4 利用 $OI:777.3nm$ 谱线强度建立的定标曲线	87
图 5.5 利用 $OI\ 777.3nm$ 与 $FI\ 775.4696nm$ 谱线相对强度建立的定标曲线	88
图 5.6 不同 O 含量、不同延迟时间下的 $FI\ 775.4696nm$ 和 $FI\ 780.0212nm$ 相对强度	89
图 5.7 由图 5.4 和图 5.5 获得的 O 含量预测值	90
图 5.8 不同延迟下的 O 含量检测限及单指数拟合结果	91
图 5.9 偏最小二乘回归算法原理示意图	92
图 5.10 残差平方和随主成分个数的变化关系	93
图 5.11 (a) PLS 建模结果; (b) PLS 预测结果	94
图 5.12 激光诱导 (a) O_2/Ar 、(b) O_2/N_2 击穿光谱	96
图 5.13 不同氧含量下的 LIBS 光谱; (a) O_2/Ar ; (b) O_2/N_2	97
图 5.14 利用 $OI\ 777.3nm$ 谱线强度 ((a) O_2/Ar , (b) O_2/N_2) 和谱线与连续背景相对强度 ((c) O_2/Ar , (d) O_2/N_2) 建立的定标曲线	99
图 5.15 利用 Saha-Boltzmann 法计算的 O_2/Ar 等离子体温度	101
图 5.16 利用 Boltzmann 法计算的 O_2/N_2 等离子体温度	101
图 5.17 激光诱导 SF_6/Air 混合气体等离子体光谱	104
图 5.18 (a) 特征谱线强度、(b) 配分函数、(c) 特征谱线辐射系数、(d) 温度不确定度对 CF-LIBS 计算结果的影响	107

表目录

表 4.1 N_2 和 SF_6 气体击穿阈值实测值与计算值	64
表 4.2 计算 SF_6 等离子体组分涉及的化学反应	76
表 5.1 参与温度计算的 NI 谱线参数	105
表 5.2 CF-LIBS 参与计算的谱线.....	105
表 5.3 N、O、F、S 元素含量及 CF-LIBS 计算结果	106

第 1 章 绪论

1.1 研究背景

激光诱导击穿光谱技术 (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS) 技术是一种基于发射光谱的物质检测分析手段, 通常用于元素检测^[1-2], 也可以用于分子或自由基的检测^[3-14]。LIBS 技术通过将激光聚焦到样品以产生局部高温, 样品在高温下将原子化并电离产生等离子体, 当等离子体中的激发态原子或分子发生跃迁时会辐射具有特定频率的光子, 由于不同的物质具有不同的能级结构, 因此具有不同的发射光谱, 根据发射光谱中谱线的波长与特定元素一一对应关系可获得样品的定性信息, 图 1.1 给出了电磁波分布示意图。此外, 由于发射光谱的强度与发光物质的浓度有关, 因此根据发射光谱的强度可获得样品的定量信息。

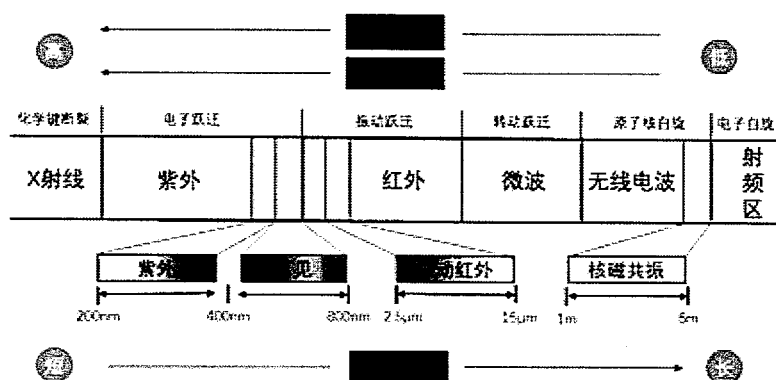


图 1.1 电磁波频率分布及产生机理示意图

Figure 1.1 A schematic diagram of electromagnetic wave distribution and corresponding production mechanism

与其他分析手段相比, LIBS 技术具有独特的优势^[2, 15]: (1) 无需取样或样品制备简单, 并且由于 LIBS 技术只需利用微量样品进行分析, 因此对样品的破坏性小, 近乎无损; (2) 适用于固态、液态、气态等各种状态的样品, 理论上能够对所有元素进行分析检测; (3) LIBS 技术分析速度快, 灵敏度高, 能够实现多

组分、在线、实时、痕量检测；(4) LIBS 技术可在恶劣环境下或远程遥测条件下进行……基于上述优势，LIBS 技术在工业生产^[16-17]、材料检测分析^[18-21]、环境监测^[22-23]、生物医药^[24-27]、考古学^[28-29]和宝石鉴定^[30-32]等领域有强大的应用潜力。

然而，由于气体对激光的吸收作用较小，需要更严苛的硬件条件，并且由于标样制备等方面的限制，国内外的学者或研究小组的研究对象主要集中在对固体或合金中微量元素的检测^[18-21, 33, 34]、土壤污染物的检测^[23, 35-39]、液体中的元素分析^[40-44]以及对气溶胶的检测分析^[45-49]，有关 LIBS 在气体检测应用的相关报道还比较少见；另一方面，在一些工业制造中往往需要涉及气体等离子体（如离子刻蚀^[50-54]、高压电弧^[55-58]等）或需要将特定气体作为保护气（如增材制造^[59-61]等）以保证产品的性能，并且制造过程中环境较为恶劣、各类干扰很大，通常的检测手段如傅里叶变换红外光谱技术（FTIR）^[62-64]、光腔衰荡技术（CRDS）^[65-67]、可调谐半导体吸收光谱技术（TDLAS）^[68, 69]、差分光谱技术（DOAS）^[70]、腔增强光谱技术（CEAS）^[71]、电化学传感^[72, 73]等往往不能满足要求或者只能进行局部区域的测量，而 LIBS 技术恰好能弥补这些不足。因此，开展关于气体等离子体以及 LIBS 技术在气体检测中的应用研究具有很大的发展空间。鉴于此，本文将气体作为研究对象，开展关于激光与气体相互作用、气体等离子体特性以及 LIBS 技术在气体检测方面的应用研究。

1.2 激光诱导击穿光谱技术

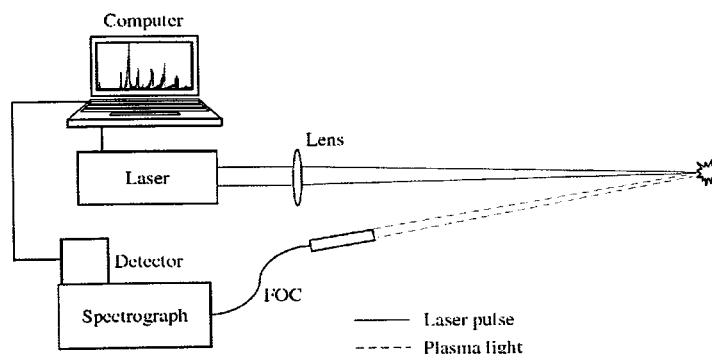


图 1.2 激光诱导击穿光谱简易装置示意图

Figure 1.2 A schematic of a simple apparatus for laser-induced breakdown spectroscopy

激光诱导击穿光谱又叫激光诱导等离子体光谱 (Laser-Induced Plasma Spectroscopy, LIPS), 自 Cremers 和 Rzdziemski 在 1980s 开创性地将 LIBS 用于元素分析^[74]以来已发展成为一种应用十分广泛的分析技术。如图 1.2 所示, LIBS 技术通常采用能量较低的脉冲激光器 (通常为几十 mJ 至几百 mJ), 并利用聚焦镜将脉冲激光聚焦到样品产生一个非常微小的等离子体区域, 通过收集光学系统收集等离子体光谱并利用光谱仪对其进行分光, 最后利用探测器记录不同波长位置处的光谱信号。

虽然 LIBS 技术在实时监测、快速分析、远程探测等方面具有很大的优势, 但由于 LIBS 技术分析结果重复性和精度严重依赖于实验条件, 不同条件下的分析结果重复性较差、精度较低^[75], 因此需要谨慎选择 LIBS 技术应用条件。影响 LIBS 分析结果重复性和精度的因素主要有光源特性、观测窗口、系统几何性质、光谱探测系统、样品特性 (包括物理、化学、几何等特性) 等。

1. 光源特性:

用于 LIBS 技术的激光器种类众多, 覆盖了从 UV 准分子激光器到红外固态激光器, 然而激光与样品的相互作用机制因光源而异, 导致激发的等离子体特性会受到光源特性的强烈影响, 因此需要根据研究对象和目的选择合适的光源。影响 LIBS 技术的光源特性包括激光功率密度、波长和脉冲宽度。

为了激发样品产生等离子体, 激光的功率密度必须超过一定阈值 (通常为 GW/cm^2 量级), 因此需要对激光进行适当聚焦。Cabalin 等^[76,77]的研究表明等离子体温度及特征谱线强度等特性强烈依赖于激光功率密度, 因此为了降低光谱信号波动、提高 LIBS 分析结果的重复性, 在实验过程中需要尽可能降低光源波动, 因此在实验过程中通常利用衰减片来调节聚焦在样品上的功率密度或者调整聚焦在样品上的光斑尺寸而不是直接调整激光器电源电压^[78,79]。另一方面, 光斑的能量分布情况会影响激发的等离子体的均匀性, 进而影响光谱信号的分布情况, 为此 Chaléard 等^[80]利用在激光束聚焦到样品之前对其进行空间滤波的方法获得能量分布更均匀的光斑。此外, 在实验过程中应尽量避免使用多模激光器以降低光斑能量分布复杂性, 以此降低激光等离子体空间分布的不均匀性。

激光的波长对激光等离子体的影响主要体现在能量转移机制上。等离子体形

成过程中能量的吸收机制主要有 (1) 逆韧致辐射 (inverse Bremsstrahlung, IB) ——自由电子从激光场中吸收能量后通过与处于激发态或基态的中性粒子碰撞并使其电离, (2) 激发态粒子的光致电离 (photoionization, PI) 或高激光功率下激发态和基态粒子的多光子电离 (Multiphotoionization, MPI)。Amoruso 等^[81]通过研究可见和紫外激光诱导等离子体发现, 在 532nm 激光作用下, 电子与中性粒子的逆韧致辐射引起的电离过程占主导地位, 而在 355nm 激光作用下, 光致电离占主导地位, 这是由于逆韧致辐射与 λ^2 或 λ^3 成正比, 因此波长越长逆韧致辐射过程越强。另一方面, Berman 等^[82]通过研究 1064nm 和 355nm 激光产生的等离子体光谱发现, 紫外激光产生的等离子体具有较低连续背景辐射, 从而拥有更高的信噪比, 通过比较不同波长激光激发下获得的定标曲线发现, 355nm 激光激发下获得的定标曲线具有更大的斜率即更低的检测限。Ng 等^[83]的研究表明, 相同能量密度的可见和紫外光产生的等离子体电子数密度相近, 但紫外光产生的等离子体温度更低, 从而使得等离子体的连续背景辐射较弱。不同激发波长激发的 LIBS 光谱如图 1.3 所示。

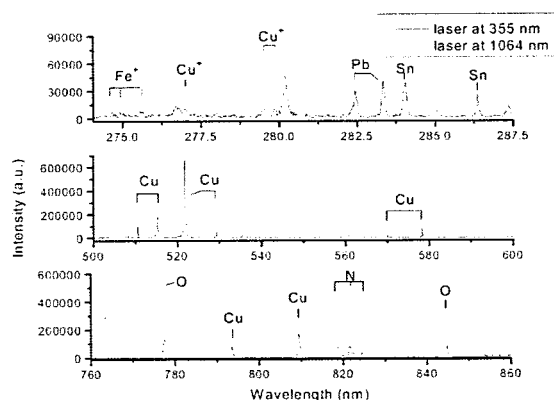


图 1.3 不同激发波长下的 LIBS 光谱

Figure 1.3 Spectra at different excitation wavelength

激光脉冲宽度对等离子体特性同样具有重要影响。对于纳秒级激光脉冲, 激光与样品相互作用过程中的加热和电离作用形成了初始等离子体, 当利用皮秒级激光脉冲激发等离子体时, 由于其更高的辐照度及更少的激光-样品相互作用时间, 通过热扩散损失的能量要小于纳秒脉冲的情况, 加上等离子体屏蔽效应的降

低, 因此能观察到更高的烧蚀率^[84-86]。当采用脉宽更短的飞秒激光激发时, 由于脉冲持续时间通常比激光与样品的热耦合时间短^[87,88], 因此多光子电离是形成等离子体的主要机制, 此外由于飞秒脉冲具有更高的辐照度, 从实验的角度来看, 这意味着更高的烧蚀率和更低的等离子体温度。图 1.4 则给出了真空和大气压下不同延迟时的纳秒和飞秒激光诱导等离子体光谱^[89], 图中*代表原子谱线, **代表+1 价离子谱线, ***代表+2 价离子谱线。

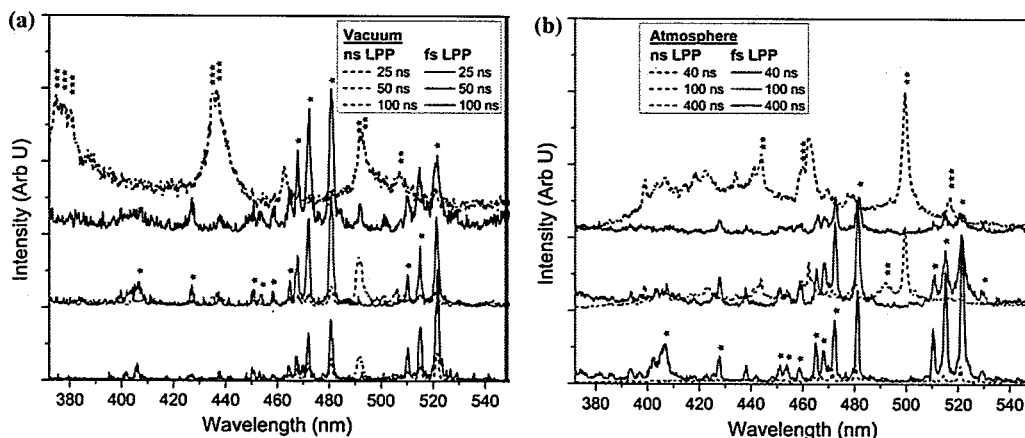


图 1.4 不同延迟下的纳秒和飞秒激光诱导等离子体光谱; (a) 真空, (b) 大气压

Figure 1.4 Spectra from ns and fs laser-induced plasma in (a) vacuum and (b) atmosphere with different delay

2. 观测窗口

等离子体演化初期阶段产生的光谱以连续辐射(来源于等离子体中自由电子产生的韧致辐射和电子-离子复合产生的辐射)为主, 随着等离子体温度的降低才会出现用于 LIBS 技术的特征元素谱线, 因此可以通过选取合适的光谱采集延迟时间使连续背景辐射最小化。然而, 过大的延迟会导致特征谱线强度太低而影响 LIBS 分析精度, 因此需要综合考虑信背比(特征谱线强度与连续背景辐射强度的比值)和特征谱线绝对强度来选择合适的延迟时间, 根据实验条件的不同, 等离子体寿命通常在几百纳秒至几十微秒^[2]。需要指出的是, 最佳延迟时间还与激发波长有关, Ciucci 等^[90]通过研究 Nd:YAG 激光基频和 UV 准分子激光激发的等离子体光谱发现, UV 激发的等离子体光谱中连续背景持续时间大约为几百纳秒, 而 Nd:YAG 激发的等离子体中连续背景持续时间通常在几微秒, 并且 UV 激

发的等离子体光谱中连续背景的衰减速度更快。

除了延迟时间,探测器的积分时间是在光谱采集过程中需要考虑的另一个因素。Wisbrun 等^[91]的研究表明,通过优化积分时间可以获得更高的信噪比,但是由于等离子体电子数密度和温度的时间演化,分析原子谱线和离子谱线的最佳延迟时间并不相同^[92]。Aragon 等^[79]的研究表明,谱线强度和信背比的演化依赖于所选择的谱线和激光能量,无法利用单一观测窗口使得所有元素谱线的强度和信背比同时达到最优值。

3. 几何结构

由于等离子体的几何形状和辐射强度的空间分布强烈依赖于激光功率密度和其他实验参数,因此需要对实验装置的整体性质进行优化。Eppler 等^[93]通过研究分别利用球面透镜和柱面透镜聚焦激光脉冲时的精度发现,利用柱面透镜聚焦时精度更高。在激发过程中,等离子体位置会发生波动,由此引起的光谱强度的变化会干扰分析结果;另一方面,由于带电粒子和中性粒子在空间分布上存在差异^[94-97],因此收集区域需要尽可能包含整个等离子体发光范围,以此提高重复性。LIBS 分析结果还依赖于收集聚焦镜与等离子体的距离,并且这种影响程度与收集方式有关,通常来说,收集方向与激光激发方向共轴时,聚焦镜与等离子体的距离对分析结果的影响较收集方向与激光激发方向垂直时小^[80]。此外,由于等离子体会随时间膨胀,因此光谱信号收集的时间窗口与等离子体区域必须匹配。

4. 环境气体

在高激光功率密度下,激光与材料的耦合会因等离子体屏蔽效应而降低,除其他因素外,等离子体屏蔽效应严重依赖于环境气体性质。Sdorra 等^[98]研究了不同环境气体(Ar、Ne、He、N₂、Air)时的纳秒 Nd:YAG 激光诱导铜等离子体发现,当实验条件固定时,在低于大气压下虽然 Ar 会导致较低的烧蚀率,但是 Ar 环境下的等离子体具有比其他环境气体更高的温度、电子数密度以及谱线强度,并且 Ar 环境下的等离子体温度衰减比其他气体环境下慢,而 He 则产生较低的等离子体温度、电子数密度和谱线强度。这是由于 Ar 具有很高的逆韧致辐射加热效率,因此会在样品表面形成一个缓冲等离子体,而该等离子体的光学屏蔽效应则会减少样品烧蚀率。然而在较高的气压下,Ne 的性能要优于 Ar。Kim 等^[99]

认为, Ar 环境下产生的等离子体具有更强的信号和更长的寿命是因为 Ar 的电导率和比热容比其他气体小, 这种热学特性的差异不仅使得 Ar 中产生的等离子体温度更高、谱线强度更强, 而且导致等离子体冷却速度减慢, 从而导致更长的寿命。Ar 环境的另一个重要作用是防止激发原子形成稳定的化合物(如氧化物), 从而避免特征谱线强度降低。Wisbrun 等^[91]的研究表明, 与其他气体环境下产生的等离子体相比, Ar 环境下激发的等离子体谱线更强、重复性更好, 而随着环境气体原子质量的增加, 碰撞平动能转移效率降低, 等离子体寿命加长。在低环境压力(<1mbar), 烧蚀蒸汽近乎自由扩散, 等离子体的外层在高能量损失作用下变冷; 随着压力的增加, 环境气体对烧蚀蒸汽的限制效应能够防止等离子体中的电子或离子的快速扩散, 从而降低能量损耗, 使等离子体的分布更均匀; 此外, 随着环境气体压力的增加, 环境气体与烧蚀蒸汽间的弹性和非弹性碰撞加强, 等离子体密度衰减速率降低, 并且由于非弹性碰撞, 部分动能会转化为激发能^[100]。图 1.5a 给出了 He、Ar、Air 环境气体下 Si 288.158nm 谱线线型^[101], 图 1.5b 给出了以 101kPa air 环境下的光谱强度为参考时 He(50 kPa)和 Ar(50 kPa)环境下的谱线增强效果^[101], 所选谱线分别为 CuI 515.324 nm、ZnI 481.053 nm、AlI 309.271 nm 和 SiI 288.158 nm。

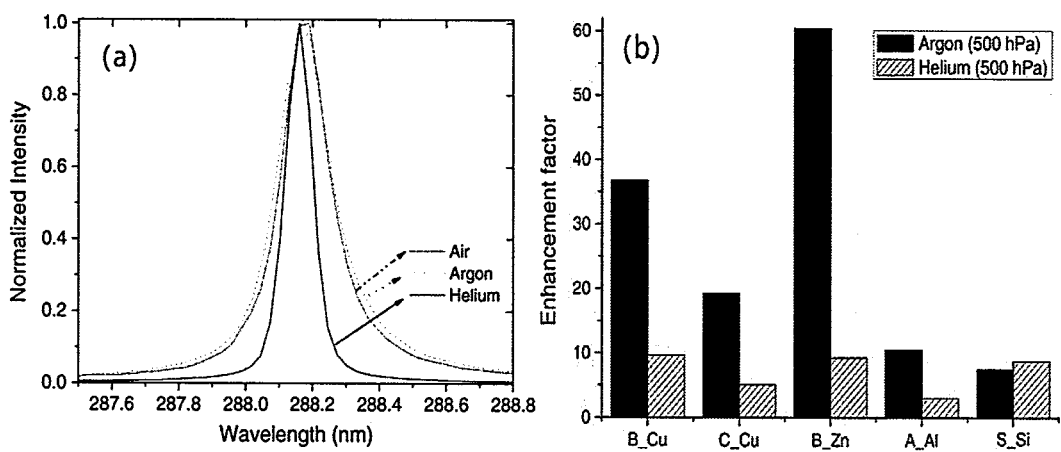


图 1.5 (a) 不同环境气体下 Si 288.158nm 谱线; (b) 环境气体对特征谱线的增强效果

Figure 1.5 (a) Silicon emission line at 288.158 nm acquired in He, Ar, and air. (b) Signal emission enhancement factors for selected LIBS spectral lines acquired in He(500 hPa) and Ar (500 hPa)

5. 光谱探测器

应用于 LIBS 技术的光谱探测系统主要有基于 Czerny–Turner 结构的 ICCD 光谱仪、基于 Paschen–Runge 结构的 PMT 光谱仪和中阶梯光栅 ICCD 光谱仪^[74]。Czerny–Turner 光谱仪通常在分辨率或光谱覆盖范围上存在一定限制，并且需要通过光栅的转动来实现不同波长的扫描，这在一定程度上限制了多元素实时分析；此外，由于样品的不均匀性，每个脉冲激发的等离子体及其光谱会有所差异，因此需要尽可能同时测量完整的光谱，因此基于 Paschen–Runge 结构的 PMT 光谱仪和中阶梯光栅 ICCD 光谱仪更适合用于 LIBS 技术。其中，Paschen–Runge 结构的 PMT 光谱仪主要用于工业生产过程中特定一种或几种元素的连续监测，而中阶梯光谱仪由于具有很高的分辨率和宽的波长范围，广泛应用于 LIBS 技术，但其成本相对较高。

1.3 国内外进展

由于 LIBS 分析结构受到多种因素的影响，因此，只有提高 LIBS 技术的可靠性和准确性才能将 LIBS 技术推向实用化，目前的研究重点主要集中在提高 LIBS 信号强度和信噪比，降低基体效应，减小检测限等方面，从而出现了多种 LIBS 光谱激发和探测新技术：飞秒激光诱导击穿光谱技术^[102-113]、双脉冲光诱导击穿光谱技术^[114-18]等。针对某些无法获取分析标样的情况，Ciucci 等^[119-125]提出了自由定标激光诱导击穿光谱技术(Calibration free-LIBS, CF-LIBS)。此外，通过与其他检测分析手段相结合^[126-135]，实现了物质的高精度检测和识别。通过不断改善稳定性和准确性，LIBS 技术被广泛应用于环境监测、钢材检测分析、食品安全、生物医药等领域、太空探测等领域。

1.3.1 国外进展

近年来，LIBS 光谱激发和探测新技术方面的进展主要有：

1. 飞秒激光诱导击穿光谱技术 (fs-LIBS)

等离子体中电子与离子的能量传递时间、电子热传导时间、流体动力学或膨胀时间等通常在皮秒量级^[102]，因此当利用纳秒激光激发样品时，脉冲前沿与脉冲前沿产生的等离子体间会发生相会作用，由于等离子体屏蔽效应会使传递到样

品的激光能量变小^[74]。此外，脉冲前沿产生的等离子体通过逆韧致辐射从脉冲后沿中吸收能量时同时也伴随着韧致辐射，该过程会增加连续辐射的强度。而利用飞秒激光激发样品时，样品通过多光子过程直接电离产生等离子体，缩短了等离子体与激光的相互作用时间即逆韧致辐射过程，进而降低了连续辐射的干扰，由于不存在等离子体屏蔽效应，因此飞秒脉冲产生的等离子体光谱强度更强、信噪比更高^[103]。图 1.6 给出了纳秒和飞秒激光激发时能量吸收和激光烧蚀的近似时间尺度，以及激光脉冲发生和结束过程中的各种过程^[74]。对比图 1.4 中纳秒和飞秒激光产生的等离子体可以发现，飞秒脉冲激发下，光谱中的连续辐射明显小于纳秒脉冲激发的情况。另一方面，高功率纳秒脉冲激光系统通常采用氙灯泵浦，脉冲能量稳定性较差，从而使得基于纳秒脉冲激光的 LIBS 技术重复性较低；而基于飞秒脉冲的 LIBS 技术恰好能弥补该缺点，因此具有较高的精确度和重复性。

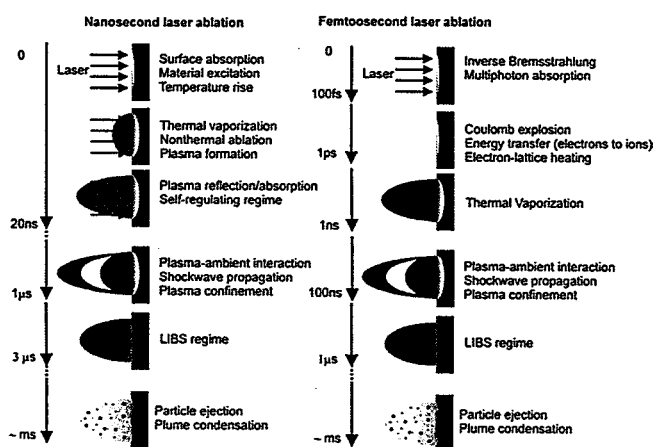


图 1.6 纳秒和飞秒能量吸收和激光烧蚀的近似时间尺度，以及激光脉冲发生和结束过程中的各种过程

Figure 1.6 Approximate time scales of nanosecond and femtosecond energy absorption and laser ablation along with various processes happening during and after the laser pulse

由于 fs-LIBS 技术的优势，近年来受到了广泛关注。Eland 等^[104]研究了 7ns 和 100fs 激光诱导玻璃和钢等离子体发现，与 7ns 激光激发下的等离子体相比，100fs 激发的等离子体其连续辐射更低、光谱信噪比更高。Hwang 等^[105]研究了 100sf 激光诱导 Cr 薄膜等离子体发现，与纳秒激光相比，飞秒激光诱导的等离子体寿命更短，温度下降速率更大。Dikmelik 等^[106]通过研究 7ns 和 150fs 诱导的三

硝基甲苯等离子体发现, 纳秒激光作用下, 样品的化学键严重断裂, 其光谱中只能观察到原子或离子谱线, 而飞秒激光作用下, 其等离子体光谱中除了原子和离子谱线, 还存在大量的分子光谱, 因此 fs-LIBS 在研究分子光谱和鉴别物质成分方面具有很大的优势和潜力。

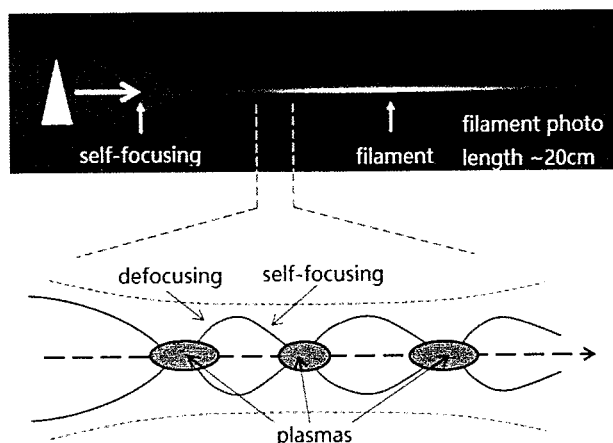


图 1.7 飞秒激光成丝传输示意图及传输路径上的聚焦和散焦作用间的动态平衡

Figure 1.7 Schematic diagram of femtosecond laser filamentation and dynamic equilibrium between focusing and defocusing on the transmission path

fs-LIBS 技术的另一应用是基于飞秒成丝的远程探测。当高功率飞秒激光脉冲在空气或其他介质中传播时, 由于克尔效应, 激光传输路径上介质的折射率变化为 $\Delta n = n_2 I$, 其中, n_2 为介质折射率非线性系数, I 为光强。当一高斯型脉冲在介质中传输时, 脉冲中心位置的折射率变化要大于脉冲边沿。对于空气, $n_2 = 3 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{W}^{-1}$, 因此激光脉冲传输过程中折射率的变化会对脉冲产生聚焦作用, 进而使聚焦位置附近的介质电离产生等离子体, 而产生的等离子体会对激光脉冲产生散焦作用, 当脉冲激光的功率达到一定值时, 这两种效应之间会达到动态平衡, 从而导致激光脉冲的成丝传播, 飞秒脉冲成丝传输示意图如图 1.7 所示^[2,107]。2003 年, Richardson 研究小组^[108]飞秒成丝 LIBS 技术实现了对化学物品、生物病菌和爆炸物远程探测和识别, 并利用 C_2 分子光谱来区分有机物。2004 年, Stelmasczyk 等^[109]利用飞秒成丝 LIBS 技术实现了 90m 的远程探测, 并且发现飞秒成丝 LIBS 光谱强度不随激发距离而改变。2006 年, Xu 等^[110,111]利用飞

秒成丝 LIBS 技术研究了蛋清和酵母粉的击穿光谱,证明了该技术可以用于鉴别不同的生物种类,随后,又利用飞秒成丝 LIBS 技术研究了大麦和玉米粒的击穿光谱发现,这些样品光谱中都存在 CN、Si、C、Mg 和 Al 的光谱,但是这些谱线的相对强度随样品而异,因此不同元素谱线间的相对强度可用于物质鉴别分类。2009 年, Taortzakis 等^[112]研究了近场和远场收集的紫外飞秒成丝 LIBS 光谱发现,远场收集时信号的强度较弱,但仍能保证收集光谱的可靠性,进一步证实了基于飞秒成丝 LIBS 的远程探测技术的可行性。2010 年, Chin 小组^[113]开展了基于飞秒成丝 LIBS 技术的化学生物污染物成分分析。

2. 双脉冲光诱导击穿光谱技术 (dp-LIBS)

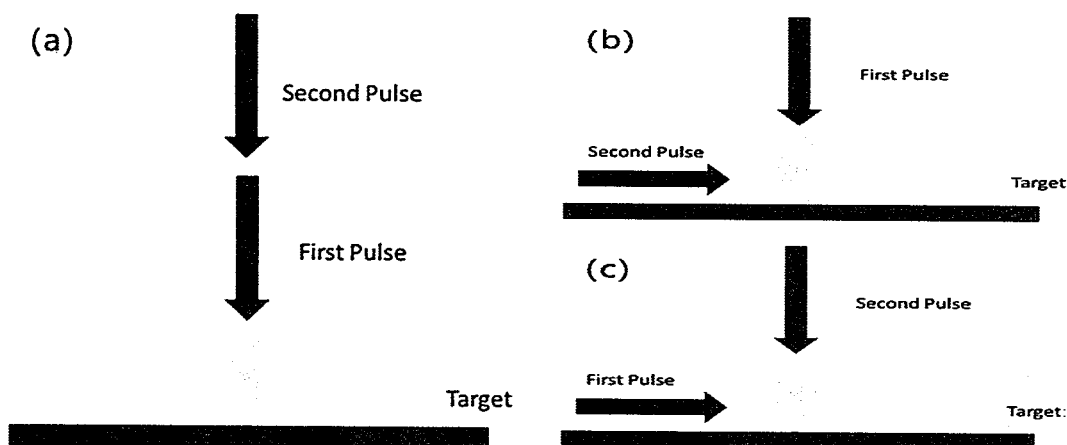


图 1.8 双脉冲 LIBS 结构; (a) 平行结构; (b) 再加热; (c) 预烧蚀

Figure 1.8 Schematic diagrams of double pulse LIBS. (a) collinear configuration; (b) reheating scheme; (c) pre-ablation scheme

虽然单脉冲 LIBS 技术操作简单但由于其受到脉冲功率稳定性等因素的限制,与其他检测方式相比其检测限偏高、重复性较差,因此限制了其应用范围,为此提出了双脉冲 LIBS 技术以增强谱线强度、改善信噪比和检测限。如图 1.8 所示,常见的双脉冲 LIBS 结构有两种,一种是两束激光以一定的延迟平行入射到样品,另一种是两束激光垂直入射,而后一种情况又可分为再加热和预烧蚀两种模式。Onge 等^[114]系统研究了不同波长 (266nm 和 1064nm) 的双脉冲 LIBS 技术,发现 UV+IR 模式下 Al 样品烧蚀区域大于 IR+IR 模式,而在脉冲间隔为 0 时的少时烧蚀区域最小,并分析了不同脉冲间隔下的等离子体温度,发现在负延迟下 (IR

脉冲在前,UV 脉冲在后)UV+IR 模式下的等离子体温度小于 IR+IR 模式;此外,双脉冲模式下的光谱强度较单脉冲模式(单脉冲能量为双脉冲之和)得到了很大的增强,Weidman 等^[115]通过研究溶液中 Cr 元素在单脉冲和双脉冲激发下的光谱,得到了相似的结论。Cheung 研究组^[116]利用 532nm Nd:YAG 激光结合染料激光器激发 Al 的 396.15 nm 共振线,在垂直再加热模式下获得了 100amol 的检测限。Cristoforetti 等^[117]通过研究垂直双脉冲激发下的 Cu 等离子体光谱发现,高能级离子谱线和原子谱线强度得到增强但低能级原子谱线强度则被削弱。Angel 等^[118]通过研究 fs+ns 双脉冲激发下的 LIBS 光谱发现,当利用 fs 激光烧蚀样品而用 ns 激光再加热等离子体的方式能够大大的增强谱线强度。

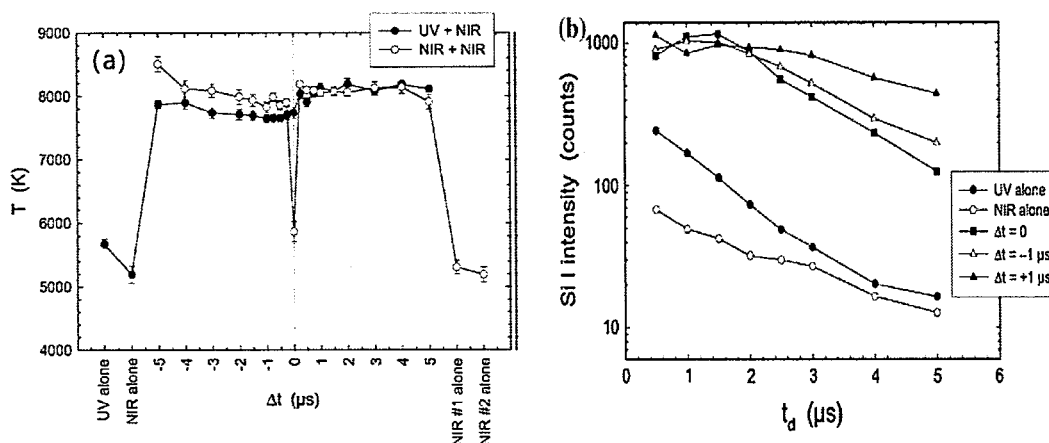


图 1.9 双脉冲激发下的 (a) 等离子体温度和 (b) 谱线强度

Figure 1.9 (a) Plasma temperature and (b) Si line intensity of double pulse LIBS

3. 自由定标激光诱导击穿光谱技术 (CF-LIBS)

由于 LIBS 光谱信号强度与分析物浓度以及基体物质的组分和聚集状态有关,因此其分析结果严重依赖于分析环境,当利用 LIBS 技术定量分析微量或痕量元素时,通常需要利用基体组分相近的标准样品来制作定标曲线。针对无法获得标样的情况, Ciucci 等^[119]提出了 CF-LIBS 技术,与传统 LIBS 技术相比, CF-LIBS 技术将基体看作是分析问题的一部分而不是外部干扰。CF-LIBS 技术通过绘制所有元素所有电离态的 Boltzmann 平面并依据其斜率来获取等离子体温度,进而结合 Boltzmann 平面的截距来获取对应元素对应电离态的浓度信息,最后通过综合

同一元素不同电离态的浓度来获得分析元素的浓度。Ciucci 等^[119]利用 CF-LIBS 技术计算了 Al 合金和空气的元素组分,证明了 CF-LIBS 能够克服基体效应,并且在不需校准曲线的情况下获得精确和精确的定量结果。Corsi 等^[120]将 CF-LIBS 用于燃烧产物的分析,对主要元素和痕量元素(ppm 量级)获得了 1% 的精度。Colao 等^[121]利用 CF-LIBS 技术定量分析了模拟火星大气环境下的土壤和火山岩样品,通过与 X 射线能(EDX)谱分析结果对比发现,除 Ca 以外的主要元素分析精度优于 20%,微量元素的结果优于 60%,结果表明对于一个无标样的远程实时系统,利用 CF-LIBS 进行初步分析是非常有用的。Herrera 等^[122]则研究了钢铁合金、黄铜和土壤样品在不同气体压强下的 CF-LIBS 分析结果,以确定最佳的实验条件。Davari 等^[123]利用 CF-LIBS 技术研究了纳米合金和纳米复合材料中 Pt/Ni、Pd/Co 和 Pt/Co 元素比例,并通过对比透射电子显微镜(TEM)和 EDX 分析结果,证明了 CF-LIBS 定量分析结果的有效性。然而,当分析谱线存在自吸收时会严重影响 CF-LIBS 的解析结果,为此,Bulajic 等^[124]提出了一种基于递归算法的校正方法,通过初始参数来估计粒子浓度,进而估计出自吸收系数,然后重新估计粒子浓度,以此往复直至收敛。Mahdavi^[125]等也开发了相近的自吸收校正算法。

4. 与其他检测分析手段的联合应用

随着 LIBS 技术的发展,与其他检测分析手段如激光诱导荧光(LIF)^[126]、拉曼光谱(Raman)^[127-130]、质谱(MS)^[131,132]、X 射线荧光(XRF)^[133]、光腔衰荡光谱(CRDS)^[134,135]等技术的联合应用也是研究的热点之一。Vidal 等^[126]利用 LIBS 结合 LIF 技术,首先利用 1064nm 的脉冲对固体和液体样品激发等离子体,然后利用 OPO 激光脉冲选择激发等离子体中的痕量元素 Pb,获得了 1.5ppm (固体)和 0.5ppm (液体)的检测限。Giakoumaki 等^[127]利用 LIBS 结合 Raman 光谱技术研究了文化遗产样品。Hoehse 等^[128,129]利用 LIBS-Raman 实现了对非均匀矿物样品的扫描分析和逐层分析,并且获得了 ppm 量级的检测限。随后,又利用 LIBS-Raman 技术结合多元素分析方法(主成分分析,偏最小二乘回归,支持向量机)研究了不同墨水样品,显示 LIBS-Raman 的分析结果要优于 LIBS 或 Raman 单独分析结果。Fabre 等^[130]等人利用 LIBS-Raman 研究了流体中的 Cl⁻、

Na、K、Ca、Li, 获得了 ppm 量级的精度。Tarifa 等^[131]利用 MS-LIBS 技术实现了对枪击残留物中的有机和无机成分的快速检测 (采样时间小于 2 分钟), 对二苯胺和硝化甘油的检测限分别为 3ng 和 8ng, 而对无机元素 (Sb、Pb 和 Ba) 的检测限达到了 0.1~18ng。Chirinos 等^[132]利用 MS-LIBS 技术实现了对稀土矿石样品中主要元素和痕量元素的 2D 逐层成像、2D 横断层成像以及 3D 成像。Jaswal 等^[133]利用 LIBS-XRF 技术对非均匀胆结石中的主要元素和痕量元素进行了定性和定量分析, 结果显示, 利用 LIBS-XRF 技术能探测到比 LIBS 或 XRF 技术更多的元素种类, 即 LIBS-XRF 技术能获得更低的检测限。Griffin^[134]和 Pailloux^[135]利用 LIBS-CRDS 技术实现了对表面吸附物质的实时采样分析, 以及分子鉴别。

1.3.2 国内进展

国内 LIBS 技术研究起步较晚, 但近年来发展迅速, 相关研究单位主要有中科院沈阳自动化研究所^[33,34,136-144]、中科院安徽光机所^[36,38,145-149]、清华大学^[150-154]、四川大学^[40,41,155-161]、华中科技大学^[162]、江西农业大学^[163]、中国海洋大学^[164]等。

沈阳自动化研究所孙兰香研究组在 LIBS 技术应用方面的研究主要针对钢铁合金材料的检测分析。2009 年, 利用 LIBS 技术对钢样品进行多元素分析, 通过优化实验参数如激光能量和延迟时间实现了 4.54%-13.31% 的相对偏差^[136]。2012 年, 该课题组利用高合金中的 Si、Cr、Mn 和 Fe 元素, 系统研究了激光能量、脉冲频率、收集位置、聚焦深度等实验参数对光谱实验数据波动性的影响, 结果显示稳定的激光能量和合适的聚焦深度都能在一定程度上提高灵敏度和光谱数据稳定性^[137]。2013, 利用双脉冲 LIBS 技术实现了对镁合金的 2.5m 远程检测, 由 YII 366.4nm 和 ZrI 468.7nm 谱线建立的定标曲线拟合优度分别为 0.9998 和 0.9547^[134]。随后, 利用 LIBS 分析了低铝合金钢样品, 并利用深紫外波段 (175-255nm) 光谱建立了 C、Ni、Si、Cr 和 Cu 元素的定标曲线, 结果显示分析结果的相对误差小于 10%^[138]。2016 年, 该课题组利用双脉冲 LIBS 技术实现了对镁合金熔液的实时在线远程监测, 在探测距离为 1.89m 时, Y、Pr 和 Zr 的标定曲线拟合优度均高于 0.99, 分析结果相对偏差小于 10%, 检测限均小于 1000ppm 优于探测距离为 2.97m 时的检测限, 其中 Pr 和 Zr 的均方根误差小于 0.037%, 其中, YI 550.35nm 谱线的标定结果要优于 2.97m 探测距离下的标定结

果^[139]。此外,孙兰香课题组还提出了多种光谱数据处理算法,包括连续背景扣除方法^[140]、基于小波分析的光谱信号降噪方法^[141,142]、光谱特征自动提取算法^[143]以及基于内标法的自吸收校正算法^[144]。

中科院安徽光机所对 LIBS 技术的研究则主要侧重于环境监测领域的应用。2010 年,刘立拓等^[145]对土壤中重金属元素 LIBS 识别进行了研究,提出了标准谱对照和主线组判断两种元素识别方法。2012 年,石焕等^[146]利用 LIBS 技术实现了水体中重金属 Ni 的定量分析,获得了 0.8mg/L 的检测限。2013 年,王寅等^[147]利用 LIBS 技术实现了石墨富集下水中 Cr 元素的定量检测,获得了 0.520mg/L 的检测限。2015 年赵南京等^[148]利用半球型空间限制的 LIBS 技术研究土壤中的重金属,结果显示 Cd、Cu、Ni、Pb 和 Zn 的检测限达 10mg/kg 量级。2017 年,赵南京等^[36,38]提出了利用石墨电极来改善 LIBS 技术检测限的方法,利用该方法实现了液体样品中重金属元素的自动在线监测,其检测限达 ppb 量级^[38],同时还开发了用于土壤中重金属元素监测的设备,并对用于土壤中重金属监测的可移动 LIBS 装置进行了外场实验^[36]。同年,该课题组还实现了基于 LIBS 技术的土壤快速分类^[149]。

清华大学基于 LIBS 技术的应用则聚焦于煤炭成分分析。2010 年,王哲等^[150]研究了利用等离子体参数(等离子体温度和电子数密度)来降低 LIBS 分析结果不确定度的方法,结果显示,特征谱线的波动来源于不同温度下的再分布以及电离度的波动,通过利用光谱面积和离子数与原子数之比来进行归一化可以进一步提高测量精度。2012 年,王哲等^[151]提出了一种将 LIBS 光谱标准化的方法,通过将不同状态的谱线强度转换到一个标准状态(标准的等离子体温度、电子数密度和待分析元素粒子数)下,获得了比利用光谱面积归一化方式更好的精度和准确度。并且利用圆柱形限域装置改善了煤炭样品的 LIBS 信号强度和分析精度^[152]。2014 年,王哲课题组^[153]利用偏最小二乘结合小波分析方法,利用 LIBS 技术研究了不同环境气体(Ar、Air、He)下煤炭中的碳含量,发现在 He 环境下分析结果不确定度从 2.74%下降到 1.67%。2016 年,王哲课题组^[154]基于 LIBS 技术,利用混合模型首次实现了 LIBS 在煤炭分析的工业应用,碳、氢、挥发物、灰分和热值的平均测量误差为 0.42%、0.05%、0.07%、0.17%和 07 MJ · kg⁻¹。

四川大学段忆翔课题组在 LIBS 方面的应用则侧重于化学分析和 LIBS 技术的仪器化研究。2013 年,利用单光束分光结合 CF-LIBS 的方法分析铜合金,获得了 2.7 倍的信号增强,通过内标法校正自吸获得小于 17%的分析精度^[155]。2014 年利用纳米石墨作为吸附剂,将固相微萃取技术与 LIBS 相结合,实现了水溶液中 Ag^+ 、 Mn^{2+} 和 Cr^{3+} 高灵敏分析,其检测限分别为 16.59、10.85 和 9.51 ng/mL^[156]。2015 年,利用 LIBS 技术结合随机森林算法,实现了对铁矿样品的识别分类^[157]。2016 年,利用 LIBS 技术实现了对碳质页岩的激光诱导击穿光谱多元素表面分布绘图与分析^[158],研究了页岩气的时间分辨光谱^[159]。2017 年,利用 LIBS 结合水凝胶固化技术对液体样品分析,实现了对液体样品的快速、高灵敏度分析,Al、Cu 和 Cr 的检测限分别达 0.460 $\mu\text{g/mL}$ 、4.69 $\mu\text{g/mL}$ 和 4.44 $\mu\text{g/mL}$ ^[40]。同年,利用 LIBS-Raman 技术实现了对原子发射谱和多原子离子振动谱的同时检测^[160]。在 LIBS 技术仪器化方面,段忆翔课题组^[161]成功研发了便携式、手持式激光诱导击穿光谱仪以及 LIBS 技术与拉曼光谱相结合的激光诱导拉曼光谱仪。

1.4 本论文主要研究内容

本文将气体作为研究对象,开展关于气体等离子体及其应用方面的研究,主要包括激光与气体相互作用、光谱数据处理及分析方法、激光诱导气体等离子体特性以及 LIBS 技术在气体定量分析方面的研究。首先基于等离子体物理和光谱物理等相关理论,分析了激光与气体相互作用机理、等离子体中的辐射过程及光谱展宽机制,给出了 LIBS 定性和定量分析的理论依据,介绍了等离子体参数计算的依据和方法。针对仪器响应对等离子体光谱的影响及等离子体光谱中不同成分光谱间的相互干扰问题,提出了仪器误差校正、背景扣除、噪声抑制和谱线自动拟合的方法。基于激光与气体相互作用及等离子体物理的相关理论,从理论和实验两方面研究了气体击穿过程中的物理机制,研究了等离子体温度和电子数密度的演化规律及演化机理,对等离子体组分进行了仿真并与实验结果相对比,分析了气体组分对等离子体特性的影响。此外,开展了关于 LIBS 技术在气体定量分析方面的应用研究,建立了相应的定量分析模型及分析算法,开展了 CF-LIBS

在气体检测方面的研究。

本文一共6章，主要工作内容介绍如下：

第1章首先介绍了课题的研究背景及意义。然后对LIBS技术作简要介绍，分析其影响因素。其次，介绍近年来LIBS技术的国外最新进展，综述国内LIBS技术应用现状，并介绍国内具有代表性的若干团队的研究进展。最后，对本文工作内容作简要概括。

第2章为理论基础部分。首先介绍激光与气体的相互作用过程，对其中涉及的多光子电离、级联电离以及等离子体的膨胀进行简要分析。然后，介绍等离子体中的辐射过程，分析等离子体光谱成分及其背后的物理机制，对等离子体中的光谱展宽机制进行简要推导，并利用OI 777.3nm谱线和H_β 486.132nm谱线对各展宽机制的贡献进行对比分析。其次，分析激光等离子体中的粒子分布规律，介绍LIBS技术定性和定量分析的理论依据。最后，介绍等离子体的两个最重要的热力学参数——等离子体温度和电子数密度，并简要推导求解各参数的方法和理论依据。

第3章主要针对LIBS定性和定量分析过程中的光谱数据处理。首先，介绍LIBS实验装置以及实验气体的配制依据，并对测量系统的响应进行标定，校正系统误差。然后，介绍迭代离散小波变换扣除背景的理论依据和算法实现，简述了数学形态学用于背景扣除的理论依据和方法，进而提出一种结合离散小波变换和数学形态学的光谱信号背景扣除算法。最后，为了提高LIBS光谱处理效率，提出了一种基于连续小波变换的谱线自动拟合算法，该算法能够快速准确地识别子峰并且获取子峰信息，有望用于LIBS技术的在线检测。

第4章为基于LIBS技术的等离子体诊断应用。首先，结合理论计算和实验测量气体击穿阈值，分析气体击穿过程中的物理过程。然后，利用时间分辨光谱技术，研究激光诱导氮气等离子体中的温度和电子数密度的时间演化规律及其演化机理。其次，利用SF₆时间分辨光谱获得了不同延迟下等离子体温度，在考虑25种粒子的情况下，通过联立电离平衡方程、解离平衡方程、Dalton分压定律、电中性原理和化学计量守恒定律计算了激光诱导SF₆等离子体组分，并将等离子体电子数密度理论计算值与实测值进行对比，分析误差来源。最后，通过测量不

同比例的 N_2/SF_6 混合气体光谱，研究等离子体温度和电子数密度随气体组分的变化趋势，并分析其原因。

第 5 章为基于 LIBS 技术的气体组分定量分析应用。首先，利用 LIBS 技术建立 SF_6 中痕量氧含量的定量分析模型，通过不同 O 含量的 SF_6 气体建立定标曲线，并且建立了 SF_6 中 O 含量检测的 PLS 模型，获得了比内标法更好的精度。其次，在无法利用内标谱线建立定标曲线时，利用连续背景辐射对分析谱线进行标定，由此建立了 Ar 和 N_2 中 O 含量的定标曲线，并通过分析 O_2/Ar 和 O_2/N_2 等离子体的形成和演化过程，对 Ar 和 N_2 中 O 含量检测限差异进行物理解释。最后，利用 CF-LIBS 技术定量分析了 SF_6/Air 混合气体中的元素含量，并分析了 CF-LIBS 计算结果不确定度的影响因素。

第 6 章为本文工作的总结和展望。首先总结本文的主要工作内容，分析本文的创新点，然后针对本文存在的问题提出对后续工作的建议。

第2章 激光诱导击穿光谱技术理论基础

2.1 引言

激光与气体相互作用是一个非常复杂的非线性过程,在聚焦激光作用下,当聚焦区域的激光功率密度超过一定阈值时,聚焦区域的粒子会因多光子电离而产生初始电子,电子通过逆韧致辐射过程从激光场中吸收能量,当电子的动能达到一定值时,在与气体粒子碰撞过程中会使粒子电离,产生更多的电子,实现电子的雪崩增长,从而形成等离子体。当等离子体中处于激发态的粒子发生跃迁时会发射具有特定频率的光子,依据原子发射光谱的波长和强度可以获取气体的定性和定量信息以及等离子体的热力学状态信息。然而,等离子体中的原子或原子离子在跃迁过程中还伴随有其他粒子的跃迁,原子光谱往往会受到其他跃迁的干扰,从而影响定性和定量分析结果。此外,光谱分析结果还受到等离子体状态波动以及光谱测量仪器的影响。因此,研究等离子体形成与衰退过程中的物理机制和辐射过程、粒子的相互作用、等离子体状态的演化对提高分析结果的准确性具有重要意义。

本章2.2节介绍了激光与气体的相互作用过程,包括气体击穿产生等离子体的过程以及等离子体的膨胀;2.3节介绍了等离子体中的辐射过程以及谱线的展宽机制;2.4节介绍了LIBS技术定性和定量分析的理论基础;2.5节介绍了等离子体的两个重要的热力学参数及其求解方法。

2.2 激光与气体相互作用过程

通常情况下,对于可见及近红外的激光而言,气体与激光的作用非常弱,气体对激光近乎全透。然而当激光强度到达一定阈值时,气体会被迅速电离从而产生击穿现象。由于气体电离能往往是激光光子能量的若干倍,因此电离过程与激光光强存在明显的非线性关系。研究表明,强激光下导致气体电离的机制为多光子电离和级联电离,其中,多光子电离是初始电子的来源,束缚电子“同时”吸收若干个光子后达到电离态并且释放出自由电子,初始电子通过逆韧致辐射从激光场中获得能量,当电子能量高于粒子的电离能时,电子通过碰撞使粒子电离,

进而产生二代电子，二代电子通过同样的机理实现电子的雪崩增长，此过程即为级联电离^[74]。

2.2.1 多光子电离

假设在恒定光子流密度为 $F \text{ photons} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 的激光辐照下，在特定时间内一个给定的原子可能同时吸收足够多的光子并且被电离、吸收若干个光子激发到一个更高的(虚)能态或者不吸收光子。如图 2.1 所示，将能级划分为 $r=0,1,2,\dots,k$ ，其中， $r=0$ 代表稳定的基态， $r=1,2,\dots,k-1$ 代表虚激发态， $r=k$ 代表稳定的电离态，并且 $k = \lceil E_{IP} / h\nu \rceil$ ($\lceil x \rceil$ 表示向正无穷方向取整， E_{IP} 为电离能)；假设 f_r 为第 r 能态的原子比例，则第 r 虚激发态的原子数为 Nf_r (N 为原子总数)，并且假定位于基态的原子数 Nf_0 远大于虚激发态的原子数 Nf_r ，因此 f_0 总是趋近于 1，并且 $f_{r-1} > f_r$ ；为了简化分析，忽略从虚态 r 到 $r-1$ 态的自然衰减及受激辐射，只考虑从 r 态到基态的自然衰减，定义 λ_r 为虚态 r 到基态的衰减速率，并且有 $\lambda_r \sim r\nu$ ，设 σ_r 为原子从虚态 $r(r=0,1,\dots,k-1)$ 激发到 $r+1$ 态时的光子吸收截面，记 $B_r = F\sigma_r$ ，则各能态上粒子数变化如下^[165]：

$$d(Nf_1)/dt = NB_0 - Nf_1\lambda_1 - NB_1f_1 \approx NB_0 - Nf_1\lambda_1 \quad \dots (2.1a)$$

$$d(Nf_r)/dt = NB_{r-1}f_{r-1} - Nf_r\lambda_r \quad \dots (2.1b)$$

$$d(Nf_k)/dt = NB_{k-1}f_{k-1} \quad \dots (2.1c)$$

对上述微分方程进行拉普拉斯变换

$$\tilde{f}(p) = L[f(t)] = \int_0^\infty f(t)e^{-pt}dt \quad \dots (2.2)$$

式中， p 为复参变量，根据拉普拉斯变换的微分性质

$$L[d^n(f(t))/dt^n] = p^n \tilde{f}(p) \quad \dots (2.3)$$

则有

$$\tilde{f}_k = \frac{B_{k-1}}{p} \tilde{f}_{k-1} = \frac{B_{k-1}}{p} \frac{B_{k-2}}{p + \lambda_{k-1}} \tilde{f}_{k-2} = \dots = \frac{B_0}{p^2} \frac{B_1}{p + \lambda_1} \dots \frac{B_{k-1}}{p + \lambda_{k-1}} \quad \dots (2.4)$$

定义原子电离率为 $W = df_k/dt$ ，结合式 (2.4) 及其拉普拉斯逆变换，并假定

$\sigma_0 = \sigma_1 = \dots = \sigma_{k-1} = \sigma$ ，则

$$W = \frac{\sigma^k F^k}{\nu^{k-1} (k-1)!} \{1 - (k-2) \exp(-\nu t) \cdot (k-3) \exp(-2\nu t) \cdot \dots \cdot \exp(-(k-1)\nu t)\} \dots \quad (2.5)$$

对于纳秒激光脉冲来说，上式指数项远小于1，因此可以忽略，于是有^[166]

$$W = \frac{\sigma^k F^k}{\nu^{k-1} (k-1)!} = AF^k \quad \dots \quad (2.6)$$

式中， W 为多光子电离率， σ 为光子吸收截面， F 为光子流密度， k 为达到稳定电离态所需要吸收的光子数。可见，多光子电离过程与光强存在明显的非线性关系。

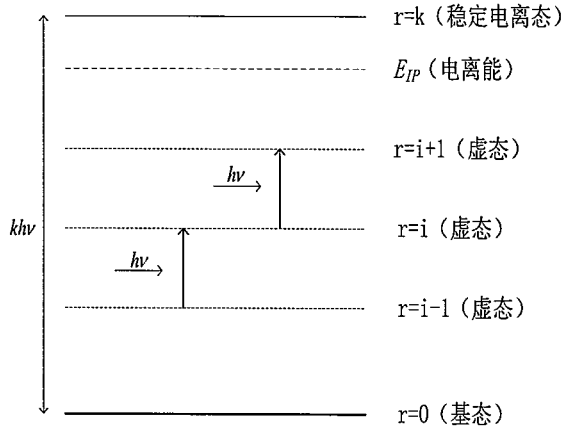


图 2.1 多光子电离示意图

Figure 2.1 A schematic diagram of multiphoton ionization

2.2.2 级联电离

多光子电离产生的初始电子通过与原子的碰撞从激光场中吸收能量，当气体压强、激光脉宽、激光强度足够大时，电子获得足够的能量后会进一步通过碰撞使原子电离，引起电子数的进一步增长。对于光强为 I 的激光脉冲，其电场强度可通过 $I = E^2 / 120\pi$ 来计算，则其有效场强为^[74,165]

$$E_e = E[\nu_m^2 / (\nu_m^2 + \omega^2)]^{1/2} \quad \dots \quad (2.7)$$

式中， ν_m 为电子动量转移碰撞频率， ω 为光场角频率。一方面，恒定辐照强度下 dt 时间内电离产生的电子数为

$$dn_e = n_e v_i dt \quad \dots (2.8)$$

式中, v_i 为电离率。则由电离引起的能量变化为

$$d\varepsilon / dt = E_{IP} dn_e / dt \quad \dots (2.9)$$

另一方面, 电子以 $eE\bar{v}$ 的速率从激光场中获得能量 ($\bar{v} = ev_m / [m_e(v_m^2 + \omega^2)]$ 为电子平均速度, m_e 为电子质量), 则电子能量吸收速率为

$$dw / dt = n_e(t) e^2 E^2 v_m / [m_e(v_m^2 + \omega^2)] \quad \dots (2.10)$$

令 $d\varepsilon / dt = dw / dt$, 则级联电离过程中电子数变化为

$$dn_e / dt = n_e(t) e^2 E^2 v_m / [E_{IP} m_e(v_m^2 + \omega^2)] \quad \dots (2.11)$$

可见, 在级联电离过程中, 电子数将以指数增长。

由于光强存在空间分布, 因此电离过程中电子数也存在空间分布, 电子数在空间上的浓度差异将导致电子数在空间上的扩散, 包括聚焦区域内部的扩散以及聚焦区域向聚焦区域外部的扩散; 在电离过程中, 电子产生的同时也伴随着等量正离子的产生, 当电子与正离子发生碰撞时, 电子与正离子可能会重组为中性原子, 从而造成电子数的损耗; 此外, 当电子与中性原子碰撞时可能被中性原子吸附形成负离子, 从而造成电子数的损耗, 当中性原子的电负性很弱时(如氮原子)这种吸附损耗可以忽略。然而, 当中性原子为电负性很强的原子时(如氧原子或氟原子), 这种吸附效应将会引起明显的电子数损耗。因此, 气体击穿是一个电离和损耗共同作用的过程, 聚焦区域内电子数的净增长速率为^[166]

$$dn_e / dt = AF^k N + n_e v_i + D \nabla^2 n_e - R n_e^2 - \beta n_e N - \gamma n_e^3 \quad \dots (2.12)$$

式中, 电离率 v_i 包含了电离与原子的碰撞电离和由碰撞产生的激发态原子的光致电离, D 、 R 、 β 和 γ 分别为扩散系数、重组系数、吸附系数和三体碰撞重组系数, N 为中性原子数。

2.2.3 等离子体的膨胀

由于等离子体中心区域处于局部高温高压, 因此会向外膨胀, 激光诱导等离子体时间和空间的演化服从欧拉方程^[74,167,168]。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho u = 0 \quad \dots (2.13a)$$

$$\frac{\partial \rho u}{\partial t} + \nabla \cdot u(\rho u) + \nabla P = 0 \quad \dots (2.13b)$$

$$\frac{\partial \rho \varepsilon}{\partial t} + \nabla \cdot u \varepsilon + P \nabla \cdot u = \alpha I - Q_{rad} \quad \dots (2.13c)$$

式中, ρ 为等离子体密度, $\bar{u}$ 为等离子体膨胀速度, P 为压强, ε 为能量, αI 为等离子体从激光场中吸收的能量, Q_{rad} 为等离子体的辐射损耗。并且有

$$\rho = \sum_i^w m_i n_i \quad \dots (2.14)$$

$$\varepsilon = \frac{u^2}{2} + \varepsilon_{int} \quad \dots (2.15)$$

式中, m_i 、 n_i 为第 i 种粒子的质量和浓度, ε_{int} 为内能, 在平衡条件下, 内能仅与温度有关, 而在非平衡条件下, 内能与等离子体组分和温度有关。等离子体在膨胀过程中由于碰撞和辐射不断损失能量, 温度随之降低, 直至消失。

2.3 激光诱导等离子体光谱

2.3.1 等离子体中的辐射过程

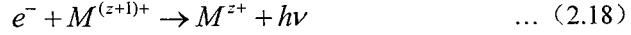
由于激光等离子体温度很高, 气体会被解离和电离, 因此等离子体中包含了大量的自由电子、原子、原子离子、分子以及分子离子, 并且在高温下, 各类粒子会被激发到高能态, 当粒子从高能态向低能态跃迁时会辐射电磁波形成等离子体光谱。等离子体光谱按其跃迁方式的不同可分为连续辐射、分立谱线和带状光谱, 其中, 连续辐射来源于自由电子从自由态到自由态的跃迁以及自由态到束缚态的跃迁, 分立谱线来源于原子或原子离子在束缚态之间的跃迁, 而带状光谱则来源于分子或分子离子的跃迁, 等离子体光谱对应的跃迁方式如图 2.2 所示。

由于等离子体中粒子间的碰撞十分频繁, 当电子在碰撞过程中发生减速时会向外辐射电磁波, 该过程称为电子的韧致辐射, 即^[169]

$$e^-(v_1) + M \rightarrow e^-(v_2) + M + h\nu \quad \dots (2.16)$$

$$h\nu = \frac{1}{2} m_e v_1^2 - \frac{1}{2} m_e v_2^2 \quad \dots (2.17)$$

式中, e^- 表示电子, M 表示其他粒子, v 为电子速度, h 为普朗克常数, ν 为辐射光子频率。由于自由电子的速度是连续变化的, 因此韧致辐射也是连续的。另一方面, 当电子与离子碰撞时, 电子与离子复合并且发射光子, 即



$$h\nu = \frac{1}{2} m_e v_1^2 + E_{IP} - E_l \quad \dots (2.19)$$

式中, z 为电荷数, E_l 为束缚态能级。由于电子能量是连续分布的, 因此电子从自由态到束缚态跃迁发射的光谱也是连续分布的。综合考虑自由电子的自由-束缚跃迁和自由-自由跃迁后, 连续背景辐射的发射系数为^[170]

$$\varepsilon_c = \left(\frac{16\pi e^6}{3c^2 (6\pi m_e^3 k)^{1/2}} \right) \frac{n_e n^i}{\lambda T_e^{1/2}} \left[\xi \left(1 - \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k T_e}\right) \right) + G \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k T_e}\right) \right] \dots (2.20)$$

式中, n_e 为电子数密度, n^i 为离子数密度, ξ 为自由-束缚跃迁修正因子, G 为自由-自由跃迁 Gaunt 因子, k 为玻尔兹曼常数, T_e 为电子温度, c 为光速, m_e 为电子质量, λ 为波长。

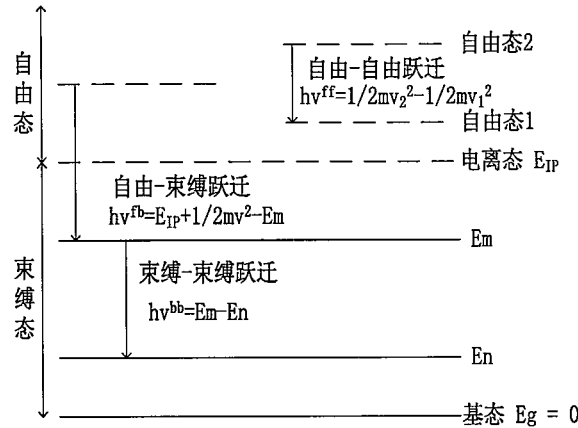


图 2.2 等离子体中的辐射过程

Figure 2.2 Radiative processes in plasma

当束缚态电子在不同的束缚能级间跃迁时, 则会发射分立谱线。假设束缚电子从高能级 E_u 向低能级 E_l 跃迁, 则其发射的光子频率为^[171]

$$\nu_{ul} = \frac{E_u - E_l}{h} \quad \dots (2.21)$$

由于上述跃迁过程是自发辐射, 因此由该跃迁引起的上能级布居数的变化率正比

于该能级的布居数，即

$$-\frac{dn_u}{dt}\Big|_{u \rightarrow l} = A_{ul}n_u \quad \dots (2.22)$$

式中， A_{ul} 为自发辐射爱因斯坦系数，在电偶极近似下有

$$A_{ul} = \frac{64\pi^4 \nu_{ul}^3}{3h} |R^{ul}|^2 \quad \dots (2.23)$$

$$R^{ul} = \int \psi_u^* M \psi_l d\tau \quad \dots (2.24)$$

式中， ψ 为波函数， M 为电偶极矩（为矢量）。由于每次跃迁都伴随一个光子的发射，因此上述跃迁的发射系数为

$$\varepsilon_{ul}(\nu) = \frac{h\nu_{ul}}{4\pi} A_{ul}n_u L(\nu) \quad \dots (2.25)$$

式中， $L(\nu)$ 为谱线的线型，且满足归一化条件 $\int L(\nu) d\nu = 1$ 。上式表明，当爱因斯坦系数已知时，可以通过测量发射系数来获得布居数信息。

对于分子或分子离子，其能级结构比较复杂，每一个电子能级都包含了不同的振动能级，每一个振动能级又包含了不同的转动能级，转动能级间的跃迁又进一步分为 P、Q、R 支，当考虑更高的精细结构时，能级会进一步分裂。对于确定的电子态 e 、振动态 ν 和转动态 J ，其能级为^[172]

$$E_{e,\nu,J} = hc(E_e + G(\nu) + F_v(J)) \quad \dots (2.26)$$

式中， E_e 、 $G(\nu)$ 、 $F_v(J)$ 分别为电子光谱项、振动光谱项和转动光谱项，其单位均为 cm^{-1} 。则由电子在分子束缚态间跃迁时发射的光子能量为

$$h\nu_{e'\nu'J',e''\nu''J''} = hc[(E_{e'} - E_{e''}) + (G(\nu') - G(\nu'')) + (F_{v'}(J') - F_{v''}(J''))] \dots (2.27)$$

式中，上标“'”和“''”分别代表高低能态。对于双原子分子，振动光谱项和转动光谱项由下式给出

$$G(\nu) = \omega_e(\nu + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e(\nu + \frac{1}{2})^2 + \omega_e y_e(\nu + \frac{1}{2})^3 \quad \dots (2.28)$$

$$F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 \quad \dots (2.29)$$

式中， ν 为振动量子数， ω_e 谐振子振动频率， $\omega_e x_e$ 、 $\omega_e y_e$ 为振动分子常数， J 为转动量子数， $B_v = B_e - \alpha_e(\nu + \frac{1}{2})$ 和 $D_v = D_e - \beta_e(\nu + \frac{1}{2})^2$ 为转动分子常数， B_e 、 α_e 、

D_e 、 β_e 均为常数。并且，双原子分子的总本征波函数和电偶极矩可分解为

$$\psi = \psi_e \frac{1}{r} \psi_v \psi_r \quad \dots (2.30)$$

$$M = M_e + M_n \quad \dots (2.31)$$

式中， ψ_e 、 $\frac{1}{r} \psi_v$ 和 ψ_r 分别为电子本征函数、振动本征函数和转动本征函数， M_e 和 M_n 分别是电偶极矩中与电子有关的部分和与原子核有关的部分。则双原子分子的跃迁系数为^[169,172]

$$A_{e'v'J',e''v''J''} = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3hc^3} (R_e(\bar{r}_{v'v''}))^2 q_{v'v''} \frac{S_{J''\Lambda''}^{J'\Lambda'}}{2J'+1} \quad \dots (2.32)$$

式中， $R_e(\bar{r}_{v'v''})$ 为电子-振动跃迁矩， $q_{v'v''}$ 为 Franck-Condon 因子， $S_{J''\Lambda''}^{J'\Lambda'}$ 为 Hönl-London 因子。

等离子体光谱的时间演化如图 2.3 所示。在等离子体形成初期，由于温度很高，等离子体中存在大量的电子和离子，因此连续背景辐射十分明显；随着温度的衰减，连续辐射会快速衰减，而原子中电子能级间的跃迁会逐渐占据主导地位；当温度继续衰减时，原子、原子离子、电子会重组成分子或分子离子，同时，电子在分子或分子离子不同能级间的跃迁会产生明显的分子谱带^[2]。

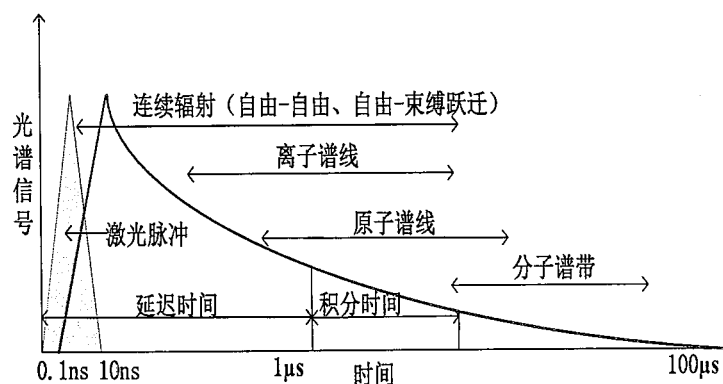


图 2.3 等离子体光谱随时间演化示意图

Figure 2.3 A schematic overview of the temporal history of a LIBS plasma

2.3.2 等离子体中的展宽机制

由于等离子体是一个复杂体系，在各种展宽机制的作用下，发射的光谱并不

是完全“线”状的，而是有一定宽度，并在其中心频率附近一定范围内服从特定分布。等离子体中谱线的展宽机制有自然展宽、Doppler展宽、Stark展宽、共振展宽、van der Waals展宽和仪器展宽^[2,173,174]。

自然展宽：由于激发态具有有限寿命，因此其寿命 τ 和能级不确定度 ΔE 满足海森堡不确定原理

$$\tau \cdot \Delta E \geq \hbar / 2 \quad \dots (2.33)$$

式中， $\hbar = h / 2\pi$ 。对于 $\Delta E \ll E$ 的准静态（E为能级），上式等号总是成立，故

$$\Gamma \cdot \tau = \hbar \quad \dots (2.34)$$

式中， $\Gamma = 2\Delta E$ 。由于能级能量分布服从半高全宽为 Γ 的洛伦兹线型，因此两能级跃迁发射的光子具有一定的频率范围，即

$$\Delta\omega_{1/2} = \frac{\Gamma_u + \Gamma_l}{\hbar} = \frac{1}{\tau_u} + \frac{1}{\tau_l} = \sum_{n < u} A_{un} + \sum_{m < l} A_{lm} \quad \dots (2.35)$$

利用波长和频率的关系有^[173]

$$\Delta\lambda_{1/2} = \frac{\lambda_{ul}}{2\pi c} \left[\sum_{n < u} A_{un} + \sum_{m < l} A_{lm} \right] \quad \dots (2.36)$$

Doppler展宽：当发光粒子与观测者之间存在相对运动时，观测者接收到的光子频率会发生频移

$$\frac{\omega - \omega_{ul}}{\omega_{ul}} = \frac{v}{c} \quad \dots (2.37)$$

式中， v 为发光粒子相对于观测者的运动速度， c 为光速， ω 为观测者接收到的频率， ω_{ul} 为能级跃迁发射的光子频率。由于原子的运动速度服从麦克斯韦分布，

$$f(v)dv = 4\pi v^2 \left(\frac{m_a}{2kT} \right)^{3/2} e^{-\left(\frac{m_a v^2}{2kT} \right)} dv \quad \dots (2.38)$$

式中， m_a 为发光粒子质量， T 为粒子温度，结合式（2.37）和式（2.38）有

$$f_D(\omega) = \frac{c}{\omega_{ul}} f\left(c \frac{\omega - \omega_{ul}}{\omega_{ul}}\right) \quad \dots (2.39)$$

由此可计算得 Doppler 展宽的半高全宽为

$$\Delta\omega_{1/2}^D = \omega_{ul} \sqrt{8 \ln 2 \frac{kT}{m_a}} \quad \dots (2.40)$$

利用波长和频率的关系有^[174]

$$\Delta\lambda_{1/2}^D = \lambda_{ul} \sqrt{8 \ln 2 \frac{kT}{m_a c^2}} = 7.715 \times 10^{-5} \lambda_{ul} \sqrt{\frac{kT}{m_a}} \quad \dots (2.41)$$

式中, kT 具有 eV 单位, m_a 具有原子质量单位 u。

Stark 展宽: 发光粒子的外层电子与等离子体中的带电粒子存在库伦作用时, 会导致所发射光子的频率发生展宽和偏移。假设发光粒子受到电场 $E(t)$ 的作用, 则束缚电子与电场相互作用的哈密顿量为

$$\Delta H = -e\vec{r} \cdot \vec{E}(t) \quad \dots (2.42)$$

在一定近似下求解含时薛定谔方程可以获得谱线展宽和偏移量。依据 Griem 的研究结果^[173], Stark 展宽和位移为

$$\Delta\lambda_{1/2} \approx 2[1 + 1.75A(1 - 0.75R)]n_e \cdot 10^{-16} w \quad \dots (2.43)$$

$$\Delta\lambda_{shift} \approx [1 \pm 2.00A(1 - 0.75R)]n_e \cdot 10^{-16} d \quad \dots (2.44)$$

式中, w 为电子碰撞参数并且依赖于电子温度, A 为离子的贡献, R 为 Debye 屏蔽参数, n_e 为电子数密度, d 为电子碰撞位移参数。

共振展宽: 当发光粒子与同类粒子相互碰撞时, 如果发光粒子跃迁的高能态或低能态恰好是与之碰撞粒子的初态时就会导致共振展宽。假设发光粒子发生 $u \rightarrow l$ 的跃迁, 则需要考虑三种跃迁的影响即 $u \rightarrow l$ 、 $u \rightarrow g$ 和 $l \rightarrow g$, 结果将导致洛伦兹线型, 并且半高全宽为^[175]

$$\Delta\lambda_{1/2}^{Resonance} = \frac{3e^2}{16\pi^2 \epsilon_0 m_e c^2} \lambda_{ul}^2 [\lambda_{lg} f_{gl} \sqrt{\frac{g_g}{g_l}} n_g + \lambda_{ug} f_{gu} \sqrt{\frac{g_g}{g_u}} n_g + \lambda_{ul} f_{lu} \sqrt{\frac{g_l}{g_u}} n_l] \quad \dots (2.45)$$

式中, 下标 u 、 l 、 g 分别表示高能态、低能态、基态, f 为振子强度, n 为能级布居数, g 为能级简并度。

Van der Waals 展宽: 当发光粒子与不具有共振跃迁的中性粒子碰撞时则会导致 Van der Waals 展宽, 其具有洛伦兹线型, 半高全宽为^[174]

$$\Delta\lambda_{1/2}^{Van\ der\ waals} \approx 8.5 \times 10^{-17} \lambda_{ul}^2 C_6^{2/5} (T/\mu)^{3/10} n_b \quad \dots (3.46)$$

式中, C_6 (以 $m^6 s^{-1}$ 为单位) 为 Van der Waals 相互作用常数, λ_{ul} 以 nm 为单位,

T 为温度 (K), μ 为发光粒子与扰动粒子的折合质量 (以原子质量为单位), n_b (m^{-3}) 为扰动粒子浓度。Van der Waals 相互作用同时会导致跃迁波长红移

$$\Delta\lambda_{\text{shift}} = \frac{\Delta\lambda_{1/2}^{\text{Van der waals}}}{2.75} \quad \dots (2.47)$$

仪器展宽: 理想情况下, 如果光源发射的光谱仅包含单色波长, 那么光谱仪的输出应该等于光源的发射谱。实际上, 光谱仪并非工作在理想情况, 因此对纯单色光存在一定的光谱展宽, 狭缝宽度和光谱仪的极限分辨率是影响仪器展宽的主要因素, 其中, 光谱仪的极限分辨率有描述衍射效应的仪器线型参数和系统成像偏差所确定, 狭缝对谱线的展宽则由下式计算

$$\Delta\lambda_{1/2}^{\text{slit}} = \frac{d\lambda}{dx} \times w_{\text{slit}} \quad \dots (2.48)$$

式中, $\frac{d\lambda}{dx}$ 为线色散, w_{slit} 为狭缝宽度。狭缝对谱线的展宽取决于入口狭缝和出口狭缝处像的宽度的较大项, 即 $\Delta\lambda_{1/2}^{\text{slit}} = \max(\Delta\lambda_{1/2}^{\text{ent}}, \Delta\lambda_{1/2}^{\text{ex}})$, 其中, 上标 *ent*、*ex* 分别表示入口狭缝和出口狭缝。对于配备有 ICCD 或 CCD 的光谱仪, 出口狭缝即为 ICCD 或 CCD 的像元宽度。因此, 仪器展宽可有以下式近似计算

$$\Delta\lambda_{1/2}^{\text{instrument}} = \sqrt{(\Delta\lambda_{1/2}^{\text{slit}})^2 + (\Delta\lambda_{1/2}^{\text{resolutin}})^2} \quad \dots (2.49)$$

式中, $\Delta\lambda_{1/2}^{\text{resolutin}}$ 表示光谱仪的极限分辨率。通常情况下, 由于大多数光谱仪并没有处于极限值分辨率的状态, 因此影响线型的主要因素为狭缝宽度。

为了比较上述展宽机制对谱线线宽的影响, 图 2.4 给出了 O777.3nm 谱线在不同等离子体温度下各种展宽机制对应的半高全宽 (FWHM) [176], 由于自然展宽 ($\sim 5.4 \times 10^{-5} \text{ \AA}$) 和共振展宽 ($< 4.8 \times 10^{-7} \text{ \AA}$) 对谱线的展宽作用通常很小, 而仪器展宽依赖于仪器参数 (对于 LIBS 常用的光谱仪, 仪器展宽通常在 $10^{-1} \sim 10^0 \text{ \AA}$ 量级), 因此图中只给出了 Doppler 展宽、Van de Waals 展宽和 Stark 展宽。由图可知, 在 $T < 3000 \text{ K}$ 时, Van der Waals 展宽占主要作用; 随着温度的增加, Doppler 展宽开始占主要作用; 当 $T > 8000 \text{ K}$ 时, Stark 展宽急剧增加, 可以预见, 当温度超过 12000 K 时, Stark 展宽将占主要作用。

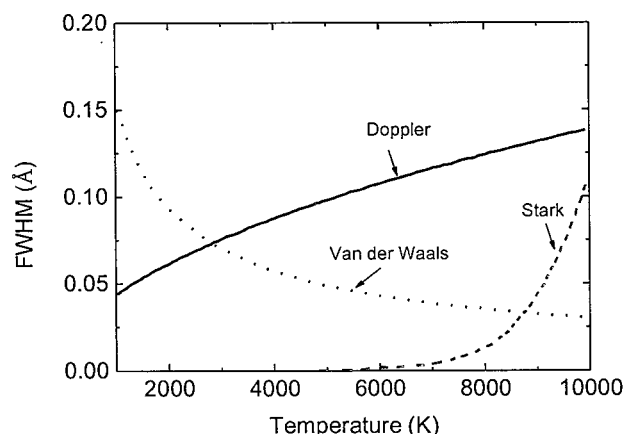
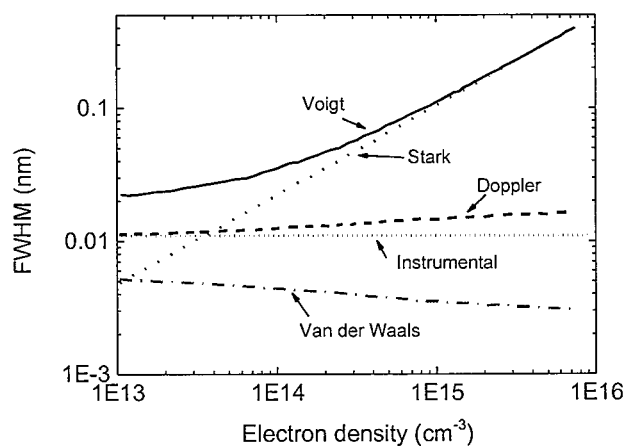


图 2.4 O 777.3nm 三重态谱线的展宽

Figure 2.4 Broadening widths for the oxygen triplet at 777.3nm

需要指出的是，由于 Stark 展宽严重依赖于电子密度，因此不同电子密度下的 Stark 展宽会有很大差异，在局部热力学平衡(Local Thermodynamic Equilibrium, LTE)状态下， H_{β} 486.132nm 谱线各展宽机制随电子数密度的变化如图 2.5 所示，其中，Voigt 表示综合考虑所有展宽作用的线型宽度，仪器展宽为 0.011nm。由图可知，Stark 展宽随着电子数密度的增加急剧增大，当电子数密度大于 10^{15}cm^{-3} 时，谱线线宽几乎完全由 Stark 展宽决定。

图 2.5 H_{β} 486.132nm 谱线在 LTE 状态空气等离子体中不同电子数密度下的展宽Figure 2.5 H_{β} 486.132nm lineshape broadening with different electron density in LTE air at atmospheric pressure

2.4 LIBS 技术理论基础

当等离子体或辐射场处于热力学平衡状态时,其物理状态完全由温度 T 决定:

(1) 辐射场服从普朗克定律^[177]; (2) 粒子速度服从麦克斯韦分布^[174]; (3) 能级布居数服从玻尔兹曼分布, 并且不同电离态的粒子服从沙哈分布^[178]; (4) 粒子处于细致平衡^[174]。

普朗克定律:
$$f(\lambda, T_\nu) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{\exp[hc/(\lambda k T_\nu)] - 1} \quad \dots (2.50)$$

玻尔兹曼分布:
$$n_z(q) = n_z \frac{g_z(q)}{Q_z(T_{exc})} e^{-\frac{E_z(q)}{kT_{exc}}} \quad \dots (2.51)$$

沙哈分布:
$$\frac{n_{z+1}n_e}{n_z} = 2 \frac{(2\pi mkT_e)^{3/2}}{h^3} \frac{Q_{z+1}}{Q_z} \exp(-\frac{E_{z,IP}}{kT_{ion}}) \dots (2.52)$$

式中, $g_z(q)$ 为能级 q 的简并度, Q 为配分函数, $z+1$ 和 z 分别代表高低电离态。

处于热力学平衡状态时, $T_e = T_h = T_{exc} = T_{ion} = T_\nu$ ^[178], 其中, T_ν 为黑体温度, T_{exc} 为激发温度, T_{ion} 为电离温度, T_e 、 T_h 分别为描述电子和其他粒子速度服从麦克斯韦分布的温度。然而, 对于实验室产生的等离子体, 由于辐射会快速地从等离子体中逃离, 导致等离子体内部的辐射场总是低于普朗克辐射能量密度, 因此并不满足真正热力学平衡。

然而, 当等离子体密度足够大时, 等离子体中的碰撞十分频繁, 使得能级布居数服从玻尔兹曼分布, 不同电离态服从沙哈分布, 电子和其他粒子速度由麦克斯韦分布所描述, 且有 $T_e = T_h = T_{exc} = T_{ion}$ ^[178], 等离子体处于 LTE 状态, 此时, 等离子体温度和电子数密度完全决定了等离子体中的粒子数分布情况。

由于激光等离子体中电子碰撞占主导地位, 辐射损耗对等离子体动力学的影响通常可以忽略, 因此激光等离子体通常处于 LTE 状态, 结合式(2.25)和式(2.51)有

$$\varepsilon_{ul}(\nu) = \frac{h\nu_{ul}}{4\pi} n \frac{A_{ul}g_u}{Q(T_{exc})} e^{-E_u/kT_{exc}} L(\nu) \quad \dots (2.53)$$

式中, n 为发光粒子数。当等离子体中有多种元素时, 考虑到探测系统的响应和增益, 并且由于探测系统实际测到的是光子数, 因此实测光谱积分强度为^[174,119]

$$I_{ul}^s = F n_s \frac{A_{ul} g_u \exp(-E_u / kT_{exc})}{Q(T_{exc})} \quad \dots (2.54a)$$

$$I_{ul}^s = F C_s \frac{A_{ul} g_u \exp(-E_u / kT_{exc})}{Q(T_{exc})} \quad \dots (2.54b)$$

式中, F 为实验常数, 与探测系统的增益、收集效率等参数有关, n_s 和 C_s 分别为元素 s 的粒子数和浓度, 上式利用了线型函数的归一化条件 $\int L(\nu) d\nu = 1$ 。因此, 实测谱线强度与元素浓度有关, 当温度 T_{exc} 、实验常数 F 等参数已知时, 利用谱线强度可获得元素浓度信息。结合式 (2.21), 跃迁波长与发光粒子的结构有关, 即跃迁波长与元素种类一一对应, 通过跃迁波长可以获得元素种类信息, 式 (2.21) 和 (2.54) 即为 LIBS 技术定性和定量分析的理论依据。

2.5 等离子体基本热力学参数

由前述分析可知, 温度和电子数密度是等离子体最重要的两个参数, 对于激光等离子体, 等离子体温度决定了能级的分布情况以及粒子速度 (动能) 分布, 而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, 决定了等离子体形成和演化过程中气体分子的激发、解离、原子化和电离等过程的强弱^[7], 在 LTE 状态下, 等离子体中的粒子数密度只与等离子体温度和电子数密度有关。当利用 LIBS 技术对气体进行定量分析时, 原子/原子离子发射的光谱必然会受到等离子体温度和电子数密度波动的影响, 进而影响分析结果的检测限和重复性, 因此, 研究等离子体温度和电子数密度对提高 LIBS 技术定量分析结果的准确性具有重要意义。

2.5.1 等离子体温度的计算

等离子体温度的计算方法主要有玻尔兹曼法、沙哈-玻尔兹曼法、线强度与连续背景比值法以及拟合光谱法。

玻尔兹曼法 (Boltzmann method): 由式 (2.54), 对于同种元素相同电离态有

$$\ln\left(\frac{I_{ul}^s}{A_{ul} g_u}\right) = -\frac{E_u}{kT} + \ln\left(\frac{F C_s}{Q(T)}\right) \quad \dots (2.55)$$

因此, 利用多条同种元素同一电离态的谱线, 通过 $\ln(\frac{I_{ul}^s}{A_{ul}g_u})$ 关于 E_u 的回归斜率即可求得等离子体温度。为了分析计算结果的不确定度, 对上式进行微分^[179,180]

$$\left| \frac{\Delta T}{T} \right| = \frac{kT}{E_u} \left(\left| \frac{\Delta I}{I} \right| + \left| \frac{\Delta A}{A} \right| \right) \quad \dots (2.56)$$

可见, 温度计算结果的不确定度依赖于所选谱线强度的不确定度以及自发辐射系数的不确定度, 因此, 利用该方法就计算温度时应选择信噪比较高、自发辐射系数不确定度较小的谱线, 并且所选谱线对应的激发能级跨度应尽可能大。

沙哈-玻尔兹曼 (Saha-Boltzmann method) 法: 由于玻尔兹曼方法采用同种元素同一电离态的不同谱线进行拟合来求得等离子体温度, 因此谱线的激发能级跨度有限, 从而限制了玻尔兹曼法的精度, 为了提高等离子体温度计算结果的准确度, Bastiaans 等^[181]提出了利用同种元素不同电离态的谱线来计算等离子体温度的方法, 从而增大能级跨度, 提高计算结果准确度。利用式 (2.52) 和 (2.54) 有

$$\left[\ln\left(\frac{I_{ul}^{z+1}}{A_{ul}^{z+1}g_u^{z+1}}\right) - \ln\left(2\frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} \frac{1}{n_e}\right) \right] - \ln\left(\frac{I_{ul}^z}{A_{ul}^z g_u^z}\right) = -\frac{E_u^{z+1} - E_u^z + E_{IP} - \Delta E_{IP}}{kT} \quad \dots (2.57)$$

式中, $z+1$ 、 z 分别代表高低电离态, ΔE_{IP} 为电离势的修正项。由于上述方程两边都含有等离子体温度 T , 因此需要利用迭代方式进行求解。

线强度与连续背景比值法: 当无法获取足够多的谱线进行等离子体温度计算时, 可以采用线强度与连续背景的比值进行计算。在 LTE 状态下有 $T_{exc} = T_e$, 利用式 (2.20)、式 (2.52) 和式 (2.54), 并结合背景强度与发射系数的关系 $I_c = \varepsilon_c \cdot \Delta\lambda$ 有^[170]

$$R(\lambda) = \frac{I_{ul}}{I_c} = 2 \times 10^{-5} \frac{A_{ul}g_u}{Q_i} \frac{1}{T_e} \frac{\exp\left(\frac{E_i - E_u - \Delta E_i}{kT_e}\right)}{\xi(1 - \exp(-\frac{hc}{\lambda kT_e})) + G \exp(-\frac{hc}{\lambda kT_e})} \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \quad \dots (2.58)$$

式中, Q_i 为离子配分函数。

拟合光谱法: 对于双原子分子, 其电子能级间的跃迁所发射的光谱强度为

$$I_{e''v''J''}^{e'v'J'} = N_{e'v'J'} \cdot A_{e''v''J''}^{e'v'J'} \cdot h\nu_{e''v''J''}^{e'v'J'} \quad \dots (2.59)$$

式中, $L(\nu)$ 为线型函数。当电子能级、振动能级和转动能级均服从玻尔兹曼分布时[182]

$$N_{e,\nu,J} = N \frac{L}{\sigma Q_e(T_{exc})} e^{-hcE_e/kT_{exc}} \frac{1}{Q_v(T_{vib})} e^{-hcG(\nu)/kT_{vib}} \frac{2J+1}{Q_r(T_{rot})} e^{-hcF(J)/kT_{rot}} \dots (2.60)$$

式中, L 为核自旋引起的强度变化因子, σ 为对称因子, 对于同核双原子分子 $\sigma=2$, 对于异核双原子分子 $\sigma=1$, g_e 为电子能级简并度, $(2J+1)$ 为转动能级简并度。由于谱线跃迁几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[7], 即

$$\min_{T_{vib}, T_{rot}} \| I_{measurement} - I_{e',\nu',J'} * L(\nu) \| \dots (2.61)$$

式中, $L(\nu)$ 为包含各种展宽因素的线型函数。

2.5.2 电子数密度的计算

等离子体电子数密度的计算方法主要有 Stark 展宽、Stark 位移和沙哈-玻尔兹曼法。

Stark 展宽: Stark 展宽来源于发光粒子与带电粒子的相互作用, 电子作为等离子体中能量转移的主要载体, Stark 展宽与等离子体中的电子数密度密切相关, 由式 (2.43) 有

$$n_e \approx \frac{\Delta\lambda_{1/2}}{2w[1+1.75A(1-0.75R)]} \times 10^{16} \text{ [cm}^{-3}] \dots (2.62)$$

对于激光诱导等离子体, 由于电子的碰撞占主导, 离子的贡献可以忽略, 因此

$$n_e \approx \frac{\Delta\lambda_{1/2}}{2w} \times 10^{16} \text{ [cm}^{-3}] \dots (2.63)$$

其中, 电子碰撞参数 w 由 Griem^[173] 的计算结果给出。

Stark 位移: 发光粒子与带电粒子的相互作用不仅使发射的谱线产生展宽, 还会使发射谱线的中心位置发生偏移, 并且偏移量与电子数密度密切相关, 因此通过谱线中心波长的偏移量可以获得等离子体中的电子数密度。对于激光等离子体, 离子的贡献往往可以忽略, 由式 (2.44) 可得

$$n_e \approx \frac{\Delta\lambda_{shift}}{2d} \times 10^{16} \text{ [cm}^{-3}] \dots (2.64)$$

需要指出的是,利用该方法测量电子数密度时需要对测量系统的定位偏差作校准,并且该方法受系统定位精度的影响较大。

沙哈-玻尔兹曼法:由式(2.52)可知,同种元素不同电离态的粒子数间的比值与电子数密度和等离子体温度密切相关,结合式(2.52)和(2.54a)有^[15]

$$n_e = \frac{I_{\bar{z}} A_{ul}^{z+1} g_u^{z+1}}{I_{z+1} A_{ul}^z g_u^z} \frac{2(2\pi m_e k)}{h^3} T^{3/2} \exp\left(-\frac{E_u^{z+1} - E_u^z + E_{IP} - \Delta E_{IP}}{kT}\right) \dots (2.65)$$

因此,当等离子体温度已知时,根据同种元素不同电离态的两条谱线的相对强度可以求得电子数密度。

2.6 本章小结

本章首先从激光与气体的相互作用出发,对气体的击穿、等离子体的形成和膨胀进行分析。然后,根据等离子体中的辐射过程,分析等离子体光谱的构成,对不同成分光谱的来源进行介绍;根据等离子体中的碰撞过程,分析等离子体中光谱的展宽机制。其次,综合等离子体中的辐射和碰撞过程,给出 LIBS 定性和定量分析的基础。最后,给出等离子体参数的计算方法,并对等离子体温度计算结果的不确定度进行分析。

第3章 激光诱导击穿光谱测量装置及光谱数据处理方法研究

3.1 引言

激光诱导击穿光谱技术由于其独特的优点,已成为定性和定量分析手段广泛应用于众多领域。然而,其分析结果往往依赖于光谱信息的准确提取,由于实测光谱总是不可避免地受到各种因素的影响,因此限制了 LIBS 技术分析结果的准确性和精度。如第2章所述,原子或原子离子在跃迁过程中还伴随有其他粒子的跃迁,因此实测光谱中包含了多种光谱成分,包括连续背景辐射、原子和原子离子谱线、分子和分子离子谱带,在利用分立谱线进行定量分析时,其他成分的光谱会不可避免地造成一定干扰。此外,光谱测量过程中的噪声以及仪器的响应都会对光谱信号造成不同程度的干扰。因此,标定系统响应、设计恰当的数据处理算法对提升 LIBS 技术分析结果准确性尤为重要。

本章 3.2 节介绍 LIBS 实验系统,并校正波长误差,标定系统响应和展宽;3.3 节针对连续背景辐射对 LIBS 技术分析结果的影响,改进了基于迭代小波分析的背景扣除算法,并将数学形态学和离散小波变换相结合用于 LIBS 信号连续背景扣除;3.4 节则通过分析 LIBS 光谱信号测量过程中的噪声来源,提出静态离散小波分析结合滑动窗口的噪声抑制算法;3.5 节则基于连续小波变换,提出 LIBS 光谱信号自动拟合算法。

3.2 LIBS 实验装置及测量系统校准

3.2.1 LIBS 实验装置

激光诱导气体等离子体实验系统如图 3.1 和 3.2 所示,该系统主要由四部分组成:光源系统、时序控制系统、配气系统和等离子体信号采集系统。光源系统由 Continuum Surelite TM Nd:YAG 激光器(输出波长 1064nm,脉宽~18ns,最大输出能量 750mJ,光束发散角<0.5mrad,模式为 TEM 模)、可调衰减片、能量计和聚焦透镜构成,为了避免调节激光器电压引起输出激光光束质量的变化,采用可调衰减片来调节激发能量,并由能量计监测。时序控制系统主要由信号发生器

和示波器构成。配气系统主要由质量流量计、减压阀、开关阀、真空泵（极限真空度~8mbar）和带有窗口的腔体构成，通过控制不同气体的流量/流速可以获得不同配比的混合气体。等离子体信号采集系统主要由 HORIBA iHR320 JY 扫描式三光栅光谱仪、光纤以及光纤耦合透镜构成，光谱仪配有 2400、1200 和 300 g/mm 全息闪耀光栅(色散值分别为 0.87、2.31 和 10.12 nm/mm)、滤光片（截止波长为 320nm 和 550nm，用于消除光栅的高阶衍射）以及 ICCD（Intensified Charge Coupled Device，像元尺寸为 $26\mu\text{m}$ ），该采集系统可测光谱范围为 180~850nm，采用不同光栅所能达到的最小光谱分辨率分别为 0.07、0.18、0.79nm。

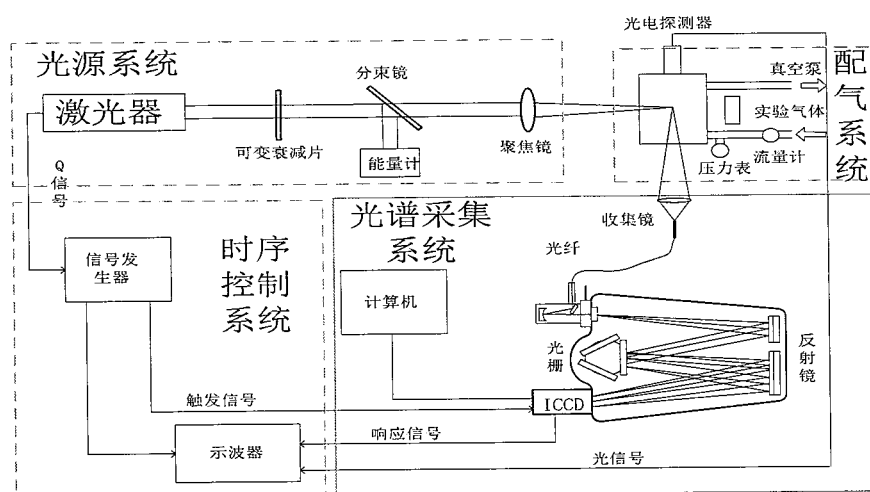


图 3.1 激光诱导气体等离子体实验系统示意图

Figure 3.1 Illustration of laser-induced gas plasma experimental setup.

实验中所用的混合气体利用质量流量计控制不同气体的流速来获得。由理想气体物态方程

$$PV = nRT \quad \dots (3.1)$$

式中， P 、 V 、 n 、 T 分别为气体的压强、体积、mol 数、温度， R 为气体常数，则在相同温度和压强下，不同气体的摩尔比为

$$\frac{n_a}{n_b} = \frac{V_a}{V_b} = \frac{v_a \cdot t}{v_b \cdot t} = \frac{v_a}{v_b} \quad \dots (3.2)$$

式中， v 为气体流速。另一方面，不同气体流经流量计时显示的流速和真实流速间的关系为

$$v'f_g = v_0f_R \quad \dots (3.3)$$

式中, v' 、 v_0 分别为流量计显示的流速和真实流速, f_g 为流经流量计气体的转换因子, f_R 为流量计标定时所用气体的转换因子。结合式(3.2)和(3.3)有

$$\frac{n_a}{n_b} = \frac{v_{a,0}}{v_{b,0}} = \frac{v'_a(f_a/f_R)}{v'_b(f_b/f_R)} = \frac{v'_a}{v'_b} \cdot \frac{f_a}{f_b} \quad \dots (3.4)$$

上式即为后续实验中所用混合气体的配制依据。实验中所用气体组分及转换因子见附录1。

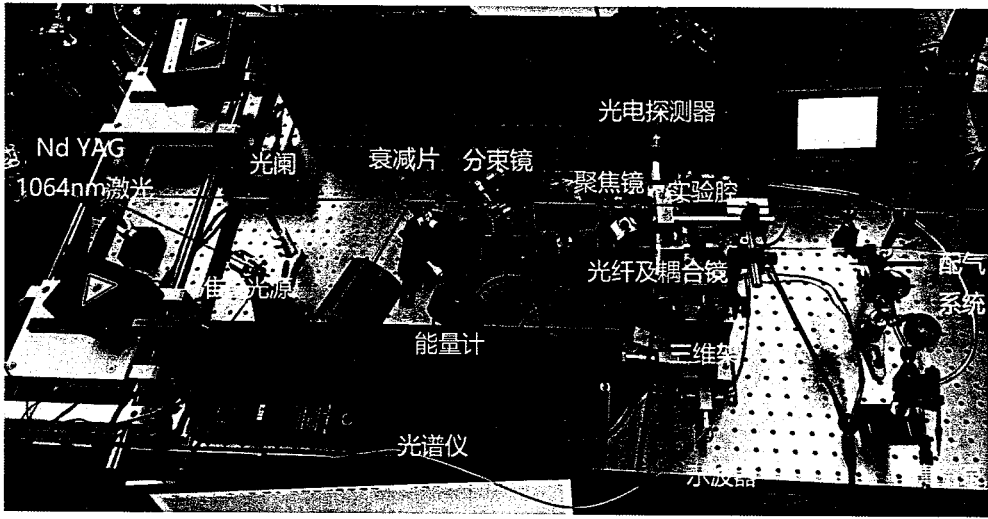


图 3.2 激光诱导等离子体实验系统实物图

Figure 3.2 Picture of laser-induced plasma experimental setup

3.2.2 测量系统标定和校准

测量系统的标定和校准主要包括波长位置、系统响应以及仪器展宽线型的标定和校准。

3.2.2.1 波长校正

对于扫描式光栅光谱仪,由于传动齿轮的机械偏差会导致实测波长与真实波长间存在差异,根据文献^[182],在测量范围较小时,实测波长与理论波长间可以近似为线性关系,即

$$\lambda_{th} = \lambda_m + C_1 + C_2 \times (\lambda_m - \lambda_0) \quad \dots (3.5)$$

式中, λ_{th} 、 λ_m 、 λ_0 分别为理论波长、实测波长和参考波长(可取测量范围的中

心位置), C_1 为由光谱仪分辨率或校准情况引起的固定偏差, C_2 为与光谱仪色散有关的常数项。然而, 对于多次转动光栅的情况, 由于机械定位精度的限制, 实测波长与理论波长的偏差存在与齿轮机械定位误差相关的偏差项, 同时, 为了简化计算, 将 (3.5) 式改写为

$$\lambda_{th} = a \cdot \lambda_m + \Delta\lambda \quad \dots (3.6)$$

式中, a 为与光栅色散有关的常数, $\Delta\lambda$ 为波长偏差项 (包含了固定偏差和随机误差)。

对于分立原子/原子离子谱线, 通常只考虑固定偏差, 然而对于连续的分子谱带, 当测量过程中涉及光栅的多次转动时, 由齿轮机械定位精度引起的波长位置的随机误差会在光谱拼接处造成谱峰的分裂现象, 从而影响测量结果。因此, 利用分子谱带测量等离子体温度时, 需要对齿轮机械定位精度引起的波长位置的随机误差进行校正。校正步骤如下:

(1) 确定光栅转动前后所测光谱重叠区域, 并确定出由于齿轮机械定位精度引起的随机偏差。当光栅从角度为 θ_1 的位置转动到 $\theta_1 + \Delta\theta$ 位置时, 光栅转动前后理论波长和实测波长的关系为

$$\lambda_{th} = \begin{cases} a \cdot \lambda_m + \Delta\lambda_1, \lambda_m < \lambda_1 \\ a \cdot \lambda_m + \Delta\lambda_2, \lambda_m > \lambda_2 \end{cases} \quad \dots (3.7)$$

式中, $[\lambda_1, \lambda_2]$ 为光栅转动前后波长重叠区域。通过残差最小化可得到上式中的拟合系数, 即

$$\min_{a, \Delta\lambda_1, \Delta\lambda_2} \left\{ \sum_{\lambda_m < \lambda_1} (\lambda_{th} - a \cdot \lambda_m - \Delta\lambda_1)^2 + \sum_{\lambda_m > \lambda_2} (\lambda_{th} - a \cdot \lambda_m - \Delta\lambda_2)^2 \right\} \quad \dots (3.8)$$

由此可计算光栅转动前后由于齿轮机械定位精度引起的随机偏差 $|\Delta\lambda_1 - \Delta\lambda_2|$ 。

(2) 对重叠区域的实测光谱进行拟合。确定出光谱重叠区域和随机偏差量后, 需要对重叠区域的谱峰进行拟合, 拟合线型为 Voigt 线型, 为了方便计算, 通常采用 pseudo-Voigt 线型, 即^[183]

$$V(\lambda) = \beta \cdot \sqrt{\frac{4 \ln 2}{\pi}} \cdot \frac{1}{\gamma} \cdot \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\gamma} \right)^2 \right] + (1 - \beta) \cdot \frac{2}{\pi} \cdot \frac{\gamma}{4(\lambda - \lambda_0)^2 + \gamma^2} \quad \dots (3.9)$$

式中, β 为高斯线型的权重系数, 且 $\beta \in [0, 1]$, γ 为半高全宽, λ_0 为谱峰中心位

置。则重叠区域光谱的拟合式为

$$I(\lambda) = \sum_{i=1}^{2N} I_i \cdot V(\lambda; \lambda_0^{(i)}, \gamma_i, \beta_i) + I_b \quad \dots (3.10)$$

式中, N 为重叠区域真实谱峰个数, I_b 为背景分量, I_i 、 $\lambda_0^{(i)}$ 、 γ_i 分别表示第 i 个谱峰对应的强度、中心位置、半高全宽。通过残差最小化的方式可以求得式 (3.10) 中的各个参数。

(3) 首先, 将同一个理论峰对应的两个实测峰 (齿轮机械定位误差引起光栅转动前后所测光谱存在偏差, 使得拼接处的谱峰发生分裂) 合并; 然后, 以未重叠的一端为基准, 将未重叠的另一段光谱整体平移 $|\Delta\lambda_1 - \Delta\lambda_2|$, 即若以 $\lambda_m > \lambda_2$ 为基准, 则将 $\lambda_m < \lambda_1$ 的区域向长波端平移 $|\Delta\lambda_1 - \Delta\lambda_2|$; 最后, 将平移后的光谱按式 (3.6) 进行校正。

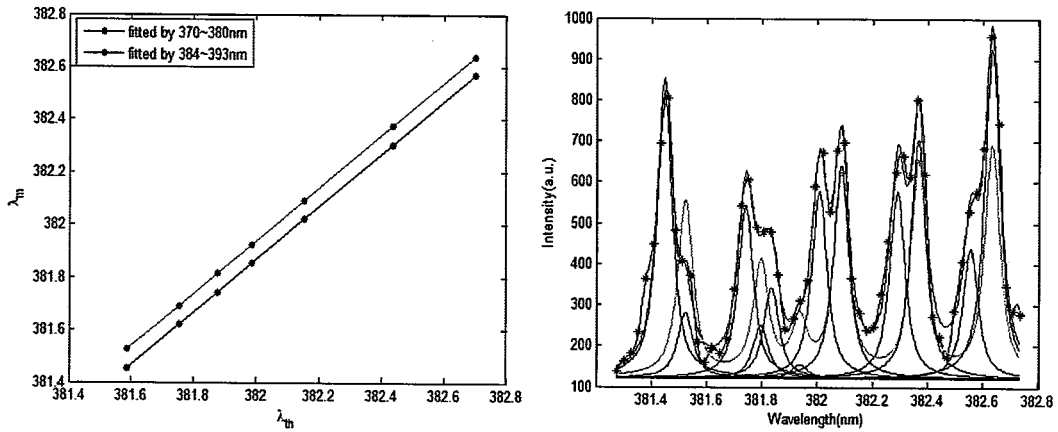


图 3.3 (a) 光栅转动前后理论谱峰和实测谱峰拟合结果; (b) 重叠区域光谱拟合结果

Figure 3.3 (a) Linear fitting results of theoretical and measured peaks; (b) Pseudo-Voigt fitting result of spectral overlapped region

N_2^+ 第一负带系 ($B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$, $\Delta v=0$) 实测光谱校正前后如图 3.3 所示 (蓝色 “*” 为实测光谱, 红色谱线为拟合光谱, 蓝色谱线为拟合子峰, 绿色谱线为校正后的光谱), 光栅转动前后的光谱存在 0.0704nm 的偏移, 使得在光谱拼接处的峰值发生分裂; 利用上述方法校正前后的光谱如图 3.4 所示, 蓝色为实测光谱, 绿色为理论光谱, 红色椭圆区域为光谱混叠区域, 通过校正消除了拼接处的谱峰分裂现象, 使得整段实测光谱与理论光谱能够很好的重合。

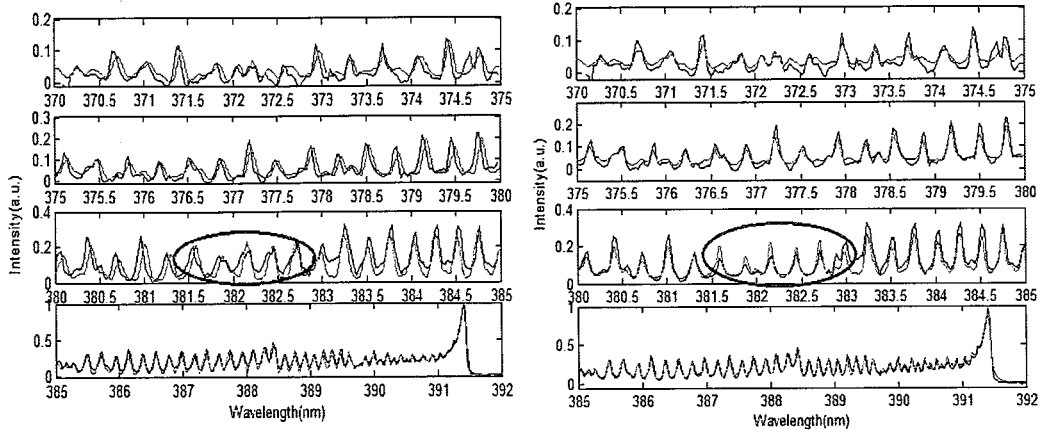

 图 3.4 (a) 校正前和 (b) 校正后的 N_2^+ 第一负带系实测光谱

 Figure 3.4 (a) before and (b) after corrected measured spectra of the N_2^+ first negative band

3.2.2.2 系统响应校正

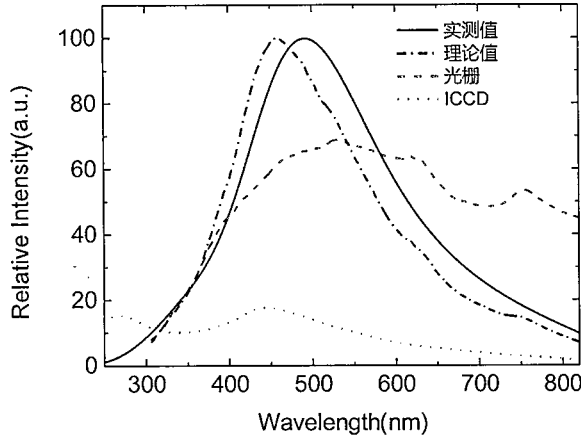


图 3.5 LIBS 探测系统响应的理论值与实测值

Figure 3.5 The theoretical and measured response curves of the detection system

由于组成 LIBS 探测系统的每一个元件（透镜、光纤、光栅、ICCD 等）都有特定的光谱响应曲线，在不同波长处有不同的透过率或响应效率，所以整个探测系统的光谱响应也将依赖于波长，当利用不同波长位置的光谱作分析时需要考虑系统响应效率带来的影响。因此，在利用 LIBS 光谱进行计算分析时需要测量系统的响应曲线，以消除系统响应带来的影响，常用的方法是通过测量标准光源的光谱来获得系统响应，即

$$s_m(\lambda) = s_{lamp}(\lambda) \cdot r_{sys}(\lambda) \quad \dots (3.11)$$

式中, $s_m(\lambda)$ 为实测光谱, $s_{lamp}(\lambda)$ 为标准光源光谱, $r_{sys}(\lambda)$ 为系统响应 (包含了透镜、光纤、光栅、探测器等元件的响应)。当标准光源的光谱已知时即可求出系统的响应。

LIBS 探测系统各元件的响应曲线及实测响应曲线如图 3.5 所示, 实测响应曲线通过测量钨灯和氘灯的光谱来获得, 理论值为光栅响应曲线与 ICCD 响应曲线的乘积, 光栅 (1200g/mm) 和 ICCD 的响应曲线来自厂家提供的数据。

3.2.2.3 仪器展宽标定

由 2.3.2 节的分析可知, 光谱测量系统的展宽也是影响光谱测量的因素之一, 因此在测量光谱信号前需要对测量系统的展宽作标定, 并在后期数据处理过程中消除测量系统展宽带来的影响。由于 ICCD 的像元尺寸固定不变, 当选定所用光栅后, 光谱测量系统的展宽主要由入口狭缝决定。根据实验中常用的情况, 测量了狭缝宽度为 30~250 μm 时, He-Ne 单纵模激光器的光谱线宽, 由于 He-Ne 激光器本身线宽 (~0.29pm) 远远小于仪器展宽, 因此可以将实测 He-Ne 激光器光谱线宽作为仪器展宽, 并利用式 (3.9) 拟合实测光谱, 不同狭缝宽度下实测谱线线宽 FWHM 及高斯线型分量 β 如图 3.6 所示, 如图可知, 当狭缝宽度较小时 ($\leq 100 \mu\text{m}$), 仪器展宽线型中高斯线型的权重很小, 此时仪器展宽可近似为洛伦兹线型; 当狭缝宽度增大时, 仪器展宽随之增大, 并且仪器展宽线型中高斯线型的权重不断增大。

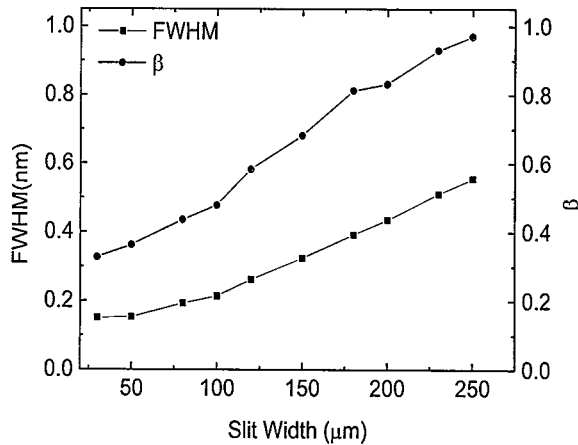


图 3.6 不同狭缝宽度下实测仪器展宽线宽及高斯线型分量 β

Figure 3.6 Measured FWHM and β value of instrumental broadening function with different slit width

3.3 光谱信号背景扣除

由 2.3 节的分析可知, 实测 LIBS 光谱中除了分立谱线外还包含有连续背景辐射 (来自电子在自由态-自由态跃迁产生的韧致辐射和电子在自由态-束缚态间跃迁的连续辐射), 而 LIBS 技术的定量分析方法通常是基于分立谱线进行分析计算, 因此在进行定量分析计算前需要将连续背景辐射分量扣除, 从而实现分立谱线和连续背景辐射的分离, 提高 LIBS 定量分析的精度。

3.3.1 基于离散小波变换的连续背景信号扣除方法

根据多分辨分析理论, 任意信号均可分解为近似系数 (即信号的低频成分) 和细节系数 (信号的高频成分) 的叠加, 即^[184,185]

$$f(t) = \sum_{k \in \mathbb{Z}} a_{J,k} \phi_{J,k}(t) + \sum_{j \leq J} \sum_{k \in \mathbb{Z}} d_{j,k} \psi_{j,k}(t) \quad \dots (3.12)$$

式中, J 为分解层数, $a_{j,k}$ 、 $d_{j,k}$ 分别为近似系数和细节系数, $\phi_{j,k}(t)$ 、 $\psi_{j,k}(t)$ 分别为尺度函数和小波函数, 并且有

$$a_{j,k} = \langle f(t), \phi_{j,k}(t) \rangle = \sum_n h(n-2k) a_{j-1,n} \quad \dots (3.13a)$$

$$d_{j,k} = \langle f(t), \psi_{j,k}(t) \rangle = \sum_n g(n-2k) a_{j-1,n} \quad \dots (3.13b)$$

$$\phi_{j,k}(t) = \sqrt{2} \sum_n h(n) \phi(2t-n) \quad \dots (3.14a)$$

$$\psi_{j,k}(t) = \sqrt{2} \sum_n g(n) \phi(2t-n) \quad \dots (3.14b)$$

式中, $h(n)$ 、 $g(n)$ 分别为低通滤波器系数和高通滤波器系数, 并且有 $g(n) = (-1)^n h(n)$ 、 $\sum_n h(n) = 0$ 、 $\sum_n g(n) = 0$ 。式 (3.14) 为二尺度差分方程, 式

(3.13) 为一维信号的 Mallat 分解算法, 对应的重构算法为

$$a_{j,k} = \sum_{n \in \mathbb{Z}} a_{j+1,n} h_r(k-2n) + \sum_{n \in \mathbb{Z}} d_{j+1,n} g_r(k-2n) \quad \dots (3.15)$$

式中, $h_r(n)$ 、 $g_r(n)$ 分别为重构低通和高通滤波器系数。

基于 Mallat 分解和重构算法的离散小波变换 (Discrete Wavelet Transform, DWT) 如图 3.7 所示, 其中 h 、 g 分别为分解低通和高通滤波器, h_r 、 g_r 分别为重构低通和高通滤波器, a_0 为输入信号。在分解过程中, 每一次分解都把输入信号分解为低频近似和高频细节系数, 因此随着分解层数的增加, 近似系数中包

含的高频成分会越来越来少。

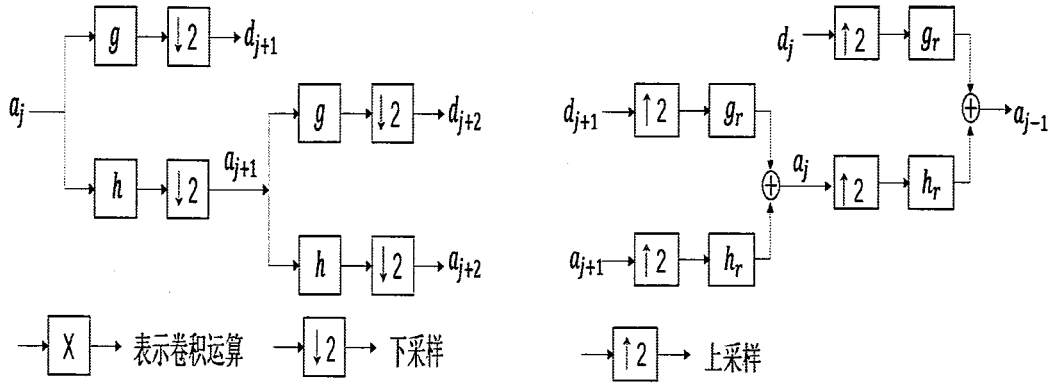


图 3.7 基于 Mallat 算法的离散小波分解和重构示意图

Figure 3.7 A schematic diagram of discrete wavelet decomposition and reconstruction based on Mallat algorithm

对于一个实测 LIBS 信号，按频率的不同可划分为三部分，即高频噪声、中频谱峰信号和低频背景。结合小波分解的原理，如果将实测信号不断分解并且移除其细节系数直至近似系数中不包含噪声和谱峰信号成分，则最后剩余的近似系数仅包含背景成分，利用仅含背景成分的近似系数进行重构即可得到原信号的背景近似。然而，该方法仅适用于谱峰信号和背景信号在频域上能很好地区分的情况。从傅里叶变换的角度来看，小波具有带通滤波器的特性，因此，每一层分解的细节系数将包含有特定频率范围的信号，并且该频率范围依赖于所选取的小波函数和分解层数。为了能够将谱峰信号和噪声从原信号中分离，背景分量与谱峰信号和噪声在频谱上不能存在重叠区域，即在足够大的分解层数上，近似系数中仅包含有背景信号，仅利用该近似系数进行重构才能得到原信号中的背景分量。

实际上，由于 LIBS 信号中，谱峰信号和背景信号在频域上存在混叠，利用上述方法对谱峰信号进行移除时将会不可避免地移除部分背景信号，即不可能直接利用小波近似系数获得准确的背景信号。为了解决谱峰信号和背景信号在频域上混叠的问题，Galloway 提出了迭代小波变换的方法^[186]：

- (1) 选取合适的小波函数和分解层数 J 对原信号 x 进行离散小波变换；
- (2) 提取最高分解层数上的近似系数 a_J 进行重构，作为背景拟合值 y ；
- (3) 将原信号 x 中高于拟合背景 y 的值设置为与背景拟合值 y 相等，即若

$x_i - y_i > \eta$, 则 $x_i = y_i$, 其中 η 为阈值;

(4) 重复步骤 1-3, 直至拟合结果收敛, x 的最终值即为原信号中背景分量。

为了改善算法的普适性, 本文以 3σ 代替步骤 3 中固定阈值 η , 其中, σ 为噪声标准差。基于迭代小波变换的 SF₆ 实测光谱背景拟合结果如图 3.8 所示, 图 3.8a 为实测光谱及不同迭代次数的背景拟合结果, 图 3.8b 为不同迭代次数下拟合背景的均方根误差 (Root Mean Square Error, RMSE), 图 3.8c 为背景信号最终拟合结果以及改进前的对比图, 图 3.8d 为扣除背景后的光谱。可见, 当选择合适的小波系数和分解层数时, 迭代 10 次左右即可获得较好的拟合结果。

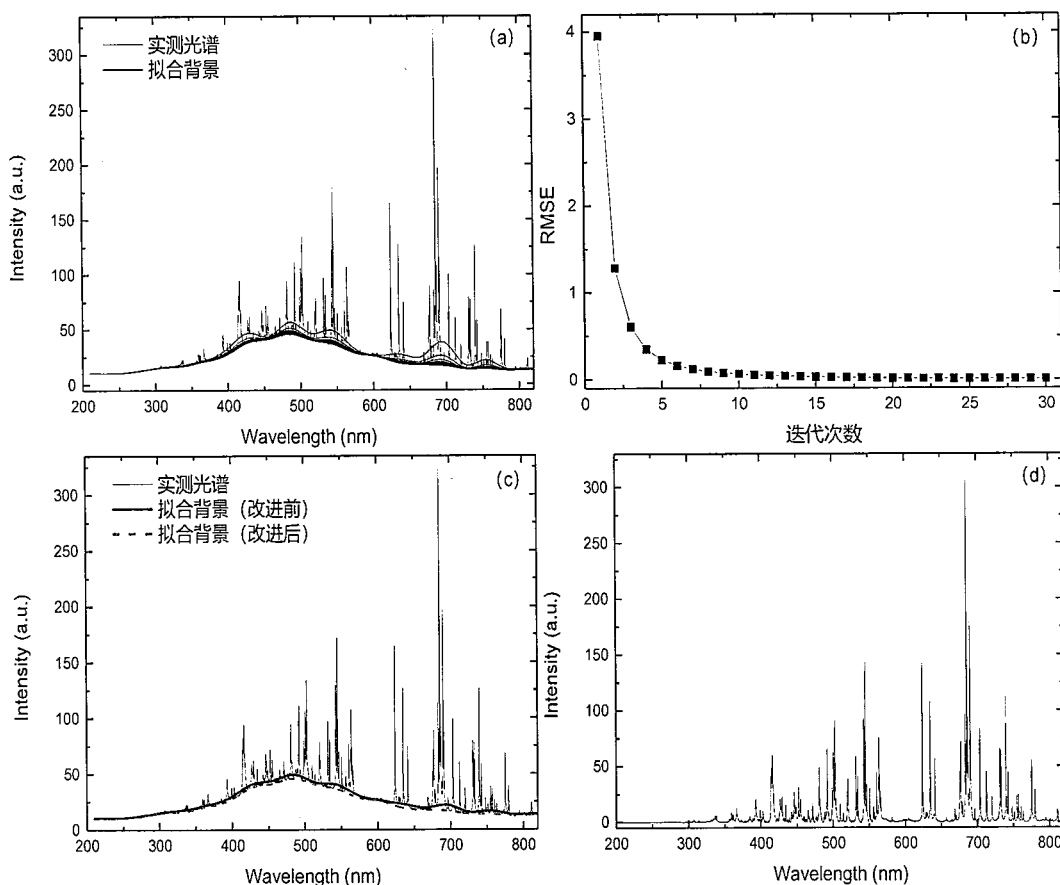


图 3.8 (a) 实测光谱及不同迭代次数的背景拟合结果; (b) 不同迭代次数下拟合背景的均方根误差 RMSE; (c) 背景信号最终拟合结果; (d) 扣除背景后的光谱

Figure 3.8 (a) Measured spectrum and background fitting results with different iterations;
(b) RMSE of fitting background with different iterations; (c) Final fitting result of
background signal; (d) Spectrum after background removal

3.3.2 基于数学形态学的连续背景信号扣除方法

数学形态学 (mathematical morphology, MM) 是一种基于集合论的非线性信号处理方法, 其主要思想是利用结构元素作为“探针”对信号进行处理, 通过改变信号与结构元素的交集来修改信号的形状^[187]。对于一维信号, 基本的形态学算子有腐蚀 (erosion)、膨胀 (dilation)、开 (opening) 和闭 (closing) 运算。

假设 $f(n)$ ($n=0,1,\dots,N-1$) 为一维原始信号, $g(m)$ ($m=1,2,\dots,M-1$) 为结构元素, 则腐蚀和膨胀可定义为^[188]

$$f \ominus g(n) = \min_{m=0,1,\dots,M-1} \{f(n+m) - g(m)\}, \quad n = 0,1,\dots,N-M \dots (3.16)$$

$$f \oplus g(n) = \max_{m=0,1,\dots,M-1} \{f(n-m) + g(m)\}, \quad n = 0,1,\dots,N+M-2 \dots (3.17)$$

其中, $\ominus$ 和 $\oplus$ 分别表示腐蚀和膨胀运算。基于膨胀和腐蚀运算, 开和闭运算可定义为^[189]

$$f \circ g(n) = (f \ominus g) \oplus g \dots (3.18)$$

$$f \bullet g(n) = (f \oplus g) \ominus g \dots (3.19)$$

其中, $\circ$ 和 $\bullet$ 分别表示开和闭运算。开运算将削去信号中的正向峰, 而闭运算则削去信号中的负向峰, 因此, 对于 LIBS 信号, 利用合适的结构元素进行开运算即可获得背景信号, 因此对原信号进行顶帽变换 (Top-Hat Transform) 即可得到扣除背景后的信号 $f'(n)$, 即

$$f'(n) = f(n) - f \circ g(n) \dots (3.20)$$

由于数学形态学通过结构元素对信号进行形态学运算来提取信号的形貌信息, 因此, 需要根据信号的形貌特征合理选择结构元素。影响形态学处理结果的因素主要有结构元素的形状和长度, 常用的结构元素形状有扁平结构、半圆、正弦、半椭圆、斜线、三角, 通过对比不同形状结构元素的形态学处理结果, 本文最终采用扁平结构的结构元素。结构元素的长度是影响形态学处理结果的另一重要因素, 结构元素长度过短, 则会使得部分谱峰信号被当作背景扣除; 结构元素长度过长, 则部分背景信号会被当作谱峰信号保留, 因此需要合理选择结构元素的长度; 此外, 结构元素的长度还会影响形态学处理速度, 结构元素越长, 则形态学处理所需的时间越长。

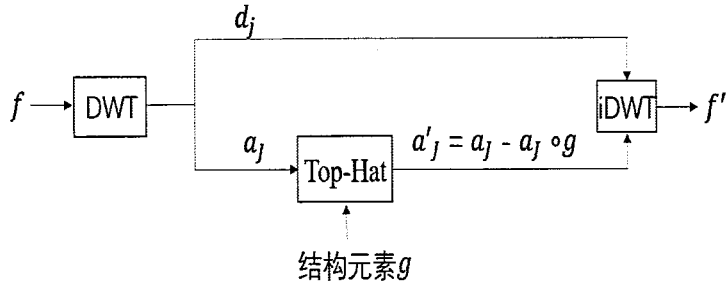


图 3.9 基于数学形态学和离散小波变换的 LIBS 信号背景扣除算法示意图

Figure 3.9 A schematic diagram of background removal algorithm for LIBS signals based on mathematical morphology and discrete wavelet transform

为了减少参与形态学处理的信号和结构元素长度, 有效提高运算效率, 本文首先将实测 LIBS 信号进行离散小波变换, 然后提取近似系数进行形态学处理。由 3.2 节可知, 对信号进行 DWT 分解后, 背景信号主要包含在近似系数中, 细节系数对背景信号没有贡献, 并且由于 DWT 过程中采用了下采样, LIBS 信号每进行一次小波分解其长度都会减半, 因此, 选择合适的分解层数 J 对实测 LIBS 信号进行多层小波分解, 然后提取近似系数进行形态学处理, 可以有效降低形态学处理的信号和结构元素长度, 有效提高运算效率。利用 MM-DWT 对实测 LIBS 光谱信号中的连续背景进行扣除的过程示意图如图 3.9 所示, 实测 LIBS 信号及上述方法处理结果如图 3.10 所示, 其中 iDWT 表示小波重构。

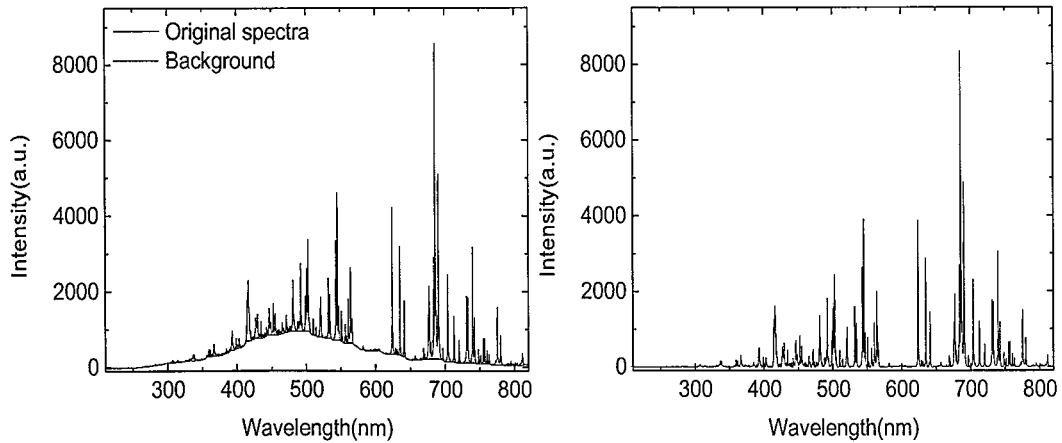


图 3.10 (a) 实测 LIBS 信号及背景拟合结果; (b) 扣除背景后的光谱

Figure 3.10 (a) The measured LIBS signal and the fitted background. (b) Spectra after background removal

3.4 光谱信号降噪

如图 3.11 所示, 等离子体光谱在收集过程中需要经过光学系统、探测系统和电学系统^[142], 所涉及的噪声有光源随机性带来的散粒噪声、光谱信号从光到电转化过程中的暗电流噪声、光电子在雪崩放大过程中的闪烁噪声以及后端电学系统引入的热噪声。其中, 光子散粒噪声服从泊松分布, 并且当光子数大于 20 时可以近似为高斯分布^[190], 由热电子引起的暗电流噪声可以当作高斯分布^[191], 闪烁噪声由于在雪崩过程中会衰减, 因此可以忽略, 而热噪声则可近似为高斯白噪声, 并且各类噪声之间是不相关、相互独立的^[142]。因此实测信号通常写成

$$I_m = I_0 \cdot r \cdot \eta \cdot \exp(\alpha \cdot G) + n \quad \dots (3.21)$$

式中, r 为光学系统衍射效率, η 为量子效率, G 为增益, n 为加性高斯白噪声。

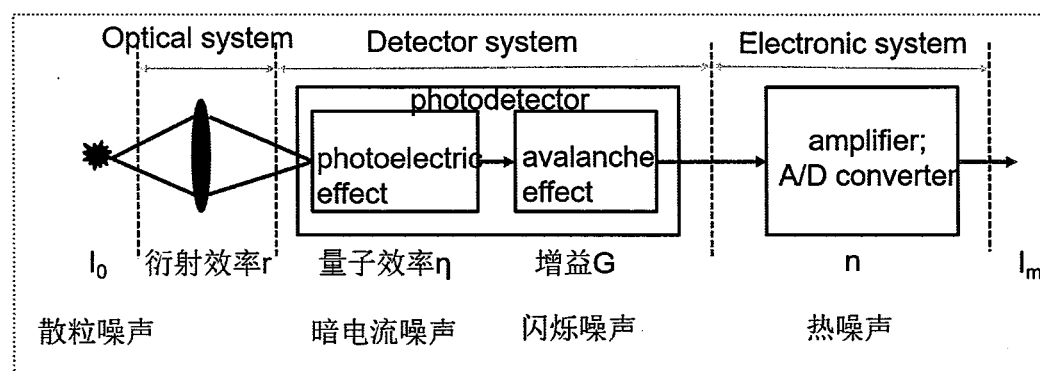


图 3.11 LIBS 信号收集过程示意图

Figure 3.11 A schematic diagram of LIBS signal detection process

由于噪声的存在会干扰实验结果的准确性和重复性, 因此在利用等离子体光谱进行定量分析前需要消除噪声的干扰。降噪的方法可分为硬件方法和软件方法, 然而硬件方法研发周期长耗费大, 而且需要针对不同的噪声来源设计不同的硬件, 造成硬件优化方式在实际应用中存在很大局限性。软件滤波的方式包括多次平均、平滑滤波、数字滤波器、小波分析滤波等, 然而多次平均的方法在宽谱测量中会极大的增加测量时间, 增大系统漂移, 而平滑滤波会造成幅值损失和光谱线型失真, 数字滤波器通常将高于截止频率的信号移除来获得滤波效果, 然而由于光谱信号在不同波长处的频率成分存在差异, 截止频率的选择存在很大困难, 而小波分析作为一种时频分析手段, 能够很好地克服上述分析手段的不足, 因此本文主

要采用小波分析进行光谱信号的降噪处理。

小波降噪方法主要包括模极大值原理、系数相关方法和阈值方法。其中，小波阈值方法由于算法简单、计算量小，广泛应用于光谱信号处理领域，因此本文主要研究基于小波阈值的光谱降噪方法。小波阈值方法主要步骤为^[191]：

(1) 选择合适的小波基对含噪光谱信号进行多层小波分解，获得各尺度上的小波系数；

(2) 选择恰当的阈值和阈值函数对不同尺度上的小波系数进行阈值处理；

(3) 利用阈值处理后的小波系数进行重构得到降噪后的光谱信号。

其中，步骤 1 需要选择合适的小波函数和分解层数，小波函数的选择通常依赖于待处理信号的特征，小波分解层数可通过白噪声检验^[191]或熵分析^[142]来确定。步骤 2 涉及阈值和阈值函数的选取，阈值主要用于划分有用信号和噪声，通常的阈值选择有：无偏似然估计原则、固定阈值、启发式 SURE 阈值、极大极小阈值；阈值函数则是描述对小波系数的处理策略，主要有硬阈值、软阈值和半软阈值。阈值和阈值函数的选取可根据实际情况灵活选择。光谱信号的小波分解和重构通常采用基于 Mallat 算法的离散小波变换来实现，然而，由于离散小波变换不存在冗余，不具备时移不变性，因此对输入信号的时移很敏感，当输入信号存在微小时移时其离散小波变换系数和各尺度上的能量分布会发生很大变化。为了克服上述离散小波变换的缺点，本文将采用基于 à trous 算法的静态小波变换 (Stationary Wavelet Transform, SWT)，研究显示，对于同样的滤波算法，SWT 的加入会改善其滤波效果。

3.4.1 à trous 算法与静态小波变换

由于 DWT 对小波系数进行下采样，造成了时移信息的缺失，为了克服 DWT 的缺点，M. Shen 提出了 à trous 算法^[192]。设有尺度函数 $\phi(t)$ 和小波函数 $\psi(t)$ ，尺度函数 $\phi(t)$ 满足双尺度方程

$$\frac{1}{2}\phi\left(\frac{t}{2}\right)=\sum_n h(n)\phi(t-n) \quad \dots (3.22)$$

式中， $h(n)$ 为低通滤波器系数。则 j 尺度下的近似系数为

$$a_j = \langle a_{j-1}, \phi(t) \rangle = \sum_n h(n)a_{j-1}(t+2^j n) \quad \dots (3.23)$$

其中, a_{-1} 为待分解信号 $f(t)$ 。再定义小波函数 $\psi(t)$ 和尺度函数 $\phi(t)$ 的关系

$$\frac{1}{2}\psi\left(\frac{t}{2}\right) = \phi(t) - \frac{1}{2}\phi\left(\frac{t}{2}\right) \quad \dots (3.24)$$

则 j 尺度下的细节系数 d_j 为 j 和 $j-1$ 尺度间的差异信息, 即

$$d_j = a_{j-1} - a_j \quad \dots (3.25)$$

上述过程即为 à trous 分解算法, 其对应的重构算法为

$$f(t) = a_J(t) + \sum_{j=1}^J d_j(t) \quad \dots (3.26)$$

式中, J 为最大分解尺度。

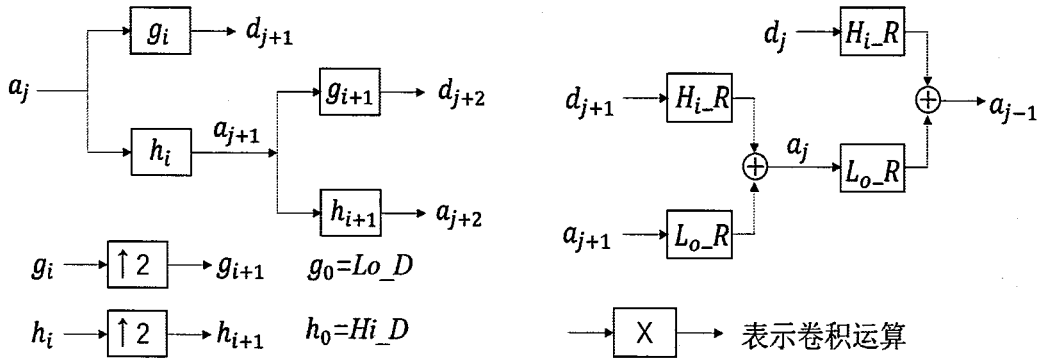


图 3.12 基于 à trous 算法的静态小波分解和重构示意图

Figure 3.12 A schematic diagram of stationary wavelet decomposition and reconstruction based on à trous algorithm

基于 à trous 算法的静态小波分解和重构过程如图 3.12 所示, h_j 、 g_j 分别为 j 尺度的分解低通和高通滤波器, Lo_D 、 Hi_D 分别为分解低通和高通滤波器, Lo_R 、 Hi_R 分别为重构低通和高通滤波器。与 DWT 不同的是, SWT 在分解过程中采用滤波器插零来获取不同尺度的信息, 由于没有经过下采样, 因此保留了时移特性, 可以有效避免伪 Gibbs 现象^[192], 改善滤波效果。

3.4.2 小波阈值降噪

阈值和阈值函数是小波阈值降噪的两大基本因素, 阈值用于小波系数的取舍, 阈值函数则描述这种取舍策略, 当阈值选取过大时, 部分有用信息会被当作噪声

舍弃，当阈值过小时，噪声会被当作信号保留，因此，选择合适的阈值对降噪至关重要。常用的阈值选取规则有无偏似然估计原则、Donoho 固定阈值、启发式 SURE 阈值、极大极小阈值，通常的阈值函数有硬阈值和软阈值^[185,191]：

$$\text{硬阈值: } w'(j,k) = \begin{cases} 0, & |w(j,k)| \leq \lambda \\ w(j,k), & |w(j,k)| > \lambda \end{cases} \quad \dots (3.27)$$

$$\text{软阈值: } w'(j,k) = \begin{cases} 0, & |w(j,k)| \leq \lambda \\ \text{sign}(w(j,k)) \cdot (|w(j,k)| - \lambda), & |w(j,k)| > \lambda \end{cases} \quad \dots (3.28)$$

式中， $w(j,k)$ 为含噪信号分解后的小波系数， $w'(j,k)$ 为阈值处理后的小波系数，

λ 为小波阈值。利用 Donoho 阈值 $\lambda = \sigma \sqrt{2 \ln N}$ ($\sigma = \frac{\text{median}(|w(1,k)|)}{0.6745}$ 为噪声均

方差， $\text{median}(|w(1,k)|)$ 为第 1 层小波系数模的中值， N 为系数长度)、软阈值对实测 SF_6 击穿光谱进行降噪处理结果如图 3.13 所示。由图可知，上述常用方法并不能完全将噪声的干扰去除，并且实测光谱中的噪声并非平稳噪声，在不同波长范围内噪声的强度存在差异。

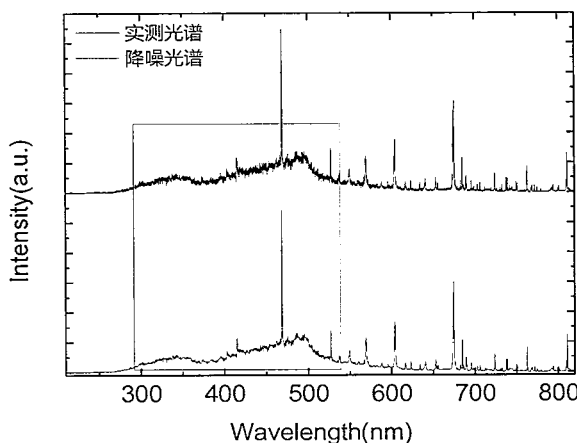


图 3.13 实测 SF_6 光谱的 SWT 降噪结果

Figure 3.13 The SWT denoise results of measured SF_6 spectra

为了进一步分析 LIBS 信号中的噪声特性，对小波系数进行了白噪声测试。对于服从高斯分布的序列 $\{x_i\}$ ， $i=1,2,\dots,N$ ，其自相关函数估计值为^[191]

$$\rho_k = \frac{\sum_{i=1}^{N-k} (x_i - \bar{x})(x_{i+k} - \bar{x})}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}, k=1, 2, \dots, n \quad \dots (3.29)$$

式中, n 一般取 5~10, $\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$ 。当 N 充分大时, $N(\rho_1^2, \rho_2^2, \dots, \rho_n^2) \sim \chi^2(n)$ 即

$$N \sum_{k=1}^n \rho_k^2 \leq \chi_\alpha^2(n) \quad \dots (3.30)$$

式中, α 为分位数。假设含噪信号为 $f(m) = f_0(m) + n(m)$, 其中, $f_0(m)$ 为纯净信号, $n(m)$ 为高斯白噪声, 并且 $n(m) \sim N(0, \sigma^2)$, 则高斯白噪声在小波变换后, 每一层上的小波系数仍相互独立, 并且服从高斯分布。基于该假设及白噪声测试的原理, 向仿真信号加入白噪声并对其进行小波变换后其小波系数能通过白噪声测试, 然而对实测光谱进行小波变换后对其小波系数进行白噪声测试, 结果显示实测光谱的小波系数并不能通过白噪声测试, 因此, 实测光谱中的噪声可能并非高斯白噪声, 或者并不完全是高斯白噪声, 除加性高斯白噪声外还存在其他成分的噪声。

为了分析实测 LIBS 信号中的噪声成分, 重新考虑 LIBS 信号收集过程 (如图 3.11 所示), 当光谱信号在光信号到电信号的转化以及光电子的雪崩放大过程中存在随机波动时, 式 (3.21) 应改写为

$$\begin{aligned} I_m &= I_0 \cdot r \cdot (\eta + \delta\eta) \cdot \exp[\alpha \cdot (G + \delta G)] + n \\ &\approx I_0 \cdot r \cdot \eta \cdot \exp(\alpha \cdot G) + I_0 \cdot f(\delta\eta, \delta G) + n \end{aligned} \quad \dots (3.31)$$

可见, 实测光谱信号中除加性高斯白噪声外, 还包含了与信号强度有关的噪声 (如图 3.13 方框区域)。对于这部分与信号强度有关的噪声, 传统的小波降噪方法并不能将其完全去除, 由于无法对噪声进行准确建模, 因此本文在传统小波降噪的基础上引入滑动窗口法来分段估计噪声, 从而达到降噪的目的。Schlenke 等^[193]采用依据局部最大值插值得到包络函数, 进而估计出噪声上限, 然而该方法估计的噪声过大, 将导致很大一部分有用信号被当作噪声滤除, 虽然能获得很好的视觉效果但有用信息的损失较严重。为了克服上述问题, 本文采用窗口函数在小波系数上连续滑动的方法分段估计噪声, 即 $\lambda_{i+L/2} = \sigma_{i+L/2} \sqrt{2 \ln L}$ ($i=1, 2, \dots, N-L$, L

为窗口尺寸, 在此取 $L=N/30$, N 为光谱数据长度), 其中 $\sigma_{i+L/2} = \frac{\text{median}(|w(1,k)|)}{0.6745}$

($k=i, i+1, \dots, i+L/2$)。加入滑动窗口法后的降噪效果如图 3.14 所示, 可见, 利用滑动窗口分段估计噪声的方法能够获得较好的降噪效果。

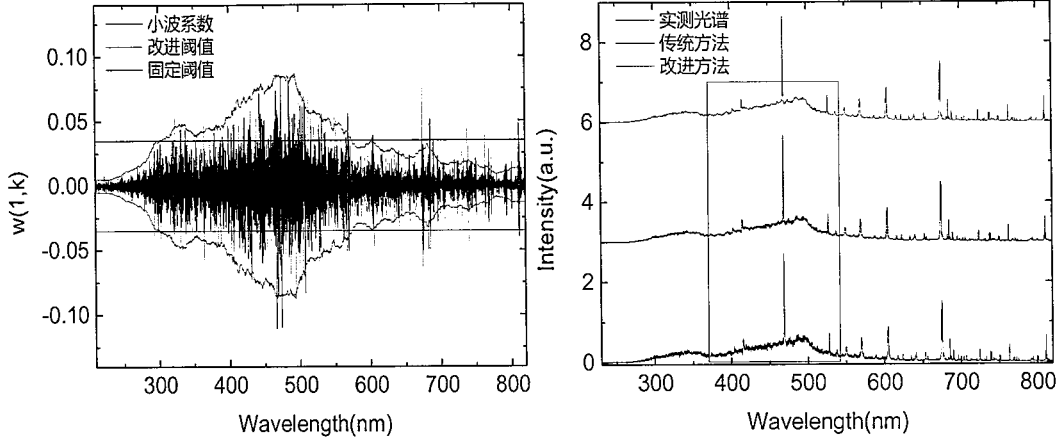


图 3.14 (a) 小波系数及阈值函数; (b) 不同算法的降噪效果

Figure 3.14 (a) Wavelet coefficients and different threshold functions; (b) Denoise spectra by using different denoise algorithm

3.5 基于连续小波变换的谱线拟合方法

由于各种展宽机制的作用, LIBS 信号通常表现为 Voigt 线型, 假设 LIBS 信号由 M 个子峰构成, 并且满足以下数学模型

$$I_{th}(\lambda) = \sum_{i=1}^M I_0^i \cdot V(\lambda; \lambda_0^i, \gamma_i, \beta_i) + I_b \quad \dots (3.32)$$

式中, $V(\lambda; \lambda_0^i, \gamma_i, \beta_i)$ 为式 (3.9) 描述的 pseudo-Voigt 线型函数, I_0^i 、 λ_0^i 、 γ_i 、 β_i 分别为第 i 个子峰的强度、中心波长、半高全宽、高斯线型权重因子, I_b 为背景分量。通过将实测光谱和式 (3.32) 的差异最小化即可求得子峰参数, 即

$$\min_{I_0^i, \lambda_0^i, \gamma_i, \beta_i} \left\| I_m(\lambda) - \sum_{i=1}^M I_0^i \cdot V(\lambda; \lambda_0^i, \gamma_i, \beta_i) - I_b \right\| \quad \dots (3.33)$$

式中, $I_m(\lambda)$ 为实测光谱。

然而, 在利用上述最小化方法求各子峰参数前需确定子峰数目, 并且由于上

述最小化方法的精度和收敛速度严重依赖于初始参数的选择,因此在最小化之前需要对各子峰参数(特别是峰位置和峰宽)进行合理估计。

子峰数目的确定和子峰位置的估计通常采用导数法,根据函数极值相关理论,二阶导数极小值与原函数极大值相对应,因此可以利用二阶导数极小值的个数和位置来确定子峰数目和位置。然而,由于噪声的干扰,直接对实测光谱进行二阶差分会将噪声的干扰放大,形成一系列不真实的峰,最终影响峰值的确定。为了克服噪声的干扰,同时保留二阶导数法的优点,通常采用连续小波变换(Continuous Wavelet Transform, CWT)来近似计算二阶导数^[191]。

设 $\psi(x) \in L^2(R)$ 为一个基本小波(母小波),则对于任意函数 $f(x) \in L^2(R)$ 其连续小波变换为

$$Wf(a, b) = f * \psi_{a,b} = |a|^{-1/2} \int_R f(x) \overline{\psi\left(\frac{x-b}{a}\right)} dt \quad \dots (3.34)$$

式中, $\psi_{a,b} = |a|^{-1/2} \psi\left(\frac{x-b}{a}\right)$ 为小波序列, $\overline{\psi(x)}$ 表示其共轭, a 为伸缩因子, b 为平移因子。对于本文采用的基于 mexh 小波 $\psi(x) = \frac{2}{\sqrt{3}} \pi^{-1/4} (1-x^2) e^{-x^2/2}$ 的连续小波变换,有

$$\begin{aligned} Wf(a, b) &= f(x) * \psi_{a,b}(x) = \frac{2}{\sqrt{3}} \pi^{-1/4} |a|^{-1/2} \int f(x) \left(1 - \left(\frac{x-b}{a}\right)^2\right) e^{-\frac{1}{2}[(x-b)/a]^2} dx \\ &= C \cdot f(x) * \frac{d^2}{db^2} \left[(-a)^2 \cdot \exp\left[-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{x-b}{a}\right)^2\right] \right] \\ &= C \cdot \frac{d^2}{db^2} \left\{ f(x) * \left[(-a)^2 \cdot \exp\left[-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{x}{a}\right)^2\right] \right] \right\} \quad \dots (3.35) \end{aligned}$$

式中, C 为常数。可见,对任意函数 $f(x)$ 作基于 mexh 小波的连续小波变换相当于对函数 $f(x)$ 作高斯平滑后求其二阶导数,并且可以依据信噪比选择合适的平滑尺度 a 。图 3.15 给出了分别利用 mexh 小波和二阶差分获得的实测光谱信号的二阶导数,为了便于观察连续小波变换结果和二阶差分的区别,对连续小波变换结果进行了沿 y 轴负向的平移。由图可知,利用小波变换能够很好地克服噪声的干扰。由于 mexh 小波的零阶和一阶矩为零,在小波支撑域内(通常为 $[-5a, 5a]$),光谱中的常数项和线性分量对小波变换结果没有贡献,因此可以有效避免背景的

干扰^[194]。

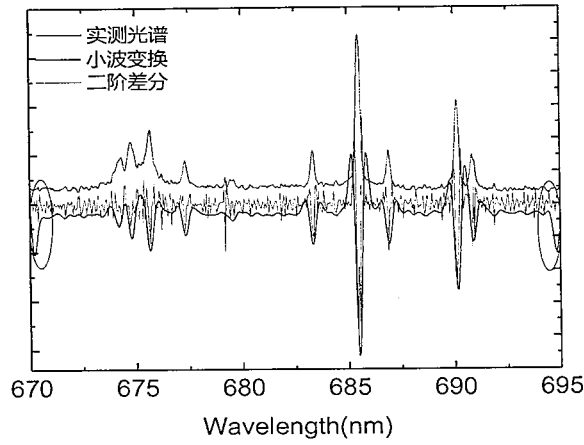


图 3.15 实测 LIBS 光谱及二阶导数光谱

Figure 3.15 Measured spectra and corresponding second derivative spectra

然而，当 a 与采样间隔 δx 相近或 b 位于信号 x 端点 $\sim 5a$ 范围内时，这种性质可能会消失，对于后一种情况会使得在端点附近的小波变换结果发生急剧变化甚至出现峰值（如图 3.15 中椭圆区域），干扰光谱子峰的判断。在一些数据分析算法中，通常采用插值或对称扩展来避免端点处的小波系数急剧变化，而 Gregoire^[194]通过修改离散小波的方式来避免上述两种问题，即

$$W_{a,b}(x) = \begin{cases} \alpha w_{a,b}(x) & , \text{ if } w_{a,b}(x) \geq 0 \\ \beta w_{a,b}(x) & , \text{ if } w_{a,b}(x) < 0 \end{cases} \quad \dots (3.36)$$

α 和 β 的选择要保证 $W_{a,b}(x)$ 的零阶和一阶矩为零，并且修改后的小波能量要与母小波能量相等，即

$$\sum_x W_{a,b}^2(x) \delta x = \int w_{a,b}(x) dx \quad \dots (3.37)$$

然而，上述方法增加了算法的复杂度。注意到对于 Voigt 函数，其极小值两侧总是伴随有极大值（如图 3.16），因此可以通过考察极小值两侧的极大值分布情况来判断二阶导数极小值对应的是子峰位置还是由于小波变换系数在端点处的急剧变化引起的虚假峰。由于小波系数急剧变化引起的峰的误判只发生在两端点附近区域，因此，只需对二阶导数第一个和最后一个极小值进行判断即可，从而大大降低计算复杂度，提高程序运行效率。利用该方法确定峰值位置的效果如图 3.17 所示，可见，利用上述方法能够有效避免小波变换系数在端点处的急剧变化

带来的干扰，提升峰值提取的准确度。

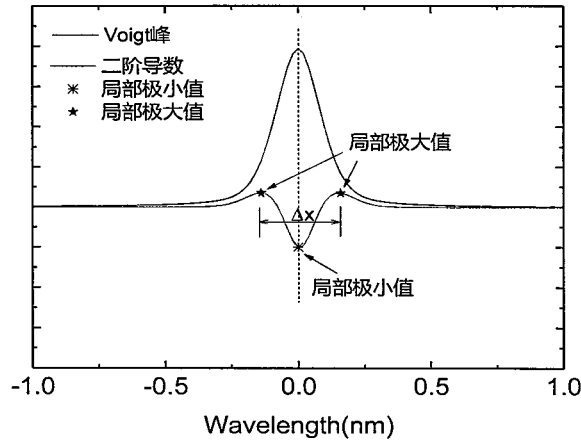


图 3.16 Voigt 函数及其二阶导数

Figure 3.16 Voigt function and corresponding second derivative

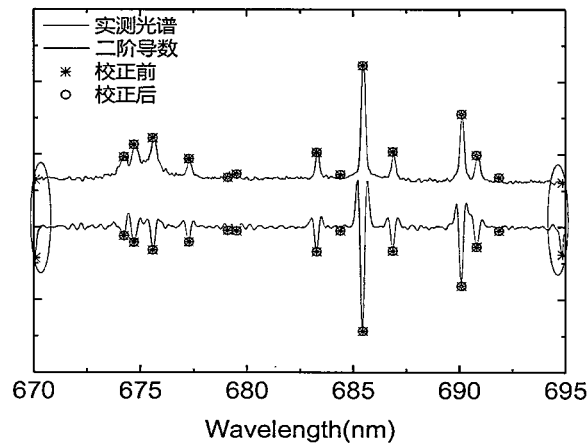
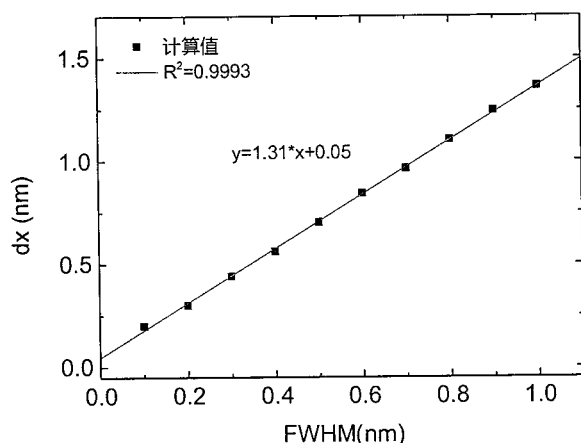


图 3.17 算法改进前后的谱峰识别效果对比

Figure 3.17 Comparison of spectral peak recognition results before and after improved algorithm

如图 3.16 所示，二阶导数极小值（即子峰位置处）两侧总是伴随有极大值，为了估计子峰宽度的初值，考察了不同峰宽下二阶导数极大值的间距 Δx 与峰宽之间的关系，结果如图 3.18 所示。可见，二阶导数极大值的间距 Δx 与峰宽之间有明显的线性关系，并且随小波尺度 a 的变化非常小，因此可以利用 Δx 来估计峰宽即 $\text{FWHM} \sim 0.7\Delta x$ 。

图 3.18 二阶导数极大值的间距 dx 与峰宽之间的关系Figure 3.18 The relationship between dx and FWHM

综上所述，基于连续小波变换的谱线拟合步骤如下：

- (1) 选取合适的尺度 a 对待处理光谱进行连续小波变换，获取其二阶导数。尺度 a 越小，细节分辨能力越高，但其抗噪能力会降低；尺度 a 越大，其抗噪能力越好，但细节分辨能力会有所下降，因此需要根据实际情况合理选择尺度 a 。
- (2) 提取二阶导数局部极大值和极小值，并判断第一个极大值和极小值、最后一个极大值和极小值的分布情况，若第一个极大值位于第一个极小值的右侧，则该极小值对应于干扰峰，需将其删除；同理，若最后一个极大值位于最后一个极小值左侧，则该极小值对应于干扰峰，需将其删除。
- (3) 为了提高抗干扰能力，同时剔除过小的峰值以减少拟合参数，需要设定一定的阈值，只提取二阶导数极小值大于阈值的子峰；为了能够自适应地提取不同强度下的主要峰值，通过引入阈值系数来选取，选取规则为 $|y| \geq \xi \cdot |y|_{\max}$ ，其中， ξ 称为阈值系数， $|y|$ 为二阶导数极小值的模， $|y|_{\max}$ 为二阶导数极小值中的模最大值。
- (4) 将极小值对应位置作为峰值位置初值，并依据极小值两侧的极大值间距估计峰宽初值。
- (5) 根据上述步骤得到的初值，利用 pseudo-Voigt 线型拟合光谱，通过偏差最小化的方法确定出各子峰信息。

基于上述方法，实测 SF_6 光谱 673~694nm 波段拟合结果如图 3.19 所示。可

见，利用上述方法能够快速准确地识别谱峰，获取各子峰信息。

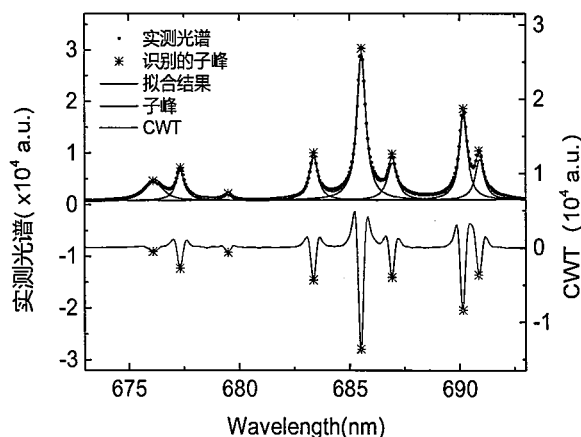


图 3.19 实测 LIBS 光谱及谱线自动拟合结果

Figure 3.19 Measured LIBS spectrum and corresponding automatic fitting results of spectral lines

3.6 本章小结

本章首先介绍了 LIBS 实验系统以及配制实验中所用混合气体的理论依据，对光谱探测系统的波长和响应进行了标定和校准。由于 LIBS 信号包含了连续背景辐射、分立谱以及高频噪声，本章的第二部分主要介绍用于分离连续背景辐射和分立谱的方法，本文基于迭代小波变换、数学形态学以及数学形态学和离散小波变换相结合的方法对 LIBS 实测光谱中的不同成分光谱进行了分离。本章的第三部分首先分析了 LIBS 信号噪声来源，发现在实测 LIBS 光谱中除加性高斯白噪声外还包含了与信号强度有关的噪声，为此利用滑动窗口结合静态小波变换方法对 LIBS 信号中的噪声进行有效抑制。本章的第四部分则提出一种基于连续小波变换的 LIBS 光谱自动拟合方法，能够对 LIBS 实测光谱中的子峰信号进行有效识别和提取，大大提高 LIBS 光谱处理效率，有望用于 LIBS 技术的在线应用。

第4章 激光诱导气体等离子体特性研究

4.1 引言

LIBS 技术的重要应用之一是等离子体诊断, 包括等离子体温度、电子数密度和等离子体组分的测量, 以及等离子体形成和演化中涉及的动力学过程的研究。其中, 等离子体温度和电子密度是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^[7]。在 LTE 状态下, 等离子体温度和电子密度决定了等离子体的组分及粒子数密度^[195]; 此外, 等离子体从激光场中吸收能量的主要机制为逆韧致辐射, 其吸收系数与温度和电子密度有关, 因此等离子体温度及电子密度会影响等离子体中的能量传输效率^[196]。由第2章的分析可知, 气体等离子体形成过程中涉及多个物理过程, 其强弱程度依赖于激光功率密度, 因此可以通过对比击穿阈值的理论值与实测值来确定等离子体形成过程中的物理机制。另外, 光谱信号的绝对强度和谱线间的相对强度强烈依赖于等离子体状态, 因此, 通过光谱强度可以获得等离子体的温度、电子数密度以及发光粒子的浓度信息。

本章主要研究 N_2 、 SF_6 及 N_2/SF_6 混合气体等离子体。其中, 氮气作为大气的主要组分, 研究激光诱导 N_2 等离子体对提高基于 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。 SF_6 等离子体则常被用于离子刻蚀领域对材料作表面处理^[54], 另外, 电弧激发的 SF_6 和 N_2/SF_6 等离子体常出现在有缺陷的气体绝缘器件中, 并且电弧等离子体为热等离子体, 处于局部热平衡状态, 因此, 研究 SF_6 和 N_2/SF_6 等离子体对了解其动力学过程和改善其应用有重要意义。

本章 4.2 节计算了不同物理机制下的气体击穿阈值, 并与实验结果进行对比来确定等离子体形成过程中的物理过程, 研究了 N_2 含量和气体压强对 SF_6 击穿阈值的影响; 4.3 节研究 N_2 等离子体时间分辨光谱、等离子体温度及电子数密度的时间演化规律及演化机理; 4.4 节利用时间分辨光谱技术测量 SF_6 等离子体温度, 基于温度测量值计算 SF_6 等离子体组分, 并与实验所得电子数密度进行对比; 4.5 节研究不同 N_2 含量对 N_2/SF_6 等离子体温度和电子数密度的影响。

4.2 气体击穿阈值测量

气体击穿阈值测量系统示意图如图 4.1 所示。实验中采用焦距为 50mm 聚焦透镜将激光束聚焦到腔内激发气体产生等离子体，由光电探测器可探测到气体击穿时产生的脉冲光信号，利用配有采集卡的计算机可采集光电探测器信号并读取能量计所测能量，利用时序控制系统可准确控制信号采集系统的触发时间。实验过程中采集多个脉冲能量下的光电探测器信号，每个脉冲能量下采集 100 个光电探测器信号，并记录每个脉冲能量下发生击穿的信号比例，采集卡采集的光电探测器信号及由此绘制的击穿概率曲线如图 4.2 所示。

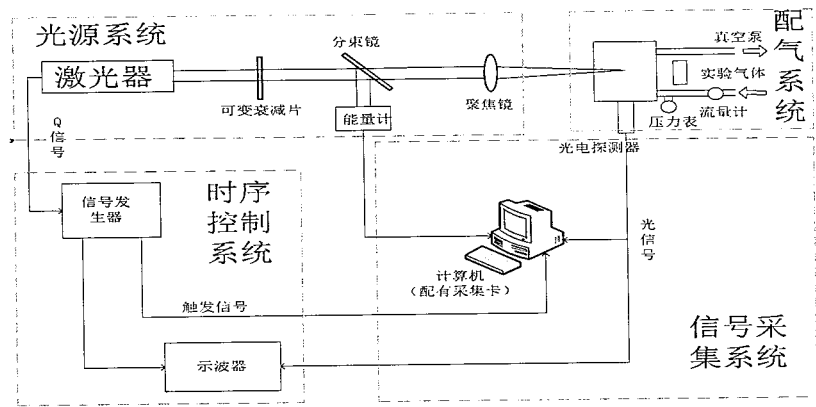


图 4.1 气体击穿阈值测量系统示意图

Figure 4.1 A schematic diagram of a gas breakdown threshold measurement system

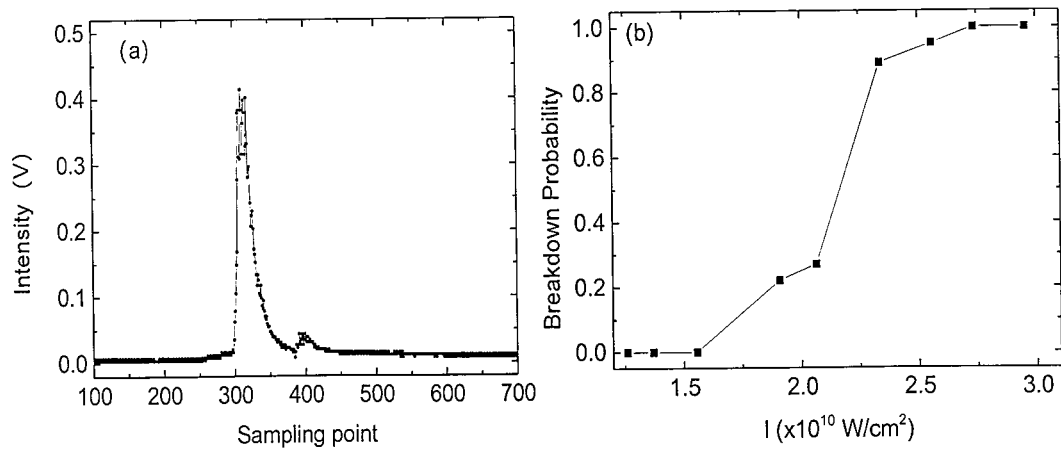


图 4.2 (a) 光电探测器采集的击穿信号；(b) 实测 SF₆ 击穿概率曲线

Figure 4.2 (a) Breakdown signal detected by photodetector; (b) Measured breakdown probability curve of SF₆ gas

如 2.2 节中的分析, 激光与气体相互作用是个复杂的非线性过程, 涉及多光子电离、级联电离以及电子的扩散、吸附、重组等过程。当只考虑多光子电离过程时, 则电子的增长由下式描述

$$\frac{dn_e}{dt} = W \cdot N \quad \dots (4.1)$$

式中, W 为由式 (2.6) 所描述的多光子电离系数, N 为中性原子数。假设击穿的临界电子数为 $n_{e,cr}$, 则击穿阈值为^[166]

$$F_{th} = \frac{\nu}{\sigma} \left[\frac{n_{e,cr}(k-1)!}{\nu N \tau_p} \right]^{1/k} \quad \dots (4.2)$$

式中, τ_p 为激光脉宽, 其余参数见 2.2 节, 则功率密度 $I_{th} = F_{th} \cdot h\nu$ 。当只考虑级联电离时, 由式 (2.8) 可得

$$\frac{dn_e}{dt} = \nu_i n_e = \frac{120\pi e^2 \nu_m I}{m_e(\omega^2 + \nu_m^2) E_{IP}} \cdot n_e \quad \dots (4.3)$$

上式中利用了 $I = E^2 / 120\pi$ 。为了简化分析, 假设在激光脉冲持续时间内, 激光功率密度不随时间改变, 在 $t = 0 \sim \tau_p$ 积分则有

$$I_{th} = \frac{m_e(\omega^2 + \nu_m^2) E_{IP} \ln \frac{n_e}{n_{e0}}}{120\pi e^2 \nu_m \tau_p} \quad \dots (4.4)$$

式中, n_{e0} 为初始电子数密度。当综合考虑多光子电离、级联电离以及各种电子损耗因素时, 电子数密度的变化由式 (2.12) 描述。对于 SF_6 气体, 由于击穿过程中其组分比较复杂并且缺少相应的数据, 此外击穿过程中电子数的产生速率大于损耗, 因此只考虑多光子电离、级联电离, 则电子数密度的变化由下式描述

$$\frac{dn_e}{dt} = W \cdot N + \nu_i n_e = \frac{\sigma^k (I \tau_p / h\nu)^k}{\nu^{k-1} (k-1)!} N + \frac{120\pi e^2 \nu_m I}{m_e(\omega^2 + \nu_m^2) E_{IP}} \cdot n_e \quad \dots (4.5)$$

求解上述微分方程得

$$n_e(t) = \frac{W \cdot N}{\nu_i} (e^{\nu_i t} - 1) \quad \dots (4.6)$$

利用初始条件 $n_e(0) = 0$, 并且将 $n_e(\tau_p) = 0.001N$ 作为击穿条件^[165,166]可得方程

$$\exp\left[\frac{120\pi e^2 \nu_m I_{th} \tau_p}{m_e (\omega^2 + \nu_m^2) E_{IP}}\right] - 1 = \frac{120\pi e^2 \nu_m (h\nu)^k \nu^{k-1} (k-1)!}{1000 \sigma^k I_{th}^{k-1} p N_0} \dots (4.7)$$

式中, $N = pN_0$, p 为压强 (以 atm 为单位), N_0 为 1atm 时的原子数。通过求解上述方程可得击穿阈值 I_{th} 。

基于上述分析计算了 N_2 和 SF_6 气体的击穿阈值, 表 4.1 给出了击穿阈值实测值以及考虑不同物理过程时的击穿阈值计算值。实验中所用激光脉冲波长为 1064nm, 则单光子能量为 1.1654eV, 随着聚焦区域温度的升高, 气体会依次分解成原子进而电离, 因此对于 N_2 和 SF_6 , 考虑 N 原子的电离以及 S 原子的电离, 计算过程中取 $\sigma = 10^{-16} \text{cm}^2$ 和 $N_0 = 2.69 \times 10^{19} \text{原子/cm}^3$, 并且在计算多光子电离过程中以 $n_{e,cr} / N = 0.001$ 作为击穿判据, 而在级联电离中以 $n_e / n_{e0} = 10^{13}$ 作为击穿判据^[165,166]。对于 SF_6 气体, 由于 S 原子只占原子总数的 1/7, 因此取 $N_0 = 3.8429 \times 10^{18} \text{原子/cm}^3$ 来进行计算。

表 4.1 N_2 和 SF_6 气体击穿阈值实测值与计算值

Table 4.1 Measured and calculated breakdown threshold value of N_2 and SF_6

实验气体	实测值	多光子电离 (MPI)	级联电离 (CI)	MPI+CI
N_2	2.33×10^{10}	3.67×10^{11}	1.17×10^{15}	1.40×10^{10}
SF_6	1.59×10^{10}	1.10×10^{11}	0.833×10^{15}	1.23×10^9

注: 1. N_2 电离能为 15.60eV, SF_6 电离能为 15.60eV, N 原子电离能为 14.53eV, S 原子电离能为 10.36eV, F 原子电离能 17.42eV;

2. 击穿阈值单位为 W/cm^2 。

3. $\tau_p = 18 \text{ns}$, 光斑尺寸 $\sim 0.01 \text{cm}$, $\nu_m \sim 10^{12} \text{s}^{-1}$

由上述计算可知, 多光子电离是激光击穿中必不可少的过程, 是级联电离中初始电子的来源, 并且通过对比 N_2 气体击穿阈值实测值与计算值, 上述模型能较准确地描述 N_2 气体的击穿过程, 实测值与计算值的偏差可能来自于光斑尺寸以及各常数的估计误差, 但是偏差很小; 然而, 对于 SF_6 气体, 击穿阈值实测值与计算值存在很大误差, 其主要原因可能有: (1) SF_6 击穿过程中组分很复杂, 因此无法用 S 来替代; (2) ν_m 、 σ 等常数估计过程中存在很大偏差; (3) SF_6

分解产物具有很大的电负性,在击穿过程中电子数的损耗无法完全忽略,当只考虑多光子电离和级联电离时计算所得的击穿阈值偏小。

由式(4.7)可知,击穿阈值还与压强和电离能有关,为了研究其关系,实验中还测量了不同压强下的 SF_6 击穿概率曲线以及 1 atm 压强下不同 N_2/SF_6 比例混合气体的击穿概率曲线,其结果如图 4.3 所示。由图 4.3a 可知,气体击穿阈值随着气体压强的增大而减小,这是由于随着气体压强的增大,单位体积内的原子数随之增加,导致电子与原子的碰撞更加频繁,从而导致级联电离更容易发生,进而导致击穿阈值的降低;由图 4.3b 可知,混合气体的击穿阈值随着 SF_6 气体中 N_2 比例的增加而增加,这是由于 N 原子的电离能大于 S 原子,因此随着 SF_6 气体中 N_2 比例的增加,混合气体中多光子电离和级联电离所要求的激光能量随之增加,混合气体的击穿阈值随之增大。

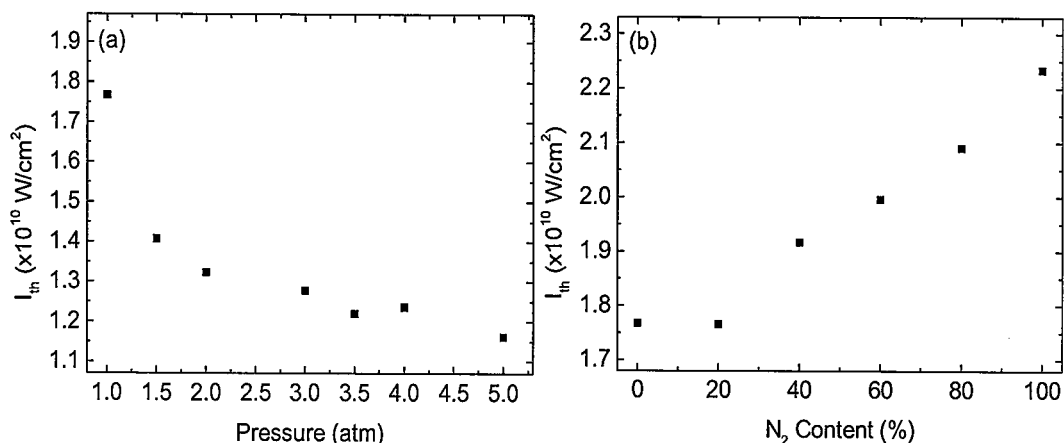


图 4.3 (a) 不同压强 SF_6 击穿概率曲线; (b) 不同 N_2/SF_6 比例混合气体击穿概率曲线

Figure 4.3 (a) The breakdown probability curve of SF_6 under different pressure; (b)

Breakdown probability curve of N_2/SF_6 mixed gas with different N_2 content

4.3 激光诱导 N_2 等离子体特性研究

近年来,随着大气污染等环境问题日益突出,LIBS 技术被广泛应用于大气污染的分析监测,由于大气的主要成分为 N_2 ,因此研究激光诱导 N_2 等离子体的时间演化规律对研究激光诱导大气等离子体的形成、演化以及提高基于 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^[7]。Alam 等^[197]利用时间分辨光谱技术研究了激光诱导氮气等离子体,利用功率密度为 10^{10} W/cm^2 得

1064nm 激光激发下, 在延迟小于 40ns 时光谱中观测到了随时间快速衰减的 N^{3+} 谱线, 利用 Stark 展宽法计算了电子密度为 10^{18} cm^{-3} , 当延迟大于 20 μs 时光谱中以 N_2^+ 第一负带系为主, 并且在 25 μs 左右其强度达到最大, 此时转动温度约为 9500K。Martin 等^[198]利用飞秒激光脉冲激发空气, 发现在延迟小于 4ns 时, 光谱以 N_2 和 N_2^+ 分子谱带为主并随时间快速衰减, 其寿命分别为 0.5 和 0.056ns, 通过研究等离子体转动温度和电子温度, 发现等离子体处于非平衡状态即转动温度小于电子温度。刘玉峰等^[199]采用功率密度为 $\sim 10^{10} \text{ W/cm}^2$ 的 1064nm 激光激发空气, 利用时间分辨光谱技术研究了 N^+ 的演化规律, 并计算得等离子体电子温度为 8693K, 电子密度数在 10^{16} - 10^{18} cm^{-3} 量级。

现阶段, 主要利用 N 原子及其离子谱线在等离子体形成初期的时间演化规律来研究激光诱导 N_2 等离子体特性, 并依据玻尔兹曼法和 Stark 展宽法来计算等离子体电子温度和电子数密度, 并且研究过程中通常忽略 Stark 展宽和仪器展宽 (往往假定高斯线型) 外的展宽机制, 诊断方法比较单一, 并未深入研究等离子体膨胀和冷却衰退过程。针对上述问题, 本文利用不同延迟下的激光诱导 N_2 等离子体光谱, 对分子谱带强度、连续背景辐射及二者比值的时间演化规律开展了深入研究; 利用 2.5.1 节所述的拟合光谱法 (将 LIFBASE^[200] 计算结果与仪器展宽函数的卷积作为仿真光谱) 研究了等离子体温度演化规律及演化机理; 通过准确测定仪器展宽线型 (Voigt 线型), 依据 Stark 展宽和位移结合多维下降单纯形算法^[201] 获得了 N_2 等离子体中的电子数密度, 并分析了电子数密度演化机理。

光谱测量实验方案如图 3.1 所示, 腔内气压为 1atm, 利用 30mm 聚焦透镜将激光聚焦到腔内激发流速为 3 L/min 的 N_2 产生等离子体。光谱采集过程中, 选择刻线密度为 2400 lines/mm 的全息平面闪耀光栅 (光栅色散值为 0.87nm/mm) 作为分光元件, 入口狭缝设置为 50 μm , ICCD 积分时间 $t_w=800\text{ns}$, 根据信号强弱程度来调整采集光谱的曝光时间, 为了降低噪声干扰和信号波动, 采用多次平均的方法。利用中心波长为 632.8nm、半高全宽为 0.29pm 的 He-Ne 单纵模激光器对仪器展宽进行标定, 利用 Voigt 线型拟合得 $\gamma_G^i=0.021\text{nm}$ 、 $\gamma_L^i=0.050\text{nm}$ 。Voigt 线型函数为^[174]

$$V(\lambda; \lambda_0, \gamma_G, \gamma_L) = \frac{2\ln 2}{\pi^{3/2}} \frac{\gamma_L}{\gamma_G^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2)}{(\sqrt{\ln 2} \frac{\gamma_L}{\gamma_G})^2 + (\sqrt{4\ln 2} \frac{\lambda - \lambda_0}{\gamma_G} - t)^2} dt \dots (4.8)$$

式中, γ_G 和 γ_L 分别为高斯线型和洛伦兹线型的线宽, λ_0 为中心波长。

4.3.1 时间分辨光谱

激光诱导氮气等离子光谱如图 4.4 所示, 在大于 700nm 的波段出现了强烈的 N 原子谱线, 而 N_2 分子谱带、 N_2^+ 分子离子谱带、 N^+ 原子离子谱线则主要集中在 300~500nm 波段中, 并且在该波段中同时伴随有 N 原子谱线, 其中 N_2 分子第二正带系 ($C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$) 和 N_2^+ 分子离子第一负带系 ($B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$) 常用来测定等离子体振动和转动温度。在本文中, 由于等离子体温度较高, 340~360nm 波段的 N_2 ($C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$, $\Delta v=-1$) 带系和 N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$, $\Delta v=+1$) 带系存在相互干扰, 而 370~393nm 波段的 N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$, $\Delta v=0$) 谱带几乎不受 N_2 ($C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$, $\Delta v=-2$) 谱带的影响, 因此选用 370~395nm 波段来确定等离子体温度。然而在等离子体衰减初期, 由于等离子体温度很高, 连续背景辐射和原子谱线很强, 分子谱带容易受到干扰, 为此需要选择合适的观测窗口来确定等离子体温度。

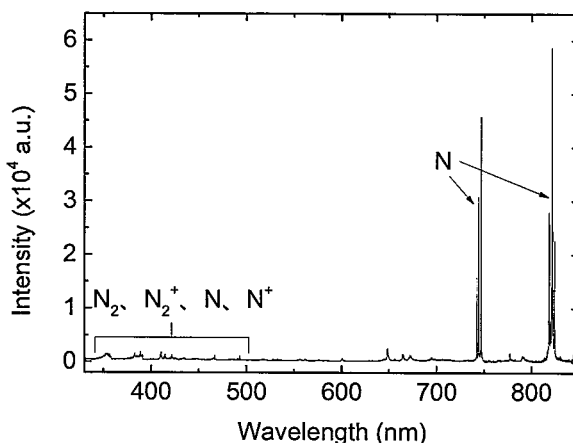


图 4.4 激光诱导 N_2 等离子体光谱

Figure 4.4 Spectrum of laser-induced nitrogen plasma

激光诱导氮气等离子体实测时间分辨光谱如图 4.5 所示, 383nm 和 389nm 附近的 $NI\ 3s^2P-3p^2P^0$ (381.8、382.2、383.0、383.4nm) 和 $NI\ 3s^2p-5p^2D^0$ (388.8、389.2、390.0nm) 谱线在 $t_d < 10\mu s$ 时对 N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$, $\Delta v=0$) 谱带存在强烈干扰。其原因是, 激发速率会随着激光作用的结束快速降低, 致使得激发能级布居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 原子和离子跃迁谱线; 利用双指数对 392-393nm 处 (该波段光谱信号强度平缓、无明显谱峰, 因此可将其作为背景信号) 的信号强度作拟合可得连续背景辐射寿命约为 700ns。

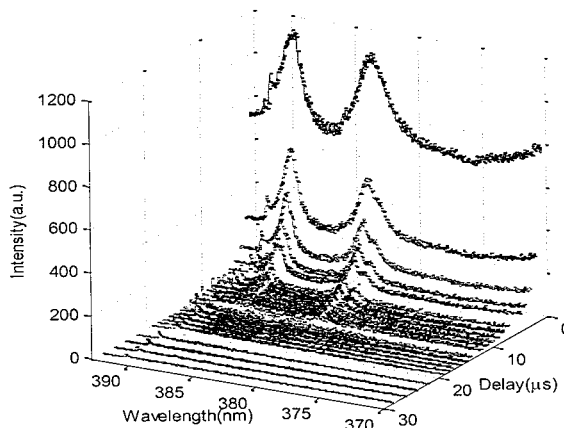
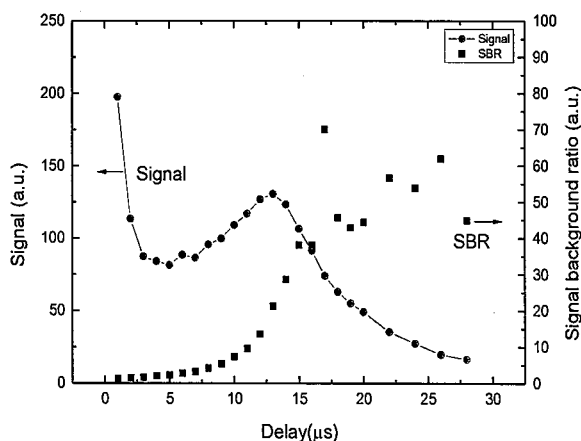


图 4.5 激光诱导 N_2 等离子体时间分辨光谱

Figure 4.5 Time-resolved spectra of laser-induced N_2 plasma

图 4.6 给出了 N_2^+ 分子离子第一负带系 391.44nm 带头扣除背景后的峰值强度及信背比 (峰值强度与背景强度比值, Signal Background Ratio - SBR) 随时间的演化趋势。由图可知, 在小于 $5\mu s$ 时, 391.44nm 峰值强度随时间快速下降并在 $5\mu s$ 时达到极小值, 这是由于等离子体衰减初期其温度很高, N 谱线会对 390nm 带头造成强烈干扰, 随着温度的降低, N 谱线强度和展宽快速衰减, 391.44nm 处的干扰随之快速下降, 391.44nm 谱峰强度随之降低; 大于 $5\mu s$ 后, 391.44nm 谱峰强度缓慢上升, 并在 12-15 μs 范围内达到极大值, 其原因是 N_2^+ 在高温下将解离成 N 原子 ($N_2^+ + e \rightarrow N + N$), 导致 N_2^+ 分子离子数随温度升高呈现减少的趋势^[204], 因此 N_2^+ 粒子数将存在极大值; 大于 15 μs 后, 391.44nm 谱峰强度随时间缓慢下降, 与文献^[197,202,203]的研究结果一致。另一方面, 在 $t_d < 10\mu s$ 时, 由于连续背景辐射和原子谱线在 391.44nm 峰处的干扰都较快的衰减, SBR 并未显现出明显的上升趋势; 随后, 由于 391.44nm 峰强度的增加及连续背景辐射的持续衰减, 导致 SBR 在 10-14 μs 时间内快速升高; 在 16 μs 之后, 连续背景辐射强度基本为零, 392-393nm 处信号强度只含有变化缓慢的分子谱带成分, SBR 随之趋于稳定。

图 4.6 N_2^+ 391.4nm 谱峰强度和信背比随时间演化趋势Figure 4.6 The temporal evolution of N_2^+ 391.4nm peak intensity and signal background ratio

根据分子谱带、原子谱线及背景信号随时间演变规律，发现在 $10\sim 25\mu s$ ($E=150\pm 1.5mJ$, $P=1atm$) 期间， N_2^+ ($B^2\Sigma_u^+-X^2\Sigma_g^+$, $\Delta v=0$) 谱带信号较强、分辨率较高，并且 N 原子谱线和连续背景辐射对其不再有强烈干扰，因此适合作为研究等离子体衰退过程中 N_2^+ 分子离子最佳窗口，可用于测定等离子体温度。需要指出的是，不同激光能量和压强下，最佳观测窗口的位置会有所差异。

4.3.2 等离子体温度

根据 2.3 节的双原子分子光谱理论及 2.5 节中的拟合光谱法，在 LTE 假设下 ($T_{ellex} = T_{vib} = T_{rot}$)，将仿真光谱与实测光谱的偏差最小化即可确定出等离子体温度，拟合结果如图 4.7a 所示；由图可知，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 4.7b 所示，在 $10\sim 28\mu s$ 内氮气等离子体温度随时间的衰减规律具有指数形式。

在等离子体衰退过程中，粒子间的碰撞过程以及高能态粒子向低能态跃迁时辐射的光子均会损耗等离子体的能量，使得等离子体温度不断降低。等离子体温度的一维瞬变模型为^[205]

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p v \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} (r \kappa \frac{\partial T}{\partial r}) - 4\pi \epsilon \quad \dots (4.9)$$

式中， ρ 、 C_p 和 κ 分别为等离子体密度、热容和热导率， v 为速度， ϵ 为净辐射系

数。根据图 4.7b 中等离子体温度随时间演化的实测结果计算可得 $\rho C_p \partial T / \partial t \sim 10^{11} \text{W/m}^3$ ，远大于 Gleizes A^[205] 获得的辐射损耗 $4\pi\varepsilon \sim 10^6 \sim 10^8 \text{W/m}^3$ ，可见在等离子体演化过程中，碰撞过程是等离子体温度变化的主要影响因素，辐射损耗往往可以忽略，因此，利用分离变量法求解式 (4.9) 可得其解的时间特性将呈现指数形式。上述分析同样适用于等离子体温度在轴向 x 上的演化，因此实测等离子体温度可由下式描述

$$T(t) = C \cdot \int_{\Omega} T(r, x) dr dx \cdot e^{-\alpha t} \quad \dots (4.10)$$

式中， C 为常数， Ω 和 α 分别为探测系统收集范围和衰减系数。

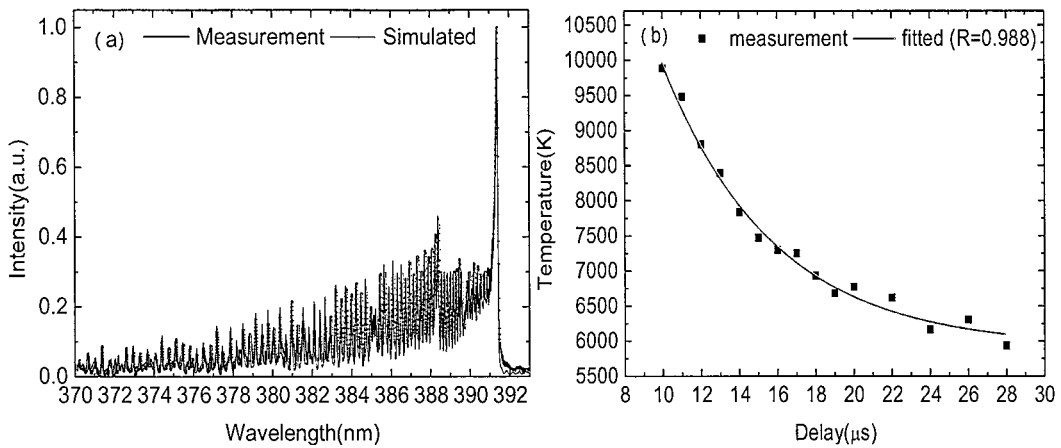


图 4.7 (a) 实测 N_2^+ 第一负带系光谱及仿真光谱 ($T=5936\text{K}$); (b) 氮气等离子体温度随时间演化趋势

Figure 4.7 (a) Measured spectrum and corresponding best-fit spectra of N_2^+ first negative system ($T=5936\text{K}$); (b) The temporal evolution of nitrogen plasma temperature

4.3.3 电子数密度

由等离子体温度演化的分析可知，碰撞过程在激光等离子体演化过程中占主导作用，粒子通过与电子的碰撞获得能量，等离子体中的能量过程转移主要依靠电子来实现，等离子体中的动力学行为很大程度上取决于电子的数量及其演化规律，因此，从电子数密度及其时间行为的研究中能够获得有关等离子体形成、演变以及等离子体中能量传输的信息，对提高 LIBS 定量分析结果的准确性具有重大意义。依据第 2 章的分析，等离子体发射光谱中包含了丰富的等离子体信息，等离子体温度和电子数密度往往会对原子谱线的位置和线型产生一定影响，因此

电子数密度可以利用谱线的位置偏移和展宽来确定。然而, 由于 N^+ 谱线 (出现于 343.7、395.5、399.4、404、424nm 等, 与刘玉峰等人^[199]的研究结果一致) 持续时间较短、强度较低, 因此选用 N 原子谱线来确定氮气等离子体的电子数密度及其时间演化特性。

依据等离子体光谱理论, 实测谱线线型往往是各种展宽机制共同作用的结果, 依据 2.3.2 节的分析及 Laux^[176]的研究结果, 与 Doppler 展宽、Stark 展宽和仪器展宽相比, 自然展宽、Van der Waals 展宽和共振展宽的贡献在 10^{-5} - 10^{-4} nm 量级, 因此在实际分析过程中往往忽略不计。依据 2.5.2 节的分析, Stark 展宽和位移与电子数密度存在直接的关系, 利用谱线的 Stark 展宽或位移可以获得等离子体中的电子数密度信息。只考虑 Doppler 展宽、Stark 展宽和仪器展宽时, 实测谱线的线型可由下式描述

$$I(\lambda) = I_0 \cdot V(\lambda; \lambda_0, \gamma_G, \gamma_L) * h(\lambda) \quad \dots (4.11)$$

式中, $V(\lambda; \lambda_0, \gamma_G, \gamma_L)$ 为由式 (4.8) 描述的 Voigt 线型, $h(\lambda)$ 为仪器展宽函数,

“*” 表示卷积运算。利用 Nelder-Mead 算法^[201] (即多维下降单纯形算法, 属于一般搜索类算法, 是一种用于多维无约束问题最优化的数值方法, 该算法利用反射、扩展、压缩和收缩手段来求得问题的最优解) 最小化 χ^2 ^[206] 可以确定参数 λ_0 、 γ_G 和 γ_L

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{[I_m(\lambda_i) - I_0 \cdot V(\lambda_i; \lambda_0, \gamma_G, \gamma_L) * h(\lambda_i)]^2}{I_m(\lambda_i)} \quad \dots (4.12)$$

式中, $I_m(\lambda_i)$ 为实测光谱, I_0 为理论谱线强度, N 为实测光谱数据点数。

选取 NI 746.831nm 谱线根据式 (4.11) 将 λ_0 、 γ_G 和 γ_L 作为拟合参数, 通过将式 (4.12) 最小化可确定出各参数, 拟合结果如图 4.8 所示, y_{NM} 代表单纯形算法分离结果; 将 γ_L 作为 Stark 展宽量, 将 $\lambda_0 - \lambda_R$ 作为 Stark 位移量, 由此可得 Stark 展宽和位移随时间演化趋势如图 4.9 所示, 其中, λ_R 为谱线参考波长, 可由 NIST 原子谱线数据库查得, λ_0 为进行波长标定和校正误差后的实测谱线中心波长。与电子对谱线的影响相比, 离子的作用往往可以忽略, 根据式 (2.63)、(2.64),

利用 Stark 展宽和位移计算所得电子数密度随时间演化规律如图 4.9 所示, 式 (2.63) 中电子碰撞参数 w 见附录 2, 其值来源于 Griem^[173] 的计算结果, 并通过拟合插值所得; 另一方面, 当电子温度在 5000~40000K 变化时式 (2.64) 中电子碰撞位移参数 d 在 0.00463~0.00515nm 之间变化, 在依据式 (2.64) 计算电子数密度时, 取 $d=0.005\text{nm}$ 。由图 4.9b 可知, 利用 Stark 展宽和位移计算的等离子体电子数密度存在一近似固定偏差, 其原因可能是 1) 由于光谱仪波长定位精度的限制, 导致所测谱线位置与真实值存在偏差, 使得实验所得 Stark 位移值与真实值存在偏差, 依据式 (2.64) 可计算得该电子数密度偏差对应的波长偏差值约为 0.017nm, 小于光谱仪的波长定位精度; 2) 由于电子碰撞展宽参数 w 和碰撞位移参数 d 为一定近似条件下的计算值, 因此其值可能存在一定误差, 进而导致依据式 (2.63) 和 (2.64) 计算的电子数密度存在偏差。

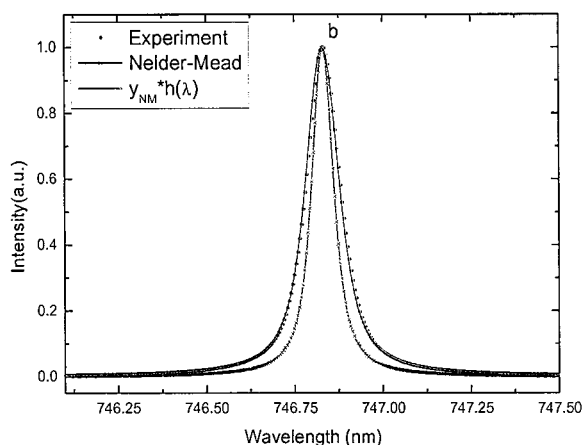


图 4.8 NI 746.831nm 原子谱线单纯形算法分离结果

Figure 4.8 Fitted result of N 746.8nm spectral line based on simplex algorithm

激光作用结束后, 等离子体中的电子通过碰撞、复合、扩散等过程不断损失能量, 电子温度随之不断降低, 电子与离子 (包括原子离子和分子离子) 不断复合以及由于存在电子数浓度梯度导致的扩散导致电子密度随时间衰减, 使得 Stark 效应减弱, 进而导致谱线线宽和波长偏移随之减小。激光作用结束后, 等离子体中电子数密度 n_e 的演化可由下式描述^[207]

$$\frac{dn_e}{dt} = -D_a \nabla^2 n_e - \nu_a n_e - \alpha_r n_e^2 - \beta_e n_e^3 \quad \dots (4.13)$$

式中, D_a 和 ν_a 分别为扩散系数和吸附率 (由于 N_2 为电中性, 其对电子得吸附作用往往可以忽略), 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。由电子数密度实测值可计算得电子数密度衰减速率 $\Delta n_e / \Delta t \sim 10^{22} - 10^{21} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, 根据 Soubacq 等^[207]的研究结果可计算得双极扩散速率 $D_a \nabla^2 n_e \sim 10^{15} - 10^{14} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, 依据 Zhao 等^[208]的研究结果可计算得电子-离子复合速率 $\alpha_r n_e^2 \sim 10^{18} - 10^{16} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, 由此可见双极扩散和电子-离子复合引起的电子数损耗远小于实测值; 依据 Bourdon 等^[209]的研究结果可计算得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因素。

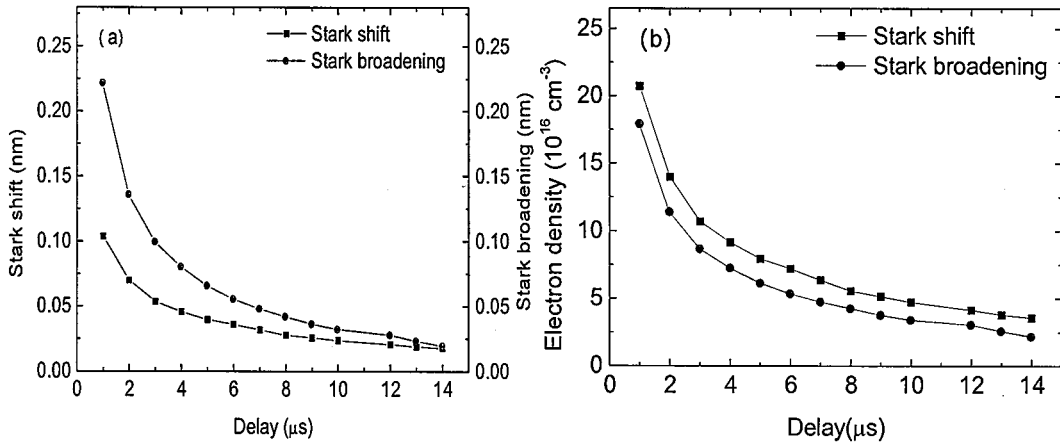


图 4.9 (a) Stark 展宽和位移随时间演化关系; (b) 由 Stark 展宽和位移计算的电子数密度随时间演化关系

Figure 4.9 (a) The temporal evolution of Stark broadening and shift; (b) The temporal evolution of electron density caculated by Stark broadening and shift

4.4 激光诱导 SF₆ 等离子体特性研究

激光诱导 SF₆ 等离子体光谱测量实验方案如图 3.1 所示, 采用 30mm 聚焦透镜将激光聚焦到腔内激发 SF₆ 产生等离子体, 腔内气压为 1atm, 窗口材料为 CaF₂。

光谱采集过程中, 选择刻线密度为 1200 lines/mm 的全息平面闪耀光栅 (光栅色散值为 2.31nm/mm) 作为分光元件, 光谱仪入口狭缝宽度设置为 50 μ m, ICCD 积分时间 $t_w=300$ ns, 根据信号强弱程度设置来调整采集光谱的曝光时间以避免饱和, 为了降低噪声干扰以及信号波动, 光谱采集过程中采用多次平均的方法。利用中心波长为 632.8nm、半高全宽 0.29pm 的 He-Ne 单纵模激光器对仪器展宽进行标定, 利用洛伦兹线型拟合得 FWHM=0.1367nm。

4.4.1 等离子体温度

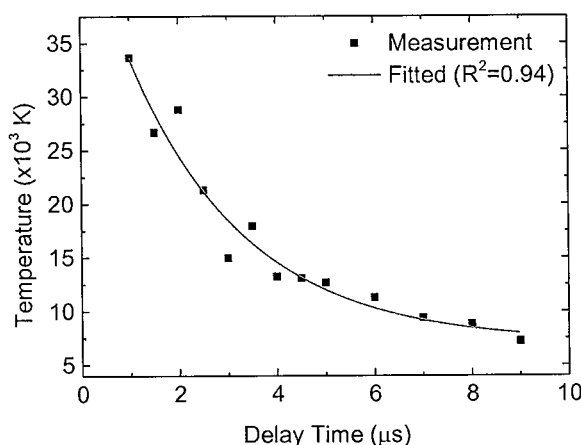


图 4.10 SF₆等离子体温度随时间演化趋势及单指数拟合结果

Figure 4.10 The temporal evolution of SF₆ plasma temperature and corresponding single-exponential fitting result

利用时间分辨光谱, 依据式 (2.55) 描述的 Boltzmann 方法计算了不同延迟下的等离子体温度, 并对其进行单指数拟合, 结果如图 4.10 所示。由图可知, SF₆ 等离子体温度随时间按单指数衰减, 根据式 (4.13) 及 4.2 节的分析, 在激光诱导 SF₆ 等离子体中, 碰撞是等离子体温度变化和能量转移的主要因素, 而辐射引起的变化往往可以忽略。

4.4.2 等离子体组分

激光诱导 SF₆ 等离子体是一个复杂的体系, 在激光与 SF₆ 气体相互作用过程中, 随着气体温度的升高, SF₆ 分子会解离成低氟化物, 低氟化物又会随着温度的升高进一步解离。假设有解离反应 $AB \leftrightarrow A+B$, 则其解离过程由 Guldberg-Waage 方程描述^[210]

$$\frac{n_A n_B}{n_{AB}} = \frac{(2\pi k T_h)^{3/2}}{h^3} \frac{Q_A Q_B}{Q_{AB}} \left(\frac{m_A m_B}{m_{AB}} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_{AB \rightarrow A+B}}{k T_h}\right) \dots (4.14)$$

式中, n_i 、 m_i 、 Q_i ($i=A$ 、 B 、 AB) 和 $E_{AB \rightarrow A+B}$ 分别为参与解离反应粒子的粒子数、质量、内配分函数和解离能, T_h 为重粒子 (即除电子外的粒子) 温度; 除分子的解离外, 等离子体形成过程中还伴随有粒子的电离, 对于电离反应 $s^z \leftrightarrow s^{z+1} + e^-$, 其电离过程由 Saha 方程即式 (2.52) 描述。此外, 等离子体中的粒子还满足 Dalton 分压定律、电中性原理和化学计量守恒, 即

$$P = n_e k T_e + \sum_{i \neq e} n_i k T_h \dots (4.15)$$

$$n_e + \sum_i \sum_z z \cdot n_i^z = 0 \dots (4.16)$$

$$\sum_i^v c_{si} n_{si} = C \dots (4.17)$$

式中, z 为电荷数, n_e 为电子数, n_i^z 为等离子体种电荷数为 z 的第 i 种粒子数量, n_{si}' 为等离子体中包含由元素 s 的第 i 中粒子数量, C 为常数。

式 (2.52) 和 (4.14) - (4.17) 即为计算等离子体组分的理论依据, 其中, 式 (4.17) 描述了元素质量守恒。将平衡方程改写为 $f(n_1, n_2, \dots, n_N) = 0$ 形式, 如

$$n_{A^+} n_e - 2 \frac{(2\pi m_e k T_e)^{3/2}}{h^3} \frac{Q_{A^+}}{Q_A} \exp\left(-\frac{E_{IP}}{k T_e}\right) \cdot n_A = 0 \dots (4.18)$$

则可得到非线性方程组

$$F(X) = \begin{bmatrix} f_1(n_1, n_1, \dots, n_N) \\ f_2(n_1, n_1, \dots, n_N) \\ \dots \\ f_N(n_1, n_1, \dots, n_N) \end{bmatrix} = 0 \dots (4.19)$$

利用牛顿迭代法^[211]即可求得粒子浓度, 即

$$X^{(k+1)} = X^{(k)} - F'(X^{(k)})^{-1} F(X^{(k)}) \dots (4.20)$$

式中, $X = [n_1, n_2, \dots, n_N]^T$ 为粒子浓度向量, $F'(X)$ 为雅可比矩阵, 即

$$F'(X) = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial n_1} & \cdots & \frac{\partial f_1}{\partial n_j} & \cdots & \frac{\partial f_1}{\partial n_N} \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial f_i}{\partial n_1} & \cdots & \frac{\partial f_i}{\partial n_j} & \cdots & \frac{\partial f_i}{\partial n_N} \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial f_N}{\partial n_1} & \cdots & \frac{\partial f_N}{\partial n_j} & \cdots & \frac{\partial f_N}{\partial n_N} \end{bmatrix} \quad \dots (4.21)$$

由于上述方程组的收敛性依赖于初值,因此在计算不同温度的粒子数浓度时将温度 T_1 的计算结果 $n_i(T_1)$ 作为温度 $T_1 + \Delta T$ 的初值代入式 (4.20) 来计算温度 $T_1 + \Delta T$ 时的粒子数浓度 $n_i(T_1 + \Delta T)$ 。

表 4.2 计算 SF_6 等离子体组分涉及的化学反应

Table 4.2 Chemical reactions in the computation of SF_6 plasma components

$\text{SF}_6 \leftrightarrow \text{SF}_5 + \text{F}$	$\text{SF}^- \leftrightarrow \text{SF} + \text{e}$	$\text{S} \leftrightarrow \text{S}^+ + \text{e}$	$\text{F}^- \leftrightarrow \text{F} + \text{e}$
$\text{SF}_5 \leftrightarrow \text{SF}_4 + \text{F}$	$\text{SF} \leftrightarrow \text{SF}^+ + \text{e}$	$\text{S}^+ \leftrightarrow \text{S}^{++} + \text{e}$	$\text{S}_2 \leftrightarrow \text{S}_2^+ + \text{e}$
$\text{SF}_4 \leftrightarrow \text{SF}_3 + \text{F}$	$\text{SF} \leftrightarrow \text{S} + \text{F}$	$\text{S}^- \leftrightarrow \text{S} + \text{e}$	$\text{S}_2^- \leftrightarrow \text{S}_2 + \text{e}$
$\text{SF}_3 \leftrightarrow \text{SF}_2 + \text{F}$	$\text{S}_2 \leftrightarrow \text{S} + \text{S}$	$\text{F} \leftrightarrow \text{F}^+ + \text{e}$	$\text{F}_2 \leftrightarrow \text{F}_2^+ + \text{e}$
$\text{SF}_2 \leftrightarrow \text{SF} + \text{F}$	$\text{F}_2 \leftrightarrow \text{F} + \text{F}$	$\text{F}^+ \leftrightarrow \text{F}^{++} + \text{e}$	$\text{F}_2^- \leftrightarrow \text{F}_2 + \text{e}$
$\text{SSFF} \leftrightarrow \text{SF}_2 + \text{S}$	$\text{FSSF} \leftrightarrow \text{SF} + \text{SF}$		

然而上述计算的难点在于粒子配分函数的计算,本文中,为了降低计算复杂度,计算双原子粒子和多原子粒子内配分函数时对振动和转动作了经典近似,并且对于多原子粒子只考虑电子基态,单原子粒子、双原子粒子、多原子粒子的配分函数分别由下式进行计算^[212-214]

$$Q_{\text{int}} = Q_{\text{el}} = \sum g_j \exp(-\varepsilon_j / kT_{\text{exc}}) \quad \dots (4.22)$$

$$Q_{\text{int}} = Q_{\text{el}} \cdot Q_{\text{vib}} \cdot Q_{\text{rot}} \\ \approx \frac{1}{\sigma_c} \sum_j g_j \exp(-\varepsilon_j / kT_{\text{exc}}) \cdot \frac{\exp(-hc\omega_e / 2kT_{\text{vib}})}{1 - \exp(-hc\omega_e / kT_{\text{vib}})} \cdot \frac{kT_{\text{rot}}}{hcB} \quad \dots (4.23)$$

$$Q_{\text{int}} = Q_{\text{el}} \cdot Q_{\text{vib}} \cdot Q_{\text{rot}} \\ \approx \frac{1}{\sigma_c} \cdot g_0 \cdot \prod_i \left[\frac{\exp(-hc\omega_i / kT_{\text{vib}})}{1 - \exp(-hc\omega_i / kT_{\text{vib}})} \right]^{d_i} \cdot 0.006935 \times 10^{60} \sqrt{T_{\text{rot}}^3 I_A I_B I_C} \quad \dots (4.24)$$

式中, Q_{int} 、 Q_{el} 、 Q_{vib} 和 Q_{rot} 分别表示内配分函数、电子配分函数、振动配分函数和转动配分函数, ω_e 、 B 为分子常数, σ_e 为对称因子, g_0 为电子基态简并度, ω_i 和 d_i 为振动光谱项及其对应的简并度, I_A 、 I_B 、 I_C 为三个主转动惯量。

在只考虑电子、S、F、 S^+ 、 F^+ 、 S^{++} 、 F^{++} 、 S^- 、 F^- 、 F_2^- 、 F_2 、 F_2^+ 、 SF^- 、 SF 、 SF^+ 、 S_2^- 、 S_2 、 S_2^+ 、 SF_2 、 SF_3 、 SF_4 、 SF_5 、 SF_6 、 $SSFF$ 和 $FSSF$ 共 25 种粒子时计算等离子体组分所涉及的电离和解离反应如表 4.2 所示, 涉及的双原子粒子和多原子粒子常数来源于文献^[215,216], 其数值由附录 3 给出, 计算单原子粒子内配分函数所涉及的能级信息来源于 NIST (National Institute of Standards and Technology) 原子谱线数据库 (Atomic Spectra Database, ASD)^[217]。根据上述分析, 编写了基于 MATLAB 的等离子体组分仿真算法, 在 LTE 状态下利用 4.4.1 节所得的等离子体温度计算的 SF_6 等离子体组分如图 4.11 所示。

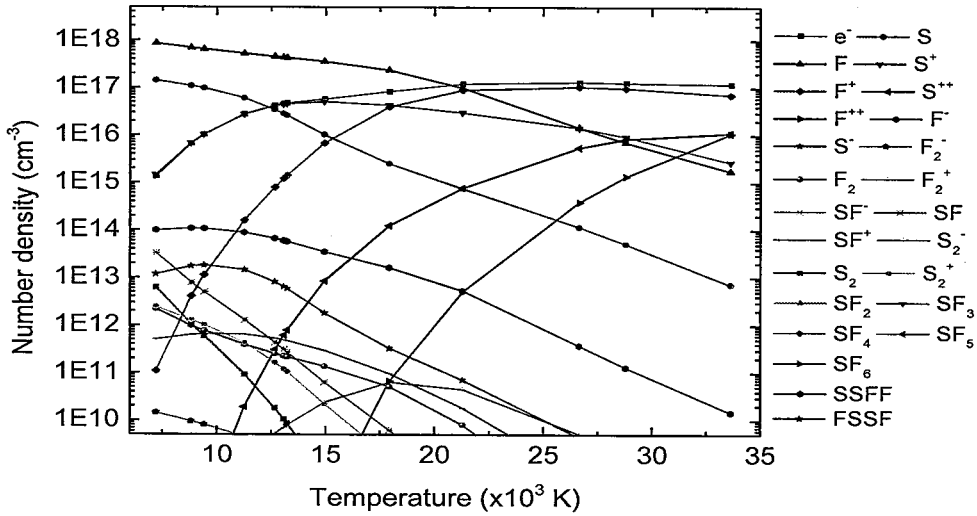


图 4.11 局部热平衡时的 SF_6 等离子体组分

Figure 4.11 SF_6 plasma components at local thermodynamic equilibrium

分别利用上述方法计算所得的等离子体电子数密度和利用 FI 775.470 nm 谱线依据式(2.63)描述的 Stark 展宽法获得的电子数密度如图 4.12 所示, 其中 Stark 展宽法涉及的碰撞展宽参数见附录 2, 计算过程中所用温度为 4.4.1 节所得温度。由图可知, 利用 Stark 展宽测量所得的等离子体电子数密度与 LTE 状态下的理论计算结果较接近, 并且随时间的演化趋势相同, 而二者间存在的误差可能来源于

(1) 利用 Boltzmann 法获得的等离子体温度存在一定误差, 由于式 (2.63) 中

的碰撞展宽参数 w 依赖于温度, 因此导致 w 存在一定误差, 进而使得利用式(2.63)获得的电子数密度存在偏差; (2) 式(2.63)中的碰撞展宽参数 w 是在一定近似下获得的理论计算值, 与实际值可能存在一定偏差, 进而导致 Stark 展宽法获得的电子数密度存在偏差; (3) 利用谱线拟合法获得的特征元素谱线线宽 $\Delta\lambda_{1/2}$ 存在偏差, 特别是当延迟时间 t_d 较大时, 等离子体温度较低, 特征谱线强度较弱, 容易受噪声干扰, 使得特征元素谱线线宽 $\Delta\lambda_{1/2}$ 的误差进一步增大, 从而导致 Stark 展宽法获得的电子数密度在等离子体温度较低时存在较大偏差; (4) 由于等离子体组分近似过程中所涉及的常数存在一定误差, 并且计算过程中并未考虑多原子分子离子的贡献, 此外, 在利用式(4.22)至式(4.24)计算配分函数时会引入一定的误差, 从而导致粒子浓度计算结果的偏差。

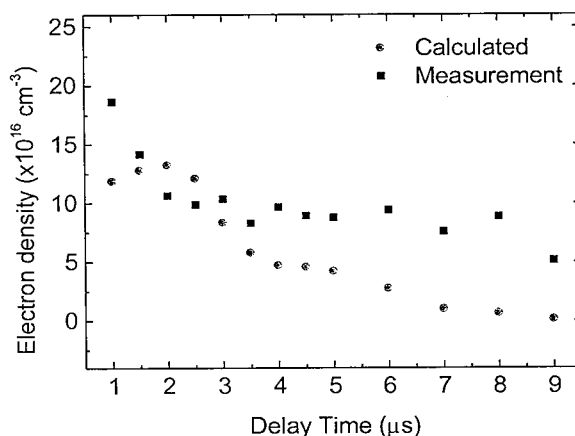


图 4.12 电子数密度理论计算值与实验测量值随时间演化关系

Figure 4.12 The temporal evolution of calculated and measured electron density

4.5 激光诱导 N_2/SF_6 等离子体

激光诱导 SF_6 等离子体光谱测量实验方案如图 3.1 所示, 实验参数与 4.4 节中一致。利用 3.2 节中所述方法配制了 N_2 体积分数为 0%、20%、40%、60%、80%、100% 的 6 组 N_2/SF_6 混合气体, 实验中所用气体的浓度参数如附录 1 所示。

激光诱导 N_2/SF_6 混合气体 (60% N_2 +40% SF_6) 等离子体光谱如图 4.13 所示, 在 600~800nm 波段出现了强烈的 F 原子谱线, 在 745nm 及 830nm 附件伴随有很强的 N 原子谱线, 而 S 和 S^+ 谱线则主要集中在小于 600nm 的波段, 此外, 小于

600nm 的波段还伴随有若干 N 原子谱线。

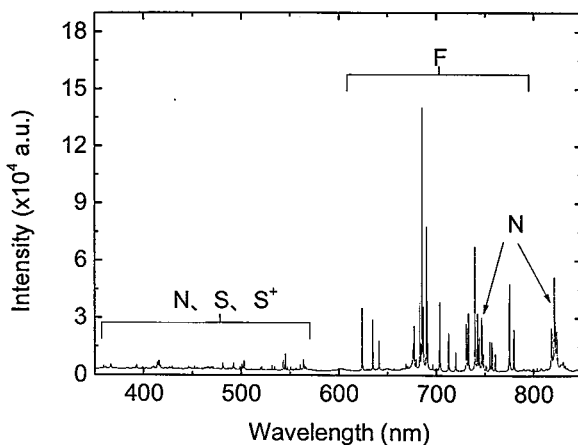


图 4.13 激光诱导 N_2/SF_6 等离子体光谱

Figure 4.13 Laser-induced N_2/SF_6 plasma spectra

为了分析 N_2/SF_6 混合气体比例对等离子体状态的影响, 计算了不同混合比例时的 N_2/SF_6 等离子体温度, N_2 含量为 100%、80%和 60%时的等离子体温度利用 N 原子谱线基于 Boltzman 方法来计算, N_2 含量为 40%、20%和 0%时的等离子体温度则利用 S^+ 谱线依据 Boltzman 方法来计算; 另一方面, 由于谱线强度会随着延迟时间的增加指数衰减, 并且 S^+ 的持续时间较原子谱线短, 因此, 为了能够利用足够的谱线进行计算, 从而保证等离子体温度计算的准确性, 采用延迟为 $t_d=1 \mu s$ 来计算等离子体温度, 等离子体温度计算结果及其随 SF_6 含量变化率如图 4.14 所示。由计算结果可知, 等离子体温度随 SF_6 含量的增加而降低, 而等离子体温度随 SF_6 含量的变化速率则存在一极大值, 当 SF_6 含量小于 40%时, 等离子体温度随 SF_6 含量的增加快速下降, 并且其变化速率随 SF_6 含量的增加而增大, 当 SF_6 含量大于 40%后, 等离子体温度随 SF_6 含量的变化速率随 SF_6 含量的增加而减小, 等离子体温度趋于稳定。

利用等离子体温度计算结果, 依据式 (2.63) 描述的 Stark 展宽法计算了不同混合比例时 N_2/SF_6 等离子体电子数密度, 采用 NI 746.831nm 和 FI 775.470nm (其碰撞展宽参数见附录 2) 计算所得的等离子体电子数密度如图 4.15 所示。由图可知, 等离子体电子数密度随 SF_6 含量的增加呈先增大后减小的趋势, 在 SF_6 含量为 40%附近, 等离子体中的电子数密度达到最大值, 与图 4.14 中等离子体温度的变化速率趋势一致。这是由于, 随着 SF_6 含量的增加, S 含量随之增加,

而由 4.2 的分析可知, S 具有较低的电离能, 因此, 在相同激光脉冲能量下, S 原子的引入会使得多光子电离更容易发生, 而级联电离过程的存在会使初始电子呈指数增长, 因此电子数密度会随着 SF_6 含量的增加而增加; 然而, SF_6 的增加在引入 S 的同时也引入了电负性极强的 F 原子, 因此, 随着 SF_6 的持续增加, F 对电子的吸附作用会变得不可忽略, 这将导致电子数的损耗, 因此, 当 SF_6 含量大于 40% 后, 电子数密度随 SF_6 含量的增加而减小。

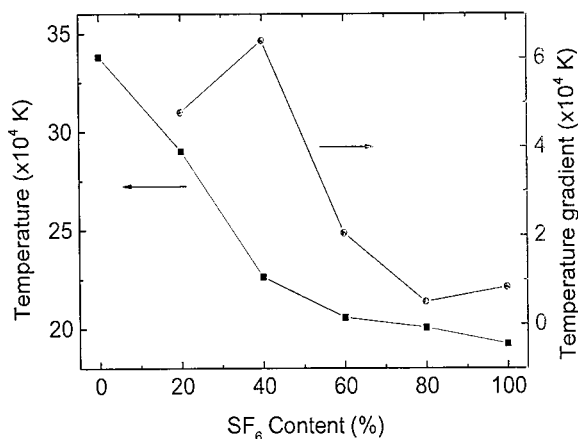


图 4.14 不同 SF_6 含量时的等离子体温度及其变化率

Figure 4.14 Plasma temperature and corresponding gradient with different SF_6 content

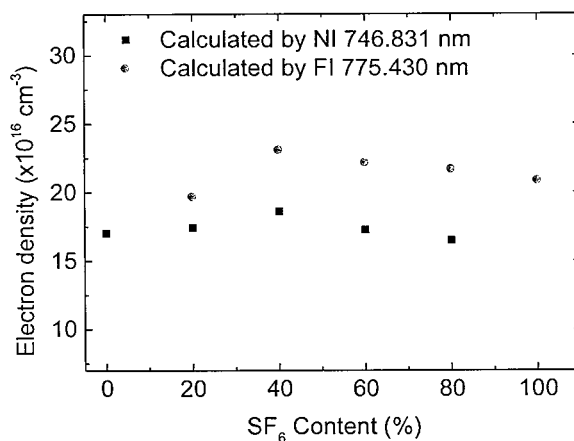


图 4.15 不同 SF_6 含量时的等离子体电子数密度

Figure 4.15 Plasma electron density with different SF_6 content

4.6 本章小结

本章主要研究激光与气体相互作用及激光诱导气体等离子体特性。首先,测量了 N_2 、 SF_6 及 N_2/SF_6 混合气体的击穿阈值,并基于第 2.2 节中所述的激光与气体相互作用理论计算了气体的击穿阈值,通过考虑不同物理过程并与实验结果进行对比,分析了激光与气体相互作用过程中的物理过程,研究了气体组分对击穿阈值的影响。然后,利用时间分辨光谱技术研究了激光诱导 N_2 等离子体中的辐射过程,利用拟合光谱法研究了 N_2 等离子体温度随时间的演化趋势及其演化机理,利用单纯形算法结合 Stark 展宽和位移法研究了 N_2 等离子体电子数密度随时间的演化趋势及其演化机理。其次,利用 SF_6 时间分辨光谱获得了不同延迟下等离子体温度,在考虑 25 种粒子的情况下,通过联立电离平衡方程、解离平衡方程、Dalton 分压定律、电中性原理和化学计量守恒定律计算了激光诱导 SF_6 等离子体组分,并将等离子体电子数密度理论计算值与实测值进行对比,分析误差来源。最后,通过测量不同比例的 N_2/SF_6 混合气体光谱,研究了等离子体温度和电子数密度随气体组分的变化趋势,并分析其原因。

第5章 基于 LIBS 技术的气体组分定量分析

5.1 引言

定量分析是 LIBS 技术最重要的应用, 然而其定量分析结果容易受各种因素的干扰, 因此需要根据不同条件采用合适的分析方法。本章以 O_2 、 SF_6 、Ar、 N_2 、Air 为研究对象, 开展 LIBS 在气体检测中的应用研究, SF_6 常作为绝缘气体被广泛应用于高压气体绝缘设备中, 当 SF_6 中存在 H_2O 、 O_2 等杂质时, 气体在设备放电过程中不断分解, 使得设备绝缘性能下降; Ar 和 N_2 被作为保护气广泛应用于增材制造等领域, 由于增材制造过程温度高, 当气体中存在氧时, 会与金属反应生成氧化物^[218], 破坏金属结构的连续性, 降低材料的力学、抗疲劳性能, 因此, 研究 SF_6 、Ar 和 N_2 中的氧含量具有重要的现实意义。另一方面, S 和 F 是空气中常见的污染物, 因此开展 Air 中 S、F 的定量分析研究具有广阔的应用前景。

本章 5.2 节分别利用传统定标曲线法、内标法和偏最小二乘法建立 SF_6 中 O 含量的定量分析模型, 计算其检测限, 并分析检测限的影响因素; 5.3 节分别利用传统定标曲线法和基于连续背景辐射的定标法建立 Ar 和 N_2 中 O 含量的定量分析模型, 并计算检测限, 然后从等离子体形成和演化中的物理过程分析造成 Ar 和 N_2 中 O 含量检测限差异的原因; 5.4 节则利用 CF-LIBS 技术研究 SF_6 /Air 混合气体的元素组分, 并分析影响 CF-LIBS 计算结果的因素。

5.2 利用 LIBS 技术定量分析 SF_6 中的氧含量

六氟化硫 (SF_6) 在常温下是一种惰性气体, 由于其稳定的化学性质及优良的绝缘和灭弧性能, 被广泛应用于高压气体绝缘设备中^[219,220]。但是, 当气体绝缘设备存在缺陷时, 其缺陷附近会存在局部强电场并导致局部放电, 致使 SF_6 气体分解成低氟化物 SF_x ($x=1, 2, 3, 4, 5$)。此外, 开关动作或高功率运行时, 绝缘设备中会存在电弧放电和火花放电的情况, 从而使 SF_6 分解成低氟化物。由于这些低氟化物很不稳定, 因此当 SF_6 气体中没有其他杂质存在时, 分解产物会重新恢复为 SF_6 。然而, 当 SF_6 中存在 H_2O 、 O_2 等杂质时, 这些低氟化物会与杂质

发生反应生成稳定的低氟硫氧化物(SOF_4 、 SOF_2 、 SO_2F_2 、 SO_2 等)和氢化物(H_2S 、 HF 等)^[221],降低设备绝缘性能,促进 SF_6 气体进一步分解^[222]。此外, SF_6 中的 H_2O 会与 SF_6 分解产物发生反应生成 HF ,腐蚀绝缘设备和金属导体,严重时会引起重大事故和造成巨大损失。为此,必须定期检测和分析 SF_6 中微水、微氧及其分解产物,当杂质超过一定含量时需要更换设备中的 SF_6 气体^[223]。

现阶段, SF_6 的检测分析主要利用 FTIR^[62-64]、MS^[224]、色谱^[225,226]等方法来分析分解产物。Meier 等^[224]利用 MS 技术分析研究了高压强 SF_6 气体在电弧作用下的分解产物;Kurte 等^[62-64]利用 FTIR 技术研究了局部放电下 SF_6 含氧分解产物(SOF_2 、 SO_2F_2 、 SOF_4 、 SO_2);Han 等^[225]利用气相色谱分析了 SF_6 在辉光放电下的分解组分;Tang 等^[226]利用色谱研究了当 H_2O 含量在 100~10000ppm、 O_2 在 1000~20000ppm 时 SF_6 在局部放电下的分解产物。

但是,上述检测手段抗干扰能力差,需要严格的测试环境,测试前需要制备样品,并且在测试过程中耗时长、操作复杂。鉴于 SF_6 中的杂质主要为含氧化合物,因此可以通过监测 SF_6 中的 O 含量来表征杂质浓度。LIBS 作为一种元素分析手段,其优势能够克服上述分析手段的不足。然而,由于激光击穿 SF_6 气体后的分解产物化学性质活泼,极易腐蚀玻璃,导致激发能量逐渐衰减,从而引起等离子体状态的变化,进而影响定量分析结果,并且窗口材料与 SF_6 击穿产物的反应还会引入新的污染,进一步影响分析结果。此外,由于气体击穿阈值较高,对光源光束质量有很高的要求,因此未见关于 LIBS 检测 SF_6 气体中杂质含量的相关报道。为此,本文采用 CaF_2 作为窗口,避免了 SF_6 击穿产物对窗口材料的不断腐蚀,从而消除了对分析结果的影响。

激光诱导击穿光谱测量 SF_6 中氧含量的实验方案如图 3.1 所示,仪器各项参数见第三章所述,实验中采用焦距为 50mm 聚焦透镜将激光束聚焦到腔内激发 SF_6 气体产生等离子体,腔内气压为 1atm,采用 CaF_2 作为窗口。光谱采集过程中,选择刻线为 1200 lines/mm、色散值为 2.31nm/mm 的光栅作为分光元件,光谱仪入口狭缝宽度设置为 100 μm ,通过综合考虑 OI 777.3nm 谱线的强度和信噪比来选择 ICCD 最佳延迟时间为 $t_d=1.5\mu\text{s}$,ICCD 积分时间 $t_w=20\mu\text{s}$,为了降低噪声干扰以及信号波动,光谱采集过程中采用多次平均。利用中心波长为 632.8nm、半高全宽为 0.29pm 的 He-Ne 单纵模激光器来标定仪器展宽,拟合结果显示仪器

展宽为 Voigt 线型，其半高全宽为 0.2049nm。

实验中所用气体组分参数如附录 1 所示，利用第三章所述方法制备了 6 组不同 O、F 相对浓度的混合气体，每组混合气体采集 5 个光谱数据，总计 30 组光谱数据，其中 18 组光谱数据作为建模组数据，剩余 12 组作为验证组数据。

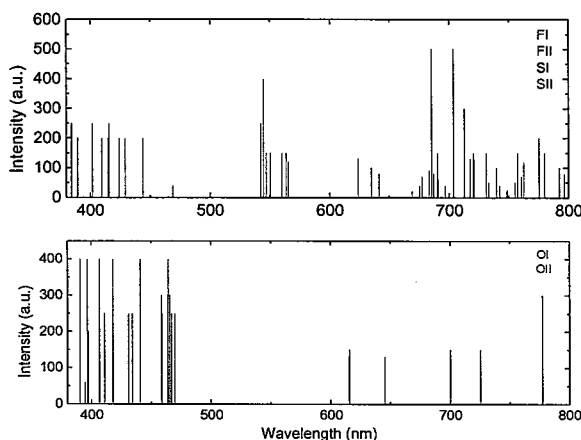


图 5.1 来源于 NIST 数据库的 F、S、O 元素谱线位置

Figure 5.1 The line positions of F, S and O from NIST

NIST 原子谱线数据库^[217]提供的 F、S、O 元素谱线位置如图 5.1 所示。由图可知，相对于 S 元素，F 元素的谱线占主要成分，并且主要分布在大于 600nm 的波段，而原子离子谱线主要集中在小于 600nm 的波段；然而，由于相邻电离态的粒子数服从 Saha 分布（见式 (2.52)），即

$$\frac{n_{z+1}}{n_z} = \frac{1}{n_e} 2 \frac{(2\pi m k T_e)^{3/2}}{h^3} \frac{Q_{z+1}}{Q_z} \exp\left(-\frac{E_{z,IP}}{k T_{ion}}\right) \quad \dots (5.1)$$

因此，相对于原子，原子离子的数量会少得多，并且由于混合气体中 O 含量很少，因此 O 原子离子谱线（以 OII 表示）谱线并不适合用于选作分析谱线。此外，700nm 附近的 O 原子谱线（以 OI 表示）会受到 FI 谱线的强烈干扰，而 OI 777.3nm 谱线则受 FI 谱线干扰相对较小，并且较其他 OI 谱线更强，因此 OI 777.3nm 谱线很适合选作分析谱线。

实验测量的 O₂/SF₆ 混合气体激光诱导击穿光谱如图 5.2 所示，小于 600nm 波段的谱线主要来自于 S、S⁺，而 F 原子谱线则主要集中在大于 600nm 波段；在 777~778nm 处能观测到不受 FI 谱线干扰的 OI 谱线，由于 O 含量很低，并未观测到 OII 谱线；此外，在 775.4696nm 和 780.0212nm 处还观察到了清晰的 F 原子

谱线,因此选择 772~784nm 光谱对不同 O 含量下的 O_2/SF_6 混合气体作定量分析,并且将 OI 777.3nm 作为分析谱线, FI 775.4696nm 作为内标谱线。

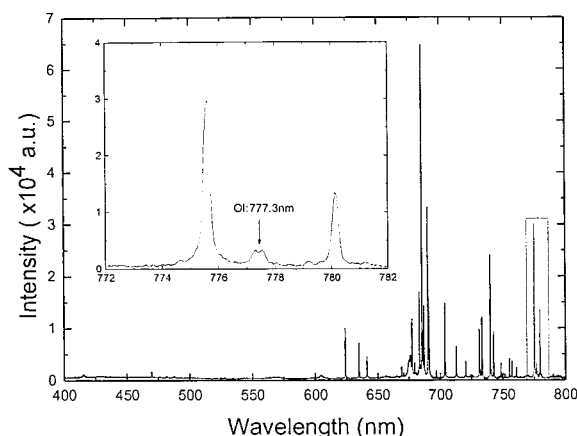


图 5.2 实测 O_2/SF_6 混合气体击穿光谱

Figure 5.2 Measured spectra of laser-induced O_2/SF_6 plasma

由第 2 章和第 3 章的分析可知,实测光谱中通常包含有高频噪声、中频谱峰信号以及低频连续背景辐射,为了降低噪声和连续背景辐射对光谱信号的干扰,提高定量分析精度,利用迭代离散小波变换扣除实测光谱中的连续背景辐射,利用静态小波变换对实测光谱进行降噪处理,结果如图 5.3 所示。

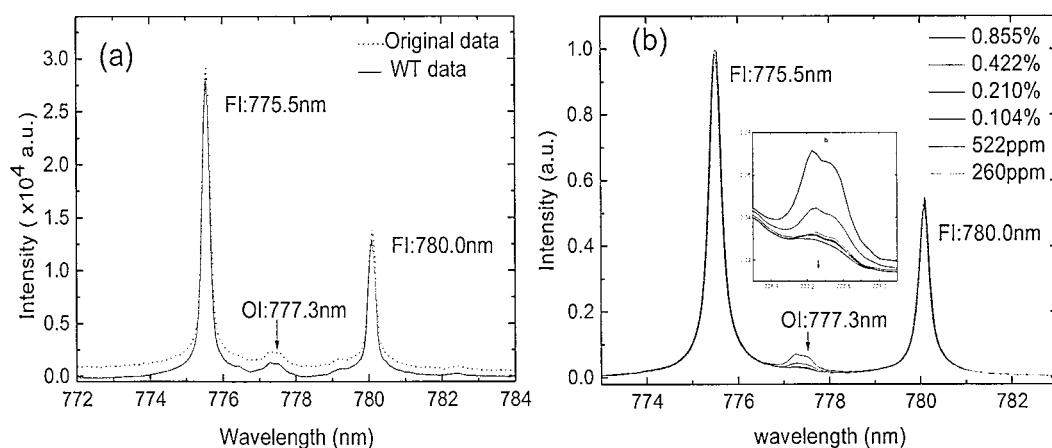


图 5.3 (a) 实测 O_2/SF_6 光谱及小波变换去背景和降噪结果; (b) 小波变换去背景和降噪后不同 O 含量下的 O_2/SF_6 光谱

Figure 5.3 (a) Measured and corresponding wavelet transform corrected LIBS spectra of O_2/SF_6 ; (b) Wavelet transform corrected LIBS spectra of O_2/SF_6 with different O content

5.2.1 基于参考元素的内标法

由式 (2.52) 和 (2.54) 可知, 分析元素特征谱线强度与元素浓度的关系为

$$I_s = a_s(T, n_e) \cdot c_s \quad \dots (5.2)$$

式中, I_s 和 c_s 分别为元素 s 的特征谱线强度和浓度, a_s 为与等离子体状态(温度、电子数密度)相关的参数, 当等离子体状态稳定时 a_s 为常数。利用建模组光谱数据建立的 OI 777.3nm 谱线强度关于 O 元素含量的定标曲线如图 5.4 所示, 图中横坐标为 O、F 元素相对浓度(由于 F 元素含量很大, 并且变化微小, 故用 O、F 元素相对浓度代替 O 元素浓度), 纵坐标为 OI 777.3nm 谱线强度, 拟合优度 $R^2=0.9355$ 。

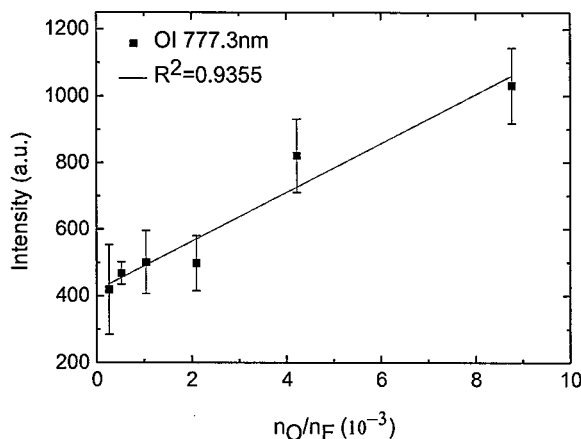


图 5.4 利用 OI:777.3nm 谱线强度建立的定标曲线

Figure 5.4 Calibration curve obtained from OI:777.3nm line strength

需要指出的是, OI 777.3nm 谱线其实是 $2s^22p^3(4S^0)3p$ 态具有不同角动量 ($J=3,2,1$) 的能级向 $2s^22p^3(4S^0)3s$ 态跃迁时发射的三条特征谱线(分别位于 777.194、777.417、777.539nm)的叠加, 然而, 由于光谱仪分辨率 ($\sim 0.21\text{nm}$) 的限制, OI 的三条谱线重叠较为严重, 特别是 777.417nm 和 777.539nm 谱线, 利用曲线拟合确定的谱线强度会有较大误差, Zhang 等^[227]的研究表明, 利用曲线拟合方法分离重叠峰的误差与子峰间的重叠度成正比。由于这三条谱线的上能级能量差非常小(分别为 3.67 和 2.02cm^{-1}), 并且跃迁几率^[217]均为 $3.69 \times 10^7\text{s}^{-1}$, 因此这三条谱线的相对强度非常稳定, 即 $I_1:I_2:I_3 \approx g_1:g_2:g_3$ (g 为能级简并度), 利用三条谱线的强度之和来建立定标曲线能在一定程度上改善由曲线拟合引起

的误差。则 OI 777.3nm 谱线的强度为

$$I_{777.3} = F c_O \frac{A_{ul} \sum_{u=1}^3 g_u \exp(-E_u / kT)}{Q(T)} \quad \dots (5.3)$$

式中, c_O 为 O 元素浓度。可见, 当等离子体温度变化不大时, OI 777.3nm 谱线强度与 O 元素浓度仍具有线性关系。利用曲线拟合方法对处理后的光谱作拟合

$$I(\lambda) = \sum_{i=1}^M I_i \cdot V_i(\lambda; \lambda_i^0, \gamma_i, \beta_i) \quad \dots (5.4)$$

式中, M 为谱峰个数, I_i 、 λ_i^0 、 γ_i 分别为第 i 条谱线的强度、中心波长和半高全宽, $V_i(\lambda; \lambda_i^0, \gamma_i, \beta_i)$ 为式 (3.9) 定义的 Voigt 线型函数; 然后将 OI 的三条谱线对应的强度之和作为 OI 777.3nm 谱线强度, 由于 Voigt 线型满足归一化 $\int V_i(\lambda; \lambda_i^0, \gamma_i, \beta_i) d\lambda = 1$, 因此等效于利用峰面积建立定标曲线。

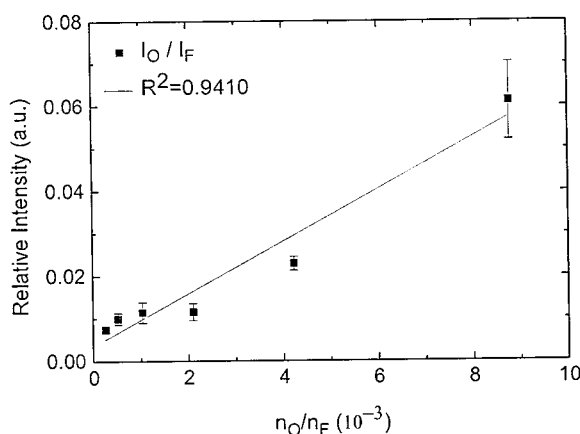


图 5.5 利用 OI 777.3nm 与 FI 775.4696nm 谱线相对强度建立的定标曲线

Figure 5.5 Calibration curve for intensity ratio of OI:777.3nm to FI:780.0nm spectral lines

然而, 当等离子体中存在基体效应或实验条件的波动引起等离子体状态 (如温度、电子数密度等) 发生改变时, 式 (5.2) 中的 a_s 将不再是常数, 这将导致利用待测元素特征谱线强度随之发生波动, 进而导致由此建立的定标曲线线性度下降。为此, 可以利用内标法, 通过引入参考谱线来抑制基体效应以及降低等离子体状态波动引起的待测元素特征谱线强度起伏。根据式 (5.2) 有

$$\frac{I_s}{I_R} = \frac{a_s(T, n_e)}{a_R(T, n_e)} \cdot \frac{c_s}{c_R} = \tilde{a}(T, n_e) \cdot \frac{c_s}{c_R} \quad \dots (5.5)$$

式中，下表 R 表示参考元素。由于等离子体状态波动对待测元素和参考元素的影响趋势相同，因此利用内标法能在一定程度上降低等离子体状态波动带来的影响。以 O、F 元素相对浓度作为横坐标为，OI 777.3nm 谱线与 FI 775.4696nm 谱线相对强度作为纵坐标，利用建模组光谱数据建立定标曲线如图 5.5 所示，拟合优度 $R^2=0.9740$ 。对比图 5.4，内标法能够在一定程度上补偿等离子体状态波动带来的特征谱线强度起伏，从而提高定标曲线的线性度。

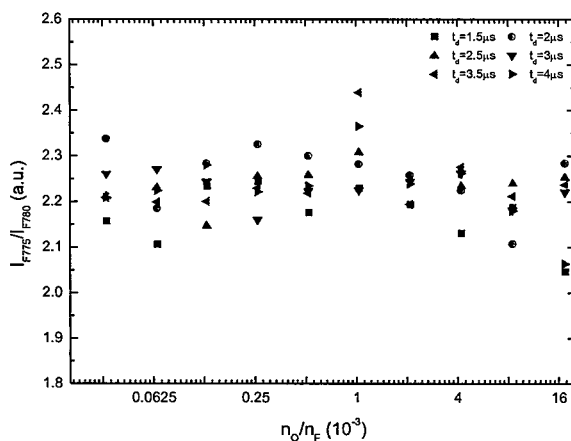


图 5.6 不同 O 含量、不同延迟时间下的 FI 775.4696nm 和 FI 780.0212nm 相对强度

Figure 5.6 The intensity ratio of FI 775.4696nm and FI 780.0212nm with different O content and different delay time

需要指出的是，内标法只能在一定程度上补偿实验条件波动带来的影响，并不能完全消除。为了考察实验参数对定标曲线的影响，对 FI 775.4696nm 和 FI 780.0212nm 谱线相对强度进行分析，理想情况下，同种元素相同电离态的两条谱线的相对强度为

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{g_1 A_1}{g_2 A_2} \exp[-(E_1 - E_2)/kT] \quad \dots (5.6)$$

即谱线相对强度的变化反映了等离子体温度的变化。然而，由于等离子体状态为时间的函数，并且考虑探测系统延迟时间和 ICCD 积分时间的影响，将实测谱线写成如下形式

$$I_{ul} = F \int_{t_d}^{t_d+t_w} N(T, t) \frac{A_{ul} g_u \exp(-E_u / kT(t))}{Q(T(t))} dt \quad \dots (5.7)$$

式中, F 为实验常数 (与收集效率、系统响应等因素有关), t_d 延迟时间 (以激光器 Q 信号为基准), t_w 为 ICCD 积分时间, N 为粒子数。因此在元素浓度不变的情况下, 影响谱线强度的因素有 (1) 激光脉冲触发到激发原子发光的延迟时间的波动; (2) 激光能量波动引起的激发温度差异。积分时间相同时, 不同 O 含量、不同延迟下的 FI 775.4696nm、FI 780.0212nm 相对强度如图 5.6 所示。可见, 即使对于同种元素的相同电离态, 谱线的相对强度仍然受到实验条件波动带来的影响。

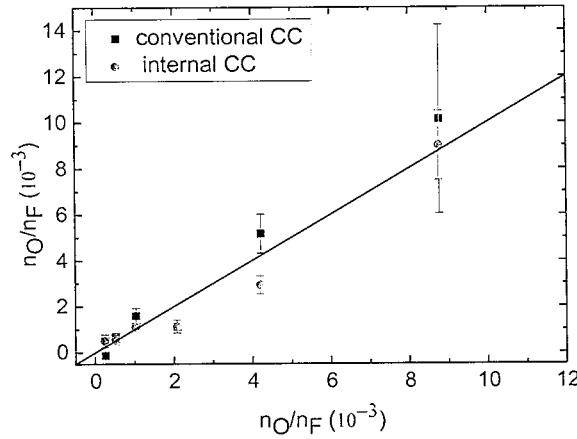


图 5.7 由图 5.4 和图 5.5 获得的 O 含量预测值

Figure 5.7 The predictive values of O content obtained from the figure 5.4 and figure 5.5

验证组光谱数据依据 OI 777.3nm 特征谱线强度 (图 5.4) 建立的定标曲线 (conventional CC) 和特征谱线与内标元素谱线相对强度 (图 5.5) 建立的定标曲线 (internal CC) 计算得到的氧含量预测值如图 5.7 所示, 直线 ($y=x$) 表示预测值与实际值相等, 利用上述两种定标曲线所得的预测值与实验值的均方根误差分别为 1.4915、0.8165。利用检测限 (limit of detection, LOD) 公式^[2]

$$LOD = \frac{3\sigma}{k} \quad \dots (5.8)$$

式中, k 和 σ 分别为定标曲线斜率和背景噪声标准差。由此可得利用 OI 777.3nm 特征谱线强度和内标法所能获得的检测限分别为 53ppm 和 38ppm。因此, 内标法定标曲线获得的预测精度和检测限都优于特征谱线。

需要指出的是, 利用式 (5.8) 计算的检测限受到延迟时间的影响。考虑到谱线强度一般按指数衰减, 即

$$I_s(t) = I_{s,0} \cdot e^{-t_d/\tau} = a_s \cdot c_s \cdot e^{-t_d/\tau_s} \quad \dots (5.9)$$

式中, τ_s 为特征谱线的持续时间。可见, 利用特征元素谱线建立定标曲线时, 其斜率随延迟时间指数增长, 由于噪声 σ 的变化较小, 将导致检测限随延迟时间指数增长。对于内标法, 有

$$\frac{I_s}{I_R}(t) = \frac{I_{s,0}}{I_{R,0}} \exp[-(\frac{1}{\tau_s} - \frac{1}{\tau_R})t] \quad \dots (5.10)$$

式中, 下标 R 表示内标元素。因此, 内标法所得的检测限对延迟时间的依赖程度将减小。不同延迟下的 O 含量检测限及单指数拟合结果如图 5.8 所示。

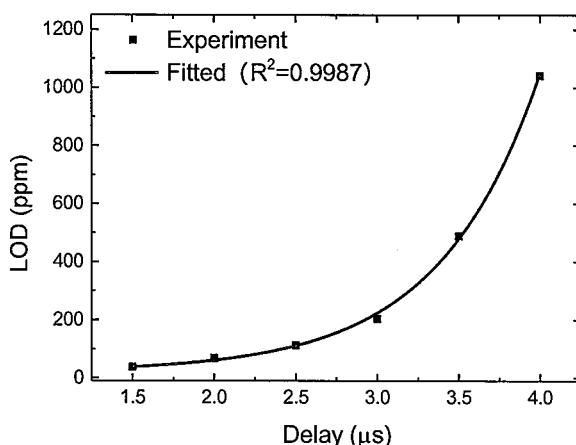


图 5.8 不同延迟下的 O 含量检测限及单指数拟合结果

Figure 5.8 O content detection limit and single exponential fitting results with different delay time

5.2.2 基于偏最小二乘回归的定量分析方法

由于内标法通常只采用一条谱线, 而特征谱线往往容易受到其他谱线、背景辐射和噪声的干扰, 这些干扰对分析结果影响很大; 为了充分利用光谱信息, 可以利用偏最小二乘 (Partial Least Squares, PLS) 对光谱数据进行线性组合、降维建立新的主成分空间, 以此建立实测光谱与元素浓度之间的回归关系, 消除与元素浓度无关的谱线强度对分析结果的干扰, 以此提高定量分析模型稳定性和分析精度。PLS 对于光谱数据矩阵 X 和组分浓度矩阵 C 作以下运算, 示意图如图

5.9 所示^[228]。

对于光谱数据矩阵 X 和组分浓度矩阵 C 作以下运算：

(1) 求 $X^T C C^T X$ 最大特征值对于的特征向量 w_1 , 成分 $t_1 = w_1^T X$, 得分向量 $\hat{t}_1 = X w_1$, 残差矩阵 $X_1 = X - \hat{t}_1 \alpha_1^T$, 其中, $\alpha_1 = X^T \hat{t}_1 / |\hat{t}_1|^2$;

(2) 求 $X_1^T C C^T X_1$ 最大特征值对于的特征向量 w_2 , 成分 $t_2 = w_2^T X_1$, 得分向量 $\hat{t}_2 = X_1 w_2$, 残差矩阵 $X_2 = X_1 - \hat{t}_2 \alpha_2^T$, $\alpha_2 = X_1^T \hat{t}_2 / |\hat{t}_2|^2$;

...

(r) 重复上述步骤至 r 步直至满足交叉有效性即 $Q_h^2 = 1 - \frac{PRESS(r)}{SS(r-1)} \leq 1 - 0.95^2$

(PRESS 为预测误差平方和, SS 为误差平方和), 则回归方程为 $C = \sum_i^r t_i \beta_i$ (其中, $\beta_i = C_{i-1}^T \hat{t}_i / |\hat{t}_i|^2$, $C_i = C_{i-1} - \hat{t}_i \beta_i^T$, $C_0 = C$), 最后再改写为 C 关于 X 的回归方程。

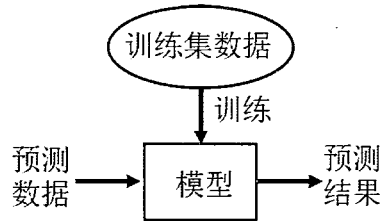


图 5.9 偏最小二乘回归算法原理示意图

Figure 5.9 Schematic diagram of PLS algorithm

PLS 建模方法的可行性及所得模型预测能力通常用交互验证均方根误差 (Root Mean Square Error of Cross Validation, RMSECV) 来表征, RMSECV 在模型训练过程中通过交互验证方法计算, 即每次舍去第 k ($k=1, 2, \dots, N$, N 为训练集样本数) 个测量样本, 用余下的 $N-1$ 个样本按 PLS 建模, 然后用建好的模型对第 k 个样本作预测得到其预测值 $\hat{y}_k$, 则其预测均方根误差为^[229]

$$RMSECV = \left[\frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (y_k - \hat{y}_k)^2 \right]^{1/2} \quad \dots (5.11)$$

式中, y_k 为第 k 个样本的真实值。RMSECV 越小说明可行性和预测能力越好。

而 PLS 建模结果对外部样本的预测能力则用预测均方根误差 (Root Mean Square Error of Prediction, RMSEP) 表示,

$$RMSEP = \left[\frac{1}{M} \sum_{j=1}^M (y_j - \hat{y}_j)^2 \right]^{1/2} \quad \dots (5.12)$$

式中, y_j 和 $\hat{y}_j$ 分别为第 j 个训练集样本的真实值和 PLS 模型的预测值, M 为预测集样本数, RMSEP 越小说明所建模型的预测能力越好。

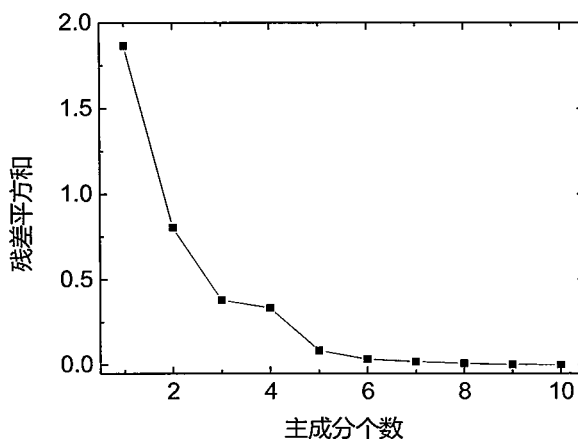


图 5.10 残差平方和随主成分个数的变化关系

Figure 5.10 The relation between SSR and the principal component

利用 FI 775.5nm 谱线强度对光谱数据进行归一化处理, 以降低实验条件对光谱的影响。图 5.10 给出了残差平方 (residual sum of squares, SSR) 随主成分个数的变化。利用上述方法对实测数据提取了 4 个主成分, 进行 PLS 建模结果如图 5.11 所示, 图中直线 $y=x$ 代表预测值与实际值相等, Original data 和 WT data 表示利用第三章所述的迭代小波变换和静态小波变换方法对实测光谱数据进行背景扣除和降噪前后的建模结果。处理前后的 RMSECV 分别为 2.38×10^{-3} 、 1.49×10^{-3} , RMSEP 分别为 2.11×10^{-3} 、 1.09×10^{-3} , 回归斜率 (用于表征模型预测能力, 越接近 1 说明模型的预测能力越好) 分别为 0.90、0.98。可见, 对实测光谱进行基线校正和降噪处理能够提升 PLS 模型精度。

通过比较图 5.7 和图 5.11b, 可以看出 PLS 方法的 RMSEP 和预测结果标准差均小于定标曲线法, 由此说明, 相比于定标曲线法, PLS 方法具有更好的预测

能力和预测精度。这是由于定标曲线法往往只选取一条特征谱线来建立标定曲线,然而背景辐射、噪声和其他谱线很容易对特征谱线造成干扰,进而影响分析结果,而 PLS 则是通过对光谱数据进行线性组合、降维建立新的主成分空间,以此建立实测光谱与元素浓度之间的回归关系,消除与元素浓度无关的谱线强度对分析结果的干扰,相比于定标曲线法具有更高的分析精度^[230]。对比图 5.11 中利用 3.3.1 节和 3.4 节所述的方法对光谱数据处理前后的 PLS 建模结果,说明对实测光谱进行背景扣除和降噪处理能进一步降低 PLS 模型的 RMSECV 和 RMSEP,改善回归斜率,提高回归模型稳定性和预测精度。

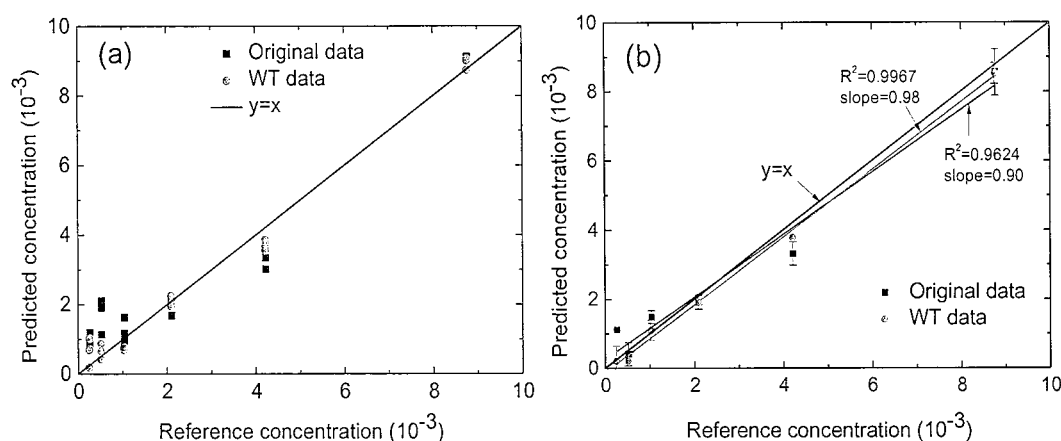


图 5.11 (a) PLS 建模结果; (b) PLS 预测结果

Figure 5.11 Modeling concentration ratio of O and F based on PLS; (b) Predicted concentration ratio of O and F based on PLS

5.3 利用 LIBS 技术定量分析 Ar 和 N₂ 中的氧含量

利用增材制造 (Additive manufacturing, AM) 技术所造零件通常具有组织致密、成分均匀、晶粒细小、综合力学性能优异等优点,随着 AM 技术的日益成熟,被广泛应用于航空航天、船舶等领域^[231]。然而,当制造环境中存在氧时,氧由于其活跃的化学性质会与发生反应形成氧化物,从而破坏元件性能,因此,通常采用 Ar 或 N₂ 作为保护气来防止氧对熔融材料的氧化^[232]。然而,由于气体纯度的限制,保护气中往往会存在一定的氧含量,另外,在高温下材料中的氧会释放到制造环境中,因此,制造环境中总会不可避免地存在一定氧含量,并且不同区域的氧含量可能存在一定差异。由于增材制造区域温度很高,即使在氧含量

很低时,痕量含氧物质也很容易与金属反应生成氧化物^[218],从而破坏金属结构连续性,降低材料力学、抗疲劳性能,严重时会造成无法挽回的损失。因此,实时监测增材制造过程中保护气中的氧含量,特别是熔池区域的氧含量具有重要的现实意义^[233]。

现阶段,工业制造中氧含量的在线检测手段主要有电化学传感^[72,73]、氧化锆法、磁氧法和激光光谱法(包括 FTIR^[62-64]、CRDS^[65-67]、TDLAS^[68,69]等)。然而,由于增材制造成型舱内多个运动轴会产生振动,并且在激光烧结过程中会辐射波段很宽的杂散光,容易对磁氧法和激光光谱法的测量结果造成干扰;此外,氧化锆法需要引入额外的热源,而成型舱需要精确控温,因此,增材制造中用于氧含量的检测手段主要为电化学传感^[234]。Couroua 等^[72]利用电化学传感器结合两个样品池(其中一个作为参考样品池)的方法测量了氧含量为 $10^{-6}\text{wt}\%$ ~ $10^{-5}\text{wt}\%$ 时的铅铋合金特性及其他杂质元素含量;Baltes 等^[73]利用电化学传感技术实现了气体中 30ppm 的氧气含量检测限。

然而,制造区域的局部高温及原材料熔融时氧释放等因素,会使激光熔融区域与保护环境中的氧含量可能存在差别,而电化学传感器通常安装在成型舱壁,无法对熔融区域附近氧含量进行直接监测。而 LIBS 技术由于其无需采样和可远程实时监测等优势,能够实现对保护气、制造材料及成型元件中的氧含量的快速、实时、在线监测。为此,本文提出利用 LIBS 技术来对 Ar 和 N₂ 中的痕量氧含量进行定量分析,有望用于 AM 熔融区域附近氧含量的直接监测。

为了研究 LIBS 技术应用于 AM 环境气中 O 含量检测的可行性,利用第三章所述方法制备了 8 组不同氧含量的 O₂/Ar 和 O₂/N₂ 混合气体(氧含量为 98ppm-1.27%),实验中所用 Ar、N₂、O₂ 均由成都侨源气体有限公司提供,气体组分参数如附录 1 所示。光谱测量过程中,每个浓度混合气体测量 5 次光谱,每次测量结果为 25 个光谱平均的结果,每个浓度所测光谱中 O 谱线强度的相对标准偏差(Relative Standard Deviation, RSD)小于 7%。

激光诱导击穿光谱测量 Ar 和 N₂ 中氧含量的实验方案如图 3.1 所示,各项仪器参数见第三章所述,实验中采用 50mm 聚焦透镜将激光束聚焦到腔内激发 O₂/Ar 或 O₂/N₂ 混合气体产生等离子体,腔内气压为 1atm,窗口材料为石英。采用 HORIBA JY iHR320 光谱仪采集等离子体发射光谱,收集立体角 0.01sr,光栅

刻线为 1200 lines/mm, 光栅色散值为 2.31nm/mm, 通过优化 OI 777.3nm 谱线在不同延迟下的信噪比, 最终确定 ICCD 最佳延迟时间 $t_d=1.0\mu\text{s}$ 、积分时间 $t_w=5\mu\text{s}$, 光谱采集过程中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设置为 $50\mu\text{m}$, 利用中心波长为 632.8nm、半高全宽为 0.29pm 的 He-Ne 单纵模激光器来标定仪器展宽, 结果表明仪器展宽为洛伦兹线型, 且半高全宽为 0.127nm。

激光诱导 O_2/Ar 、 O_2/N_2 击穿光谱如图 5.12 所示, 内插图分别为 OI:777.3nm 谱线局部区域放大图。在 O_2/Ar 混合气体的击穿光谱中, 400~550nm 波段的谱线主要来源于 Ar^+ 原子离子 (ArII), 大于 650nm 波段的谱线则主要来源于 Ar 原子 (ArI)。在 O_2/N_2 混合气体的击穿光谱中, 740~750nm 波段能观测到强烈的 N 原子 (NI) 谱线, 380~550nm 波段能观测到 N 原子 (NI) 谱线、 N^+ 原子离子 (NII) 谱线、 N_2 分子谱带和 N_2^+ 分子离子谱带。在 O_2/Ar 和 O_2/N_2 混合气体的击穿光谱中均能观测到 777.3nm O 原子 (OI) 谱线, 并且 Ar 和 N 原子谱线对其干扰较小, 由于 O 含量很低, 并且由于相邻电离态的粒子服从 Saha 分布 (见式 (5.1)), 因此, 相对于 O 原子, O^+ 离子的数量会少很多, 并未观测到 O^+ 离子 (OII) 对应的谱线。

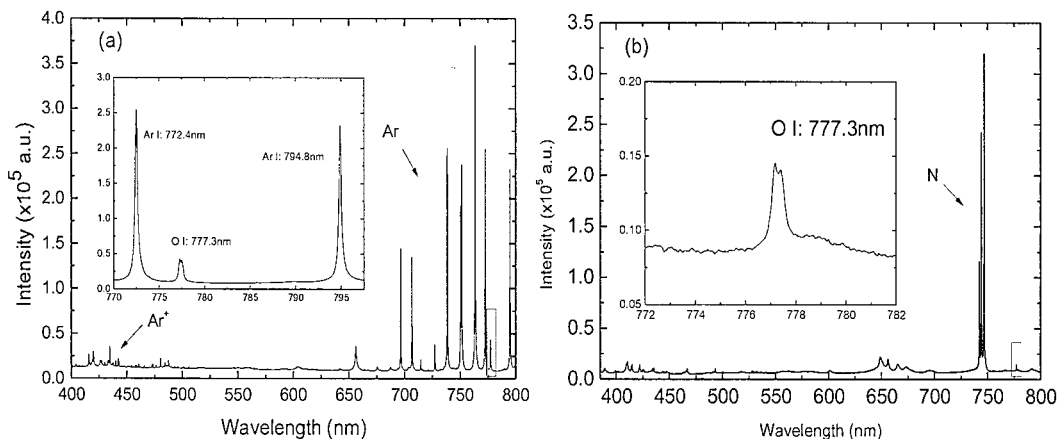


图 5.12 激光诱导 (a) O_2/Ar 、(b) O_2/N_2 击穿光谱

Figure 5.12 Laser induced-breakdown spectroscopy of (a) O_2/Ar and (b) O_2/N_2 mixture

由式 (2.54) 可知, 谱线强度与对应粒子浓度成正比, 由于 O 含量较低, OI 777.3nm 谱线强度很弱, 信噪比较低, 因此在采集光谱过程中适当增大了 ICCD 的增益以增强 OI 777.3nm 谱线强度和信噪比。然而, 由于 Ar (或 N) 含量很高, 较高的 ICCD 增益将导致 ArI 772.4nm 或 NI 742.364、744.229、746.831nm

谱线强度达到饱和；另一方面，由于 NI 742.364、744.229、746.831nm 谱线与 OI 777.3nm 谱线的距离超出了扫描式光谱仪单次扫描最大波长范围，因此，在实验中只选取了 OI 777.3nm 谱线附近区域的光谱进行测量，以降低不同激光脉冲激发的等离子体状态差异及其光谱强度波动；并且考虑到 O 含量很低，连续背景辐射强度主要由基体元素决定，因此选择利用 OI 777.3nm 谱线附近的连续背景强度来实测光谱进行归一化。利用第三章所述的静态小波降噪方法并进行归一化处理后不同 O 含量下的击穿光谱如图 5.13 所示，纵坐标为实测光谱与连续背景的相对强度。在 O₂/Ar 击穿光谱中，由于 ArI 772.4nm 谱线的干扰，OI 777.3nm 左侧区域并未完全重合，光谱强度存在一定波动，而在 O₂/N₂ 击穿光谱中，由于 OI 777.3nm 附近无干扰谱线，背景区域完全重合；由于气体中存在一定浓度的 O₂、H₂O 等含氧物质 (~10ppm)，在高纯 Ar (≥99.999%) 中仍能观测到 OI 777.3nm 谱线，而在高纯 N₂ (≥99.999%) 光谱中，OI 777.3nm 谱线强度非常微弱，可见 OI 777.3nm 谱线在 Ar 中的灵敏度要高于 N₂ 中的灵敏度。

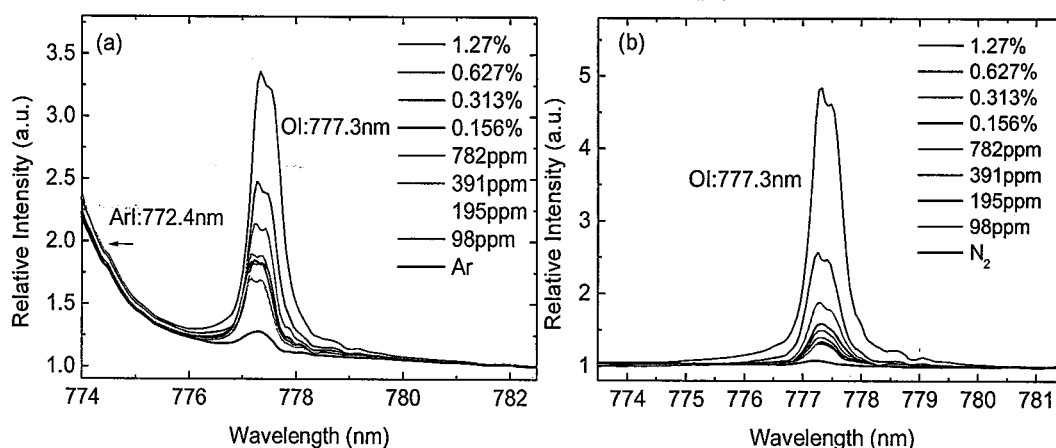


图 5.13 不同氧含量下的 LIBS 光谱; (a) O₂/Ar; (b) O₂/N₂

Figure 5.13 Spectra of mixtures with different oxygen content; (a) O₂/Ar; (b) O₂/N₂; figures inset are local region at OI 777.3nm line

5.3.1 基于连续背景辐射的内标法

由式 (2.54)、(5.2) 可知，元素特征谱线强度与元素浓度成正比关系，通常采用特征谱线强度与元素浓度的关系来建立定标曲线。然而，如 5.2.1 节中的分析，当等离子体中存在基体效应或实验条件的波动引起等离子体状态发生改变时，将导致利用待测元素特征谱线强度随之发生波动，进而导致由此建立的定标曲线

线性度下降。为了克服基体效应同时降低实验条件波动带来的影响,通常采用内标法。然而,对于 O₂/Ar 等离子体,当 ICCD 增益较大时 ArI 772.4nm 或 NI 742.364、744.229、746.831nm 谱线强度已达到饱和,若降低 ICCD 增益,则由于 O 含量较低,会导致 OI 777.3nm 谱线强度受噪声干扰较大,进而影响定标曲线的准确度和精度;另一方面,由于 NI 742.364、744.229、746.831nm 谱线与 OI 777.3nm 谱线的距离超出了扫描式光谱仪单次扫描最大波长范围,若采用 NI 742.364、744.229、746.831nm 谱线作为内标元素会增加不同激光脉冲激发的等离子体状态差异及其光谱强度波动,因此,本文利用连续背景辐射强度对 OI 777.3nm 谱线强度作标定,并以此建立定标曲线。

由式 (2.54) 得 OI 777.3nm 谱线强度为

$$I_{ul}^O = F n_O \frac{A_{ul} g_u \exp(-E_u / kT_{exc})}{Q_O(T_{exc})} \quad \dots (5.13)$$

由于连续背景辐射主要与基体元素浓度决定,根据式 (2.20) 有

$$\varepsilon_c = \left(\frac{16\pi e^6}{3c^2 (6\pi m_e^3 k)^{1/2}} \right) \frac{n_e n_i}{\lambda T_e^{1/2}} \left[\xi \left(1 - \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k T_e}\right) \right) + G \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k T_e}\right) \right] \dots (5.14)$$

式中, n_i 为离子浓度,由于 O 含量很少, O 元素电离产生得离子数可以忽略,因此 n_i 主要来自基体元素。在 LTE 状态下有 $T_{exc} = T_e$, 结合式 (2.52) 描述的 Saha 分布,并且考虑到背景强度与发射系数的关系 $I_c = \varepsilon_c \cdot \Delta\lambda$, 则 OI 777.3nm 谱线与连续背景辐射的相对强度为

$$R(\lambda) = \frac{I_{ul}}{I_c} = 2 \times 10^{-5} \frac{A_{ul} g_u Q_a^{(M)}}{Q_a^{(O)} \cdot Q_i^{(M)}} \frac{1}{T_e} \frac{\exp\left(-\frac{E_u^{(O)} - E_{IP}^{(M)} + \Delta E_{IP}^{(M)}}{kT_e}\right)}{\xi \left(1 - \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k T_e}\right) \right) + G \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k T_e}\right)} \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \frac{(1 - \alpha^{(O)}) n^{(O)}}{(1 - \alpha^{(M)}) n^{(M)}} \dots (5.15)$$

式中, A_{ul} 、 g_u 分别为 OI 777.3nm 谱线对应的跃迁几率和上能级简并度,下标 a 和 i 分别代表原子和离子,上标 O 和 M 分别代表 O 元素和基体元素 (Ar 或 N), α 为电离度且 $\alpha = n_s^II / n_s^I$ 。上式推导过程中只考虑了原子和一次电离离子 (即 $n_s = n_s^I + n_s^{II}$)。因此, OI 777.3nm 谱线与背景辐射的相对强度与 O 元素和基体元素 (Ar 或 N) 相对浓度成线性关系,即

$$R = \frac{I_{ul}}{I_c} = f(T_e, \lambda, \Delta\lambda) \frac{n^{(O)}}{n^{(M)}} \quad \dots (5.16)$$

此外, 利用原子谱线与背景辐射强度之比建立的标定曲线在一定程度上能够降低由于实验条件 (如系统响应等因素) 波动带来的影响。

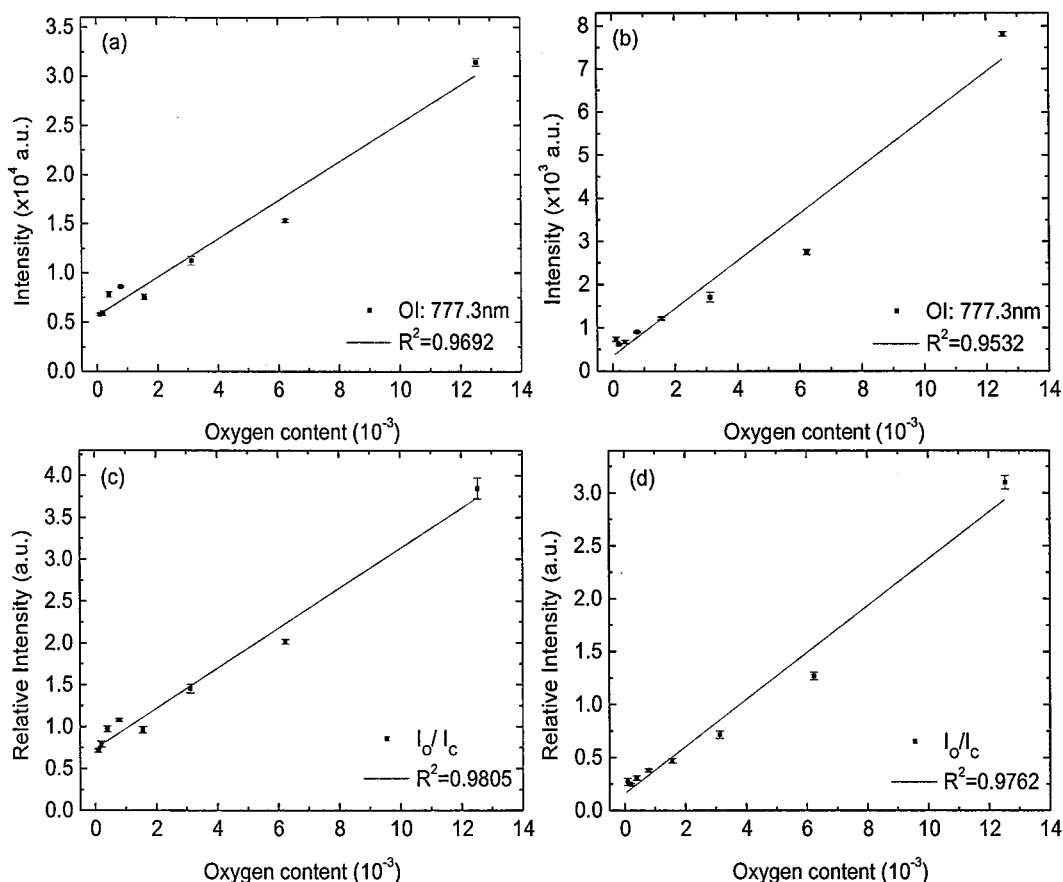


图 5.14 利用 OI 777.3nm 谱线强度 ((a) O_2/Ar , (b) O_2/N_2) 和谱线与连续背景相对强度 ((c) O_2/Ar , (d) O_2/N_2) 建立的定标曲线

Figure 5.14 Calibration curves obtained from OI: 777.3nm line intensity ((a) O_2/Ar , (b) O_2/N_2) and from ratio of line strength to continuum emission ((c) O_2/Ar , (d) O_2/N_2)

利用 OI 777.3nm 谱线强度与 O 元素浓度建立的定标曲线如图 5.14a 和 5.14b 所示, 图中竖线为 5 次测量结果的标准差, 拟合优度 R^2 分别为 0.9698、0.9532, 由图可看出, 当 O 含量较低时, OI: 777.3nm 谱线强度波动很大并且随 O 浓度的线性趋势不明显。利用 OI 777.3nm 谱线与连续背景辐射相对强度建立的定标曲线如图 5.14c 和 5.14d 所示, 拟合优度 R^2 分别为 0.9812、0.9762, 由图可看出, OI 777.3nm 谱线与连续背景辐射相对强度在 O 含量较低时仍具有较好的线性趋

势并且波动有所降低。可见, 利用 OI 777.3nm 谱线与连续背景辐射相对强度建立的标定曲线具有更好的线性关系, 说明基于连续背景辐射的定标方法能够在一定程度上补偿和校正实验条件波动带来的影响。然而, 由于实验中所使用的 Ar 和 N₂ 中不可避免地存在一定量的含氧物质, 以及实验装置和配气系统可能存在的漏气或渗透等因素, 利用 OI 777.3nm 谱线与连续背景辐射相对强度建立的标定曲线截距并不为零, 并且 OI 777.3nm 谱线与连续背景辐射相对强度在 O 浓度较低存在呈现较大波动。

利用 OI: 777.3nm 谱线与连续背景辐射相对强度建立的定标曲线, 根据检测限公式 (5.8) 可计算得 Ar 和 N₂ 中 O 含量的检测限分别为 26ppm 和 41ppm。可见, LIBS 技术能够满足一般的增材制造需求 (通常要求制造环境中氧含量低于 0.5%^[235-237]), 并且 Ar 中 O 含量的检测限低于 N₂ 中的检测限。此外, 由图 5.13a 可知, 在高纯 Ar 气体中 (氧含量 $\leq 10\text{ppm}$, 小于计算所得检测限) 可清晰地看到 O 的特征谱线 OI 777.3nm, 其可能的因素有^[233]: (1) 由于空白背景噪声难以准确计算, 使得背景噪声计算值偏大; (2) 在氧含量较低时, 实验条件的偏差或等离子体状态波动对 OI 777.3nm 谱线强度影响较大, 使得利用上述方法所建立的定标曲线斜率存在一定偏差, 进而导致根据式 (5.8) 计算的检测限偏高; (3) 由于腔体内外存在化学势梯度, 因此腔体内外会存在一定渗透作用; 另外, 配气系统内部吸附的含氧物质的释放以及可能存在的漏气等因素导致腔内气体的含量略微高于 10ppm, 从而导致在高纯 Ar 中也能观测到 OI 777.3nm 谱线。

5.3.2 Ar 和 N₂ 中氧含量检测限分析

对于实验中所用的 1064nm 波长的纳秒激光脉冲而言, 电子通过韧致吸收从激光场中获得能量, 而重粒子则通过与电子碰撞来获得能量, 由第二章的分析讨论可知, 温度和电子数密度是表征等离子体状态最重要的两个参数, 直接影响着等离子体形成、演化中的动力学过程以及等离子体中的能量传输效率^[7]。根据第二章所述的 Saha-Boltzmann 法, 利用式 (2.57) 可计算 O₂/Ar 等离子体电子温度为 $1.7 \times 10^4 \text{K}$, 计算结果如图 5.15 所示, 图中纵坐标 y 表示式 (2.57) 中等号左边项; 由于 O₂/N₂ 等离子体光谱中 NII 谱线很弱, 因此采用 Boltzmann 法即式 (2.55) 可计算得 O₂/N₂ 等离子体电子温度为 $1.1 \times 10^4 \text{K}$, 其结果如图 5.16 所示。根据第二章所述的求解电子数密度的方法, 利用 ArI:794.8nm 和 NI:746.8nm 原子谱线

Stark 的展宽, 由于离子的展宽作用与电子相比往往可以忽略, 因此根据式(2.63)可计算得 O_2/Ar 和 O_2/N_2 等离子体电子数密度分别为 1.55×10^{17} 和 $1.47 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 。

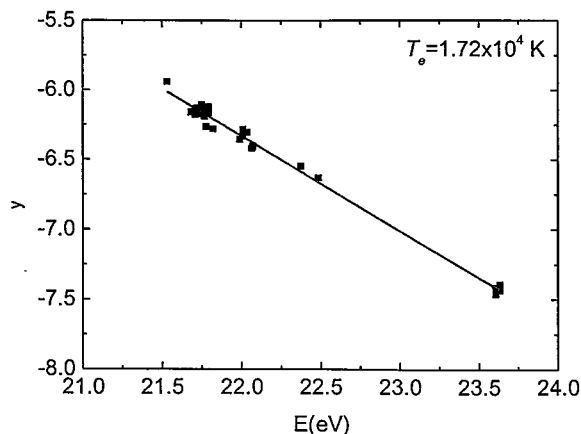


图 5.15 利用 Saha-Boltzmann 法计算的 O_2/Ar 等离子体温度

Figure 5.15 O_2/Ar plasma temperature calculated by Saha-Boltzmann method

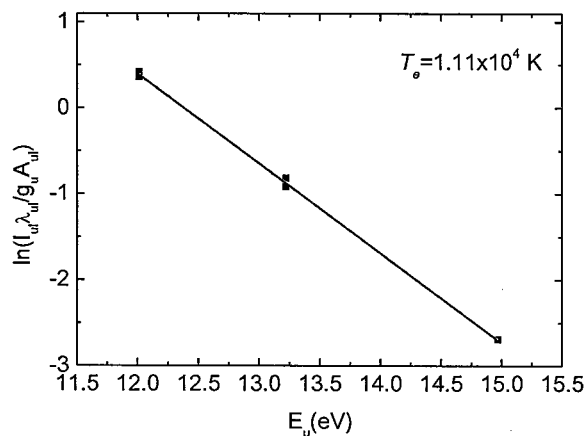


图 5.16 利用 Boltzmann 法计算的 O_2/N_2 等离子体温度

Figure 5.16 O_2/N_2 plasma temperature calculated by Boltzmann method

另一方面, 根据 Harilal 等^[238]的研究结果, 在等离子体形成阶段, Ar 等离子体的级联增长速率比 N_2 等离子体大, 因此 Ar 等离子体的温度和电子数密度比 N_2 等离子体高。其次, 依据 Iida^[239]的研究结果, Ar 的热传导系数比 N_2 小 (分别为 $178.11 \times 10^{-4} \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $261.08 \times 10^{-4} \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), 因此 Ar 等离子体通过热传导冷却的速率比 N_2 等离子体小。此外, 根据 Rumsby 等^[240]的研究结果, 等离子体中电子能量损失的主要机理是弹性碰撞, N_2 等离子体电子能量损失和碰撞

冷却速度都比 Ar 等离子体大。综上所述，在相同实验条件下，N₂ 等离子体的温度要低于 Ar 等离子体（与实验结果一致），并且与 N₂ 等离子体相比，Ar 等离子体温度衰减过程更加缓慢，使得 Ar 等离子体中 OI:777.3nm 谱线强度和信噪比均比 N₂ 等离子体中的高，由于依据式（5.8）的检测限计算结果与信号强度和信噪比密切相关，因此 Ar 中 O 含量检测限低于 N₂ 中的检测限。

5.4 基于 CF-LIBS 技术的 SF₆/Air 定量分析模型

由 5.2 和 5.3 的分析可知，传统定标曲线法、基于参考元素的内标法、基于连续背景辐射的内标法以及 PLS 回归都需要制备标准样品，然而在实际应用中并不总能够获得标准样品；另一方面，除了一些固定组分的痕量元素检测，定标曲线严重依赖于样品组分，即存在强烈的基体效应。为了克服上述问题，Ciucci[119]提出了无标分析方法，其基本思想是在若干合理假设的基础上，直接通过样品击穿光谱中的元素谱线强度与元素浓度的对应关系及光谱本身的内在关系来计算元素浓度，其基本假设为（1）在光谱收集的空间和时间尺度上，等离子体处于 LTE 状态；（2）等离子体处于光学薄状态（optically thin）即等离子体不存在自吸收。

5.4.1 CF-LIBS 基本原理

当等离子体处于 LTE 状态时，由式（2.54）可得元素 s 在 z 电离态下的特征谱线强度与元素浓度的关系为

$$I_{ul}^{s,z} = FC_s^z \frac{A_{ul} g_u \exp(-E_u / kT)}{Q_s^z(T)} \quad \dots (5.17)$$

由于等离子体满足 LTE 状态，因此激发温度 T_{exc} 和电子温度 T_e 统一用 T 来表示。

令 $y = \ln \frac{I_{ul}^{s,z}}{g_u A_{ul}}$ 、 $m = -\frac{1}{kT}$ 、 $q_s^z = \ln \frac{FC_s^z}{Q_s^z(T)}$ ，则可以得到 y 关于 E_u 的线性关系，即

$y = m \cdot E_u + q_s^z$ ，通过 y 关于 E_u 的回归斜率可以得到等离子体温度，根据等离子体温度可以计算出对应元素的配分函数 $Q_s(T)$ ，进而计算出元素 s 在电离态 z 下的 FC_s^z ，利用下式关系即可获得实验常数 F ，

$$\sum_s \sum_z C_s^z = \sum_s \sum_z \frac{Q_s^z e^{q_s^z}}{F} = 1 \quad \dots (5.18)$$

根据 F 的值可确定出 $C_s^z = \frac{Q_s^z e^{q_s^z}}{F}$ ，则元素 s 的浓度为

$$C_s = \sum_z C_s^z \quad \dots (5.19)$$

然而，由于相同元素相邻电离态的粒子服从 Saha 分布即式 (2.52)，高电离态粒子数量非常少，通常只考虑原子和一次电离离子^[125]，即 $C_s = C_s^I + C_s^{II}$ 。

当元素含量较低时，若找不到足够多的谱线来绘制 Boltzmann 平面，则可通过式 (5.17) 直接计算 FC_s^z ^[241]

$$FC_s^z = \frac{I_{ul}^{s,z} Q_s^z(T)}{A_{ul} g_u \exp(-E_u / kT)} \quad \dots (5.20)$$

考虑到 $C_s^{II} / C_s^I = n_s^{II} / n_s^I$ ，则

$$C_s = (1 + R_s) C_s^I \quad \dots (5.21)$$

其中， $R_s = n_s^{II} / n_s^I$ 可利用式 (5.1) 计算得到。

5.4.2 利用 CF-LIBS 技术定量分析 SF₆/Air 混合气体

利用第三章所述的方法配制了 5%SF₆+95%Air 混合气体，其中，SF₆ 气体由成都科美特特种气体有限公司提供，其组分参数如附录 1 所示，Air 为零级空气，由成都侨源气体有限公司提供，其组分为 21%O₂，79%N₂，H₂O≤5ppm，CO₂≤2ppm，总碳≤2ppm。

SF₆/Air 混合气体激光诱导击穿光谱实验方案如图 3.1 所示，各项仪器参数见第三章所述，实验中采用 50mm 聚焦透镜将激光束聚焦到腔内激发 SF₆/Air 混合气体产生等离子体，腔内气压为 1atm，窗口材料为 CaF₂。采用 HORIBA JY iHR320 光谱仪采集等离子体发射光谱，光谱仪入口狭缝宽度设置为 50μm，光栅刻线为 1200 lines/mm，光栅色散值为 2.31nm/mm，通过优化不同延迟下的信噪比，最终确定 ICCD 最佳延迟时间和积分时间分别为 $t_d=2.0\mu s$ 和 $t_w=5\mu s$ ，为了降低噪声干扰以及信号波动，光谱采集过程中采用多次平均方法。仪器展宽通过中心波长为 632.8nm、FWHM=0.29pm 的 He-Ne 单纵模激光器来标定，结果表明仪器展宽为

洛伦兹线型, FWHM=0.127nm。

实测 SF₆/Air 混合气体等离子体光谱如图 5.17 所示, N 原子 (NI) 谱线和氧原子 (OI) 谱线主要分布在大于 740nm 的波段, F 原子 (FI) 谱线则集中在 600~740 波段, 小于 500nm 的波段以 S 原子离子 (SII) 谱线为主, 同时伴有若干 S 原子 (SI) 和 NI 谱线。此外, 由于实验条件的限制, 混合气体中总是不可避免地含有部分 H₂O, 因此在 656.27nm 附近出现了微弱的 H_α 原子谱线。相对于 S 原子 (电离能为 10.36eV), N、O、F 的电离能较高分别为 14.53、13.62、17.42eV, 因此并未观测到明显的 NII、OII、FII 谱线。

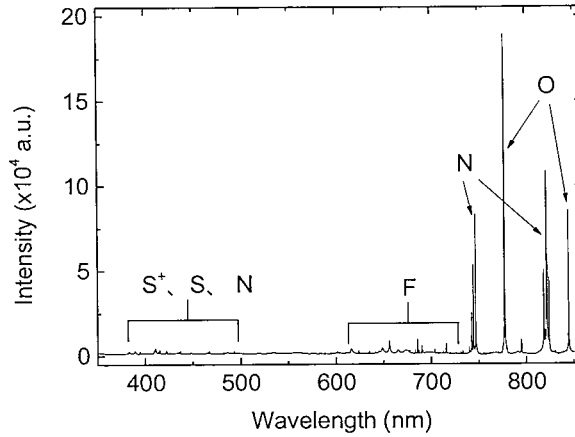


图 5.17 激光诱导 SF₆/Air 混合气体等离子体光谱

Figure 5.17 Laser-induced SF₆/air plasma spectrum

由图 5.17 可看出, S 和 F 元素谱线较弱, 缺乏足够的谱线来绘制 Boltzmann 平面, O 元素虽然能观测到若干条强烈的谱线, 但其能级跨度低, 因此本文将采用式 (5.20) 和 (5.21) 描述的方法来建立 SF₆/Air 混合气体的 CF-LIBS 定量分析模型, 其主要步骤如下:

(1) 利用 NI 谱线计算等离子体温度, 为了降低自吸收或谱线强度接近饱和带来的影响, 剔除了若干条强度非常大的谱线, 参与计算的谱线参数如表 5.1 所示;

(2) 利用 H_α 656.27nm 谱线线宽, 依据下式利用迭代方法计算等离子体电子数密度

$$n_e = 8.02 \times 10^{12} \left(\frac{\Delta \lambda_{1/2}^{Stark}}{\alpha_{1/2}} \right) [cm^{-3}] \quad \dots (5.22)$$

式中, $\alpha_{1/2}$ 的值依赖于电子数密度和温度即 $\alpha_{1/2} = \alpha_{1/2}(n_e, T_e)$, 不同等离子体温度 T_e 和电子数密度 n_e 下的 $\alpha_{1/2}$ 值见附录 4, 其数据来源于 Griem 的^[173]计算结果。

表 5.1 参与温度计算的 NI 谱线参数

Table 5.1 NI spectral lines for temperature calculation

λ (nm)	A_{ul} (10^7 s^{-1})	E_u (cm^{-1})	E_l (cm^{-1})	g_u
818.487	0.821	95532.15	83317.83	6
818.802	1.25	95493.69	83284.07	4
820.036	0.468	95475.31	83284.07	2
821.072	0.523	95493.69	83317.83	4
742.364	0.564	96750.84	83284.07	4
491.49	0.0808	106477.8	86137.35	2
493.51	0.176	106477.8	86220.51	2
439.24	0.176	120566	97805.84	2
824.239	1.31	95493.69	83364.62	4
744.229	1.24	96750.84	83317.83	4

(3) 依据式(5.1)计算 N、O、F 元素原子数和一次电离离子数之比 $R_s = n_s^{\text{II}} / n_s^{\text{I}}$;

(4) 依据式 (5.20) 计算 NI、OI、FI、SI、SII 对应的 FC_s^+ 因子, 参与计算的谱线及参数如表 5.2 所示;

表 5.2 CF-LIBS 参与计算的谱线

Table 5.2 Spectral lines for CF-LIBS

元素	λ (nm)	A_{ul} (10^7 s^{-1})	E_u (cm^{-1})	E_l (cm^{-1})	g_u
NI	744.2298	1.19	96750.84	83317.830	4
OI	777.194	3.69	86631.45	73768.2	7
FI	703.747	3.80	118936.8	104731.05	4
SI	469.13	0.0837	73916	52623.64	7
SII	545.3828	7.75	128599.16	110268.6	8

(5) 依据式 (5.21) 计算 N、O、F 元素的 FC 因子, S 元素的 FC 因子为

SI、SII 的 FC 因子之和即 $FC_s = FC_s^I + FC_s^{II}$ ，并利用 $\sum_s C_s = \frac{1}{F} \sum_s FC_s = 1$ ($s=N, O, F, S$) 计算出实验常数 F ，进而计算出 N、O、F、S 的浓度 $C_s = \frac{FC_s}{F}$ 。

利用上述方法计算得 SF_6/Air 混合气体等离子体的温度为 11996 K，电子数密度为 $1.02 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ，由此计算得 N、O、F、S 元素含量与真实值如表 5.3 所示。真值不确定度受到流量计精度以及气密性的影响，由于气密性的影响无法定量，因此通过流量计精度来估计不确定度下限，估计值为 1.02%，实测值的不确定度则通过多次测量的均方根给出。结果显示，N 和 S 元素计算值与真实值很接近，而 O 和 F 则相差较大，原因是计算过程中只选择了一条特征谱线，计算误差较大。

表 5.3 N、O、F、S 元素含量及 CF-LIBS 计算结果

Table 5.3 Content of N, O, F and S elements and corresponding CF-LIBS calculation results

元素	N	O	F	S
真实值 (%)	68.09±0.69	17.02±0.17	12.77±0.13	2.13±0.02
计算值 (%)	67.98±1.50	13.62±1.08	16.38±2.15	2.03±0.44

5.4.3 CF-LIBS 不确定度分析

为了分析 CF-LIBS 计算精度的影响因素，对式 (5.20) 进行微分有

$$\left| \frac{\Delta(FC)}{FC} \right| = \left| \frac{\Delta I}{I} \right| + \left| \frac{\Delta Q}{Q} \right| + \left| \frac{\Delta A}{A} \right| + \left| \frac{E_u}{kT} \right| \left| \frac{\Delta T}{T} \right| \quad \dots (5.23)$$

为了简化表达式，式中忽略了元素标识 s 和电离态标识 z 。可见，CF-LIBS 计算结果的不确定度来源于谱线强度 I 、配分函数 Q 、辐射系数 A 和等离子体温度 T 的计算偏差。其中，影响谱线强度 I 计算偏差的因素有噪声的干扰、等离子体状态波动、仪器响应标定误差；配分函数 Q 的计算偏差则来源于等离子体温度 T 的计算偏差和配分函数的计算只考虑部分能级引起的误差；等离子体温度 T 计算偏差则与参与计算的特征谱线强度不确定度和辐射系数 A 的不确定度有关。

谱线强度 I 、配分函数 Q 、辐射系数 A 和等离子体温度 T 计算误差对 CF-LIBS 计算结果的影响如图 5.18 所示。由图可知，RMSE 随 N 谱线强度、配分函数、特征谱线辐射系数偏差的增大而快速增大，RMSE 极小值点位于偏差为 0 附近区域，说明在 CF-LIBS 计算结果中，基体元素的误差很小；而对于 F 和 O 元素，

RMSE 随谱线强度、配分函数、特征谱线辐射系数偏差的增大而快速增大, 并且 RMSE 极小值点偏离偏差为 0 的位置, 说明 F 和 O 元素的计算结果存在较大偏差; 对于含量最小的 S 元素, 其谱线强度、配分函数、特征谱线辐射系数的偏差对计算结果的影响很小。通过比较不同因素对 CF-LIBS 结果的影响可知, 温度对 CF-LIBS 计算结果的影响远大于其他因素, CF-LIBS 计算结果的均方根误差 RMSE 随着温度的偏离急剧增大, 这是由于谱线强度严重依赖于温度, 当温度发生改变时谱线强度会以指数形式变化, 进而导致 CF-LIBS 计算结果发生严重偏离, 因此, 改善 CF-LIBS 计算精度的方式之一是提升温度计算精度。

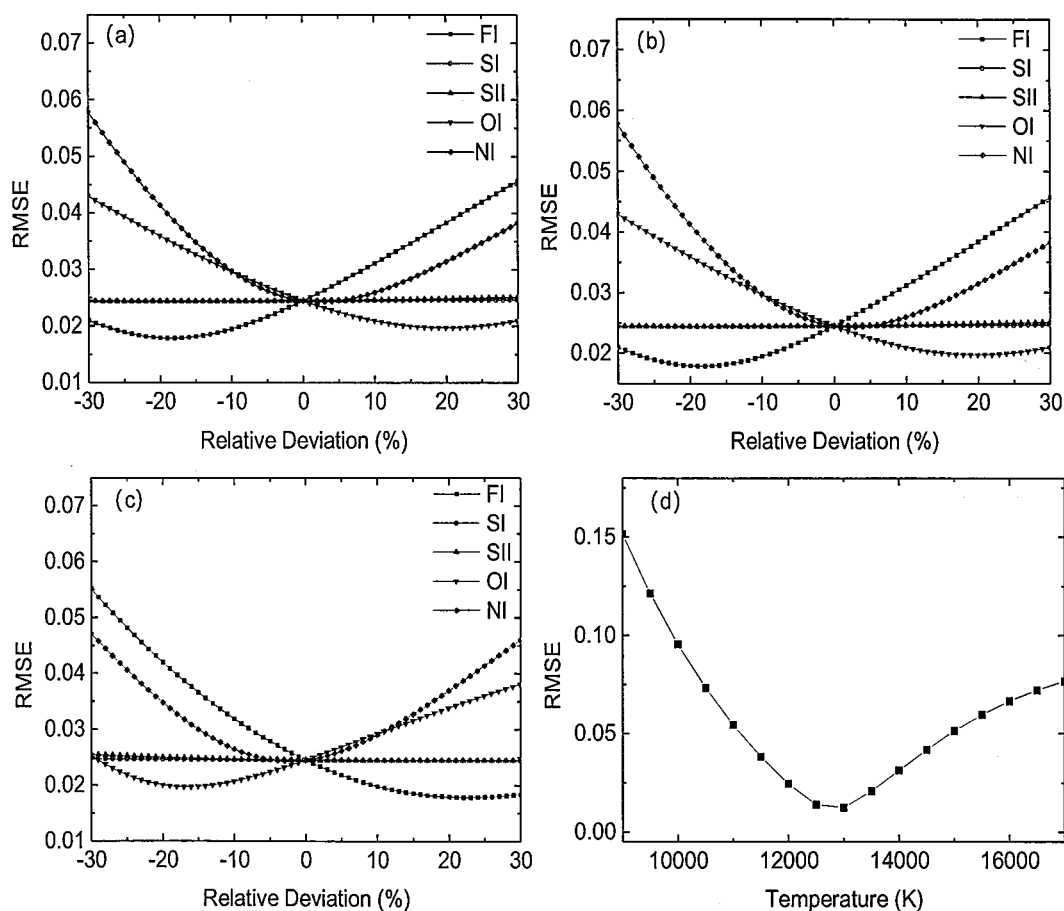


图 5.18 (a) 特征谱线强度、(b) 配分函数、(c) 特征谱线辐射系数、(d) 温度不确定度对 CF-LIBS 计算结果的影响

Figure 5.18 The influence of (a) spectral line intensity, (b) partition function, (c) transition probability and (d) temperature uncertainty on the results of CF-LIBS calculation

5.5 本章小结

本章为 LIBS 技术在气体组分定量分析的应用实例。首先，利用内标法建立了 SF₆ 中 O 含量检测的定标曲线，获得了 38ppm 的检测限，并分析了延迟时间对检测限的影响情况；为了克服内标法容易受到其他谱线、背景信号和噪声干扰的特点，建立了 SF₆ 中 O 含量检测的 PLS 模型，提高了定量分析精度。其次，针对无法找到合适内标曲线的情况，利用连续背景辐射来对分析谱线进行标定，得到了 Ar 和 N₂ 中 O 含量检测的定标曲线，获得了 26ppm (Ar) 和 41ppm (N₂) 的检测限；针对 Ar 和 N₂ 中 O 含量检测限差异，从等离子体形成和衰退的物理过程对其进行了解释。最后，建立了基于 CF-LIBS 技术的 SF₆/Air 元素组分的定量分析模型，并对 CF-LIBS 计算结果进行了不确定度分析。

第6章 总结与展望

6.1 论文主要工作

本文立足于激光诱导击穿光谱技术在气体检测中的应用,对光谱数据处理方法、激光诱导气体等离子体特性以及基于 LIBS 技术的气体定量分析进行了广泛深入的研究,主要工作内容包括:

1. 基于多分辨分析和小波分析理论,改进了基于迭代离散小波变换的光谱信号背景扣除方法。将数学形态学方法引入到 LIBS 光谱数据处理应用中,并且与离散小波变换相结合,提升利用数学形态学方法扣除 LIBS 光谱信号背景的运算效率。对 LIBS 光谱采集过程进行深入分析,并结合白噪声测试方法,发现 LIBS 光谱信号中除加性高斯白噪声外还存在与信号强度有关的噪声,通过静态小波分析结合滑动窗口的方法,对 LIBS 光谱中的噪声进行有效抑制。

2. 建立了基于 Voigt 线型的 LIBS 信号数学模型,提出一种基于连续小波变换的光谱信号自动拟合算法,通过对光谱信号进行基于 mexh 小波的连续小波变换获得其二阶导数光谱,利用二阶导数光谱局部极小值位置来确定特征谱线位置,利用二阶导数光谱局部极大值和极小值的关系来避免因小波系数在信号两端急剧变化引起的虚假峰对谱线识别的干扰,并利用二阶导数光谱局部极小值来估计特征谱线线宽,并通过引入阈值系数的方法来实现对不同强度、不同信噪比的 LIBS 光谱特征谱线的自适应识别。

3. 从激光与气体相互作用机制出发,计算了不同作用机制下的 N_2 和 SF_6 气体击穿阈值,并从实验上进行对照分析,并研究影响气体击穿阈值的因素。基于时间分辨光谱技术,利用拟合光谱的方法研究 N_2 等离子体温度时间演化规律,并分析其演化机理;利用 Stark 展宽方法结合单纯形算法,获得了不同延迟下的电子数密度,并分析其演化机理。利用时间分辨光谱技术结合 Boltzmann 方法计算了不同延迟下的 SF_6 等离子体温度,通过联立电离方程、解离方程、Dalton 分压定律、电中性原理和化学计量守恒,在考虑 25 种粒子的情况下计算了 SF_6 等离子体组分,并于实验结果进行分析对比。通过采集不同 N_2/SF_6 比例混合气体的击穿光谱,研究不同混合比例时的等离子体温度和电子数密度,并进行分析。

4. 利用 CaF_2 作为窗口材料, 解决了 SF_6 不断腐蚀窗口材料引起的激发能量衰减问题, 避免了激发条件改变引起的等离子体状态的变化, 消除了 SF_6 等离子体与窗口材料反应引入的污染影响测量结果的问题, 在此基础上建立了 SF_6 中 O 含量检测的定标曲线, 获得了 38ppm 的检测限, 为了提升定量分析结果的稳定性, 建立了 SF_6 中 O 含量检测的 PLS 模型。利用连续背景辐射对特征谱线作标定, 克服了由于扫描式光栅光谱仪扫描范围限制带来的参考谱线选取问题, 并在此基础上建立了 Ar 和 N_2 中 O 含量检测的定量分析模型, 获得了 26ppm (Ar) 和 41ppm (N_2) 的检测限, 并从等离子体形成和衰退的物理过程解释造成 Ar 和 N_2 中 O 含量检测限差异的原因。建立了基于 CF-LIBS 技术的 SF_6/Air 元素组分的定量分析模型, 并对 CF-LIBS 计算结果进行不确定度分析。

6.2 本论文创新点

1. 利用时间分辨光谱技术研究激光诱导 N_2 等离子体的时间演化规律, 并通过分析 N_2 等离子体衰减过程中的碰撞和辐射过程, 解释 N_2 等离子体温度按指数衰减的物理机制, 利用 Stark 方法结合单纯形算法此获得 N_2 等离子体中电子数密度, 并分析演化机理。

2. 解决了 SF_6 腐蚀窗口材料引起的等离子体状态波动和引入的污染影响分析结果的问题, 建立基于 LIBS 技术的 SF_6 气体中 O 含量检测定量分析方法, 并基于 PLS 回归方法建立的更稳定的定量分析模型。利用连续背景辐射对特征谱线作标定, 建立 Ar 和 N_2 中 O 含量检测的定量分析方法, 有望用于增材制造环境中的 O 含量监测; 通过分析等离子体形成和演化中的物理过程, 解释造成 Ar 和 N_2 中 O 含量检测限差异的原因。

3. 提出基于连续小波变换的 LIBS 光谱特征谱线自动拟合算法, 实现对不同强度、不同信噪比的 LIBS 信号的自适应提取。提出一种基于离散小波变换和数学形态学的 LIBS 光谱背景信号扣除方法, 提升了其运算效率。改进了基于迭代离散小波变换的背景扣除方法和基于静态小波变换的 LIBS 信号降噪方法。

4. 通过测量气体的击穿概率曲线, 并通过理论与实验对照, 确定了气体击穿过程中涉及的物理机制。从理论和实验两方面, 研究了 SF_6 等离子体特性及组分, 从实验上研究了 N_2 含量对 N_2/SF_6 等离子体的影响。

6.3 存在的问题及对后续工作的建议

通过在实验和理论上对课题的多年探索,对激光诱导气体等离子体中的物理过程、光谱信号的处理方法以及 LIBS 技术的定量分析方法有了比较系统的了解,提出了多种 LIBS 信号处理算法以及 LIBS 技术定量分析方法。但有些工作还不够完善,还存在许多问题:

1. 缺乏对复杂等离子体系的实验测量手段,虽然能在理论上计算等离子体中的组分浓度,但由于计算过程中采用了很多近似,并且由于计算所用参数存在一定的误差,因此计算结果与实际情况存在较大差距;从实验上来讲,目前的检测手段只能实现对单原子粒子和部分双原子粒子的测量以及对电子数密度的粗略估计,对多原子粒子还无法实现实验测量。

2. 虽然实验中所用气体均为高纯度气体,但由于实验条件的限制,在实验过程中引入的干扰因素往往很多,所配混合气体的精度较低,在痕量检测方面还存在很大误差,检测限偏高。

3. 本文提出的 LIBS 光谱信号处理方法,有较多参数需要手动调节,并未能完全实现自适应处理;另外,由于 LIBS 技术涉及的谱线很多,目前能在很大程度上提高谱线处理效率,但仍需要人为的剔除干扰谱线,还无法实现自动化处理。

针对上述存在的问题,对后续工作提出如下建议:

1. 进一步加强理论研究,提升理论计算精度,同时开发更合适的实验手段,并对等离子体进行时间和空间分辨研究。

2. 改善气密性,提升所配气体精度。

3. 加强算法方面的研究,提升算法的自适应性,将多个分析模块相结合,降低光谱信号处理对人为干预的依赖程度。

附录 1 实验中所用气体参数

实验中所用气体组分

	Ar	N ₂	O ₂	SF ₆
Ar	99.999%		2.0ppm	
N ₂	4.0ppm	99.999%	5.0ppm	
O ₂	1.5ppm	3.0ppm	99.999%	
SF ₆				99.995%
H ₂	0.5ppm	1.0ppm	0.5ppm	
H ₂ O	3.0ppm	3.0ppm	2.0ppm	2.0ppm
CO+CO ₂ +CH ₄	1.0ppm	3.0ppm	0.5ppm	
CF ₄				0.001%
HF				0.1ppm
Air				0.003%

注：表中高纯气体主要成分为最低值，杂质成分为最高值

实验中所用气体转换因子

气体	密度	热容	转换因子
Air	1.293	0.241	1.00
Ar	1.784	0.125	1.40
N ₂	1.250	0.249	1.00
O ₂	1.429	0.222	0.98
SF ₆	6.626	0.175	0.27

注：1. 气体密度单位为 g/L，数值为 0℃，1atm 状态下测量结果；

2. 气体热容单位为[cal/g.K]，数值为 20℃，1atm 状态下测量结果。

附录 2 Stark 展宽法计算电子数密度涉及的碰撞展宽参数

特征谱线 \ 温度	5000	10000	20000	40000	
N 746.831 nm	w	0.0396	0.0477	0.0593	0.0729
	d	0.0463	0.0508	0.0515	0.0479
F 775.470 nm	w	0.0228	0.0320	0.0455	0.0617
	d	0.0143	0.0139	0.0123	0.0101

注：碰撞展宽参数 w 和碰撞位移参数 d 的单位均为 $\text{\AA}$;

计算过程中的参考电子数密度为 10^{16} cm^{-3}

附录 3 SF₆组分仿真涉及的分子常数

多原子分子常数

分子	g_e	振动频率 (cm ⁻¹) 及简并度	$I_A I_B I_C$	σ
SF ₂	1	840[1], 357[1], 809[1]	3.52E-115	2
SF ₂ ⁺	2	807[1], 352[1], 844[1]	3.49E-115	2
SF ₂ ⁻	3	479[1], 286[1], 594[1]	2.86E-115	2
FSSF	1	717[1], 614.6[1], 319.8[1] 182.5[1], 680.8[1], 301[1]	7.33E-114	2
SSF ₂	1	760.5[1], 718.5[1], 411.2[1] 330[1], 692.3[1], 274[1]	5.97E-114	1
SF ₃	2	850[1], 550[1], 300[1] 725[1], 450[1], 350[1]	2.27E-114	2
SF ₄	1	891.5[1], 558.4[1], 353[1], 228[1], 475[1], 728[1], 532.5[1], 867[1], 233[1]	6.72E-114	2
SF ₅	2	800[1], 600[1], 550[1], 550[1], 400[1] 450[1], 812[2], 552[2], 350[2]	1.42E-113	4
SF ₆	1	773.5[1], 641.7[2], 947.5[3] 615.3[3], 525[3], 347[3]	2.94E-113	24

注：1. g_e 为电子基态简并度；

2. []内的数字表示该振动频率对应的振动简并度。

双原子分子常数

分子	组态	ω_e [cm ⁻¹]	$\omega_e x_e$ [cm ⁻¹]	B_e [cm ⁻¹]	α_e [cm ⁻¹]	r_e [Å]	ED [eV]	EA [eV]	IP [eV]	σ	I_1, I_2
F ₂ ⁻	X ³ Σ _u ⁺	510	6.10	0.50	0.0073	1.91	1.29			2	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
F ₂	X ¹ Σ _g ⁺	923.1	16.04	0.8938	0.022	1.41	1.65	3.08	15.83	2	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
F ₂ ⁺	X ² Π _g	1073	9.00	1.200	0.014	1.22	3.19			2	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
SF ⁻	X ¹ Σ _g	784.39	10.32	0.361	0.004329	1.979	1.8			1	0, $\frac{1}{2}$
SF	² Π	914	5.12	0.553	0.004	1.599	3.5	2.1	10.09	1	0, $\frac{1}{2}$
SF ⁺	X ³ Σ	846.75	5.77	0.553	0.00456	1.599	3.8			1	0, $\frac{1}{2}$
S ₂ ⁻	X ² Π _g	529	2.13	0.2455	0.0013	2.07	4.04			2	0, 0
S ₂	X ³ Σ _g ⁻	724.66	2.852	0.2948	0.0016	1.889	4.38	1.663	8.3	2	0, 0
S ₂ ⁺	X ² Π	743.5	2.63	0.3299	0.0016	1.786	6.46			2	0, 0

附录 4 计算电子数密度所用的 H_α 谱线 $\alpha_{1/2}$ 值

T \ N	15	16	17	18	19
5	9.69x10 ⁻³	1.49 x10 ⁻²	1.89 x10 ⁻²		
10	7.77 x10 ⁻³	1.34 x10 ⁻²	1.86 x10 ⁻²	2.15 x10 ⁻²	
20	6.01 x10 ⁻³	1.14 x10 ⁻²	1.75 x10 ⁻²	2.26 x10 ⁻²	2.35 x10 ⁻²
30	4.98 x10 ⁻³	1.00 x10 ⁻²	1.66 x10 ⁻²	2.25 x10 ⁻²	2.57 x10 ⁻²
40	4.50 x10 ⁻³	9.22 x10 ⁻³	1.58 x10 ⁻²	2.23 x10 ⁻²	2.69 x10 ⁻²

- 注：1. 第一列为电子温度， $T_e = T \times 10^3$ K
 2. 第一行为电子数密度， $n_e = 10^N \text{ cm}^{-3}$
 3. $\alpha_{1/2}$ 的单位为 Å