Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физический институт им. П.Н.Лебедева
Российской академии наук (ФИАН)

На правах рукописи
УДК 535.33/34

Савинов Сергей Юрьевич

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПРОЦЕССОВ В НЕРАВНОВЕСНОЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ

Специальность 01.04.05 – Оптика

Автореферат
диссертации на соискание ученой
степени доктора физико-математических наук

Москва 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физическом институте им. П.Н.Лебедева Российской академии наук.

Научный консультант: Доктор физико-математических наук, профессор, **В.Н. Очкин**

Официальные оппоненты: Доктор физико-математических наук, профессор, **Ю.С. Акишев** (ГНЦ РФ ТРИНИТИ, г. Москва)

Доктор физико-математических наук, профессор, **А.Г. Леонов** (МФТИ, г. Москва).

Доктор физико-математических наук, **Ю.А. Лебедев** (ИНХС РАН, г. Москва).

Ведущая организация: НИИЯФ МГУ им. М.В. Ломоносова (г. Москва)

Защита состоится «30» сентября 2013 г. в 12-00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.023.03 Федерального государственного бюджетного учреждении науки Физического института им. П.Н.Лебедева Российской академии наук по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект 53, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Физического института им. П.Н.Лебедева РАН.

Автореферат разослан «19» августа 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 002.023.03
доктор физико-математических наук А.С. Шиканов

1. Общая характеристика работы

Актуальность проблемы.

В низкотемпературной плазме реализуется большое число явлений и процессов, наблюдаемых в природе, лабораториях и технических устройствах. Газоразрядные источники плазмы – плазмотроны – получили широкое распространение во многих технологиях. Наряду с традиционными самостоятельными разрядами стали применяться и несамостоятельные разряды с управляемой электронной компонентой плазмы. В настоящее время с помощью разрядов отработаны многие процессы получения различных веществ и соединений, нанесение упрочняющих покрытий, обработка материалов, сформировался самостоятельный раздел химии и химической технологии - плазмохимия. Используется низкотемпературная плазма и в современном производстве интегральных микросхем.

Кроме практической важности исследования низкотемпературной плазмы имеют фундаментальный общефизический интерес. Они дают информацию о большом числе элементарных процессов: упругие и неупругие столкновения электронов с тяжелыми частицами, столкновения возбужденных атомов и молекул между собой, процессы ассоциативной ионизации, диссоциативной рекомбинации и многие другие.

Перспективы применения и направление дальнейших исследований низкотемпературной плазмы связаны с двумя обстоятельствами. Первое состоит в переходе к неравновесным состояниям. Так, в лазерных приложениях неравновесные состояния позволяют реализовать среду с инверсной населенностью. Успехи неравновесной плазмохимии обусловлены возможностью сосредоточения вкладываемой в плазму энергии в определенных степенях свободы для осуществления быстрых селективных реакций, с целью получения необходимых веществ. Отметим, что реализация разрядов с параметрами, обеспечивающими оптимальное протекание определенных селективных процессов, представляет собой сложную задачу, о решении которой на сегодняшний день сообщалось лишь в отдельных частных случаях.

Второе обстоятельство состоит в переходе от атомарной к молекулярной плазме. Молекулы имеют большое число степеней свободы, процессы энергообмена в молекулярной плазме значительно сложнее, многообразнее и в настоящее время менее изучены, чем в атомарной плазме. Так, если основные представления о кинетике атомарной плазмы уже сложились, то многие вопро-

сы, касающиеся физико-химических процессов, протекающих в неравновесной молекулярной плазме, еще требуют своего решения.

Говоря об экспериментальных исследованиях низкотемпературной молекулярной плазмы, отметим, что существенной здесь оказывается проблема разработки методов ее диагностики. К наиболее перспективным и информативным относятся спектральные методы диагностики, базирующиеся на анализе молекулярных спектров различных типов.

Цель работы и задачи исследований.

Для проведения диагностики неравновесной молекулярной плазмы необходимо располагать сведениями о процессах возбуждения молекул и энергообмена. В этой связи в плане общей постановки проблемы развития и применения спектральных методов для исследования неравновесной молекулярной плазмы необходимо решить две группы взаимосвязанных задач:

1. Установить закономерности формирования энергетических распределений молекул, находящихся в основном электронном состоянии, по поступательным, вращательным и колебательным степеням свободы. Эти задачи связаны со спектроскопией основного электронного состояния молекул. Их решение необходимо для детальной интерпретации колебательно-вращательных (КВ) молекулярных спектров, возбуждаемых в неравновесной плазме, что в свою очередь позволит исследовать физико-химические процессы в плазме, идущие с участием молекул в основном электронном состоянии. Перечисленные вопросы важны, т.к. такие молекулы образуют доминирующую компоненту нейтрального газа плазмы и в значительной мере определяют её свойства.

2. Исследовать закономерности трансформации энергетических распределений по поступательным, вращательным и колебательным степеням свободы при переходе молекул из основного в возбужденные электронные состояния. Эти задачи связаны со спектроскопией как электронно-возбужденных, так и основного состояний молекул. Их решение даст возможность интерпретировать электронные спектры молекул, что в свою очередь позволит получить информацию о процессах, идущих в неравновесной плазме с участием электронно-возбужденных молекул. Помимо научного интереса эта информация полезна и в практическом отношении. Ее важность состоит, прежде всего, в том, что она позволит указать диапазон условий в плазме, когда характеристики энергетических распределений молекул в основном электронном состоянии могут быть определены по эмиссионным электронно-колебательно-врашательным (ЭКВ) спектрам.

Успешное решение данного вопроса привело бы к существенному расширению возможностей спектральных методов исследования неравновесной плазмы.

В работе проведено совместное решение указанных задач. Такой подход может выявить цепь основных энергетических и физико-химических превращений в неравновесной плазме с участием молекул. На этой основе возможна интерпретация молекулярных спектров, возбуждаемых в плазме, и их использование для целей диагностики.

Исследовались спектры простых молекул, радикалов и атомов, возбуждаемых в неравновесной плазме разрядов в молекулярных газах. Применялись самостоятельные тлеющие разряды, несамостоятельные разряды с управляемыми параметрами электронной компоненты плазмы, мощные СВЧ-разряды. Все вышеперечисленные типы разрядов находят практическое применение. Тлеющие разряды используются при создании газовых лазеров, как традиционных, так и волноводных, СВЧ-разряды применяются как в лазерах, так и в плазмохимических реакторах.

Научная новизна работы:

Впервые предложена и реализована комплексная спектральная методика исследования и диагностики неравновесной молекулярной плазмы, включающую в себя классическую спектроскопию видимого и УФ диапазонов длин волн, ИК абсорбционную спектроскопию с применением частотно-перестраиваемых лазеров, спектроскопию когерентного антистоксова рассеяния света, позволяющая изучать поведение в плазме дипольно-активных, дипольно-неактивных молекул, атомов и радикалов, как в основном, так и в возбужденных электронных состояниях с высоким спектральным и пространственным разрешением. С ее помощью:

1. При исследовании распределений стабильных молекул и радикалов по вращательным уровням основного электронного состояния в газоразрядной плазме впервые установлены границы и характер отклонений от равновесия. Суть этих отклонений для стационарных распределений состоит в увеличении населенности, по сравнению с равновесными значениями, с ростом номера вращательного уровня K.

2. Впервые показано, что разрядная система на основе несамостоятельного разряда, поддерживаемого в устойчивой форме короткими высоковольтными импульсами предыонизации, позволяет локализовать значительную часть разрядного энерговклада на определенных степенях свободы молекул (в рассмот-

ренном случае на антисимметричной колебательной моде CO_2) для реализации селективных плазмохимических процессов. В результате становится возможным минимизировать энергозатраты на получении продукта реакций (молекулы CO).

3. Впервые показано, что электронно-возбужденные молекулы, образующиеся в плазме при взаимодействии тяжелых частиц, формируют горячие группы молекул, средние значения поступательной и вращательной энергий которых заметно превышают таковые для молекул в основном электронном состоянии. Как результат

▪ Для спектральных линий, обусловленных радиационным распадом горячих молекул, наблюдается аномальное уширение, связанное с неравновесным распределением электронно-возбужденных частиц по скоростям поступательного движения. Величина уширения может в несколько раз превышать нормальное допплеровское. Она зависит от избытка энергии, выделяющегося в процессе возбуждения, энергии связанного состояния излучателя и давления плазмообразующего газа. С ростом давления плазмообразующего газа наблюдается заметное уменьшение аномального уширения, обусловленное поступательной релаксацией.

▪ Распределения по вращательным уровням горячих молекул в области низких вращательных уровней могут быть описаны как больцмановские с высокой вращательной температурой, зависящей от избытка энергии, выделяющейся в процессе возбуждения молекул (строго вид распределения описывается в рамках статистической модели распада возбужденных атомно-молекулярных комплексов).

4. Впервые исследованы процессы *VT*-релаксации для электронно-возбужденных молекул $N_2(C^3\Pi)$ и $CO(A^1\Pi)$, спектры которых широко используемых в диагностике плазмы. Эффективные сечения этих процессов оказались в 10^4 – 10^6 раз больше, чем аналогичные величины для молекул в основном электронном состоянии. Независимость полученных эффективных сечений колебательной релаксации от газовой температуры, в отличие от многочисленных результатов для молекул в основном электронном состоянии, свидетельствует об отличии механизма VT-релаксации электронно-возбужденных молекул от механизма Ландау – Теллера.

5. Установлен физический механизм передачи значительного момента импульса молекулам при возбуждении их электронных состояний прямым электронным ударом в низкотемпературной плазме. Он состоит в том, что наибольший вклад во вращательное возбуждение молекул в плазме вносят электроны с

энергиями, близкими к порогу возбуждения электронных состояний. В припороговой области возбуждение электронных состояний происходит через образование отрицательно заряженных молекулярных ионов в квазидискретных состояниях. «Размер» такой системы существенно превосходит «размер» молекулы в основном электронном состоянии, поэтому при ее распаде улетающий электрон, несмотря на малую величину оставшейся энергии, может передать электронно-возбужденной молекуле значительный момент импульса ~(4-8)$\hbar$.

Научная и практическая значимость работы

Полученные при проведении исследований результаты можно квалифицировать как новое крупное научное достижение. Они создают необходимую основу для развития и применения спектральных методов диагностики молекулярной неравновесной газоразрядной плазмы. Разработанные экспериментальные методики используются для проведения поисковых научно-исследовательских работ по изучению свойств молекулярной неравновесной низкотемпературной плазмы, исследования элементарных процессов, диагностики активных сред газовых лазеров, плазмохимических реакторов и других практически интересных объектов. В качестве конкретных примеров практических приложений отметим, что:

1) изученная в работе разрядная кинетика электронно-возбужденных радикалов $OH(A^2\Sigma)$ была использована для разработки высокочувствительного спектроскопического метода оперативного контроля герметичности сложных электровакуумных и энергетических установок. Такой метод необходим для решения проблемы технологической безопасности установок типа токамак.

2) результаты исследования колебательной кинетики молекул CO_2 в плазме с высоким удельным энерговкладом, когда энергия, вложенная за время порядка времени релаксации, сравнима с энергией диссоциации молекулы, позволили построить кинетическую модель активной среды CO_2 волноводного лазера.

3) результаты исследования по оптимизации процесса плазмохимического разложения двуокиси углерода в разряде с управляемыми параметрами электронной компоненты плазмы могут быть использованы для получения экологически чистого топлива – водорода с наименьшими энергозатратами.

Результаты работы нашли свое отражение и в образовательном процессе – они использованы для обучения студентов старших курсов Московского физико-технического института в лекционных курсах “Введение в атомную и молекулярную спектроскопию” и “Спектроскопия низкотемпературной плазмы”.

Личный вклад автора

В диссертации изложены результаты исследований по спектроскопии неравновесной молекулярной плазмы, проведенные автором и под его руководством с середины 1970-х годов и по настоящее время. Все результаты, представленные в диссертации, получены автором лично или с его определяющим участием.

На защиту выносятся следующие научные положения

1. При анализе столкновительного уширения ИК спектральных линий молекул необходим учет столкновений частиц с малыми поступательными энергиями, когда их величины близки к глубине ямы ε потенциала, описывающего межмолекулярное взаимодействие. При таких энергиях существенны орбитальные столкновения, которые эффективно уширяют спектральные линии (столкновения называются орбитальными, когда движение сталкивающихся частиц происходит по спиральным траекториям). При высокой газовой температуре, когда $\kappa T >> \varepsilon$ учет искажения прямолинейной траектории носит характер небольшой поправки, с понижением температуры их роль резко возрастает.

2. Установлено, что в плазме с высоким удельным энерговкладом, когда энергия, вложенная за время порядка времени релаксации, сравнима с энергией диссоциации молекул (активная среда CO_2 волноводного лазера) существенно возрастает роль плазмохимических процессов. Применительно к активной среде CO_2-ВЛ наблюдается возрастание плотностей атомов кислорода, заметно ускоряющих релаксацию антисимметричной моды колебаний CO_2, и рост концентрации отрицательных ионов. Амбиполярное поле втягивает отрицательные ионы в центральную зону разряда, как результат плотность электронной компоненты плазмы распределяется по радиусу разрядной трубки существенно более равномерно, чем в случае бесселевского распределения. Учет указанных обстоятельств позволил построить адекватную (фактор значимости P>0,85) кинетическую модель активной среды CO_2-ВЛ.

3. Показано, что разрядная система на основе несамостоятельного разряда, поддерживаемого в устойчивой форме короткими высоковольтными импульсами предыонизации, позволяет обойти ключевые ограничения, связанные с применением самостоятельных разрядов. Стало возможным управлять средней энергией электронов, изменяя параметр E/N. Это позволяет локализовать значительную часть разрядного энерговклада на определенных степенях свободы молекул (в рассмотренном случае на антисимметричной колебательной моде CO_2)

для реализации селективных плазмохимических процессов. Как результат - минимизированы энергозатраты на получении продукта реакций (молекулы CO). Компенсация потерь заряженных частиц в несамостоятельном разряде происходит в основном за счет внешнего источника, не подверженного влиянию плазменных процессов, что заметно расширяет область устойчивости плазмы.

4. Установлен физический механизм передачи значительного момента импульса молекулам при возбуждении их электронных состояний прямым электронным ударом в низкотемпературной плазме.

▪ Он объясняет вращательное возбуждение молекул воздействием электронов плазмы с энергиями, близкими к порогу возбуждения электронных состояний, с образованием отрицательно заряженных молекулярных ионов в квазидискретных состояниях. «Размер» такой системы существенно превосходит «размер» молекулы в основном электронном состоянии, поэтому при ее распаде улетающий электрон, несмотря на малую величину оставшейся энергии, может передать электронно-возбужденной молекуле значительный момент импульса ~(4-8)$\hbar$.

▪ Устанавливает границы применения метода относительных интенсивностей в ЭКВ спектрах молекул, возбуждаемых прямым электронным ударом, для определения температуры нейтральной компоненты плазмы T_g – метод пригоден, лишь в случае, когда $kT_g >> B_\upsilon^0$(B_υ^0 - вращательная постоянная молекулы в основном электронном состоянии).

5. Установлено, что электронно-возбужденные молекулы, образующиеся в плазме при взаимодействии тяжелых частиц, формируют горячие группы молекул, средние значения поступательной и вращательной энергий которых заметно превышают таковые для молекул в основном электронном состоянии. Соответственно, спектральные линии, обусловленные радиационным распадом горячих молекул, характеризуются аномальными ширинами (в разы превышающие нормальные допплеровские), зависящими от избытка энергии, выделяющегося в процессе возбуждения, энергии связанного состояния излучателя и давления плазмообразующего газа. Распределения по вращательным уровням горячих молекул в области низких вращательных уровней могут быть описаны как больцмановские с высокой вращательной температурой, зависящей от избытка энергии, выделяющейся в процессе возбуждения молекул (строго вид распределения описывается в рамках статистической модели распада возбужденных атомно-молекулярных комплексов). Анализ распределений электронно-возбужденных молекул по поступательным и вращательным степеням свободы с использовани-

ем предложенной в работе модели релаксации средней поступательной энергии горячих частиц позволяет:

▪ Определить избыток энергии, выделившийся в процессе возбуждения, и тем самым идентифицировать каналы образования электронно-возбужденых молекул в неравновесной плазме;

▪ Определить температуру нейтрального газа плазмы при наличии параллельных каналов возбуждения молекул, когда из общего распределения выделяется вращательное распределение, соответствующее группе молекул, возбуждаемых прямым электронным ударом.

6. Показано, что эффективные сечения процессов VT-релаксации для электронно-возбужденных молекул $N_2(C^3\Pi)$ и $CO(A^1\Pi)$ ($\sigma^{e\varphi\varphi}_{V',V'-1}$=0,1 – 2.7Å^2), спектры которых широко используют в диагностике плазмы в $10^4 \ldots 10^6$ раз больше, чем аналогичные величины для молекул в основном электронном состоянии. Независимость эффективных сечений $\sigma^{e\varphi\varphi}_{V',V'-1}$ от газовой температуры, в отличие от многочисленных результатов для молекул в основном электронном состоянии, свидетельствует об отличии механизма VT - релаксации электронно-возбужденных молекул от механизма Ландау-Теллера.

7. Показано, что если колебательные температуры молекул в основном электронном состоянии определяются по интенсивностям ЭКВ спектров двух видов молекул, возбуждаемых в плазме прямым электронным ударом (в рассмотренном случае $N_2(C^3\Pi)$ и $CO(A^1\Pi)$), то дополнительная информация о функции распределения электронов по энергиям $f_e(\varepsilon)$ не требуется. Необходимо лишь знание температуры газа T_g. Доказано, что интенсивности колебательных полос системы Ангстрема CO могут служить практически идеальным термометром для определения $T^{CO}_{V_0}$ причем, если использовать относительные интенсивности полос, соответствующих переходам с уровней $CO\left(B^1\Sigma, V'=0.1\right)$, то не требуется и знание температуры газа T_g.

Достоверность и обоснованность результатов, полученных в диссертационной работе, основана на использовании взаимодополняющих методов диагностики неравновесной молекулярной плазмы, большой статистике измерений и соответствии экспериментальных данных результатам численного моделирования. Большая часть положений, сформулированных в диссертации, в настоящее время общепризнанны, что нашло свое отражение в коллективных монографиях

и соответствующих разделах Энциклопедии низкотемпературной плазмы (см. **Главы в монографиях** [1-7]).

Апробация работы и публикации

Результаты работы докладывались и обсуждались на Всесоюзных, Всероссийских, и Международных научных конференциях. Всего подготовлено 40 докладов (см. **Труды конференций** [1-40]).

Представленные в диссертации результаты получены в отделе Оптики низкотемпературной плазмы ФИАН. Работа поддерживалась Программой фундаментальных исследований Президиума РАН ("Исследования вещества в экстремальных условиях", направление "Диагностика плазмы"), Программой фундаментальных исследований Отделения физических наук РАН (**"**Оптическая спектроскопия и стандарты частоты**"**), грантами Министерства образования и науки РФ и РФФИ. Основные результаты опубликованы в виде статей в ведущих научных журналах (см. **Публикации в журналах** [1-39]), рекомендованных ВАК для публикации результатов докторских диссертаций, и в коллективных монографиях (см**. Главы в монографиях** [1-7]).

Структура и объем работы

Диссертация состоит из Введения, пяти глав и Заключения. Объем диссертации составляет 260 стр., включая 57 рисунков, 10 таблиц и список литературы из 165 наименований.

Краткое содержание диссертационной работы

Во Введении дана краткая характеристика работы, обоснована её актуальность, сформулированы цели и задачи исследований.

В первой главе обосновано совместное применение методов излучения, линейчатого поглощения, диодной лазерной спектроскопии и спектроскопии когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС) для спектральной диагностики процессов, протекающих в неравновесной молекулярной плазме. Давления плазмообразующих газов в исследуемых условиях изменялись в пределах p = 0,1 − 300 Тор, значения приведенной напряженности электрического поля − E/N=10 − 50 Тд. Величины средней энергии электронов в плазме составляли − $\bar{\varepsilon}_e$~1 − 3эВ, значения температуры нейтрального газа − T_g=100 − 2000К.

Спектры спонтанного излучения молекул в видимой и ультрафиолетовой областях спектра традиционно используются для целей диагностики плазмы.

Они соответствуют радиационным переходам с возбужденных ЭКВ состояний и позволяют определить заселенности этих состояний, а также значения вращательных и колебательных температур, если таковые имеют физический смысл, для электронно-возбужденных молекул.

Применение метода поглощения к ЭКВ спектрам для получения информации о распределении стабильных молекул по энергетическим уровням основного электронного состояния сопряжено со значительными трудностями - соответствующие переходы для них лежат в области вакуумного ультрафиолета. Целесообразно для этих целей использовать спектры радикалов, часто присутствующих в практически интересных объектах. Соответствующие переходы у них лежат в удобных для работы ближней ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Концентрация радикалов в плазме невелика, и необходимо применение высокочувствительных методов. Необходимой чувствительностью обладает метод линейчатого поглощения. Он применялся для анализа вращательных распределений радикалов OH (измерения проводились по линиям перехода $A^2\Sigma - X^2\Pi$) и CN (измерения проводились по линиям перехода $B^2\Sigma - X^2\Sigma$). Этим же методом измерялась концентрация метастабилей $N_2(A^3\Sigma)$ по линиям 1^+ системы полос $N_2(B^3\Pi - A^3\Sigma$ переход).

Информацию об энергетических распределениях стабильных молекул по КВ уровням основного электронного состояния можно получить из анализа молекулярных спектров среднего ИК диапазона. Для этого целесообразно применять методики с использованием частотно перестраиваемых лазеров. При решении многих задач диодные лазерные спектрометры обладают в настоящее время наилучшей совокупностью параметров. Для исследований газоразрядной плазмы был создан абсорбционный спектрометр с полупроводниковыми (диодными) лазерами в качестве активного излучающего элемента.

Проведен анализ нестационарных эффектов в спектрах поглощения, возникающих из-за быстрой перестройки частоты зондирующего излучения, когда частотный интервал $\Delta\omega_\Lambda$ ($\Delta\omega_\Lambda$-ширина спектральной линии) сканируется за время $t_{ск} \leq \tau_{рел} \sim 1/\Delta\omega_\Lambda$. Результаты, в частности, показывают, что при оценке предельного спектрального разрешения при скоростной регистрации спектра соотношение неопределенности $\Delta\omega\Delta t \geq 1,$ не следует относить к статической характеристике контура линии. Действительно, время наблюдения не совпадает со временем сканирования статического контура (т.е. $\Delta t \neq \Delta\omega_\Lambda / \mu$, μ - скорость перестройки частоты) и может заметно его превышать. При этом информация о ста-

тическом контуре содержится в структуре зависимости интенсивности прошедшего излучения от времени и, в принципе, может быть получена соответствующей математической обработкой. Расчеты, подтвержденные экспериментально, показали, что при регистрации линий с шириной $\Delta\omega_{\Lambda} \geq 4 \cdot 10\text{-}3$ см$^{-1}$ эффекты, связанные с быстрым сканированием частоты зондирующего излучения не искажают контур линии заметным образом при скоростях перестройки $\mu < 10^5$ см$^{-1}$/с.

Серьезная проблема, с которой приходится сталкиваться при диагностике объектов по молекулярным ИК спектрам, связана со сложностями в идентификации спектральных линий. Такого рода спектры состоят из большого числа переналоженных полос, соответствующих переходам с разных колебательных состояний. Это общая в спектроскопии молекул проблема резко усугубляется при отсутствии в объекте термического равновесия. Такая ситуация реализуется в низкотемпературной плазме, для которой характерен отрыв колебательной температуры от газовой, а каждая колебательная мода характеризуется своей колебательной температурой. Для решения проблемы идентификации целесообразно применять специализированные компьютерные программы, позволяющие моделировать молекулярные ИК спектры в неравновесных условиях и проводить сравнение экспериментального и рассчитанного спектров непосредственно на экране монитора. Были разработаны соответствующие программы для КВ спектра молекулы CO_2 в области 4,5 мкм, позволяющие помимо идентификации спектральных линий по измерению пропускания определять энергетические распределения молекул по колебательным и вращательным уровням. Программа автоматизированной обработки спектров включала в себя блок для нахождения ширин спектральных линий и выделения ударных составляющих.

Несмотря на большие возможности абсорбционной лазерной ИК спектроскопии, с ее помощью невозможно получить информацию об энергетических распределениях по КВ уровням основного электронного состояния гомоядерных молекул. В частности, таких как H_2 и N_2, спектры излучения которых часто используют для диагностики плазмы. Они также рассматривались и в настоящей работе. Для изучения процессов идущих с участием молекул H_2 и N_2 использовалась нелинейно-оптическая методика, связанная со спектроскопией когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС). Спектр КАРС сигнала содержит ту же информацию, что и спектр спонтанного комбинационного рассеяния (СКР). Два главных преимущества КАРС перед СКР состоят в резком увеличении сигнала в направленном световом пучке (уровень КАРС сигнала может в 10^4-10^5 раз превосходить уровни СКР), что важно при работе со светящимися средами ма-

лой плотности, и в возможности локализации области генерации сигнала КАРС. Это связано с нелинейным взаимодействием света со средой, приводящим к тому, что эффективно работает малый объем в области фокальной перетяжки лазерных пучков. Благодаря этому метод КАРС обладает высоким пространственным разрешением.

В этой же главе дается описание применяемой экспериментальной техники и созданного математического обеспечения, позволяющего по измерению интенсивностей исследуемых спектров получать значения населенностей энергетических уровней, величин вращательных и колебательных температур.

При применении спектральных методов, как правило, необходима информация о ширинах спектральных линий. Значительное место в работе занимают спектральные исследования процессов с участием молекулы CO_2, играющей важную роль в различных устройствах, технологиях (газовые лазеры, плазмохимические устройства и пр.), процессах энергопереноса в атмосфере и др.

Во второй главе описаны экспериментальные и теоретические исследования столкновительного уширения ИК спектральных линий молекулы CO_2. Диодным лазерным спектрометром с разрешением $\sim 10^{-4}$ см$^{-1}$ были измерены ширины спектральных линий молекулы CO_2 в широком диапазоне изменения температур и вращательных квантовых чисел J. Измерялось пропускание углекислого газа в области 4.5мкм (колебательные переходы $V_1V^l_2V_3 \rightarrow V_1V^l_2(V_3+1)$) при T=170К и T=600К. Эксперименты в плазме (T=600К) проводились при сравнительно низких давлениях (p_{CO2}=20Тор), когда доминировало доплеровское уширение (фойхтовский параметр a<1). При более высоких давлениях происходило существенное усложнение спектра, затрудняющее измерение контуров. Поэтому ширина ударной составляющей определялась с погрешностью 10-20% несмотря на прецизионные измерения ширин исходных контуров. Степень диссоциации CO_2 минимизировалась прокачкой газа и не превышала 5%. Измерения проводились в тлеющем разряде при токе i = 5 mA в охлаждаемых водой стеклянных разрядных трубках с внутренним диаметром D=0,5 см. Полная длина трубок 11см и 6см, длина разрядной зоны - 10 и 5 см соответственно. Диаметр зондирующего лазерного пучка составлял 1 мм и все измеряемые величины соответствовали осевой зоне разряда.

Измерения при 170К проводились в кварцевых кюветах (без разряда), длиною l=20см и l=5см, охлаждаемых этиловым спиртом, который в свою очередь охлаждался жидким азотом. Температура контролировалась по давлению насыщающих паров CO_2 − $p_{нас}$(170К)=77.55 Торр. В этих условиях доминирова-

ло ударное уширение. Минимальное значение параметра a=5,56 (линия 626 [$00^0$0] P(66)). Разница между рассчитанной шириной ударной составляющей и исходно измеряемой величиной оказывается меньше погрешности измерений.

На рис.1 представлена зависимость ударных ширин линий от вращатель-

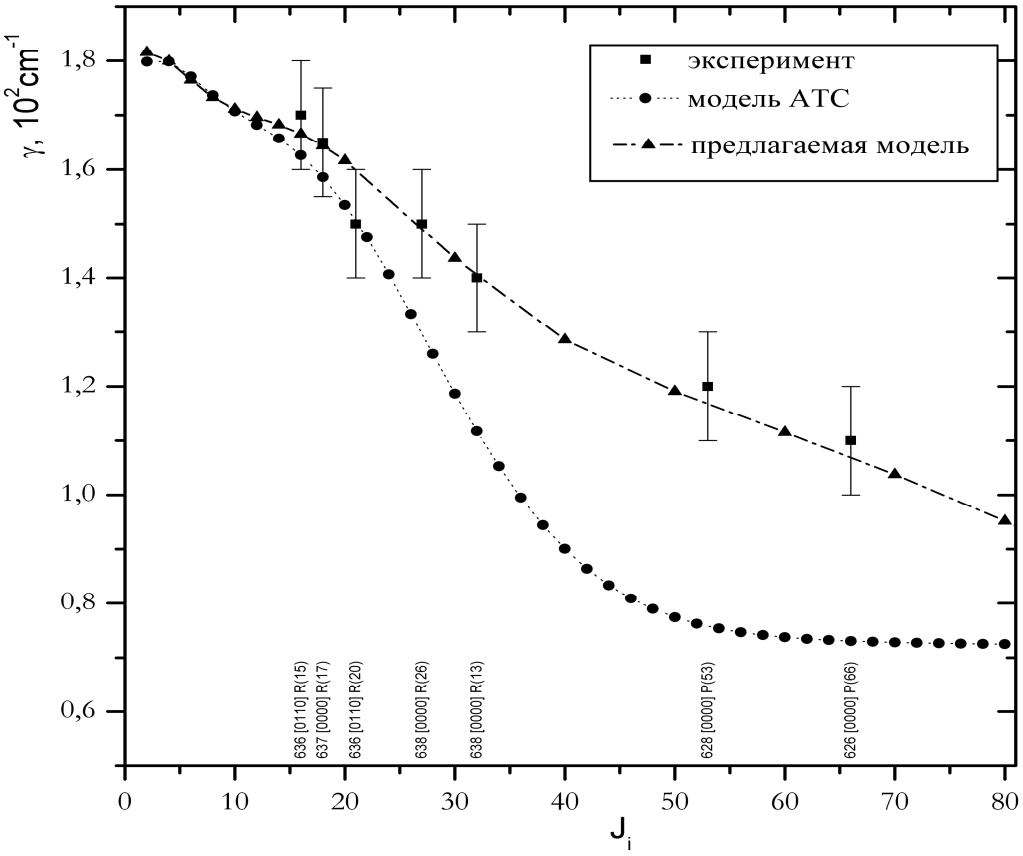

Рис.1 Зависимость ширины спектральных линий молекулы CO_2 от вращательного квантового числа Ji при p=77,6 Торр T=170K
■ -эксперимент ; ●- модель АТС; ▲- предложенная модель

ного квантового числа J_i, измеренная при T=170K и p=77,6Торр, и результаты расчета в приближении АТС (часто используемая модель, базирующаяся на классическом подходе Андерсона). При J_i<20 соответствие расчета (модель АТС) и эксперимента - удовлетворительное, однако далее, с ростом J_i экспериментальная и расчетная зависимости расходятся. При J_i >40 расхождение составляет 50%. Анализ полученного материала и имеющихся литературных данных указал, на необходимость уточнения существующих расчетных моделей. Был рассмотрен вопрос о влиянии температуры на ударное уширение спектральных линий молекулы CO_2. На основе полученных экспериментальных данных предложена модель, удовлетворительно описывающая результаты эксперимента.

При описании поступательного движения сталкивающихся молекул их взаимодействие учитывалось с помощью потенциала Леннарда-Джонса

$$V_{ISO} = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right], \qquad (1)$$

При расчете эффективного сечения уширения учитывалась анизотропная часть потенциала взаимодействия

$$V=V_{mol}+V_e\,, \qquad (2)$$

где $V_{mol}=V_{iso}+V_{aniso}$ - неэлектростатическии потенциал с изотропной частью $V_{iso}=V_{Л.Д.}$, а V_e - электростатический мультипольный потенциал. Изотропная часть V_{mol}, т.е. потенциал (1), из-за центральной симметрии не может вызвать переходы между состояниями оптически активной молекулы. У линейной симметричной молекулы CO_2 нет дипольного момента, и первый неисчезающий член в V_e соответствует квадруполь-квадрупольному взаимодействию V_{QQ}. В рамках предложенной модели учитывались:

- отклонения траектории движения частиц в поле межмолекулярных сил от прямолинейной

- увеличение величины эффективного сечения уширения при орбитальных столкновениях частиц с малыми поступательными энергиями (столкновения называются орбитальными, когда движение частиц происходит по спиральным траекториям).

Было показано, что учет орбитальных столкновений особенно важен при $E/\varepsilon<0{,}8$, где E - энергия относительного движения сталкивающихся молекул, ε-глубина потенциальной ямы потенциала Леннарда-Джонса. При расчетах используется небольшое число исходных величин, известных из независимых экспериментов и расчетов - постоянные межмолекулярного потенциала Леннарда-Джонса и постоянные электростатические мультипольные моменты молекул. Сопоставление результатов расчета ширин спектральных линий молекул CO_2 с экспериментальными данными показало работоспособность предложенной модели в широком температурном диапазоне. Результаты исследования столкновительного уширения ИК спектральных линий молекулы CO_2 были использованы нами при разработке программ автоматизированной обработки спектров.

В третьей главе представлены результаты исследования энергетических распределений молекул в основном электронном состоянии по КВ степеням свободы в неравновесной плазме. Методом линейчатого поглощения были изучены распределения радикалов $OH(X^2\Pi)$ и $CN(X^2\Sigma)$ в основном электронном со-

стоянии по вращательным уровням. На основе анализа абсорбционных КВ спектров и КАРС-спектров были изучены вращательные распределения стабильных молекул $CO(X^1\Sigma)$ и CO_2, $H_2(X^1\Sigma)$. Во всех исследованных случаях, когда в системе вращательных уровней, занимающих энергетический интервал $\Delta E > kT_g$, выполнялось условие $2B_vK << kT_g$ (B_v-вращательная постоянная, K- квантовое число полного момента импульса молекулы (без спина)), распределения молекул оказывались больцмановскими с температурой T_R, совпадающей с температурой газа T_g.

Отклонения от равновесия для вращательных степеней свободы молекул в основном электронном состоянии наблюдались в газоразрядной плазме в условиях, когда величина вращательного кванта молекулы $2B_vK$ была сопоставима со средней энергией поступательного движения ~ kT_g (молекула H_2, T_g~100K). Характер отклонений стационарных распределений в плазме состоит в увеличении населенности по сравнению с равновесными значениями с ростом номера вращательного уровня K.

На основе анализа конверсии орто- и пара-модификаций молекул водорода в неравновесной плазме исследовано влияние свойств симметрии молекул на процессы энергообмена и на их распределение по вращательным уровням основного электронного состояния Показано, что конверсия обусловлена обменом ядер при столкновениях с атомарным водородом. Она протекает с высокой скоростью (характерное время конверсии в разряде $\tau_c \sim 10^{-1}$с). Наличие температурной зависимости константы скорости этой реакции будет приводить к тому, что скорость конверсии будет существенно выше на оси разрядной трубки, т.к. к периферии константа скорости реакции заметно спадает. В результате диффузионного перемешивания сформируется соотношение орто-/пара- модификаций H_2, соответствующее температуре в центре разрядной трубки. Величина η оказывается чувствительной к изменению температуры при $T_g \leq 200$K. Это обстоятельство может быть использовано при измерениях газовой температуры в криогенных разрядах в отсутствии равновесия между поступательными и вращательными степенями свободы молекул.

Исследованы колебательные распределения молекул $N_2(X^1\Sigma)$ и $CO(X^1\Sigma)$ в условиях плазмы разряда типичного для CO-лазера. Проведенные измерения подтвердили справедливость в условиях низкотемпературной плазмы соотношения

$$\frac{E_1^{N_2}}{T_1^{N_2}} - \frac{E_1^{CO}}{T_1^{CO}} = \left(\frac{E_1^{N_2} - E_1^{CO}}{T_g}\right) \quad , \tag{3}$$

связывающего значения колебательных температур T_1 осцилляторов с разными колебательными квантами $E_1^{N_2}$, E_1^{CO} (соотношение (3) справедливо при условии, что характерные времена *VV* (внутримодовой) и *VV'* (межмодовой) обменов существенно меньше времени *VT*-релаксации). Проведенные систематические измерения были использованы для анализа закономерностей формирования соответствующих распределений в электронно-возбужденных состояниях (см. Гл. 5).

На основе развитой методики исследования абсорбционных КВ спектров изучена колебательная кинетика молекул CO_2 в плазме с высоким удельным энерговкладом, когда энергия, вложенная за время порядка времени релаксации, сравнима с энергией диссоциации молекулы (активная среда CO_2 волноводного лазера). Установлено, что в этих условиях существенно возрастает роль плазмохимических процессов. Применительно к активной среде CO_2-ВЛ наблюдается возрастание плотностей атомов кислорода, заметно ускоряющих релаксацию антисимметричной моды колебаний CO_2, и рост концентрации отрицательных ионов (в основном CO_3^-). Амбиполярное поле втягивает отрицательные ионы в центральную зону разряда, как результат плотность электронов распределяется по радиусу разрядной трубки существенно более равномерно, чем в случае бесселевского распределения. Учет указанных обстоятельств позволил построить адекватную кинетическую модель (фактор значимости P>0,85) активной среды CO_2-ВЛ.

Рассмотрен интересный с точки зрения технологических приложений процесс разложения двуокиси углерода

$$CO_2 \rightarrow CO + 1/2O_2,\ \Delta H = 2{,}9 \text{ эВ/мол} \begin{cases} CO_2^{\otimes} \rightarrow CO + O, E_D = 5{,}5 эВ \\ CO_2^{\otimes} + O \rightarrow CO + O_2, \Delta H = 0{,}3 эВ, E_a \sim 1 эВ \end{cases} \tag{4}$$

(Получаемый таким образом CO без дополнительных энергозатрат может быть конвертирован в водород в процессе

$$H_2O + CO \rightarrow H_2 + CO_2,\ \Delta H = -0{,}4 \text{ эВ/мол} \tag{5}$$

Объединение процессов (4-5) образует замкнутый двухстадийный цикл получения экологически чистого топлива – водорода).

На примере разложение CO_2 рассмотрена проблема управления селективными плазмохимическими реакциями. Для ее решения впервые была применена разрядная система с управляемыми параметрами электронной компоненты плазмы. Использовался несамостоятельный разряд постоянного тока, поддержи-

ваемый в устойчивой форме короткими высоковольтными импульсами предыонизации.

Методами ИК лазерной спектроскопии в сочетании с электрическими измерениями показано, что такая разрядная система позволяет обойти ключевые ограничения, связанные с применением самостоятельных разрядов. Стало возможным управлять средней энергией электронов, изменяя параметр *E/N* при одной и той же степени ионизации плазмы (частота повторения и амплитуда высоковольтных импульсов определяют плотность электронов n_e). Исследована роль колебательного возбуждения при плазмохимическом разложении CO_2 в неравновесных условиях. На рис.2 представлены зависимости энегозатрат на один акт диссоциации от мощности постоянного тока, как для самостоятельного, так и для несамостоятельного разрядов. Снизу рисунка изображены дополнительные оси абсцисс, где указаны значения удельного энерговклада и параметра *E/N* для несамостоятельного разряда. Значение параметра *E/N* для самостоятельного тлеющего разряда составляло заметно большую величину ($E/N \geq 38$Td) и изменялось в исследуемых условиях в пределах 22% от 38,4Td при минимальной мощности до 47,2 Td - при максимальной.

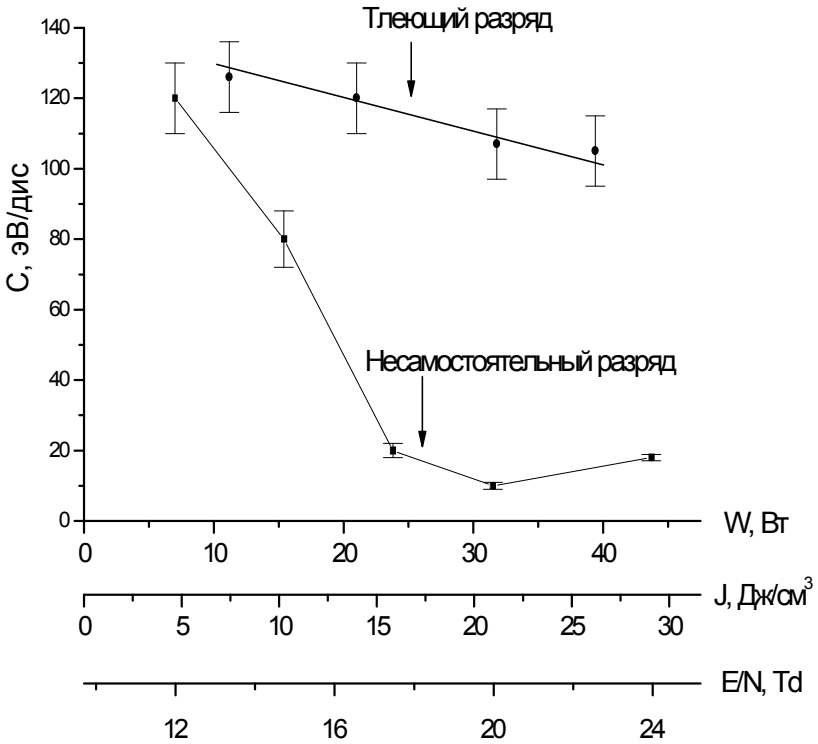

Рис.2. Зависимости энергозатрат на один акт диссоциации CO_2 от мощности постоянного тока W и удельного энерговклада J. Давление CO_2 p=11.6 Тор, мощность внешней предыонизации W_{ion}=8 Вт, расход газа V=1.5 $см^3$/с при нормальных условиях.

Из рисунка видно, что энергозатраты на диссоциацию молекул CO_2 в несамостоятельном разряде заметно меньше практически во всех исследованных условиях. Достигнутый минимум в 10эВ/дис (более чем на порядок величины меньше соответствующих значений для самостоятельного тлеющего разряда) при *E/N*=20Td, близкой к оптимальной величине для возбуждения антисимметричных колебаний молекулы CO_2, соответствует максимуму колебательной температуры в несамостоятельном разряде T_3 = 2200 K. Показано, что в отличие от самостоятельных тлеющих разрядов, где основной канал диссоциации связан с возбуждением молекул прямым электронным ударом из основного электронного состояния в отталкивательное, в рассматриваемых условиях диссоциация молекул CO_2 связана с возбуждением антисимметричной моды колебаний. Электроны плазмы возбуждают в основном нижние колебательные уровни молекул CO_2, тогда как высокие уровни заселяются в процессе *VV*-обмена. Молекулы, имеющие достаточную энергию, диссоциируют. Этот канал с точки зрения энергозатрат существенно эффективнее, чем диссоциация прямым электронным ударом.

Четвертая глава посвящена исследованию доплеровского уширения спектральных линий в электронных спектрах атомов и молекул, возбуждаемых в неравновесной газоразрядной плазме пониженного давления (~ 10^{-1} − 10 Торр). Если процесс возбуждения происходит с выделением избытка энергии ΔE:

$$A + B \rightarrow C + D + \Delta E\,, \qquad (6)$$

то из законов сохранения энергии и импульса следует, что образовавшиеся продукты реакции приобретут дополнительную кинетическую энергию. Если излучающее состояние имеет малое время жизни, и столкновительные процессы малоэффективны, то следует ожидать аномального уширения спектральных линий, обусловленного неравновесным распределением излучающих частиц по скоростям.

Движение излучающей частицы со скоростью υz по лучу наблюдения приводит к изменению частоты излучения на величину $\upsilon_o \frac{\upsilon_z}{c}$, где с – скорость света, υ_o – частота излучения покоящейся в системе наблюдения частицы. Тогда частота излучения $\upsilon = \upsilon_o + \frac{\upsilon_z}{c}\upsilon_o, \upsilon_z = \frac{\upsilon - \upsilon_o}{\upsilon_o}c$ и, если распределение частиц по скоростям задано функцией $\Psi(\upsilon_z)$, то контур линии излучения $\varphi(\upsilon)$

$$\varphi(\upsilon) = \frac{c}{\upsilon_o}\Psi(c \cdot \frac{\upsilon - \upsilon_o}{\upsilon_o}). \qquad (7)$$

Связь между $\varphi(\upsilon)$ и обычно используемой в кинетической теории газов функцией распределения частиц по модулю скорости *P(υ)* дается в общем случае интегральным соотношением

$$\int_{|\upsilon_z|}^{\infty} K(\upsilon,\nu)P(\upsilon)d\upsilon = \varphi(\nu) \tag{8}$$

Вид ядра $K(\upsilon,\nu)$ связан с анизотропией скоростей в среде и в каждом случае должен конкретизироваться. В работе рассмотрен характерный для широкого класса объектов изотропный случай, для которого (8) принимает вид

$$const\int_{|\upsilon_z|}^{\infty}\frac{P(\upsilon)}{\upsilon}d\upsilon = \varphi(\nu) \tag{9}$$

При практических исследованиях чаще возникает обратная задача: из экспериментальных сведений о контуре линии $\varphi(\nu)$ нужно определить вид распределения излучателей по скоростям *P(υ)*. Это некорректно (по Адамару) поставленная задача, когда решения (9) неустойчивы по отношению к погрешностям в исходных данных. Решение задач такого типа осуществляется методами регуляризации.

В уравнениях (7)-(9) $\varphi(\nu)$- истинный контур линии. В эксперименте регистрируемое распределение *f(ν)* является сверткой $\varphi(\nu)$ с аппаратной функцией *a(ν)* измерительной установки. Проблема нахождения $\varphi(\nu)$ сводится к деконволюции свертки с разностным ядром

$$f(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} a(\nu-\nu')\varphi(\nu')d\nu' = f_o(\nu) + \varepsilon(\nu) \tag{10}$$

($\varepsilon(\nu)$ – шум с нулевым средним) и является математически некорректной задачей по отношению к погрешностям в измерениях *f(ν)* и *a(ν)*. Ее решение вновь требует привлечения методов регуляризации. Используемые в работе численные алгоритмы были разработаны в Институте теоретической и прикладной механики СО РАН Н.Г.Преображенским и А.И.Седельниковым, сами же расчеты реализовывались нами в ФИАН.

Для исследования контуров спектральных линий применялась система, состоящая из скрещенных интерферометра Фабри-Перо и монохроматора ДФС-8. С помощью двух взаимно перпендикулярных щелей вырезалось центральное пятно интерференционной картины. Сканируемый давлением интерферометр

Фабри-Перо помещался в барокамеру, которая вначале откачивалась, а затем в нее через тонкий капилляр напускался воздух.

Было исследовано доплеровское уширение спектральных линий атомов и молекул, возбуждаемых электронами. Показано, что контур спектральной линии в этом случае описывается формулой

$$\varphi(\tilde{\omega})d\tilde{\omega} = \frac{1}{4\Delta w}\left[erf(\tilde{\omega}+\Delta w) - erf(\tilde{\omega}-\Delta w)\right]d\tilde{\omega}, \quad \int_{-\infty}^{\infty}\varphi(\tilde{\omega})\mathrm{d}\tilde{\omega} = 1. \qquad (11)$$

где $\tilde{\omega} = \frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_D^e}$, ν и ν_0 текущая и центральная частоты, а $\Delta\nu_D^e$ - полуширина доплеровского контура по уровню $1/e$, Δw - относительное изменение модуля скорости атома при столкновении с электроном с энергией вблизи пороговой

$$\Delta w = \frac{\Delta \mathrm{v}}{\mathrm{v}^p} = \frac{m_e \mathrm{v}_e^t}{\sqrt{2kTM}}. \qquad (12)$$

здесь, M и m_e – массы атома и электрона, , v^t_e – скорость электронов, соответствующая порогу возбуждения, T – температура нейтрального газа. $\mathrm{v}^p = \sqrt{2kT/M}$ - наивероятнейшая скорость теплового движения атомов.

Установлено, что при определении температуры по ширинам линий сравнительно тяжелых частиц (N_2, CO) при реально встречающихся в условиях плазмы температурах погрешность мала (<2%). Для легких атомов и молекул ошибка возрастает. Относительная погрешность $\Delta T/T$ превосходит 10% в случае атома водорода при T<550К, в случаях H_2 – при T<300К, He - T<250К, D_2 - T<150К

Было изучено доплеровское уширение спектральных линий атомов и молекул, возбуждаемых при нерезонансных взаимодействиях тяжелых частиц. Исследованы контуры спектральных линий атома кислорода λ=8446Å ($3^3P_{0,1,2}$-$3^3S^o_1$ переход) в тлеющем разряде в смеси O_2-Ar(1:36) и молекул азота (вторая положительная система полос, $C^3\Pi$ – $B^3\Pi$ переход) в смесях N_2-He(1:10), N_2-Ar(1:9). Давление смеси газов менялось от 0,1 до 15 Тор, ток разряда составлял 20мА, внутренний диаметр разрядной трубки – 1,9 см, стенки трубки охлаждались проточной водой или жидким азотом.

В случае возбуждения тяжелыми частицами обнаружено аномальное уширение линий, которое в несколько раз превышало нормальное допплеровское. Найдены неравновесные функции распределения возбужденных молекул $N_2(C^3\Pi)$ и атомов $O(3^3P)$ по скоростям при их возбуждении в столкновениях с

метастабильными N_2*и Ar*. На рис. 3 показаны распределения по скоростям молекул $N_2(C^3\Pi, v'=0)$ на вращательных уровнях $K'=3$ и $K'=26$.

Анализируемые распределения сильно отличаются друг от друга. Молекулы на уровне $K'=3$ формируют распределение, близкое к максвелловскому при температуре газа. Молекулы же с $K'=26$ имеют распределения со средними энергиями, существенно превышающими тепловые при температуре газа и уменьшающимися по мере роста давления. Таким образом, в плазме возникает сортировка возбужденных частиц по скоростям поступательного движения в зависимости от энергии связанного состояния.

Приобретение молекулой дополнительной скорости происходит при заселении $N_2(C^3\Pi)$ в результате тушения молекулами основного состояния $N_2(X^1\Sigma)$ более высоковозбужденного состояния $N_2(E)$ (см. ниже)

$$N_2(E) + N_2(X^1\Sigma) \rightarrow N_2(C^3\Pi\ v', K') + N_2(X^1\Sigma) + \Delta E. \qquad (13)$$

В исследуемых условиях молекулы с высокими значениями K' возбуждаются преимущественно в реакции (13)(горячая группа молекул), тогда как молекулы $N_2(C^3\Pi)$ с малыми K' возбуждаются при столкновении молекул $N_2(X^1\Sigma)$ с электронами (холодная группа молекул, подробнее см. ниже Гл. 5). Это и объясняет отличие распределений молекул с различными K' по скоростям.

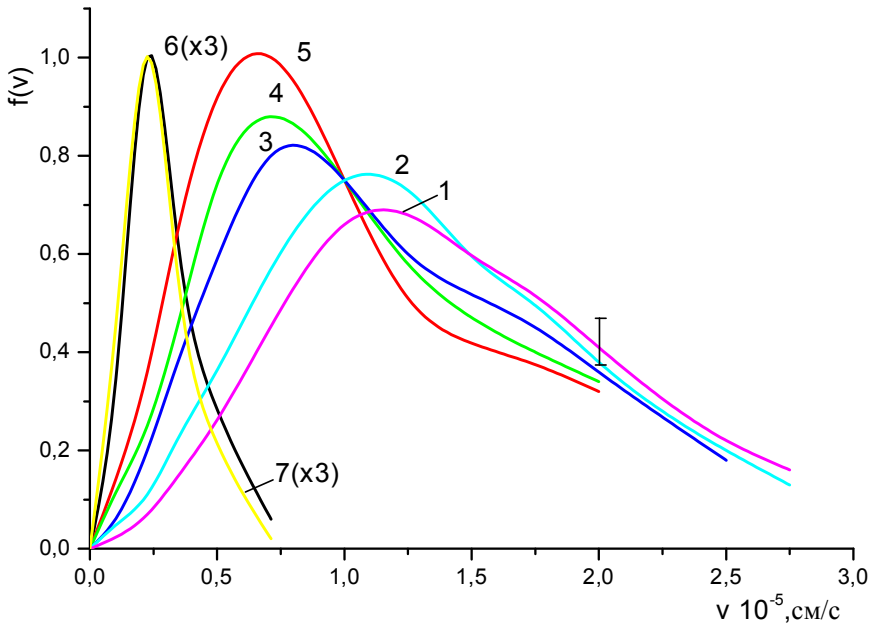

Рис. 3. Распределения возбужденных молекул $N_2(C^3\Pi, v'=0)$ по скоростям. Разряд в N_2-He(1:10), температура стенки трубки 77K, температура на оси 150K. Давления, Тор: 1 и 6 – 0.5, 2 – 1, 3 – 2, 4 – 3, 5 - 5. Кривые **1-5** для K'=26, **6** – для K'=3, **7** – максвелловское распределение при T_g=150K.

К аналогичным результатам и выводам приводят эксперименты с разрядами в смеси N_2-Ar, где избыток энергии выделяется в реакции

$$N_2(X^1\Sigma) + Ar(3p^5 4s) \rightarrow N_2(C^3\Pi, v', K') + N_2(X^1\Sigma) + \Delta E. \qquad (14)$$

Измерение контуров спектральных линий при различных давлениях плазмообразующего газа позволяет исследовать процесс релаксации. Для анализа релаксации средней кинетической энергии частиц с конечным временем жизни предложена простая аналитическая модель, основанная на следующих предположениях:

- молекулы взаимодействуют как твердые шары; -на всех этапах релаксации распределения по модулю скорости $P(v)$ остаются максвелловскими; - молекулы с нетепловыми распределениями скоростей составляют малую примесь в буферном равновесном газе (термостате), соответственно в процессе релаксации буферный газ не нагревается (это положения выполняется с высокой точностью, т.к. плотность электронно-возбужденных молекул $N_2(C^3\Pi)$ $\sim 10^8 см^{-3}$, плотность молекул холодного газа $\sim 10^{16} см^{-3}$).

Рис. 4 показывает соответствие измерений и расчета для реакции (13) с $N_2(v'=0, K'=26)$ в виде зависимости наивероятнейшей энергии поступательного движения молекул азота от плотности газовой смеси. Наилучшее согласие достигается при $\sigma_{N,M}=(4.1\pm1.5)\cdot 10^{-15} см^{-2}$, N=$N_2$, M=Ar. Результат расчета чувствителен к выбору сечения. Это позволяет определить эффективное сечение с относительно небольшой погрешностью и, вообще говоря, оправдывает применение простейшей модели твердых шаров при рассмотрении столкновений с участием электронно-возбужденных молекул.

Применение предложенной модели релаксации позволяет определить энергию распределения при любой конечной плотности буферного газа. Была решена и обратная задача: из измерений средней кинетической энергии возбужденных молекул определен избыток энергии, выделяющийся в процессе возбуждения.

Это важно, так как знание величины дефекта энергии позволяет идентифицировать процесс, приводящий к возбуждению молекул. Был разработан способ определения избытка энергии, выделяющейся в процессе возбуждения. Рассмотрен конкретный пример возбуждения 2+ системы N_2 в разрядах в чистом N_2 или в смеси N_2-He.

К моменту проведения настоящих исследований существовало, по крайней

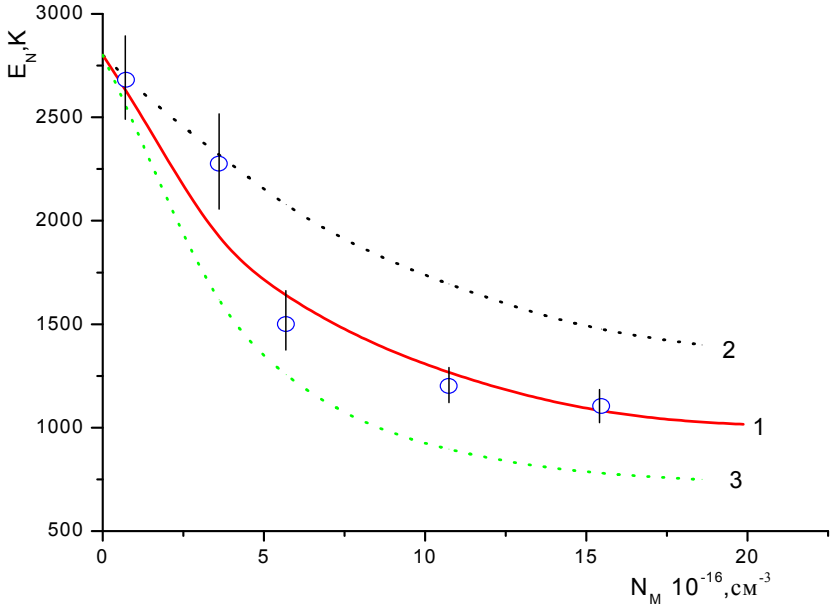

Рис.4. Зависимости наивероятнейшей кинетической энергии $N_2(C^3\Pi, v'=0, K'=26)$ от плотности газа смеси N_2- Ar(1:9). Точки – эксперимент, кривые – расчет с сечениями $\sigma_{N,M}=4{,}1\cdot10^{-15}$см^2 (1), $2\cdot10^{-15}$см^2(2), $8\cdot10^{-15}$ см^2(3). N=N_2, M=Ar.

мере, две точки зрения на механизм образования молекул $N_2(C^3\Pi)$ с высоким уровнем возбуждения (вращательного и поступательного) в подобных разрядах:

1) При исследовании неравновесных распределений молекул $N_2(C^3\Pi)$ в газовом разряде нами была высказана гипотеза, что молекулы с высоким уровнем возбуждения образуются в результате девозбуждения молекул, находящихся в состоянии $N_2(E^3\Sigma^+)$.

2) Молекулы $N_2(C^3\Pi)$ с высоким уровнем возбуждения образуются в результате девозбуждения молекул, находящихся в состоянии $N_2(C'^3\Pi)$ или $N_2(D^3\Sigma)$.

Для энергии искомого состояния получено $E_e^O = 95800 \pm 700$ см$^{-1}$. Эта величина хорошо согласуется с энергией состояния $E^3\Sigma_g^+$ ($E = 95772$см$^{-1}$) и даже с учетом погрешностей измерений она меньше энергий $C'^3\Pi$ ($E = 97580$см$^{-1}$) и $D^3\Sigma$ (E=103576см$^{-1}$). Это доказывает, что за образование молекул горячей группы $N_2^{гор}$ $C^3\Pi$ в данном случае может отвечать только состояние $E^3\Sigma_g^+$.

Привлеченные модельные представления не позволяют использовать всю информацию, содержащуюся в экспериментальных результатах, поскольку об-

суждается релаксация лишь наивероятнейших или средних энергий частиц, а

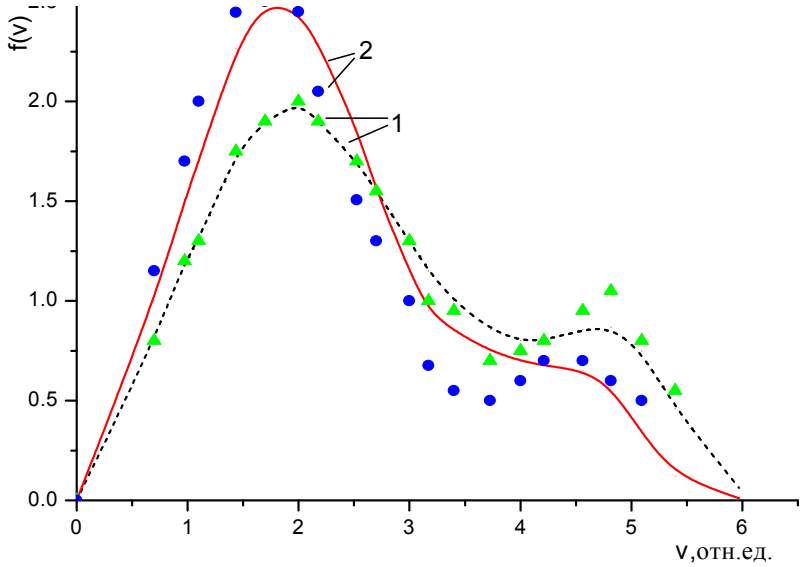

Рис.5. Функции распределения по скоростям атомов кислорода в разряде в смеси O_2-Ar(1:36). Давления, Тор: 1 – 10, 2 – 15, Точки – измерения по доплеровскому уширению, кривые – расчет при $\sigma_{N,M}=4.1\cdot10^{-15}$см^2. N=O($3^3$P), M=Ar для двух давлений p=10Тор и p=15Тор. Температура стенки разрядной трубки T=300K, ток 20мА.

сам вид распределений анализируется лишь качественно. На основе сопоставления экспериментально полученных функций распределения атомов O(3^3P) по скоростям и численного решения уравнения Больцмана проведен анализ особенностей поступательной релаксации для случаев, когда отклонения от равновесия велики, а массы сталкивающихся частиц сравнимы. В приближении модели твердых шаров определено сечение столкновений возбужденных атомов кислорода с атомами аргона. На рис.5 показаны экспериментальные и расчитанные распределения по скоростям атомов O(3^3P), возбуждаемых метастабильным аргоном в процессе

$$O(2^3P) + Ar(3p^5 4s) \rightarrow O(3^3P) + Ar(^1S_0) + \Delta E, \qquad (14)$$

Сопоставление расчета и эксперимента показывает в целом удовлетворительное согласие.

В пятой главе описаны результаты исследований энергетических распределений электронно–возбужденных молекул по КВ состояниям в неравновесной плазме. Исследованы закономерности трансформации вращательного и колебательного движения молекул при их переходе из основного в возбужденные электронные состояния.

А. Рассмотрен процесс возбуждения молекул прямым электронным ударом.

Проанализированы вопросы о соответствии вращательных распределений молекул в основном и возбужденных электронных состояниях. Выяснен физический механизм передачи момента импульса молекулам при их возбуждении прямым электронным ударом в низкотемпературной плазме. Показано, что наибольший вклад во вращательное возбуждение молекул в плазме вносят электроны с энергиями, близкими к порогу возбуждения электронных состояний. В припороговой области возбуждение электронных состояний происходит через образование отрицательно заряженных молекулярных ионов в квазидискретных состояниях. «Размер» такой системы существенно превосходит «размер» молекулы в основном электронном состоянии, поэтому при распаде молекулярного иона улетающий электрон, несмотря на малую величину оставшейся энергии, может унести с собой значительный момент импульса $\sim(4\text{-}8)\hbar$. Соответствующий угловой момент приобретет электронно-возбужденная молекула.

На основе законов сохранения момента импульса и четности установлены возможные каналы образования электронно-возбужденных молекул $H_2(d^3\Pi_u,{}^1\Pi_g)$. Предложена модель для расчета относительных вероятностей возбуждения вращательных уровней. Сравнение результатов, полученных для состояний $H_2(d^3\Pi_u)$ и $H_2(I^1\Pi_g)$ позволяет указать область применимости модели. Процесс возбуждения электронных состояний молекул должен происходить через образование промежуточной составной системы - отрицательного иона в квазидискретном состоянии. Его распад сопровождается высвобождением временно связанного электрона и образованием возбужденной нейтральной молекулы. Сам комплекс характеризуется определенными вероятностями распада (в единицу времени) w(*s*), w(*p*),…,с высвобождением *s*-, *p*- и т.д. электронов. Расчеты построены на предположении, что при образовании возбужденной молекулы вероятность данного значения K' при распаде комплекса, находящегося в состоянии $\tilde{K}$, с высвобождением электрона с моментом l определяется чисто статистическими закономерностями $[(2K'+1)/(2\tilde{K}+1)(2l+1)]$. Для выполнения этого предположения взаимодействие электронного движения с вращением должно быть пренебрежимо мало.

С использованием предложенной модели проведен вероятностный анализ реализации различных каналов. Показано, что возбуждение состояний $H_2(d^3\Pi_u,K')$ и $H_2(I^1\Pi_g,K')$ в низкотемпературной плазме происходит по схожим схемам. И в том и другом случаях в возбуждении принимают участие преиму-

щественно *p*-электроны. В результате захвата *p*-электрона образуется короткоживущий отрицательный ион $H^-_2(^2\Pi_u)$. Молекулы $H_2(d^3\Pi_u)$ образуются в результате распада этого иона с высвобождением электронов с четным значением квантового числа момента импульса, т.е. *s*-, *d*-, *g*- электронов. Молекулы $H_2(I^1\Pi_g)$ образуются в результате распада иона с высвобождением электронов с нечетным значением квантового числа момента импульса, т.е *p*-, *f*-, *h*- электронов. Для состояния $H_2(d^3\Pi_u)$ получено хорошее количественное согласие экспериментов и расчетов (фактор значимости $P>0{,}8$). Предложенная модель позволяет не только правильно описать относительные заселенности вращательных уровней электронно-возбужденных молекул $H_2(d^3\Pi_u, K')$ в пределах каждой модификации водорода, но и дает правильное соотношение плотностей орто- и пара-модификаций в возбужденном состоянии $d^3\Pi_u$ и их зависимостей от температуры. Для состояния $H_2(I^1\Pi_g)$ наблюдалось удовлетворительное согласие на качественном уровне. Это связано с наличием для данного состояния заметного взаимодействия электронного движения с вращением.

Установлено, что «копирование» вращательных распределений (т.е. выполнение соотношения между вращательными температурами T_R^0 и $T_R^{'}$ основного и возбужденного состояний $T_R^0 B_\upsilon^{'} = T_R^{'} B_\upsilon^0$, где $B_\upsilon^{'}$ и B_υ^0 - соответствующие вращательные постоянные) при возбуждении молекул электронным ударом выполняется лишь при $kT_g >> B_\upsilon^0$. Это обстоятельство необходимо учитывать при определении газовой температуры плазмы методом относительных интенсивностей.

Проанализированы вопросы о соответствии колебательных распределений молекул в основном и возбужденных электронных состояниях и возможности измерения колебательных температур молекул в основном электронном состоянии по интенсивностям вращательных линий и колебательных полос электронных спектров молекул.

Найдены эффективные сечения VT- процессов для электронно-возбужденных молекул $N_2(C^3\Pi)$ и $CO(A^1\Pi)$, широко используемых в диагностике плазмы.

$$\text{Для } N_2\left(C^3\Pi\right): \begin{cases} \sigma_{1,0}^{e\varphi\varphi} = \left(0.11 \pm 0.01\right)\overset{0}{\text{A}}^2, \sigma_{2,1}^{e\varphi\varphi} = \left(0.23 \pm 0.03\right)\overset{0}{\text{A}}^2, \\ \sigma_{3,2}^{e\varphi\varphi} = \left(0.34 \pm 0.08\right)\overset{0}{\text{A}}^2, \sigma_{4,3}^{e\varphi\varphi} = \left(0.32 \pm 0.08\right)\overset{0}{\text{A}}^2 \end{cases}$$

$$\text{Для } CO\left(A^1\Pi\right): \begin{cases} \sigma_{1,0}^{e\varphi\varphi} = \left(0.4 \pm 0.1\right)\overset{0}{\text{A}}^2, \sigma_{2,1}^{e\varphi\varphi} = \left(0.8 \pm 0.2\right)\overset{0}{\text{A}}^2, \sigma_{3,2}^{e\varphi\varphi} = \left(1.3 \pm 0.4\right)\overset{0}{\text{A}}^2, \\ \sigma_{4,3}^{e\varphi\varphi} = \left(1.7 \pm 0.5\right)\overset{0}{\text{A}}^2, \sigma_{5,4}^{e\varphi\varphi} = \left(2.2 \pm 0.5\right)\overset{0}{\text{A}}^2, \sigma_{6,5}^{e\varphi\varphi} = \left(2.7 \pm 0.7\right)\overset{0}{\text{A}}^2 \end{cases}$$

Наибольший вклад в $\sigma^{e\varphi\varphi}_{V',V'-1}$ в условиях экспериментов (тлеющий разряд в смеси CO-N_2-He-Xe-O_2(1:4:15:0,5:0,03)) вносят атомы He. Абсолютные величины эффективных сечений $\sigma^{e\varphi\varphi}_{V',V'-1}$ существенно превосходят значения аналогичных сечений для молекул в основном электронном состоянии (10^{-5}…10^{-7}Å^2). Величины сечений для каждой молекулы связаны между собой соотношением вида $\sigma^{e\varphi\varphi}_{V',V'-1} = V\sigma^{e\varphi\varphi}_{1,0}$ подобно соотношению между квадратами матричных элементов для гармонических осцилляторов. Исключение составляет величина $\sigma^{e\varphi\varphi}_{4,3}$ для молекулы $N_2(C^3\Pi)$, что, по-видимому, определяется тем, что уровень $V'=4$ - последний, наиболее высокий связанный уровень в электронном состоянии $C^3\Pi$.

Независимость полученных эффективных сечений колебательной релаксации в отличии от многочисленных результатов для молекул в основном электронном состоянии от газовой температуры свидетельствует об отличии механизма *VT* - релаксации электронно-возбужденных молекул от механизма Ландау – Теллера.

Предложен новый подход для расчета колебательных температур по интенсивностям колебательных полос электронных спектров, позволяющий определять колебательные температуры молекул в основном электронном состоянии без дополнительной информации о функции распределения электронов по энергиям $f_e(\varepsilon)$. Он позволяет по известным величинам колебательных температур молекул N_2 и CO в возбужденных электронных состояниях $T^{N_2}_{V'}$, $T^{CO}_{V'}$ и значению газовой температуры T_g определить колебательные температуры $T^{N_2}_{V_0}$ и $T^{CO}_{V_0}$ молекул в основном электронном состоянии. Показано, что интенсивности колебательных полос системы Ангстрема CO могут служить практически идеальным термометром для определения $T^{CO}_{V_0}$ причем, если использовать относительные интенсивности переходов с уровней $CO\left(B^1\Sigma, V'=0.1\right)$, то не требуется знание и температуры газа T_g.

Б. Исследованы распределения по вращательным уровням электронно-возбужденных молекул, образующихся при взаимодействии тяжелых частиц.

На примере радикалов $OH(A^2\Sigma)$, образующихся в процессах

$$H_2O(X^1A_1) + e \rightarrow H_2O(B^1A_1) + e' . \qquad (15а)$$

$$H_2O(B^1A_1) \rightarrow OH^{\text{rop}}(A^2\Sigma) + H + \Delta E \quad . \qquad (15б)$$

и молекул $N_2(C^3\Pi_u)$, образующихся в процессах (13-14), показано, что их вращательные распределения могут быть в первом приближении (по крайней мере в

области низких вращательных уровней) описаны как больцмановские с достаточно высокой вращательной температурой, зависящей от избытка энергии, выделяющейся в процессе возбуждения молекул (горячая группа молекул). (Более точно вид распределения может быть описан в рамках статистической модели распада возбужденных атомно-молекулярных комплексов).

На этой основе предложен способ измерении газовой температуры плазмы при наличии параллельных каналов возбуждения молекул, когда из общего распределения выделяется вращательное распределение, ответствующее группе молекул, возбуждаемых прямым электронным ударом (холодная группа молекул). Определяется вращательная температура, соответствующая этому ансамблю, и по ее значению находится газовая температура.

В заключении подведены общие итоги работы и отмечены наиболее важные ее моменты.

Основные результаты работы

1. Реализован комплексный спектральный метод исследования неравновесной молекулярной плазмы на базе классической спектроскопии видимого и УФ диапазонов, ИК-спектроскопии поглощения с использованием частотно-перестраиваемых диодных лазеров и спектроскопии когерентного антистоксова рассеяния света. Созданная комплексная методика дает возможность исследовать поведение в плазме дипольно-активных, дипольно-неактивных молекул и радикалов, как в основном, так и в возбужденных электронных состояниях с высоким спектральным и пространственным разрешением. Разработано необходимое программное обеспечение, позволяющее

▪ По измерению интенсивностей соответствующих спектров получать значения населенностей энергетических уровней, величин вращательных и колебательных температур.

▪ По измерению уширенных из-за эффекта Доплера контуров спектральных линий получать функции распределения электронно возбужденных атомов и молекул по скоростям поступательного движения.

2. Методом диодной лазерной спектроскопии исследовано влияние температуры на ударное уширение ИК спектральных линий молекул CO_2. Анализ полученного материала и имеющихся литературных данных указал на необходимость существенного уточнения и дополнения имеющихся расчетных моделей.

▪ Предложена модель, хорошо описывающая экспериментальные данные. Она учитывает отклонение траектории движения частиц от прямолинейной в

поле межмолекулярных сил и увеличение эффективного сечения уширения при столкновениях частиц с малыми поступательными энергиями, когда их величины близки к глубине ямы потенциала, описывающего межмолекулярное взаимодействие. При расчетах используется небольшое число исходных величин, известных из независимых экспериментов и расчетов - константы потенциала межмолекулярного взаимодействия и электростатические мультипольные моменты молекул.

▪ По результатам исследования столкновительного уширения ИК спектральных линий молекулы CO_2 разработаны программы автоматизированной обработки спектров.

3. На основе анализа абсорбционных и КАРС спектров были изучены распределения радикалов $OH(X^2\Pi)$, $CN(X^2\Sigma)$ и стабильных молекул $CO(X^1\Sigma)$, CO_2, $H_2(X^1\Sigma)$ в основном электронном состоянии по вращательным уровням.

▪ Показано, что отклонения от равновесия для вращательных степеней свободы молекул в основном электронном состоянии наблюдаются в газоразрядной плазме в условиях, когда величина вращательного кванта молекулы $2B_vK$ сопоставима со средней энергией поступательного движения $\sim kT_g$ (молекула H_2, T_g~100K). Характер отклонений стационарных распределений в плазме состоит в увеличении населенности вращательных уровней по сравнению с равновесными значениями с ростом вращательного квантового числа K.

▪ На примере конверсии орто- и пара-модификаций молекул водорода в неравновесной плазме исследовано влияние свойств симметрии молекул на процессы энергообмена и на их распределение по вращательным уровням основного электронного состояния. Показано, что конверсия обусловлена обменом ядер при столкновениях с атомарным водородом. В отличие от газовой фазы в плазме она протекает с высокой скоростью (характерное время конверсии в газе τ_c~3года, тогда как в плазме τ_c~1-5·10^{-1}с). Установлено, что из-за температурной зависимости константы скорости обменной реакции и влияния диффузии во всем объеме разрядной системы формируется соотношение орто-/пара- модификаций H_2, соответствующее температуре ее наиболее горячей части. Величина отношения орто-/пара- модификаций H_2 чувствительна к изменению температуры при $T_g \leq 200$K. Это обстоятельство предлагается использовать для измерения газовых температур в криогенных разрядах в отсутствии равновесия между вращательными и поступательными степенями свободы молекул.

4. На основе развитой методики исследования абсорбционных КВ спектров изучена колебательная кинетика молекул CO_2 в плазме с высоким удель-

ным энерговкладом, когда энергия, вложенная за время порядка времени релаксации, сравнима с энергией диссоциации молекулы. Показано, что в этих условиях существенно возрастает роль плазмохимических процессов.

▪ Применительно к активной среде CO_2 волноводного лазера наблюдается возрастание плотностей атомов кислорода, ускоряющих релаксацию антисимметричной моды колебаний CO_2, и рост концентрации отрицательных ионов (в основном CO_3^-), приводящий к тому, что плотность электронной компоненты плазмы распределяется по радиусу разрядной трубки существенно более равномерно, чем в случае бесселевского распределения.

▪ Учет указанных обстоятельств позволил построить адекватную кинетическую модель (фактор значимости P>0,85) активной среды CO_2-ВЛ.

5. На примере процесса разложения CO_2 рассмотрена проблема управления селективными плазмохимическими реакциями. Для ее решения впервые применена разрядная система на основе несамостоятельного разряда с управляемыми параметрами электронной компоненты плазмы. Показано, что такая разрядная система позволяет обойти ключевые ограничения, связанные с применением самостоятельных разрядов. Стало возможным управлять средней энергией электронов, изменяя параметр E/N. Это позволило локализовать значительную часть разрядного энерговклада на определенных степенях свободы молекул (в рассмотренном случае на антисимметричной колебательной моде CO_2) для реализации селективных плазмохимических процессов. В результате минимизированы энергозатраты на получении продукта реакций (молекулы CO).

6. С использованием методики исследования поступательного движения электронно-возбужденных частиц в неравновесной плазме по контурам спектральных линий изучены случаи возбуждения атомов и молекул прямым электронным ударом и при столкновениях с тяжелыми частицами.

▪ Показано, что уширение спектральных линий, обусловленных радиационным распадом молекул, возбуждаемых электронами, в большинстве условий, характерных для низкотемпературной плазмы, близко к нормальному доплеровскому, соответствующего температуре нейтрального газа газоразрядной плазмы. Тем не менее, при низких газовых температурах для легких атомов и молекул уширение линий, связанное с процессом возбуждения, может оказаться сравнимым с уширением из-за теплового движения.

▪ В случае возбуждения тяжелыми частицами обнаружено аномальное уширение линий, которое может в несколько раз превышать нормальное доплеровское. Найдены неравновесные функции распределения возбужденных моле-

кул $N_2(C^3\Pi)$ и атомов $O(3^3P)$ по скоростям при их возбуждении в столкновениях с метастабильными N_2* и Ar*. Обнаружено, что распределение по скоростям электронно-возбужденых молекул $N_2(C^3\Pi,K)$, зависит от номера вращательного уровня K и давления плазмообразующего газа.

▪ Предложена аналитическая модель релаксации средней энергии поступательного движения горячих частиц, хорошо описывающих экспериментальные результаты. Определены газокинетические сечения столкновения возбужденных молекул азота с атомами гелия и аргона. Разработана методика определения избытка энергии, выделяющейся в процессе возбуждения, и на этой основе проведена идентификация каналов образования электронно-возбужденых молекул $N_2(C^3\Pi)$ в низкотемпературной плазме.

7**.** Выяснен физический механизм передачи момента импульса молекулам при их возбуждении прямым электронным ударом в низкотемпературной плазме.

▪ Показано, что наибольший вклад во вращательное возбуждение молекул в плазме вносят электроны с энергиями, близкими к порогу возбуждения электронных состояний. В припороговой области возбуждение электронных состояний происходит через образование отрицательно заряженных молекулярных ионов в квазидискретных состояниях. «Размер» такой системы существенно превосходит «размер» молекулы в основном электронном состоянии, поэтому при распаде молекулярного иона улетающий электрон, несмотря на малую величину оставшейся энергии, может передать электронно-возбужденной молекуле значительный момент импульса ~(4-8) $\hbar$.

▪ На основе законов сохранения момента импульса и четности установлены возможные каналы образования $H_2(d^3\Pi_u,{}^1\Pi_g)$. Предложена модель для расчета относительных вероятностей возбуждения вращательных уровней. Для состояния $H_2(d^3\Pi_u)$ получено хорошее количественное согласие экспериментов и расчетов (фактор значимости P>0,8). Для состояния $H_2(I^1\Pi_g)$ наблюдалось удовлетворительное согласие на качественном уровне. Это связано с наличием для данного состояния заметного взаимодействия электронного движения с вращением.

8. Исследованы распределения по колебательным состояниям электронно-возбужденных молекул при их возбуждении в плазме прямым электронным ударом

▪ Найдены эффективные сечения *VT*- процессов для электронно-возбужденных молекул $N_2(C^3\Pi)$ и $CO(A^1\Pi)$, широко используемых в диагности-

ки плазмы. Их величины оказались в 10^4-10^6 раз больше, чем аналогичные величины для молекул в основном электронном состоянии. Независимость полученных эффективных сечений колебательной релаксации от газовой температуры в отличие от многочисленных результатов для молекул в основном электронном состоянии свидетельствует об отличии механизма *VT*- релаксации электронно-возбужденных молекул от механизма Ландау – Теллера.

▪ Предложен новый подход для определения колебательных температур молекул в основном электронном состоянии по измерению интенсивностей колебательных полос электронных спектров без дополнительной информации о функции распределения электронов по энергиям $f_e(\varepsilon)$. Он позволяет по известным величинам колебательных температур молекул N_2 и CO в возбужденных электронных состояниях $T_{V'}^{N_2}$, $T_{V'}^{CO}$ и значению газовой температуры T_g определить колебательные температуры $T_{V_0}^{N_2}$ и $T_{V_0}^{CO}$ молекул в основном электронном состоянии. Показано, что интенсивности колебательных полос системы Ангстрема CO могут служить практически идеальным термометром для определения $T_{V_0}^{CO}$, причем, если использовать относительные интенсивности переходов с уровней $\mathrm{CO}\left(B^1\Sigma, V'=0.1\right)$, то не требуется знание и температуры газа T_g.

9**.** Исследованы распределения по вращательным уровням электронно-возбужденных молекул, образующихся при взаимодействии тяжелых частиц. Показано, что

▪ Эти распределения в области низких вращательных уровней могут быть описаны как больцмановские с высокой вращательной температурой, зависящей от избытка энергии, выделяющейся в процессе возбуждения молекул (строго вид распределения описывается в рамках статистической модели распада возбужденных атомно-молекулярных комплексов).

▪ На этой основе предложен способ измерения газовой температуры плазмы при наличии параллельных каналов возбуждения молекул, когда из общего распределения выделяется вращательное распределение, соответствующее группе молекул, возбуждаемых прямым электронным ударом.

10**.** Полученные при проведении исследований результаты создают необходимую основу для развития и применения спектральных методов диагностики молекулярной неравновесной газоразрядной плазмы. Разработанные экспериментальные методики используются для проведения поисковых научно-исследовательских работ по изучению свойств молекулярной неравновесной низкотемпературной плазмы, исследования элементарных процессов, диагно-

стики активных сред газовых лазеров, плазмохимических реакторов и других практически интересных объектов.

11. Результаты работы нашли свое отражение в образовательном процессе – они использованы для обучения студентов старших курсов кафедры Электрофизики Московского физико-технического института в лекционных курсах “Введение в атомную и молекулярную спектроскопию” и “Спектроскопия низкотемпературной плазмы”.

Основные результаты диссертации опубликованы в работах:

Публикации в журналах:

1. Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Соболев Н.Н *Распределение радикалов гидроксила по вращательным уровням в тлеющем разряде*. – ЖТФ, 1977, т.47, сс.1168-1177.
2. Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Соболев Н.Н. *Определение заселенностей уровней радикала* OH *методами линейного полгощения с учетом неразрешенной дублетной структуры.* – ЖПС, 1977,т.26, сс.900-905.
3. Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Соболев Н.Н. *Неравновесное распределение молекул* N_2*(*$C\ ^3\Pi$*) по вращетельным уровням в газовом разряде*. – ЖЭТФ, 1978, т.75, сс.463-472.
4. Оторбаев Д.К., Очкин В.Н., Савинов С.Ю.,Соболев Н.Н. Цхай С.Н. *О передаче значительных моментов импульса при электронном возбуждении молекул*. – Письма в ЖЭТФ. 1978. т. 28. в. 6, сс.424-429.
5. Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Соболев Н.Н. *Суперпозиция вращательных распределений молекул в неравновесной плазме и статистическая модель распада возбужденных комплексов*. –Краткие сообщения по физике ФИАН 1980, №2, сс. 9-14.
6. Брюховецкий С.Ю.,Котликов Е.Н., Оторбаев Д.К., Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Соболев Н.Н. *Возбуждение электронно колебательно-вращательных уровней молекул водорода электронным ударом в неравновесной плазме газового разряда.* – ЖЭТФ 1980, т.79, в.5, сс.1687-1703.
7. Жук Д.В., Оторбаев Д.К., Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Соболев Н.Н. *О ширинах спектральных линий в молекулярной неравновесной плазме.* – Письма в ЖЭТФ, 1980, т.31, сс.188-191.
8. Оторбаев Д.К., Очкин В.Н., Преображенский Н.Г., Савинов С.Ю., Седельников А.И., Соболев Н.Н. *Уширение спектральных линий и распределение*

электронно-возбужденных молекул по скоростям в неравновесной плазме. –ЖЭТФ, 1981,т.81, сс.1626-1638.

9. Жук Д.В., Оторбаев Д.К., Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Соболев Н.Н. *Исследование Λ-удвоения в спектре 2^+системы* N_2. – Оптика и спектроскопия, 1981, т.50, сс.592-595.
10. КарашеваТ.Т., Оторбаев Д.К., Очкин В.Н., Рыков В.А., Савинов С.Ю., Соболев Н.Н. *Нарушение формы максвелловского распределения в релаксирующем газе.* - Краткие сообщения по физике ФИАН,1982, №10, сс.6-11.
11. КарашеваТ.Т., Оторбаев Д.К., Очкин В.Н., Рыков В.А., Савинов С.Ю., Соболев Н.Н. *Распределение по скоростям атомов* $O(3^3P_{0,1,2})$ *в тлеющем разряде.*- Химич. физика 1982, №12, сс.21-31.
12. Йованович-Курепа Е., Марендич Я., Савинов С.Ю. *О зависимости эффективности вращательного возбуждения молекул при электронно-колебательном переходе от энергии налетающих электронов.*- Краткие сообщения по физике ФИАН, 1983, №8, сс.56-60.
13. Савинов С.Ю., Цхай С.Н. *О допплеровском уширении спектральных линий при их возбуждении прямым электронным ударом.*- Краткие сообщения по физике ФИАН, 1983, №9, сс.3-7.
14. Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Соболев Н.Н. *Электронно-возбужденные молекулы в неравновесной плазме.* – Известия АН СССР, серия физическая, 1984, т.48, №4, сс.738-743.
15. Оторбаев Д.К., Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Цхай С.Н. *Чередование интенсивностей в спектре 2^+ системы* N2. *Эффекты релаксации.* –Химическая физика, 1985, т.4, №8, сс.1025-1029.
16. Асанов Б.У., Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Соболев Н.Н., Цхай С.Н. *Распределение молекул* $H_2\left(X^1\Sigma_g^+\right)$ *по вращательным состояниям в газоразрядной плазме.* –Краткие сообщения по физике ФИАН, 1986, №9, сс.26-27.
17. Жеенбаев Н.Ж., Оторбаев Д.К., Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Цхай С.Н. *Относительные вероятности возбуждения вращательных уровней состояния* $H_2\left(X^1\Sigma_g^+\right)$ *электронным ударом в газовом разряде.* – ЖПС, 1986, т.XLIV, №5, сс.737-740.
18. ДемьяненкоА.В., Засавицкий И.И., Очкин В.Н. Савинов С.Ю., Спиридонов М.В. *Исследование распределений молекул* CO_2 *по колебательно-вращательным уровням в тлеющем разряде методом импульсной диодной лазерной спектроскопии.* – Квантовая электроника, 1987, т. 14, №4, сс. 851-859.

19. Засавицкий И.И., Керимкулов М.А., Наджединский А.И., Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Спиридонов М.В., Шотов А.П. *Когерентные нестационарные эффекты при быстрой записи спектра поглощения.* – Опт. и Спектр. 1988 т.65, сс.1198-1202.
20. Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Соболев Н.Н., Цхай С.Н. *Локальные распределения молекул $H_2(X^1\Sigma)$ по вращательным уровням в тлеющем разряде.* - ЖТФ 1988, т.58, в.7, сс.1283-1290.
21. Жеенбаев Н.Ж., Оторбаев Д.К. Очкин В.Н.,Савинов С.Ю., Соболев Н.Н., Цхай С.Н. *Влияние вращения на характеристики радиационных переходов в молекулах H_2 и D_2.*- Оптика и спектроскопия, 1988, т.64, сс.681-683.
22. Zasavitskii I.I., Jslamov R.Sh.,Kerimkulov M.A., Konev Yn.B., Ochkin V.N., Savinov S.Yu., Spiridonov M.V., Shotov A.D. – J.Sov. Laser Res. 1990, v.11.,pp.361-375.
23. Керимкулов М.А., Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Цхай С.Н. *Наблюдение обратного изотопического эффекта при плазмохимическом разложении углекислого газа.* Письма в ЖЭТФ 1991, т.54, вып.4, сс.212- 215.
24. Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Шумская Л.И., Цхай С.Н. *Об изменениях вращательных состояний молекул при электронно-колебательных переходах под действием электронного удара.* – Оптика и спектроскопия. 1991, т. 70, в. 5, сс.996-1002.
25. Андреев С.Н., Керимкулов М.А., Конев Ю.Б., Мирзакаримов Б.А., Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Спиридонов М.В. и др. *Влияние столкновений на распределение молекул по колебательным уровням возбужденных электронных состояний в газовом разряде*. – ЖЭТФ, 1992, т.101, вып.6, сс.1732-1748.
26. Ефимова Ю.Б., Кемикулов М.А., Кирилова В.Г., Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Цхай С.Н. *Локальные параметры плазменного реактора при диссоциации углекислого газа в СВЧ – разряде*. – Письма в ЖТФ, 1992, т. 18, вып.6, сс.22-26.
27. Андреев С.Н., Мазуренко А.А., Керимкулов М.А., Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Цхай С.Н. *Изотопические эффекты при разложении углекислого газа неравновесной газоразрядной плазме.* – ЖТФ 1994, т.64, сс.22-29.
28. О.А.Евсин, Е.Б.Куприянова, В.Н.Очкин, Савинов С.Ю. *Определение колебательной температуры молекул в низкотемпературной плазме по интенсивностям полос системы Ангстрема* $CO(B^1\Sigma\text{-}A^1\Pi)$. –Краткие сообщения по физике ФИАН, 1994, №9-10, сс.53-58.

29. Андреев С.Н., Савинов С.Ю. *Моделирование абсорбционного колебательно-вращательного спектра* CO_2 *в области 4,5 мкм в неравновесных условиях.* – Краткие сообщения по физ. ФИАН, 1995, №5-6, с.77.
30. Андреев С.Н., Очкин В.Н., Савинов С.Ю. Слобожанов Н.В. *Столкновительное уширение спектральных линий молекул в собственном газе.* – Письма в ЖЭТФ, 1995, т.62, вып. 64, сс.276-282.
31. Ochkin V.N., Savinov S.Yu., Tskhai S.N., Czarnetzki U., Scultz-von der Gathen V., Dobele H.F. *Nonlinear optical techniques for plasma diagnostics.*- IEEE Trans. Plasma Sci. 1998, v. 26 , No 5, pp.1502-1513.
32. Lee H., Song H.K., Na B-K. Savinov S.Yu. *Experimental study of methane and carbon dioxide decomposition in a radio-frequency discharge.* –J. Industrial & Engineering Chemistry Res. 1999, V. 38, N. 7, pp.2540-2547.
33. Lee H., Song H.K., Na B-K. Savinov S.Yu. *Estimation of Methane Conversion in Capacitively Coupled Radio-frequency Plasma.* – J. of Chem. Eng. of Japan 2001, V. 34, No.11, pp.1356-1365.
34. Андреев С.Н., Очкин В.Н., Савинов С.Ю. *Влияние температуры на ударное уширение ИК спектральных линий молекулы* CO_2. Квантовая электроника, 2002, т.32, сс.647-653.
35. Азаров А.В., Митько С.В., Очкин В.Н., Савинов С.Ю. *Несамостоятельный щелевой разряд как эффективный способ возбуждения активной лазерной среды*– Квантовая электроника, 2003, т.33(5) , сс.419-424.
36. Andreev S.N. Ochkin V.N., Savinov S.Yu., Zakharov V.V. CO2 *decomposition in a non-self-sustained discharge with a controlled electronic component of plasma.* – Proc. SPIE 2002, v. 4460, pp. 46-54.
37. Andreev S.N., Ochkin V.N., Savinov S.Yu., Zakharov V.V. *Plasma-chemical* CO_2 *decomposition in a non-self-sustained discharge with a controlled electronic component of plasma.* – Spectr. Acta Part A 2004, v.60, pp. 3361-3369.
38. Андреев С.Н., Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Цхай С.Н. *О механизме передачи момента импульса при возбуждении электронных состояний молекул прямым электронным ударом*. – ЖЭТФ, 2009, Т.135, Вып.6, с.1079.
39. Антипенков А. Б., Афонин О. Н., Очкин В. Н., Савинов С. Ю., Цхай С. Н. *Экспериментальная проверка метода обнаружения микротечей воды в плазменно-вакуумной камере по спектру гидроксила.* – Физика плазмы, 2012, т. 38, № 2, сс.1–5.

Главы в монографиях:

1. Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Соболев Н.Н. *Механизмы формирования распределений электронно-возбужденных молекул по колебательно-вращательным уровням в газовом разряде.* В. кн.: Электронно-возбужденные молекулы в неравновесной плазме. – Труды ФИАН, 1985, т.157, сс.6-85.
2. Ochkin V.N., Savinov S.Yu., Sobolev N.N. *Distributions of Electron-Excited Molecules over* Vibrational-*Rotational Levels in Gas Discharge: Formation Mechanisms.* The Book: *Electron-Excited Molecules in Nonequilibrium Plasma*. – Proceengs of the Lebedev Phys. Inst. Ac. of Sciences of the USSR. V.179, Suppl.V.2, pp.7-119. Nova Science Publishers, Inc., 1989. (283 Commack Road, Suite 300, Commack, N.Y. 11725.)
3. Оторбаев Д.К., Очкин В.Н., Рубин П.Л., Савинов С.Ю., Соболев Н.Н., Цхай С.Н. Возбуждение вращательных уровней электронных состояний молекул электронным ударом в газовом разряде. В. кн.: Электронно–возбужденные молекулы в неравновесной плазме. – Труды ФИАН, 1985, т.157. сс.86 – 123.
4. Otorbaev D.K., Ochkin V.N., Savinov S.Yu., Sobolev N.N., Tskhai S.N. *Electron-Impact Excitation of the Rotational Levels of Molecular Electron States in Gas Discharges.* The Book: Electron-Excited Molecules in Nonequilibrium Plasma. – Proceengs of the Lebedev Phys. Inst. Ac. of Sciences of the USSR. V.179, Suppl.V.2, pp.121-173. Nova Science Publishers, Inc., 1989. (283 Commack Road, Suite 300, Commack, N.Y. 11725.)
5. Карашева Т.Т., Оторбаев Д.К., Очкин В.Н., Рыков В.А., Савинов С.Ю., Соболев Н.Н., Цхай С.Н. *Допплеровское уширение спектральных линий и распределение возбужденных атомов и молекул по скоростям в неравновесной плазме*. В. кн.: Электронно–возбужденные молекулы в неравновесной плазме. – Труды ФИАН, 1985, т.157, сс.124-186.
6. Karasheva T.T.,Otorbaev D.K.,OchkinV.N.,Rykov V.A. Savinov S.Yu., Sobolev N.N., Tskhai S.N. *Doppler Spectral Line Broadening and the Velocity Distributions of Excited Atoms and Molecules in Nonequilibrium Plasma*. – Proceengs of the Lebedev Phys. Inst. Ac. of Sciences of the USSR. V.179, Suppl.V.2, pp.175-263. Nova Science Publishers, Inc., 1989. (283 Commack Road, Suite 300, Commack, N.Y. 11725.)
7. Андреев С.Н., Очкин В.Н., Савинов С.Ю. *Особенности ударного ушерения ИК- спектральных линий молекулы* CO_2 *в собственном газе.* – В. кн.: Оптическая спектроскопия и стандарты частоты. Молекулярная спектроско-

пия: Коллективная монография, сс.356-375. Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, Томск 2004.

8. Андреев, С.Н. Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Цхай С.Н. *О механизме передачи момента импульса при возбуждении электронных состояний молекул прямым электронным ударом.* – В. кн.: Оптическая спектроскопия и стандарты частоты. Атомная и молекулярная спектроскопия: Коллективная монография. Т.2, сс.97-119. Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, Томск 2009.
9. Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Цхай С.Н., *Допплеровские контуры спектральных линий в электронных спектрах атомов и молекул*. – Энциклопедия низкотемпературной плазмы, Серия Б: Справочные приложения, базы и банки данных, т. V-1 Диагностика низкотемпературной плазмы. Часть I, М: Янус-К, 2006, сс.553-562.
10. Очкин В.Н, Савинов С.Ю., Цхай С.Н. *Интенсивности в колебательной и вращательной структуре электронных спектров двухатомных молекул в неравновесной плазме.* – Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Том Оптика низкотемпературной плазмы. М: Янус-К, 2008, сс.211-223.

Труды конференций:

1. Жук Д.В. Оторбаев Д.К., Очкин В.Н., Савинов, С.Ю., Соболев Н.Н. *О ширинах спектральных линий в молекулярной неравновесной газоразрядной плазме*. Третий Всесоюзный симпозиум по плазмохимии. Москва 1979. Тезисы докл., сс.59-61.
2. Жук Д.В. Оторбаев Д.К., Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Соболев Н.Н. *Исследование характера* Λ*-удвоения в спектре* 2^{+}*системы* N_2. Тезисы докл. IX Нац. Конф. по молек. спектроскопии с междунар. участием, Албена Болгария,1980, с.46.
3. Otorbaev D.K.,OchkinV.N., Preobragensky N.G., Savinov S.Yu.,Sedelnikov A.I., Sobolev N.N. *On Doppler broadening of the spectral lines in nonequilibrium plasma.* Proc. of the 15 ICPIG, Part I, pp.29-30, Minsk 1981.
4. Otorbaev D.K.,OchkinV.N., Preobragensky N.G., Savinov S.Yu.,Sedelnikov A.I., Sobolev N.N. *Velocities distributions of electronically excited molecules in nonequilibrium plasma.* Proc. of the 5 Int. Symp. on Plasma Chemistry Edinburgh, 1981, v.1, pp.69-70.

5. Otorbaev D.K.,OchkinV.N., Savinov S.Yu., Sobolev N.N., Tskhai S.N. *Rotanional relaxation and intensity alternation in the 2^+ system of N_2 spectra.* ESCAMPIG Oxford, England 1982, Abstr. of Inv.Talks and Contr.Papers, pp.187-190.
6. Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Соболев Н.Н. *Электронно – возбужденные молекулы в неравновесной плазме.* XIX Всесоюзный съезд по спектроскопии. Тезисы докл. ч.II., сс.77-79, Томск 1983.
7. Савинов С.Ю., Цхай С.Н. *Форма линий излучения атомов и молекул при их возбуждении прямым электронным ударом.* XIX Всесоюзный съезд по спектроскопии. Тезисы докл. ч.1, сс.268-269, Томск 1983.
8. Йованович-Курепа Е., Марендич Я., Савинов С.Ю. *Интенсивности линий во вращательной структуре перехода* $H_2\left(d^3\Pi_u \to a^3\Sigma_g^+\right)$ *при возбуждении электронным пучком.* 6-ая Всесоюзная конференция по ФНП (Ленинград 1983) Тезисы докл., Том 1 сс.31-34.
9. Оторбаев Д.К., Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Соболев Н.Н. *Возбуждение атомов и молекул тяжелыми частицами в неравновесной плазме.* 6-ая Всесоюзная конференция по ФНП (Ленинград 1983) Тезисы обзорных докл. сс.21-31.
10. Karasheva T.T.,Otorbaev D.K.,OchkinV.N.,Rykov V.A. Savinov S.Yu., Sobolev N.N. *Translation relaxation of excited atoms in gas discharge*. 13 International Symposium on Rarefied Gas Dynamic Book of Abstracts v.1, pp.383-384, Novosibirsk 1982.
11. Оторбаев Д.К., Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Соболев Н.Н. *Измерение температуры газа в неравновесной плазме по контурам спектральных линий.* IX Всесоюзная конференция по генераторам низкотемпературной плазмы. Фрунзе 1983, Тезисы докл. сс.196-197.
12. КарашеваТ.Т., Оторбаев Д.К., Очкин В.Н.,Рыков В.А., Савинов С.Ю., Соболев Н.Н., Цхай С.Н. *Поступательная релаксация частиц для потенциала твердых шаров с переменным диаметром.* IX Всесоюзная конференция по генераторам низкотемпературной плазмы. Фрунзе 1983, Тезисы докл. с.216-217.
13. Imakeev K.N., Savinov S.Yu.,Tskhai S.N. *Anomalous Λ-component intensity distribution of 2^+ system of nitrogen in nonequilibrium gas discharge plasma.* 16th European congress on molecular spectroscopy. Abstracts of paper, Sofia, Bulgaria, 1983, p.362.

14. Ochkin V.N., Savinov S.Yu., Sobolev N.N. *Translational relaxation of excited atoms at describing by variable hardsphere potential.* ESCAMPIG (Italy, 1984), Abstr. of Inv.Lect.and Contr.Papers,-8E, pp.257-258.
15. Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Соболев Н.Н., Цхай С.Н. *Измерение населенностей вращательных уровней* $H_2(X^1\Sigma,V=0)$ *в тлеющем разряде методом КАРС.* III Всесоюзная конференция по спектроскопии комбинационного рассеяния света. Тезисы докл. Душанбе, 1986, с.28.
16. Demianenko A.V., Zasavitsky I.I., Shotov A.P., Savinov S.Yu., Ochkin V.N.,Sobolev N.N. Spiridonov M.V. *Determination of rovibrational levels populations of* CO_2 *molecules in glow discharge using pulsed diode laser spectroscopy.* 11^{th} International Conference on Infrared and Millimeter waves. Conference digest, Pisa, Italy, 1986, pp.632-633.
17. Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Соболев Н.Н., Цхай С.Н. *Населенности вращательных уровней в* $H_2(X^1\Sigma, V=0)$ *газовом разряде.* VII Всесоюзная конференция по ФНП (Ташкент 1987) Тезисы докл. часть 2, сс.165-166.
18. Засавицкий И.И. Керимкулов М.А., Надеждинский А.И, Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Спиридонов М.В., Шотов А.П. *Когерентные эффекты при быстрой записи спектра поглощения.* XIII КиНО-88. Тезисы докл., часть III, сс.32-33, Минск, 1988
19. Ochkin V.N., Savinov S.Yu., Sobolev N.N., Tskhai S.N. *Local rotation distributions of* $H_2\left(X^1\Sigma_g^+\right)$ *molecules in a glow discharge. E*SCAMPIG-9 (Lisbon, Portugal , 1988), Abstr. Of Inv.Lect.and Contr.Papers, pp.257-258.
20. Засавицкий И.И. Исламов Р.Ш. Керимкулов М.А., Конев Ю.Б., Очкин В.Н., Савинов С.Ю. Соболев Н.Н., Спиридонов М.В., Шотов А.П. *Исследование колебательно вращательных распределений молекул* CO_2 *в капиллярном разряде методами диодной лазерной спектроскопии.* XX Всесоюзный съезд по спектроскопии. Тезисы докл. ч.1, с.184, Киев 1988.
21. Очкин В.Н., С.Ю.Савинов, Соболев Н.Н., Цхай С.Н. *Исследование взаимного влияния диффузии и вращательной релаксации молекул* $H_2\left(X^1\Sigma_g^+\right)$ *в тлеющем разряде методом КАРС.* XX Всесоюзный съезд по спектроскопии. Тезисы докл. ч.1, с.248, Киев 1988.
22. Керимкулов М.А., Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Спиридонов М.В., Цхай С.Н. *Локальная спектральная диагностика СВЧ разряда в* CO_2. Всесоюзный семинар по ВЧ пробою газов. Тезисы докл. Тарту,.1989, сс.132-134.

23. Ochkin V.N., Savinov S.Yu. *A laser spectroscopy of a molecular plasma.* Abstract collection 2nd symposium on laser spectroscopy. Pecs-Harkany Hyngary 1989, p.31.
24. Андреев С.Н., Керимкулов М.А., Конев Ю.Б., Очкин В.Н Савинов С.Ю., Спиридонов М.В., Цхай С.Н. *Измерение колебательных температур молекул* N_2 *и* CO *в неравновесной газоразрядной плазме.* Международн. симп. по когерентной Рамановской спектроскопии Самарканд, 18-20 сент. 1990, Тезисы докл. М.1990, с.42.
25. Zasavitsky I.I., Islamov R.Sh., Kerimkulov M.A. Ochkin V.N., Savinov S.Yu., Spiridonov M.V. Sobolev N.N. Shotov A.P. *Vibrational-rotational distributions of* CO_2*-molecules in active media of* CO_2 *waveguide laser.* ESCAMPIG-10 (Orleans, France , August 28-31, 1990), Abstr. Of Inv.Lect.and Contr.Papers, p.270.
26. Андреев С.Н., Керимкулов М.А., Конев Ю.Б., Мирзакаримов Б.А., Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Спиридонов М.В., Шумская Л.И., Цхай С.Н. *Влияние столкновений на колебательные распределения электронно-возбужденных молекул.* Труды VIII Всесоюзн. Конф. ФНП, ч.1, (Минск 18-20 сент. 1991), Минск, 1991, сс.6-7.
27. Andreev S.N., Kerimkulov M.A., Konev Yu.B., Mirzakarimov B.A., Ochkin V.N., Savinov S.Yu., Spiridonov M.V., Shumskaya L.I., Tskhai S.N. *Influence of collisions on vibrational distributions of the ground and electronically excited molecular states in gas discharge.* ESCAMPIG-11 (St.Petersburg, Russia, August 25-28, 1992), Abstr. of Inv. Lect.and Contr. Papers, Europhys. conf. V.16F, pp.178-179.
28. Evsin O.A., Kuprijanova E.B., Ochkin V.N., Savinov S.Yu., Tskhai S.N. *Determination of molecular vibration temperature from vibrational bands of* $CO(B^1\Sigma - A^1\Pi)$ *spectra intensities*. ESCAMPIG-12 (The Netherlands , August 23-26, 1994), Abstr. of Inv. Lect. and Contr. Papers, pp.344-345.
29. Ochkin V.N., Savinov S.Yu.,.Tskhai S.N. *Influence of plasma microfield on nonlinear optics method of electric field measurement.* XVI European CARS Workshop-97, March 23-25 1997, Heidelberg, A29, Univ.Heidelberg, Germany 1997.
30. Koroteev N.I., Naumov A.N., Ochkin V.N., Savinov S.Yu., Tskhai S.N., Zheltikov A.M. *Measurement of plasma fields with polarization-sensitive coherent four-wave mixing.* XVI Int.Conf.on Coherent and Nonlinear Optics

(ICONO), June 29-July 3, 1998, Moscow Russia, Proc.ICONO, p.122, Moscow 1998.

31. Andreev S.N., Ochkin V.N., Savinov S.Yu., Zakharov V.V. *Excitation and dissociation of* CO_2 *molecules in a non-self-sustained discharge with a controlled electron energy.* Proc. Of the 10th International Symposium on Laser-aided plasma diagnostics, pp.500-505, 24-28 September 2001, Fukuoka, Japan.
32. Андреев С.Н. Очкин В.Н. Савинов С.Ю. *Влияние относительной скорости сталкивающихся молекул на ударное уширение ИК спектральных линий*. Тезисы докладов XXII Съезда по спектроскопии, Звенигород, 8-12 октября 2001 г. с. 14,.
33. Andreev S.N., Ochkin V.N., Savinov S.Yu., Zakharov V.V. *Carbon dioxide decomposition in a non-self-sustained discharge with a controlled electronic component of plasma.* Proc. of 4 int. Conf on TDLS p.D12 (2003).
34. Андреев С.Н. Очкин В.Н. Савинов С.Ю. *Диагностика процессов разложения* CO_2 *в несамостоятельном газовом разряде методом диодной лазерной спектроскопии.* Общероссийский семинар по диодной лазерной спектроскопии. М., март 2004г. Тезисы докл. сс.9-11.
35. Андреев С.Н., Балтаков Д.Ф., Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Спиридонов М.В., Цхай С.Н., *Детектирование малых концентраций* NO_2 *с использованием диодных лазеров с вертикальным (VCSEL) и традиционным резонатором,* XXIII Съезд по спектроскопии, 17-21 октября 2005, Звенигород, Тезисы докладов сс.57-58.
36. Andreev S.N., Nikolaev I.V., Ochkin V.N., Savinov S.Yu., Spiridonov M.V., Tskhai, S.N. *High sensitive diode laser modulation spectroscopy with non-stationary p-n junction heating.* Proc. the 8-th Sino-Russian Symposium of Laser Physics and Laser Technology SRLPLT-2006, 10-15 Aug 2006, Harbin, China, pp. 117-121.
37. Андреев С.Н., Очкин В.Н, Савинов С.Ю., Цхай С.Н. *Передача момента импульса при возбуждении электронных состояний молекул прямым электронным ударом.* XVIII конференция «Фундаментальная атомная спектроскопия» 22-26 октября 2007г. Звенигород, Тезисы докладов сс.55-56, РИИС ФИАН.
38. Николаев И.В., Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Спиридонов М.В., Углов И.В., Цхай С.Н., *Использование регрессионного анализа для измерения соотношения концентраций* $^{12}CO_2/^{13}CO_2$ *методом ДЛС.* XVIII конференция

«Фундаментальная атомная спектроскопия» 22-26 октября 2007г. Звенигород, Тезисы докладов сс. 141-142, РИИС ФИАН.

39. Андреев С.Н., Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Цхай С.Н. *О соотношении плотностей орто- и параводорода в плазме газового разряда.* 10 общероссийский семинар по диодной лазерной спектроскопии. М., 29 октября 2008, Тезисы докладов с.1, РИИС ФИАН.
40. Афонин О.Н., Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Цхай С.Н. *Исследование спектра свечения гидроксила возбуждаемого плазмой, для оценки скорости натекания паров воды через микротечь в вакуумную камеру.* Тезисы докладов XVIII научно-техническая конференция "Вакуумная наука и техника", г. Судак, 2011, сс.93-96.