

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физический институт имени П.Н.Лебедева Российской академии наук

На правах рукописи

УДК 535.33/.34

Савинов Сергей Юрьевич

**Спектроскопическая диагностика атомно-молекулярных процессов в
неравновесной низкотемпературной плазме**

Специальность 01.04.05 – Оптика

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Москва 2013

Спектроскопическая диагностика атомно-молекулярных процессов в неравновесной низкотемпературной плазме

Содержание	2
Введение	7
Глава 1. Спектроскопия молекулярной газоразрядной плазмы высокого разрешения. Экспериментальная техника	
1.1. <i>Классическая эмиссионная и абсорбционная спектроскопия видимого и ультрафиолетового диапазонов</i>	28
1.1.1. Метод излучения.....	28
1.1.2. Метод линейчатого поглощения, реабсорбция излучения.....	30
1.1.3. Экспериментальная техника.....	34
1.1.3.1. Разряд постоянного тока.....	34
1.1.3.2. Импульсный разряд.....	37
1.1.3.3. Разрядная система с управляемыми параметрами электронной компоненты плазмы.....	38
1.1.3.4. СВЧ – разряд.....	40
1.2. <i>Абсорбционная ИК спектроскопия с применением частотно-перестраиваемых диодных лазеров</i>	42
1.2.1. Общие замечания и схема спектрометра.....	42
1.2.2. Предельные скорости сканирования спектров. Возникновение нестационарных эффектов.....	49
1.2.3. Методика определения населенностей колебательно-вращательных уровней молекул.....	58
1.2.4. Программное обеспечение для идентификации и обработки спектров.....	63
1.3. <i>Спектроскопия когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС)</i>	69
1.3.1. Общие положения.....	69
1.3.2. Экспериментальная техника КАРС.....	74

Глава 2. Влияние температуры на ударное уширение ИК спектральных линий молекулы CO₂

2.1. Общие замечания.....	77
2.2. Эксперимент.....	78
2.3. Сопоставление расчета и эксперимента.....	79
2.4. Анализ моделей уширения спектральных линий.....	81
2.5. Предлагаемая схема расчета ширины спектральных линий.....	84
2.6. Сопоставление с экспериментом.....	88
2.7. Резюме.....	94

Глава 3. Распределения молекул в основном электронном состоянии по колебательно - вращательным степеням свободы в неравновесной плазме. Колебательное возбуждение молекул и плазмохимические процессы

3.1. Распределение молекул по вращательным уровням.....	95
3.1.1. Вращательные распределения легких молекул	
Границы неравновесности.....	97
3.1.2. О соотношении плотностей орто- и парамодификаций водорода H ₂ (X ¹ Σ) и температуре газа в разряде.....	102
3.1.3. Вращательные распределения тяжелых молекул, температура газа.....	106
3.2. Распределение молекул по колебательным состояниям.....	112
3.2.1. Колебательные распределения двухатомных молекул.....	113
3.2.2. Заселенности в колебательных модах трехатомной молекулы CO ₂ . Колебательная кинетика молекул в газовом разряде с высоким удельным энерговыделением.....	117
3.2.2.1 Колебательные распределения молекул CO ₂ в активной среде волноводного лазера.....	118
3.2.2.2. Результаты экспериментов.....	119
3.2.2.3. Модель расчета колебательных распределений	123
3.2.2.4. Сопоставление результатов расчета и эксперимента.....	127
3.2.2.5. Влияние продуктов плазмохимических реакций на скорость	

релаксации колебательной энергии.....	129
3.2.2.6. Влияние плазмохимических процессов на пространственное распределение плотности мощности накачки	131
3.2.3. Колебательное возбуждение и плазмохимическое разложение CO_2 в неравновесных условиях.....	136
3.3. <i>Резюме</i>	150

Глава 4. Доплеровские контуры спектральных линий в электронных спектрах атомов и молекул

4.1. <i>Нахождение распределений атомов и молекул по скоростям по доплеровскому уширению спектральных линий</i>	154
4.1.1. Контур линии и распределение излучателей по скоростям.....	154
4.1.2. Влияние столкновений на неравновесные распределения частиц по поступательным степеням свободы.....	157
4.2. <i>Техника исследования распределений по скоростям атомов и молекул по доплеровскому уширению спектральных линий</i>	160
4.2.1. Экспериментальная техника.....	160
4.2.2. Математическое обеспечение эксперимента.....	161
4.3. <i>Доплеровское уширение спектральных линий атомов и молекул, возбуждаемых электронами</i>	163
4.4. <i>Доплеровское уширение спектральных линий атомов и молекул, возбуждаемых при нерезонансных взаимодействиях тяжелых частиц</i>	168
4.4.1. Распределение электронно-возбужденных атомов и молекул по скоростям.....	168
4.4.2. Функция источников.....	172
4.4.3. Релаксация средней кинетической энергии частиц с конечным временем жизни.....	174
4.4.4. Идентификация каналов возбуждения.....	178

4.4.5. Релаксация функции распределения частиц с конечным временем жизни по скоростям при больших отклонениях от равновесия.....	183
4.5. Резюме.....	185

Глава 5. Энергетические распределения электронно – возбужденных молекул по колебательно – вращательным состояниям в неравновесной плазме

5.1. Возбуждение молекул прямым электронным ударом.....	187
5.1.1. О механизме передачи момента импульса при возбуждении электронных состояний молекул прямым электронным ударом.....	187
5.1.1.1. Передача момента импульса при возбуждении электронных состояний молекул прямым электронным ударом.....	187
А. Возбуждение водорода в газовом разряде при низкой температуре.....	192
Б. Возбуждение водорода электронным пучком.....	194
5.1.1.2. Возбуждение электронных состояний через образование короткоживущих отрицательных молекулярных ионов. Прицельные параметры. Оценки.....	195
5.1.1.3. Образование отрицательно заряженных молекулярных ионов, их возможные состояния.....	198
5.1.1.4. Распад молекулярных ионов H_2^- с высвобождением электронов в s -, d - и g - состояниях и образованием $H_2(d^3\Pi_u)$	202
5.1.1.5. Распад молекулярных ионов H_2^- с высвобождением электронов в p -, d - и h - состояниях и образованием $H_2(1^1\Pi_g)$	208
5.1.1.6. О соответствии вращательных распределений молекул в основном и возбужденных электронных состояниях.....	211
5.1.2. О соответствии колебательных распределений молекул в основном и возбужденных электронных состояниях.....	212
5.1.2.1. Влияние столкновений на распределение молекул по колебательным уровням возбужденных электронных состояний	

в газовом разряде.....	212
5.1.2.2. Измерение колебательных температур молекул в основном электронном состоянии по интенсивностям электронно-колебательных полос.....	219
5.2. <i>Возбуждение молекул при взаимодействиях тяжелых частиц</i>	222
5.2.1. Распределение электронно-возбужденных молекул по вращательным уровням.....	222
5.2.1.1. Радикалы $\text{OH}(A^2\Sigma)$	222
5.2.1.2. Молекулы $\text{N}_2(C^3\Pi_u)$	225
5.2.2. Об измерении газовой температуры по интенсивностям во вращательной структуре электронных спектров при наличии параллельных каналов возбуждения молекул.....	227
5.3. <i>Резюме</i>	234
Заключение	238
Литература	246

Введение

На протяжении длительного периода низкотемпературная плазма представляет собой интересный объект для физических исследований. Такой интерес обусловлен, прежде всего, широким распространением этого состояния вещества. С низкотемпературной плазмой связано большое число явлений и процессов, наблюдаемых в природе, технических устройствах, лабораториях. Так, например, межзвездный газ, не смотря на малую концентрацию заряженных частиц, представляет собой плазменную среду, поскольку его характерный пространственный масштаб на много порядков превышает дебаевский радиус. Плазма присутствует и в ближнем космосе. Она заполняет магнитосферу Земли и образует ионосферные слои. В лабораторных условиях и технических устройствах плазма образуется в различных видах газовых разрядов (дуговом, искровом, тлеющем и др.), в процессах горения и взрыва. Газоразрядные источники плазмы – плазмотроны – получили широкое распространение во многих технологических устройствах. Электрические разряды давно используются в радиотехнике, для коммутации токов, для обработки материалов. При этом наряду с традиционными электродными разрядами стали широко применяться высокочастотные и сверхвысокочастотные разряды, а также плазма, образующаяся под действием излучения лазеров. В настоящее время отработаны многие плазмохимические процессы получения различных веществ и соединений, нанесение упрочняющих покрытий, плазменная обработка материалов. По сути дела сформировался новый самостоятельный раздел химии и химической технологии - плазмохимия [1,2]. Широко используется неравновесная газоразрядная плазма в качестве активной лазерной среды, поэтому ее исследования находят свои приложения в квантовой электронике.

Уже из этого краткого перечисления видно, какое применение находит низкотемпературная плазма в различных областях науки и техники. Кроме практической важности исследования низкотемпературной

плазмы имеют общезначительный интерес. Они позволяют получать 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 молекул. Это обстоятельство создает условия для протекания быстрых селективных реакций для получения необходимых веществ. Отметим, что реализация разрядов с параметрами, обеспечивающими протекание определенных селективных процессов, представляет собой сложную задачу, которая решена на сегодняшний день лишь в отдельных частных случаях. Баланс энергии в низкотемпературной плазме определяется средней энергией электронов и степенью ионизации плазмы. Средняя энергия электронов зависит от рода плазмообразующего газа и параметра E/N , где E - напряженность внешнего электрического поля, а N - плотность нейтральных частиц плазмообразующего газа. В свою очередь, сам параметр E/N определяется типом разряда и родом плазмообразующего газа. Принимая во внимание, что именно колебательная энергия молекул наиболее эффективна в преодолении энергетических порогов реакции [2], для решения значительной части плазмохимических задач параметр E/N должен соответствовать оптимуму для возбуждения молекулярных колебаний. Значение же E/N для самостоятельных разрядов разных типов (непрерывных, импульсных, ВЧ, СВЧ и пр.), как правило, выше, и при заданной степени ионизации и геометрии разряда оно не может быть

изменено внешним вмешательством (скорость ионизации должна компенсировать потери заряженных частиц в плазме). Это обстоятельство и создает основные проблемы при оптимизации плазмохимических процессов. Говоря о возможных путях решения этой задачи, выделим развивающееся в последнее время направление, связанное с применением комбинированных разрядных систем с управляемыми параметрами электронной компоненты плазмы [3-5]. К электродам разрядной камеры в таких системах прикладывается постоянное напряжение, меньше напряжения горения самостоятельного разряда, а внешним ионизатором служат повторяющиеся ($\sim 10 - 40$ кГц) высоковольтные импульсы. Скважность импульсов достаточно высока (~ 100), для того, чтобы их средняя мощность была заметно меньше мощности, вносимой постоянным полем. Указанные разрядные системы позволяют:

- При одной и той же степени ионизации плазмы менять параметр E/N для управления средней энергией электронов в плазме и, таким образом, локализовать значительную часть разрядного энерговклада на выделенных степенях свободы молекул для последующей реализации селективных процессов.

- Создавать пространственно однородные плазменные области больших размеров с оптимальными свойствами для реализации выделенного плазмохимического процесса за счет заметного расширения области устойчивости плазмы, т.к. компенсация потерь заряженных частиц в несамостоятельном разряде происходит за счет внешнего источника, не подверженного влиянию плазменных процессов. Это существенно облегчит решение задач масштабирования при создании мощных плазмохимических систем.

Второе обстоятельство состоит в переходе от чисто атомарной к молекулярной плазме. Число исследований неравновесной молекулярной плазмы в настоящее время заметно возрастает. Поскольку молекулы имеют большое число степеней свободы, процессы энергообмена в

молекулярной плазме значительно сложнее, многообразнее и в настоящее время менее изучены, чем в атомарной плазме. Если основные представления о кинетике атомарной плазмы уже сложились (см., например, [6]), то многие вопросы, касающиеся физико-химических процессов в неравновесной молекулярной плазме еще требуют своего решения.

Говоря об экспериментальных исследованиях низкотемпературной молекулярной плазмы, отметим, что на первый план выдвигается проблема разработки методов ее диагностики. Измерения, проводимые в неравновесной плазме, практически никогда не дают непосредственно требуемые величины. Как правило, измеряемая величина зависит от целого ряда параметров и для интерпретации полученных значений требуются определенные представления о состоянии плазмы, об особенностях процессов, протекающих в ней. Другими словами, необходим выбор адекватных моделей, обосновывающих применение тех или иных диагностических методов. Таким образом, развитие представлений о свойствах плазмы и методологии ее исследований тесно связаны.

К наиболее перспективным и информативным относятся спектральные методы диагностики [7], базирующиеся на анализе молекулярных спектров. Если представить себе все многообразие процессов, происходящих в молекулярной плазме, их воздействие на виды движения молекул, то на первый взгляд задача описания и детальной спектроскопической диагностики такой плазмы кажется неразрешимой. Тем не менее, для целого ряда случаев можно описать состояния плазмы относительно просто.

Чем больше видов взаимодействия необходимо учитывать, и чем чаще они происходят, тем ближе состояние плазмы к равновесию. Чем интенсивней происходит энергообмен между различными степенями свободы, тем ближе соответствующие функции распределения к максвелл-больцмановским. Это означает, что такие функции распределения можно

характеризовать одним параметром - локальной температурой. Диагностические методы в этом случае должны позволять проводить измерения этого параметра. К настоящему моменту методики измерения локальной температуры плазмы, находящейся в состоянии близком к равновесному, достаточно хорошо разработаны (см. например [7,8]). Для проведения подобных измерений, в основном, необходима лишь спектроскопическая информация об атомах или молекулах, а сведения о конкретных процессах взаимодействия, их эффективных сечениях в данном случае не нужны.

Противоположным является случай, когда плазма далека от равновесия. В такой плазме, как правило, можно выделить ограниченный ряд наиболее важных процессов взаимодействия, и снова появляется возможность получить сравнительно простую модель состояния плазмы. При этом для проведения диагностики неравновесной молекулярной плазмы необходимо располагать сведениями о закономерностях элементарных процессов возбуждения и дезактивации состояний исследуемых молекул. 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 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 спектрам, соответствующим переходам из электронно-возбужденных состояний. Успешное решение данного вопроса привело бы к существенному расширению возможностей спектральных методов исследования неравновесной плазмы.

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

В работе исследовались спектры молекул и атомов, возбуждаемых в неравновесной плазме разрядов в молекулярных газах. Для возбуждения спектров применялись самостоятельные тлеющие разряды, несамостоятельные разряды с управляемыми параметрами электронной компоненты плазмы, мощные СВЧ-разряды. Все вышеперечисленные типы разрядов нашли практическое применение.

Тлеющие разряды используются при создании газовых лазеров, как традиционных, так и волноводных, а на основе СВЧ-разрядов создают плазмохимические реакторы.

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 – $\bar{\varepsilon}_e \sim 1 - 3$ эВ, значения температуры нейтрального газа – $T_g=100 - 2000$ К. В указанных условиях молекулярная плазма характеризуется низкой степенью ионизации ($\sim 10^{-5} - 10^{-7}$) и малой долей электронно-возбужденных частиц. Из-за высокого уровня возбуждения колебательных и вращательных степеней свободы, характерного для молекул в неравновесной плазме, они заселяют большое число энергетических уровней и, как следствие, обладают чрезвычайно развитыми спектрами. Для надежных прямых спектральных измерений необходимо обеспечить высокое разрешение, позволяющее регистрировать отдельные колебательно-вращательные компоненты спектра. Для этого при работе в видимой и ближней ультрафиолетовой (УФ) областях спектра (исследования возбужденных электронных состояний молекул и основного электронного состояния свободных радикалов) в зависимости от конкретных молекул требуется разрешение на уровне $\Delta\lambda \sim 10^{-1} - 10^{-2}$ Å ($\Delta\nu=1 - 0,1$ см⁻¹). Для спектроскопических исследований в средней инфракрасной (ИК) области спектра, где лежат колебательно вращательные переходы значительного большинства молекул, необходимо обеспечить спектральное разрешение $\Delta\nu=10^{-1} - 10^{-3}$ см⁻¹.

Одна из экспериментальных проблем, которые приходится решать при спектроскопических исследованиях молекулярной плазмы, состоит в совмещении требований к разрешению и светосиле экспериментальной техники. Необходимого спектрального разрешения в видимой и ближней УФ областях спектра, можно достичь улучшением

традиционных классических методик за счет применения более совершенных оптических элементов (дифракционных решеток, зеркал для интерферометров и т.д.) и использования современной регистрирующей аппаратуры.

При решении задач, связанных с изучением энергетических распределений стабильных молекул в основном электронном состоянии, т.е. при работе в средней ИК области спектра совместить требования к спектральному разрешению и светосиле классической аппаратуры, как правило, не удастся. В этой связи для проведения исследований распределений стабильных молекул по энергетическим уровням основного электронного состояния целесообразно применять спектроскопические методики с использованием частотно перестраиваемых лазеров. Методы лазерной спектроскопии позволяют обеспечить необходимое разрешение для проведения прямых измерений при диагностике молекулярных систем с высоким уровнем возбуждения. Кроме того, перестраиваемые лазеры представляют собой источники со спектральными плотностями мощности излучения, которые на много порядков превышают таковые для некогерентных источников. Последнее обстоятельство имеет для диагностики неравновесной плазмы принципиальное значение.

Действительно, при проведении измерений методами поглощения необходимо, чтобы яркостная температура источника T_b в исследуемом частотном интервале была заметно выше, чем эффективная температура возбуждения на исследуемом переходе $i \rightarrow k$

$$T_{eff} = (E_k - E_i) \left[k \ln \left(\frac{N_k g_i}{N_i g_k} \right) \right]^{-1}, \quad (B.1)$$

где k -постоянная Больцмана, $N_i, g_i; N_k, g_k$ – населенности и статистические веса нижнего и верхнего уровней соответственно. В противном случае наличие собственного излучения плазменных объектов, с интенсивностью на переходе $k \rightarrow i$, заметно превышающей интенсивность зондирующего излучения, существенно усложнит измерения оптического пропускания.

Как уже указывалось, молекулярная неравновесная плазма представляет собой систему с высоким уровнем возбуждения, в частности, значения эффективных колебательных температур могут достигать нескольких тысяч градусов. Это обстоятельство может выступать как серьезное препятствие для методик, использующих некогерентные источники сплошного спектра. Например, несмотря на высокое спектральное разрешение (для лучших образцов на уровне 10^{-3}см^{-1}) абсорбционные методы Фурье-спектроскопии могут оказаться непригодными для исследований энергетических распределений молекул в неравновесной плазме. Эмиссионная ИК Фурье-спектроскопия также обладает ограничениями, которые связаны с реабсорбцией излучения.

Кроме того, высокая спектральная яркость лазерного излучения позволяет привлечь для диагностики плазмы методы, основанные на использовании нелинейных эффектов, возникающих при взаимодействии лазерного излучения с исследуемой средой. Эти методы позволяют совместить широкие спектроскопические возможности спонтанного комбинационного рассеяния с уровнем сигналов, доступных при вынужденном комбинационном рассеянии.

Не обсуждая на данном этапе конкретные особенности, преимущества и недостатки различных методов диагностики, отметим, что часто только их совместное использование может приводить к всестороннему исследованию процессов, протекающих в неравновесной молекулярной плазме. При этом каждый конкретный объект и процесс требуют индивидуального выбора тех или иных подходов для их диагностики.

Вопросы количественной спектроскопии, как в техническом, так и в методическом планах имеют для молекулярной плазмы свою специфику. Она связана, прежде всего, с заселением большого числа энергетических уровней молекул, что приводит к высокой плотности спектра даже для простых молекул; сопоставимым населенностям

энергетических уровней, связанных оптическими переходами; пространственной неоднородности объектов. В рамках данной работы для решения сформулированных задач развит комплексный метод спектральной диагностики молекулярной плазмы. Он включает в себя классическую спектроскопию видимого и УФ диапазонов спектра, ИК абсорбционную спектроскопию с применением частотно-перестраиваемых лазеров, спектроскопию когерентного антистоксова рассеяния света. Применение такого комплексного метода дало возможность исследовать энергетические распределения дипольно-активных и дипольно-неактивных молекул по поступательным и колебательно-вращательным степеням свободы, как в основном, так и в электронно-возбужденных состояниях с высоким спектральным и пространственным разрешением. Этот метод служит экспериментальной основой, на базе которой в рамках данной работы решаются основные задачи

Работа состоит из настоящего введения, пяти глав, заключения и списка литературы.

В первой главе обосновано применение методов излучения, линейчатого поглощения, диодной лазерной спектроскопии и спектроскопии когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС) для спектральной диагностики процессов, протекающих в неравновесной молекулярной плазме. Показывается возможность совместного применения вышеуказанных методик для реализации комплексного метода высокого спектрального и пространственного разрешения для исследования физических процессов, идущих в неравновесной молекулярной плазме с участием дипольно-активных и дипольно-неактивных молекул и радикалов, как в основном, так и в возбужденных электронных состояниях.

Здесь же дается описание применяемой экспериментальной техники и созданного программного обеспечения, позволяющего по измерению интенсивностей спектральных линий исследуемых спектров

получать значения заселенностей 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 молекул 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 . Приводятся результаты измерения ширин ИК спектральных линий молекулы CO_2 в широком диапазоне изменения температур и вращательных квантовых чисел. Анализ полученного материала и имеющихся литературных данных указал на необходимость уточнения существующих расчетных моделей. В рамках данной работы 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 расчетах используется небольшое число исходных величин, известных из независимых экспериментов и расчетов - постоянные межмолекулярного потенциала Леннарда-Джонса и постоянные электростатические мультипольные моменты молекул. Предложенная и апробированная модель столкновительного уширения использовалась при разработке программного обеспечения для идентификации и обработки сложных молекулярных спектров.

В третьей главе представлены результаты исследования энергетических распределений молекул в основном электронном состоянии по колебательно - вращательным степеням свободы в неравновесной плазме. Были изучены вращательные распределения легких (H_2) и более тяжелых молекул (CO , CO_2), а также радикалов (OH , CN),

установлены границы неравновесности. На примере орто- и парамодификаций молекул водорода рассмотрено влияние симметрии молекулярных систем на процессы энергообмена в неравновесной плазме. Предложена методика измерения температуры нейтрального газа плазмы в отсутствие равновесия между поступательными и вращательными степенями свободы.

Исследована колебательная кинетика молекул CO_2 в газовом разряде с высоким удельным энерговыделением, когда энергия, вложенная за время порядка времени релаксации, сравнима с энергией диссоциации молекулы. Полученные результаты позволили построить кинетическую модель активной среды волноводного CO_2 -лазера.

Рассмотрена проблема управления селективными плазмохимическими реакциями на примере процесса разложения двуокиси углерода. Для ее решения впервые была применена разрядная система на основе несамостоятельного разряда с управляемыми параметрами электронной компоненты плазмы. Исследована роль колебательного возбуждения при плазмохимическом разложении CO_2 в неравновесных условиях.

Четвертая глава посвящена исследованию доплеровских контуров спектральных линий в электронных спектрах атомов и молекул. Рассмотрена общая проблема нахождения распределений по скоростям атомов и молекул по доплеровскому уширению спектральных линий, описано математическое обеспечение обработки результатов эксперимента. На этой основе проанализировано уширение спектральных линий атомов и молекул, возбуждаемых электронами и при нерезонансных взаимодействиях тяжелых частиц. Рассмотрен процесс поступательной релаксации электронно-возбужденных частиц, описана разработанная спектроскопическая методика идентификации каналов возбуждения атомов и молекул в плазме по измерению доплеровских ширин

спектральных линий и исследования распределений молекул по вращательным уровням.

В пятой главе описаны результаты исследований неравновесных энергетических распределений электронно – возбужденных молекул по колебательно – вращательным состояниям.

Рассмотрен процесс возбуждения молекул прямым электронным ударом. Исследованы закономерности трансформации вращательного и колебательного движения молекул при их переходе из основного в возбужденные электронные состояния. Выяснен механизм передачи момента импульса при возбуждении электронных состояний молекул. Рассмотрено влияние симметрии молекулярных систем на процессы возбуждения в неравновесной плазме. Проанализированы вопросы о соответствии вращательных и колебательных распределений молекул в основном и возбужденных электронных состояниях, возможности измерения вращательных и колебательных температур молекул в основном электронном состоянии по интенсивностям вращательных линий и колебательных полос электронных спектров молекул.

Рассмотрен процесс возбуждения электронных состояний молекул при взаимодействиях тяжелых частиц, описана методика измерения температуры нейтрального газа неравновесной плазмы при наличии нескольких параллельных каналов возбуждения электронных состояний молекул.

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

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 энергозатрата на определенных степенях свободы молекул (в рассмотренном случае на антисимметричной колебательной моде CO_2) для реализации селективных плазмохимических процессов. В результате становится возможным минимизировать энергозатраты на получении продукта реакции (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 доплеровское. 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 $\sim(4-8)\hbar$.

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 $\text{OH}(A^2\Sigma)$ 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 [9,10].

2) Результаты исследования колебательной кинетики молекул CO_2 в плазме с высоким удельным энерговыделением, когда энергия, вложенная за время порядка времени релаксации, сравнима с энергией диссоциации молекулы, позволили построить кинетическую модель активной среды CO_2 -ВЛ (см. Гл. 3).

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 (см. Гл. 3).

Результаты работы нашли свое отражение и 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”.

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 $kT \gg \varepsilon$ 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 $\sim(4-8)\hbar$.

- 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 $kT_g \gg B_v^0$ (B_v^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 доплеровские), 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 (строгое вид распределения описывается в рамках статистической модели распада возбужденных атомно-молекулярных комплексов). Анализ распределений электронно-возбужденных молекул по поступательным и вращательным степеням свободы с использованием 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-возбужденных 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 $CO(A^1\Pi)$ ($\sigma_{V',V'-1}^{eff} = 0,1 - 2,7 \text{ \AA}$), спектры которых широко используют в диагностике плазмы в $10^4 \dots 10^6$ раз больше, чем аналогичные величины для молекул в основном электронном состоянии. Независимость эффективных сечений $\sigma_{V',V'-1}^{eff}$ 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 $T_{V_0}^{CO}$, причем, если использовать относительные интенсивности переходов с уровней CO ($B^1\Sigma, V'=0,1$), то не требуется и знание температуры газа T_g .

Глава 1. Спектроскопия молекулярной газоразрядной плазмы высокого разрешения. Экспериментальная техника

1.1. Классическая эмиссионная и абсорбционная спектроскопия видимого и ультрафиолетового диапазонов

1.1.1. Метод излучения

Спектры спонтанного излучения молекул в видимой и ультрафиолетовой областях спектра традиционно используются для целей диагностики плазмы. Они соответствуют переходам с возбужденных электронно-колебательных состояний и позволяют определить заселенности этих состояний, а также значения вращательных и колебательных температур, если таковые имеют физический смысл, для электронно-возбужденных молекул.

Интенсивность отдельной вращательной линии в отсутствие реабсорбции излучения для электронно-колебательного перехода определяется следующим образом [11,12]

$$I_{e' \Lambda' \Sigma' v' J'}^{e' \Lambda' \Sigma' v' J'} = A_{e'' \Lambda'' \Sigma'' v'' J''}^{e' \Lambda' \Sigma' v' J'} N_{e' \Lambda' \Sigma' v' J'} h \frac{c}{\lambda_{JJ''}} =$$

$$= \frac{64\pi^4 c}{3\lambda_{JJ''}^4} |\text{Re}^{ik}|^2 \frac{g_{\Lambda''}}{g_{\Lambda'}} \cdot \frac{g_{v'v''} S_{JJ''}}{(2J'+1)} N_{e' \Lambda' \Sigma' v' J'}, \quad (1.1)$$

где Λ и Σ – квантовые числа, характеризующие проекции орбитального и спинового моментов на межъядерную ось; v , J – колебательное и вращательное квантовые числа, e и e'' – характеризуют отдельные состояния Λ – удвоения. Величины, отмеченные одним штрихом, относятся к верхнему уровню, двумя – к нижнему, $\lambda_{JJ''}$ – длина волны перехода $J' \longrightarrow J''$; $A_{e'' \Lambda'' \Sigma'' v'' J''}^{e' \Lambda' \Sigma' v' J'}$ – коэффициент Эйнштейна для спонтанного излучения; $|\text{Re}^{ik}|^2$ – квадрат матричного элемента электронного дипольного момента перехода в поглощении, $q_{v'v''}$ – фактор Франка-Кондона, $S_{JJ''}$ – фактор

Хенля-Лондона; $g_{\Lambda}=1$, если $\Lambda = 0$ и $g_{\Lambda}=2$, если $\Lambda \neq 0$, h – постоянная Планка, $N_{e'\Lambda\Sigma'v'j'} \equiv N_{j'}$ – населенность верхнего уровня.

Пусть распределение молекул по вращательным уровням – больцмановское. В этом случае легко показать, используя соотношение (1.1), что, измерив относительные интенсивности вращательных линий $I_{jj''}$ электронно-колебательной полосы и построив зависимость

$$\ln \left\{ \text{const} \frac{\lambda_{jj''}^4 I_{jj''}}{S_{jj''}} \right\} = f[F_v(J')], \quad (1.2)$$

где $F_v(J')$ – величина вращательного терма для возбужденного электронно-колебательного состояния v' , можно определить значение вращательной температуры

$$T = \frac{hc}{k} \text{ctg} \alpha, \quad (1.3)$$

здесь α – угол наклона прямой (1.2).

Просуммировав выражение (1.1) по всем вращательным линиям, легко получить выражение для интегральной интенсивности $I_{v'v''}$ колебательной полосы для исследуемого электронного перехода

$$I_{v'v''} = c \frac{q_{v'v''}}{\lambda_{v'v''}^4} N_{v'}, \quad (1.4)$$

где $N_{v'}$ – населенность колебательного состояния, $\lambda_{v'v''}$ – длина волны кванта полосы, $c = \text{const}$ для всех полос исследуемого электронного перехода. При больцмановском распределении молекул по колебательным состояниям, колебательная температура T_v может быть определена по наклону прямой

$$\ln \left\{ \text{const} \frac{\lambda_{v'v''}^4 I_{v'v''}}{g_{v'v''}} \right\} = f[G_e(v')], \quad (1.5)$$

где $G_e(v')$ – величина колебательного кванта для верхнего электронного состояния.

1.1.2. Метод линейчатого поглощения, реабсорбция излучения

Определение методом поглощения заселенностей энергетических уровней или вероятностей перехода основано связи интегрального показателя поглощения $x_{ik} = \int x_{ik}(v)dv$ и произведения $A_{ki}N_i$ [13]

$$x_{ik} = \frac{g_k}{g_i} \cdot \frac{\lambda_{ki}^2}{8\pi} A_{ki} N_i \left(1 - \frac{g_i}{g_k} \cdot \frac{N_k}{N_i}\right) \quad (1.6)$$

Здесь A_{ki} – коэффициент Эйнштейна для спонтанного излучения на переходе $k \rightarrow i$. В условиях молекулярной плазмы для электронных спектров $\frac{g_i}{g_k} \cdot \frac{N_k}{N_i} \ll 1$. В этом случае значение x_{ik} может быть определено, например, методом линейчатого поглощения [13,14] Ладенбурга и Райхе, что прямо позволяет найти произведение вероятности перехода в единицу времени A_{ki} на населенность нижнего (поглощающего) уровня N_i .

В методе линейчатого поглощения, обладающего высокой чувствительностью, используется источник излучения с линейчатым спектром, который идентичен спектру поглощающего объекта. Величина поглощения для выбранной спектральной линии характеризуется функцией линейчатого поглощения

$$A_L = \frac{I_o - I}{I_o}, \quad (1.7)$$

где I_o и I – интенсивности излучения просвечиваемой трубки до и после прохождения исследуемого объекта. Функцию A_L можно выразить через показатель поглощения.

Случай линейчатого поглощения на синглетных линиях подробно рассмотрен во многих работах (см., напр., [13-15]), где для функции A_L для двух идентичных разрядных трубок получено выражение

$$A_L = \frac{\int_0^{\infty} (1 - \exp\{-x_{ik}P(v)\ell\})^2 dv}{\int_0^{\infty} (1 - \exp\{-x_{ik}P(v)\ell\}) dv}, \quad (1.8)$$

здесь $P(\nu)$ – нормированный контур спектральной линии ($\int_0^{\infty} P(\nu) d\nu = 1$), ℓ – длина поглощающего слоя. Отметим, что формула (1.8) уже учитывает искажение контура линии излучения источника за счет реабсорбции. В частности, для доплеровского контура шириной $\Delta\nu_D$

$$x_{ik} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ell n_2}} x_{ik}^o \Delta\nu_D, \quad (1.9)$$

а функция A_L однозначно выражается через оптическую плотность x_{ik}^o в центре линии и протабулирована в работах [13,14].

Часто спектральные линии обладают тонкой структурой, не разрешаемой используемой на практике спектральной аппаратурой. Эта ситуация весьма типична для молекулярных спектров. Следует различать три случая: 1) контуры отдельных компонент тонкой структуры практически не перекрываются ($\Delta\nu \ll \Delta\nu_{\alpha\beta}$); 2) полностью перекрываются ($\Delta\nu \gg \Delta\nu_{\alpha\beta}$); 3) частично перекрываются ($\Delta\nu \approx \Delta\nu_{\alpha\beta}$). Здесь $\Delta\nu$ – ширина спектральных линий, $\Delta\nu_{\alpha\beta}$ – расстояние между компонентами тонкой структуры в мультиплете. Наиболее общим и вместе с тем самым сложным для обработки является случай частично перекрывающихся компонент – здесь требуется точное знание контура линии и условий проведения эксперимента.

Нами были получены общие соотношения, позволяющие определить значения интегральных показателей поглощения $x_{i_a k_\beta}$ для отдельных компонент мультиплета в наиболее общем третьем случае [16]. В [16] также было показано, что в предельных случаях доплеровского или лоренцовского контуров спектральных линий для синглетных и мультиплетных переходов с полностью перекрывающимися компонентами, функция поглощения зависит лишь от оптической плотности в центре спектральной линии $x_{ik}^o \ell$. Для мультиплетных спектральных линий с неперекрывающимися компонентами каждому переходу также будет соответствовать своя единственная функция поглощения. В случае же частично перекрывающихся компонент каждому

переходу также будет соответствовать своя функция поглощения, но эта функция будет зависеть еще и от экспериментальных условий.

Как указывалось выше, интегральный показатель поглощения определяет произведение $A_{ki}N_i$. В настоящей работе использовать переходы, вероятности которых известны и, таким образом, решалась задача о нахождении заселенностей уровней.

С помощью формул (1.1) и (1.6) относительная населенность $N_{J''}$ вращательного уровня J'' может быть выражена следующим образом

$$N_{e^{\Lambda^* \Sigma^* \nu^* J''}} \equiv N_{J''} = C g_{J''} \frac{\chi_{J''}}{\nu_{J''} S_{J''}}, \quad (1.10)$$

здесь $C = \text{const}$ в пределах колебательной полосы, $g_{J''}$ - статистический вес уровня J'' . Для доплеровского контура спектральной линии обычно вместо интегрального показателя поглощения $\chi_{J''}$ используют показатель поглощения в центре линии $\chi_{J''}^0$ [13,14].

Для исследования характера вращательного распределения можно построить зависимость (1.2). Если экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую линию, то это свидетельствует о том, что вращательное распределение – больцмановское. Соответственно, по наклону получившейся прямой можно определить вращательную температуру молекул по формуле (1.3).

При больцмановском вращательном распределении [12]

$$N_{J''} = N_{\nu^*} \frac{g_I^{a,s} (2J'' + 1)}{g_{\Lambda^*} (2S'' + 1) Q_{\text{вр}} Q_{\text{яд}}} \exp\left\{-\frac{F(J'')hc}{kT}\right\}, \quad (1.11)$$

где $Q_{\text{вр}} = \sum_{J''} (2J'' + 1) \exp\left\{-\frac{F(J'')hc}{kT}\right\} \approx \frac{kT}{hcB_\nu}$, $Q_{\text{яд}} = \frac{(2I_1 + 1)(2I_2 + 1)}{\sigma}$.

Для гетероядерных молекул $g_I^{a,s} = Q_{\text{яд}}$, для гомоядерных

$$g_I^a = I(2I + 1); g_I^s = (I + 1)(2I + 1) - \text{при целом } I,$$

$$g_I^a = (I + 1)(2I + 1); g_I^s = I(2I + 1) - \text{при полуцелом } I.$$

В формулах (1.11) использованы следующие обозначения: N_{ν^*} - полная заселенность колебательного уровня, $Q_{\text{вр}}$ - вращательная статистическая

сумма молекул, $Q_{яд}$ - ядерная статистическая сумма, $g_I^{a,s}$ - ядерный статистический вес симметричного (s) или антисимметричного (a) вращательных уровней, $\sigma = 1$ для гетероядерных молекул и $\sigma = 2$ для гомоядерных, I_1 и I_2 - спины ядер, $B_{v''}$ - вращательная постоянная.

Используя формулы (1.6), (1.1) и (1.11), можно получить выражение для определения населенности колебательного уровня v'' по известным значениям $\chi_{J'J''}$ и T :

$$N_{v''} = \frac{3h\lambda_{J'J''}}{\pi^3} g_{\Lambda'} \frac{Q_{яд} Q_{вр} (2S'' + 1) \chi_{J'J''}}{|R_e^{ik}|^2 q_{v''} S_{J'J''} g_I^{a,s}} \exp\left\{-\frac{hcF(J'')}{kT}\right\}. \quad (1.12)$$

При определении населенностей уровней возбужденного электронного состояния методом излучения и при измерении температуры плазмы методом относительных интенсивностей в случае оптически толстых слоев необходимо принимать во внимание явление реабсорбции. Нами были получены [16] необходимые соотношения для учета реабсорбции при работе с неразрешенным спектральным прибором мультиплетом, контуры компонент которого частично перекрываются. Из этих соотношений как частные случаи можно получить формулы для учета реабсорбции неперекрывающихся и полностью перекрывающихся компонент. Для расчета поправок на реабсорбцию необходима информация о значениях интегральных показателей поглощения χ_{ik} , которые определялись нами методом линейчатого поглощения.

Применение метода поглощения к электронным спектрам для получения информации о распределении стабильных молекул по энергетическим уровням основного электронного состояния сопряжено со значительными экспериментальными трудностями, поскольку соответствующие переходы лежат в области вакуумного ультрафиолета. Значительно удобнее 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. Однако общая концентрация радикалов в плазме,

как правило, невелика, и необходимо применение высокочувствительных методов. Необходимой чувствительностью обладает метод линейчатого поглощения. В настоящей работе он применялся для анализа вращательных распределений радикалов ОН (измерения проводились по линиям перехода $A^2\Sigma-X^2\Pi$) и CN (измерения проводились по линиям перехода $B^2\Sigma-X^2\Sigma$). Кроме того этим методом измерялась концентрация метастабилей $N_2(A^3\Sigma)$ по линиям 1^+ системы полос N_2 ($B^3\Pi-A^3\Sigma$ переход). Структура соответствующих спектров и необходимые константы приведены в нашей работе [16]. Выбор спектральных линий для измерений осуществлялся таким образом, чтобы обработку экспериментальных результатов можно было проводить с помощью соотношений, полученных для предельных случаев полностью перекрывающихся или неперекрывающихся компонент спектральных линий.

1.1.3. Экспериментальная техника

1.1.3.1. Разряд постоянного тока

Блок-схема экспериментальной установки приведена на рис. 1.1. Излучение от разрядной трубки (1) проходило через трубку (2) и попадало на входную щель спектрографа ДФС-8 (3). Дисперсия прибора $3 \text{ \AA}/\text{мм}$ в 1 порядке при дифракционной решетке 1200 штр/мм.

Регистрация спектров осуществлялась с помощью фотоумножителя (ФЭУ) (5) через выходную щель, установленную в фокальной плоскости спектрографа. Для питания фотоумножителя применялся стабилизированный выпрямитель ВС-22 (6). Чтобы регистрировать только сигнал трубки (1), ее излучение прерывалось диском модулятора (7) с частотой 90 Гц. Выходной сигнал с ФЭУ усиливался узкополосным усилителем У2-6 (8) и поступал на вход синхронного детектора В9-2 (9). При регистрации малых интенсивностей излучения вместо синхронного детектора применялся интегратор PAR-160, работающий в режиме «hold» (режим синхронного детектора). Отдельные измерения

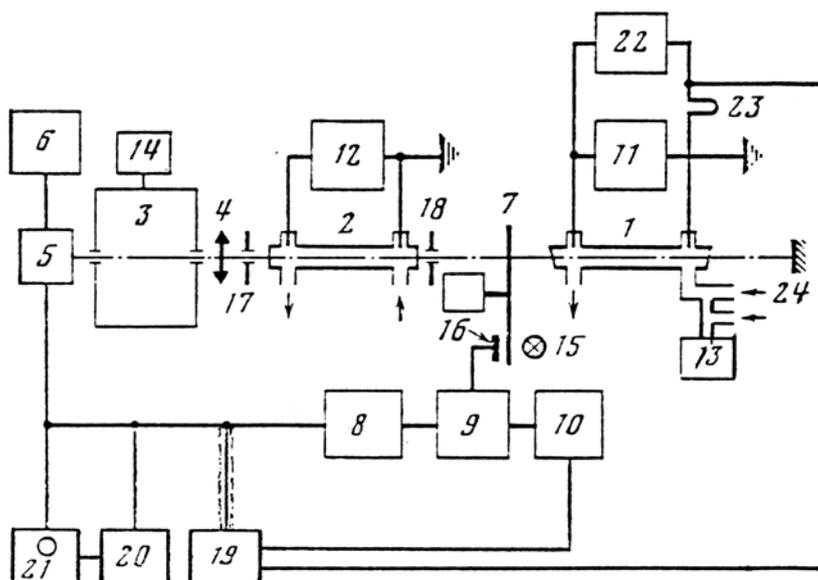


Рис.1.1. Блок-схема установки для исследований молекулярных спектров методами классической спектроскопии видимого и ближнего УФ диапазонов в тлеющем разряде:

1, 2 – газоразрядные трубки; 3 – спектрометр ДФС-8; 4 – линза; 5 – фотоумножитель; 6 – выпрямитель ВС-22; 7 – модулятор; 8 – узкополосный усилитель У2-6; 9 – синхронный детектор В9-2; 10 – самописец ЭПП-09М3; 11, 12 – высоковольтные выпрямители; 13-манометр; 14 – мотор для сканирования спектра; 15 – лампочка; 16 – фотосопротивление; 17, 18 – диафрагмы; 19 – интегратор; счетчик фотонов; 21 – осциллограф; 22 – блок импульсного высокого напряжения; 23 – малоиндуктивное сопротивление; 24 – зеркало.

проводились в режиме счета фотонов с помощью прибора Brookdeel 5С-1. На детектор подавался опорный сигнал с фотосопротивления (16), освещаемого лампочкой (15). Сигнал записывался потенциометром ЭПП-09М3 (10). Используемая измерительная аппаратура позволяла уверенно фиксировать поглощение вплоть до $A_L = 0,02 \div 0,03$. При проведении измерений методом линейчатого поглощения обе разрядные трубки идентичны. Длина разрядного промежутка 600 мм (полная длина каждой трубки 665 мм), внутренний диаметр 20 мм. Использовались как кварцевые, так и стеклянные трубки с голыми цилиндрическими электродами из никеля, вынесенными в боковые отростки. Трубки могли охлаждаться жидким азотом или проточной водой. Торцы трубок закрыты кварцевыми окошками. Окошки на трубке (1) составляли с осью трубки угол в 80° , чтобы избежать эффектов, связанных с

отражением света от трубки 2. Для устранения влияния радиальной неоднородности применялись диафрагмы (17, 18), позволяющие выделять центральную зону разряда диаметром 4 мм. В ряде экспериментов при исследовании энергетических распределений молекул по колебательно-вращательным уровням возбужденных электронных состояний применялись разрядные трубки и с другими длинами разрядных промежутков и в внутренними диаметрами. Постоянное напряжение на электроды разрядных трубок подавалось от высоковольтных выпрямителей (11, 12). Выпрямители позволяли работать с разрядами при напряжении до 30 кВ и токе 100 мА. Нестабильность тока $\Delta i_p / i_p \leq 1\%$. Используемая вакуумная система позволяла получать разрежение до 10^{-3} Тор. Откачка проводилась форвакуумным насосом НВР-5Д. Давление газа измерялось масляным манометром с точностью $\pm 0,05$ Тор. В ряде экспериментов температура газа измерялась медь-константановыми термопарами с размерами спая $\sim 0,3$ мм. Разрядные трубки имели боковые отростки со шлифами, закрываемые стеклянными колпачками (на рис. 1.1 не показаны). Термопары помещались в стеклянные капилляры и через отверстия в колпачках вводились в зону разряда. После установки спая термопары в исследуемой точке разрядной трубки отверстие в колпачке заклеивалось.

При измерениях абсолютных интенсивностей излучения в качестве эталонного источника использовалась лампа СИ-8-200у. Линейность регистрирующей системы специально контролировалась.

1.1.3.2. Импульсный разряд

Ряд экспериментов проводился с плазмой, образующейся в импульсном разряде. Напряжение на трубку (1) подается в этом случае с блока питания (22), состоящего из высоковольтного выпрямителя, который заряжает конденсатор емкостью 2 мкФ. Конденсатор разряжается через тиратрон типа ТГИ 1-400/16 на разрядную трубку. Управление тиратроном осуществляется с помощью запускающего генератора. Частота следования управляющих

импульсов составляет единицы Гц. Напряжение, поступающее с блока питания в условиях настоящих экспериментов составляло ~ 5 кВ, ток через разряд – до 1 кА. Для измерения тока разряда применялся запоминающий осциллограф С8-2 (21), на который подавался сигнал с безындуктивного сопротивления (23). Величина сопротивления (расчетная) $2,5 \cdot 10^{-2}$ Ом.

Сигнал с ФЭУ по кабелю (8) подавался на измерительный прибор (19) – интегратор PAR-160, который в данном случае использовался для анализа формы импульсов. Кабель типа РС-400-11 одновременно осуществлял задержку сигнала с ФЭУ относительно запуска интегратора от импульса тока с сопротивления (23), необходимую для работы прибора. Длина кабеля – 4 м, задержка 700 нс/м. В некоторых экспериментах сигнал с ФЭУ подавался на вход осциллографа С8-2, который также служил для контроля стабильности запуска и устойчивости работы интегратора. Использование интегратора позволяло регистрировать исследуемые молекулярные спектры в любой фазе импульсного разряда. Зеркало (24), помещавшееся за разрядной трубкой, позволяло контролировать влияние реабсорбции.

Вся аппаратура надежно заземлялась в одной точке, что устраняло воздействие наводок по замкнутым контурам на измерительную аппаратуру.

Эксперименты с импульсным разрядом проводили в режиме прокачки газа со скоростью, обеспечивающей замену газа в трубке за время между последовательными импульсами.

1.1.3.3. Разрядная система с управляемыми параметрами электронной компоненты плазмы

Использовался несамостоятельный разряд постоянного тока, поддерживаемый в устойчивой форме короткими высоковольтными импульсами предыонизации. Блок-схема установки изображена на рис.1.2.

Для измерений использовались две охлаждаемые водой разрядные трубки с полыми коваровыми электродами. Межэлектродные промежутки составляли 23,5 см и 11 см, соответственно, внутренний диаметр обеих

трубок – 0,5 см. Для формирования импульсов предыонизации (см. рис.1.2.А) применялся генератор с емкостным (С1, 1-3 мкФ) накопителем. Конденсатор коммутируется тиратроном Т1 (ТГИ –100/8), управляемым задающим генератором. Частота повторения импульсов $f \leq 30$ кГц ограничивается временем деионизации тиратрона. Импульсное напряжение повышается трансформатором Tr1 до $U_p = 10$ кВ. Длительность импульсов $\approx 0.2 - 0,5$ мкс, длительность фронта ≈ 50 нс. Средняя по времени мощность импульсной схемы может варьироваться как за счет f , так и за счет U_p и в наших условиях ограничена величиной $W_p \leq 50$ Вт.

Постоянное и переменное напряжение через индуктивно-емкостную развязку прикладывалось к одному и тому же электроду - катоду. Анод разрядной системы заземлялся. Для управления скоростью потока газа и давлением применялись калиброванный ротаметр(6) и манометр(5).

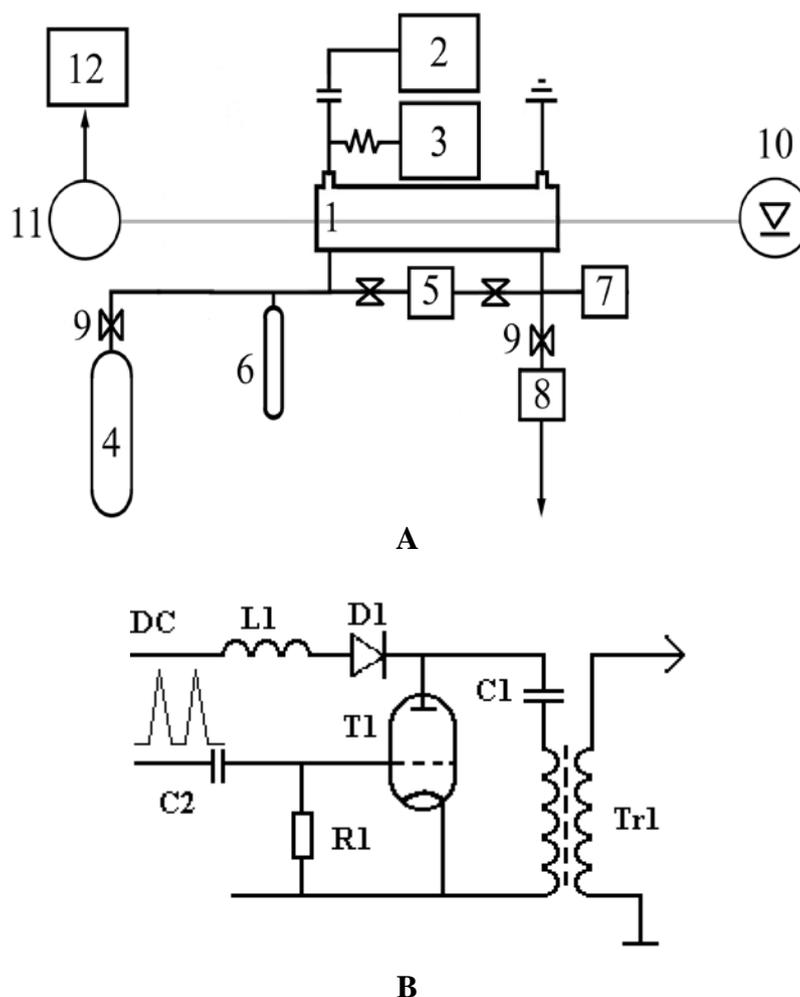


Рис.1.2. Блок-схема разрядной системы с управляемыми параметрами электронной компоненты плазмы

А. Разрядная система: 1 – разрядная трубка, 2 и 3 – источники импульсного(2) и постоянного(3) напряжений, 4 – баллон с рабочим газом, 5 - манометр, 6 - ротаметр, 7 – масс-спектрометр, 8 – вакуумный насос, 9 - вентиль, 10 – диодный лазер, 11 – фотодетектор, 12 – цифровой осциллограф.

В. Электрическая схема формирования импульсов предыонизации

Применение разрядных трубок разной длины при той же самой удельной мощности предыонизации позволяет определить напряжения катодного падения. Это в свою очередь позволяет определить напряжение, приходящееся на положительный столб разряда.

$$U_p^1 = \frac{U_2 - U_1}{l_2/l_1 - 1} = 0,88 \cdot (U_2 - U_1). \quad (1.13)$$

Здесь U_1 , U_2 – напряжения, приложенные к первой и второй трубкам, соответственно, U_p^1 – напряжение, приходящееся на положительный столб первой трубки, l_1 и l_2 ($l_2 > l_1$) межэлектродные расстояния (мы считаем, что размер катодного слоя много меньше межэлектродных расстояний).

Поскольку здесь компенсация потерь заряженных частиц в плазме происходит за счет внешнего источника ионизации, то описанная система на основе несамостоятельного разряда позволяет изменять напряжение U_p , приходящееся на положительный столб, т.е. управлять значением приведенной напряженности электрического поля в плазме E/N . В свою очередь, сам параметр E/N определяет величину средней энергии электронов. Следует отметить, что ранее подобные разрядные системы применялись для эффективной накачки газовых лазеров, поскольку они существенно расширяли область устойчивости плазмы, это позволяло создавать большие объемы неравновесной плазмы с высокой степенью однородности [4,17-22].

1.1.3.4. СВЧ – разряд

При изучении процесса плазмохимического разложения углекислого газа измерения проводились также и в СВЧ – разряде в волноводном тракте с поперечным протоком газа. На рис.1.3 представлена схема плазмохимического СВЧ-реактора.

Генератором СВЧ – излучения служил магнетрон М-571(1), мощность излучения $W=0,8...2$ кВт, частота $f=2,4$ ГГц. Рабочий газ подавался в кварцевую трубку (2) с внутренним диаметром 27 мм. Трубка пересекала волновод (3) (сечение 90x45 мм) перпендикулярно широкой стенке. СВЧ – волна, проходя по волноводу через кварцевую трубку, полностью поглощалась калориметрической нагрузкой (4).

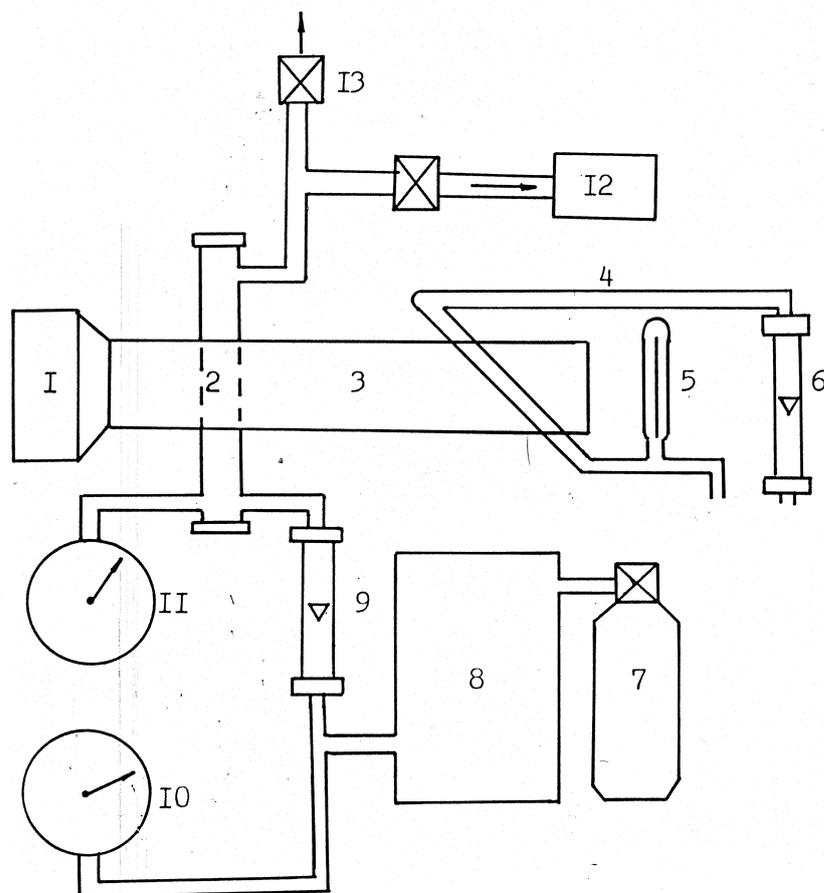


Рис.1.3. Блок-схема плазмохимического реактора на основе СВЧ-разряда. 1 - СВЧ-генератор, 2 - кварцевая разрядная трубка, 3 - волноводный тракт, 4 - calorиметрическая нагрузка, 5 - термометр, 6 - ротаметр для измерения расхода воды, 7 - баллон с используемым газом, 8 - демпферный объем, 9 - ротаметр для измерения расхода газа, 10 - манометр для управления напуском газа, 11 – вакуумметр, 12 – вакуумный насос, 13 – тракт для подачи газа к диодному спектрометру.

По нагреву проточной воды, проходящей через нагрузку, определялась поглощаемая мощность. Температура воды измерялась термометром (5), проток контролировался с помощью ротаметра (6). Рабочий газ поступал в реактор из баллона (7) через демпферный объем $\sim 1500\text{см}^3$ (8), расход газа контролировался ротаметром (9) и манометром (10) и мог меняться в пределах $0,1 \dots 0,3$ л/с.

Для стабилизации разряда по оси трубки применялся специальный газораспределитель, придающий потоку тангенциальную составляющую

скорости. Давление газа на входе в реактор варьировалось в диапазоне $p = 70 \dots 120$ Тор и измерялось манометром (11). Газ прокачивался двумя форвакуумными насосами 2НВР-5Д (12). При измерении степени диссоциации методом диодной лазерной спектроскопии (ДЛС) газ проходил по длинному тракту, охлаждался до комнатной температуры и пропусклся через измерительную кювету, которая зондировалась лазерным излучением. Для калибровки использовались эталонные смеси газов CO и CO₂. Искомая степень конверсии CO₂ определялась на основании соотношения

$$\alpha = \left| \frac{l_{эм}}{l_i} \right| \frac{\ln(I_0 / I)_i}{\ln(I_0 / I)_{эм}} \alpha_{эм} \left[\frac{P_{эм}}{P_i} \right], \quad (1.14)$$

где l – длина кювет, I_0 – интенсивность падающего пучка зондирующего излучения, I – интенсивность прошедшего через кювету излучения, P – полное давление, $\alpha = [CO] / ([CO] + [CO_2])$ – относительная концентрация молекул CO, индексы $эм$ и i относятся к эталонной и исследуемой газовой смеси, соответственно. (Подробнее о методе ДЛС см. раздел 1.2.)

1.2. *Абсорбционная ИК спектроскопия с применением частотноперестраиваемых диодных лазеров (ДЛС)*

1.2.1. *Общее описание и схема спектрометра*

Для решения многих спектральных задач диодные лазерные спектрометры обладают в настоящее время наилучшей совокупностью параметров. Для спектроскопической диагностики молекул в условиях газоразрядной плазмы нами был создан абсорбционный спектрометр с полупроводниковыми (диодными) лазерами в качестве активного излучающего элемента. Применяемые лазеры разработаны и изготовлены в Отделении физики твердого тела ФИАН.

Диодный лазер представляет собой кристалл с характерными размерами $0,3 \times 0,3 \times 0,5$ мм³, в котором с помощью различных технологий реализован p-n переход. Были использованы лазеры на основе твердого раствора $\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x$. Две противоположные грани кристалла образуют лазерный резонатор. Благодаря большому показателю преломления материала лазера ($n = 4 \dots 7$) боковые грани кристалла имеют коэффициент отражения 40-60%. Лазеры этого типа обычно работают в диапазоне температур от 10 до 120 К, что требует применения криогенных систем охлаждения. Характерная мощность излучения в одной моде диодного лазера составляет 10 мкВт – 1 мВт. Из-за малых размеров активно излучающей области, расходимость излучения близка к дифракционной: до 10° в плоскости p-n перехода и до 20° в плоскости перпендикулярной p-n переходу.

В данной работе мы использовали температурную перестройку частоты диодных лазеров. При таком способе грубая перестройка частоты генерации диодного лазера (от 100 до 400 см⁻¹) осуществляется изменением температуры хладопровода, на котором установлен лазер, а плавная – изменением параметров тока инжекции.

Для возбуждения и плавной перестройки частоты диодных лазеров использовался импульсно-периодический режим. Применялись прямоугольные импульсы тока длительностью от мкс до нескольких мс с периодом повторения от нескольких Гц до нескольких кГц. Как следствие нестационарного разогрева активной области лазера в течение накачивающего импульса инжекции осуществляется перестройка частоты генерации. На рисунке 1.4 представлена типичная перестроечная характеристика диодного лазера PbSe в области 4,4 мкм, работающего в импульсно-периодическом режиме.

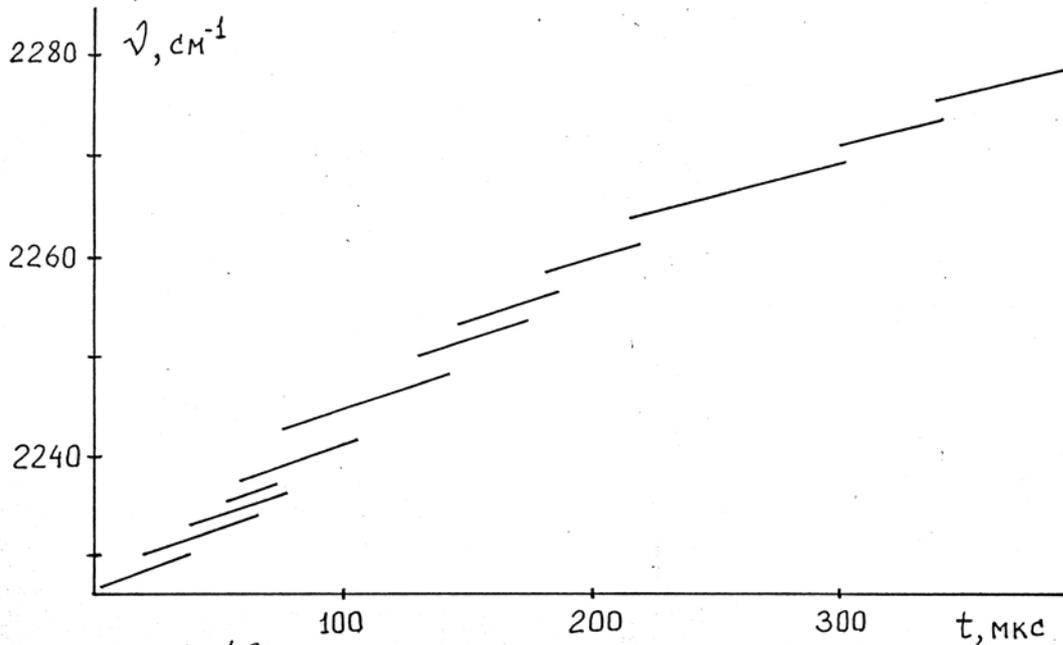


Рис.1.4. Перестроечная характеристика импульсно-периодического диодного лазера PbSSe в области 4,4мкм.

Видно, что эта характеристика имеет кусочно-непрерывный характер. Участки непрерывной перестройки составляют $0,2 \dots 10 \text{ см}^{-1}$, а интервалы, где генерация отсутствует – $0,5 \dots 2 \text{ см}^{-1}$. Из рисунка также видно, что существуют участки, где лазер работает в многомодовом режиме.

Импульсно-периодический режим обладает рядом преимуществ: простота обеспечения необходимой температуры лазера, возможность работы в стробоскопическом режиме, большая скорость перестройки частоты позволяет избавиться от низкочастотных шумов. В импульсно-периодическом режиме снижаются требования к пороговому току диодных лазеров, что позволяет значительно расширить диапазон рабочих температур и, как следствие, частотно перестроечную область лазера. Следует отметить, что импульсно-периодический режим накладывает достаточно жесткое требование к быстродействию приемной и регистрирующей аппаратуры:

$$\tau \ll \frac{\delta\nu}{\mu}, \tag{1.15}$$

где τ – суммарное быстродействие регистрирующего тракта, $\delta\nu$ – величина спектрального разрешения, μ – скорость перестройки частоты. К недостаткам

импульсно-периодического режима следует также отнести невозможность осуществления амплитудной и частотной модуляции излучения диодного лазера.

Как уже указывалось в условиях настоящей работы, необходимо обеспечить спектральное разрешение порядка 10^{-4} см^{-1} . При типичных скоростях перестройки частоты диодных лазеров $10^3 \dots 10^5$ $\text{см}^{-1}/\text{с}$ необходимое быстродействие регистрирующей аппаратуры должно быть от 1 до 100 нс. В наших условиях быстродействие регистрирующего тракта было на уровне 10 нс.

Другими наиболее важными факторами, определяющими разрешение диодных лазерных спектрометров, работающих в импульсно-периодическом режиме, являются:

- собственная ширина линий генерации диодного лазера;
- флуктуации частоты лазера, связанные с нестабильностью его температуры;
- нестабильность параметров импульсов накачки, вызывающая флуктуации частоты генерации лазера.

Собственная ширина линий генерации лазеров на основе $\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x$ составляет $\sim 10^{-6}$ см^{-1} при генерации на постоянной частоте. Гораздо большее влияние оказывает ширина линии, связанная с быстрой перестройкой частоты лазера:

$$\delta\nu \geq \sqrt{\mu/c}, [\text{см}^{-1}], \quad (1.16)$$

что составляет в нашем случае $2 \cdot 10^{-4} \dots 1 \cdot 10^{-3}$ см^{-1} . Для достижения требуемого разрешения спектрометра ($\sim 10^{-4}$ см^{-1}) не следует использовать лазеры с большим μ .

Что касается температуры лазера, то с помощью используемой нами специальной электронной аппаратуры ее удастся стабилизировать лишь до $10^{-2} \dots 10^{-3}$ К. Строго говоря, речь идет не о стабильности температуры лазера, поскольку за время действия импульса тока накачки его температура непрерывно меняется. Точнее сказать, что имеется в виду воспроизводимость

температурных циклов. В связи с тем, что температурная зависимость частоты генерации лазеров dv/dT имеет значение $0,5 \dots 2 \text{ см}^{-1}\text{K}^{-1}$, достигнуть спектрального разрешения 10^{-4} см^{-1} за счет одной лишь термостабилизации не представляется возможным. Для улучшения разрешения в данном спектрометре первоначально использовалась система оптического запуска [23], а впоследствии специальная методика обработки регистрируемых спектров, учитывающая особенности импульсно-периодического режима работы лазера (см. ниже) [24].

Нестабильность тока инжекции (порядка 1А) должна быть не хуже 10^{-5} . В техническом плане реализации стабилизации прямоугольных импульсов на уровне $\sim 10^{-5}$ не представляет особых сложностей. В отношении длительности и частоты следования импульсов, использование генератора с кварцевой стабилизацией частоты обеспечивает стабильность до 10^{-6} .

Схема спектрометра представлена на рис.1.5.

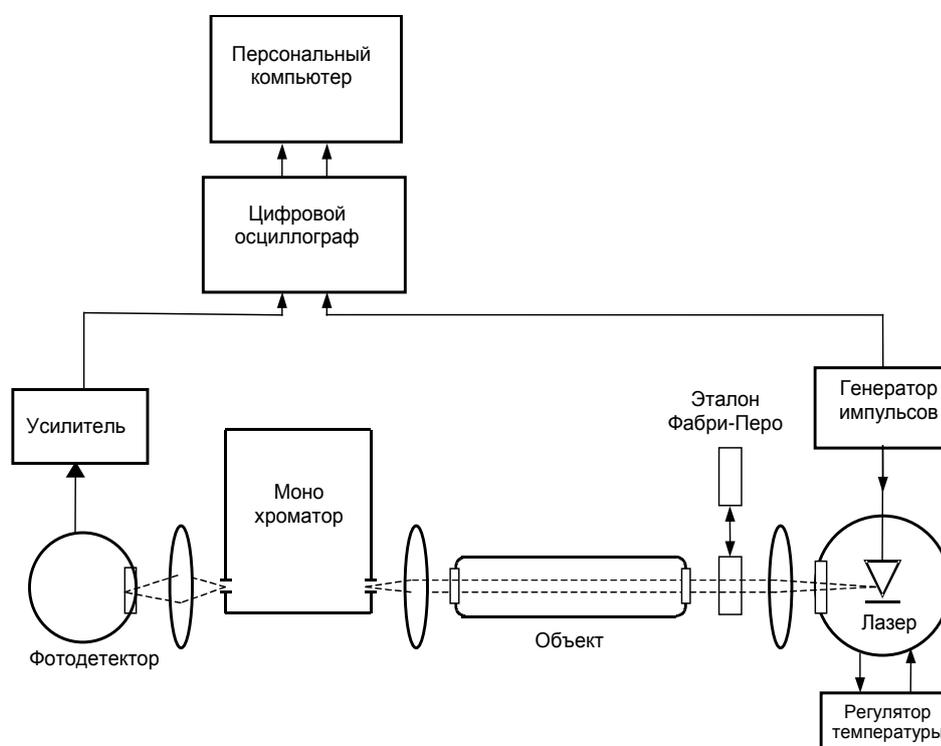


Рис.1.5. Блок-схема абсорбционного диодного лазерного спектрометра.

Диодный лазер смонтирован на хладапроводе криостата с постоянным протоком хладагента. В качестве хладагентов используются жидкие азот и

гелий. Изменением скорости протока хладагента температура хладапровода может регулироваться от 10К до 300К. Электронная система регулировки температуры позволяет стабилизировать температуру в любой точке этого диапазона. Лазерный пучок после коллимации линзами из ВаF₂ пропускается через исследуемый объект (кювета, газоразрядная трубка) и фокусируется на входную щель монохроматора, который используется для селекции продольных мод и для грубой, предварительной привязки по частотам ($\sim 0.5\text{см}^{-1}$). В данной установке это монохроматор ИКС-31, имеющий спектральное разрешение не хуже 0.3 см^{-1} для области $1500 - 2000\text{ см}^{-1}$ при использовании решетки 150 штр/мм.

Излучение, выходящее из монохроматора, фокусируется на фотоприемник, в качестве которого применяется охлаждаемый жидким азотом фотодиод из InSb (антимонид индия), работающий в диапазоне $1850 - 2500\text{ см}^{-1}$. Для определения частотного масштаба, скорости перестройки частоты лазера и более точной привязки по спектру предусматривается возможность введения в оптический тракт эталонов Фабри-Перо. Применялись германиевые эталоны с областью свободной дисперсии 0.05 и 0.1 см^{-1} . Тактовый генератор и усилитель тока образуют импульсный блок питания лазера, обеспечивающий возбуждение диодного лазера прямоугольными импульсами тока с амплитудой $0.1 - 10\text{А}$, длительностью $1 - 1000\text{мкс}$ и частотой повторения $1 - 100\text{Гц}$. Относительная нестабильность этих параметров блока питания не хуже 10^{-5} .

Сигнал с фотоприемника после предварительного усиления подается на осциллограф (цифровой осциллограф Tektronix 410А с полосой пропускания 200 МГц) с целью визуализации участка спектра. Одновременно на осциллограф для запуска его регистрирующей системы подается сигнал с генератора. Данные с осциллографа поступают на компьютер (для этого была написана специальная программа для управления осциллографом непосредственно с компьютера), где они сохраняются.

Применение цифрового осциллографа позволяет записывать исследуемый сигнал со скоростью вплоть до 10^8 выборок в секунду, что дает возможность наблюдать спектр в режиме реального времени и записывать его. Регистрация спектров в режиме реального времени [24] гораздо предпочтительнее, чем запись в стробоскопическом режиме, которая использовалась нами первоначально [23]. Как уже указывалось, для получения спектрального разрешения на уровне 10^{-4} см⁻¹ необходимо улучшить термостабилизацию диодного лазера еще на порядок величины, что не удастся сделать обычными методами термостабилизации. Тем не менее, особенности импульсно-периодического режима работы лазеров позволяют сравнительно просто скомпенсировать остаточные температурные флуктуации и получить необходимое спектральное разрешение. Мы использовали то обстоятельство, что характерное время температурных флуктуаций значительно превышает время сканирования спектра. В этих условиях температурные флуктуации не искажают вид спектра поглощения в каждом импульсе лазера, а лишь приводят к сдвигу всего спектра во времени по отношению к началу импульса тока накачки лазера. Это обстоятельство позволяло скомпенсировать остаточную нестабильность температуры специальной методикой обработки регистрируемых спектров. Мы поступали следующим образом. При анализе исследуемого спектрального участка в режиме реального времени регистрировалось N выборок ($N \sim 100$) сигнала с фотоприемника, используемых для получения усредненной картины. Перед усреднением выборки сопоставлялись между собой. Произвольная выборка принималась за опорную. Относительно нее для каждой выборки находился сдвиг по минимуму среднеквадратичного отклонения разности значений между текущей и опорной выборкой. Затем, с учетом найденных сдвигов, производилось усреднение. Легко понять, что указанная процедура усреднения в значительной степени компенсировала остаточные температурные флуктуации.

Для управления режимами работы осциллографа и обеспечения возможности записи оцифрованных спектров непосредственно на диск компьютера была разработана специальная программа, использующая язык программирования встроенный в осциллограф.

Приведем краткие характеристики спектрометра:

- рабочая область спектра	1850 – 2500 см ⁻¹
- диапазон перестройки отдельного лазера	200 – 400 см ⁻¹
- диапазон плавной перестройки в пределах одной моды	до 10 см ⁻¹
- спектральное разрешение	до 10 ⁻⁴ см ⁻¹
- мощность в одной моде	10 – 1000 мкВт
- рабочая температура лазеров	10 – 120 К
- быстродействие регистрирующего тракта	10 нс
- скорость перестройки частоты	10 ³ – 10 ⁶ см ⁻¹ /с
- чувствительность (максимальная обнаружительная способность)	0,3%

Для контроля работы спектрометра при малом давлении ($p \leq 1$ Тор) и комнатной температуре записывался доплеровский контур линии $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$. Его ширина составляла $\Delta\nu_{1/2} = 2,1 \cdot 10^{-3}$ см⁻¹, что соответствовало температуре $T = 300$ К, и указывало на то, что аппаратная функция спектрометра $\delta\nu$ была заметно меньше, чем $2 \cdot 10^{-3}$ см⁻¹.

1.2.2. Предельные скорости сканирования спектров. Возникновение нестационарных эффектов

В диодном лазерном спектрометре, как и в других подобных устройствах, использующих перестраиваемые по частоте источники, регистрирующая аппаратура воспроизводит временную зависимость прошедшего через объект излучения. Под спектром же, как правило, понимают частотную зависимость интенсивности. При достаточно медленном изменении частоты, когда время сканирования линии поглощения существенно превышает характерное время, определяющее спектральную

ширину этой линии, каждому моменту времени можно однозначно поставить в соответствие определенную частоту, что и позволяет рассматривать получаемую зависимость как частотную, то есть как спектр поглощения. Так как спектральная ширина излучения лазера существенно уже исследуемых линий, то регистрирующее устройство воспроизводит контур линии поглощения практически без аппаратных искажений. Допустим, что регистрирующая система диодного лазерного спектрометра обладает очень высоким быстродействием. Возникает вопрос, какие физические ограничения на скорость сканирования спектра накладывает сам исследуемый объект и достижимы ли такие скорости на практике?

Мы проанализировали особенности взаимодействия поля изменяющейся частоты с исследуемой средой [25]. Рассматривался случай прохождения зондирующего излучения (плоской электромагнитной волны) через протяженную среду. Использовалось полуклассическое описание – поле излучения рассматривалось классически, а среда – как совокупность невзаимодействующих двухуровневых квантовых систем с объемной плотностью N . Пусть световой пучок коллинеарен и обладает линейной поляризацией, а моменты перехода квантовых систем ориентированы в пространстве в направлении вектора поляризации падающих волн. распространение электромагнитной волны в пространстве описывается волновым уравнением

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] E = \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} P \quad (1.17)$$

где E -напряженность поля, P – поляризация среды. Предположим, что во взаимодействии с полем участвуют два состояния $|0\rangle$ и $|1\rangle$ систем с энергиями ε_0 и ε_1 , а само взаимодействия носит электродипольный характер с оператором

$$\hat{H} = -d\hat{E}. \quad (1.18)$$

В этом случае для поляризации среды $P = N \langle d \rangle$ и разности населенностей комбинирующих состояний $\gamma = N(\rho_{00} - \rho_{11})$ (ρ_{mn} -компоненты матрицы плотности) справедливы уравнения [26]

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{2}{\tau} \frac{\partial}{\partial t} + \Omega^2 \right] P = \frac{2\Omega}{\hbar} \gamma E |d_{10}|^2, \quad (1.19)$$

$$\dot{\gamma} + \frac{\gamma - \gamma_0}{T} = -\frac{2}{\hbar\Omega} E \dot{P}. \quad (1.20)$$

Здесь $\Omega = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_0}{\hbar}$ – частота перехода $|1\rangle \rightarrow |0\rangle$, γ_0 – значение разности населенностей в отсутствии поля, τ -поперечное время релаксации (время релаксации поляризации), T - продольное время релаксации (время релаксации населенностей), $|d_{10}|^2$ – квадрат матричного элемента дипольного момента перехода $|1\rangle \rightarrow |0\rangle$. Уравнения (1.17), (1.19-1.20) позволяют решить самосогласованную задачу о прохождении световой волны через поглощающую среду.

Допустим, что воздействие излучения на систему мало – движения населенностей нет. В этом случае $\gamma = \gamma_0 = \text{const}$ (обоснованность данного допущения будет проверена ниже). При таком условии задача заметно упрощается, рассматривая (1.17) и (1.19) совместно, получим систему уравнений для определения E и P . Обычным способом выделим пространственные и временные быстро меняющиеся компоненты напряженности поля и поляризации при помощи подстановки

$$\left. \begin{aligned} \vec{E}(t, z) &= \frac{1}{2} \left(\vec{E}(t, z) e^{i(\omega t - kz)} + \text{к.с.} \right) \\ \vec{P}(t, z) &= \frac{1}{2} \left(\vec{P}(t, z) e^{i(\omega t - kz)} + \text{к.с.} \right) \end{aligned} \right\}, \quad (1.21)$$

где, ω – несущая частота. Для медленно меняющихся амплитуд $\vec{E}(t, z)$ и $\vec{P}(t, z)$, пренебрегая малыми членами, из (1.17) и (1.19) получим

$$\left[\frac{\partial}{\partial z} + \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \right] \vec{E} = -2\pi i k \vec{P}, \quad (1.22)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \bar{P} + \left[\frac{1}{\tau} - i\Delta \right] \bar{P} = -\frac{i}{\hbar} \gamma \bar{E} |d_{10}|^2 \quad (1.23)$$

где $\Delta = \Omega - \omega$ – частотная отстройка.

Если в исследуемом объекте заметную роль играет неоднородное уширение, то вместо \bar{P} в уравнение следует подставить

$$\tilde{P} = \int_{-\infty}^{\infty} d\Delta' g(\Delta') \bar{P}(t, z, \Delta') \quad (1.24)$$

здесь $g(\Delta')$ -функция распределения расстроек (фактор, учитывающий наличие неоднородного уширения $\int_{-\infty}^{\infty} g(\Delta) d\Delta = 1$)) [27].

Линейность уравнений (1.22) и (1.23) позволяет воспользоваться для их решения методом Фурье. После несложных преобразований получим

$$\bar{E}(t, z) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dv \int_{-\infty}^{\infty} dt' \bar{E}(t', z=0) \exp \left\{ i \left[v(t-t') - \frac{z}{c} (v - iA(v)c) \right] \right\}, \quad (1.25)$$

где

$$A(v) = \frac{2\pi k}{\hbar} |d_{10}|^2 \gamma \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\Delta' g(\Delta')}{\tau^{-1} - i(\Delta' - \Delta)}, \quad (1.26)$$

$\bar{E}(t', z=0)$ – значение комплексной амплитуды на входе в кювету с исследуемым объектом, k – абсолютная величина волнового вектора зондирующего излучения. Зная значение комплексной амплитуды поля, легко рассчитать величину интенсивность излучения

$$I \sim E^2 = \frac{1}{2} \bar{E}(t, z) E^*(t, z) \quad (1.27)$$

Нами был проанализирован случай воздействия на среду излучения с линейной частотной модуляцией

$$\left. \begin{aligned} \omega &= \Omega + \mu t, \Delta\omega - \frac{T}{2} \leq t \leq \frac{T}{2}, T \gg \tau \\ \Delta\omega &= \mu T, \frac{\Delta\omega}{\Omega} \ll 1 \\ \bar{E}(t, 0) &= E_0 \exp(i \frac{\mu t^2}{2}) \end{aligned} \right\} \quad (1.28)$$

Некоторые результаты анализа иллюстрируются рис.1.6, где представлены расчетные зависимости интенсивности прошедшего излучения от времени для трех значений скорости перестройки частоты μ .

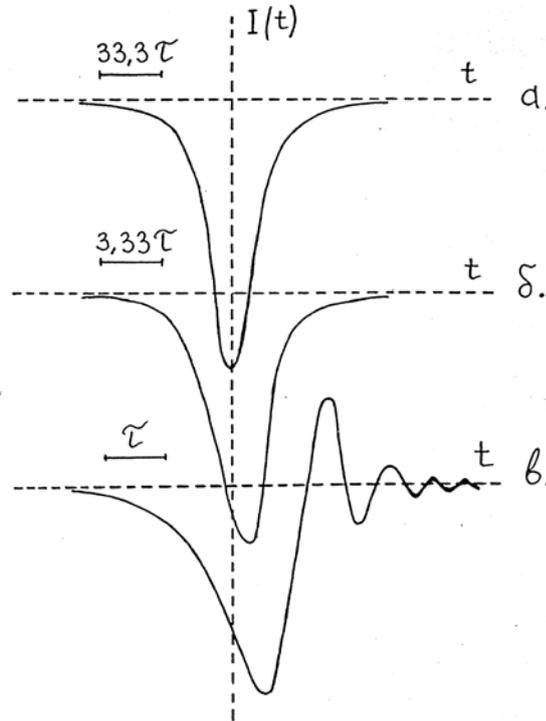


Рис.1.6. Расчетная зависимость интенсивности прошедшего излучения от времени для различных значений $(\Delta\omega_{\text{ДП}})^2 \mu^{-1}$: а – 40, б – 4, в - 1,2.

Рассматривался случай неоднородного доплеровского уширения:

$$g(\Delta') = 2 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{1}{\Delta\omega_{\text{ДП}}} \exp[-4 \ln 2 \left(\frac{\Delta' - \Delta}{\Delta\omega_{\text{ДП}}}\right)^2],$$

$$\sqrt{\ln 2} \frac{\Delta\omega_{\text{ДП}}}{\Delta\omega_{\text{ДП}}} = 0,1 \quad \Delta\omega_{\text{ДП}} = 2\tau^{-1}$$

Коэффициент поглощения в центре линии:

$$\frac{4\pi k |d_{10}|^2}{\hbar} \gamma \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\tau^{-1} g(\Delta') d\Delta'}{\tau^{-2} + \Delta'^2} = 1$$

При малых скоростях сканирования, когда $\mu \ll (\Delta\omega_{\text{ДП}})^2$ ($\Delta\omega_{\text{ДП}}$ – доплеровская ширина спектральной линии) поведение интенсивности излучения во времени соответствует записи невозмущенного контура линии поглощения. Выполнив замену $\mu t \rightarrow \Delta$, получим частотную зависимость интенсивности прошедшего излучения, то есть спектр поглощения:

$$I(t) \approx I_o \exp\left[-\frac{4\pi k |d_{10}|^2}{\hbar} \gamma \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\tau^{-1} g(\Delta') d\Delta'}{\tau^{-2} + (\Delta' - \mu t)^2}\right] \quad , \quad (1.29)$$

или

$$I(\Delta) \approx I_o \exp\left[-\frac{4\pi k |d_{10}|^2}{\hbar} \gamma \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\tau^{-1} g(\Delta') d\Delta'}{\tau^{-2} + (\Delta' - \Delta)^2}\right] \quad . \quad (1.30)$$

Результаты расчета при $(\Delta\omega_\Lambda)^2 = 40\mu$ приведены на рис. 1.6а. Рис.1.6 б, в соответствуют случаям $(\Delta\omega_\Lambda)^2 = 4\mu$ и $(\Delta\omega_\Lambda)^2 = 1,2\mu$. Видно, что с ростом скорости изменения частоты регистрируемый контур уширяется, затягивается его передний фронт, смещается максимум поглощения и, наконец, наблюдается интересное явление, состоящее в возникновении осцилляций на заднем фронте контура. Обращает на себя внимание, что в некоторых зонах из области осцилляций величина интенсивности превышает свое значение в отсутствие поглощающей среды, то есть наблюдается увеличение сигнала.

Интересно отметить, что это увеличение происходит без инверсии населенностей, и связано оно с особенностями когерентного взаимодействия поля и среды. Падающее излучение эффективно взаимодействует с молекулярной системой лишь при условии, что мгновенная частота излучения ω' попадает в интервал $\Omega \pm \frac{\Delta\omega_\Lambda}{2}$. Вне этого интервала взаимодействие мало. В результате воздействия света часть молекул переводится в когерентную суперпозицию состояний $\psi = c_o(t)|o\rangle + c_1(t)|1\rangle$. В матрице плотности, определяемой как $\rho_{mn} = c_m(t)c_n^*(t)$, в этом случае существуют отличные от нуля недиагональные члены $\rho_{01} = \rho_{10}^* = c_o(t)c_1^*(t)$. Физически это означает, что у молекул в состоянии $c_o(t)|o\rangle + c_1(t)|1\rangle$ появился наведенный дипольный момент, средняя величина которого равна $\langle d \rangle = d_{10}(\rho_{10} + \rho_{01})$, причем нетрудно показать, что $\langle d \rangle$ колеблется с частотой молекулярного перехода Ω . Релаксационные процессы за времена, больше чем $\tau_{\text{рел}} \sim \Delta\omega_\Lambda^{-1}$ приводят к дефазировке отдельных излучателей, происходит сбой когерентности, недиагональные члены ρ_{01} и ρ_{10} существенно

уменьшаются и, как следствие, исчезает наведенная поляризация. При высокой скорости перестройки частоты падающего света, когда частотный интервал $\Delta\omega_\lambda$ сканируется за время меньшее или сравнимое с τ_{rel} , после воздействия внешнего излучения (т.е. когда мгновенная частота принимает значение $\omega(t) > \Omega \pm \frac{\Delta\omega_\lambda}{2}$), в среде остаются молекулы с наведенным дипольным моментом. Молекулярные диполи продолжают колебаться и излучают сигнал, который обычно регистрируют при изучении явления затухания свободной поляризации (ЗСП) [26,27]. Подчеркнем, что все молекулярные диполи сфазированы и когерентны, а среда излучает только в направлении распространения возбуждающего света. В зависимости от соотношения фаз полей ЗСП и зондирующего излучения в фиксированной точке пространства (например, на фотоприемнике) может происходить как ослабление, так и увеличение результирующего сигнала.

Экспериментальная проверка высказанных соображений проводилась на диодном лазерном спектрометре. Возбуждение лазера осуществлялось прямоугольными импульсами тока с амплитудой 1 ... 7А и длительностью до 100 мкс. Рабочие температуры лазера 70 – 100 К. В указанных режимах работы скорости перестройки частоты генерации могли изменяться в пределах $10^5 - 10^6$ см⁻¹/с ($1,9 \cdot 10^{16} - 1,9 \cdot 10^{17}$ с⁻²). Диапазоны непрерывной перестройки частоты составляли ≈ 4 см⁻¹ с линейностью во всем диапазоне не хуже 5 %. Длина когерентности излучения лазеров такого типа составляет 10^5 см [28], что на несколько порядков превышает оптический путь в спектрометре. Излучение с длиной волны $\lambda \approx 4,2$ мкм и мощностью в импульсе около 1 мВт коллимировалось в пучок диаметром 5 мм и пропускалось через кювету длиной 20 см, наполненную СО₂ при давлении 1Тор. Регистрировалась одна из вращательных линий в колебательной полосе 00⁰0 – 00⁰1 с поглощением в центре около 90%. Ширина этой линии определялась доплеровским уширением и составляла $\Delta\omega_\lambda = 4,4 \cdot 10^{-3}$ см⁻¹ ($9,3 \cdot 10^8$ с⁻¹). Прошедшее через кювету излучение фокусировалось на

фотоприемник HgCdTe с постоянной времени 2 нс. Регистрация велась на запоминающем осциллографе «Tektronix», имеющем полосу частот 250 МГц.

На рис. 1.7а показана осциллограмма записи контура линии, полученная при скорости сканирования частоты $\mu = 10^5 \text{ см}^{-1}/\text{с}$, т.е. $(\Delta\omega_\lambda)^2 = 36 \text{ м}$. Линия при этом не испытывает сколь-нибудь заметных искажений.

Скорость сканирования частоты $\mu = 10^6 \text{ см}^{-1}/\text{с}$ (т.е. $(\Delta\omega_\lambda)^2 \text{ м}^{-1} = 3,6$) соответствует осциллограмме рис. 1.7б. На осциллограмме отчетливо видно затягивание переднего фронта регистрируемого контура. На заднем фронте появляются осцилляции, причем в максимуме выбросов осцилляций наблюдается увеличение интенсивности.

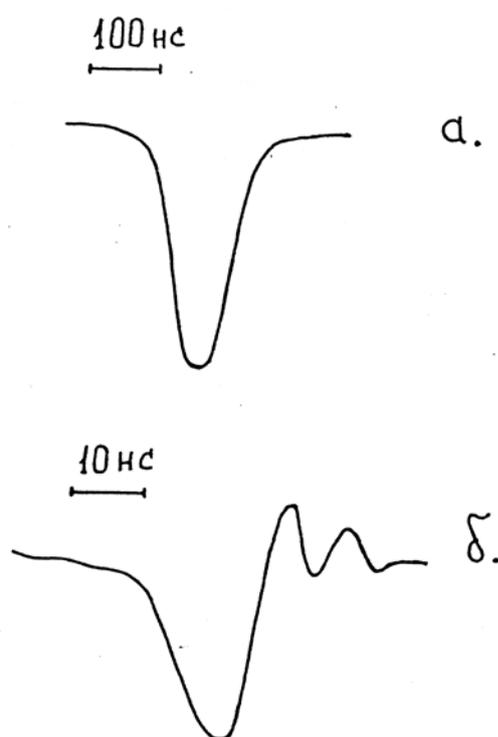


Рис.1.7. Осциллограмма интенсивности сигнала на фотоприемнике при записи контура линии поглощения молекулы CO_2 для различных скоростей перестройки частоты излучения лазера μ : а - $\mu=10^5 \text{ см}^{-1} \text{ с}^{-1}$; б - $\mu=10^6 \text{ см}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

Проверим теперь обоснованность предположения об отсутствии движения населенностей. Характерное время изменения населенностей в системе при когерентном воздействии лазерного излучения по порядку

величины определяется периодом нутаций Раби $T_p = 2\pi\hbar/E_0 |d_{10}|$ [29], здесь E_0 – амплитуда напряженности электрического поля. В условиях проведения эксперимента $|d_{10}| \sim 0,1D$, $E_0 \sim 2\text{В/см}$ и, соответственно, $T_p \sim 10^{-5}\text{с}$. Характерное время, когда зондирующее излучение эффективно взаимодействует с системой $\Delta t_{sc} = \Delta\omega_\lambda / \mu \sim 4,4 \cdot 10^{-9}\text{с}$, т.е. Δt_{sc} более чем на три порядка меньше T_p . Таким образом предположение, что в исследуемых условиях движения населенностей нет, вполне обосновано.

Анализ нестационарных эффектов в спектрах поглощения, возникающих из-за быстрой перестройки частоты зондирующего излучения представляет интерес в ряде отношений. Результаты, в частности, показывают, что при оценке предельного спектрального разрешения при скоростной регистрации спектра соотношение неопределенности $\Delta\omega\Delta t \geq 1$, о котором говорилось выше, не следует относить к статической характеристике контура линии, как это обычно делается, см. например, [30,31].

Действительно, время наблюдения не совпадает с временем сканирования статического контура (т.е. $\Delta t \neq \Delta\omega_\lambda / \mu$) и может заметно его превышать. При этом информация о статическом контуре содержится в структуре получаемой зависимости интенсивности прошедшего излучения от времени и, в принципе, может быть получена соответствующей математической обработкой.

Наши расчеты, подтвержденные экспериментально показывают, что при регистрации линий, имеющих ширину $\Delta\omega_\lambda \geq 4 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ эффекты, связанные с быстрым сканированием частоты зондирующего излучения не могут заметно исказить контур линии при скорости перестройки до $10^5 \text{ см}^{-1}/\text{с}$.

1.2.3. Методика определения заселенностей колебательно-вращательных уровней молекул

Поскольку спектральная ширина линии излучения диодного лазера существенно уже исследуемых линий поглощения, то непосредственно измеряется пропускание среды на заданной частоте $T(\nu)$, связанное с коэффициентом поглощения $\chi(\nu)$ и длиной поглощающего слоя l законом Бугера-Ламберта-Бера:

$$T(\nu) = \exp\{-\chi(\nu)l\}, \quad (1.31)$$

Интегральный коэффициент поглощения $\chi_{ik} = \int_0^{\infty} \chi_{ik}(\nu) d\nu$ связан с коэффициентом Эйнштейна A_{ki} для спонтанного излучения и населенностями уровней N_i и N_k , между которыми происходит оптический переход, соотношением (1.6). Однако в отличие от электронных спектров в условиях молекулярной плазмы при изучении колебательных спектров ролью индуцированных переходов пренебрегать нельзя. В данном случае соотношение $g_i / g_k \cdot \frac{N_k}{N_i} \ll 1$ может не выполняться, т.к. заселенности комбинирующих колебательно-вращательных уровней могут быть вполне сравнимы.

Для колебательно-вращательных уровней соотношение (1.6) удобно записать в следующем виде

$$\chi_{ik} = n_i \cdot \frac{8\pi^3}{3hc} \nu_{ki} g_{\nu'} \beta^2 \cdot R^2 \cdot F \left(1 - \frac{n_k}{n_i}\right) \quad (1.32a)$$

или

$$\chi_{ik} = (n_i - n_k) \cdot \frac{8\pi^3}{3hc} \nu_{ki} g_{\nu'} \beta^2 \cdot R^2 \cdot F, \quad (1.32b)$$

где $n = \frac{N}{g}$ - значение приведенной населенности колебательно-вращательного уровня, β - матричный элемент дипольного момента колебательного перехода, $g_{\nu'}$ - колебательный статистический вес верхнего уровня $R^2(J'' \rightarrow J')$ - вращательный фактор интенсивности (фактор Хенля-Лондона), $F(J'' \rightarrow J')$ - фактор Германа-Уоллеса, характеризующий колебательно-вращательное взаимодействие. При сравнимых n_i и n_k

интегральный показатель поглощения определяется разностью $(n_i - n_k)$, что во многих случаях осложняет восстановление распределений молекул по колебательно-вращательным уровням из спектров поглощения. Для определения населенности отдельного уровня n_i необходимо зарегистрировать линии поглощения, относящиеся к каскаду переходов, начинающегося с данного уровня. Для каждого перехода следует записать соотношение (1.32б), в итоге получим систему уравнений с числом неизвестных на единицу больше, чем уравнений. Просуммировав все уравнения в такой системе, получим

$$n_i - n_n = \sum_{\ell} \chi \left(\frac{8\pi^3}{3hc} \nu g_{\nu} \rho^2 R^2 F \right)^{-1} . \quad (1.33)$$

Если каскад переходов достаточно длинный, то населенностью верхнего уровня в каскаде можно пренебречь, т.е. положить в (1.33) $n_n=0$, и таким образом, определить населенность нижнего уровня n_i .

Для нахождения вращательного распределения описанную выше процедуру необходимо выполнить для многих вращательных уровней, относящихся к одному из колебательных уровней. Затем те же операции повторяются с другими колебательными уровнями, и лишь после этого может быть найдено распределение по колебательным уровням.

Такой способ позволяет наиболее точно восстановить колебательно-вращательное распределение, но он очень трудоемок, поскольку требует решения большого числа уравнений (в отдельных случаях более тысячи), и не всегда применим, т.к. не всегда есть возможность зарегистрировать все необходимые для составления каскадов линии поглощения.

Чаще всего, однако, нет необходимости решать эту задачу в общем виде, поскольку в подавляющем большинстве случаев можно сделать достаточно обоснованные предположения о виде и параметрах распределений молекул по внутренним степеням свободы. При этом задача может решаться значительно проще.

Если величина вращательного кванта молекул $2B_v J \ll kT$, что практически всегда выполняется для тяжелых молекул, то их распределение по вращательным уровням оказывается бoльцмановским с температурой T_R , совпадающей с газовой T . В этом случае

$$n_{v,J} = n_v \frac{1}{Q_R(v)} \exp\left\{-\frac{F_v(J)}{kT}\right\}, \quad (1.34)$$

где $F_v(J)$ – вращательный терм уровня (v,J) , $Q_R(v) = \frac{g_v kT}{hcB_v}$ – статистическая сумма по вращательным состояниям. С учетом (1.34) выражение (1.32а) можно записать в следующем виде

$$n_{v''} \exp\left\{-\frac{F_{v''}(J'')}{kT}\right\} = \frac{\chi_{ik}}{z} Q_R(v'') \left[1 - \frac{n_{v'}}{n_{v''}} \cdot \frac{Q_R(v'')}{Q_R(v')} \exp\left\{\frac{F_{v''}(J'') - F_{v'}(J')}{kT}\right\}\right]^{-1}, \quad (1.35)$$

В условиях сильного колебательного возбуждения поправка на вынужденное излучение (выражение в квадратных скобках в (1.35)) не сохраняет постоянное значение даже в пределах одной колебательной полосы. Так, например, для антисимметричной моды CO_2 при $\frac{n_{v'}}{n_{v''}} = 0,3$, что соответствует колебательной температуре $T_v = 3000$ К, и при вращательной температуре $T_R = T = 350$ К это выражение для отдельной колебательной полосы может изменяться в пределах 0,6 ... 0,8.

Для нахождения распределений молекул по энергетическим уровням мы применяли итерационный метод. В качестве первого шага выражение в квадратных скобках считалось постоянным, и определялось значение $[T]_1$. Измерив χ_{ik} для ряда вращательных линий в пределах одной колебательной полосы, строим зависимость

$$\ln\left(\frac{\chi_{ik}}{z}\right) = f[F_{v''}(J'')] \quad (1.36)$$

Через полученные экспериментальные точки по методу наименьших квадратов проводится прямая, по наклону которой определяется вращательная температура. Для повышения точности вращательная

температура определяется по ряду колебательных полос, и полученные значения усредняются с соответствующими весовыми коэффициентами

$$T = \sum_i W_i T_i / \sum_i W_i \quad (1.37)$$

где $W_i = \frac{\Delta F_v(J)}{kT}$ - весовой коэффициент, учитывающий разную точность определения вращательной температуры для разных колебательных полос в зависимости от энергетического интервала $\Delta F_v(J)$, занимаемого группой вращательных уровней, используемых для измерений. Зная $[T]_1$ и измеряя χ_{ik} для вращательных линий соответствующих колебательных полос, определим $[n_{v''}]_1$, пренебрегая влиянием индуцированных переходов

$$[n_{v''}]_1 = \frac{\chi_{ik}}{z} Q_R(v'') \exp\left\{\frac{F_{v''}(J'')}{k[T]_1}\right\} \quad (1.38)$$

На втором шаге принимаются во внимание индуцированные переходы.

Т.е. для определения $[T]_2$ строится зависимость

$$\ell n \frac{\chi_{ik}}{z} - \ell n \left[1 - \frac{[n_{v'}]_1}{[n_{v''}]_1} \frac{Q_R(v'')}{Q_R(v')} \exp\left\{\frac{F_{v''}(J'') - F_{v'}(J')}{k[T]_1}\right\}\right] = f[F_{v''}(J'')], \quad (1.39)$$

а значения $[n_{v''}]_2$ находятся из соотношения

$$[n_{v''}]_2 = \frac{\chi_{ik}}{z} \exp\left\{\frac{F_{v''}(J'')}{k[T]_1}\right\} Q_R(v'') \left[1 - \frac{[n_{v'}]_1}{[n_{v''}]_1} \cdot \frac{Q_R(v'')}{Q_R(v')} \exp\left\{\frac{F_{v''}(J'') - F_{v'}(J')}{k[T]_1}\right\}\right]^{-1} \quad (1.40)$$

При определении заселенности самого верхнего колебательного уровня отношение $\frac{[n_{v'}]_1}{[n_{v''}]_1}$ полагалось равным $\frac{[n_{v'}]_{\tilde{n}_{\max 1}}}{[n_{v''}]_{\tilde{n}_{\max 1}}}$. В целом такая итерационная процедура достаточно быстро сходится – после 4-5 итераций искомые величины изменяются не более чем на 0,5%.

После нахождения приведенных заселенностей колебательных уровней можно построить зависимость

$$\ell n (n_{v_i}) = f[G(v_i)], \quad (1.41)$$

где $G(v_i)$ - колебательный терм с квантовым числом v_i .

Полученная зависимость (1.41) позволит проанализировать тип колебательного распределения и определить его параметры.

Для практической реализации описанной выше методики нами была разработана соответствующая программа для IBM PC – совместимых компьютеров, позволяющая по значениям χ_{ik} определять энергетические распределения молекул по колебательным и вращательным уровням [23,32, 33].

Заметим, что из-за дифракции минимальный диаметр зондирующего лазерного пучка диодного лазера ограничен величиной ~ 1 мм. Если характерный размер радиальной неоднородности исследуемого объекта сопоставим с этой величиной, то получаемые спектры поглощения содержат в себе усредненную по радиусу пучка информацию. В такой ситуации возникает проблема учета влияния радиальной неоднородности объекта. Так в рамках настоящей работы при исследовании активной среды волноводного CO₂-лазера измерения проводились в плазме тлеющего разряда в капиллярах из стекла и керамики BeO с внутренним диаметром $2R=2$ мм.

В предположении гауссова распределения интенсивности излучения в лазерном пучке

$$I = I_o \exp\left(-\frac{r^2}{\omega_o^2}\right) = I_o \exp\left(-\frac{y^2}{a^2}\right), \quad (1.42)$$

где ω_o - радиус пучка на уровне $1/e$, $a = \frac{\omega_o}{R}$ - параметр гауссова пучка (R – радиус капилляра), $y = \frac{r}{R}$ ($0 \leq y \leq 1$); для бoльцмановских распределений молекул по вращательным и колебательным состояниям, нами была разработана специальная программа, позволяющая определять значения вращательной T_R^o и колебательной температур T_v^o на оси разрядной трубки. Для работы программы необходимо задать параметр a и измеренные температуры \tilde{T}_R и \tilde{T}_v [23].

1.2.4. Программное обеспечение для идентификации и обработки спектров

Серьезная проблема, с которой приходится сталкиваться при диагностике разного рода объектов по молекулярным ИК спектрам, связана со сложностями в идентификации спектральных линий. Как правило, 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 заметный отрыв колебательной температуры от газовой, а каждая колебательная мода характеризуется своей колебательной температурой. Заметим, что при работе с диодными спектрометрами проблема идентификации спектральных линий еще более усложняется, т.к. запись спектра происходит кусочно-непрерывно, и полный спектр набирается обычно из фрагментов шириной в единицы и даже доли обратных сантиметров (см. выше).

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.

Нами была разработана соответствующая программа для IBM PC-совместимых компьютеров для колебательно-вращательного спектра молекулы CO_2 в области 4,5 мкм [24, 33]. Область 4,5 мкм соответствует одноквантовым колебательным переходам $\nu_1\nu_2^l\nu_3 \rightarrow \nu_1\nu_2^l(\nu_3 + 1)$ (ν_1, ν_2 и ν_3 - квантовые числа симметричной, деформационной и антисимметричной колебательных мод, соответственно, l - квантовое число углового момента деформационной моды). На рис. 1.8 представлен фрагмент схемы переходов между нижними колебательными состояниями молекул основного изотопа в указанной спектральной области.

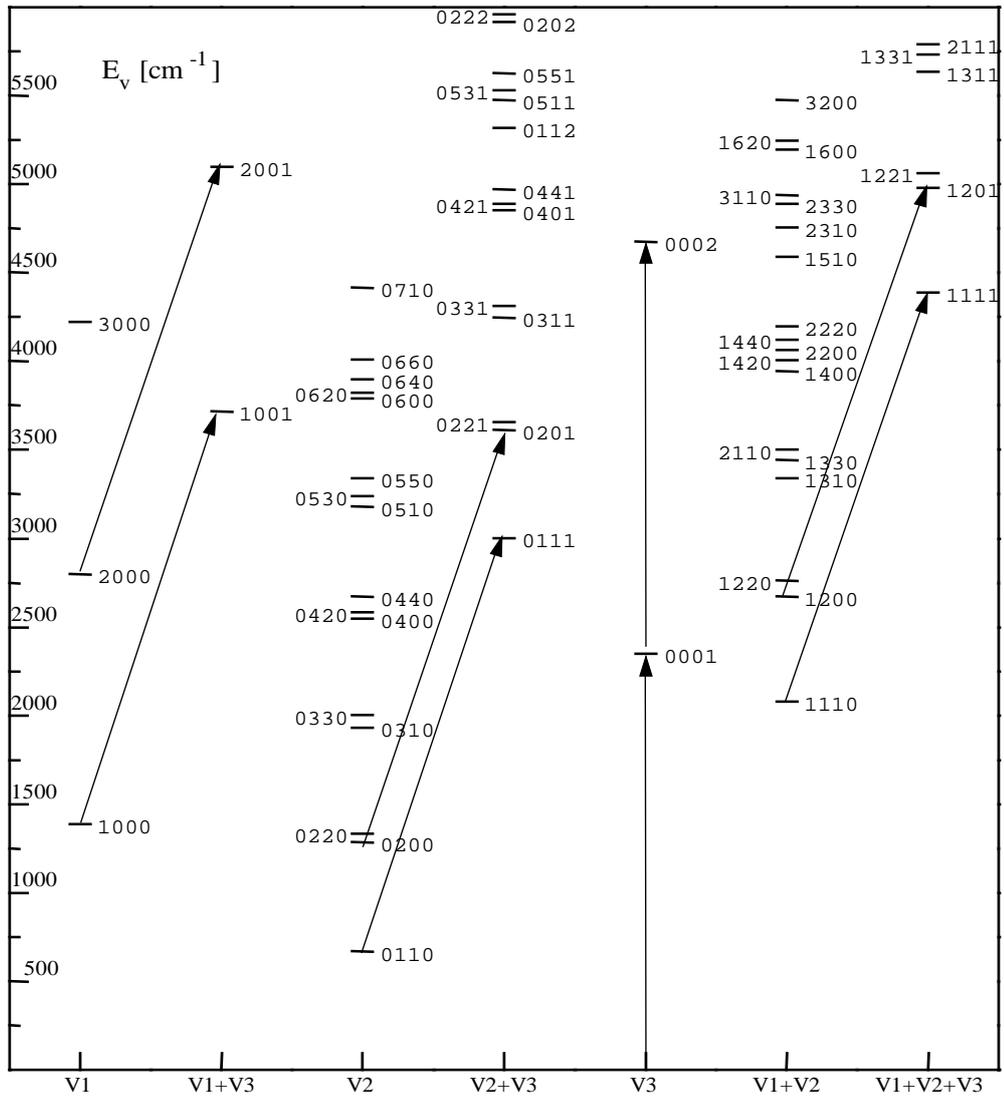


Рис. 1.8. Фрагмент оптических колебательных одноквантовых переходов молекулы $C^{12}O^{16}_2$ в области $4,5 \pm 0,2$ мкм.

Видно, что в эту область попадает большое число «горячих» колебательных полос поглощения. Это дает возможность при регистрации спектров поглощения с высоким разрешением в относительно узком спектральном диапазоне получать информацию как о заселенности многих колебательно-вращательных уровней молекул, так и о параметрах спектральных линий соответствующих оптическим переходам с этих уровней. С этой точки зрения область 4,5 мкм представляется наиболее информативной для изучения процессов, идущих с участием молекул CO_2 . С другой стороны, легко понять, что проблема идентификации линий в этой области спектра характеризуется наибольшей сложностью.

В качестве исходных в программу обработки введены данные о значениях энергии и молекулярных спектроскопических константах (G_v , B_v , D_v и H_v) свыше 300 колебательных состояний всех изотопических модификаций молекулы CO_2 . программа позволяет рассчитывать спектральную зависимость пропускания и идентифицировать колебательно-вращательные линии в области длин волн 4,5 мкм. Диапазон изменения квантовых чисел $\nu_1 = 0 \dots 3$, $\nu_2 = 0 \dots 7$, $\nu_3 = 0 \dots 5$, $l = 0 \dots 6$, $J = 0 \dots 99$ (J – вращательное квантовое число). Расчет ведется при следующих предположениях:

- Распределение молекул по вращательным уровням – больцмановское с температурой, совпадающей с газовой T_g .

- Распределение молекул по колебательным состояниям – больцмановское, причем каждая колебательная мода характеризуется своей колебательной температурой.

- Соотношение плотностей изотопических модификаций – равновесное.

В качестве исходных параметров используются:

- парциальное давление CO_2 ,
- длина оптического пути,
- значение газовой и колебательных температур (T_g , T_1 , T_2 , T_3),
- диапазон частот или искомая колебательно-вращательная линия.
- контур спектральных линий – Фойгтовский, ударные составляющие ширин линий предполагаются известными.

Для работы с программой необходима предварительная информация о параметрах, используемых в качестве исходных. Парциальное давление CO_2 и длина оптического пути, как правило, известны. Диапазон исследуемых частот обычно известен с точностью 1 см^{-1} . Как правило, неизвестны значения температур T_g , T_1 , T_2 , T_3 . Наш опыт показывает, что для однозначной идентификации линий вполне достаточно знать величины T_g , T_1 , T_2 и T_3 с точностью 20 ... 30%.

Программа дает возможность проводить сравнение экспериментального и рассчитанного пропускания непосредственно на экране монитора. При визуализации расчетного спектра устанавливается пороговый уровень пропускания $\tau_{\text{порог}}$. Линии, для которых пропускание $\tau > \tau_{\text{порог}}$, не отображаются на экране.

Использована следующая система обозначений спектральных линий: первые три цифры обозначают изотопический состав молекулы ($626\text{-O}^{16}\text{C}^{12}\text{O}^{16}$, $636\text{-O}^{16}\text{C}^{13}\text{O}^{16}$ и т.д.), следующие четыре цифры – нижний колебательный уровень (например, 1220 соответствует состоянию 12^2O), последние индексы – вращательный переход. Сопоставление экспериментальных данных с расчетом позволяет однозначно и с высокой точностью провести интерпретацию наблюдаемого спектра.

На практике работа с программой осуществляется следующим образом. На первом этапе полагаем $T_g = T_1 = T_2 = T_3 = T_0$. Начиная со значения T_0 , совпадающего с комнатной температурой ($T_0 = 300 \text{ K}$), производим постепенное увеличение T_0 с шагом $0,2 T_0$. На каждом шаге сопоставляем получаемый расчетный спектр с экспериментальным. Через несколько шагов эта процедура позволяет выявить линии в спектре, соответствующие переходам с уровней симметричной ν_1 , деформационной ν_2 и смешанной ($\nu_1 + \nu_2$) мод, и осуществить их идентификацию.

На втором этапе производим увеличение температуры T_3 с тем же шагом. Через несколько шагов будут выявлены спектральные линии, отвечающие переходам с уровней антисимметричной ν_3 и смешанных ($\nu_1 + \nu_3$), ($\nu_2 + \nu_3$), ($\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$) мод и произведена полная идентификация линий в экспериментальном спектре. На рис. 1.9а приведен фрагмент экспериментального спектра пропускания CO_2 (разряд в CO_2), а на рис. 1.9б – рассчитанного.

Программа автоматизированной обработки спектров также включает в себя блок для нахождения ширин спектральных линий (см. врезку на рис. 1.9а) и выделения ударных составляющих, т.е. позволяет решать обратную

задачу. Если ударная составляющая уширения неизвестна, то она определялась следующим образом. Записывался рабочий участок спектра, по нему определялось значение газовой температуры и, следовательно, величина доплеровской составляющей спектральной линии

$$\Delta\nu_{D,1/2} = 3,58 \cdot 10^{-7} \nu_o \sqrt{\frac{T}{\tilde{\mu}}} \quad . \quad (1.43)$$

Здесь ν_o - центральная частота перехода, T – газовая температура, μ – молекулярный вес оптически активной молекулы.

Как уже указывалось, регистрируемый контур линии предполагался Фойгтовским (считалось, что аппаратные искажения контура пренебрежимо малы). По известным общей ширины линии (измерялась непосредственно в эксперименте) и доплеровской составляющей находилась ударная (лоренцова) составляющая ширины линии (подробнее см. Гл.2).

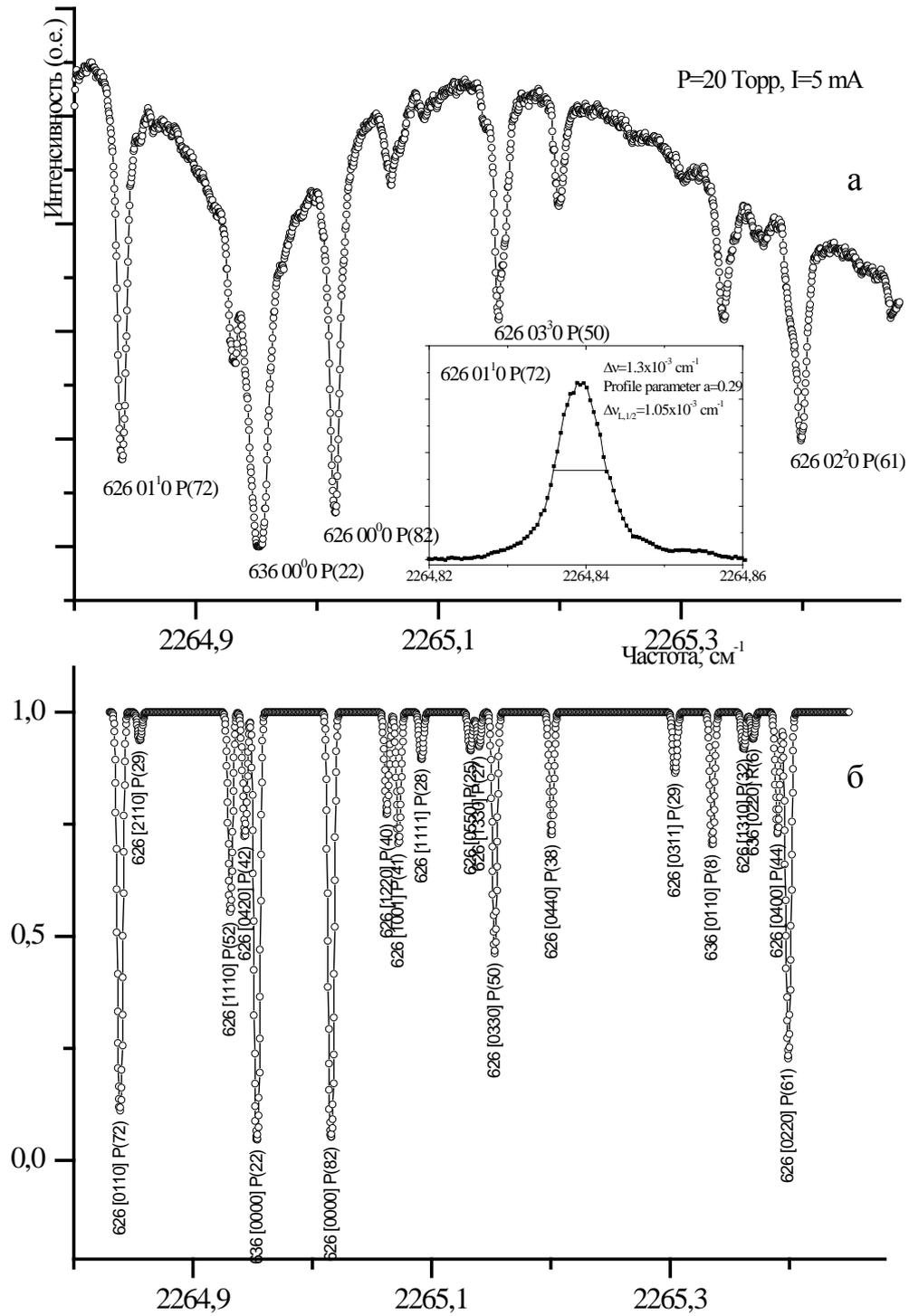


Рис. 1.9. Экспериментальное (а) и расчетное (б) пропускание двуокси углерода в диапазоне частот 2264,8-2265,5 см⁻¹. Разряд в СО₂ при давлении Р=20Торр и токе I=5мА. На вставке – контур спектральной линии поглощения 626 01¹₁ P(72).

1.3. Спектроскопия когерентного антистоксова рассеяния света

1.3.1. Общие положения

Необходимое условие применимости методов абсорбционной спектроскопии для определения энергетических распределений молекул по колебательно-вращательным уровням основного электронного состояния наличие у них ИК спектра. Однако, например, гомоядерные молекулы такие как N_2 , O_2 , H_2 и др. таковым не обладают. Здесь могут оказаться полезны методы, основанные на применении техники комбинационного рассеяния света. Спектроскопия комбинационного рассеяния в течение многих лет является мощным средством исследования молекул. Вместе с тем до создания лазеров применять эту методику для диагностики плазмы было практически невозможно. Дело в том, что сечения комбинационного рассеяния весьма малы ($\sim 10^{-30}$ см²), и для получения сигнала при работе с разреженными молекулярными средами необходимы интенсивные источники линейчатого спектра. С появлением лазеров и развитием современной регистрирующей техники ситуация заметно изменилась (см., например, [34]). Тем не менее, использовать обычную методику спонтанного комбинационного рассеяния (СКР) для целей диагностики плазмы в целом весьма затруднительно, т.к. собственное излучение плазмы может создавать заметный фон, выделить из которого полезный сигнал достаточно сложно.

Развитие и совершенствование мощных перестраиваемых по частоте лазеров привело к разработке методик, позволяющих совместить широкие спектроскопические возможности СКР с высоким уровнем полезного сигнала. К таким методам относится спектроскопия когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС) [35], являющаяся нелинейно-оптическим аналогом классического СКР. При воздействии на среду излучения двух мощных лазеров с частотами ω_1 и ω_2 (пусть $\omega_1 > \omega_2$) генерируется новое когерентное излучение на частоте $\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2$. С микроскопической точки зрения КАРС это – 4-х фотонный процесс, где молекула поглощает два фотона с частотой ω_1 и испускает два фотона с

частотами ω_2 и $\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2$, причем начальное и конечное состояние молекулы совпадают (см. рис. 1.10). Излучение на частоте ω_2 испускается в поле падающего излучения той же частоты, поэтому оно является вынужденным. Соответственно, излучение на частоте ω_3 будет когерентным, а его волновой вектор $\vec{k}_3 = 2\vec{k}_1 - \vec{k}_2$. Этот процесс происходит в любой среде, но его интенсивность резонансно возрастает, если разность $\omega_1 - \omega_2$ близка к частоте молекулярного комбинационно-активного перехода. Перестраивая один из лазеров (как правило, ω_2), т.е. меняя разность $\omega_1 - \omega_2$, можно получить спектр, содержащий 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 $10^4 \dots 10^5$ раз превосходить уровни СКР), что важно при работе со светящимися средами малой 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.

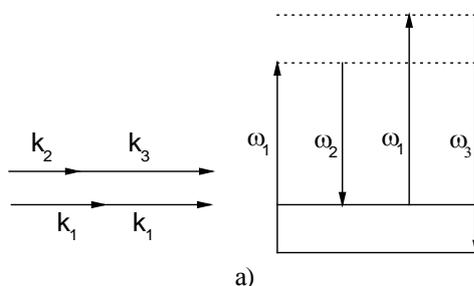


Рис.1.10. Схема процессов КАРС

Выражение для интенсивности КАРС-сигнала можно представить в виде [35]

$$I_3 = \frac{256\pi^4 \omega_3^3}{n(\omega_3) \cdot n(\omega_2) \cdot n(\omega_1)^2 c^4} |\chi^{(3)}(\omega_3; \omega_1, \omega_1, -\omega_2)|^2 I_1 I_2 \ell^2 \cdot \text{Sinc}\left(\frac{\Delta k \ell}{2}\right) \quad (1.44)$$

Здесь $\chi^{(3)}$ - так называемая кубическая восприимчивость, описывающая появление нелинейных компонент вектора поляризации \bar{P}^o в среде x^j , I_j - интенсивность световой волны с частотой ω_j , ℓ - длина взаимодействия, $\Delta k = (k_3 - 2k_1 + k_2)$ - фазовое рассогласование. При точном фазовом согласовании ($\Delta k = 0$) I_3 растет пропорционально ℓ^2 , при $\Delta k \neq 0$ I_3 - периодическая функция ℓ и достигает первого максимума на длине $\ell_c = \frac{\pi}{\Delta k}$, называемой длиной когерентности. Интенсивность на этом расстоянии в $\left(\frac{2}{\pi}\right)^2$ раз меньше, чем интенсивность волны в случае точного фазового синхронизма. В общем случае условие $\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2$ не приводит к выполнению $\Delta k = 0$, однако, в газах из-за малой дисперсии (слабая зависимость n от ω) в случае коллинеарного распространения лазерных пучков фазовый синхронизм выполняется на большой длине.

Длина когерентности зависит от дисперсии среды и разности частот $(\omega_1 - \omega_2)$ [36]

$$\ell_c = \frac{\pi c}{(\omega_1 - \omega_2)^2} \left[2 \frac{\partial n}{\partial \omega} + \omega_1 \frac{\partial^2 n}{\partial \omega^2} \right]^{-1} \quad (1.45)$$

Для большинства газов (CO_2 , O_2 , NO , CO , N_2) при нормальных условиях $\ell_c \sim 10^2$ см, что позволяет использовать для газов зависимость $I_3 \sim \ell^2$. Когда длина взаимодействия $\ell \sim \ell_c$, следует использовать зависимость [37]

$$I_3 \sim (2\ell_c / \pi)^2 \text{Sinc}^2[(\ell / \ell_c)(\pi / 2)] \quad (1.46)$$

Соотношение (1.44) связывает интенсивность сигнала КАРС с параметром среды $\chi^{(3)}$.

Нелинейную восприимчивость $\chi^{(3)}$ можно представить в виде

$$\chi^{(3)} = \chi^{(3)}_{\text{нр}} + \chi^{(3)}_{\text{р}} \quad , \quad (1.47)$$

где $\chi^{(3)}_{\text{нр}}$ - нерезонансная составляющая восприимчивости, обусловленная вкладом электронных состояний. Резонансная часть восприимчивости выражается через сечение СКР $(\frac{d\sigma}{d\Omega})_{if}$ [35]

$$\chi^{(3)}_{\text{р}} = \frac{(N_f - N_i)n(\omega_1)c^4}{2\hbar n(\omega_2)\omega_2^4} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{if} \cdot \frac{1}{(\omega_{if} - \omega_1 + \omega_2 - i\Gamma_{if})} \quad , \quad (1.48)$$

где N_i и N_f – плотности молекул в состояниях i и f , соответственно, Γ_{if} – ширина линии (полуширина на полувысоте) СКР.

Форма линии КАРС определяется поведением $|\chi^{(3)}|^2$ при прохождении через комбинационный резонанс. $\chi^{(3)}$ определяется в соответствии с (1.47) вкладом нерезонансной и резонансной составляющих. Как уже указывалось, нерезонансная восприимчивость $\chi_{\text{нр}}$ определяется вкладом электронных состояний и представляет из себя медленно меняющийся недиспергирующий член. На величину $\chi_{\text{нр}}$, помимо исследуемого вещества, могут оказывать влияние также молекулы буферного газа, используемого в качестве растворителя. В случае малых концентраций изучаемого вещества по отношению к растворителю может иметь место сильное искажение формы линии. Резонансная составляющая может быть представлена в виде

$$\chi^{(3)}_{\text{р}} = \chi^{(3)\prime}_{\text{р}} + i\chi^{(3)\prime\prime}_{\text{р}} \quad , \quad (1.49)$$

где $\chi^{(3)\prime}_{\text{р}}$ и $\chi^{(3)\prime\prime}_{\text{р}}$ - действительная и мнимая части резонансной составляющей восприимчивости. Выпишем квадрат модуля нелинейной восприимчивости 3-го порядка для случая изолированной линии:

$$|\chi^{(3)}|^2 = \chi_{\text{нр}}^2 + \chi_3^{\prime 2} + \chi_3^{\prime\prime 2} + 2\chi_{\text{нр}}\chi_3^{\prime} \quad . \quad (1.50)$$

В условиях, когда величиной χ_{np} пренебречь нельзя, спектр имеет дисперсионную форму, аналогичную χ'_p , но на высоком нерезонансном пьедестале. Наличие интерференционного члена $\chi_{np}\chi'_p$ осложняет применение метода КАРС в аналитических измерениях. Для однокомпонентных систем, т.е. для чистых газов величина χ_{np} меньше χ_n на 3÷5 порядков. Наиболее эффективным методом подавления нерезонансного фона является в настоящее время поляризационный [38], базирующийся на том, что при несовпадении плоскостей поляризации накачивающих пучков поляризационные характеристики резонансного и нерезонансного сигналов различны. Использование в регистрирующем тракте поляризационного анализатора позволяет при некотором ослаблении резонансного излучения практически полностью подавить нерезонансный фон. Часто в одной области спектра могут лежать несколько линий, тогда выражение (1.50) модифицируется следующим образом:

$$|\chi^{(3)}|^2 = |\chi_{np} + \sum_j \chi'_{pj} + i \sum_j \chi''_{pj}|^2 \quad (1.51)$$

и, как следствие, может иметь место дополнительно интерференция между линиями, что значительно осложняет интерпретацию спектров.

Как следует из (1.44), интенсивность КАРС-сигнала $I \sim I_1^2 \cdot I_2$, поэтому на практике лазерные пучки фокусируют в исследуемом объекте. Это позволяет резко увеличить интенсивность полезного сигнала. Расчеты для коллинеарных гауссовых пучков с дифракционной расходимостью показывают, что 75% интенсивности сигнала КАРС генерируется в цилиндрическом объеме диаметром ϕ и длиной L [35]

$$\phi = 4\pi\lambda f / \pi d; \quad L = \left(\frac{\pi d^2}{2\lambda}\right)^{1/2}, \quad (1.52)$$

где d – диаметр пучков в плоскости фокусирующей линзы, f – фокусное расстояние линзы, λ – длина волны.

На практике при коллинеарной схеме сведения пучков величины ϕ варьируются в диапазоне 10...100 мкм, $L \sim 1...20$ мм. Для случаев, когда

желательно уменьшение величины L , коллинеарная схем может быть заменена на схему BOXCARS [39], когда условия фазового синхронизма удовлетворяются при определенным образом подобранных больших углах сведения лазерных пучков, (Рис. 1.11). Величина L в этом случае не превышает 1 мм.

Таким образом, методика КАРС весьма перспективна для исследований колебательно-вращательных распределений молекул в основном электронном состоянии по комбинационно-активным переходам. В значительной степени это связано с доступностью реализации расстроек частот лазерных пучков в области, характерной для частот молекулярных колебательно вращательных переходов.

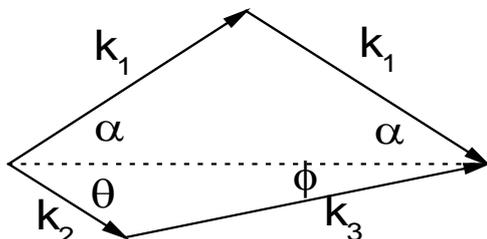


Рис.1.11. Сведение лазерных пучков в схеме BOXCARS.

1.3.2. Экспериментальная техника КАРС

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1.12. В качестве задающего генератора использовался импульсный лазер на иттрий-алюминиевом гранате Nd:YAG (1) (Модель YG-481-20). Излучение на длине волны $\lambda = 1,06$ мкм с частотой повторения 20 Гц, длительностью импульса ~ 10 нс преобразовывалось во вторую гармонику ($\lambda = 532$ нм) с помощью кристалла ДКДР (2) и использовалось в качестве накачивающего пучка ω_1 . Эффективность преобразования $\sim 30\%$. Энергия в импульсе пучка ω_1

составляла ~ 50 мДж, спектральная ширина линии излучения $\sim 0,2$ см⁻¹, диаметр пучка $\omega_1 \sim 7$ мм, угловая расходимость $\sim 0,6$ мрад.

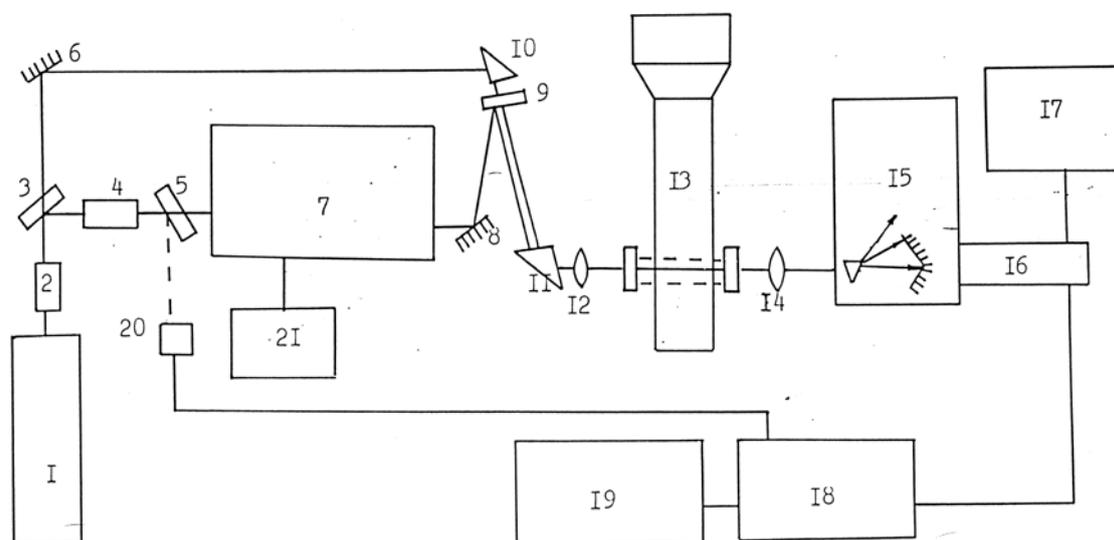


Рис.1.12. Блок схема установки с КАРС спектрометром.

1 – лазер Nd:YAG; 2,4 – удвоители частоты DKDP; 3, 5, 9 – дихроичные зеркала, 6, 8 – поворотные зеркала; 7 – лазер на красителе FL-2002E; 10,11 – призмы; 12,14 – линзы, 13 – исследуемый объект; 15 - призмный монохроматор; 16 – фотоумножитель ФЭУ-76; 17 – стабилизированный выпрямитель ВС-22; 18 – стробоскопический интегратор ВСИ-280; 19 – потенциометр КСП-4; 20 – лавинный фотодиод ЛФД-2; 21 – управляющая -ЭВМ.

Непреобразованное излучение на длине волны $\lambda = 1,06$ мкм заводилось дихроичным зеркалом (3) на второй кристалл ДКДР (4), где последнее снова удваивалось по частоте. Мощность вторичного зеленого пучка составляла ~ 30 мДж. После прохождения через дихроичное зеркало (6), которое отражало излучение с $\lambda = 1,06$ мкм, вторичный пучок использовался для накачки лазера на красителе (7). (Модель FL 2002E). Дихроичные зеркала (3 и 5) обеспечивали $\sim 80\%$ пропускания на длине волны $\lambda = 532$ нм и $\sim 100\%$ отражения на длине волны $\lambda = 1,06$ мкм, дихроичное зеркало (5) пропускало излучение с длиной волны $\lambda = 1,06$ мкм и отражало излучение с длиной волны $\lambda = 532$ нм с эффективностью $\sim 80\%$. В качестве активного элемента лазера на красителе использовались органические красители Pyridin 1,

Rhodamin-B, Rodamin-6G, Sulforhodamin 101, позволяющие перекрывать диапазон непрерывной перестройки для излучения ω_2 в пределах 550 нм ... 720 нм. Ширина линии излучения ω_2 составляла $\sim 0,2 \text{ см}^{-1}$, диаметр пучка ω_2 $\varnothing \approx 2,5$ мм, расходимость $\sim 0,5$ мрад, энергия в импульсе ~ 4 мДж. Сканирование частоты излучения ω_2 осуществлялось поворотом дифракционной решетки (600 штр/мм, 5-й порядок) с помощью шагового двигателя, управляемого микро-ЭВМ. Минимально возможный шаг сканирования ω_2 равен 0,0084 нм. После прохождения телескопа с двукратным увеличением пучок ω_2 совмещался с накачивающим пучком ω_1 при помощи зеркал (8 и 9) и поворотной призмы (10). Использование телескопа диктовалось требованием оптимального соотношения диаметров пучков ω_1 и ω_2 ($\varnothing_2 \approx 0,65 \varnothing_1$) с целью улучшения пространственного разрешения и увеличения интенсивности. При помощи призмы (11) и линзы (12) пучки заводились в исследуемый объект (13). КАРС-сигнал, генерируемый в объекте на частоте $\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2$ с помощью линзы (14) заводится в 4-х призмный монохроматор (15), где происходит выделение сигнала на частоте ω_3 .

Приемником излучения служил фотоумножитель ФЭУ-79 (16), питание которого обеспечивалось стабилизированным выпрямителем ВС-22 (17). Сигнал с фотоумножителя после временной задержки (использовалась кабельная линия задержки) подавался на стробоскопический интегратор ВСІ-280 (18), работающий в режиме синхронного детектора. Интегратор запускался импульсом Nd:YAG лазера, попадающего на фотодиод ЛФД-2. Интегратор осуществлял накопление и усреднение повторяющихся импульсов излучения КАРС - сигналов. Использование синхронного детектирования позволяло существенно улучшить отношение сигнал/шум. К выходу интегратора подключался потенциометр КСП-4 (19), позволяющий производить запись спектров КАРС.

Глава 2. Влияние температуры на ударное уширение ИК спектральных линий молекулы CO₂

2.1 *Общие замечания*

При спектроскопических исследованиях, как правило, необходима информация о ширинах спектральных линий. Значительное место в работе занимают исследования физико-химических процессов с участием молекул CO₂, играющей важную роль в различных устройствах, технологиях (газовые лазеры, плазмохимические устройства и пр.), процессах энергопереноса в атмосфере и др. В данном разделе описаны экспериментальные и теоретические исследования столкновительного уширения ИК спектральных линий молекулы CO₂ [24,40]. Отметим, что сведения о контурах линий этой молекулы систематически обсуждаются в литературе. Эта молекула часто служит “тестовым” объектом в данной классической проблеме. С развитием техники Фурье и лазерной ИК спектроскопии высокого разрешения появились базы спектроскопических данных, например HITRAN-92, HITRAN-96 [41, 42]. Теоретическое описание контуров линий в молекулярных спектрах и методы экстраполяции данных базируются на классическом подходе Андерсона [43], систематизированном впоследствии в [44]. Эта модель получила название приближения АТС, она применяется до настоящего времени (см. также [45,46]). По мере накопления экспериментальных данных модель видоизменялась. Наиболее существенное с физической точки зрения изменение было осуществлено в [47] (модель RB). Результаты расчетов ширин линий CO₂ по этим моделям в целом согласуются, хотя ни одна из них не описывает всей совокупности экспериментальных данных для широкого диапазона вращательных квантовых чисел $J \leq 80$. Расхождения имеют выраженный характер, но не превышают 15...20%. Более существенно, что имевшиеся систематические экспериментальные данные относились к области комнатных температур. В настоящей работе

анализируются плазменные процессы, происходящие при разных температурах, поэтому мы исследовали влияние температуры на ударное уширение линий CO_2 .

2.2 Эксперимент

Измерялось пропускание углекислого газа в области 4.5 мкм (колебательные переходы $V_1 V_2^1 V_3 \rightarrow V_1 V_2^1 (V_3+1)$) при $T=170\text{K}$ и $T=600\text{K}$. Измерения проводились на ИК диодном лазерном спектрометре со спектральным разрешением $\sim 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Для идентификации спектральных линий и нахождения газовых и колебательных температур использовалась программа сравнения экспериментального и рассчитанного пропускания (см. раздел 1.2.4). Как уже указывалось, программа позволяла находить ширины спектральных линий и выделять ударные составляющие.

В условиях плазмы тлеющего разряда изучалось пропускание в диапазоне $2259.4 - 2260.5 \text{ см}^{-1}$ и $2264.3 - 2265.3 \text{ см}^{-1}$, вращательная температура, отождествляемая с газовой $-T_r=(600\pm 30)\text{K}$, колебательные температуры T_1 и T_2 симметричной ν_1 и деформационной ν_2 мод - $T_1=T_2=(650\pm 30)\text{K}$. Колебательная температура антисимметричной моды ν_3 - $T_3=(900\pm 50)\text{K}$. Эксперименты в плазме проводились при сравнительно низких давлениях ($p_{\text{CO}_2}=20 \text{ Тор}$), 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 $i=5\text{mA}$ в охлаждаемых водой стеклянных разрядных трубках с внутренним диаметром $D=0,5 \text{ см}$ и внешним $D=0,8 \text{ см}$. Полная длина трубок 11 см и 6 см, длина разрядной зоны - 10 и 5 см соответственно. Электроды из кобальта вынесены в боковые отростки. Диаметр зондирующего лазерного пучка составлял 1 мм и все измеряемые величины соответствовали осевой зоне разряда.

Измерения при 170К проводились в кварцевых кюветах (без разряда), длиной $l=20\text{см}$ и $l=5\text{см}$, охлаждаемых этиловым спиртом, который в свою очередь охлаждался жидким азотом. Температура контролировалась по давлению насыщающих паров CO_2 - $p_{\text{нас}}(170\text{К})=77.55$ Торр [48]. Изучалось пропускание CO_2 в области $2283.4 - 2285.2 \text{ см}^{-1}$, $2286.4 - 2287.0 \text{ см}^{-1}$. В этих условиях доминировало ударное уширение. Минимальное значение параметра $a_{\text{min}}=5.56$ (линия 626 [00⁰0] P(66)). Разница между рассчитанной шириной ударной составляющей и исходно измеряемой величиной оказывается меньше погрешности измерений. Так для уже указанной линии 626 [00⁰0] P(66) $\Delta\nu_{\text{изм}}=(11\pm 1.0)\cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$, а значение рассчитанной ширины лоренцевской составляющей $\Delta\nu_{\text{л}}=10.7\cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$. Поэтому мы отождествляли измеряемую величину с ударной шириной линии.

2.3. *Сопоставление расчета и эксперимента*

На рис.2.1 представлены зависимости ударной ширины линий от вращательного квантового числа J_i нижнего колебательного состояния для Р-ветви перехода $00^0_0 \rightarrow 00^0_1$ для CO_2 при уширении в собственном газе при $T=296\text{К}$. Показаны результаты расчетов, взятые из работ [49] (приближение АТС) и [50] (приближение RB). Здесь же приведены усредненные экспериментальные величины из базы данных HITRAN [41,55]. Видно, что при $J < 20$ обе модели дают близкие результаты, согласующиеся с экспериментом. В целом модель АТС хорошо “работает” до $J_i \leq 40$, приближение RB в этом диапазоне дает несколько завышенные результаты. При $J > 40$ расхождение между моделями достигает 35%. Тем не менее, согласие с экспериментом еще удовлетворительное – расхождение не превышает $\pm 20\%$.

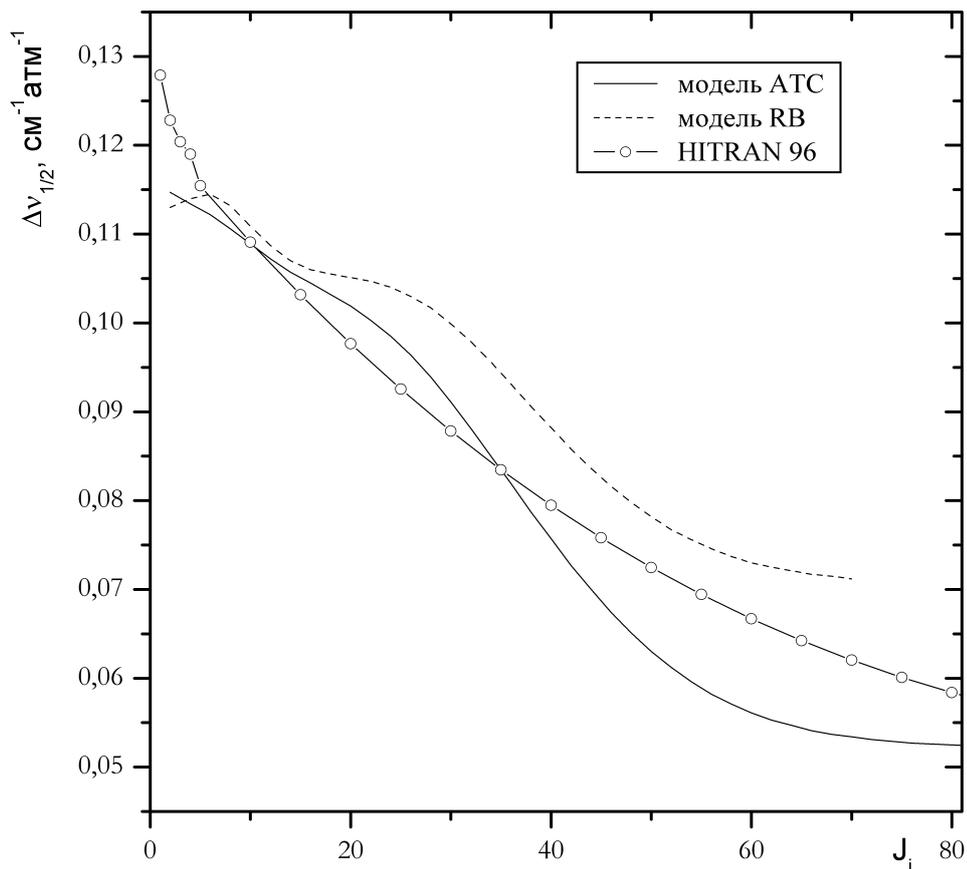


Рис. 2.1. Зависимость ширины спектральных линий от вращательного квантового числа J_i . P- ветвь, переход $00^0_0 \rightarrow 00^0_1$ в молекуле CO_2 при $T=300\text{K}$. \circ - эксперимент (усредненные результаты, HITRAN); — - модель ATC; - - - - модель RB

На рис.2.2 представлена зависимость ударных ширин линий от J_i измеренная нами при $T=170\text{K}$ и $p=77,6$ Торр и результаты нашего расчета в приближении ATC. При $J_i < 20$ соответствие расчета и эксперимента удовлетворительное, однако, далее с ростом J_i экспериментальная и расчетная зависимости заметно расходятся. При $J_i > 40$ расхождение составляет 50%. Т.е. принятая на сегодня наиболее часто используемая схема расчета не позволяет адекватно описать экспериментальные данные. Это заставило нас проанализировать существующие модели расчета ширин линий с целью их возможного усовершенствования.

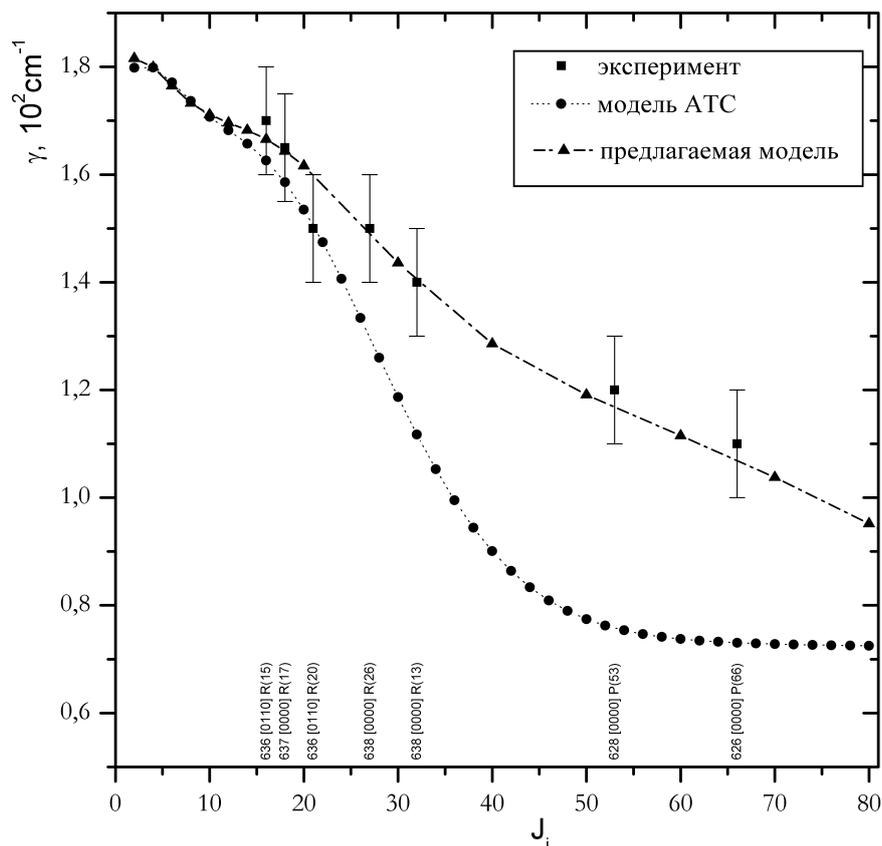


Рис.2.2 Зависимость ширины спектральных линий молекулы CO₂ от J_i при p=77,6 Тор, T=170К

■ -эксперимент; ●- модель АТС; ▲- предложенная модель

2.4. Анализ моделей уширения спектральных линий

В квазиклассических моделях предполагается, что сталкивающиеся молекулы двигаются по классическим траекториям, а квантовые соотношения используются лишь для рассмотрения внутренних степеней свободы. Форма линии при ударном уширении, описывается формулой Лоренца:

$$P_{\wedge}(v) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta v_{1/2}(i \rightarrow f)}{(v - v_{if} + \Delta_{if})^2 + \Delta v_{1/2}^2(i \rightarrow f)}. \quad (2.1)$$

Состояния $i(f)$ определяются совокупностью колебательных и других квантовых чисел $V_i(V_f)$, и вращательными квантовыми числами $J_i(J_f)$. Полуширина $\Delta v_{1/2}(i \rightarrow f)$ (полуширина на полувысоте) и сдвиг Δ_{if} линии связаны с частотой оптически активных соударений

$$\Delta v_{1/2}(i \rightarrow f) = \frac{1}{2\pi c} n_B v \sigma_R(v, i \rightarrow f); \quad \Delta_{if} = \frac{1}{2\pi c} n_B v \sigma_I(v, i \rightarrow f), \text{ cm}^{-1}, \quad (2.2)$$

где c - скорость света, v - скорость относительного движения частиц, n_B - плотность частиц B , столкновения с которыми и вызывают уширение и сдвиг линий. Комплексная величина $\sigma(v, i \rightarrow f)$ - эффективное сечение оптически активных соударений, определяется как сумма парциальных сечений $\sigma(v, i \rightarrow f, V_B J_B)$ по всем возможным состояниям $V_B J_B$ "уширяющих" частиц B

$$\sigma(v, i \rightarrow f) = \sigma_R(v, i \rightarrow f) + i \sigma_I(v, i \rightarrow f) = \sum_{V_B J_B} \rho(V_B J_B) \sigma(v, i \rightarrow f, V_B J_B). \quad (2.3)$$

Здесь $\rho(V_B J_B) = \frac{N(V_B J_B)}{N}$ - относительная населенность состояния $(V_B J_B)$

частиц B . Величина

$$\sigma(v, i \rightarrow f, V_B J_B) = \int_0^{\infty} S(b; v; i \rightarrow f; V_B J_B) 2\pi b db, \quad (2.4)$$

где b - прицельный параметр, а $S(b; v; i \rightarrow f; V_B J_B)$ - функция прерывания. Ее действительная часть определяет вероятность сбоя фазы или обрыва излучения, а мнимая - вероятность сдвига спектральной линии на переходе $i \rightarrow f$ при столкновении с молекулой $B(V_B J_B)$. В настоящей работе мы обсуждаем только уширение спектральных линий.

$S(b, v, i \rightarrow f, V_B J_B)$ рассчитывается во 2-м приближении теории возмущений [43,44]

$$\text{Re} S(b, v, i \rightarrow f, V_B J_B) = S_2(b) = S_2^{\text{outer}}(b) + S_2^{\text{middle}}(b). \quad (2.5)$$

В приближении АТС полагается, что частицы движутся по прямолинейным траекториям с постоянной скоростью, а потенциал взаимодействия между молекулами V_E - электростатический. При этих условиях в [43,44] даны соотношения для расчета S_2^{outer} и S_2^{middle} . У линейной симметричной молекулы CO_2 нет дипольного момента, и первый неисчезающий член в V_E соответствует квадруполь-квадрупольному

взаимодействию V_{QQ} . При $b \rightarrow 0$ $S^{ATC}(b) \sim 1/b^n \rightarrow \infty$, (для электростатических потенциалов $n > 1$). Поэтому в [43] из условия $S^{ATC}(b_0, v, i \rightarrow f, V_B J_B) = 1$ определяется величина b_0 и считается, что

$$S(b, v, i \rightarrow f, V_B J_B) = S^{ATC}(b, v, i \rightarrow f, V_B J_B), \text{ при } b \geq b_0; S(b, v, i \rightarrow f, V_B J_B) = 1, \text{ при } b < b_0. \quad (2.6)$$

Таким образом, в рамках теории АТС

$$\sigma^{ATC}(v, i \rightarrow f, V_B, J_B) = \pi b_0^2 (v, i \rightarrow f, V_B, J_B) + \int_{b_0}^{\infty} S^{ATC}(b, v, i \rightarrow f, V_B, J_B) 2\pi b db. \quad (2.7)$$

В [43] вводят понятие критического прицельного параметра b_m , соответствующего газокинетическому диаметру молекул, и используют его вместо b_0 при $b_0 < b_m$ (при практических расчетах b_m служит обычно свободным параметром). Процедура устранения расходимости (2.6) не вполне корректна, хотя ее физический смысл ясен - для столкновений с $b < b_0$ вероятность сбоя фазы или обрыва излучения практически равна 1, а введение b_m позволяет неявно учесть неэлектростатические короткодействующие межмолекулярные силы. Еще одна очевидная трудность модели АТС - при малых b предположение о движении молекул по прямолинейным траекториям с постоянной скоростью не выполняется.*)

Другая версия квазиклассической модели предложена в [47] (модель RB), где выражение для $S_2(b)$ получено с использованием теоремы о связанных кластерах

$$S(b, v, i \rightarrow f, V_B J_B) = S^{RB}(b) = 1 - (1 - S_{2, fB, iB}^{(L)}) \exp[-(S_{2, iB} + S_{2, fB} + S_{2, fBiB}^{(C)})], \quad (2.8)$$

где $S_{2, fBiB}^{(L)} = S_2^{middle}(ND)$, $S_{2, fBiB}^{(C)} = S_2^{middle}(D)$, $S_{2, iB} + S_{2, fB} = S_2^{outer}$, $S_2^{middle}(ND)$ и $S_2^{middle}(D)$ - недиагональный ($J_B \neq J_B$) и диагональный ($J_B = J_B$) члены S_2^{middle} .

При этом $S^{RB}(b)$ сохраняет конечное значение при $b \rightarrow 0$. Траектория движения частиц определяется разложением вектора $\vec{r}(t) = \vec{r}_A(t) - \vec{r}_B(t)$ ($\vec{r}_A(t)$, $\vec{r}_B(t)$ - радиусы-векторы молекул А и В) в ряд у

*)В [51-53] анализировалось влияние искривления траектории движения сталкивающихся частиц. При этом, однако, основное внимание уделено сдвигам линий.

точки максимального сближения \vec{r}_C с сохранением членов 2-го порядка малости по времени t . Потенциал взаимодействия представлялся в виде суммы мультипольного электростатического и парциальных атом-атомных потенциалов Леннарда-Джонса. В [47] для такого потенциала и параболических траекторий приведены общие соотношения для расчета $S^{RB}(b)$. По сравнению с АТС расчет в модели RB существенно усложняется, и появляется значительное число параметров атом-атомных потенциалов, определение которых представляет самостоятельную проблему. В приближении RB функциональный вид $S^{RB}(b)$ (2.8) устраняет расходимость при $b \rightarrow 0$. Вместе с тем, член $(1 - S_{2,fBiB}^{(L)})$ в (2.8) получен во втором приближении теории возмущений, т.е. при $|S_{2,fBiB}^{(L)}| \ll 1$. Можно показать, однако, что это предположение при J_i (или J_f) $\gg 1$ нарушается. Другими словами, с ростом $J_i(J_f)$ в приближении RB следует ожидать увеличения систематической погрешности, что мы и рассматриваем как возможную причину расхождения расчета и эксперимента (рис.2.2).

2.5. Предлагаемая схема расчета ширины линий

Мы стремились, сохранив физическую наглядность модели АТС, учесть возможные искажения траектории при малых значениях прицельных параметров. Задача распадается на две части. Во-первых, следует найти функциональный вид для $S(b)$, устраняющий расходимость при $b \rightarrow 0$, а, в пределе $S_2^{outer} + S_2^{middle} \rightarrow 0$ выражение для $S(b) \rightarrow S^{ATC}(b)$. Вторая часть задачи состоит в расчете матричных элементов вида $\langle v_i J_i m_i; v_B J_B m_B / V[i, B, R(t)] / v_i J_i m_i; v_B J_B m_B \rangle$ с учетом искажения траекторий и влияния короткодействующих неэлектростатических сил. В первой части задачи мы воспользовались результатами работы [54]. В итоге, для $S(b)$ получено следующее выражение ^{*)}

$$S(b) = 1 - \exp\{-i(\Delta_i - \Delta_f) - (S_{2,iB}^{outer} + S_{2,fB}^{outer} + S_{2,iBfB}^{middle}(b)) + \frac{1}{2}(\Delta_i - \Delta_f)^2\}, \quad (2.9)$$

^{*)}При учете вклада диагональных матричных элементов изотропной части потенциала взаимодействия в итоговое выражение (см. 2.17 и 2.18[54]) вкрались неточности. Здесь приведено соотношение с учетом сделанных исправлений.

где Δ_i и Δ_f члены $1^{\text{го}}$ порядка в теории АТС, описывающие усредненные (по ориентациям) сдвиги состояний i и f , обусловленные взаимодействием с частицей $B(V_2, J_2)$, а $S_{2,iB}^{\text{outer}}$; $S_{2,fB}^{\text{outer}}$, $S_{2,iBfB}^{\text{middle}}$ имеют тот же вид, что и аналогичные члены в теории АТС[43,44]. $S(b)$, записанное в виде (2.9) сохраняет конечное значение при $b \rightarrow 0$ и в пределе при $S_2^{\text{outer}} + S_2^{\text{middle}} \rightarrow 0$ $S(b) = S^{\text{АТС}}(b)$.

При описания поступательного движения сталкивающихся молекул учтем их взаимодействие с помощью потенциала Леннарда-Джонса

$$V_{\text{ISO}} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (2.10)$$

с известными постоянными ε и σ [55]. При больших значениях прицельного параметра притяжение приводит к тому, что расстояние наибольшего сближения $r_c < b$, при малых b короткодействующее отталкивание приводит к тому, что $r_c \approx \sigma$. Связь между r_c и b для потенциала (2.10) следует из законов сохранения энергии и момента импульса

$$b = r_c \left\{ 1 - \frac{8\varepsilon}{\mu v^2} \left[\left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^6 \right] \right\}^{1/2}, \quad (2.11)$$

где μ - приведенная масса сталкивающихся молекул, а v – их относительная скорость. Введем безразмерные переменные

$$R = r/\sigma; \beta = b/\sigma; K = E/\varepsilon. \quad (2.12)$$

Задача двух тел с энергией взаимодействия (2.10), сводится к анализу одномерного движения частицы массой $m = \mu\sigma^2/\varepsilon$, полной энергией K в поле эффективного потенциала [56]

$$V_{\text{eff}} = \frac{K\beta^2}{R^2} - \frac{4}{R^6} + \frac{4}{R^{12}} \quad (2.13)$$

Здесь существует критическая величина $[K\beta^2]_c = 2.4624$, такая, что при $[K\beta^2] < [K\beta^2]_c$ на кривой эффективной потенциальной энергии V_{eff} (2.13)

формируется потенциальный барьер. Если $K > 4/5 = 0.8$, то при любом прицельном параметре система проходит через барьер. Если $K < 4/5 = 0.8$, то существует критическая величина β_{cr} , такая, что при $\beta \leq \beta_{cr}$ система преодолевает барьер - происходит практически лобовое столкновение, а при $\beta > \beta_{cr}$ - не преодолевает барьер. Столкновения при $\beta \leq \beta_{cr}$ называются орбитальными - движение происходит по спиральной траектории. В окрестности точки максимального сближения r_c в уже упомянутом параболическом приближении [47]

$$r(t) \approx [r_c^2 + v_c'^2 t^2]^{1/2}, \quad (2.14)$$

где $v_c'^2 = v_c^2 + \frac{\vec{F}_c \vec{r}_c}{\mu}$, v_c - относительная скорость, а F_c - сила в точке максимального сближения r_c . Из (2.14) следует, что вблизи точки r_c криволинейное движение можно приблизительно описать как движение по эквивалентной прямой, с прицельным параметром r_c и "фиктивной" скоростью v_c' . Такой прием позволит использовать при расчетах $S(b)$ соотношения в приближении АТС с заменой в них b на r_c , а v на v_c' . Для потенциала (2.10)

$$v_c' = v \left\{ 1 + \frac{8\varepsilon}{\mu v^2} \left[5 \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^6 \right] \right\}^{1/2}. \quad (2.15)$$

Рассмотрим движение с $K \leq 0.8$, когда существует β_{cr} . При $\beta \leq \beta_{cr}$ частицы испытывают лобовое столкновение с относительной кинетической энергией $E_{отн} \geq \varepsilon$. Заметим, что длина волны Де Бройля $\lambda = h/\sqrt{2E\mu}$ ($\lambda = 6,59/\sqrt{\varepsilon/k}$, Å), соответствующая такому движению, для значительного большинства молекул много меньше характерного расстояния при взаимодействии частиц (постоянная σ потенциала (2.10), для молекулы CO_2 $\varepsilon/k = 205\text{K}$, $\sigma = 4.07$ Å [55]). Т.е. в окрестности точки

максимального сближения r_c частицы всегда движутся по классическим траекториям.

При расчете эффективного сечения уширения в отличие от рассмотрения относительного движения следует учесть анизотропную часть потенциала взаимодействия

$$V=V_{\text{mol}}+V_e, \quad (2.16)$$

где $V_{\text{mol}}=V_{\text{iso}}+V_{\text{aniso}}$ - неэлектростатический потенциал с изотропной частью $V_{\text{iso}}=V_{\text{л.д.}}$, а V_e - электростатический мультипольный потенциал. Можно показать, что изотропная часть V_{mol} , т.е. потенциал (2.10) ввиду центральной симметрии не может вызвать переходы между состояниями оптически активной молекулы. Естественно предположить, что анизотропная часть межмолекулярного потенциала V_{aniso} достаточно короткодействующая, т.е. область ее действия $R \sim 1$. В нее попадают частицы, преодолевшие потенциальный барьер, с относительной энергией столкновения $E_{\text{отн}} \geq \varepsilon$. Если величина вращательного кванта молекулы $2\tilde{V}J \ll E_{\text{отн}}$ (\tilde{V} -вращательная постоянная), то вращательные переходы осуществляются при каждом столкновении при сближении молекул на расстоянии $R \sim 1$. Это означает, что при таком условии не конкретизируя вида V_{aniso} , можно с достоверностью считать, что $S(R \sim 1) = 1$. Для молекул CO_2 $\tilde{V} = 0.39 \text{ см}^{-1}$ [41], поэтому мы ограничивались вращательными квантовыми числами $J \sim 80$.

Отвлекаясь от проблемы сдвига линий, будем считать, что $\Delta_i \approx \Delta_f$, тогда из (2.9) следует, что

$$\text{Re}S(b) = 1 - \exp\left\{-\left(S_{2,iB}^{\text{outer}} + S_{2,fB}^{\text{outer}} + S_{2,iBfB}^{\text{middle}}\right)\right\}. \quad (2.17)$$

Таким образом, при $K \leq 0.8$

$$\sigma(K, V_2, J_2) = \pi \sigma^2 [\beta_{cr}^2(K) + 2 \int_{R_{cr}(K)}^{\infty} S[R_c, K] R_c \left\{1 + \frac{4}{K} \left(\frac{5}{R_c^{12}} - \frac{2}{R_c^6}\right)\right\} dR_c]. \quad (2.18)$$

В (2.18) мы перешли от интегрирования по приведенному прицельному параметру $d\beta$ к интегрированию по приведенному расстоянию наибольшего сближения dR_C . Здесь $R_{cr}(K)$ - расстояние наибольшего сближения при $\beta = \beta_{cr}$. Величины β_{cr} и R_{cr} (с учетом (2.12)) определяют локальный минимум функции (2.13). В частности, при фиксированном K

$$R_{cr}(K) = \left\{ 0.2 \left[1 - \sqrt{1 - \frac{K}{0.8}} \right] \right\}^{-1/6}, \quad (2.19)$$

а $\beta_{кр}(K)$ находится из (2.11). Можно показать, что при $K > 0.8$

$$\sigma(K, V_2 J_2) = 2\pi\sigma^2 \int_{R_{c,\min}(K)}^{\infty} S[R_c, K] R_c \left\{ 1 + \frac{4}{K} \left(\frac{5}{R_c^{12}} - \frac{2}{R_c^6} \right) \right\} dR_c, \quad (2.20)$$

где $R_{c,\min}(K)$ – минимальное при заданном K расстояние наибольшего сближения. Легко показать, что

$$R_{c,\min}(K) = \left(\frac{2}{1 + \sqrt{K + 1}} \right)^{1/6}. \quad (2.21)$$

Формулы (2.3), (2.17)...(2.21) совместно с соотношениями для расчета $S_{2,iB}^{outer}$; $S_{2,fB}^{outer}$, $S_{2,iBfB}^{middle}$ [44] достаточны для нахождения ширины спектральных линий молекул с учетом особенностей поступательного движения сталкивающихся молекул.

2.6. Сопоставление с экспериментом

Приведенные выше соотношения получены при фиксированном значении начальной относительной скорости v сталкивающихся частиц. Оговорим процедуру усреднения по скоростям, поскольку, как показывает анализ литературы, в этом вопросе также нет единого подхода. Примем, что распределение по абсолютным скоростям движения v_a оптически активных частиц - максвелловское. Известно [57], что функция распределения по скоростям возмущающих частиц v относительно оптически активной молекулы зависит от скорости v_a

$$\psi(v/v_a)dv = \frac{2v}{\pi v_a \bar{v}_p} \left\{ \exp \left[-\frac{4}{\pi} \left(\frac{v - v_a}{\bar{v}_p} \right)^2 \right] - \exp \left[-\frac{4}{\pi} \left(\frac{v + v_a}{\bar{v}_p} \right)^2 \right] \right\}. \quad (2.22)$$

Здесь, \bar{v}_p - средняя абсолютная скорость возмущающих частиц. При учете зависимости сечения уширения от скорости v столкновительное уширение становится неоднородным - ансамбль частиц распадается на группы $f(v_a)dv_a$, и каждой будет соответствовать свой лоренцовский контур с полушириной

$$\langle \Delta v_{1/2}(i \rightarrow f, v_a) \rangle = \int_0^{\infty} \Delta v_{1/2}(i \rightarrow f, v) f(v/v_a) dv. \quad (2.23)$$

Для всего ансамбля результирующий контур должен определяться следующим образом

$$\Phi(v) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\langle \Delta v_{1/2}(v_a) \rangle f(v_a) dv_a}{(v - v_0)^2 + \langle \Delta v_{1/2}(v_a) \rangle^2} \quad (2.24)$$

Часто, однако, считается, что контур, обусловленный ударным уширением, - лоренцовский в целом, с полушириной

$$\langle \Delta v_{1/2} \rangle = \frac{n_B}{2\pi c} \langle v \sigma_R(v, i \rightarrow f) \rangle \quad (2.25)$$

В (2.25) усреднение проводится по скоростям относительного движения v . Для упрощения расчетов в большинстве работ (см., например, [44,58,59]) усреднение по максвелловскому распределению заменяется более простым соотношением

$$\Delta \tilde{v}_{1/2} = \frac{n_B}{2\pi c} \bar{v} \sigma_R(\bar{v}, i \rightarrow f) \quad , \quad (2.26)$$

где $\bar{v} = \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2}$ - средняя относительная скорость (приближение средней частицы).

Процедура усреднения неоднократно обсуждалась (см., например, [57,60]), однако, анализ возможных погрешностей из-за упрощений (2.25),

, (2.26) не проведен даже в рамках приближения АТС и, тем более, существенно более сложной модели RB. Предлагаемая нами схема

расчетов по объему вычислений близка к АТС, и мы оценили эти погрешности.

На рис.2.3 представлены расчетные величины

$$\Delta(J) = \frac{\Delta v_{1/2}(J) - \langle \Delta v_{1/2}(J) \rangle}{\Delta v_{1/2}(J)} \quad (2.27)$$

для Р-ветви перехода $00^0_0 \rightarrow 00^0_1$ в CO_2 для $T=170\text{K}$, 300K , 600K . В (2.27) $\Delta v_{1/2}(J)$ – истинная полуширина контура (2.24), $\langle \Delta v_{1/2}(J) \rangle$ - усредненная полуширина (2.25).

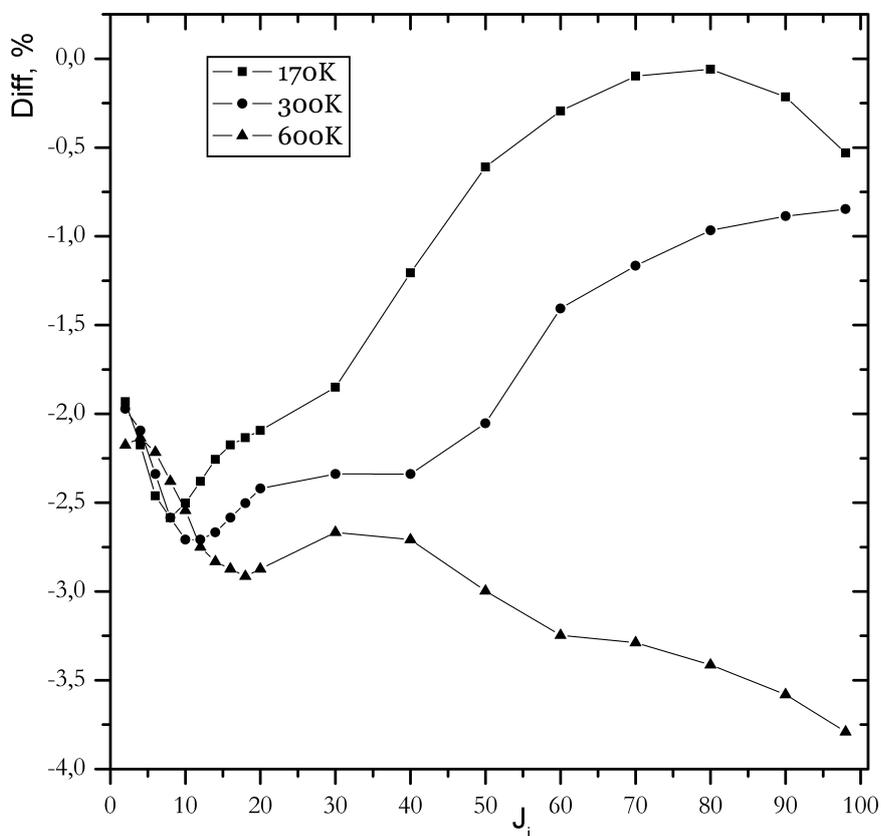


Рис.2.3. Зависимость относительной погрешности $\Delta(J) = \frac{\Delta v_{1/2}(J) - \langle \Delta v_{1/2}(J) \rangle}{\Delta v_{1/2}(J)}$ от J для CO_2 ; ■- $T=170\text{K}$; ●- $T=300\text{K}$; ▲- $T=600\text{K}$

Видно, что погрешность $\Delta(J) < 0$. В целом, ее абсолютная величина невелика $\leq 4\%$, но при проведении прецизионных измерений ее следует принимать во внимание.

На рис.2.4 представлены результаты расчета по предложенной модели величины $\Delta\nu_{1/2}(J)$ для Р-ветви перехода $00^0_0 \rightarrow 00^0_1$ при $T=300\text{K}$. Значение постоянного квадрупольного момента $Q_{\text{CO}_2} = -3,69\text{D}\cdot\text{\AA}$. [59]. Здесь же даны результаты расчетов для модели АТС и экспериментальные данные HITRAN[41,42].

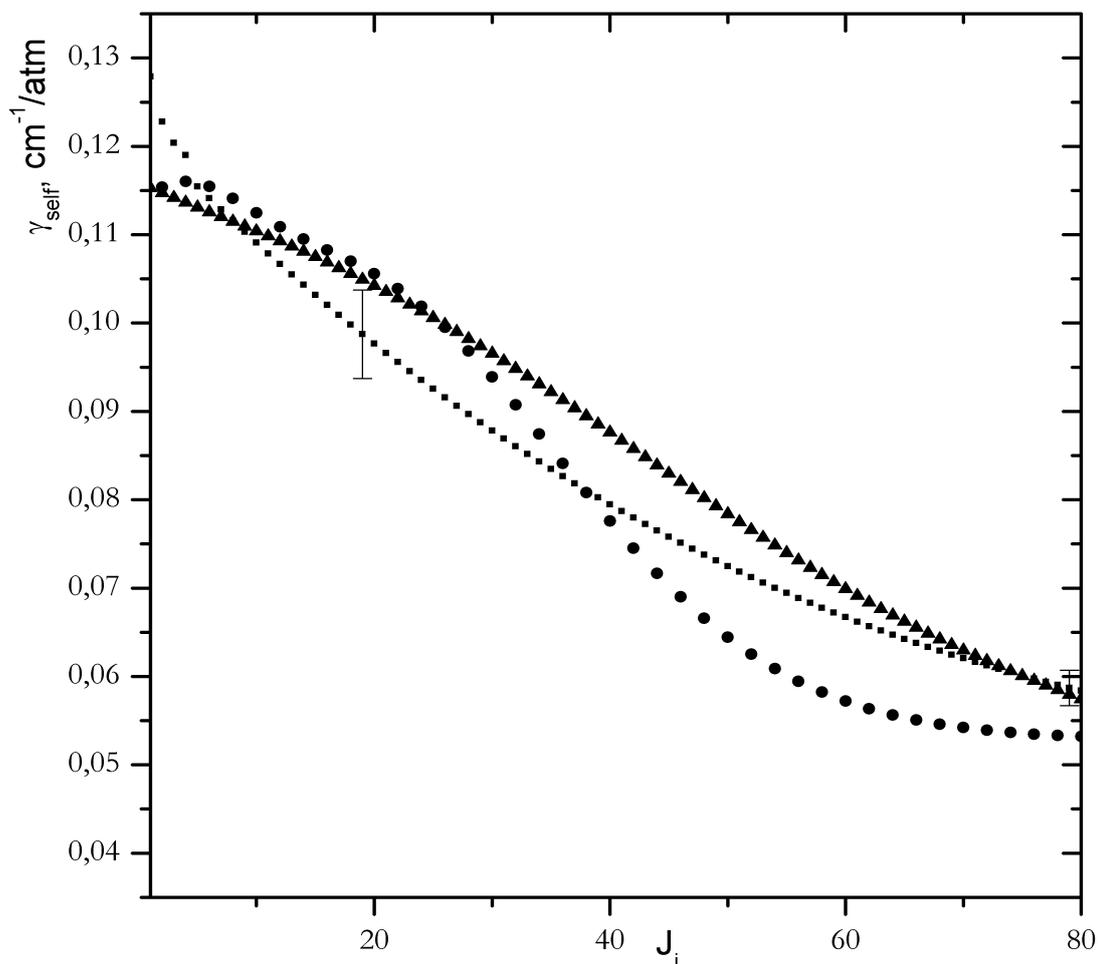


Рис.2.4. Зависимость ширины спектральных линий от вращательного квантового числа J_i . Р- ветвь, переход $00^0_0 \rightarrow 00^0_1$ в молекуле CO_2 при $T=300\text{K}$. ■- эксперимент (усредненные результаты, HITRAN); ●- модель АТС; ▲- предложенная модель

Хотя, как отмечалось, и модель АТС при комнатной температуре дает неплохое согласие с экспериментом (расхождение $\leq 20\%$), предложенная нами модель лучше соответствует эксперименту – здесь среднее уклонение $\sim 7\%$. Отметим, что расчет хорошо описывает и ширины высоких линий ($J \sim 80$), где вклад электростатического взаимодействия невелик.

На рис.2.5 представлены зависимости ударных ширин линий от J_i , полученные при измерениях в плазме, и расчетные ширины при тех же условиях $T=600\text{K}$, $p=20\text{Тор}$. Согласие расчета с экспериментом удовлетворительное. Здесь же приведена зависимость, полученная в приближении АТС. При высокой температуре влияние низкоэнергетических столкновений мало, а электростатическое взаимодействие эффективно вплоть до высоких J , поэтому обе модели дают близкие результаты. Из рис.2.2, где сопоставлены расчеты и эксперимент при $T=170\text{K}$, видно, что в области малых $J < 20$ предложенная нами модель и модель АТС дают близкие результаты, соответствующие эксперименту. Напротив, при $J > 20$ модель АТС предсказывает существенно иную зависимость, чем наблюдается в эксперименте, тогда как наша модель хорошо его описывает. Принимая во внимание вышеприведенное обсуждение, понятно, что при низких температурах влияние низкоэнергетических столкновений ($K \leq 0,8$) заметно возрастает, и их учет становится необходимым.

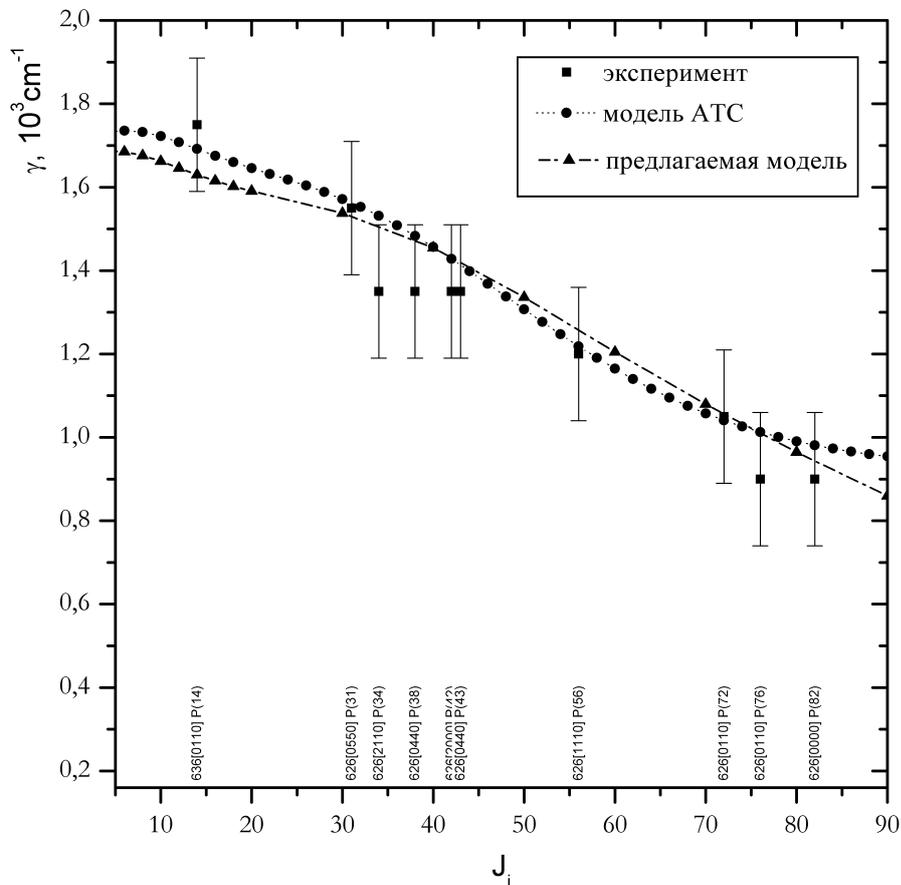


Рис. 2.5. Зависимость ширины спектральных линий молекулы CO_2 от J_i при $p=20\text{Тор}$, $T=600\text{K}$. ■-эксперимент ; ●- модель АТС; ▲- предложенная модель

На рис.2.6 представлены расчетные зависимости ширины спектральных линий молекулы CO_2 от J_i при $T=15\text{K}$. Такие условия в данной работе экспериментально не реализовывались, они могут быть интересными, например, при исследованиях верхних слоев атмосферы и газодинамических процессов. Здесь расхождение между предложенной моделью и моделью АТС чрезвычайно велико. Так, при $J_i > 20$ результаты уже различаются более чем в 2.5 раза. Отметим, что ширины линий в этом случае примерно на порядок выше, чем таковые при комнатной температуре. Специальная постановка экспериментов для проверки этих расчетов представляется весьма целесообразной.

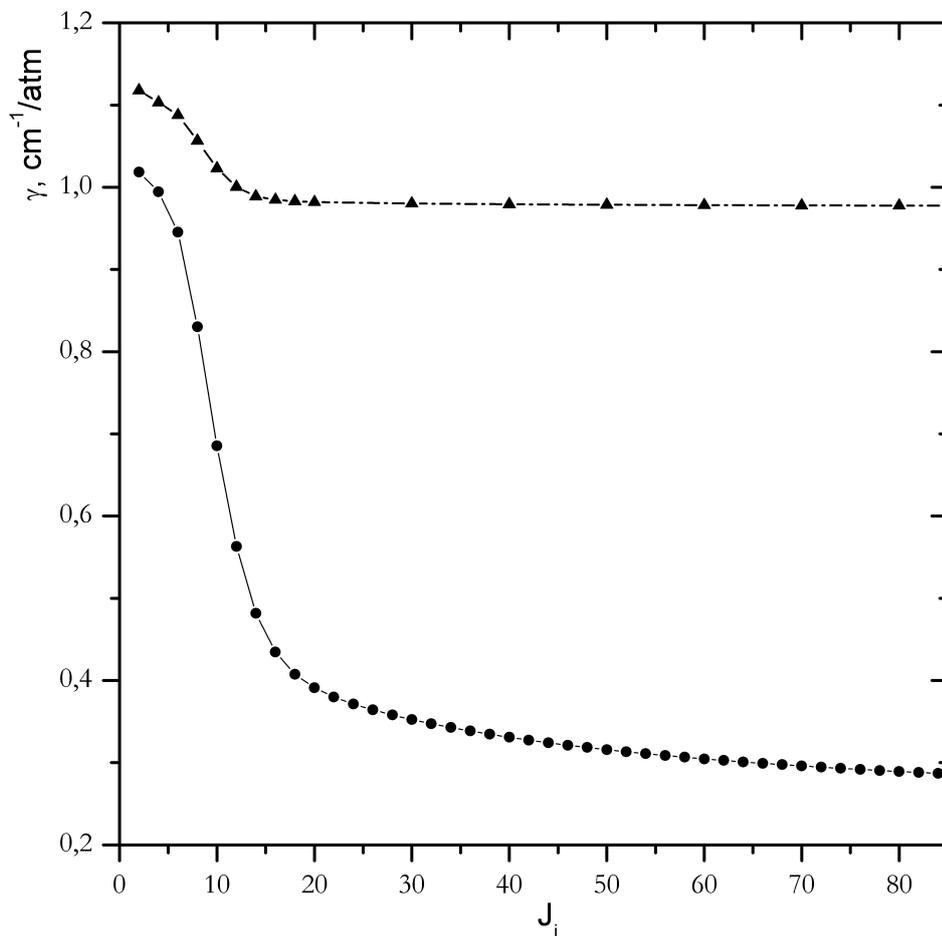


Рис. 2.6. Зависимость ширины спектральных линий молекулы CO_2 от J_i при $T=15\text{K}$. ● - модель АТС; ▲ - предложенная модель

2.7. Резюме

Методом диодной лазерной спектроскопии были измерены ширины ИК спектральных линий молекулы CO_2 в широком диапазоне изменения температур и вращательных квантовых чисел. Анализ полученного материала и имеющихся литературных данных указал, на необходимость уточнения существующих расчетных моделей.

Предложена схема расчета, учитывающая отклонения траектории движения частиц от прямолинейной в поле межмолекулярных сил и увеличение эффективного сечения уширения при орбитальных столкновениях частиц, удовлетворительно описывающая экспериментальные данные.

Показано, что 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. При высокой газовой температуре, когда $kT \gg \varepsilon$ учет искажения прямолинейной траектории носит характер небольшой поправки, с понижением температуры их роль резко возрастает.

При расчетах используется небольшое число исходных величин, известных из независимых экспериментов и расчетов - постоянные межмолекулярного потенциала Леннарда-Джонса и постоянные электростатические мультипольные моменты молекул.

Результаты исследования столкновительного уширения ИК спектральных линий молекулы CO_2 были использованы при разработке программы автоматизированной обработки спектров (см. Гл.1, раздел 1.2.4).

Глава 3. Распределения молекул в основном электронном состоянии по колебательно - вращательным степеням свободы в неравновесной плазме. Колебательное возбуждение молекул и плазмохимические процессы

3.1. Распределение молекул по вращательным уровням

Процесс установления равновесия по поступательным степеням свободы принадлежит к числу наиболее быстрых релаксационных процессов, происходящих при молекулярных столкновениях. В изолированных системах с произвольными начальными условиями локальное максвелловское распределение по скоростям поступательного движения устанавливается за время порядка среднего времени свободного пробега [61]. В неизолированных системах ситуация иная. Плазма представляет собой типичный пример неизолированной системы, и здесь возможно установление стационарных распределений по скоростям поступательного движения заметно отличающихся от максвелловских (см., например, Гл. 4 настоящей работы). Вместе с тем для молекул в основном электронном состоянии характерное время жизни в определенном квантовом состоянии в условиях, типичных для газоразрядной плазмы на несколько порядков превышает среднее время между газокинетическими соударениями. Действительно, при давлении $p \sim 1$ Тор и температуре $T \sim 500\text{K}$ среднее время между газокинетическими соударениями $\tau = (n\bar{v}\sigma)^{-1} = 10^{-6} \dots 10^{-7} \text{c}$. ($n \sim 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ – плотность молекул, $\bar{v} \approx 10^5 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ – средняя скорость их поступательного движения, $\sigma \sim 3 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ – газокинетическое сечение столкновений молекул). Радиационное время жизни колебательного состояния обычно не меньше $\tau_e \sim 10^{-3} \text{c}$, таково же по порядку величины и среднее время между электрон-молекулярными соударениями^{x)} $\tau_e = (n_e \bar{v}_e \tau)^{-1}$ ($n_e \sim 10^{10} \text{ см}^{-3}$ – значение

^{x)} Электрон-молекулярные соударения могут изменить колебательное состояние молекулы и тем самым уменьшают эффективное время жизни молекулы в заданном квантовом состоянии.

электронной плотности в плазме, $\bar{v}_e \sim 10^8$ см/с средняя скорость электронов). Поэтому с высокой степенью надежности можно считать, что распределение молекул в основном электронном состоянии по скоростям поступательного движения – максвелловское. Температуру T , соответствующую этому распределению, называют температурой нейтрального газа плазмы. Указанная величина является важнейшей характеристикой, влияющей практически на все процессы, протекающие в плазме. Естественно поэтому, что при разработке диагностических методов на первый план выдвигается задача об измерении температуры нейтрального газа плазмы.

В области низких давлений, когда можно пренебречь наличием ударного уширения, температура T может быть определена по измерению доплеровских ширин спектральных линий [46]

$$T = \mu \left(\frac{\Delta \nu_{D,1/2}}{3,58 \cdot 10^{-7} \cdot \nu_o} \right)^2. \quad (3.1)$$

Здесь μ – молекулярный вес оптически активной молекулы, $\Delta \nu_{D,1/2}$ – полуширина на полувысоте контура спектральной линии, ν_o – частота оптического перехода. Требуемое спектральное разрешение в ИК диапазоне составляет $\Delta \nu \sim 10^{-4}$ см⁻¹, что может быть обеспечено методом ДЛС (Гл.1, раздел 1.2). Однако, такого рода измерения дают непосредственную информацию о T лишь при пониженных давлениях, когда можно пренебречь влиянием столкновений. Так например, для ИК области спектра типичные значения столкновительного уширения $\gamma \sim (0,6 \dots 1,8) \cdot 10^{-4}$ см⁻¹ Тор⁻¹, т.е. его влиянием можно пренебрегать до давлений $p \sim 10$ Тор, при более высоких давлениях необходима дополнительная информация о влиянии столкновений на уширение конкретной спектральной линии. Для выделения доплеровской составляющей необходима деконволюция результирующего контура – достаточно трудоемкая задача, требующая подробной информации о столкновительном уширении и дающая, как правило, заметные погрешности. Естественно поэтому, необходимо развитие других спектральных методик для определения температуры нейтрального газа.

В этой связи большой интерес вызывает вопрос, связанный с исследованием распределений молекул в плазме по вращательным уровням энергии. Важность его обусловлена помимо всего прочего возможностью определения, таким образом, температуры газа. Действительно, если величина вращательного кванта молекулы $2B_v \ll kT$, то время установления равновесного вращательного распределения с температурой газа сопоставимо по порядку величины со временем поступательной релаксации [61]. Это означает, что распределение молекул в основном (или метастабильном) электронном состоянии по вращательным уровням должно быть больцмановским, а вращательная температура T_{rot} – совпадать с газовой.

Вращательное распределение молекул находится по измерению интенсивностей либо показателей поглощения в тонкой (вращательной) структуре молекулярных спектров. Поскольку в данном разделе речь идет об особенностях энергетических распределений молекул в основном электронном состоянии, то легко понять, что необходимая нам информация содержится в абсорбционных электронно-колебательных и колебательных спектрах, а также в спектрах комбинационного рассеяния молекул.

В рамках настоящей работы методом линейчатого поглощения по электронно-колебательным спектрам были изучены распределения радикалов $\text{OH}(X^2\Pi)$ и $\text{CN}(X^2\Sigma)$ в основном электронном состоянии по вращательным уровням [62,63]. На основе анализа абсорбционных КВ спектров и КАРС-спектров были изучены вращательные распределения стабильных молекул $\text{CO}(X^1\Sigma)$ [67], CO_2 [23,32] и $\text{H}_2(X^1\Sigma)$ [64].

Рассмотрим теперь конкретные результаты исследований.

3.1.1. Вращательные распределения легких молекул. Границы неравновесности

Проанализируем сначала ситуацию, когда величина вращательного кванта молекулы $2B_v K$ сопоставима со средней кинетической энергией kT

($2B_v K \sim kT$). В таких условиях обмен энергией между поступательными и вращательными степенями свободы затруднен [61] и для выяснения вида формируемого стационарного вращательного распределения необходим анализ кинетики процессов.

Для сравнительно тяжелых молекул типа N_2 , CO такая ситуация возникает при температурах менее 10К, например, в условиях быстрых течений разреженных газов. При более высоких температурах это может иметь место для легких молекул даже для системы уровней с малыми вращательными квантовыми числами K .

По этой причине (а также по ряду других, которые выяснятся в дальнейшем) в качестве объекта исследований, описанных в данном разделе, нами выбраны молекулы водорода в условиях плазмы тлеющего разряда пониженной плотности, охлаждаемого до криогенных температур. Большая вращательная постоянная $B_v \sim 60 \text{ см}^{-1}$ в основном электронном состоянии $X^1\Sigma$ и наличие орто- и пара- модификаций позволяет рассчитывать на наблюдение в таких условиях отклонений от равновесия.

Большая величина сечения комбинационного рассеяния света в водороде (сечение для H_2 более чем в 3 раза превышает соответствующие величины для N_2 , O_2 , CO , CO_2 , ...) указывает на то, что для соответствующих исследований целесообразно применить метод КАРС (Гл.1, раздел 1.3).

Нами были исследованы вращательные распределения молекул H_2 в разряде в чистом водороде и смеси водорода с гелием при давлениях H_2 и H_2 -He (1:3) от 0,5 до 4 Тор и токах 30 – 40 мА, стенки разрядной трубки охлаждались жидким азотом [64]. В качестве примера на Рис. 3.1 представлены зависимости $\ln\{N_k / g_k g_I\}$ для $H_2(X^1\Sigma, V=0)$ от K ($K+1$), где g_k и g_I вращательный и ядерный статистический веса. При давлении 0,5 Тор наблюдается небольшое отклонение вращательного распределения от больцмановского (при больцмановском распределении зависимость была бы линейной) в сторону повышения заселенностей с увеличением номера K .

Отклонение от больцмановской зависимости приводит к различию в эффективных температурах, определенных по разным парам вращательных уровней. Так, при давлении 0,5 Тор для пара-Н₂ (уровни $K=0$ и 2) она составляет 155 ± 10 К, для орто-Н₂ ($K=1$ и 3) - 170 ± 10 К. Полученные значения целесообразно сопоставить со значением газовой температуры на оси разряда $T_2 = 145\pm 20$ К, измеренной нами [65] в тех же экспериментальных условиях различными методами – термопарой, по доплеровскому уширению линий системы Фулхера Н₂ и по интенсивностям во вращательной структуре 2⁺ системы полос Н₂, присутствовавшего в плазмообразующем газе в виде малых примесей.

Наглядное представление о величине отклонений дает вставка на Рис. 3.1, где показано отношение η измеренных значений заселенностей N_k вращательных уровней к их равновесным значениям \tilde{N}_k , соответствующим температуре 145 К. Для уровня с $K = 3$ имеется двукратное превышение по сравнению с равновесной заселенностью.

С увеличением давления и неизменном токе энергозатрат в разряд, а с ним и газовая температура возрастают и вращательная неравновесность практически не проявляется. Уже при $p=2$ Тор вращательное распределение молекул близко к больцмановскому с единой вращательной температурой $T_{вр}=230\pm 10$ К, при $p=4$ Тор - $T_{вр} = 280\pm 10$ К. Измерения относительных заселенностей вращательных уровней для колебательного состояния Н₂(X¹Σ, $v = 1$) приводят к близким результатам.

Более резко выраженные отклонения заселенностей вращательных уровней Н₂(X¹Σ, $v = 0$) от равновесных наблюдаются в разряде в смеси Н₂-Не(1:3). Результаты, аналогичные представленным на Рис. 3.1, для охлаждаемого жидким азотом разряда в смеси Н₂-Не при токе $I = 30$ мА и давлении $p = 0,5$ Тор показаны на Рис. 3.2. Температура нейтрального газа на оси разряда, полученная из независимых измерений совпадает в этом случае с указанной выше и составляет $T=145\pm 20$ К.

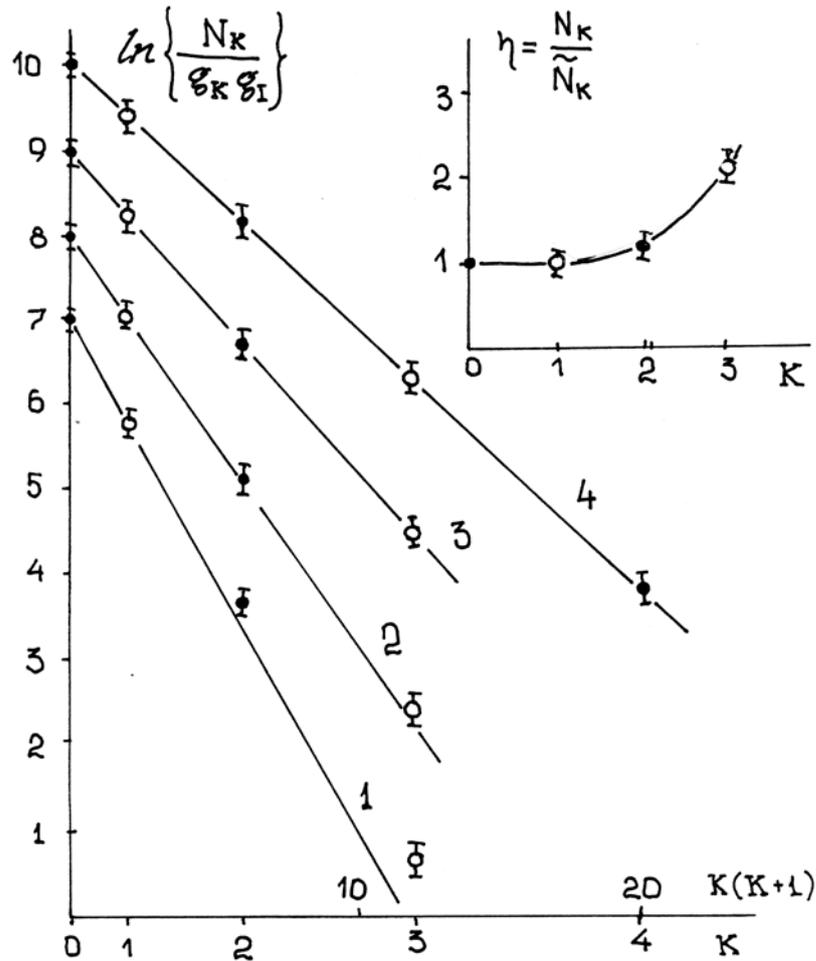


Рис.3.1. Распределение молекул $H_2(X^1\Sigma, v=0)$ по вращательным уровням в тлеющем разряде в H_2 , стенка разрядной трубки охлаждалась жидким азотом, ток разряда $I=40$ мА, давление составляло (Тор): 1 – 0,5; 2 – 1; 3 – 2; 4 – 4. Прямые линии соответствуют равновесным распределениям при $T=145$ К(1); 180К(2); 230К(3); 280К(4). ● – пара- H_2 ; ○ – орто- H_2 . На вставке отношение измеренных значений заселенностей вращательных уровней при $p=0,5$ Тор к равновесным значениям, соответствующим температуре $T=145$ К.

Значения же эффективных вращательных температур $H_2(X^1\Sigma, v=0)$ из КАРС-измерений оказываются равными для пара- H_2 ($K=0$ и 2) $T_{вр}=175\pm 10$ К и для орто- H_2 ($K=1$ и 3) $T_{вр}=205\pm 10$ К. Величины η , показанные на вставке Рис. 3.2, составляют для уровня с $K=3$ - $\eta \approx 6,5$, а для уровня с $K=4$ - $\eta \approx 80$.

Так же, как и в разряде в H_2 , с увеличением давления и ростом газовой температуры вращательные распределения приобретают равновесный характер. Это наблюдается одновременно для различных колебательных состояний ($v = 0,1,2$). Уже при давлении смеси $p = 2$ Тор

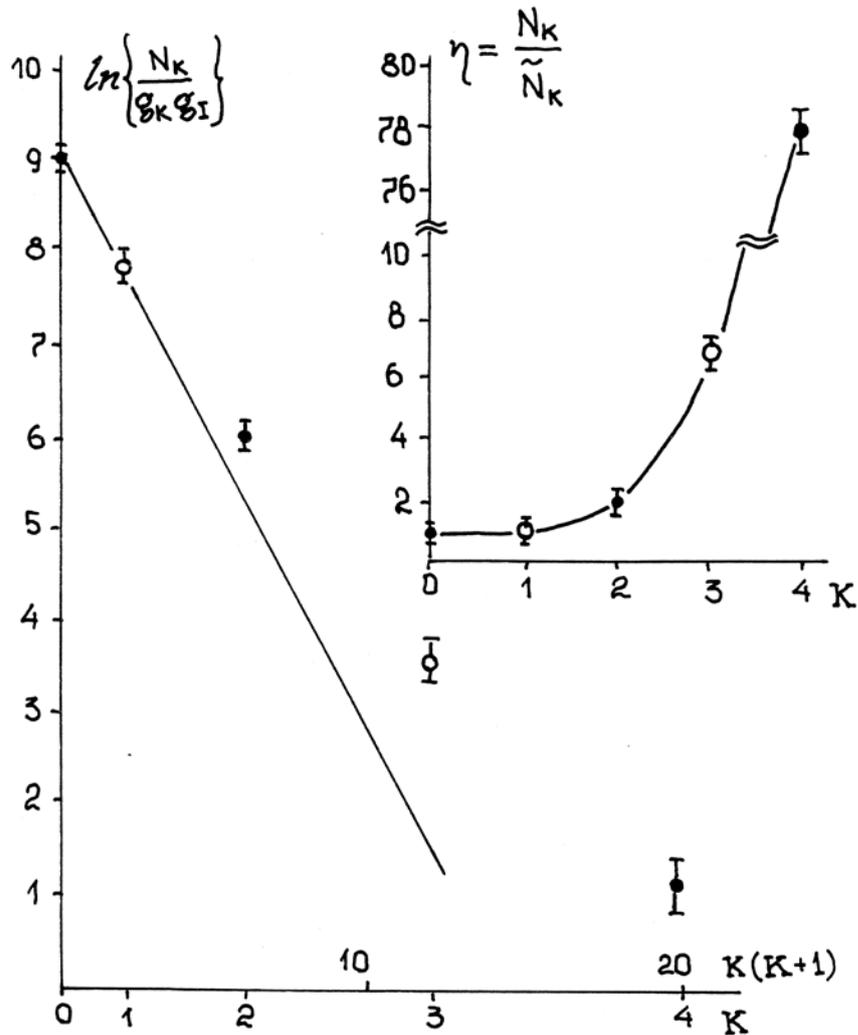


Рис.3.2. Распределение молекул $H_2(X^1\Sigma, v=0)$ по вращательным уровням в тлеющем разряде в смеси $H_2 - He(1:3)$ при давлении $p=0,5$ Тор, стенка разрядной трубки охлаждалась жидким азотом, ток разряда $I=30$ мА, Прямая линия соответствует равновесному распределению при $T=145K$. ● – пара- H_2 ; ○ – орто- H_2 . На вставке отношение измеренных значений заселенностей вращательных уровней к равновесным значениям, соответствующим температуре $T=145K$.

и токе 40 мА наблюдается больцмановское распределение с единой температурой, совпадающей с газовой.

В качественном отношении наличие при определенных условиях неравновесных вращательных распределений молекул в плазме имеет практически очевидное истолкование. Возбуждение и дезактивация

вращательных уровней основного электронного состояния происходят при столкновениях молекул с молекулами и электронами. При малой степени ионизации, характерной для молекулярной плазмы, когда плотность электронов на 5...8 порядков меньше плотности нейтральных тяжелых частиц, во многих случаях доминируют межмолекулярные столкновения. Эти столкновения должны формировать больцмановское вращательное распределение с температурой, соответствующей максвелловскому распределению нейтральных частиц по скоростям. Однако, если по каким-либо причинам переходы между вращательными уровнями при межмолекулярных столкновениях затруднены, влияние электронной компоненты может проявиться. Характер этого проявления предсказуем. Электроны, имеющие значительно более высокие средние энергии, чем нейтральные частицы, будут при соударениях повышать энергию вращательных степеней свободы.

Снижение вероятностей вращательных переходов при межмолекулярных столкновениях имеет место по мере роста величины вращательного кванта $2B_v K$ и уменьшении температуры газа. При выполнении условия $2B_v K \geq kT$ это будет проявляться наиболее отчетливо [61]. Поэтому влияние электронной компоненты сказывается в первую очередь, в перенаселении уровней с большими номерами K . Это и наблюдается в наших экспериментах для молекул водорода ($B_v \approx 60 \text{ см}^{-1}$) при низких газовых температурах. Наличие трудно смешивающихся орто- и парамодификаций эквивалентно удвоению величины эффективной вращательной постоянной, что делает эффект еще более выраженным.

3.1.2. О соотношении плотностей орто- и парамодификаций водорода $\text{H}_2(X^1\Sigma)$ и температуре газа в разряде

Инвариантность гамильтониана гомоядерной молекулы относительно перестановки ядер определяет различную кратность вырождения

вращательных уровней. В соответствии с симметрией координатной части полной волновой функции (симметричная – s, антисимметричная – a) по отношению к операции перестановки ядер с полуцелым ядерным спином I , ядерные статистические веса молекулы соотносятся как

$$\frac{g_s}{g_a} = \frac{i}{i+1} \quad (3.2)$$

Для водорода $i = 1/2$ и $g_s/g_a = 1/3$. Полный ядерный спин молекулы I может принимать значения $I = 0$ и 1 (пара- и ортоводород соответственно). Значение $I = 0$ соответствует симметричным вращательным уровням (K – четное), $I = 1$ – антисимметричным (K – нечетное) [66]. Различие кратности вырождения вращательных уровней по ядерным спином приводит к тому, что при низкой температуре равновесной системы, когда заселено относительно небольшое число вращательных уровней, отношение общего числа молекул, принадлежащих к симметричным (пара-) и антисимметричным (орто-) модификациям $\mu = N_s / N_a$ не будет соответствовать отношению их ядерных статистических весов g_s/g_a . Для равновесного вращательного распределения зависимость отношения N_a / N_s от температуры газа T_2 показана на Рис. 3.3. Видно, что $N_a / N_s \approx g_a/g_s$ лишь при $T_2 > 300$ К.

Хорошо известно, что установление отношения плотностей молекул различных спиновых модификаций, соответствующего определенной температуре, является очень медленным процессом, поскольку он связан с перестройкой полного ядерного спина. Оценка для спонтанного перехода, сделанная Вигнером, дает вероятность $A_j^{j+1} \sim 10^{-10} \text{ с}^{-1}$, т.е. один переход в 300 лет. Оценка времени орто-пара перехода для столкновений молекул водорода в результате обмена ядер $\sim 10^8 \text{ с}$, т.е. ~ 3 лет при нормальных условиях [66].

Из этих соображений обычно считается, что если газ переходит из объема, в котором он хранится длительное время при фиксированной температуре T_{21} в объем с другой температурой T_{22} , то отношение μ также длительное время остается соответствующим T_{21} . Эти же соображения

обычно переносятся и на случай напуска газа в разряд. Однако проведенные исследования показывают, что это не так.

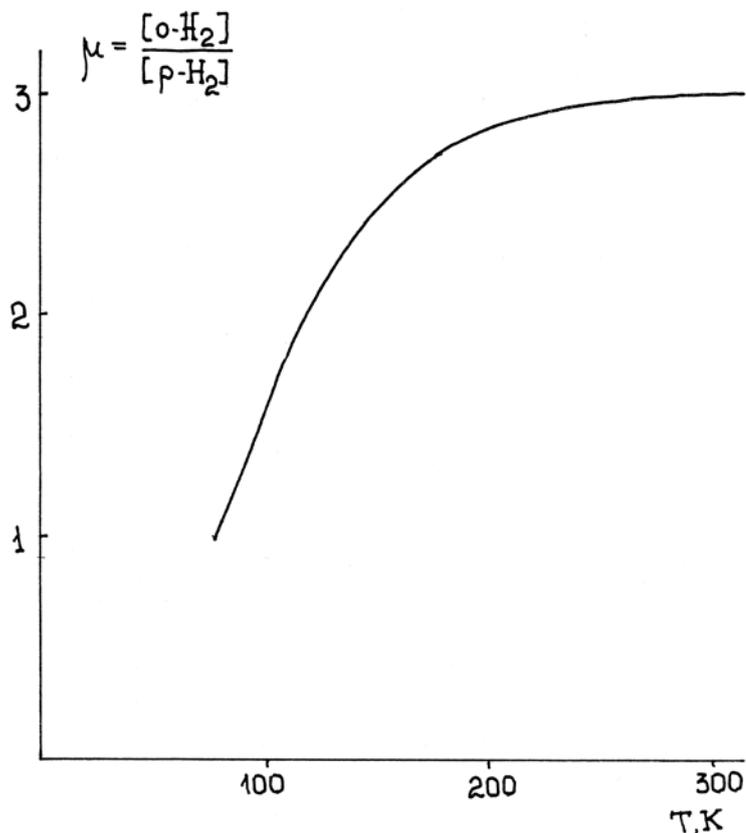


Рис.3.3. Зависимость отношения плотности орто- H_2 /пара- H_2 от температуры газа в равновесных условиях.

В условиях наших экспериментов для обеспечения большей чистоты газ истекал в разряд из баллона при температуре 300 К при непрерывной откачке. При этом время прохождения газа от входа в трубку до точки измерений КАРС-методом составляет $\sim 0,3$ с. При охлаждении стенок разрядной трубки жидким азотом в отсутствии разряда измерения дают значение вращательной температуры на оси трубки в пределах одной модификации $T_2 \approx 80$ К, а отношение плотностей орто- и параводорода, действительно, соответствует комнатной температуре $\mu \approx 3$. При включении же разряда ситуация меняется.

Используя возможности метода КАРС, мы исследовали радиальные зависимости $\mu(r)$ в плазме разряда в чистом H_2 и смеси H_2 -He. Во всех случаях ($p = 0,5 - 4$ Тор, $I=30 \dots 40$ мА) величина μ сохраняла постоянное

значение, соответствующее газовой температуре на оси разряда. В качестве примера на Рис. 3.4 представлена такая зависимость, полученная для разряда в H_2 при давлении $p=0,5\text{Тор}$ и токе $I=40\text{мА}$. Видно, что при перемещении точки наблюдения от оси разрядной трубки к стенке μ сохраняет постоянное значение $\mu=2,3\pm 0.05$, соответствующее газовой температуре $T=(140\pm 5)\text{ К}$.

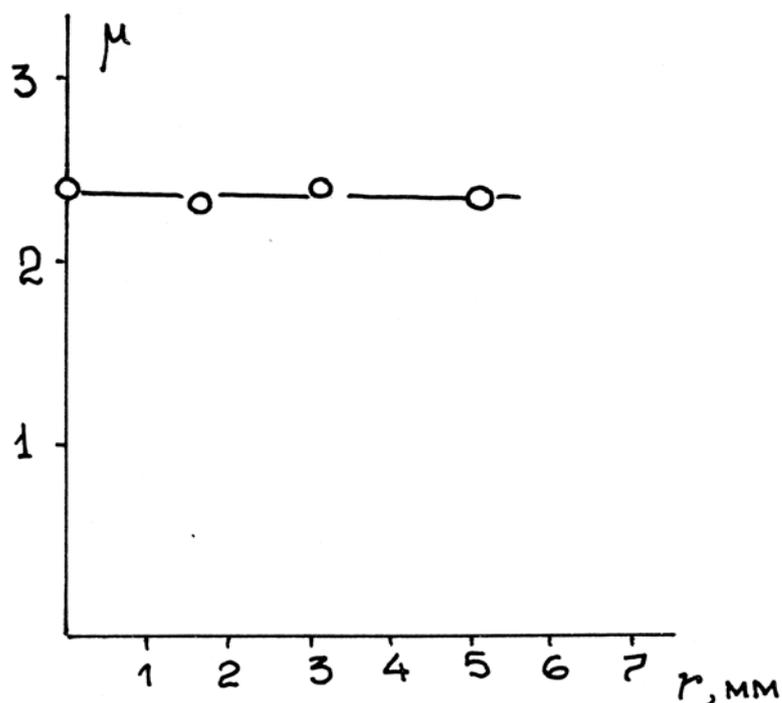


Рис.3.4. Радиальная зависимость отношения орто- H_2 /пара- H_2 μ в разряде в H_2 (давление $p=0,5\text{Тор}$, ток разряда $I=40\text{мА}$), стенка разрядной трубки охлаждалась жидким азотом.

Таким образом, экспериментальные результаты указывают на то, что в условиях газового разряда орто-пара-конверсия протекает с большой скоростью. Это обстоятельство может быть использовано при измерениях газовых температур криогенных разрядов в области $T_2 < 200\text{ К}$, где величина μ оказывается весьма чувствительной к изменению температуры (см. Рис. 3.3).

В качестве наиболее вероятного механизма конверсии в разрядных условиях представляется обменная реакция с атомарным водородом



с участием колебательно-возбужденных молекул H_2 ($X^1\Sigma, V=1$)

Проведенные нами оценки [64] показывают, что время конверсии в этом случае будет составлять десятые доли секунды. Кроме того, наличие температурной зависимости константы скорости реакции (3.3) будет приводить к тому, что скорость конверсии будет существенно выше на оси разрядной трубки, т.к. к периферии резко спадает константа скорости реакции (3.3). В результате диффузионного перемешивания во всем сечении разрядной трубки сформируется соотношение орто-/пара- модификаций H_2 , соответствующее температуре в центре разрядной трубки.

3.1.3. Вращательные распределения тяжелых молекул, температура газа

Выше мы проанализировали ситуацию, когда величина вращательного кванта молекулы $2B_v K$ была сопоставима со средней кинетической энергией поступательного движения kT . В таких условиях возможно отклонение стационарного распределения молекул по вращательным уровням от равновесного. Мы наблюдали это на примере легкой молекулы H_2 в условиях плазмы тлеющего разряда, охлажденного до температуры жидкого азота. Важно отметить характер наблюдаемых отклонений.

Если речь идет об измерении температуры, то для обеспечения приемлемой точности необходимо проанализировать распределение заселенностей в системе вращательных уровней, занимающих энергетический интервал $\Delta E \geq kT$ (см. формулы 1.2-1.3). Если это распределение неравновесное, то в силу особенностей строения системы вращательных уровней молекул ($\Delta E_{K,K-1} = 2B_v K$) отклонение от равновесия должно увеличиваться с ростом вращательного квантового числа K (см. Рис. 3.1, 3.2). Другими словами, если воспользоваться понятием температуры

возбуждения, определяемой по близлежащим уровням, то с ростом K измеряемая температура возбуждения будет увеличиваться.

С другой стороны, если вращательное распределение молекул по группе уровней, занимающих энергетический интервал $\Delta E \geq kT$, оказывается больцмановским, то с высокой степенью надежности можно отождествить измеренную вращательную температуру с температурой нейтрального газа плазмы. Такая ситуация обычно реализуется для сравнительно тяжелых молекул, вращательная постоянная которых удовлетворяет условию $B_v^o \ll kT$.

Мы исследовали вращательные распределения таких стабильных молекул как CO ($B_v^o \approx 2 \text{ см}^{-1}$) и CO₂ ($B_v^o = 0,39 \text{ см}^{-1}$). В качестве примера на Рис. 3.5 приведены распределения молекул CO($X^1\Sigma$) по вращательным уровням K^o для ряда колебательных состояний v^o [67]. Условия – тлеющий разряд в газовой смеси типичной для CO-лазера CO-N₂-He-Xe-O₂(1:4:15:0,5:0,03) при давлении $p=80 \text{ Тор}$ и токе $I=15 \text{ мА}$. Использовалась стеклянная разрядная трубка с внутренним диаметром $2R=6 \text{ мм}$. Полная длина трубки – 105 мм, длина разрядной зоны по оси трубки 90мм, электроды располагались в боковых отростках. Стенки трубки охлаждались проточной водой. Для измерений применялся метод ДЛС. Из рисунка видно, что все зависимости линейны, с единой вращательной температурой (в данном случае $T_{sp}=580 \pm 15 \text{ К}$). В соответствии с вышесказанным эта температура совпадает с газовой. Такая ситуация имела место во всех исследованных условиях ($p = 5 - 300 \text{ Тор}$, $I = 5 - 40 \text{ мА}$).

Аналогичные по характеру результаты получены нами тем же методом и для молекул CO₂ в условиях, типичных для работы волноводного CO₂-лазера [68]. Смесь CO₂- N₂-He (1:1:8), разряд в охлаждаемом водой капилляре из BeO с внутренним диаметром $2R = 2 \text{ мм}$ и внешним – 6 мм. Полная длина трубки 60 мм, длина разрядной зоны по оси капилляра 50 мм, электроды из ковара вынесены в боковые отростки.

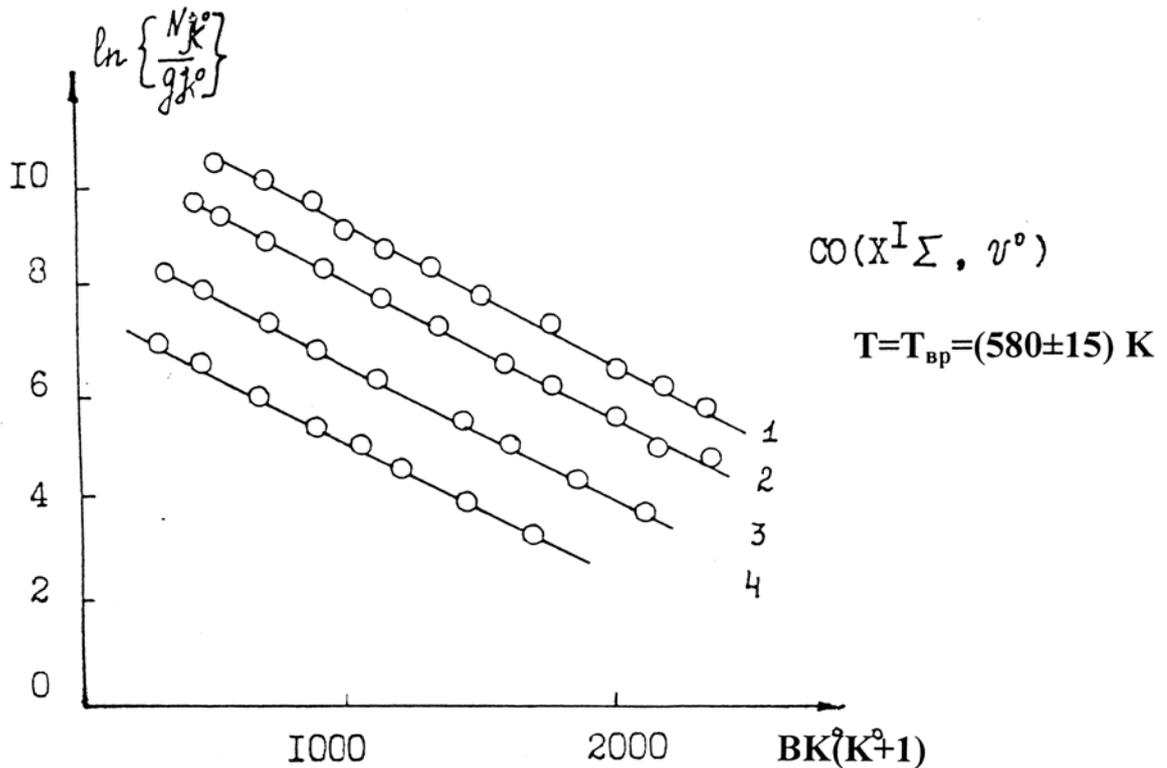


Рис.3.5. Распределение молекул $\text{CO}(X^1\Sigma, v^0)$ по вращательным уровням K^0 для ряда колебательных состояний v^0 (1 - $v^0=1$; 2 - $v^0=2$; 3 - $v^0=3$; 4 - $v^0=4$). Глеющий разряд в смеси $\text{CO-N}_2\text{-He-Xe-O}_2(1:4:15:0,5:0,03)$ при давлении $p=80\text{Тор}$ и токе $I=15\text{мА}$.

На Рис. 3.6 в полулогарифмическом масштабе представлены примеры вращательных распределений молекул CO_2 для четырех колебательных состояний $01^10, 00^02, 01^12$ и 01^13 при давлении $p = 60 \text{ Тор}$ и токе $I = 9 \text{ мА}$. Видно, что все зависимости – линейные, а величины вращательных температур для всех колебательных состояний равны $T_{vp} = (530\pm 10)\text{К}$. Характер зависимостей сохранялся во всем исследуемом диапазоне условий ($p=30 - 120\text{Тор}$; $I= 2 - 10 \text{ мА}$), что свидетельствует о совпадении вращательной температуры с газовой.

Заметим, что до сих пор мы рассматривали случаи измерения температуры газа по вращательной структуре спектров молекул исходной газовой смеси. Вместе с тем в плазме практически всегда идут химические реакции, сопровождающиеся образованием новых частиц, спектры которых могут быть также использованы для диагностических целей. В частности,

при исследовании процессов плазмохимического разложения CO_2 в СВЧ разряде [69] мы проводили локальные измерения температуры газа по КАРС-спектрам молекул CO , образующихся в зоне разряда.

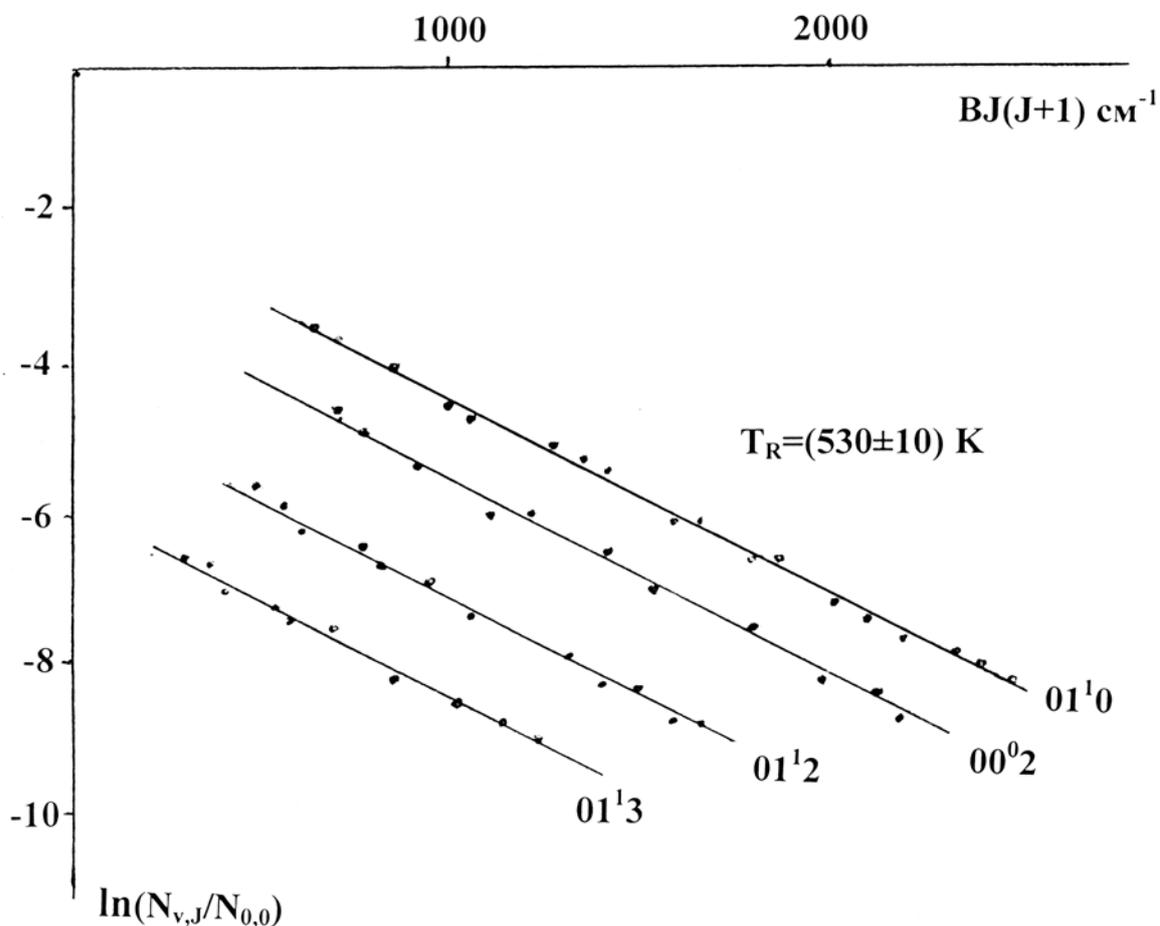


Рис.3.6. Распределение молекул CO_2 по вращательным уровням для ряда колебательных состояний. Разряд в смеси $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-He}(1:1:8)$ при давлении $p=60\text{Тор}$ и токе $I=9\text{мА}$.

Типичный КАРС-спектр CO в СВЧ-разряде при давлении CO_2 $p = 100$ Тор и энергокладе $J = 3 \text{ Дж/см}^3$ представлен на Рис. 3.7 (изображена Q-ветвь перехода $v = 0 \rightarrow v = 1$, спектр соответствует осевой зоне разряда). На вставке приведена зависимость относительных заселенностей на единицу статистического веса от $J(J+1)$. Видно, что распределение бoльцмановское с $T_{ep} = 1850 \text{ К}$.

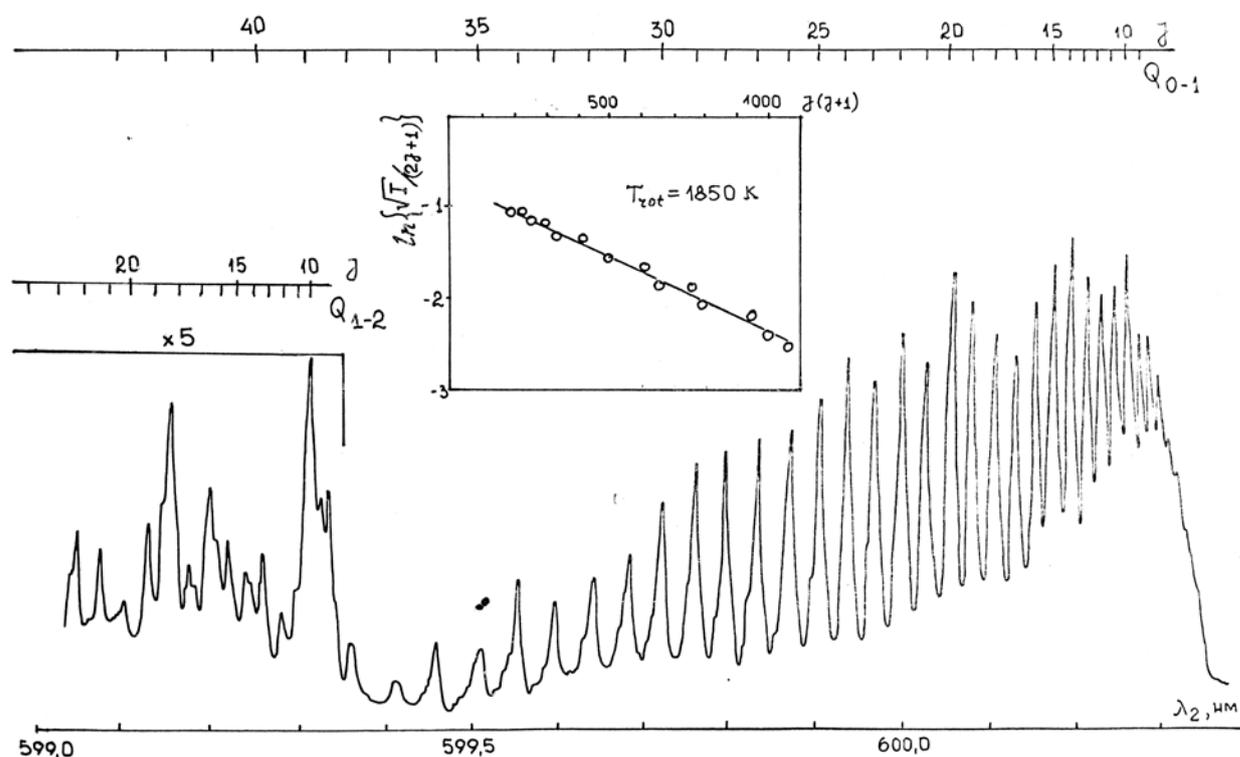


Рис.3.7. КАРС – спектр молекулы CO (Q – ветвь перехода $v''=0 \rightarrow v'=1$). Спектр соответствует осевой зоне СВЧ – разряда в CO₂ при давлении $p=100\text{Тор}$. На вставке – вращательное распределение молекул CO.

Все результаты, которые мы обсуждали до сих пор получены методами лазерной спектроскопии. При всей своей привлекательности и возможностях эти методы для своей реализации требуют весьма дорогостоящего и сложного при эксплуатации оборудования. Вместе с тем, в целом ряде случаев, возможно получить аналогичную информацию с использованием более простых в экспериментальном отношении классических спектральных методик. Так в плазме часто образуются свободные радикалы. Например, в плазме CO-лазера всегда присутствуют радикалы CN [63], в плазме, содержащей пары воды, образуются радикалы OH [70,71]. Как уже отмечалось, резонансные электронные спектры радикалов лежат в удобной для работы ближней УФ и видимой областях спектра. Это позволяет для исследования распределений таких молекул по энергетическим уровням основного электронного состояния использовать метод линейчатого поглощения, приближающийся по чувствительности к лазерным методикам.

На Рис. 3.8 приведены распределения радикалов ОН по вращательным уровням основного электронного состояния $X^2\Pi$ ($v = 0$) в тлеющем разряде в парах воды при токе разряда 15 мА и давлениях водяного пара 0,5 Тор и 4 Тор [70]. Видно, что в обоих случаях зависимости величин

$$\ln\left\{c \frac{\chi_{K''K'}^o}{\nu_{K''K''} S_{K''K''}}\right\}$$

от значений энергии вращательных термов линейны, что свидетельствует о наличии больцмановского распределения. При давлении паров воды $p=0,5$ Тор чувствительность метода позволяла проводить измерения поглощения для уровней $0 \leq K'' \leq 6$, а при $p=4$ Тор - $0 \leq K'' \leq 10$. Температуры соответствующие этим распределениям 350 ± 15 К и 630 ± 30 К, соответственно. В обоих случаях расстояния между соседними вращательными уровнями $2B K'' < kT$. Поскольку время жизни радикалов ОН в условиях, подобных нашим, составляет $\sim 10^{-3}$ сек [72], то даже при давлении водяных паров 0,5 Тор радикал ОН($X^2\Pi$) испытывает в среднем более 10^3 газокинетических соударений с молекулами воды до вступления в химическую реакцию. По этой причине можно с уверенностью считать, что температура, соответствующая приведенным вращательным распределениям, равна температуре газа. Наличие больцмановского распределения в основном электронном состоянии ОН было зарегистрировано нами во всех изученных случаях в диапазоне давлений паров воды $0,5 \div 5$ Тор и токов $5 \div 50$ мА, а также в опытах с добавками паров H_2O к другим молекулярным и атомарным газам. Аналогичные результаты были получены нами и для радикала CN при проведении измерений в плазме тлеющего разряда в смеси N_2 -CO-He [63]. Т.е. вращательное распределение радикалов CN по уровням основного электронного состояния было больцмановским и могло быть использовано для измерения температуры нейтрального газа плазмы. Таким образом, анализ вращательных распределений тяжелых молекул в основном электронном состоянии практически всегда позволяет определить температуру нейтрального газа плазмы. В отличие от методик, связанных с измерением доплеровских ширин спектральных линий данный метод не

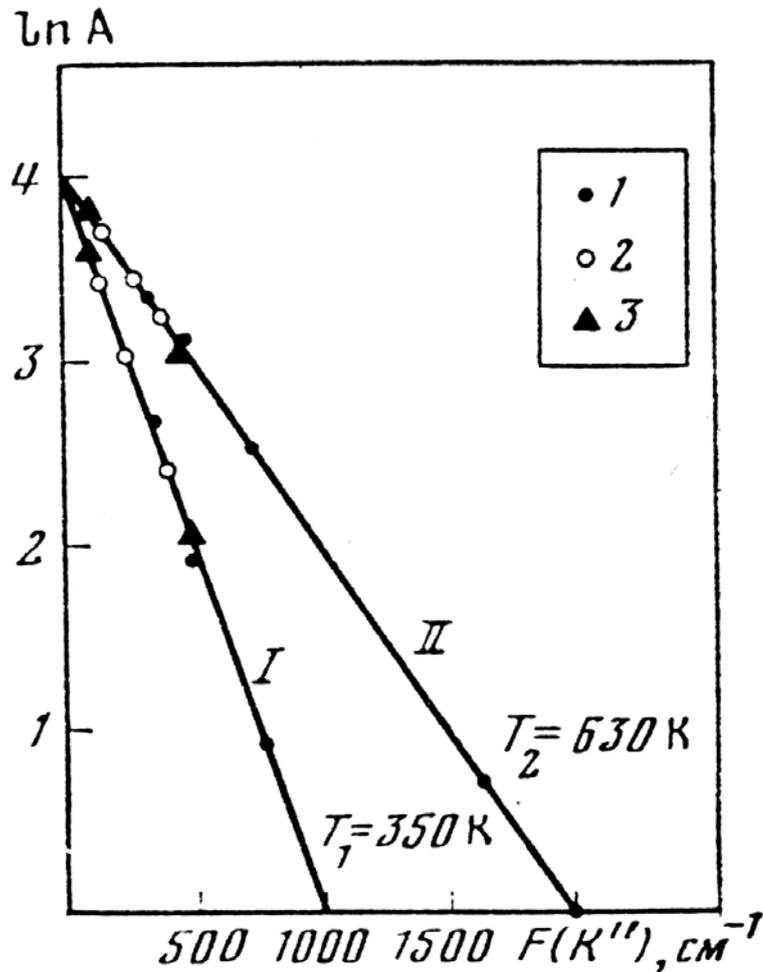


Рис.3.8. Зависимость величины $\ln A \equiv \ln \{ \text{const} \cdot \chi_{K''K'}^0 / \nu_{K''K'} \cdot S_{K''K'} \}$ от энергии вращательных термов $F(K'')$ основного электронно-колебательного состояния $\text{OH}(X^2\Pi, v''=0)$.
 Тлеющий разряд в парах воды при токе $I=15\text{mA}$.
 1 – линии Q_1 – ветви; 2 – линии R_2 – ветви; 3 – линии P_1 – ветви
 I – давление паров воды $p=0,5 \text{ Тор}$, $T_1=350\text{K}$;
 II – давление паров воды $p=4 \text{ Тор}$, $T_2=630\text{K}$

имеет явных ограничений на увеличение давления плазмообразующего газа. В этом отношении область его применений весьма широка, и он может быть использован как один из наиболее надежных методов определения температуры нейтрального газа плазмы.

3.2. Распределение молекул по колебательным состояниям

Молекулы в основном электронном состоянии образуют доминирующую

компоненту нейтрального газа плазмы и определяют значительную часть ее свойств. При этом большая часть разрядного энергоклада локализуется в колебательных степенях свободы. Действительно, для целого ряда гомоядерных и гетероядерных двух- и трехатомных молекул коэффициент скорости колебательного возбуждения электронным ударом ($k_v = \langle v_e \sigma_e \rangle$, v_e – скорость электрона, σ_e – эффективное сечение возбуждения колебательного состояния электронным ударом) может быть высок и достигать значений $3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{с}$ [1,2,6,7]. В результате для определенного значения температуры электронов ($T_e = 1 - 2$ эВ) трансформация энергии электронов в энергию колебаний молекул может достигать 95 – 98% [2].

Именно это обстоятельство обеспечивает высокий КПД у молекулярных газовых лазеров, работающих на колебательно-вращательных переходах. Если еще учесть, что именно колебательная энергия молекул наиболее эффективна в преодолении энергетических порогов плазмохимических реакций [2], становится понятной важность вопроса, связанного с изучением вида распределений молекул по колебательным состояниям в неравновесной плазме.

Рассмотрим сначала колебательные распределения двухатомных молекул.

3.2.1. Колебательные распределения двухатомных молекул

Мы достаточно подробно изучили колебательные распределения молекул $\text{N}_2(X^1\Sigma)$ и $\text{CO}(X^1\Sigma)$ в условиях плазмы разряда типичного для СО-лазера [67]. Использовалась охлаждаемая водой стеклянная разрядная трубка с внутренним диаметром $2R = 6$ мм. Полная длина трубки – 105 мм, длина разрядной зоны по оси трубки – 90 мм, электроды вынесены в боковые отростки. Токи разряда $I = 5 \dots 40$ мА. Давление газовой смеси $\text{CO-N}_2\text{-He-Xe-O}_2(1:4:15:0,5:0,03)$ $p=5 - 300$ Тор. Эксперименты проводились при слабом протоке газа со скоростью $\approx 0,5$ м с⁻¹ в разрядной зоне, что контролировалось по скорости истечения из емкости известного объема. Заселенности уровней

молекул $\text{CO}(X^1\Sigma)$ определялись методом ДЛС. Спектр поглощения CO регистрировался в области 4,8 – 5,2 мкм. Чувствительность спектрометра позволяла надежно регистрировать отдельные колебательно-вращательные линии, соответствующие переходам $\nu_0 \rightarrow \nu_0 + 1$ при $\nu_0 \leq 9$. Типичные спектры содержали ~ 200 линий переходов с вращательными квантовыми числами $J^0 \leq 40$.

Заселенности уровней $\nu_0 \leq 3$ молекул $\text{N}_2(X^1\Sigma)$ определялись методом КАРС. Применялась коллинеарная схема сведения лазерных пучков.

Все данные спектральных измерений относятся к приосевой зоне разряда. В методе ДЛС излучение диодного лазера коллимировалось в пучок диаметром ≤ 1 мм. В методе КАРС лазерные пучки фокусировались на оси разряда в середине трубки. Область генерации рассеянного излучения в этом случае составляет ≈ 3 мм вдоль оси разряда и 0,1 мм – поперек оси.

Исследования распределений молекул CO и N_2 по колебательным уровням основных электронных состояний показывают, что для групп нижних уровней распределения могут рассматриваться как триноровские в области энергий ниже минимума [61]. Для их описания необходимо и достаточно двух параметров – колебательной температуры возбуждения первой пары уровней T_1 и газовой температуры T_g , где $T_1 = E_1 k^{-1} \ln(N_0 N_1^{-1})$, E_1 – величина первого колебательного кванта, k – постоянная Больцмана, N_0 и N_1 – заселенности нулевого и первого колебательных уровней. В качестве иллюстрации на Рис. 3.9 в полулогарифмическом масштабе приведено распределение молекул $\text{CO}(X^1\Sigma)$ по уровням ν^0 в виде зависимости от энергии E_ν^0 колебаний при $p = 80$ Тор и токе $I = 15$ мА. Газовая температура определялась по вращательной структуре колебательного спектра CO (см. предыдущий раздел) и составляла в данном случае $T_g = 580 \pm 15$ К. На том же рисунке показаны расчетные больцмановское и триноровское распределение для $T_1 = 3530$ К и $T_g = 580$ К.

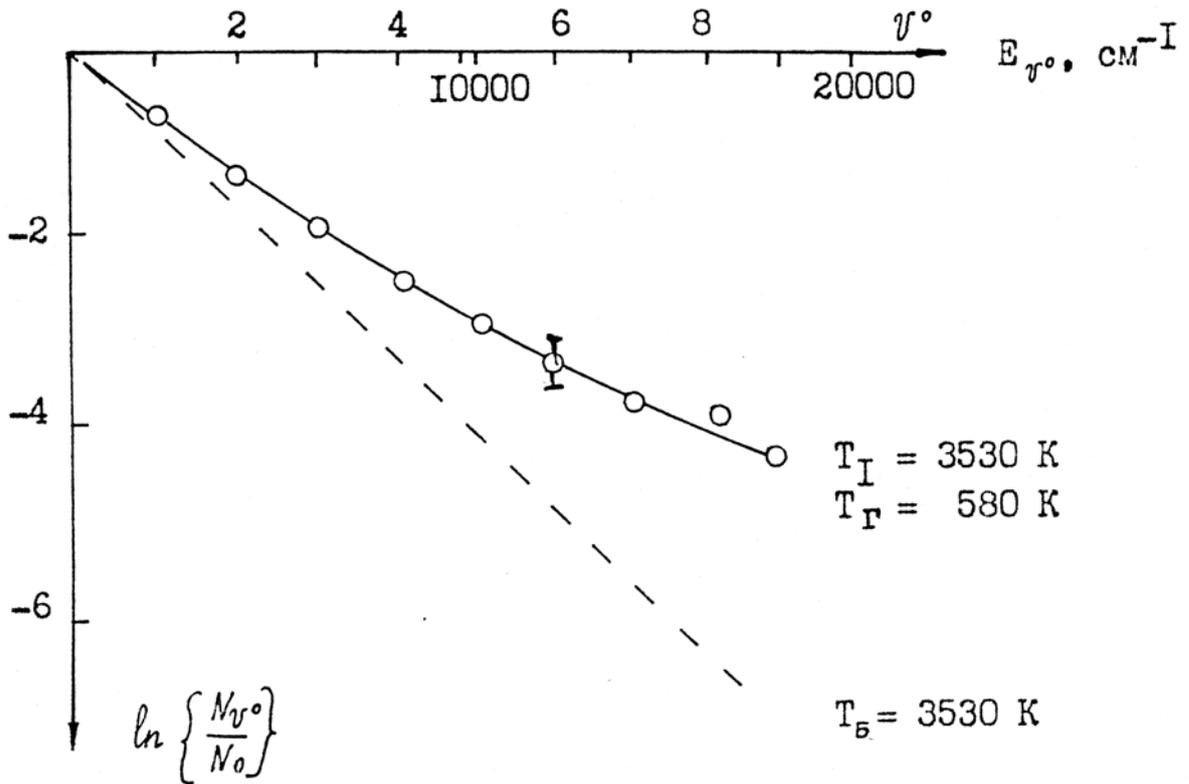


Рис.3.9. Распределение молекул $\text{CO}(X^1\Sigma, v^0)$ по состояниям v^0 .
 Тлеющий разряд в смеси $\text{CO-N}_2\text{-He-Xe-O}_2(1:4:15:0,5:0,03)$
 при давлении $p=80\text{Тор}$ и токе $I=15\text{мА}$.
 ○ – эксперимент
 — - триноровское распределение, $T_I=3530 \text{ К}$
 - - -больцмановское распределение, $T_B=3530 \text{ К}$

Результаты измерений температур T_I и T_g суммированы на Рис. 3.10 в виде зависимостей от давления при токах разряда 5 и 15 мА. Погрешность в определении температур не превосходит 3 %. Отметим, что T_g монотонно увеличивается с ростом давления, что можно объяснить ростом энерговклада при фиксированном токе. Для колебательных температур характер зависимостей немонотонный. На начальном этапе значения T_I растут, что связано с увеличением энерговклада и уменьшением роли релаксации на стенках трубки из-за уменьшения скорости диффузии. При достаточно больших давлениях уменьшение T_I обусловлено возрастанием роли колебательно-поступательной VT- релаксации из-за роста T_g .

На основании проведенных измерений представлялось интересным сопоставить величины T_1 для осцилляторов с разными колебательными квантами.

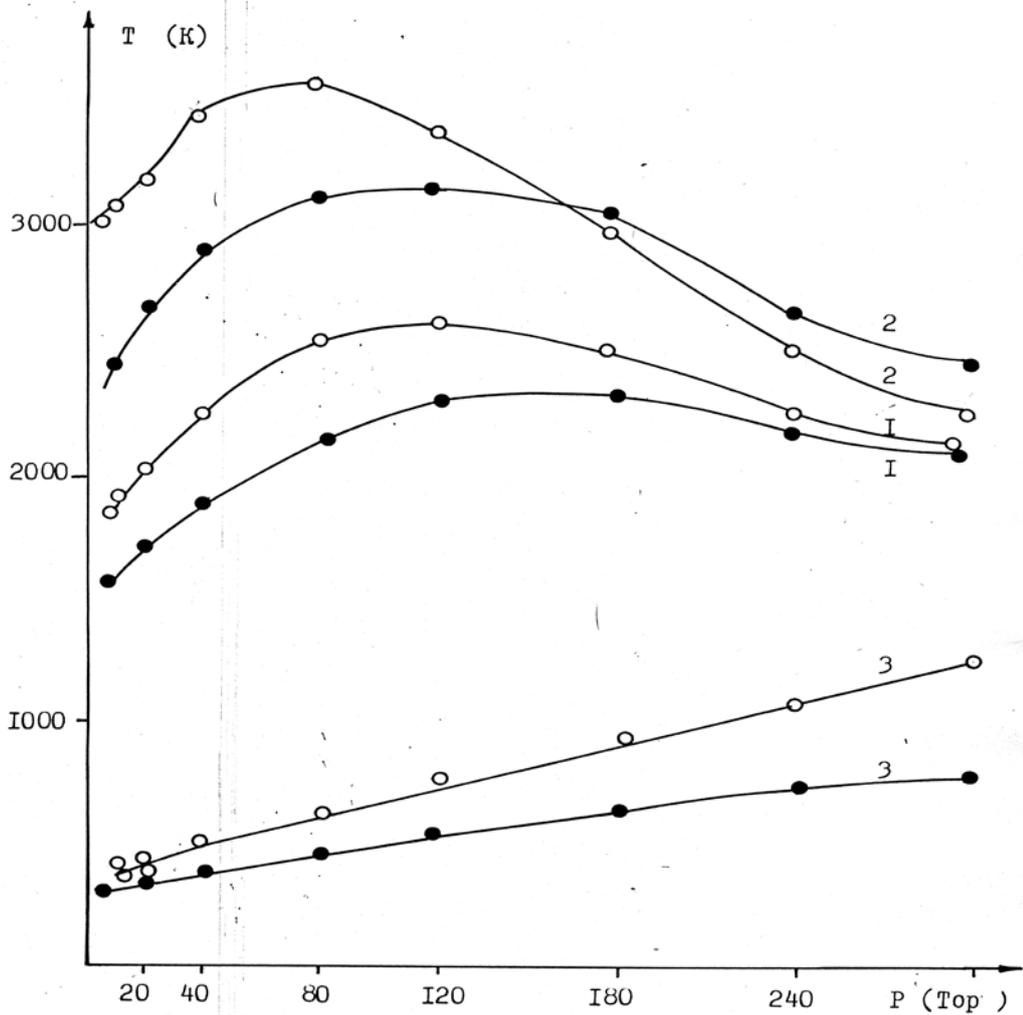


Рис.3.10. Зависимости газовой T_g и колебательных температур $T_1(N_2)$ и $T_1(CO)$ от тока разряда и давления газовой смеси. Тлеющий разряд в смеси $CO-N_2-He-Xe-O_2(1:4:15:0,5:0,03)$.
 ●-ток разряда $I=5\text{mA}$; ○- ток разряда $I=15\text{mA}$;
 1- $T_1(N_2)$; 2- $T_1(CO)$; 3- T_g .

При условии, когда характерные времена VV (внутримодовой) и VV' (межмодовой) обменов существенно меньше времени VT -релаксации, то связь колебательных температур дается известным соотношением [61]

$$\frac{E_1^{N_2}}{T_1^{N_2}} - \frac{E_1^{CO}}{T_1^{CO}} = \left(\frac{E_1^{N_2} - E_1^{CO}}{T_g} \right). \quad (3.4)$$

Соотношение (3.4) широко используется в расчетах релаксирующих систем [61], однако, детальный анализ исходных условий, как правило, весьма затруднен, особенно в условиях газоразрядной плазмы. Подобная ситуация делала актуальной экспериментальную проверку соотношения (3.4). Такого рода проверке была посвящена работа [73], где также исследовалась связь $T_1^{N_2}$ и T_1^{CO} в плазме разряда с криогенным охлаждением и быстрым протоком газа. Однако, если колебательная температура T_1^{CO} измерялась прямым методом ИК люминесценции, то величина $T_1^{N_2}$ определялась косвенно по эмиссионному спектру 2^+ системы N_2 (подробно этот метод будет обсуждаться в Гл. 5). Это обусловило весьма узкий диапазон экспериментальных условий, в первую очередь, по плотности газа. Тем не менее результаты [73] соответствовали соотношению (3.4). Мы имели возможность проверить это соотношение в достаточно широком диапазоне условий. Проведенные измерения подтвердили справедливость соотношения (3.4) с точностью до малых ошибок измерения.

3.2.2. Заселенности в колебательных модах трехатомной молекулы CO_2 .
Колебательная кинетика молекул в газовом разряде с высоким удельным энерговыделением

Выяснение характера распределения заселенностей в колебательных модах многоатомных молекул представляет собой в экспериментальном плане существенно более сложную задачу, чем для двухатомных молекул. В настоящем разделе мы рассмотрим решение этой задачи на примере трехатомной молекулы CO_2 .

3.2.2.1 Колебательные распределения молекул CO_2 в активной среде волноводного лазера

В данном разделе описаны результаты исследований колебательных распределений молекул CO_2 в активной среде волноводного лазера (CO_2 - ВЛ). Активным элементом таких лазеров служил разряд в узкой трубке. В этих условиях вкладываемая удельная электрическая мощность примерно на 2 порядка превышает соответствующую мощность в более широких разрядных каналах CO_2 -лазеров с открытыми резонаторами. Такой уровень энергозатрат может приводить к заметному влиянию плазмохимических процессов на колебательную кинетику молекул CO_2 . Для надежного прогнозирования параметров CO_2 -ВЛ необходимо специальное моделирование и сравнения его результатов с измерениями.

Нахождение распределений рабочих молекул по колебательно-вращательным уровням в условиях ВЛ сталкивается со значительными трудностями. Методы эмиссионной спектроскопии при повышенных (30...300)Тор по сравнению с традиционными лазерами (10...30)Тор давления газа требуют специальной интерпретации и физических обоснований [16]. Другой известный метод, основанный на измерениях усиления для группы лазерных колебательно-вращательных переходов не обладает в условиях ВЛ достаточной точностью [73]. Применение метода обращения спектральных линий [74] также крайне затруднено ввиду малых размеров разрядного канала и сложностей калибровок яркостных температур $\geq 2000\text{K}$, соответствующих возможным колебательным температурам при высоком энергозатрате. Поэтому для исследований применялся метод ДЛС.

3.2.2.2. Результаты экспериментов

Исследовалась активная среда CO_2 - ВЛ, работающего на смеси CO_2 – N_2 – He (1:1:8). Применялся охлаждаемый водой разрядный капилляр из керамики BeO с внутренним диаметром $2R = 2$ мм и внешним – $D = 6$ мм.

Полная длина трубки – 60 мм, длина разрядной зоны по оси капилляра – 50 мм. Давление газа $p = 30 - 120$ Торр, постоянный ток разряда – $I = 2 - 10$ мА. Электроды из кобальта вынесены в боковые отростки. Исследовался режим со слабым протоком газа, скорость прокачки газа через разрядный промежуток составляла $\sim 1 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$.

В интервале частот $2200 - 2300 \text{ см}^{-1}$ было зарегистрировано около 1000 колебательно-вращательных линий поглощения на переходах, связывающих более 30 пар колебательных уровней $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ из всех колебательных мод молекул. Колебательные переходы относятся к секвенции $V_1 V_2^\ell V_3 \rightarrow V_1 V_2^\ell (V_3 + 1)$.

Для измерения напряженности продольного электрического поля с торцов капилляра по оси разряда вводились зонды – проволочки со свободными от электроизоляции концами диаметром 0,2 мм и длиной 1 мм.

В соответствии с вводами предыдущего параграфа вращательную температуру отождествляем с газовой.

Типичный пример распределения молекул CO_2 по колебательным уровням из различных колебательных мод при давлении $p = 60$ Торр и токе $I = 9$ мА приведен на Рис. 3.11. Для наглядности экспериментальные точки соединены сеткой прямых линий. Сплошными линиями соединены точки, соответствующие последовательностям уровней, отличающихся на один квант антисимметричных колебаний, а штриховыми линиями – на один квант симметричных и деформационных колебаний.

Из рисунка видно, что распределение в целом - сильно неравновесное, но в пределах каждого типа колебаний его можно приблизительно описать как бальцмановское. Исключение составляет распределение по уровням антисимметричной моды V_3 населенностей высоких уровней (00^04 , 00^05 , 00^06), где видны слабые отклонения от распределения Больцмана. Эти отклонения хорошо описываются триноровским распределением. Вместе с тем эти отклонения в реальных условиях активной среды CO_2 -ВЛ - невелики, поэтому вполне оправдано использование моделей колебательной

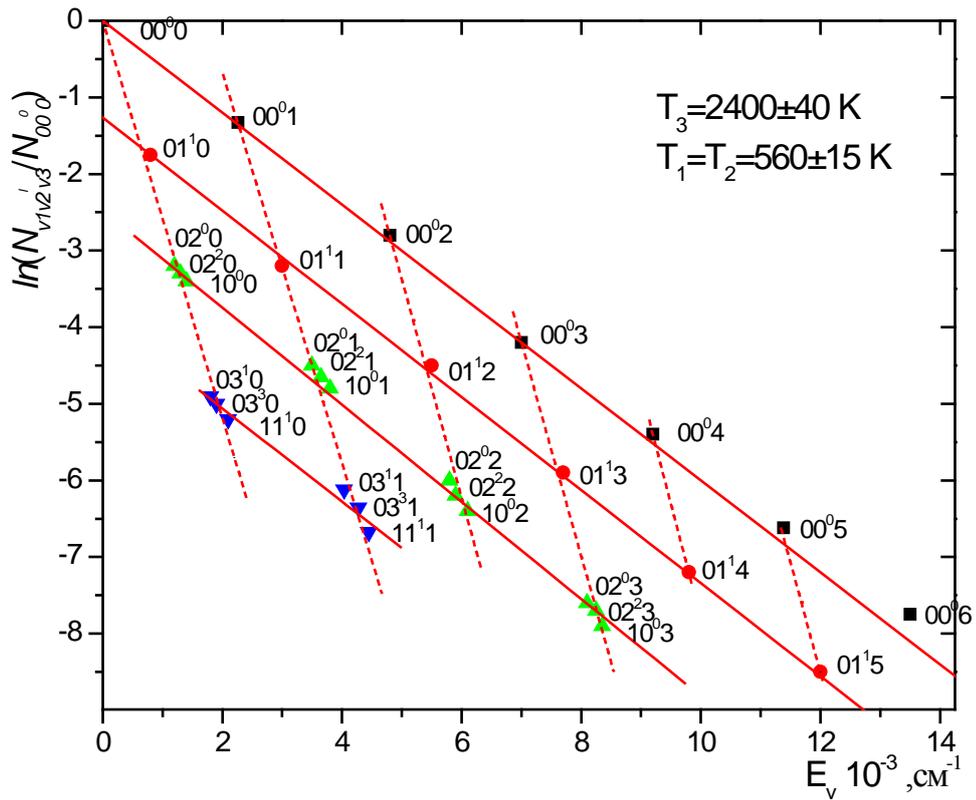


Рис.3.11. Распределение молекул CO_2 по колебательным состояниям. Разряд в смеси $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-He}(1:1:8)$ при давлении $p=60$ Тор и токе $I=9$ мА. Температура газа $T_g=T_R=(530\pm 10)$ К.

температуры в системе низких уровней, имеющих прямое отношение к процессам генерации. Колебательные температуры, найденные из этого распределения, составили: для антисимметричной моды $T_3 = 2400\pm 40$ К; для симметричной и деформационной мод – $T_1 = T_2 = 560\pm 15$ К. Газовая температура, определенная по вращательной структуре колебательных спектров, составляла в этом случае $T_R = 530\pm 10$ К.

Результаты измерения температур суммированы на Рис. 3.12 и 3.13 в виде зависимостей от тока разряда и давления. Поскольку во всех измерениях температуры симметричной и деформационной мод совпадали, то в дальнейшем соответствующую им колебательную температуру будем обозначать T_2 .

Из Рис. 3.12 видно, что во всем диапазоне экспериментальных условий существует отрыв колебательной температуры T_2 от вращательной T_R , достигающий 50 К. Это свидетельствует, что в исследуемых условиях VT -релаксация симметричной колебательной моды не завершена, в то время как VV' -обмен между симметричной и деформационной модами обеспечивает равновесие между ними.

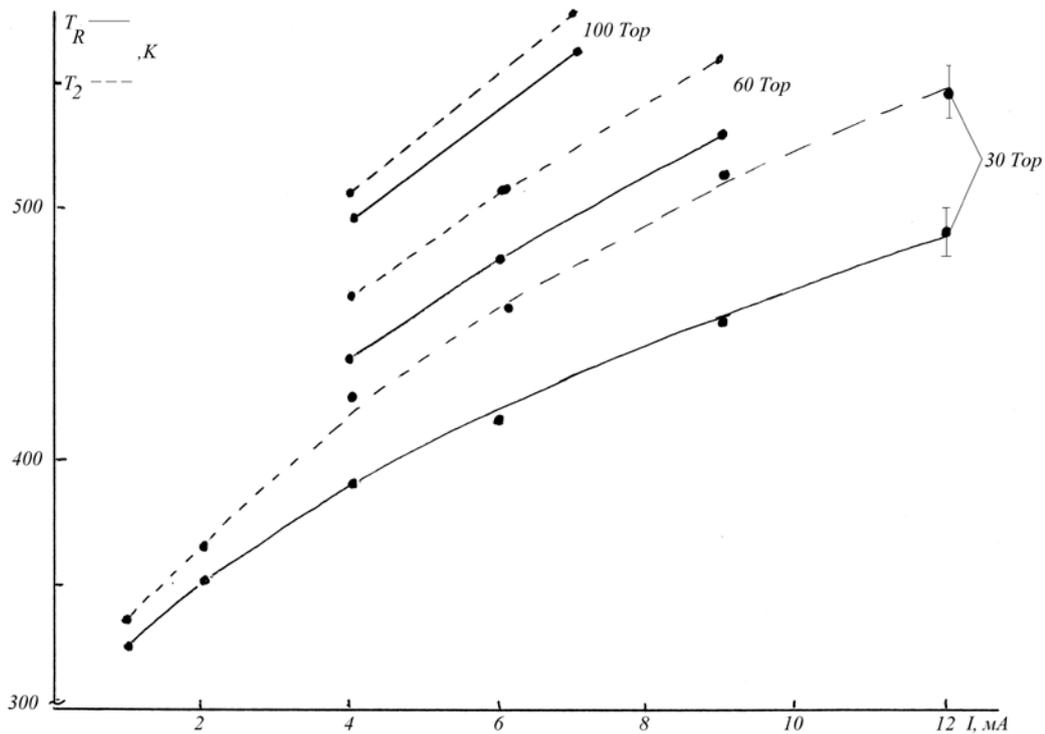


Рис.3.12. Зависимость газовой температуры $T=T_R$, и колебательных температур симметричной и деформационной мод $T_1=T_2$ молекулы CO_2 от тока разряда и давления смеси газов. Тлеющий разряд в смеси $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-He}$ (1:1:8).

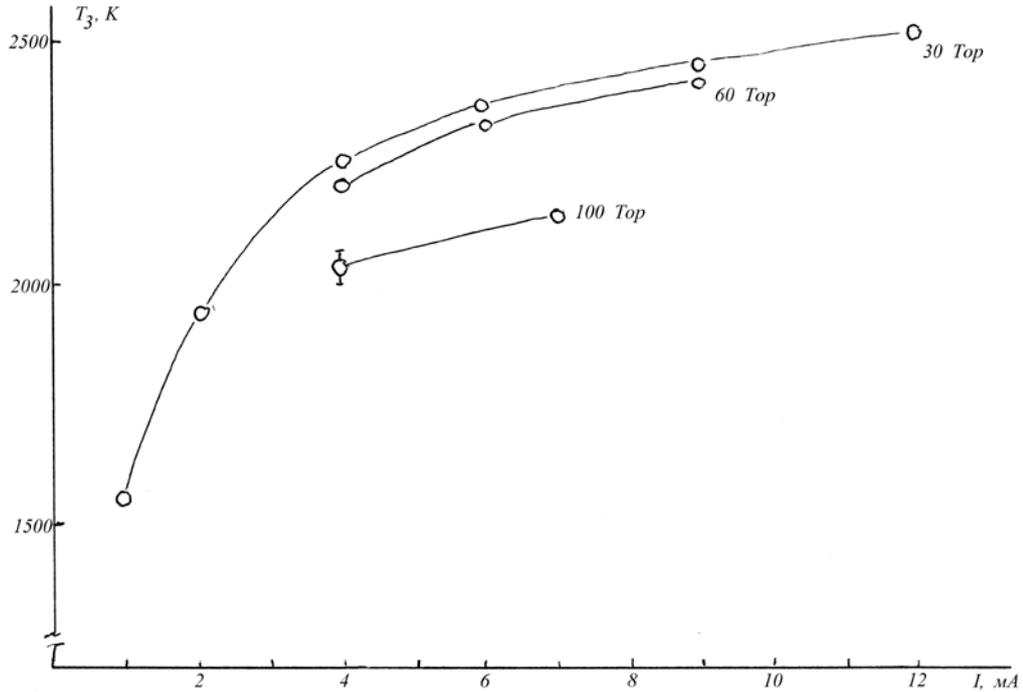


Рис.3.13. Зависимость колебательной температуры T_3 антисимметричной колебательной моды CO_2 от тока разряда и давления смеси газов. Тлеющий разряд в смеси $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-He}(1:1:8)$.

При известных распределениях по колебательным и вращательным уровням и температуре газа по измерениям показателя поглощения можно определить и полную плотность молекул. Это, в частности, позволяет определить степень диссоциации рабочих молекул в разряде. Соответствующие данные в виде зависимостей величины $N_{\text{CJ}_2} / N_{\text{CO}_2}^o$ ($N_{\text{CO}_2}^o$ - плотность молекул CO_2 в исходной газовой смеси при реальной температуре газа) от тока разряда при различных давлениях приведены на Рис. 3.14

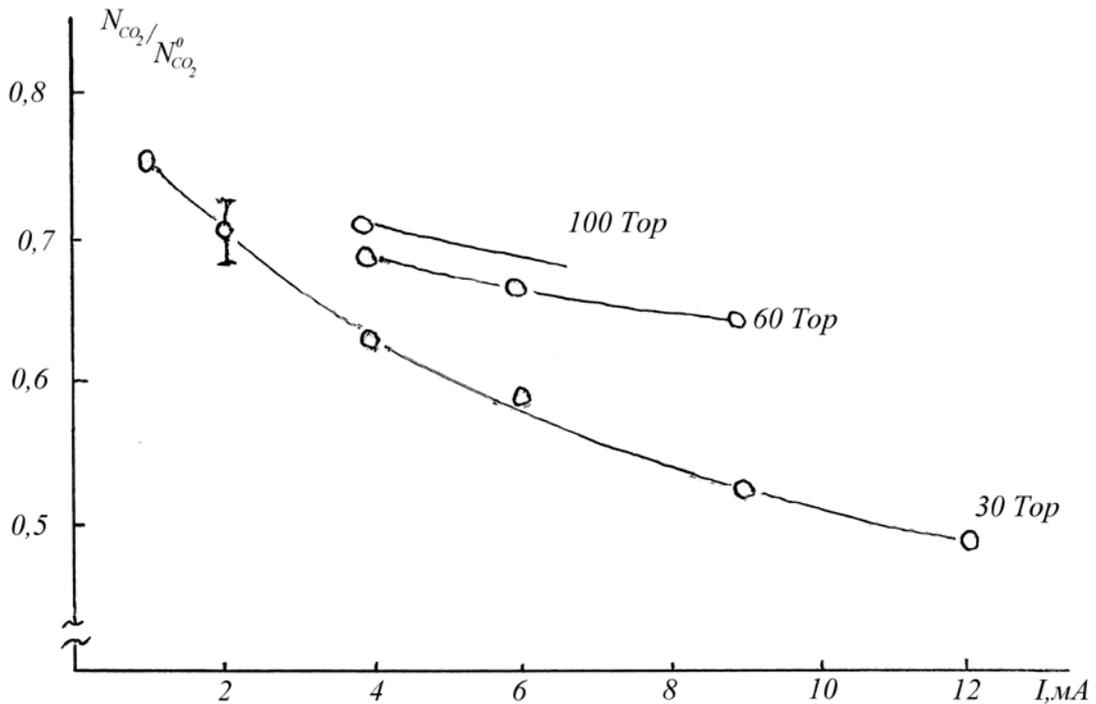


Рис.3.14. Зависимость относительной концентрации $N_{CO_2} / N_{CO_2}^0$ молекул CO_2 в плазме разряда от тока и давления газовой смеси. Тлеющий разряд в смеси $CO_2-N_2-He(1:1:8)$.

3.2.2.3. Модель расчета колебательных распределений

Модель расчета колебательных распределений подробно описана нами в [68]. Для расчета населенностей колебательных уровней молекул CO_2 использовался как поуровневый подход, так и приближение колебательных температур. Традиционное описание кинетики CO_2 в приближении колебательных температур сохранено только для совместной релаксации энергии связанных (симметричной и деформационной) мод. Заселенности колебательных уровней N_2 и антисимметричной моды CO_2 находятся решением системы кинетических уравнений для населенностей отдельных уровней молекул.

Поскольку система кинетических уравнений для ангармонических осцилляторов хорошо известна (см., например, [75]), но громоздка, запишем в символическом виде

$$\frac{dN_V}{dt} = R_V^{eV} + R_V^{VV} + R_V^{VT} + R_V^D, \quad (3.5)$$

где слагаемые в правой части представляют собой скорости изменения населенностей соответствующих уровней в процессах возбуждения электронным ударом (eV), VV -обмена, VT -релаксации и диффузии (D). Константы VV и VT процессов предполагались пропорциональными квадрату матричного элемента оператора взаимодействия и функции адиабатичности, зависящей от дефекта энергии процесса ΔE , температуры T и параметра U_m сталкивающихся молекул. Использовалась функция адиабатичности $F_M(\Delta E)$, полученная в [76] при весьма общих предположениях

$$F_M(\Delta E) = A_M \left(\frac{\Delta E}{2kT} \right) \exp\{-U_m |\Delta E|\}, \quad (3.6)$$

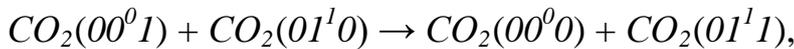
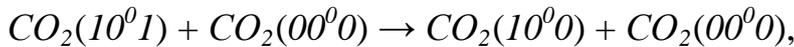
где U_m – подгоночный параметр,

$$A_M(X) = \left(\frac{X}{2} \right)^3 \cdot K_3(X) \cdot \exp(X) \quad \text{для } M \equiv \text{CO}_2, \text{N}_2, \text{CO}. \quad (3.7)$$

$$A_M(X) = X^2 / 2 \cdot K_2(X) \cdot \exp(X) \quad \text{для } M \equiv \text{He, Ar, O}. \quad (3.8)$$

($K_n(X)$ – модифицированная функция Бесселя порядка n , $A_M(0)=1$)

Параметр U_m выбирался таким образом, чтобы используемые в расчетах константы описывали известные константы двух однотипных процессов с существенно различающимися дефектами энергии ΔE в интересующей нас области температур. Так анализ констант быстрого VV -обмена в реакциях,



полученных в [77] квантово-механическими расчетами, позволяет записать константы скорости VV - обмена в антисимметричной моде ν_3 в виде

$$k_{\text{CO}_2(\nu \rightarrow \nu-1)}^{\text{CO}_2(\nu \rightarrow \nu+1)} = V(\nu+1) \cdot 6,96 \cdot 10^6 \left(\frac{300}{T} \right)^{1,38} \cdot A_M \left(\frac{\Delta E}{2kT} \right) \cdot \exp \left\{ - \frac{3,99 \left(\frac{T}{300} \right)^{0,54} |\Delta E|}{kT} \right\}, \text{c}^{-1} \text{Top}^{-1} \quad (3.9)$$

Эта формула также хорошо описывает и поведение константы $k_{\text{CO}_2(1 \rightarrow 0)}^{\text{CO}_2(1 \rightarrow 2)}$, полученной в той же работе [77].

Результаты [77] по константам VV- обмена между N₂ и антисимметричной модой ν₃ CO₂ позволяет определить

$$k_{N_2(v \rightarrow v+1)}^{CO_2(v \rightarrow v-1)} = V(v+1) \cdot 1,82 \cdot 10^4 \left(\frac{300}{T} \right)^{1,31} \cdot A_M \left(\frac{\Delta E}{2kT} \right) \cdot \exp \left\{ - \frac{1,146 |\Delta E|}{kT} \right\}, \text{ с}^{-1} \text{ Top}^{-1} \quad (3.10)$$

При расчетах использовалась величина константа VV- обмена в азоте из [78]. Температурная зависимость и множитель в факторе адиабатичности соответствует теоретическим результатам [79] для констант $k_{N_2(0 \rightarrow 1)}^{N_2(1 \rightarrow 0)}$ и $k_{N_2(8 \rightarrow 9)}^{N_2(1 \rightarrow 0)}$:

$$k_{N_2(v \rightarrow v+1)}^{N_2(v \rightarrow v-1)} = V(v+1) \cdot 3,2 \cdot 10^3 \left(\frac{T}{300} \right)^{0,5} \cdot A_M \left(\frac{\Delta E}{2kT} \right) \cdot \exp \left\{ - \frac{2,1 \left(\frac{T}{300} \right)^{0,58} |\Delta E|}{kT} \right\}, \text{ с}^{-1} \text{ Top}^{-1} \quad (3.11)$$

Константы релаксации $k_M^{1 \rightarrow 0}$ нижних колебательных уровней CO₂ и N₂ известны для широкого диапазона температур [80,81]. Поправка за счет ангармонизма при определении детальных констант VT-релаксации в N₂ и антисимметричной моды CO₂ была учтена тем же фактором адиабатичности (3.6)

$$k_M^{V \rightarrow V-1} = V \cdot k_M^{1 \rightarrow 0} A_M \left(\frac{\Delta E^V}{2kT} \right) / A_M \left(\frac{\Delta E^1}{2kT} \right) \cdot \exp \left\{ - \frac{U_M}{2kT} (|\Delta E^V| - \Delta E^1) \right\}. \quad (3.12)$$

Т.к. VT-релаксация антисимметричных колебаний CO₂(00⁰V) идет через возбуждение уровней [11¹(V-1)] и [03¹(V-1)] [80], в этом случае, а также при VT-релаксации N₂ в соударениях с молекулами CO₂, дефект энергии ΔE^V определялся с учетом этого механизма. Из-за отсутствия прямых данных по влиянию дефекта энергии на величину констант VT-релаксации, параметр U_m полагался таким же, как и в формулах (3.9-3.11) для соответствующих партнеров по столкновениям.

Обмен колебательной энергией между молекулами CO и CO₂, CO и N₂ происходит значительно медленнее, чем между CO₂ и N₂. Принимая во внимание, что в исследуемых условиях плотность молекул CO невелика, колебательное возбуждение CO учитывалось нами в рамках метода колебательных температур. Соответствующие константы скорости брались из работ [82-85].

Член R_V^{ev} в (3.5), описывающий накачку электронами, включает процессы возбуждения колебательных уровней электронным ударом как из основного состояния, так и со всех нижележащих уровней.

Методика проведения расчетов кинетических коэффициентов и баланса энергии электронов в смесях, содержащих колебательно-возбужденные молекулы CO_2 изложена в [86-87]. Сечения возбуждения первых восьми колебательных уровней молекул N_2 из основного состояния взяты из [88] и совместно с результатами [89] использовались для определения сечений ступенчатых процессов.

Релаксация колебательно-возбужденных молекул CO_2 , CO и N_2 на стенках трубки радиуса R учитывалась в виде

$$R_V^D = k^D (N_V - N_V^T). \quad (3.13)$$

Для оценки величины k^D использовались данные обзора [90] и рекомендованная там же формула, учитывающая граничное условие на стенке

$$(k^D)^{-1} = D_V^{-1} \left(\frac{R}{2,405} \right)^2 + \left(\frac{\varepsilon}{2 - \varepsilon} \cdot \frac{\bar{v}}{R} \right)^{-1}, \quad (3.14)$$

где D_V – коэффициент диффузии колебательно-возбужденных молекул, ε – коэффициент аккомодации колебательной энергии молекул, $\bar{v} = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}$ – средняя тепловая скорость молекул массы m , N_V^T – равновесная заселенность уровня V .

При решении уравнений колебательной кинетики (3.5) предполагалось, что кванты, достигшие верхнего уровня N_2 или антисимметричной моды ν_3 CO_2 в процессе VV -обмена или при возбуждении электронами, удаляются из системы в результате быстрой релаксации. Всего учитывалось по 30 уровней CO_2 и N_2 .

Предварительный анализ показал, что во-первых, в условиях активной среды CO_2 -ВЛ изменение скоростей VV -обмена в N_2 в пределах существующих в литературе неопределенностей практически не влияют на

результаты. Во – вторых, влияние диффузии по сравнению с процессами объемной релаксации колебательной энергии невелико, поскольку коэффициент диффузии для рассматриваемых случаев ($k^D \sim 30\text{с}^{-1}\cdot\text{Тор}^{-1}$) значительно меньше, чем значения констант k_2 и k_3 объемной релаксации колебательной энергии деформационной и антисимметричной моды CO_2 .

3.2.2.4. Сопоставление результатов расчета и эксперимента

В таблице 3.1 приведены результаты расчетов и экспериментов для 11 различных условий в диапазоне давлений 30 – 100 Тор и токов 1 – 12 мА. Все результаты относятся к оси разрядного капилляра.

В первых трех столбцах - величины давления, тока разряда и приведенная напряженность аксиального электрического поля E/N . Далее следуют плотность мощности накачки на оси капилляра (столбец 4), измеренная степень диссоциации (столбец 5), измеренная газовая температура (столбец 6). В столбцах 9 и 10 приведены значения констант VT-релаксации k_2 и k_3 деформационной и антисимметричной мод CO_2 . Каждая нижняя из них относится к смеси исходного состава (влиянием плазмохимических процессов пренебрегаем). Эти константы получены по методике, описанной выше. Они обеспечивают те расчетные значения T_2 и T_3 , которые указаны нижними в столбцах 7 и 8. Верхние значения k_2 и k_3 – подгоночные, выбранные из условия наилучшего совпадения расчетных и измеренных колебательных температур.

Из таблицы 3.1 видно, что во всем диапазоне условий для согласования результатов измерений и расчетов необходимо увеличение констант скорости релаксации в 1,5...5 раз по сравнению с их расчетными значениями. Такое несоответствие может возникнуть, по крайней мере, по двум причинам:

1. В используемой кинетической модели учтены не все каналы релаксации

Таблица 3.1. Константы скорости релаксации k_2 , k_3 и колебательные температуры T_2 , T_3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
P, Тор	I, мА	$E/N \cdot 10^6$ В·см ²	W, Вт·см ⁻³	$\frac{p_{CO_2}}{p_{CO} + p_{CO_2}}$	$T_R = T_2, K$	T_2, K <i>эксп.</i> <i>расч.</i>	T_3, K <i>эксп.</i> <i>расч.</i>	$k_2,$ $c^{-1} \text{Тор}^{-1}$ <i>подгон.</i> <i>расч.</i>	$k_3,$ $c^{-1} \text{Тор}^{-1}$ <i>подгон.</i> <i>расч.</i>
30	1	2,8	18	0,25	325±15	$\frac{335 \pm 15}{370}$	$\frac{1550 \pm 80}{2090}$	$\frac{1,74 \cdot 10^4}{3,32 \cdot 10^3}$	$\frac{230}{90}$
30	2	3,0	36	0,30	350±20	$\frac{365 \pm 20}{420}$	$\frac{1930 \pm 100}{2590}$	$\frac{1,92 \cdot 10^4}{3,67 \cdot 10^3}$	$\frac{270}{90}$
30	4	3,2	70	0,37	390±20	$\frac{425 \pm 20}{495}$	$\frac{2250 \pm 100}{2990}$	$\frac{1,45 \cdot 10^4}{4,23 \cdot 10^3}$	$\frac{345}{100}$
30	6	3,3	102	0,42	415±20	$\frac{460 \pm 20}{550}$	$\frac{2350 \pm 100}{3230}$	$\frac{1,60 \cdot 10^4}{4,60 \cdot 10^3}$	$\frac{460}{105}$
30	9	3,5	145	0,47	455±20	$\frac{515 \pm 30}{610}$	$\frac{2420 \pm 120}{3510}$	$\frac{1,65 \cdot 10^4}{5,21 \cdot 10^3}$	$\frac{585}{115}$
30	12	3,6	185	0,51	490±20	$\frac{545 \pm 30}{670}$	$\frac{2510 \pm 130}{3700}$	$\frac{2,29 \cdot 10^4}{5,64 \cdot 10^3}$	$\frac{665}{130}$
60	4	2,5	95	0,32	440±20	$\frac{465 \pm 20}{500}$	$\frac{2200 \pm 110}{3030}$	$\frac{1,29 \cdot 10^4}{4,94 \cdot 10^3}$	$\frac{255}{130}$
60	6	2,6	135	0,34	480±20	$\frac{505 \pm 30}{560}$	$\frac{2340 \pm 120}{3330}$	$\frac{1,90 \cdot 10^4}{5,50 \cdot 10^3}$	$\frac{320}{130}$
60	9	2,7	195	0,36	530±20	$\frac{560 \pm 30}{630}$	$\frac{2410 \pm 120}{3650}$	$\frac{2,23 \cdot 10^4}{6,20 \cdot 10^3}$	$\frac{415}{155}$
100	4	2,2	130	0,30	495±20	$\frac{505 \pm 30}{525}$	$\frac{2030 \pm 100}{2685}$	$\frac{1,89 \cdot 10^4}{5,72 \cdot 10^3}$	$\frac{225}{140}$
100	7	2,7	195	0,33	565±30	$\frac{580 \pm 30}{610}$	$\frac{2130 \pm 110}{3275}$	$\frac{1,94 \cdot 10^4}{6,68 \cdot 10^3}$	$\frac{355}{175}$

2. Скорость возбуждения молекул CO_2 меньше принятой в кинетическом расчете.

Обе эти причины могут быть связаны с отсутствием учета влияния плазмохимических процессов на скорости возбуждения и дезактивации колебательных степеней свободы молекул в условиях плазмы разряда, характерного для CO_2 -ВЛ.

Прежде чем перейти к рассмотрению возможного влияния плазмохимических процессов, необходимо сделать замечание о возможных дополнительных каналах релаксации. Это касается содержания в исходной смеси примесей воды. Молекулы воды – сильный релаксатор, и их присутствие в активной среде может заметно уменьшить степень колебательного возбуждения CO_2 . Мы измерили содержание водяного пара в рабочей газовой смеси по нескольким линиям поглощения в области $1950 - 2050 \text{ см}^{-1}$, и его концентрация не превышала $0,02\%$ от общей плотности смеси. Такая концентрация паров воды не может заметным образом повлиять на колебательную кинетику CO_2 в исследуемых условиях.

3.2.2.5. Влияние продуктов плазмохимических реакций на скорость релаксации колебательной энергии

Реальный химический состав плазмы CO_2 лазеров с возбуждением постоянным током исследовался в ряде работ [94-96]. Изменение состава по сравнению с исходным связано главным образом с диссоциацией CO_2 . Если не считать незначительных количеств окислов азотов и радикалов CN , дополнительными компонентами в разряде являются молекулы CO , O_2 и атомы O . Присутствие CO в разряде при расчете данных, представленных в таблице 1, уже учтено, причем как CO , так и O_2 слабо влияют на константы VT - релаксации k_2 и k_3 . Напротив, известно, что атомы кислорода, будучи химически активными частицами, весьма эффективны при дезактивации антисимметричных колебаний молекул CO_2 . Константа скорости релаксации

составляет $(6,7 \pm 1,2) \cdot 10^3 \text{с}^{-1} \text{Тор}^{-1}$ [91,92]. При концентрации атомов кислорода в смеси $\sim 1\%$ его вклад в релаксацию примерно равен суммарному вкладу всех остальных компонентов. По-видимому, приблизительно такая же скорость релаксации СО на атомах О [93](измерения выполнены лишь в области температур выше 1500К). Скорость релаксации N₂ на атомах О примерно на порядок медленнее [93].

Присутствие атомов кислорода в заметных количествах – особенность разрядов СО₂- ВЛ по сравнению с разрядами, типичными для лазеров с широкими трубками. Это связано с существенно более высокой плотностью разрядного тока. В близких экспериментальных условиях концентрация атомов О определялась масс-спектрометрическим методом [94-96] и методом оптической актинометрии [97]. В области совпадений экспериментальных условий результаты этих работ удовлетворительно согласуются. Экспериментальные условия в [97] не полностью совпадали с нашими, поэтому недостающие данные получены интерполяцией результатов этой работы. Эти данные в процентах по отношению к полной плотности частиц в газовой смеси приведены в таблице 3.2. Величина Δk_3^O , указанная в таблице, является добавочной константой скорости релаксации и учитывает действие атомарного кислорода. В последней строке приведена суммарная расчетная константа $k_3^{расч.} + \Delta k_3^O$.

Таблица 3.2. Константы скорости релаксации $k_3^{расч.} + \Delta k_3^O$ с учетом действия атомарного кислорода.

$p, \text{Тор}$	30						60			100	
	1	2	4	6	9	12	4	6	9	4	7
$I, \text{мА}$	0,3	0,5	0,8	1,3	2,5	3,8	0,6	1,0	1,7	0,4	0,65
$N_O/N, \%$	0,3	0,5	0,8	1,3	2,5	3,8	0,6	1,0	1,7	0,4	0,65
Δk_3^O	20	35	55	95	165	255	40	65	115	25	45
$k_3^{расч.} + \Delta k_3^O$	110	125	155	200	295	385	170	195	270	165	220

Сопоставление данных таблиц 3.1 и 3.2 показывает, что учет влияния атомов кислорода позволяет заметно сблизить результаты расчета и эксперимента, хотя в ряде случаев они еще заметно различаются.

3.2.2.6. Влияние плазмохимических процессов на пространственное распределение плотности мощности накачки

В применяемой кинетической модели скорость возбуждения колебательных степеней свободы молекул рассчитывалась по энерговкладу, отнесенному к центру разрядного капилляра. В свою очередь, энерговклад в центре капилляра определялся по общему энерговкладу, рассчитываемому по вольтамперной характеристике и виду радиального профиля электронной плотности. При этом предполагалось, как это всегда делалось в расчетах CO₂-лазеров с широкими разрядными трубками, что радиальная зависимость электронной плотности описывается функцией Бесселя $n_e(r) = n_e(0)J_0(2,4\frac{r}{R})$.

Бесселевское распределение электронов по радиусу следует из теории Шоттки. В ее основе лежат допущения, что заряженная компонента плазмы состоит из электронов и положительных ионов и что амбиполярная диффузия доминирует над рекомбинацией заряженных частиц в объеме плазмы.

Что касается объемной рекомбинации, то оценки, проведенные с использованием данных работы [98], показывают, что в интересующем нас диапазоне условий они не могут играть доминирующей роли. С другой стороны, в разрядах в смесях, содержащих электроотрицательные газы, возможно интенсивное образование отрицательных ионов, и их накопление в количествах, заметно превышающих плотность электронов.

Теория положительного столба в электроотрицательных газах анализировалась в ряде работ [99,100]. Важный для нашего рассмотрения качественный результат состоит в том, что при определенных условиях в плазме разряда происходит интенсивное накопление отрицательных ионов. Амбиполярное поле втягивает отрицательные ионы в центральную зону разряда. Это, в свою очередь, приводит к тому, что плотность электронной компоненты будет распределена по радиусу существенно более равномерно,

чем в случае бесселевского распределения. В этом случае плотность мощности накачки на оси разряда будет меньше, чем при бесселевском распределении. Указанные соображения подтверждаются результатами экспериментальной работы [101], в которой с помощью открытого СВЧ резонатора проведено исследование разряда в капилляре диаметром $2R=2\text{мм}$ в условиях, близких к нашим. Установлено, что в диапазоне давлений 20 – 60 Тор доля ионного тока весьма существенна -15%, что свидетельствует о высокой концентрации отрицательных ионов в плазме разряда $\frac{\langle n_i \rangle}{\langle n_e \rangle} \gg 1$.

Результаты работы [102] приводят к выводу, что основной отрицательный ион в плазме разрядов в рабочих смесях CO_2 -лазеров – CO_3^- . Интересно отметить, что в диапазоне давлений $p=20\dots 60\text{Тор}$ доля ионного тока практически не зависит ни от тока разряда, ни от давления. При $p=10\text{ Тор}$ ионный ток в пределах погрешности эксперимента отсутствовал. Авторы [101] объясняют это тем фактом, что почти неизменное при больших давлениях значение приведенной напряженности электрического поля $E/N \approx 3 \cdot 10^{16} \text{В} \cdot \text{см}^2$ при $p=10\text{ Тор}$ возрастает до $4 \cdot 10^{16} \text{В} \cdot \text{см}^2$. При этом должна заметно возрастет концентрация возбужденных молекул, участвующих в процессах отлипания электронов, что приводит к росту скорости отлипания и значительному уменьшению концентрации отрицательных ионов $\langle n_i \rangle$. В работе [101] также проведен расчет профилей заряженных частиц и отмечено заметное отклонение радиального профиля электронной плотности от бесселевского.

По результатам [101] мы рассчитали, что плотность мощности электронной накачки на оси капилляра в 1,5 раза меньше, чем это было бы при бесселевском радиальном профиле электронной плотности в отсутствии составляющей разрядного тока, обусловленной отрицательными ионами. Следовательно, скорость колебательного возбуждения молекул уменьшится по сравнению с первоначальным расчетом.

В таблице 3.3 представлены исходные и скорректированные данные по константам скорости релаксации k_3 и колебательным температурам T_3 во всем диапазоне условий. Столбцы 3 и 4 соответствуют исходному расчету и были приведены ранее в таблице 3.1 (столбец 4 – подгоночная константа $k_3^{под}$, полученная из условия совпадения расчетной температуры T_3 с экспериментальной). Столбец 5 – расчетное значение константы k_3 , учитывающее релаксацию CO_2 на атомах O. Столбец 6 – подгоночное значение k_3 , полученная из условия совпадения расчетной температуры T_3 с экспериментальной. При нахождении этой константы учитывалось уменьшение скорости колебательного возбуждения из-за влияния отрицательных ионов. Сравнение данных таблицы 3.3 показывает, что если в исходной методике расчета, когда не принималось во внимание влияние плазмохимических процессов, различие между расчетными и подгоночными константами достигало 5 раз, то после коррекции эти различия не превышают 20%.

Данные по колебательным температурам T_3 (столбцы 7 ... 9) для наглядности представлены на Рис. 3.15 в виде зависимостей от тока разряда при давлениях 30, 60 и 100 Тор. Пунктиром показан окончательный вариант расчета, в котором были приняты во внимание как релаксация колебаний атомами кислорода, так и влияние накопления отрицательных ионов. Из Рис. 3.15 видно, что имеется хорошее согласие расчетных данных с экспериментальными. Для сопоставления на этом же рисунке воспроизведены результаты первоначального расчета, не учитывающего два отмеченных фактора (штриховые линии).

Таблица 3.3. Исходные и скорректированные константы скорости релаксации k_3 и колебательные температуры T_3

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
n	P, Тор	I, мА	исходн. $k_3^{расч}$	исходн. $k_3^{подг}$	коррек. $k_3^{расч}$	коррек. $k_3^{подг}$	исход $T_3^{расч}$, К	$T_3^{эксп}$, К	коррек. $T_3^{расч}$, К
1	30	1	90	230	110	120	2090	1550±80	1600
2	30	2	90	270	125	140	2590	1930±100	1990
3	30	4	100	345	155	185	2990	2250±100	2330
4	30	6	105	460	200	250	3230	2350±100	2480
5	30	9	115	585	295	330	3510	2420±120	2520
6	30	12	130	665	385	385	3700	2510±130	2510
7	60	4	130	255	170	150	3030	2200±110	2100
8	60	6	130	325	195	195	3330	2340±120	2340
9	60	9	155	415	270	240	3650	2410±120	2320
10	100	4	140	225	165	160	2685	2030±100	2000
11	100	7	175	353	220	210	3275	2130±110	2100

Для оценки достоверности наших предположений воспользуемся критерием χ^2

$$\chi^2 = \sum_n \frac{(T_3^{эксп}(n) - T_3^{расч}(коррек.n))^2}{\sigma_n^2}, \quad (3.15)$$

где $T_3^{эксп}(n)$ - экспериментальное значение колебательной температуры из таблицы 3.3, $T_3^{расч}(коррек.n)$ - расчетное значение температуры, когда приняты во внимание как релаксация колебаний атомами кислорода, так и влияние накопления отрицательных ионов. Величина $\chi^2=5,4$. Найденное значение χ^2

сопоставлялось с расчетным для системы с десятью степенями свободы ¹ [103]. На основе такого сопоставления определялся фактор значимости P (вероятность достоверности предложенной кинетической модели).

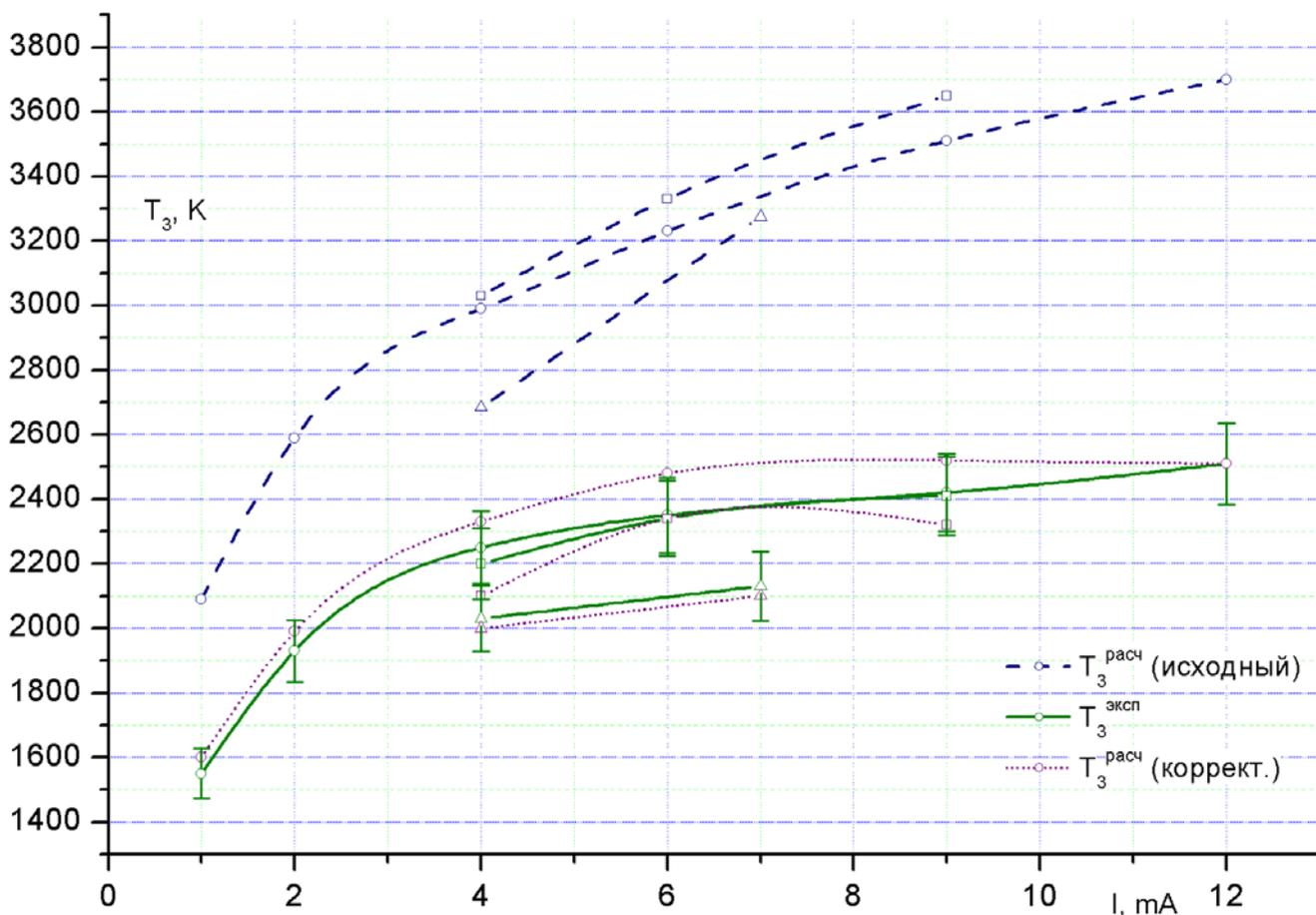


Рис.3.15. Зависимость колебательной температуры антисимметричной моды T_3 от тока разряда и давления смеси газов. Разряд в смеси $CO_2-N_2-He(1:1:8)$.
 \circ - 30Тор; \square - 60Тор; Δ - 100Тор;

Для рассматриваемого случая предложенная модель достоверна с вероятностью $P > 0,85$.

Выше (см. таблицу 3.1) мы отмечали значительные расхождения расчетных и подгоночных констант VT -релаксации k_2 блока симметричных и деформационных мод молекул CO_2 . В рабочей смеси CO_2 -лазера основной релаксатор для этих мод – гелий, составляющий 80% содержания газовой смеси, и наличие небольшого количества атомов кислорода не может заметно

¹ Числом степеней свободы называется величина, совпадающая с числом измерений $T_3^{\text{эксп}}(n)$ без одного, если гипотеза не содержит никаких подгоночных параметров, без двух, если содержится один подгоночный параметр и т.д. [103].

повлиять на скорость релаксации. С другой стороны, учет влияния отрицательных ионов в активной среде на электронную компоненту плазмы (уменьшение мощности накачки на оси разрядного капилляра) позволяет практически полностью согласовать расчетные и экспериментальные значения T_2 без привлечения каких-либо дополнительных механизмов релаксации. Вместе с тем, необходимо отметить, что достижение этого совпадения не столь показательно, как для T_3 . Дело в том, что кинетические расчеты позволяют определить лишь разницу между газовой и колебательной температурами, которая велика для T_3 и мала для T_2 . В эксперименте газовая и колебательная температуры измеряются отдельно с погрешностью 3 – 5%. Поскольку в исследуемом диапазоне условий отрыв T_2 от T составляет 5 – 15%, то погрешность экспериментального определения этого отрыва может превышать 50%. Одновременно отметим, что эти погрешности не слишком сильно влияют на результаты расчета лазерных параметров из-за невысокой населенности нижних лазерных уровней, описываемой температурой T_2 .

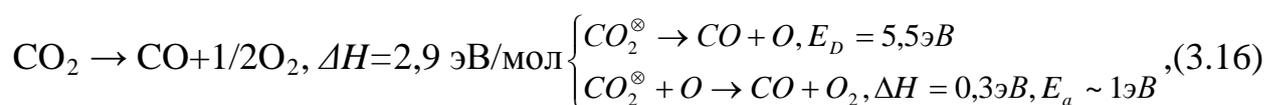
3.2.3. Колебательное возбуждение и плазмохимическое разложение CO_2 в неравновесных условиях

В настоящем разделе рассмотрена проблема управления селективными плазмохимическими реакциями на примере процесса разложения двуокиси углерода. Причины выбора этого процесса состоят в следующем.

Во-первых, для большинства реакций “узкое место”, которое определяет скорость всех последующих превращений – это образование атомов и свободных радикалов из молекул. Эти радикалы затем быстро реагируют с другими молекулярными компонентами. Таким образом, диссоциация молекул - важная, как правило, первичная и наиболее энергоемкая стадия в цепи последующих химических превращений.

Во-вторых - диссоциация CO_2 – сравнительно простой плазмохимический процесс, идущий по небольшому числу каналов. Главные из них связаны с развалом молекулы прямым электронным ударом и с диссоциацией, стимулируемой возбуждением колебаний антисимметричной моды основного электронного состояния молекулы CO_2 с последующим неадиабатическим переходом на отталкивательную часть потенциальной кривой возбужденного электронного состояния [2,69].

Третья причина состоит в широком спектре технологических приложений самого процесса



где ΔH –энтальпия реакции. В частности, получаемый таким образом CO без дополнительных энергозатрат может быть конвертирован в водород в процессе



Объединение процессов (3.16-3.17) образует замкнутый двухстадийный цикл получения экологически чистого топлива – водорода [2].

Процессы диссоциации CO_2 в самостоятельных разрядах широко исследовали ранее (см. например [1,2,69,104,105].) В тлеющих разрядах основной канал диссоциации связан с возбуждением молекул прямым электронным ударом из основного электронного состояния в отталкивательное состояние. Этот канал требует для своей реализации высоких энергозатрат на уровне $C \sim 100 \text{ эВ/дис}$ (здесь C – энергозатраты на получения одной молекулы продукта, что в данном случае совпадает с энергозатратами на один акт диссоциации). С наименьшими энергозатратами (на уровне $C \sim 4 \text{ эВ/дис}$) процесс диссоциации CO_2 был реализован в стационарном СВЧ-разряде среднего давления, где этот процесс осуществлялся за счет возбуждения антисимметричной моды колебаний основного электронного состояния молекулы (колебания, относящиеся к антисимметричной моде, наименее взаимодействующие с поступательными

степенями свободы, соответственно, в антисимметричной моде CO_2 можно сосредоточить значительную часть энергии, вкладываемой в разряд [2,69].

Уже из этого примера видно, что энергетическая эффективность плазмохимического процесса зависит от того, какие из возможных каналов реализуются в том или ином случае, т.е. от механизма процесса. Для решения проблем управления селективными плазмохимическими процессами и их оптимизации мы применили разрядную систему на основе несамостоятельного разряда с управляемыми параметрами электронной компоненты плазмы [3, 5]. Для диагностики и контроля протекания физико-химических процессов в разрядной среде применялся метод диодной лазерной спектроскопии. Измерения проводились в следующих диапазонах изменения волновых чисел: $2259.4 - 2260.5 \text{ см}^{-1}$, $2264.3 - 2265.3 \text{ см}^{-1}$, и $2282 - 2283.5 \text{ см}^{-1}$.

Помимо оптических методик для исследования конечных продуктов плазмохимических реакций применялся масспектрометрический метод. Использовался квадрупольный масспектрометр "Balzers QMS200" с программным обеспечением "Balzers Quadstar 422". Измерялись плотности молекул CO_2 , CO и O_2 . Перед проведением количественных измерений проводилась калибровка масспектрометра на специально приготовленной газовой смеси $\text{CO}_2\text{-CO-O}_2$ (1:1:1). Высота пика на масс-спектре I_M пропорциональна плотности исследуемой молекулярной компоненты, таким образом, степень диссоциации CO_2 определяется по измерению высоты пиков с $M=44$ до I_{44}^0 и после I_{44} включения разряда

$$\alpha = \frac{I_{44}^0 - I_{44}}{I_{44}^0} . \quad (3.18)$$

В разрядной системе химические реакции (3.16) происходят при постоянном давлении, соответственно газовый поток на выходе из системы превышает поток на входе. Легко показать, что степень конверсии CO_2 z ($z=(P_{in}-P_{out})/P_{in}$, где P_{in} и P_{out} – потоки молекул CO_2 на входе и на выходе разрядной системы, соответственно; $P=NVL$, где N - плотность исследуемых

молекул, V -расход газа в $[\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}]$, и $L=2.687 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ - число Лошмита) может быть определена с помощью соотношения

$$z = \frac{2\alpha}{3-\alpha}, \quad (3.19)$$

где α - дается формулой (3.18).

Прежде всего, с помощью масспектрометра был проанализирован состав продуктов на выходе из разрядных систем, как для самостоятельного, так и для несамостоятельного тлеющих разрядов. Во всем диапазоне исследуемых условий регистрировались лишь молекулы CO_2 , CO и O_2 , и всегда плотность молекул CO в два раза превышала плотность молекул O_2 . Это означает, что в исследуемых разрядных системах действительно реализуется процесс (3.16).

На рис.3.16 представлены зависимости газовой температуры T_g и колебательной температуры T_3 антисимметричной колебательной моды CO_2 от тока разряда при давлении CO_2 , $p = 11.6 \text{ Тор}$ и расходе газа при нормальных условиях $V=1.5 \text{ см}^3/\text{с}$ для самостоятельного тлеющего разряда. В скобках на оси абсцисс даны значения приведенной напряженности электрического поля E/N в Td ($1\text{Td} = 10^{17} \text{ В} \cdot \text{см}^2$). Как и ожидалось, значения приведенной напряженности E/N с ростом разрядного тока изменяется незначительно. Так с изменением тока в 4,3 раза параметр E/N меняется лишь на 20% и существенно превышает оптимальное значение для возбуждения антисимметричной колебательной моды CO_2 ($\sim 22\text{Td}$ [2]). Принимая во внимание, что именно колебательное возбуждение молекул наиболее эффективно в преодолении энергетических порогов реакций [2], для решения значительной части плазмохимических задач параметр E/N должен соответствовать оптимуму для возбуждения молекулярных колебаний. Из представленного рисунка видно, что с ростом тока температуры T_g и T_3 также увеличиваются. В частности, T_g растет от 415 К при $I=4.6 \text{ мА}$ до 630 К при $I=20 \text{ мА}$, и T_3 от 610 К до 1150 К, соответственно. При токе выше, чем 20 мА наблюдается контракция разряда.

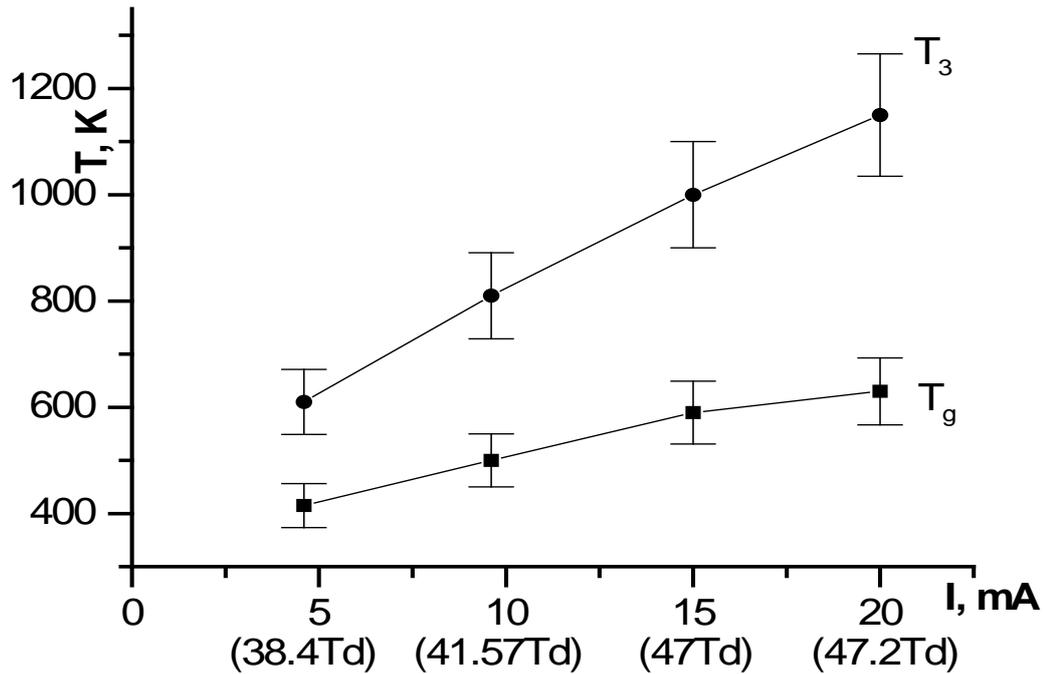


Рис.3.16. Зависимости газовой температуры T_g и колебательной температуры T_3 антисимметричной колебательной моды CO_2 от тока разряда. Самостоятельный тлеющий разряд, давление CO_2 $p=11.6$ Тор, расход газа при нормальных условиях $V=1.5$ см³/с.

На рис.3.17 представлена зависимость энергозатрат C на один акт диссоциации молекулы CO_2 от тока самостоятельного разряда при тех же самых экспериментальных условиях.

$$C = \frac{W}{Z \cdot L \cdot V} \cdot \quad (3.20)$$

Здесь W -мощность постоянного тока, V -расход газа в см³/с при нормальных условиях, Z -степень конверсии CO_2 . Соответствующие величины параметра E/N указаны на оси абсцисс в скобках. Наблюдается незначительное уменьшение величины C от 125 эВ/дисс при $I=4.6$ мА ($E/N=38.4$ Td) до 105 эВ/дисс при $I=20$ мА ($E/N=47.2$ Td).

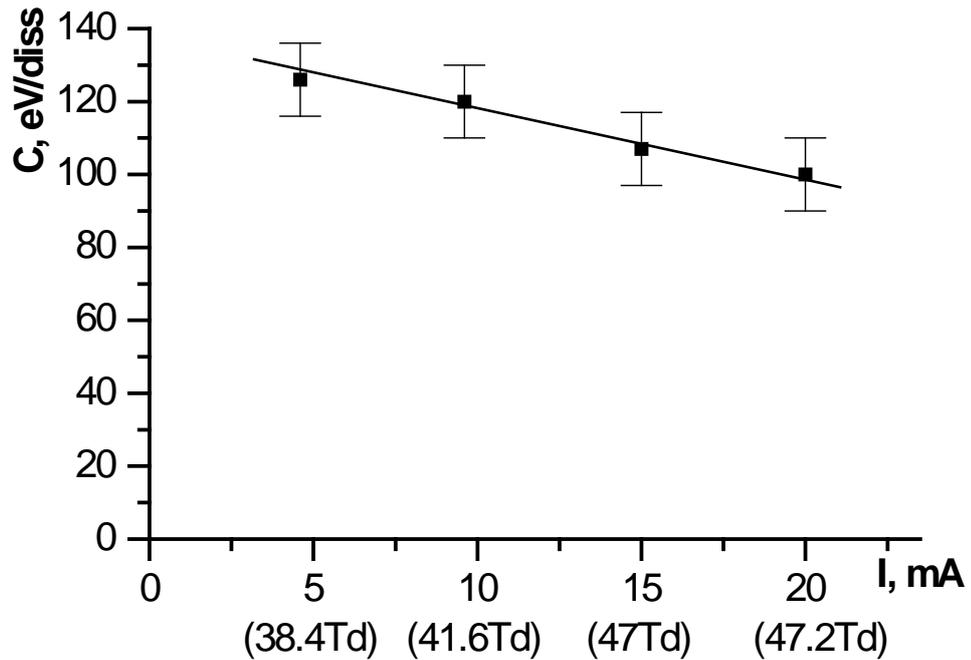


Рис. 3.17. Зависимость энергозатрат на один акт диссоциации CO_2 от разрядного тока. Самостоятельный тлеющий разряд, давление CO_2 $P=11.6$ Тор, расход газа при нормальных условиях $V=1.5$ cm^3/c .

Как следует из рис.3.16 плазма самостоятельного разряда-неравновесная (при $I=20$ мА T_3 в 1.8 раза выше T_g). Тем не менее, рост колебательной температуры практически не влияет на механизм диссоциации молекул из-за достаточно низкой абсолютной величины T_3 ($T_3 \leq 1150$ К) и высокого значения параметра E/N ($E/N \geq 38\text{Td}$). Полученный результат подтверждает основной механизм диссоциации CO_2 как возбуждение молекулы из основного до отталкивательного состояния прямым электронным ударом с высокими энергозатратами $C \sim 100$ эВ/дис (см. рис.3.17).

Рассмотрим теперь процесс диссоциации в несамостоятельном разряде постоянного тока, поддерживаемом в устойчивой форме короткими высоковольтными импульсами предыонизации ($f \leq 30$ кГц). Отметим, что стационарные распределения молекул по колебательным и вращательным состояниям в плазме существуют и при отсутствии постоянного напряжения. Характерное время изменения газовой температуры определяется временем

диффузии молекул к стенкам разрядной трубки. В исследуемых условиях время диффузии ($p(\text{CO}_2) = 11.6 \text{ Тор}$, $T_g = 700 \text{ К}$) $t_D \sim 4,6 \times 10^{-3} \text{ с}$ [48]. Из-за высокой скорости вращательной релаксации, совпадающей по порядку величины с поступательной, характерное время изменения вращательной температуры должно быть тем же самым. Типичное время релаксации антисимметричной колебательной моды CO_2 в исследуемых условиях - $t_{VT} \sim 2 \cdot 10^{-4} \text{ с}$ (константа скорости релаксации при $T_g = 700 \text{ К}$, $k_3 \sim 400 \text{ с}^{-1} \text{ Тор}^{-1}$ [23,68]). Эти времена $t_D \sim 4,6 \times 10^{-3} \text{ с}$ и $t_{VT} \sim 2 \cdot 10^{-4} \text{ с}$ более чем на порядок величины превосходят время между высоковольтными импульсами $t \sim 3 \cdot 10^{-5} \text{ с}$.

Результаты измерений газовой и колебательной температуры T_3 для несамостоятельного разряда при давлении CO_2 $p = 11.6 \text{ Тор}$, мощности внешней предыонизации $W_{\text{ion}} = 8 \text{ Вт}$ и расходе газа $V = 1.5 \text{ см}^3/\text{с}$ при нормальных условиях представлены на рис.3.18 в виде зависимостей температур от постоянного тока разряда. В скобках у оси абсцисс как и ранее приведены значения параметра E/N .

Прежде всего, из рисунка видно, что при тех же токах для несамостоятельного разряда значения параметра E/N заметно меньше, чем для самостоятельного. Кроме того, зависимость E/N от тока разряда выражена существенно сильнее. Так, при изменении тока от 10 до 50 мА, параметр E/N увеличился в два раза (от 12 до 24 Td). Из рисунка также видно, что зависимость T_3 от тока характеризуется наличием максимума. При изменении разрядного тока от 5 мА до 38 мА наблюдается рост колебательной температуры. Это связано как с ростом разрядного энерговыклада, так и с изменением параметра E/N , который попадает в диапазон значений, оптимальных для возбуждения антисимметричной моды колебания CO_2 . В частности, максимальная величина $T_3 = 2200 \text{ К}$ соответствует параметру $E/N = 20 \text{ Td}$, что практически совпадает с оптимальным значением для возбуждения антисимметричных колебаний молекулы CO_2 ($(E/N)_{\text{opt}} = 22 \text{ Td}$). Отметим также, что во всем диапазоне

изменений разрядного тока вплоть до 50мА разряд был однороден, контракции не наблюдалось

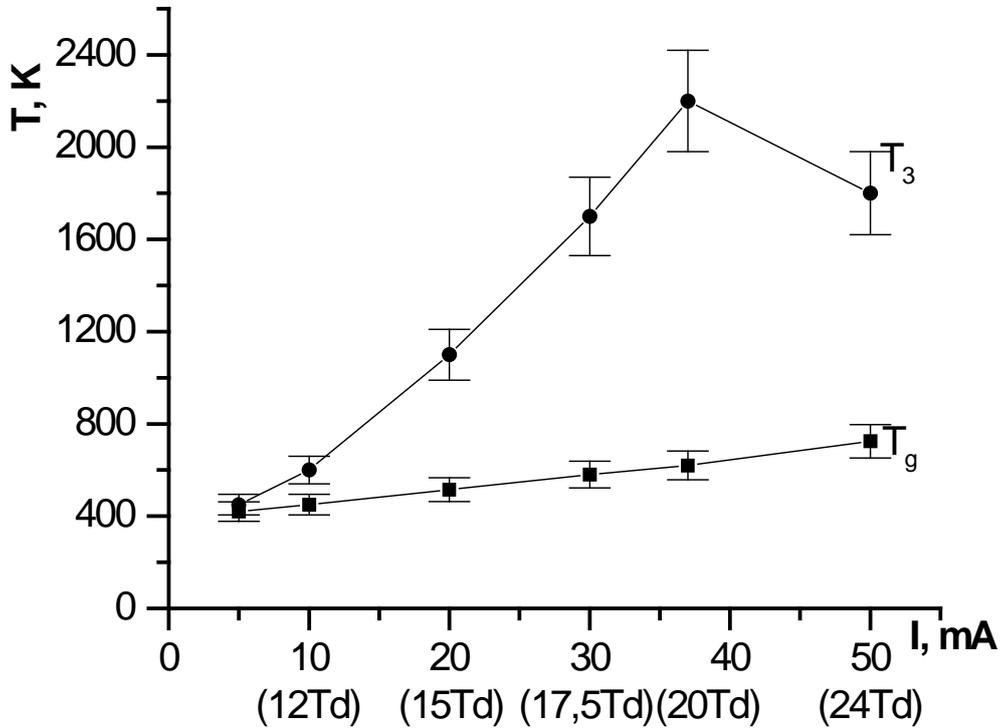


Рис.3.18. Зависимости газовой T_g и колебательной температуры антисимметричной моды T_3 от разрядного тока. Несамостоятельный разряд при давлении CO_2 $p=11.6\text{Тор}$, мощность внешней предыонизации $W_{\text{ion}}=8$ Вт и расход газа $V=1.5$ см³/с при нормальных условиях

Необходимо отметить, что измерения методом диодной лазерной спектроскопии дают информацию о параметрах, усредненных по оси разрядной трубки. Для сравнения с масспектрометрическими измерениями плотностей молекул нам необходимы результаты, отнесенные к выходу разрядной системы. Для этой цели введем новые переменные $\gamma_L=1-\alpha_L$, где α_L - степень диссоциации CO_2 на выходе разрядной трубки длины L и

$$\langle \gamma \rangle_L = \frac{1}{L} \int_0^L \gamma_x dx$$

- величина, усредненная по длине разрядной трубки. Ранее

нами было показано, что в проточных системах для молекул CO_2

$\gamma_x = \exp\{-Ax\}$, где A - постоянная величина [105]. Легко показать, что в этом случае параметр γ_L может быть найден из уравнения

$$\langle \gamma \rangle_L = \frac{\gamma_L - 1}{\ln \gamma_L} \quad (3.21)$$

где величина $\langle \gamma \rangle_L = \frac{\langle N \rangle_L}{N_0} \cdot \frac{T_R}{T_0}$ определяется из эксперимента. Здесь $\langle N_L \rangle$ - плотность молекул CO_2 , усредненная по длине разрядной трубки, N_0 - плотность молекул CO_2 на входе в разрядную систему, T_R - температура газа в разряде, T_0 - температура газа на входе в разрядную систему (фактор T_R/T_0 учитывает тепловое вытеснение части молекул из разрядной зоны).

Мы сравнили результаты измерений степени конверсии CO_2 z методами диодной лазерной спектроскопии и масспектрометрии. В таблице 3.4 приведены соответствующие величины z для несамостоятельного разряда при давлении CO_2 $p=11.6$ Тор, мощности внешней предыонизации $W_{\text{ion}}=8$ Вт и расходе газа $V=1.5$ см³/с при нормальных условиях.

Таблица 3.4 Степень конверсии CO_2 для несамостоятельного разряда при давлении CO_2 $p=11.6$ Тор, мощности внешней предыонизации $W_{\text{ion}}=8$ Вт и расходе газа $V=1.5$ см³/с при нормальных условиях.

I, mA	10	20	30	38	50
$Z_{\text{DLS}}, \%$	-	2...6	23±5	50±10	40±10
$Z_{\text{M}}, \%$	1±0.5	3±1	20±3	50±5	40±5

Из представленных результатов видно хорошее соответствие величин z , полученных разными методами. Более высокие погрешности при определении степени конверсии методом ДЛС обусловлены погрешностями измерений газовой и колебательной температур.

На рис.3.19 представлена зависимость энергозатрат C на один акт диссоциации молекулы CO_2 (“цена диссоциации”) от тока для

несамостоятельного разряда при давлении CO_2 $p=11.6$ Тор, мощности внешней предыонизации $W_{\text{ion}}=8$ Вт и расходе газа $V=1.5$ см³/с при нормальных условиях. В отличие от самостоятельного разряда в данном случае величина C сильно зависит от разрядного тока. Она уменьшается от 120эВ/дис (что близко к соответствующей величине для самостоятельного разряда) при $I=10$ мА, достигая минимума в 10 эВ/дис при $I=38$ мА

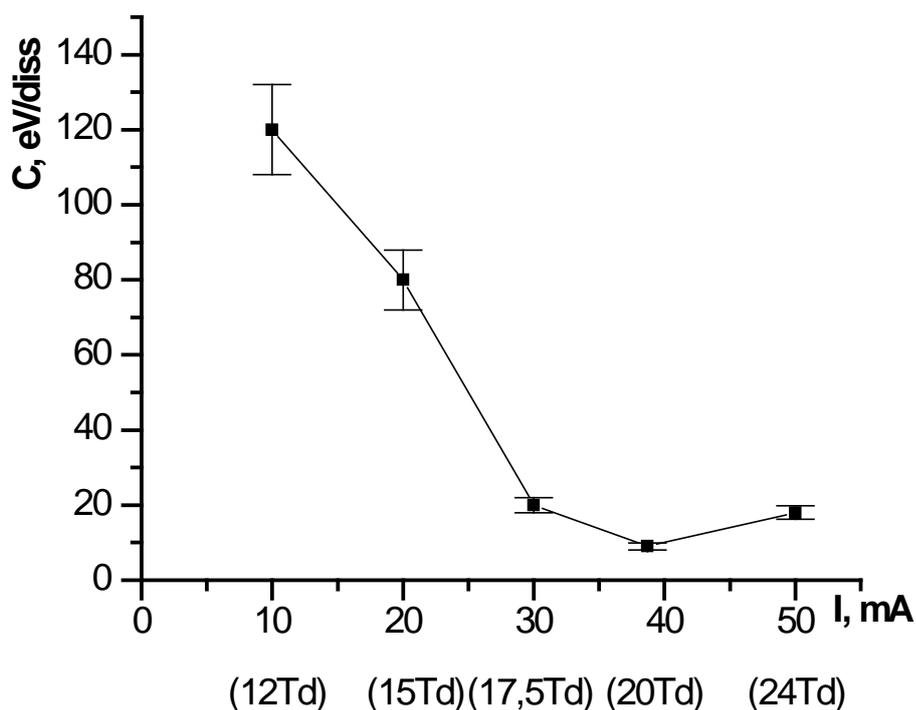


Рис. 3.19. Зависимость энергозатрат на один акт диссоциации CO_2 от разрядного тока (и параметра E/N). Несамостоятельный разряд при давлении CO_2 $p=11.6$ Тор, мощность внешней предыонизации $W_{\text{ion}}=8$ Вт и расход газа $V=1.5$ см³/с при нормальных условиях

Во всем диапазоне изменения тока (вплоть до 50 мА) разряд был однороден и стабилен. Предельная величина тока(50 мА)была ограничена возможностями источника постоянного тока.

Сравнение рисунков 3.18 и 3.19 демонстрирует четкую корреляцию между увеличением колебательной температуры T_3 и уменьшением энергозатрат на диссоциацию CO_2 . Так достигнутый минимум в 10 эВ/дис

соответствует максимуму колебательной температуры $T_3 = 2200$ К и величине $E/N=20$ Тд близкой к оптимальной для возбуждения антисимметричных колебаний молекулы CO_2 . Для большей наглядности на рис.3.20 представлены зависимости энергозатрат на один акт диссоциации от мощности постоянного тока, как для самостоятельного, так и для несамостоятельного разрядов. Снизу рисунка изображены дополнительные оси абсцисс, где указаны удельный энерговклад и значение параметра E/N для несамостоятельного разряда.

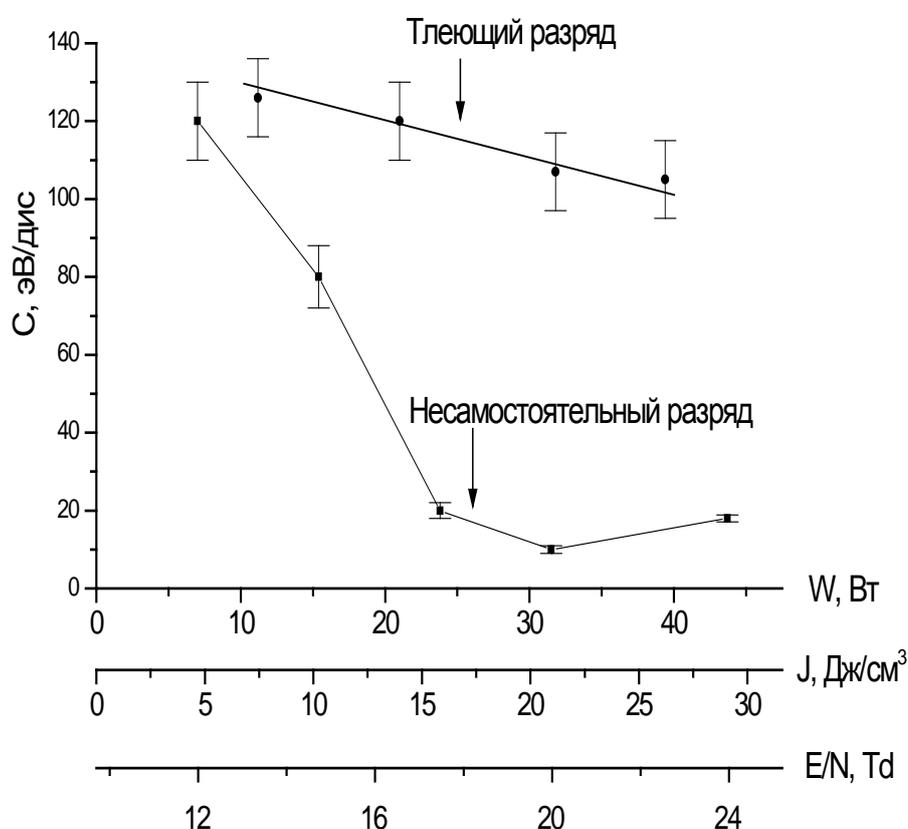


Рис.3.20. Зависимости энергозатрат на один акт диссоциации CO_2 от мощности постоянного тока W и удельного энерговклада J . Давление CO_2 $P=11.6$ Тор, мощность внешней предыонизации $W_{ion}=8$ Вт, расход газа $V=1.5$ см³/с при нормальных условиях.

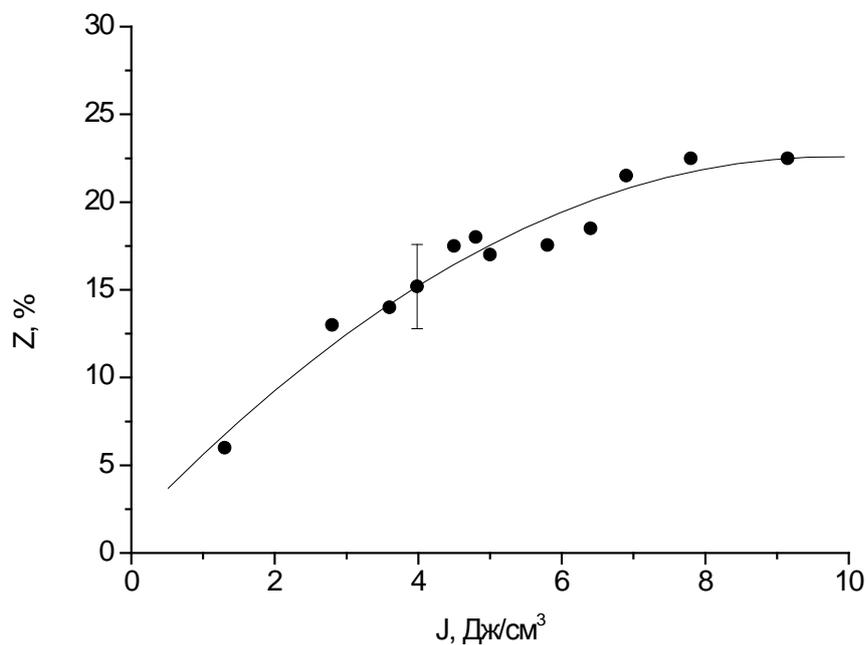
Из рисунка видно, что энергозатраты на диссоциацию молекул CO_2 в несамостоятельном разряде заметно меньше практически во всех исследованных условиях. Достигнутый минимум в 10эВ/дис более чем на порядок величины меньше соответствующих значений для самостоятельного

тлеющего разряда. Все эти факты указывают на то, что в несамостоятельном разряде при $E/N \approx 20 \text{ Td}$ процесс диссоциации CO_2 осуществлялся в основном за счет возбуждения антисимметричной моды колебаний основного электронного состояния молекулы, что существенно эффективнее чем диссоциация прямым электронным ударом.

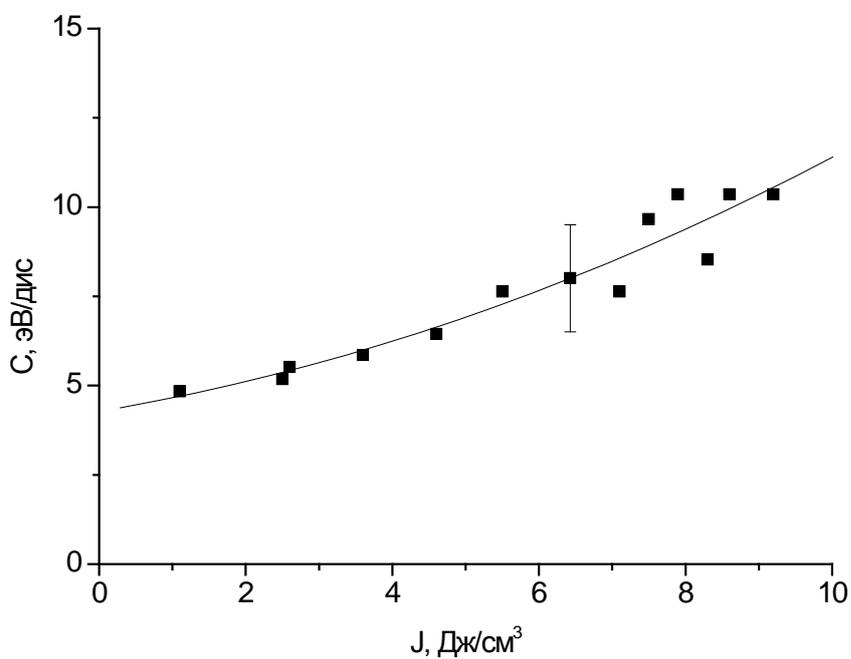
Мы сопоставили также результаты исследования диссоциации CO_2 в несамостоятельном разряде и стационарном СВЧ-разряде среднего давления. При работе с СВЧ-разрядом разложение углекислого газа проводилось в плазмохимическом реакторе (см. раздел 1.1.3.4). Степень конверсии CO_2 в CO определялась методом абсорбционной спектроскопии на диодном лазерном спектрометре по поглощению в специальной кювете на отдельных вращательных линиях колебательного перехода $0 - 1$ молекул $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ (см. раздел 1.1.3.4).

На рис.3.21 представлены зависимости степени конверсии z а) и энергозатрат C б) на один акт диссоциации CO_2 от удельного энерговклада, полученные изменением мощности магнетрона при постоянном расходе газа $V=200 \text{ см}^3/\text{с}$. Давление CO_2 $p = 100 \text{ Тор}$. Из рис.3.21 видно, что с наименьшими удельными энергозатратами процесс диссоциации происходит при минимальном удельном энерговкладе в разряд ($C \approx 4\text{-}5 \text{ эВ/дис}$ при $J \approx 1,4 \text{ Дж/см}^3$), однако степень конверсии при таких условиях весьма мала $z \approx 5\text{-}7\%$. Для получения степени конверсии на уровне $z \approx 20\text{-}25\%$ необходимо увеличить энерговклад до $J \approx 8 \text{ Дж/см}^3$. С ростом степени конверсии возрастает роль обратных процессов, что приводит к увеличению энергозатрат на получения одной молекулы продукта $C \approx 10 \text{ эВ/дис}$. Т.е. ситуация почти тождественна несамостоятельному разряду при $J \approx 20 \text{ Дж/см}^3$. Это является еще одним доказательством, что в рассматриваемых условиях доминирующий канал диссоциации молекул CO_2 связан с возбуждением антисимметричной моды колебаний. Предполагается, что в исследуемых условиях 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.



а)



б)

Рис.3.21. Зависимости степени конверсии z (а) и энергозатрат C (б) на один акт диссоциации CO_2 от удельного энерговклада. Давление CO_2 $p=100$ Тор, расход газа $V=200$ см³/с.

Завершая обсуждение, отметим, что разрядная система на основе несамостоятельного разряда позволила обойти ключевые ограничения, связанные с применением самостоятельных разрядов. Прежде всего, 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 проводимость плазмы, т.е. плотность электронов n_e). Это позволило локализовать значительную часть разрядного энерговклада на определенных степенях свободы молекул (в рассмотренном случае на антисимметричной колебательной моде CO_2) с последующей реализацией селективных плазмохимических процессов. Компенсация потерь заряженных частиц в несамостоятельном разряде происходит за счет внешнего источника, мало подверженного влиянию плазменных процессов, что заметно расширяет область устойчивости плазмы. Это обстоятельство существенно облегчит решение задач масштабирования при создании мощных разрядных систем с оптимальными свойствами для решения плазмохимических задач.

3.3. Резюме

Значение вращательной температуры может быть определено по измерению интенсивностей в тонкой (вращательной) структуре абсорбционных электронно-колебательных и колебательных молекулярных спектров, а также в спектрах комбинационного рассеяния. Электронно-колебательные спектры стабильных молекул, связанные с переходами в основное электронное состояние, приходится на область вакуумного ультрафиолета. Значительно удобнее для этих целей использовать спектры радикалов, обычно присутствующих в практически интересных объектах. В настоящей работе методом линейчатого поглощения были изучены распределения радикалов $\text{OH}(X^2\Pi)$ и $\text{CN}(X^2\Sigma)$ в основном электронном состоянии по вращательным уровням. На основе анализа абсорбционных колебательных спектров и спектров комбинационного были изучены вращательные распределения стабильных молекул $\text{CO}(X^1\Sigma)$ и CO_2 , $\text{H}_2(X^1\Sigma)$. Во всех исследованных случаях, когда в системе вращательных уровней, занимающих энергетический интервал $\Delta E > kT_g$, выполнялось условие $2B_v K \ll kT_g$, распределения молекул оказывались бальцовскими 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 $2B_v K$ была сопоставима со средней энергией поступательного движения $\sim kT_g$ (молекула H_2 , $T_g \sim 100\text{K}$). Установлено, что характер отклонений стационарных распределений в плазме состоит в увеличении населенности по сравнению с равновесными значениями с ростом номера вращательного уровня K .

Исследовано влияние свойств симметрии молекул на процессы энергообмена и на их распределение по вращательным уровням основного электронного состояния. Рассмотрена конверсия орто- и пара-модификаций молекул водорода в неравновесной плазме. 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 обменной реакции приводит к тому, что скорость конверсии существенно выше на оси разрядной трубки, т.к. к периферии константа скорости реакции резко падает. В результате диффузионного перемешивания во всем сечении разрядной трубки формируется соотношение орто-/пара- модификаций H_2 , соответствующее температуре в центре разрядной трубки. Величина η оказывается чувствительной к изменению температуры при $T_g \leq 200$ К. Это обстоятельство может быть использовано при измерениях газовых температур в криогенных разрядах в отсутствие равновесия между вращательными и поступательными 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 (3.4) для колебательных температур T_1 для осцилляторов с разными колебательными квантами (данное соотношение справедливо при условии, что характерные времена VV (внутримодовой) и VV' (межмодовой) обменов существенно меньше времени VT -релаксации).

На основе развитой методики исследования абсорбционных колебательно-вращательных 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 вытягивает 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 кинетическую модель активной среды CO_2 -ВЛ (фактор значимости $P > 0,85$).

На примере процесса разложения двуокиси углерода рассмотрена проблема управления селективными плазмохимическими реакциями. Для ее решения впервые была применена разрядная система на основе несамостоятельного разряда с управляемыми параметрами электронной компоненты плазмы. Исследована роль колебательного возбуждения при плазмохимическом разложении CO_2 в неравновесных условиях. Показано, что разрядная система на основе несамостоятельного разряда позволила обойти ключевые ограничения, связанные с применением самостоятельных разрядов. Прежде всего, 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 проводимость плазмы, т.е. плотность электронов n_e). Это позволило локализовать значительную часть разрядного энергозатрата 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 в основном происходит за счет внешнего источника, не подверженного влиянию плазменных процессов, что заметно расширяет область устойчивости плазмы. Это обстоятельство существенно облегчит решение задач масштабирования при создании мощных разрядных систем с оптимальными свойствами для решения плазмохимических задач.

Глава 4. Допплеровские контуры спектральных линий в электронных спектрах атомов и молекул

В данном разделе описаны результаты исследований доплеровского уширения спектральных линий в электронных спектрах атомов и молекул, возбуждаемых в неравновесной молекулярной газоразрядной плазме пониженного давления ($\sim 10^{-1} - 10$ Тор) ([106-109]). Широко распространена точка зрения, что при плотностях электронов $n_e \leq 10^{14} \text{ см}^{-3}$, когда штарковское уширение мало, контур линии нормальный доплеровский, соответствующий максвелловскому распределению излучателей по скоростям с температурой нейтральной компоненты плазмы. Это предположение лежит в основе распространенного метода определения температуры газа по доплеровской ширине спектральных линий. Однако, в случаях, когда радиационное время жизни τ_p меньше характерных времен между столкновениями частиц τ_{cm} (что часто реализуется в ионизованных газах пониженного давления) данное положение является обоснованным лишь тогда, когда в элементарном акте возбуждения скорости частиц не меняются. Если же процесс возбуждения происходит с выделением избытка энергии ΔE :



то из законов сохранения энергии и импульса следует, что образовавшиеся продукты реакции должны приобрести дополнительную кинетическую энергию. Если излучающее состояние имеет малое время жизни и столкновительные процессы малоэффективны, то следует ожидать аномального уширения спектральных линий. Природа этих аномалий лежит в неравновесных распределениях излучающих частиц по скоростям,

вызванных процессом возбуждения (4.1). Характер этих распределений до появления наших работ [106-109] почти не исследовался.

Цель проводимых исследований – нахождение вида распределений короткоживущих электронно-возбужденных частиц по скоростям, изучение элементарных процессов возбуждения и поступательной релаксации. Исследования проводились по линиям атомных (на примере кислорода и гелия) и молекулярных электронных спектров (на примерах 2^+ системы азота и ряда систем водорода).

4.1. *Нахождение распределения атомов и молекул по скоростям по доплеровскому уширению спектральных линий*

4.1.1. Контур линии и распределение излучателей по скоростям

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

$$\varphi(\nu) = \frac{c}{\nu_o} \Psi\left(c \cdot \frac{\nu - \nu_o}{\nu_o}\right). \quad (4.2)$$

Связь между $\varphi(\nu)$ и обычно используемой в кинетической теории газов функцией распределения частиц по модулю скорости $P(v)$ дается в общем случае интегральным соотношением [107,108]

$$\int_{|v_z|}^{\infty} K(\nu, v) P(v) dv = \varphi(\nu) \quad (4.3)$$

Вид ядра $K(\nu, v)$ связан с анизотропией скоростей в среде и в каждом случае должен конкретизироваться. Анизотропия в (4.3) учитывается тем, что ядро

зависит от частоты ν , которая, в свою очередь, зависит от направления наблюдения по отношению к направлению, выделенному в объекте.

Нас будет интересовать характерный для широкого класса объектов изотропный случай, для которого (4.3) принимает вид [107,108]

$$\text{const} \int_{|\nu_z|}^{\infty} \frac{P(\nu)}{\nu} d\nu = \varphi(\nu). \quad (4.4)$$

Не представляет большого труда рассчитать (во многих случаях аналитически) контур линии для произвольного вида $P(\nu)$ (прямая задача).

В подавляющем большинстве случаев под доплеровским имеют в виду контур линии, соответствующий максвелловскому тепловому движению частиц

$$P_m(\nu) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \nu^2 \exp\left\{-\frac{m\nu^2}{2kT}\right\}, \quad (4.5)$$

где m - масса излучателя, T - температура газа, k - постоянная Больцмана.

После подстановки (4.5) в (4.4) и интегрирования получим обычную формулу

$$\varphi_D(\nu) = \frac{c}{\nu_o} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left\{-\frac{mc^2}{2kT} \frac{(\nu - \nu_o)^2}{\nu_o^2}\right\}. \quad (4.6)$$

Ширина контура (4.6) на полувысоте при заданных ν_o и m определяется

температурой $\Delta\nu_D = \frac{2\nu_o}{c} \sqrt{\frac{2\ln 2 kT}{m}}$. Эта связь обычно и используется для

определения температуры газа. Гораздо реже, однако, исследуется применимость этой формулы как с точки зрения максвелловского характера $P(\nu)$, так и при выполнении первой предпосылки в отношении равенства температур излучателей и основной массы невозбужденного нейтрального газа. В дальнейшем, если хотя бы одна из этих предпосылок не выполняется, доплеровское уширение будем называть аномальным.

Интересен также и другой частный случай - моноэнергетическое движение, когда $P(\nu)$ - δ -функция. Такой случай должен реализовываться в условиях низкого давления, когда возбуждение происходит в процессе (4.1),

а избыток энергии $\Delta E \gg kT_g$. При этом контур линий будет иметь форму прямоугольника

$$\varphi(\nu) = \left\{ \begin{array}{l} const, |\nu - \nu_o| \leq \Delta \tilde{\nu}_D \\ 0, |\nu - \nu_o| > \Delta \nu_D \end{array} \right\}, \Delta \tilde{\nu}_D = \frac{\nu}{c} \nu_o \quad . \quad (4.7)$$

При практических исследованиях чаще возникает обратная задача: из экспериментальных сведений о контуре линии $\varphi(\nu)$ нужно определить вид распределения излучателей по скоростям $P(\nu)$. Это некорректно (по Адамару) поставленная задача, когда решения (4.4) неустойчивы по отношению к погрешностям в исходных данных. Проблема решения задач такого типа преодолевается в настоящее время, начиная с работы [110] методами регуляризации.

Укажем еще на одно важное обстоятельство. Применимость исходной формулы (4.2) ограничена не только условиями малости естественного, ударного и штарковского уширения. В ней неявно предполагается, что частота излучения много больше частоты столкновений, т.е. в процессе излучения частица не меняет скорости. Для применимости (4.2) необходимо, чтобы удовлетворялось условие $2\pi\ell \gg \lambda$, где ℓ - длина свободного пробега, λ - длина волны. Для видимой области спектра $\lambda \sim 10^{-4} \div 10^{-5}$ см, и это условие справедливо вплоть до давлений порядка атмосферного. В инфракрасной области оно нарушается даже при низких давлениях. Корректное рассмотрение влияния столкновений [111] показывает, что оно приводит к сужению контура (эффект Дике), который становится дисперсионным (подробнее см. [7]).

Отметим, что в уравнениях (4.2)-(4.4) $\varphi(\nu)$ - истинный контур линии. В эксперименте регистрируемое распределение $f(\nu)$ является сверткой $\varphi(\nu)$ с аппаратной функцией $a(\nu)$ измерительной установки. Проблема нахождения $\varphi(\nu)$ сводится к деконволюции свертки с разностным ядром

$$f(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} a(\nu - \nu') \varphi(\nu') d\nu' = f_o(\nu) + \varepsilon(\nu) \quad (4.8)$$

($\varepsilon(v)$ – шум с нулевым средним) и является математически некорректной задачей по отношению к погрешностям в измерениях $f(v)$ и $a(v)$. Ее решение вновь требует привлечения методов регуляризации. Упрощение, на которое часто идут на практике, может быть достигнуто (необходимость применения методов регуляризации при этом не снимается), если имеется априорная информация о функциональном виде $f(v)$. Таким образом, для нахождения вида распределений короткоживущих электронно-возбужденных частиц по скоростям необходимо последовательно решить две некорректно поставленные задачи.

4.1.2. Влияние столкновений на неравновесные распределения частиц по поступательным степеням свободы

Среди процессов возбуждения атомов или молекул могут протекать такие, когда электронно-возбужденные частицы рождаются с неравновесным распределением по скоростям. В силу конечности времени жизни возбужденного состояния до момента излучения, частицы могут претерпеть столкновения, частота которых зависит как от плотности газа, так и от скорости в момент рождения. Искажение начального распределения по скоростям, если судить о нем из экспериментов по регистрации излучения, очевидно, тем меньше, чем меньше величина $\frac{\tau_p}{\tau_{cm}}$, где τ_p - радиационное время жизни, τ_{cm} - время между газокинетическими столкновениями.

Учет влияния столкновений на неравновесные распределения частиц по скоростям можно осуществить с помощью кинетического уравнения Больцмана [112]. Нас будет интересовать изотропный случай в отсутствии внешних сил:

$$\frac{\partial \Phi_1}{\partial t} = S(\Phi_1, \Phi_2), \quad (4.9)$$

где $\Phi_1 = \Phi(\vec{v}_1, \vec{r}, t)$, $\Phi_2 = \Phi(\vec{v}_2, \vec{r}, t)$, одночастичные функции распределения в однокомпонентной системе, а через $S(\Phi_1, \Phi_2)$ обозначен интеграл столкновений [112].

В состоянии полного термодинамического равновесия решением уравнения Больцмана является максвелловское распределение

$$\Phi_m(\vec{v}) = \psi_m(v_x) \cdot \psi_m(v_y) \cdot \psi_m(v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}{2kT}\right\} \quad (4.10)$$

Анализ интеграла столкновений, а, следовательно, и уравнения Больцмана в целом возможен при знании потенциала взаимодействия частиц.

В случае, когда исследуется релаксация частиц, имеющих конечное время жизни (например, электронно-возбужденных атомов или молекул) уравнение Больцмана (4.9) должно быть дополнено:

$$\frac{\partial \Phi_1}{\partial t} = S(\Phi_1 \Phi_2) + kP^s - A^* \quad (4.11)$$

Здесь $kP^s = P^s(\vec{v})k$ – функция источника, описывающая рождение частиц с различными скоростями поступательного движения; A^* – функция, описывающая уничтожение частиц. Если исчезновение происходит, например, в химических реакциях, то $A^* = A^*(\Phi_1)$, если же исчезновение происходит, в результате радиационного распада и время жизни возбужденного состояния не зависит от скорости поступательного движения, то $A^* = A \cdot \Phi_1$. По своему смыслу $P^s(\vec{v})$ описывает неискаженное релаксационными процессами, начальное распределение частиц по скоростям.

Задача о нахождении $P^s(\vec{v})$ для частиц, рождающихся в результате бимолекулярной реакции



решалась в работе [113]. Получено общее выражение для функций рождения частиц с массами m_3 и m_4 в зависимости от произвольных функций

распределения $\Phi_1(\bar{v}_1)$ и $\Phi_2(\bar{v}_2)$ сталкивающихся частиц с массами m_1 и m_2 и сечения σ их взаимодействия.

В частности, при рассмотрении взаимодействия частиц m_1 и m_2 , с максвелловским распределением по скоростям, получено следующее выражение для функции распределения частиц m_3 [113]:

$$P_3^s = \frac{N_1 N_2 M^3}{(2\pi kT)^2} \frac{m_3}{m_4} \frac{1}{(m_1 m_2)^{1/2} v_3} \exp\left\{-\frac{m v_3^2}{2kT} + \frac{\Delta E}{kT}\right\} x \int \sigma_T (w_3^2 - w_o^2) \exp\left(-\frac{M^2 W_3^2}{2m_4 kT}\right) \left[\exp\left(\frac{M v_3 W_3}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{M v_3 W_3}{kT}\right)\right] dW_3 \quad (4.13)$$

где N_1 и N_2 – плотности частиц m_1 и m_2 ; T – температура частиц m_1 и m_2 ; v_3 и W_3 – скорости частиц m_3 в лабораторной системе координат и в системе центра масс, соответственно;

$$M = m_1 + m_2 = m_3 + m_4, \quad w_o^2 = \frac{m_4}{m_1} \frac{2\Delta E}{M}, \quad \sigma_T = \int_{\Omega} \sigma d\Omega \quad \text{-полное}$$

сечение реакции. Для интегрирования (4.13) и получения конкретного выражения для P_3^s необходимо конкретизировать вид сечения σ . В частности, модель твердых шаров: $\sigma = \sigma_1 = \text{const}$, и модель «постоянного времени

свободного пробега»: $\sigma = \sigma_2 = \frac{\text{const}}{|\bar{v}_1 - \bar{v}_2|}$, допускает аналитическое

интегрирование (4.13). В частности для модели твердых шаров имеем [113]:

$$P_3^s = \frac{16\sigma_1 N_1 N_2 m_3^2}{\pi(2kT m_1 m_2 m_4)^{1/2}} v_3 \exp\left(-\frac{m_3 v_3^2}{2kT} + \frac{\Delta E}{kT}\right) F(x_3, x_o),$$

$$x_3 = v_3 \left(\frac{m_4}{2kT}\right)^{1/2}, \quad x_o^2 = \frac{M}{m_3} \cdot \frac{\Delta E}{kT},$$

$$F = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left[\frac{1}{2} + x_3^2 - x_o^2\right] [\text{erf}(x_3 + x_o) + \text{erf}(x_3 - x_o)] + \frac{1}{2} (x_o + x_3) \exp\{-(x_3 - x_o)^2\} + \frac{1}{2} (x_3 - x_o) \exp\{-(x_3 + x_o)^2\}, \text{ для } \Delta E > 0$$

$$F' = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left[\frac{1}{2} + 2x_3^2 - 2x_o^2\right] \text{erf}(x_3) + x_3 \exp\{-x_3^2\}, \text{ для } \Delta E < 0. \quad (4.14)$$

Важный результат [113] состоит в том, что при $\Delta E \gg kT$ (реакции, идущие с большим выделением энергии) P_3^s практически не зависит от вида сечения взаимодействия σ_T .

4.2. *Техника исследований при измерении распределений по скоростям атомов и молекул по доплеровскому уширению спектральных линий*

4.2.1. Экспериментальная техника

Источником излучения служил тлеющий разряд постоянного тока в смеси атомарных и молекулярных газов. Экспериментальная установка описана в разделе 1.1. первой главы.

Для исследования контуров спектральных линий применялась система, состоящая из скрещенных интерферометра Фабри-Перо и монохроматора ДФС-8 (дисперсия $3 \text{ \AA}/\text{мм}$ в первом порядке дифракции). С помощью двух взаимно перпендикулярных щелей вырезалось центральное кольцо интерференционной картины. Сканируемый давлением интерферометр Фабри-Перо помещался в барокамеру, которая вначале откачивалась, а затем в нее через тонкий капилляр напускался воздух.

При работе в различных спектральных областях использовались пары одинаковых зеркал эталона с металлическим или диэлектрическим покрытием, которые изготавливались как химическим способом, так и вакуумным напылением. Для повышения чистоты измерения проводились при слабой прокачке газов ($\sim 1 \text{ см/сек}$) через разряд. Для устранения влияния радиальной неоднородности источника и уменьшения аппаратной функции интерферометра применялись ирисовые диафрагмы, выделяющие приосевую зону разряда.

4.2.2. Математическое обеспечение эксперимента

Уже подчеркивалось, что задача определения функции распределения по абсолютным значениям скоростей из измеряемого контура спектральной линии является математически некорректной. К этому классу задач относится и исключение аппаратной функции измерительной системы (формула (4.8)).

В настоящей работе задача деконволюции свертки, то есть исключение аппаратной функции $a(v)$ из регистрируемого контура линии $f(v)$ и нахождения таким образом истинного контура $\varphi(v)$ (4.8) решалась с использованием различных схем регуляризации:

- 1) Фурье вариантом метода Тихонова [114],
- 2) методом статистической регуляризации в его общей постановке [115],
- 3) итерационным методом Крянева [116].

Численные алгоритмы были разработаны в Институте теоретической и прикладной механики СО РАН Н.Г.Преображенским и А.И.Седелниковым, сами же расчеты реализовывались нами в ФИАН.

Опыт практических вычислений и решение модельных задач показали, что наиболее приемлемым для наших целей, как в отношении быстродействия алгоритма, так и в отношении качества восстановления оказывается метод 1), хотя и остальные подходы дают близкие результаты.

Для нахождения функции распределения излучающих частиц по абсолютным значениям скорости $P(v)$ согласно (4.4), очевидно, необходимо провести дифференцирование истинного контура $\varphi(v)$. Как уже отмечалось выше, эта задача также некорректна. Для ее решения широко используются методы сплайн-функций [117], когда к искомой функции приближается некоторый кусочно-кубический сглаживающий сплайн. В наших работах подобное приближение производилось с помощью методов регуляризации,

когда искомый сплайн $z(v)$ (полином третьей степени) находится как функция, минимизирующая функционал:

$$G[z(v)] = \beta \int_{-\infty}^{\infty} [z''(v)]^2 dv + \sum_{i=1}^N [z(v_i) - \varphi_{\alpha}(v_i)]^2 / \sigma_{\phi}^2, \quad (4.15)$$

где β – параметр сглаживания, σ_{ϕ}^2 – дисперсия решения уравнения (4.8). Параметр β определялся по методу навязки [114]. После построения кубического многочлена $z(v)$, производная $d\varphi_{\alpha}(v)/dv$ отождествлялась с производной $dz(v)/dv$, которая вычислялась дифференцированием найденного многочлена.

Прежде чем применить разработанные методы регуляризации к нахождению распределений по абсолютным значениям скоростей по измеренным контурам спектральных линий, необходимо найти связь между экспериментальными погрешностями измерений и точностью восстанавливаемых решений. С такой целью был разработан комплекс модельных задач согласно следующей схеме:

- задавалась модельная функция распределения частиц по скоростям $P(v)$;

- находилось распределение интенсивностей в соответствующем контуре линий: $\varphi(v) = \text{const} \int_{\mu}^{\infty} \frac{P(v)}{v} dv, \mu \equiv \frac{|v - v_o|}{v_o} c$;

- это распределение «сворачивалось» с известной аппаратной функцией $a(v)$, рассчитывалась функция $f_o(v) = \int_{-\infty}^{\infty} a(v - v')\varphi(v')dv'$;

- функция $f_o(v)$ суммировалась со случайной функцией $\varepsilon(v)$ (модельный шум), распределенной с дисперсией σ_f^2 по нормальному закону:

$$f_o(v) + \varepsilon(v) = f(v).$$

После этого решалась обратная задача:

- при известных $f(v)$ и $a(v)$ из (4.8) рассчитывалась функция $\varphi_{\alpha}(v)$;

проводилось дифференцирование $\varphi_\alpha(v)$ по v согласно (4.4), в результате получалась некая функция

$$P_\alpha(v) = \text{const} \cdot v \cdot \left. \frac{d\varphi_\alpha(v)}{dv} \right|_{v=v_0 \frac{1}{1-v/c}} \quad (4.16)$$

Погрешность восстановления решения рассчитывалась по отклонению вычисленного решения $P_\alpha(v)$ от заданного $P(v)$ ^{x)}

Рассмотрим теперь конкретные случаи доплеровского уширения спектральных линий атомов и молекул в плазме.

4.3. Доплеровское уширение спектральных линий атомов и молекул, возбуждаемых электронами.

Важный канал возбуждения электронных состояний атомов и молекул – прямой электронный удар. При столкновении электрона с атомом скорости частиц изменяются

$$\mathbf{v}' = \mathbf{v} - \frac{m_e}{M} (\mathbf{v}'_e - \mathbf{v}_e), \quad (4.17)$$

здесь \mathbf{v} и \mathbf{v}' – скорости атома до и после столкновения, \mathbf{v}_e и \mathbf{v}'_e – то же для электронов, M и m_e – массы атома и электрона. Для различных приложений наиболее интересны случаи $v'_e \ll v_e$ и $v'_e \approx v_e$, где v – модуль скорости. Первый случай реализуется в низкотемпературной плазме, где, как правило, средняя энергия электронов меньше порога возбуждения электронных состояний и в возбуждении основную роль играют электроны с энергией вблизи порога. Второй случай характерен для возбуждения пучком быстрых электронов со скоростями $v_e \gg v_e^a$ (v_e^a – скорость атомных электронов).

В первом случае \mathbf{v}'_e можно пренебречь и из (4.17) следует, что относительное изменение модуля скорости атома при столкновении с

^{x)} В действительности чаще сравнивались не $P_\alpha(v)$ и $P(v)$, а функции $P_\alpha(v)/v$ и $P(v)/v$, поскольку разность именно этих функций показывает качество восстановления на обоих этапах регуляризации.

электроном при энергии вблизи пороговой

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{m_e}{M} \frac{v_e}{v}. \quad (4.18)$$

Если $v = v^p = \sqrt{2kT/M}$ – наивероятнейшая скорость теплового движения, $v_e = v_e^t$ – скорость электронов, соответствующая порогу возбуждения, то

$$\Delta w = \frac{\Delta v}{v^p} = \frac{m_e v_e^t}{\sqrt{2kTM}}. \quad (4.19)$$

В таблице 4.1 даны значения этой величины в % для двух значений температур при возбуждении некоторых важных для диагностики плазмы состояний атомов и молекул. Из таблицы видно, что, несмотря на разницу масс, при возбуждении атома электроном может заметно изменяться скорость атома. Величина $\Delta w = \Delta v / \Delta v^p$ тем больше, чем меньше масса атома, чем выше порог возбуждения и ниже газовая температура.

Таблица 4.1 Изменения наивероятнейшей скорости при возбуждении ряда состояний атомов и молекул.

Атом, молекула, возбужденное состояние	Порог возбуждения, эВ	$v_e^t \cdot 10^{-8}$, см с ⁻¹	Δw , % при 100К	Δw , % при 300К
H(n=4)	12.75	2.12	90	52
H ₂ (d ³ Π)	13.87	2.21	66	38
D ₂ (d ³ Π)	13.88	2.21	47	27
He(3d ¹ D)	23.07	2.85	60	35
N ₂ (C ³ Π)	11.03	1.97	16	9
CO(B ¹ Σ)	10.77	1.88	15	9

Возбуждение быстрыми электронами ($v_e^t \approx v_e$) достаточно хорошо изучено. Задача допускает решение в борновском приближении [29]. Основную роль играют столкновения с рассеянием электронов на малые углы, максимальная величина передаваемого импульса $p_{max} \sim m_e v_e^a$.

Физически такой результат очевиден – передача импульса, существенно превышающая импульс атомных электронов сопровождалась бы ионизацией. По этой причине для оценки относительного изменения скорости атомов, возбуждаемых пучком быстрых электронов по-прежнему пригодна формула (4.19), т.к. $v_e^a \approx v_e^t$.

Для описания доплеровского контура линии, возбуждаемой электронным ударом, следует найти функцию распределения возбужденных частиц по оси наблюдения Oz. Пусть до взаимодействия с электроном это распределение- максвелловское

$$f_M(v_z) = \frac{1}{\sqrt{\pi} v^p} \exp\left\{-\left(\frac{v_z}{v^p}\right)^2\right\}. \quad (4.20)$$

После столкновения с электроном скорость возбуждаемого атома меняется. Если время жизни возбужденного атома меньше времени свободного пробега и частицы не испытывают соударений, то распределение излучающих атомов

$$f(v'_z) = \int_{-\infty}^{\infty} f_M(v_z) f_{exc}(v_z, v'_z) dv_z, \quad (4.21)$$

где функция $f_{exc}(v_z, v'_z)$ описывает распределение возбужденных атомов по компоненте скорости v'_z при условии, что до столкновения с электроном атомы имели скорость v_z . При изотропном распределении скоростей электронов функция $f_{exc}(v_z, v'_z)$ с помощью формулы (4.17) может быть связана с изменениями Δv модуля скорости

$$f_{ex}(v_z, v'_z) = \begin{cases} \frac{1}{2\Delta v}, & \text{если } |v'_z - v_z| \leq \Delta v, \\ 0, & \text{если } |v'_z - v_z| > \Delta v \end{cases}. \quad (4.22)$$

В итоге получим

$$f(v'_z) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}\Delta v v^p} \int_{v'_z - \Delta v}^{v'_z + \Delta v} \exp\left\{-\left(\frac{v_z}{v^p}\right)^2\right\} dv_z. \quad (4.23)$$

Из сравнения (4.20) и (4.23) видно, что распределения скоростей для возбужденных и невозбужденных атомов различаются, причем распределение (4.23), вообще говоря, не максвелловское.

Введем величину $\tilde{\omega} = \frac{\nu - \nu_0}{\Delta \nu_D^e}$, где, ν и ν_0 текущая и центральная частоты, а $\Delta \nu_D^e$, для удобства нормировки,- полуширина доплеровского контура по уровню $1/e$. Тогда из (4.19), (4.23) следует, что контур спектральной линии описывается формулой

$$\varphi(\tilde{\omega})d\tilde{\omega} = \frac{1}{4\Delta w} [erf(\tilde{\omega} + \Delta w) - erf(\tilde{\omega} - \Delta w)]d\tilde{\omega}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\tilde{\omega})d\tilde{\omega} = 1. \quad (4.24)$$

Если же при возбуждении проекция скорости на ось наблюдения не меняется, контур линии будет нормальным доплеровским (гауссовым). Это имеет место в упомянутом примере возбуждения сколлимированным электронным пучком при наблюдении нормально к оси пучка.

На рисунке 4.1 показаны контуры линий, нормированные на единичную площадь. Контур 1, описываемый (4.24), шире гауссова, его ширина увеличивается с ростом Δw . Для $\Delta w=0.3$ отличие от гауссовой ширины около 3%, для $\Delta w=0.6$ – 13%.

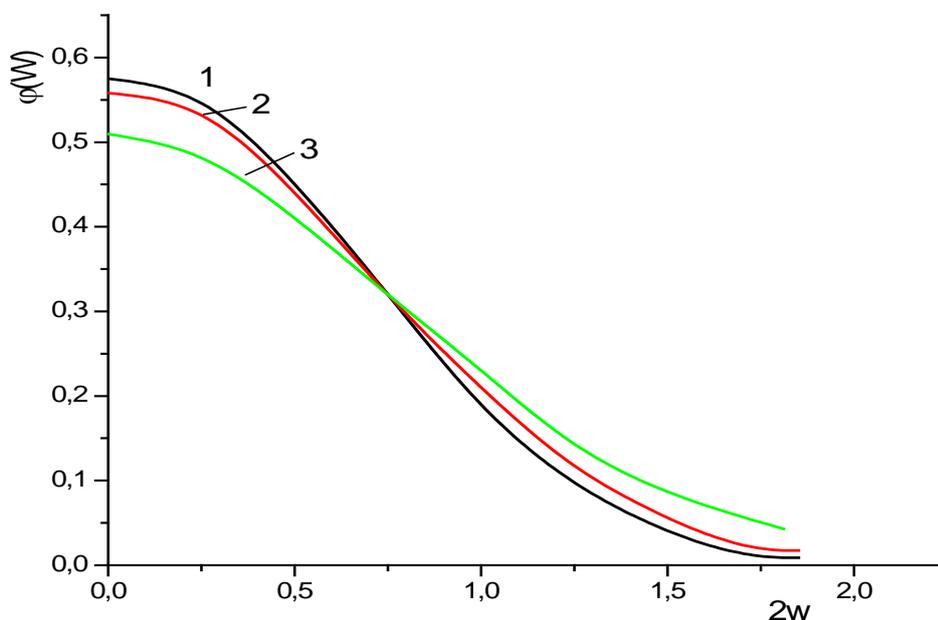


Рис.4.1. Контур спектральных линий. 1 – гауссов контур, 2 и 3 – контуры (4.24) при $\Delta w=0.3$ и $\Delta w=0.6$.

На рисунке 4.2 представлены зависимости систематической погрешности $\Delta T/T$ при определении температуры по ширинам линий некоторых атомов и молекул от истинной температуры газа

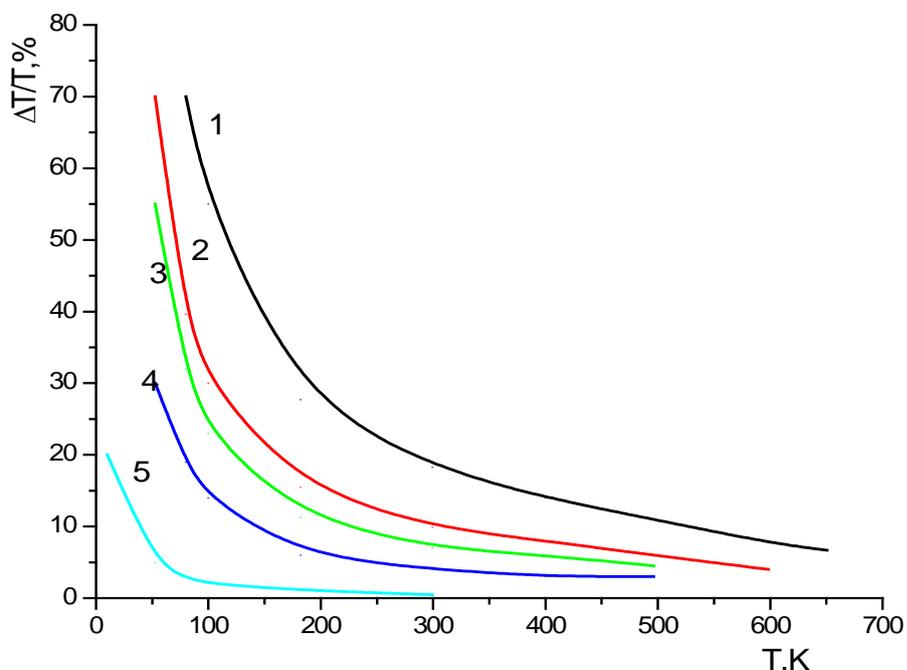


Рис.4.2. Зависимости систематических погрешностей определения температуры нейтрального газа по ширинам линий H(1), H₂(2), D₂(3), N₂ и CO(5) от температуры газа.

Если для измерений используются линии сравнительно тяжелых частиц (N₂, CO), то при реально встречающихся в условиях плазмы температурах погрешность мала. Для легких атомов и молекул ошибка возрастает. Погрешность превосходит 10% в случае атома водорода при $T < 550$ K, в случаях H₂ – при $T < 300$ K, He - $T < 250$ K, D₂ - $T < 150$ K. Результаты систематических измерений температур газа в разрядах с криогенным охлаждением соответствуют приведенным расчетам. Из данных рис.4.2 можно приближенно оценить абсолютную, не зависящую от температуры и легко учитываемую, систематическую погрешность измерений, связанную с этим эффектом: для H – $\Delta T = 55$ K, для H₂ – $\Delta T = 30$ K.

Резюмируя обсуждаемый материал с точки зрения определения температуры, можно сказать, что, за исключением отмеченных легких атомов и молекул при низких температурах охлаждения разряда, измерения доплеровских ширин линий, возбуждаемых электронным ударом, обеспечивают точность определения величин температур нейтрального газа плазмы, приемлемую для большинства практических задач.

4.4. Доплеровское уширение спектральных линий атомов и молекул, возбуждаемых при нерезонансных взаимодействиях тяжелых частиц

4.4.1. Распределение электронно-возбужденных атомов и молекул по скоростям

Нами были исследованы контуры спектральных линий атома кислорода $\lambda=8446\text{\AA}$ (переход $3^3P_{0,1,2}-3^3S^0_1$) 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 – 1,9см, стенки трубки охлаждались проточной водой или жидким азотом [106-108].

На рисунке 4.3 показаны нормированные к площади контуры (кривые 1-6) линий атома кислорода $\lambda=8446\text{\AA}$ при различных давлениях газа. Контуры все трех линий ($3^3P_{0,1,2}-3^3S^0_1$) совпадали. Контуры зарегистрированы с помощью сканирующего эталона Фабри-Перо, измерения относятся к оси разряда, аппаратные искажения устранены. Видно, что с увеличением давления контур сужается. Контур 7 рассчитан для нормального доплеровского уширения при максвелловском распределении излучателей с температурой 330К, соответствующей температуре газа при давлении 0.2Тор.

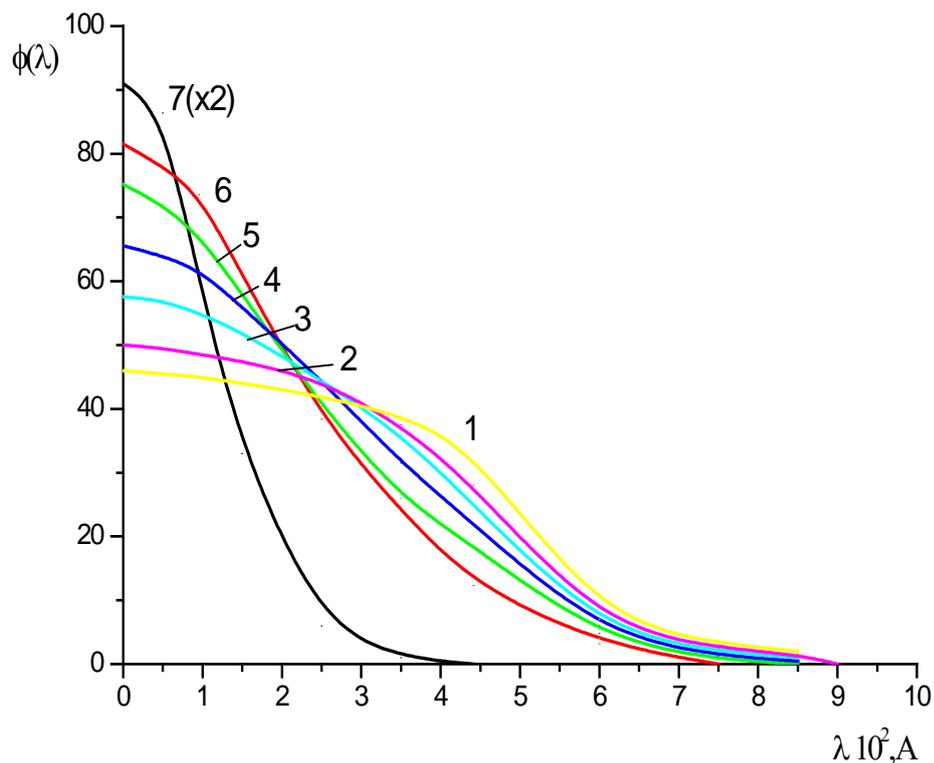


Рис.4.3. Контуры спектральной линии атома кислорода с $\lambda=8446\text{\AA}$. Разряд в смеси $\text{O}_2\text{-Ar}(1:36)$. Диаметр трубки 1,9см, температура стенки $T=300\text{K}$, ток 20мА. Давления, Тор: 1 – 0.2, 2 – 0.5, 3 – 1, 4 – 3, 5 – 10, 6 – 15; 7 – доплеровский контур для максвелловского распределения при $T=330\text{K}$.

На рисунке 4.4 приведено семейство (1-5) функций распределения атомов $\text{O}(3\text{P}_{0,1,2})$ по скоростям, полученных при обработке контуров (рис.4.3) для изотропного случая с ядром $K(v,v)=1/v$. Здесь же показана расчетная кривая 7 для максвелловского распределения при $T=330\text{K}$. Все кривые построены в относительных единицах и нормированы к одной площади

Из представленного рисунка видно – экспериментальные распределения даже качественно отличаются от максвелловского, поэтому понятие температуры для такого распределения использовать нельзя.

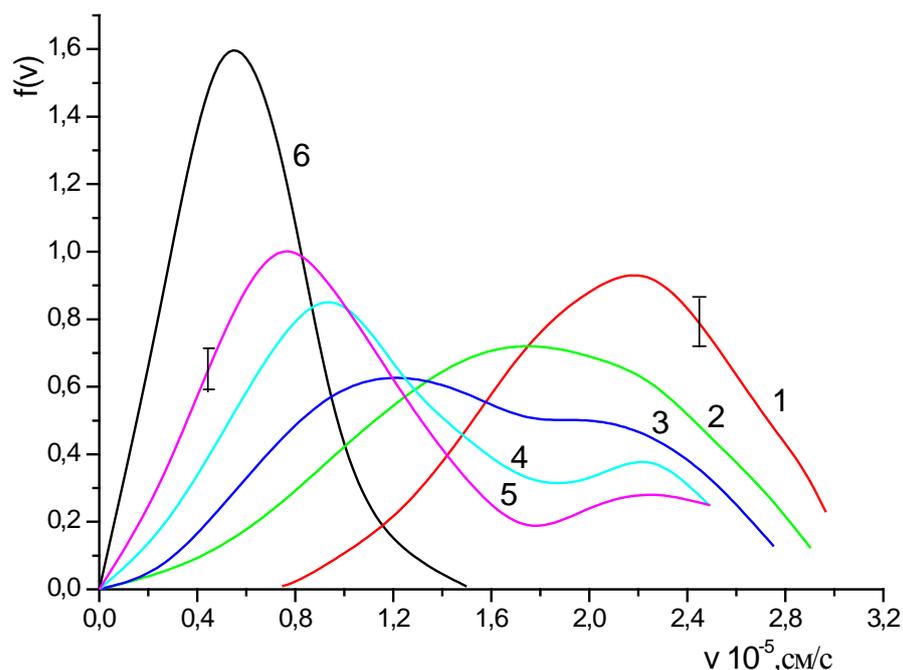


Рис.4.4. Распределения возбужденных атомов $O(3^3P_{0,1,2})$ по скоростям. Условия – см. рис.4.3

Нами было показано[107,108] что наличие возбужденных атомов со скоростями, существенно превышающими таковые для основной массы газа связано с экзотермичностью реакции возбуждения при столкновениях атомов в основном состоянии $O(2^3P)$ с метастабильными атомами аргона



так, что часть энергии ΔE передается в энергию поступательного движения $O(3^3P)$.

При исследовании контуров линий во вращательной структуре электронно-колебательных полос второй положительной системы полос $N_2(C^3\Pi-V^3\Pi- \text{переход})$ эксперименты проводились с разрядом в смеси N_2 -He при охлаждении трубки жидким азотом. На рисунке 4.5 показаны распределения по скоростям молекул $N_2(C^3\Pi)$ в одном и том же

колебательном состоянии $v'=0$ 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, уменьшающимися по мере роста давления, аналогично тому, что наблюдается для предыдущего примера с кислородом. Таким образом, в плазме возникает своеобразная сортировка возбужденных частиц по скоростям поступательного движения в зависимости от энергии связанного состояния.

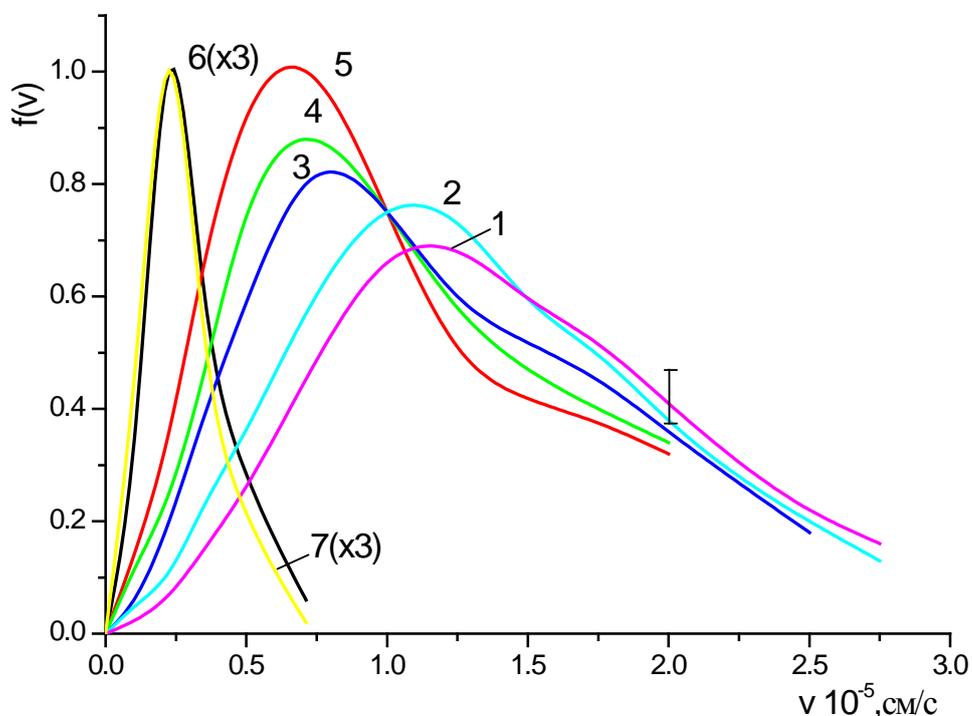
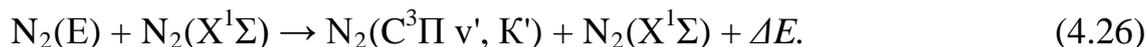
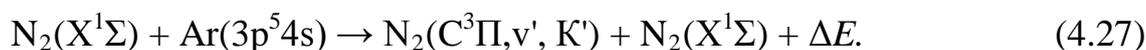


Рис.4.5. Распределения возбужденных молекул $N_2(C^3\Pi, v'=0)$ по скоростям. Разряд в N_2 -He(1:10), стенка трубки охлаждается до 77К, температура на оси 150К. Давления, Торр: 1 и 6 – 0.5, 2 – 1, 3 – 2, 4 – 3, 5 - 5. Кривые 1-5 для $K'=26$, 6 – для $K'=3$, 7 – максвелловское распределение при $T=150$ К.

В данном случае 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 $N_2(E)$ (подробнее см. ниже раздел 4.4.4)



В исследуемых условиях молекулы с высокими значениями K' возбуждаются преимущественно в реакции (4.26), тогда как молекулы $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi)$ с малыми K' возбуждаются при столкновении молекул $\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma)$ с электронами (подробнее см. ниже раздел 5.2). Это и объясняет различие распределений молекул с различными K' по скоростям. К аналогичным результатам и выводам приводят эксперименты с разрядами в смеси $\text{N}_2\text{-Ar}$, где избыток энергии выделяется в реакции



Как уже указывалось, процесс возбуждения электронных состояний атомов и молекул сопровождается возмущениями распределений частиц по скоростям. Распределения формируются под влиянием двух факторов. Во-первых, при возбуждении образуются частицы с определенным распределением по скоростям $P^s(\mathbf{v})$ (функция источников). Во-вторых, за время жизни возбужденных частиц из-за релаксационных процессов $P^s(\mathbf{v})$ преобразуется к виду $P(\mathbf{v})$, определяемому в эксперименте.

4.4.2 Функции источников

Мы обобщили результат работы [80] для модели твердых шаров для бимолекулярной реакции (4.12) на случай, когда возбуждены и внутренние степени свободы (колебательные и вращательные) исходных частиц и рассчитали функции источников для реакций (4.27). При этом функция источников $P^s(\mathbf{v})$ определяется, вообще говоря, как сумма

$$P^s(\mathbf{v}) = \sum_{K^0 V^0 e} P^s(\mathbf{v}, e, V^0, K^0) \quad , \quad (4.28)$$

где $P^s(\mathbf{v}, e, V^0, K^0)$ – описывает распределение по скоростям молекул $N_2(C^3\Pi, v'=0, K'=26)$, образующихся при взаимодействии атомов аргона в определенном электронном состоянии e (например 3P_2) и молекул азота $N_2(X^1\Sigma)$, находящихся в заданном колебательно-вращательном состоянии (V^0, K^0) .

На рисунке 4.6 приведен пример рассчитанной функции распределения по модулю скорости $P^s(v)$ частиц $N_2(C^3\Pi, v'=0, K'=26)$, рождающихся в реакции (4.27) при соударениях с $Ar(3p^5 4s^3 P_2)$. В данном случае предполагалось, что молекулы $N_2(X^1\Sigma)$ находятся в основном колебательном состоянии $V^0=0$, а их распределение по вращательным уровням – больцмановское при вращательной температуре $T=150K$, равной газовой.

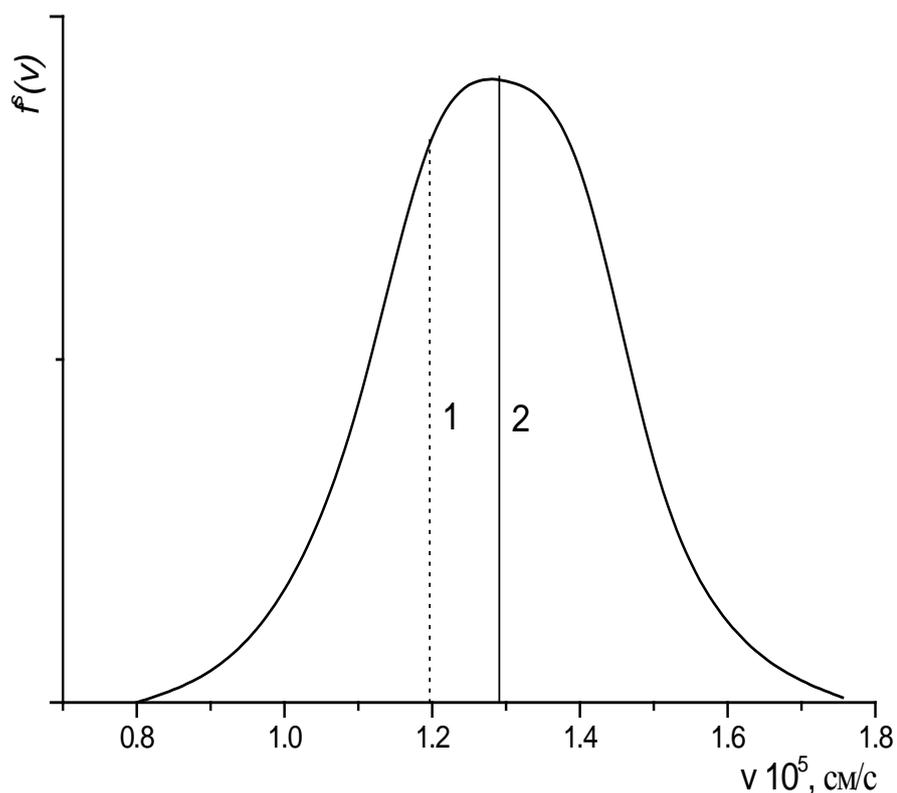


Рис.4.6. Функция источника $P^s(v)$ для реакции (4.27), $v'=0, K'=26$; 1 и 2 – наивероятнейшие скорости при $T \rightarrow 0K$ и $T=150K$.

Из законов сохранения энергии и импульса следует, что в пределе $T \rightarrow 0$ в пространстве скоростей должно получаться δ -образное распределение с наивероятнейшей скоростью

$$v^{T \rightarrow 0} = \sqrt{2\Delta E / (m_{N_2} (1 + m_{N_2} / m_{Ar}))}, \quad (4.29)$$

m_{N_2}, m_{Ar} - массы частиц, ΔE – разность энергий состояний $Ar(^3P_2)$ и $N_2(C^3\Pi, v'=0, K'=26)$. Релаксационные соударения с более холодными невозбужденными частицами сглаживают подобные распределения электронно-возбужденных частиц (Рис.4.6) и обуславливают появление частиц с малыми скоростями.

Процесс релаксации может наблюдаться спектроскопически лишь в течение времени их жизни в рассматриваемом излучающем состоянии. Рассмотрим это подробнее.

4.4.3 Релаксация средней кинетической энергии частиц с конечным временем жизни

Будем полагать:

- 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 (заметим, что это положения в исследуемом случае выполняется с высокой точностью, т.к. плотность электронно-возбужденных молекул $N_2(C^3\Pi) \sim 10^8 \text{ см}^{-3}$, плотность молекул холодного газа $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$);

Рассмотрим изменение во времени средней кинетической энергии \bar{E}_N частиц N в термостате частиц M с плотностью n_M

$$d\bar{E}_N = -n_M \tilde{v}_{N,M} \sigma_{N,M} \Delta\bar{E}_N dt, \quad (4.30)$$

где $\tilde{v}_{N,M}$ - средняя скорость относительного движения N и M; $\Delta\bar{E}_N$ - средняя энергия, теряемая молекулой при одном столкновении; $\sigma_{N,M}$ - газокинетическое сечение столкновений N с M. (Поскольку используются в основном смеси N₂-Ar(1 : 9) и N₂ – He (1 : 10), то практически M = Ar или M = He.) Связь $\tilde{v}_{N,M}$ со средней скоростью \bar{v}_N молекул N и потери средней энергии установлены в работах [118,119]

$$\tilde{v}_{N,M} = \bar{v}_N \left(\frac{m_N T_M}{m_N T_N} + 1 \right)^{1/2}, \quad (4.31)$$

$$\Delta\bar{E}_N = \mu \bar{E}_N \left(1 - \frac{T_M}{T_N} \right), \quad \mu = \frac{8}{3} \frac{m_N m_M}{(m_N + m_M)^2}. \quad (4.32)$$

С учетом (4.31) и (4.32) релаксационное уравнение может быть записано в виде

$$-\frac{d\bar{E}_N}{dt} = 4n_M \sigma_{N,M} (3\pi m_N)^{-1/2} \mu \left(\frac{m_N}{m_M} \bar{E}_N + \bar{E}_M \right)^{1/2} (E_N - E_M). \quad (4.33)$$

Отметим, что, если отклонения от равновесия малы $\bar{E}_N \sim \bar{E}_M$, то уравнение (4.33) переходит в известное релаксационное уравнение с постоянным временем релаксации τ_{rel} (см., напр., [61])

$$-\frac{d\bar{E}_N}{dt} = \frac{1}{\tau_{rel}} (\bar{E}_N - \bar{E}_M), \quad \tau_{rel}^{-1} = 4n_M \sigma_{N,M} (\bar{E}_M / 3\pi m_N) \mu \left(\frac{m_N}{m_M} + 1 \right)^{1/2}. \quad (4.34)$$

Решение уравнения (4.33) при начальном условии $\bar{E}_N(t=0) = \bar{E}_N^0$

$$\bar{E}_N(t) = \bar{E}_M \left(1 + \frac{m_N}{m_M} \right) \frac{[c \times \exp\{t/\tau_{rel}\} + 1]^2}{[c \times \exp\{t/\tau_{rel}\} - 1]^2} - \frac{m_N}{m_M} \bar{E}_M, \quad (4.35)$$

где

$$c = \left[\left(\bar{E}_N^0 + \frac{m_N}{m_M} \bar{E}_M \right)^{1/2} + \left(\bar{E}_M \left(1 + \frac{m_N}{m_M} \right) \right)^{1/2} \right] \left[\left(\bar{E}_N^0 + \frac{m_N}{m_M} \bar{E}_M \right)^{1/2} - \left(\bar{E}_M \left(1 + \frac{m_N}{m_M} \right) \right)^{1/2} \right]^{-1}.$$

На рисунке 4.7 показана зависимость от времени $\bar{E}_N(t)$ для $N=N_2$, $M=Ar$, $\bar{E}_{N_2}^0 = 2250\text{K}$ (что соответствует поступательной энергии азота при возбуждении в процессе (4.27)); $\bar{E}_{Ar}=150\text{K}$. Видно, что релаксация происходит заметно быстрее, чем по экспоненте с единым временем τ_{rel} , характеризующим релаксацию при малых отклонений от равновесия (4.34). В e раз \bar{E}_{N_2} уменьшается уже через $t=0.5\tau_{rel}$, а через $t=3\tau_{rel}$ $\bar{E}_{N_2} \approx \bar{E}_{Ar}$.

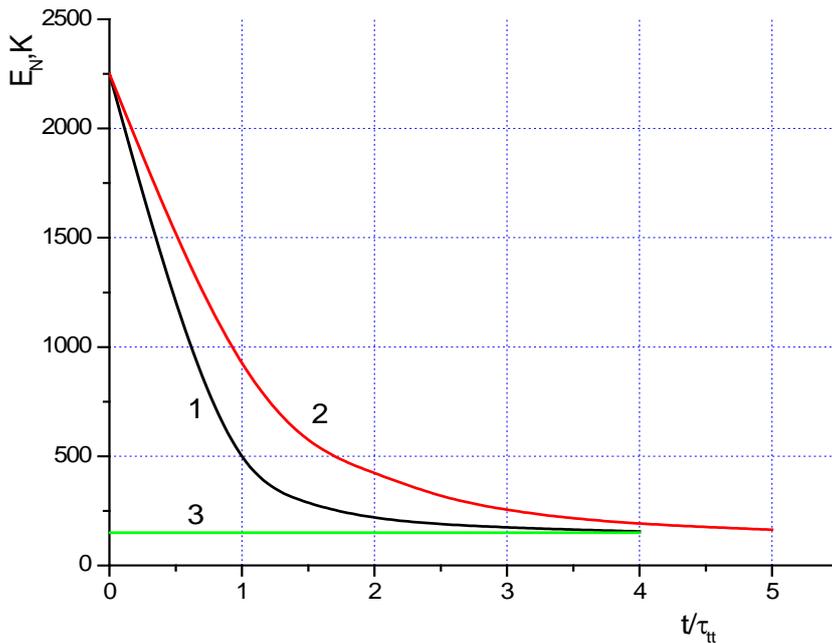


Рис.4.7. Релаксация средней кинетической энергии \bar{E}_N . $N=N_2(C^3\Pi, v'=0, K'=26)$, буферный газ термостата ($M=Ar$) при $T=150\text{K}$, $\bar{E}_N(t=0)=2250\text{K}$. 1 – изменения \bar{E}_N , 2 – экспоненциальное изменение по (4.31), 3 – температура термостата

В описанных выше экспериментах контуры линий излучения дают информацию о стационарных распределениях возбужденных частиц по скоростям. При сопоставлении результатов расчетов и экспериментов следует учитывать, что излучающие частицы образовались, вообще говоря, в разное время по отношению к моменту наблюдения (высвечивания) и длительность их пребывания в возбужденном состоянии статистически различна. Поэтому при использовании (4.32) для анализа экспериментальных

результатов необходимо усреднение по времени жизни τ_r возбужденного состояния. Вероятность того, что частица испустит фотон за время от t до $t+dt$ дается формулой [120]

$$dW(t) = \frac{1}{\tau_r} e^{-t/\tau_r} dt. \quad (4.36)$$

Усредняя, в соответствии с этим (4.35), получим

$$\langle \bar{E}_N(n_M, \sigma_{N,M}) \rangle = \frac{1}{\tau_r} \int_0^{\infty} \bar{E}_N(n_M, \sigma_{N,M}, t) \exp\left\{-\frac{t}{\tau_r}\right\} dt. \quad (4.37)$$

Сопоставляя (4.37) с экспериментальными данными по доплеровскому уширению, можно определить эффективные сечения $\sigma_{N,M}$ соударений, приводящих к релаксации энергии поступательного движения излучающих частиц. Рисунок 4.8 показывает соответствие измерений и расчета по (4.35),

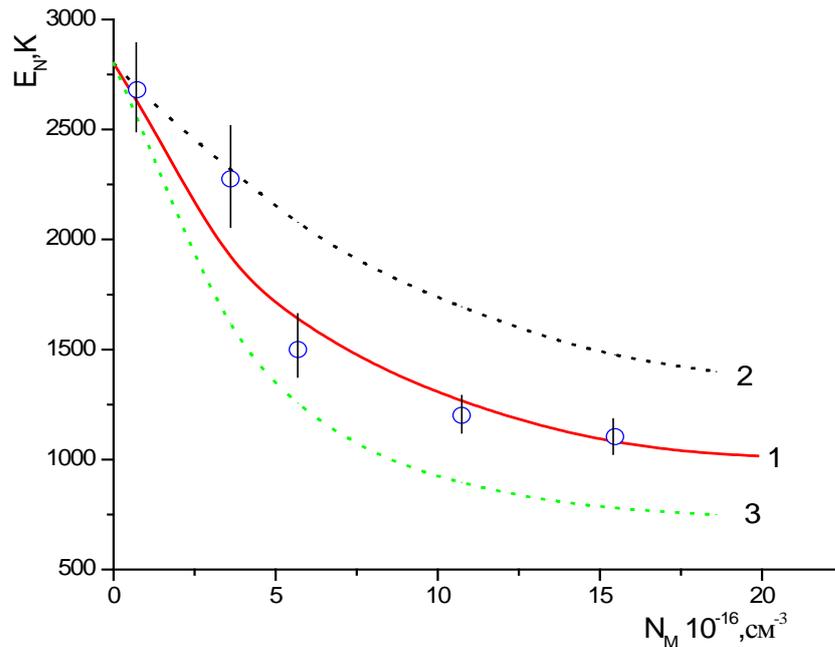


Рис.4.8. Зависимости средней кинетической энергии $N_2(C^3\Pi, v'=0, K'=26)$ от плотности газа смеси N_2 - Ar(1:9). Точки – эксперимент, кривые – расчет с сечениями $\sigma_{N,M}=4,1 \cdot 10^{-15} \text{cm}^2$ (1), $2 \cdot 10^{-15} \text{cm}^2$ (2), $8 \cdot 10^{-15} \text{cm}^2$ (3). $N=N_2, M=Ar$.

(4.37) для реакции (4.27) с $N_2(v'=0, K'=26)$ в виде зависимости наивероятнейшей энергии поступательного движения азота от плотности газовой смеси. Наилучшее согласие достигается при $\sigma_{N,M}=(4.1 \pm 1.5) \cdot 10^{-15} \text{cm}^2$,

$N=N_2$, $M=Ar$. Видно, что 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. Заметим, что в случае смеси $N_2 - Ar$ (1:9) сечение близко к газокинетическому для столкновений частиц в основном электронном состоянии $\sigma_{N_2,Ar}^0 = 4.3 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ [121], тогда как измерения для разряда в смеси N_2 -He дали значение $\sigma_{N,M} = (5.8 \pm 0.5) \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$, при том, что $\sigma_{N,M}^0 = (2,8 \pm 1.5) \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$, $N=N_2$, $M=He$ [121]. В принципе, такого совпадения ожидать не следует, поскольку эффективный поперечник частицы увеличивается с ростом возбуждения.

4.4.4. Идентификация каналов возбуждения

Формулы (4.14) позволяют по известному избытку энергии рассчитать распределение возбужденных молекул по скоростям поступательного движения, не искаженного релаксационными процессами, т.е. распределение при нулевой плотности буферного газа. Применение предложенной в нашей работе модели релаксации позволяет вполне удовлетворительно определить энергию распределения при любой конечной плотности буферного газа. Можно сформулировать и обратную задачу: из измерений средней кинетической энергии возбужденных молекул определить избыток энергии, выделяющийся в процессе возбуждения. Это важно, так как знание величины дефекта энергии позволяет идентифицировать процесс, приводящий к возбуждению молекул.

Рассмотрим сначала процесс передачи возбуждения от атома к молекулам. Из закона сохранения энергии следует:

$$E_e^{aT} = E_{e,v,K}^{mol} - E_K^o + E_n' - E_n^o, \quad (4.38)$$

где E_e^{am} – энергия возбужденного состояния атома, $E_{e,v,K}^{mol}$ – энергия исследуемого электронно-колебательно-вращательного состояния молекулы, E_K^o – вращательная энергия молекулы до взаимодействия, и E_n^o, E_n' – поступательные энергии системы двух частиц до и после взаимодействия, соответственно. Поступательная энергия системы двух частиц (с массами m_1 и m_2) всегда может быть записана в виде суммы энергии центра масс $E_{ц.м.}$ и энергии относительного движения E_μ [121]

$$E_n = E_{ц.м.} + E_\mu \quad (4.39)$$

Здесь $E_{ц.м.} = \frac{M_\Sigma V_{ц.м.}^2}{2}$; $M_\Sigma = m_1 + m_2$; $E_\mu = \frac{\mu v_{отн}^2}{2}$; $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$.

Скорость центра масс $V_{ц.м.}$ и скорость относительного движения $v_{отн}$ определяются следующим образом:

$$V_{ц.м.} = \frac{1}{M_\Sigma} (m_1 v_1 + m_2 v_2), \quad (4.40)$$

$$v_{отн} = v_1 - v_2. \quad (4.41)$$

Здесь v_1 и v_2 – скорости 1-й и 2-й частиц в лабораторной системе отсчета.

При взаимодействии частиц $E_{ц.м.}$ не меняется:

$$E_n' - E_n^o = E_\mu' - E_\mu^o, \quad (4.42)$$

где $E_\mu^o = 1/2 \mu v_{отн}^{o2}$ и $E_\mu' = 1/2 \mu v_{отн}'^2$ – энергии относительного движения частиц до и после взаимодействия. Из (4.40) и (4.41) легко получить

$$v_{отн} = (v_1 - v_{ц.м.}) \frac{M_\Sigma}{m_2}. \quad (4.43)$$

Подставляя соответствующее значение относительной скорости в выражение (4.42), получим

$$E_n' - E_n^o = \frac{m_1}{m_2} \frac{M_\Sigma}{2} [(v_1'^2 - v_2^{o2}) - 2\vec{v}_{ц.м.} \vec{q}_1], \quad (4.44)$$

где $\vec{q}_1 = \vec{v}_1' - \vec{v}_1^o$.

Усреднение по всем возможным направлениям $\vec{v}_{ц.м}$ для изотропного случая приводит к исчезновению члена с $\vec{v}_{ц.м} \vec{q}_{ц.м}$ и, следовательно,

$$E'_n - E_n^o = \frac{M_\Sigma}{m_2} \left(\frac{m_1 v_1'^2}{2} - \frac{m_1 v_1^{o2}}{2} \right). \quad (4.45)$$

Объединив выражения (4.45) и (4.38), и положив

$$E_K^o = kT, \quad 1/2 m_1 v_1^{o2} = 3/2 kT \text{ и } m_1 v_1'^2 / 2 = \varepsilon_1^H, \quad (4.46)$$

Под ε_1^H здесь подразумевается энергия, полученная в пределе нулевой плотности газа. Для ее определения необходимо построить зависимость наивероятнейшей энергии от плотности и аппроксимировать эту зависимость к нулевой плотности.

В случае реакции азота с аргоном для молекул $N_2(C^3\Pi, v'=0, K'=26)$ получено $\varepsilon_1^H = 2860 \pm 300 \text{ см}^{-1}$, $E_{e,v,K} = 90259 \text{ см}^{-1}$ и при $T=150 \text{ К}$ формула (4.46) дает $E_e^{aT} = 93264 \pm 360 \text{ см}^{-1}$, что практически совпадает с энергией состояния $Ar(^3P_2)$ ($E(^3P_2) = 93144 \text{ см}^{-1}$ [122]). Используя для измерений другие спектральные линии 2⁺-системы полос N_2 , в частности, соответствующие переходам с высоких вращательных уровней ($K' \sim 50$), можно установить границы интервала, в котором лежат состояния аргона, передающие возбуждение молекулам азота. Эти состояния аргона были достаточно надежно идентифицированы и ранее [123], поэтому разобранный выше пример может служить наглядной иллюстрацией надежности предлагаемого здесь метода.

Рассмотрим теперь процесс передачи возбуждения от молекулы к молекуле. В этом случае закон сохранения энергии дает:

$$E_{e,v}^o = E'_{e,v} - \varepsilon_K^o(1) - \varepsilon_K^o(2) + (E'_n - E_n^o) + \varepsilon'_K(1) + \varepsilon'_K(2), \quad (4.47)$$

где $E_{e,v}^o$ и $E'_{e,v}$ - величины электронно-колебательной энергии системы до и после взаимодействия; $\varepsilon_K^o(1)$, $\varepsilon'_K(1)$, $\varepsilon_K^o(2)$, $\varepsilon'_K(2)$ - вращательные энергии 1-ой и 2-ой молекулы до и после взаимодействия; E_n^o и E'_n - поступательная

энергия системы до и после взаимодействия. Используя выражение (4.47) и полагая $1/2m_1v_1^{0^2} = 3/2kT$, $1/2m_2v_1'^2 = \varepsilon_1^H$, $\varepsilon_K^o(1) = \varepsilon_K^2(2) = kT$, получим:

$$E_{e,v}^o = E'_{e,v} - kT\left(2 + \frac{3}{2} \frac{M_\Sigma}{m_2}\right) + \frac{M_\Sigma}{m_2} \varepsilon_1^H + \varepsilon'_K(1) + \varepsilon'_K(2). \quad (4.48)$$

При передаче возбуждения от молекулы к молекуле, кроме поступательной энергии, величина которой легко определяется из закона сохранения, вторая молекула после взаимодействия может уносить и вращательную энергию $\varepsilon'_K(2)$. В этом случае для определения $E_{e,v}^o$ из уравнения необходима дополнительная информация – в частности, необходимо знать максимально возможное значение величины вращательной энергии 2-й молекулы $\max[\varepsilon'_K(2)]$. Из уравнения (4.48) следует, что максимально возможной вращательной энергии 2-й молекулы соответствует минимальное значение величины $\left(\frac{M_\Sigma}{m_2} \varepsilon_1^H + \varepsilon'_K(1)\right)$ для 1-й молекулы, т.е.

$$E_{e,v}^o = E'_{e,v} - kT\left(2 + \frac{3}{2} \frac{M_\Sigma}{m_2}\right) + \min\left[\frac{M_\Sigma}{m_2} \varepsilon_1^H + \varepsilon'_K(1)\right] + \max[\varepsilon'_K(2)]. \quad (4.49)$$

Рассмотрим конкретный пример возбуждения 2^+ системы полос N_2 в разрядах в чистом N_2 или в смеси N_2 -He. К моменту проведения настоящих исследований существовало, по крайней 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 [63] 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 $N_2(D^3\Sigma)$ [1].

Продуктами указанных реакций будут молекулы $N_2(X^1\Sigma)$ и $N_2(C^3\Pi)$. Величины моментов инерции молекул $N_2(X^1\Sigma)$ и $N_2(C^3\Pi)$ весьма близки, поэтому естественно предположить, что в целом их вращательные распределения совпадают. В спектре 2^+ -системы полос N_2 , связанном с переходами молекул горячей группы, наблюдаются линии вплоть до $K' \approx 50$, поэтому $\max [\varepsilon'_K(2)] = E_K(K' = 50)$. При исследовании контуров спектральных линий мы установили, что $\min[2\varepsilon_1^H + \varepsilon'_K(1)]$ соответствует молекулам $N_2^{\text{гор}}(C^3\Pi, v' = 0, K' \leq 18)$. В частности, для $K' = 18$ было получено $2\varepsilon_1^H(K' = 18) + \varepsilon'_K(K' = 18) = 2700 \text{ см}^{-1}$. Окончательно для энергии искомого состояния получаем $E_{e,v}^0 = 95800 \pm 700 \text{ см}^{-1}$. Эта величина хорошо согласуется с энергией состояния $E^3\Sigma_g^+(E = 95772 \text{ см}^{-1} [124])$ и даже с учетом погрешностей измерений она меньше энергий $C^3\Pi(E = 97580 \text{ см}^{-1} [124])$ и $D^3\Sigma(E = 103576 \text{ см}^{-1} [124])$. Таким образом, проведенное нами исследование доказывает, что за образование молекул горячей группы $N_2^{\text{гор}}(C^3\Pi)$ в данном случае может отвечать только состояние $E^3\Sigma^+$.

Важный результат настоящего раздела, на наш взгляд, состоит в том, что хорошее соответствие результатов расчета и эксперимента обосновывает применение простой модели к анализу процессов поступательной релаксации средней энергии горячих частиц. Отметим, что рассмотренные случаи характеризуются сильной неравновесностью – начальная энергия частиц больше, чем на порядок превышает равновесную. Приведенные здесь простые аналитические выражения, как показывает сопоставление с экспериментом, позволяют удовлетворительно описать эволюцию средней энергии горячих частиц.

Очевидно, однако, что привлеченные модельные представления не позволяют использовать всю информацию, содержащуюся в экспериментальных результатах, поскольку обсуждается релаксация лишь наивероятнейших или средних энергий частиц, а сам вид распределений анализируется лишь качественно. Подробный теоретический анализ

распределений по скоростям, строгий учет релаксационных процессов должен проводиться на базе решения кинетического уравнения Больцмана для функций распределения.

4.4.5. Релаксация функции распределения частиц с конечным временем жизни по скоростям при больших отклонениях от равновесия

Теоретический анализ изменения распределений частиц по скоростям $f(v)$ сложнее, чем рассмотренная выше задача об изменениях средней энергии \bar{E} при условии, что на всех этапах релаксации распределения остаются максвелловскими. Как уже указывалось, в этом случае для нахождения $f(v)$ требуется решение кинетического уравнения Больцмана. Применительно к рассматриваемым спектроскопическим задачам, когда отклонения от равновесия велики, а массы релаксирующих частиц и частиц термостата сопоставимы, требуется применение численных схем. Для интерпретации аномального уширения мы использовали два подхода.

Первый предполагает решение нестационарного кинетического уравнения и усреднение по временам жизни состояний, связанных оптическим переходом, аналогично (4.37), но уже в отношении функции распределения. Последнее физически оправданно, если время жизни не зависит от скорости, как это имеет место при радиационном распаде. При втором подходе решается стационарное кинетическое уравнение с источниками возбужденных частиц. Оба подхода дали результаты, согласующиеся между собой и с экспериментом. На рисунке 4.9 показаны экспериментальные и рассчитанные распределения по скоростям атомов $O(3^3P)$, возбуждаемых метастабильным аргоном в процессе (4.25) для двух давлений смеси газов O_2 -Ar(1:36) $p=10\text{Тор}$ и $p=15\text{Тор}$. Условия соответствуют рисунку 4.3. Расчеты выполнены в модели твердых шаров. Сопоставление расчета и эксперимента показывает в целом удовлетворительное согласие.

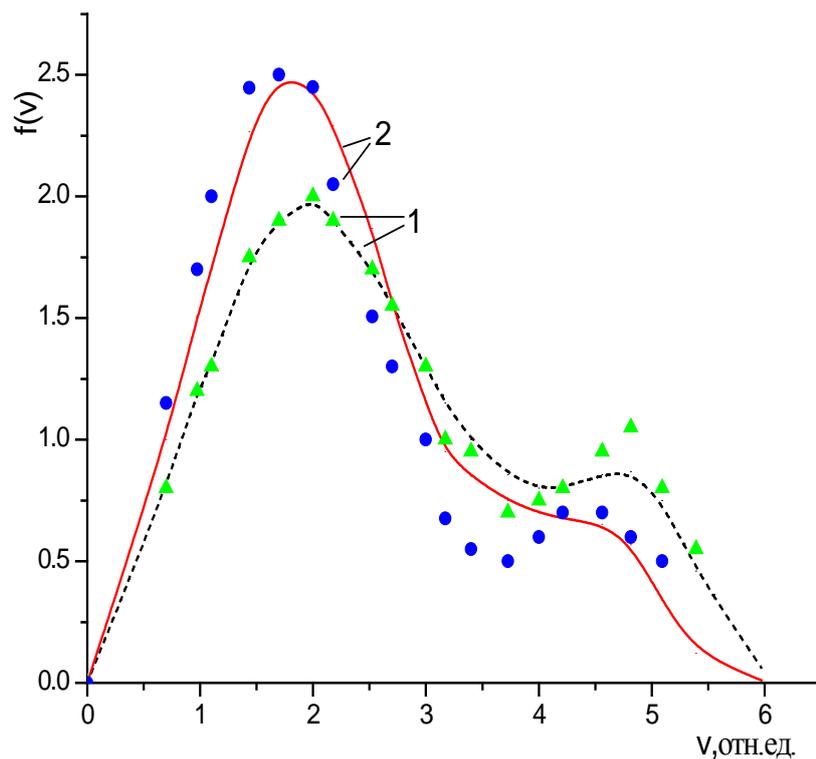


Рис.4.9. Функции распределения по скоростям атомов кислорода в разряде в смеси O_2 -Ar(1:36). Диаметр трубки 1,9см, температура стенки $T=300K$, ток 20мА. Давления, Тор: 1 – 10, 2 – 15, Точки – измерения по доплеровскому уширению, кривые – расчет при $\sigma_{N,M}=4.1 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$. $N=O(3^3P)$, $M=Ar$.

4.5. Резюме

Разработана методика исследования поступательного движения электронно-возбужденных частиц в неравновесной плазме по контурам спектральных линий с применением техники спектроскопии высокого разрешения и методов решения некорректных задач. С ее помощью исследованы контуры спектральных линий атомов и молекул, возбуждаемых прямым электронным ударом и при столкновении с тяжелыми частицами.

Показано, что уширение линий, возбуждаемых электронами в большинстве условий, характерных для низкотемпературной плазмы, близко к нормальному доплеровскому при температуре основной массы нейтрального газа неравновесной 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 молекул $N_2(C^3\Pi)$ и атомов $O(3^3P)$ по скоростям при их возбуждении в столкновениях с метастабильными N_2 и Ar^* . Обнаружена сортировка электронно-возбужденных молекул $N_2(C^3\Pi)$ по скоростям в зависимости от энергии связанного состояния.

Предложена простая аналитическая модель релаксации средней энергии поступательного движения горячих частиц, хорошо описывающих экспериментальные результаты. Из сравнения расчетных зависимостей с экспериментом определены газокинетические сечения столкновения возбужденных молекул азота с атомами гелия и аргона. Разработан способ определения избытка энергии, выделяющегося в процессе возбуждения, и на этой основе проведена идентификация каналов образования электронно-возбужденных молекул в неравновесной плазме.

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.

Глава 5. Энергетические распределения электронно – возбужденных молекул по колебательно – вращательным состояниям в неравновесной плазме

Измерения интенсивностей вращательных линий электронно-колебательных полос молекулярных спектров лежат в основе спектральных методов диагностики плазмы. При этом, как уже указывалось во введении, для корректной интерпретации спектров в случае неравновесной плазмы необходимо располагать сведениями об особенностях процессов взаимодействия и энергообмена частиц в плазме. В настоящем разделе рассмотрены основные результаты исследования закономерностей формирования распределений электронно – возбужденных молекул по колебательно – вращательным уровням в условиях неравновесной плазмы.

5.1. Возбуждение молекул прямым электронным ударом

5.1.1. О механизме передачи момента импульса при возбуждении электронных состояний молекул прямым электронным ударом

5.1.1.1. Передача момента импульса при возбуждении электронных состояний молекул прямым электронным ударом.

Один из основных каналов возбуждения электронных состояний молекул в плазме – электронный удар. Исследованиям этого процесса посвящено большое количество работ (см. ссылки, например, в [16,125-131]). Интерес к этим исследованиям обусловлен, прежде всего, тем, что измерения интенсивностей вращательных линий электронно-колебательных полос молекулярных спектров лежат в основе спектральных методов диагностики плазмы и газовых потоков. Наиболее подробная информация извлекается из экспериментов с электронными пучками, распространяющимися в газе из исследуемых молекул или со скрещенными электронно – молекулярными пучками. Измерения интенсивности свечения полос, начинающихся из исследуемых состояний в зависимости от энергии электронов (оптические

функции возбуждения), дают сведения о вероятности электронно – молекулярных неупругих столкновений. В подобного рода экспериментах молекулы находятся преимущественно в основном электронно–колебательном состоянии и для определения сечения возбуждения отдельных колебательных уровней возбужденных электронных состояний достаточно монохроматизации энергий электронов пучка $\sim 0.1 - 0.3$ эВ, что сочетается с возможностями регистрации возникающего свечения [132]. Характерный масштаб вращательной структуры для не слишком легких молекул $\sim 10^{-3}$ эВ, поэтому в основном электронно–колебательном состоянии заселено значительное количество вращательных уровней. Это обстоятельство затрудняет определение сечений индивидуальных вращательных переходов. Широко распространено мнение, что при возбуждении электронно–колебательных состояний легкий электрон не может передать молекуле сколь-нибудь заметного момента импульса. Будем характеризовать состояние молекулы полным моментом импульса (без спина) K (с квантовым числом K), складывающимся из орбитального момента связанных электронов и момента вращения ядер. Тогда при возбуждении электронным ударом должно выполняться правило отбора $\Delta K = K' - K^0 = 0$ (штрихованные величины относятся к возбужденному, а с индексом 0 к основному электронному состояниям). Отсюда следует, что если в основном электронном состоянии вращательное распределение – больцмановское, то между вращательными температурами T_R^0 и T_R' основного и возбужденного состояний выполняется соотношение

$$T_R^0 B_v' = T_R' B_v^0, \quad (5.1)$$

где B_v' и B_v^0 - соответствующие вращательные постоянные. Это положение резюмировано, в частности, в известной монографии [129]. Соотношение (5.1) используется для определения температуры нейтральной компоненты плазмы по относительным интенсивностям вращательных линий электронно–колебательных полос спектра излучения молекулы. Однако анализ результатов последующих экспериментов по возбуждению

электронных состояний гомоядерных молекул показал, что, по крайней мере, строго правило $\Delta K=0$, не выполняется. Так, для короткоживущих состояний из-за влияния ядерного спина на статистический вес вращательных уровней оно приводило бы к специфическому чередованию интенсивностей в возбужденном электронным ударом спектре излучения. Такого чередования в действительности не наблюдается [16]. Чтобы объяснить подобные расхождения в ряде работ предполагалось, что процесс передачи момента импульса молекуле при возбуждении ее электронных состояний электронным ударом, возможно, подчиняется оптическим правилам отбора $\Delta K=0, \pm 1$ с относительными вероятностями переходов $K^0 \rightarrow K'$, пропорциональными факторам Хёнля-Лондона [133].

Теоретическое решение задачи о возбуждении электронно-колебательно-вращательных состояний молекул в плазме чрезвычайно сложно. По-видимому, первой, где ставился и рассматривался этот вопрос, была работа А.Д.Сахарова [134]. В ней использована простейшая оценка максимального момента импульса M , который электрон может передать молекуле

$$M=2Rp_e, \quad (5.2)$$

где $2R$ -размер молекулы, а p_e - импульс налетающего электрона. На примере молекулярного азота, возбуждаемого электронами с энергией $\varepsilon_e \sim 150$ эВ, делался вывод, что максимальный момент импульса, передаваемый молекуле электроном, может достигать $\sim 5\hbar$. Отвлекаясь от вопроса о выборе указанного значения энергии электронов в плазме, нетрудно понять, также, что соотношение (5.2) дает завышенное значение для передаваемого момента. Процесс возбуждения электронных состояний молекул прямым электронным ударом состоит, в первую очередь, во взаимодействии свободного электрона с внешним (оптическим) электроном оболочки. При таком взаимодействии возможна передача импульса $\Delta p < \sqrt{2m_e E_i}$, где E_i - энергия ионизации молекулы. Передача большего импульса вызывала бы

ионизацию молекулы. Характерные значения $E_i \approx \frac{m_e e^4}{2\hbar^2}$ ($\frac{m_e e^4}{2\hbar^2} = 13,6 \text{ эВ}$ - энергия ионизации атома водорода), следовательно $\Delta p = \frac{m_e e^2}{\hbar} = m_e v_0$ (v_0 - скорость электрона на первой боровской орбите). Таким образом, максимальная величина передаваемого импульса не зависит от энергии возбуждающих электронов. В частности, при возбуждении электронных состояний молекул пучком быстрых электронов (т.е. с энергиями, существенно превышающими энергию ионизации молекул) основную роль в рассматриваемом процессе будут играть столкновения, с рассеянием электронов на малые углы и малой передачей импульса.

Момент импульса, передаваемый молекуле электроном при возбуждении электронных состояний, будет определяться характерным расстоянием, на котором находится оптический электрон от центра масс молекулы. Оптические электроны осуществляют химическую связь атомов в молекуле и локализованы в межъядерной области. Для оценки указанного расстояния сверху можно взять величину равновесного межъядерного расстояния. Т.е. по сути дела приходим к оценке (5.2), но вместо импульса налетающего электрона, следует использовать абсолютную величину импульса связанного электрона. Равновесное межъядерное расстояние для двухатомной молекулы $r_e \sim 2a_0$ ($a_0 = 0,529 \text{ \AA}$ - боровский радиус). При возбуждении оптического электрона прямым электронным ударом молекула может приобрести момент импульса, абсолютная величина которого не превышает $M < 2m_e v_0 a_0 = 2\hbar$. Т.е. максимальное изменение вращательного квантового числа в таком процессе $\Delta K = \pm 1$ ($\Delta M = \sqrt{2} \hbar$). Такой результат мог бы формально оправдать упомянутые оптические правила отбора, однако ряд экспериментов показал, что дело обстоит сложнее.

Нами были изучены вращательные распределения молекул водорода в основном $\text{H}_2(X^1\Sigma_g^+)$ [64] (определялись методом КАРС, см. раздел 1.3) и возбужденных $\text{H}_2(d^3\Pi_u, I^1\Pi_g)$ состояниях [65, 135, 136] (определялись по

изменению относительных интенсивностей во вращательной структуре спектра излучения, соответствующего переходом $d^3\Pi_u - a^3\Sigma_g$ и $\Gamma^1\Pi_g - \text{В}^1\Sigma_u$) в плазме газового разряда. Сопоставление указанных распределений показало, что в условиях газоразрядной плазмы при возбуждении электронных состояний молекул электронным ударом вопреки сделанным выше оценкам ($M < 2\hbar$) возможна передача молекуле более значительных моментов импульса (до $5\hbar$). В экспериментах определялись относительные вероятности $a_{IK'}$ возбуждения вращательных уровней K' состояний $d^3\Pi$ и $\Gamma^1\Pi_g$ с уровня $K^0=1$ основного состояния $X^1\Sigma_g^+$. Способ определения величин $a_{K^0K'}$ для любых K^0 и K' по измеренным $a_{IK'}$ был предложен вначале эмпирически [135], а затем в целом подтвержден в рамках адиабатического приближения [98,130,136-138]. Это позволило установить границы применимости метода измерения температуры нейтральной компоненты плазмы по относительным интенсивностям вращательных линий электронно-колебательных полос спектра излучения молекулы. Тем не менее, физический механизм передачи молекуле в процессе возбуждения ее электронных состояний значительного вращательного момента остался не выясненным. Помимо того, проведенные нами измерения заселенностей вращательных уровней в состояниях $X^1\Sigma_g^+$ и $d^3\Pi_u$ для орто и параводорода в условиях охлаждения ($T_g \leq 150\text{K}$) и малого энергозклада в плазму показали, что отношение плотностей орто и параводорода $\eta = [o\text{H}_2]/[p\text{H}_2]$ в $X^1\Sigma_g^+$ и $d^3\Pi_u$ состояниях не совпадают ($\eta(d^3\Pi_u) > \eta(X^1\Sigma_g^+)$). С ростом температуры отношение $\gamma = \eta(d^3\Pi_u)/\eta(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow 1$ [138]. В рамках же адиабатического приближения $\gamma=1$ и не зависит от температуры. Это обстоятельство также остается вне рамок существующих моделей процесса возбуждения электронных состояний молекул

А. Возбуждение водорода в газовом разряде при низкой температуре

В качестве примера в Таблицах 5.1 – 5.2 приведены результаты измерений относительных заселенности N_{K^0} вращательных уровней K^0

основного электронного состояния $H_2(X^1\Sigma_g^+, v=0)$ и относительных скоростей заселения $C_{K'}$ вращательных уровней K' возбужденных электронных состояний $H_2(d^3\Pi_u, v=0)$ и $H_2(\Gamma^1\Pi_g, v=0)$ при давлении смеси $H_2-He(1:3) p=0,5$ Тор и токе разряда $I=40$ мА.

Таблица 5.1. Относительные заселенности N_{K^0} вращательных уровней K^0 основного электронного состояния $H_2(X^1\Sigma_g^+, v^0=0)$ (разряд в смеси $H_2-He(1:3)$ при давлении 0,5 Тор и токе 40мА)

K^0	N_{K^0}
0, параводород	$(0,85 \pm 0,02):2,4$
1, ортоводород	$0,95 \pm 0,03$
2, параводород	$(0,15 \pm 0,02):2,4$
3, ортоводород	$0,05 \pm 0,03$

Таблица 5.2. Относительные скорости заселения $C_{K'}$ вращательных уровней K' возбужденных электронных состояний $H_2(d^3\Pi_u, v=0)$ и $H_2(\Gamma^1\Pi_g, v=0)$ (разряд в смеси $H_2-He(1:3)$ при давлении 0,5Тор и токе 40мА)

K'	$C_{K'}, d^3\Pi_u$	$C_{K'}, \Gamma^1\Pi_g$
1, параводород	$(0,44 \pm 0,04):2,4$	
1, ортоводород	$0,5 \pm 0,05$	$0,29 \pm 0,05$
2, параводород	$(0,094 \pm 0,012):2,4$	
2, ортоводород	$0,35 \pm 0,04$	$0,34 \pm 0,05$
3, параводород	$(0,078 \pm 0,014):2,4$	
3, ортоводород	$0,08 \pm 0,02$	$0,22 \pm 0,04$
4, параводород	$(0,011 \pm 0,004):2,4$	
4, ортоводород	$0,054 \pm 0,015$	$0,08 \pm 0,02$
5, параводород	$(0,006 \pm 0,003):2,4$	
5, ортоводород	$0,011 \pm 0,004$	$0,05 \pm 0,02$
6, ортоводород	$0,005 \pm 0,003$	$0,02 \pm 0,01$

Отметим, что все данные для орто- и парамодификаций водорода получены при одновременной записи соответствующих участков спектров с

целью надежного сопоставления величин N_K^0 и C_K . Для ортоводорода экспериментальные данные нормированы условием, чтобы сумма заселенностей вращательных уровней равнялась 1, при этом соответствующая сумма для параводорода оказывается в 2,4 раза меньшей. Для удобства сравнения делитель 2,4 вынесен за скобки.

Отметим, что из-за слабости взаимодействия ядерных спинов с электронами вероятность изменения суммарного ядерного спина молекулы при возбуждении электронным ударом очень мала, т.е. орто- и парамодификации не переходят одна в другую при возбуждении молекулы. Поэтому такая форма представления результатов позволяет сопоставлять скорости заселения вращательных уровней орто- и парамодификаций при условии, что их плотности в основном электронном состоянии равны. Это дает возможность сравнивать вероятности переходов $K^o \rightarrow K'$ для орто- и парамодификаций.

Полученные результаты показывают, что в исследуемых условиях в основном электронном состоянии $H_2(X^1\Sigma_g^+, v^0=0)$ у ортоводорода заселен практически один вращательный уровень ($K'=1$). В возбужденных состояниях $d^3\Pi_u$ и $I^1\Pi_g$ обнаружены достаточно развитые вращательные структуры – молекулы заселяют вращательные уровни вплоть до $K'=6$. Таким образом, при возбуждении молекул водорода электронным ударом в плазме газового разряда эффективны переходы, при которых $\Delta K > 1$.

Сопоставление результатов в Таблице 5.2 показывает также, что эффективности возбуждения вращения для состояния $H_2(I^1\Pi_g)$ заметно выше, чем для $H_2(d^3\Pi_u)$. Кроме того, сравнение величин C_K для орто- и парамодификаций водорода $H_2(d^3\Pi_u)$ показывает, что при низких температурах, когда в основном электронном состоянии $H_2(X^1\Sigma_g^+, v^0=0)$ заселено малое число вращательных уровней (см. Табл.5.1) ортоводород возбуждается в состояние $d^3\Pi_u$ более эффективно, чем параводород (суммарная константа скорости возбуждения ортоводорода приблизительно в 1,6 раз больше, чем соответствующая величина для параводорода).

Б. Возбуждение водорода электронным пучком

Для выяснения зависимости эффективности вращательного возбуждения при электронно-колебательном переходе от энергии налетающих электронов нами были проведены эксперименты по возбуждению H_2 электронным пучком [141]. Давление водорода в камере взаимодействия пучка с газом составляло $(5\div 9)\cdot 10^{-3}$ Тор, ток пучка $(4\div 5)\cdot 10^{-6}$ А. В условиях малого тока и малых плотностей молекул температура газа в камере составляла $T\approx 300$ К. За меру эффективности вращательного возбуждения молекул взято отношение интенсивностей линий Q(1) и Q(3) - $q = I_{Q(3)} / I_{Q(1)}$ колебательного перехода $v'=0 \rightarrow v''=0$ системы полос Фулхера $d^3\Pi_u - a^3\Sigma_g$. Исследования проводились при $\varepsilon_e = 15 - 30$ эВ, разброс энергий в используемом электронном пучке $\Delta\varepsilon_e \sim 1$ эВ. Снизу энергия ограничена порогом реакции



составляющим $E_{thr} = 13.97$ эВ. Верхний предел обусловлен возможностью возбуждения водорода вторичными электронами, образующимися при ионизации



Порог реакции (5.4) - $E_i = 15,43$ эВ. Если первичные электроны e обладают энергией $\varepsilon_e > E_i + E_{thr}$, то электроны e' или (и) e'' могут давать вклад в процесс (5.3).

На Рис.5.1 представлена полученная зависимость $q(\varepsilon_e) = I_{Q(3)} / I_{Q(1)}$. Из рисунка видно, что с ростом энергии электронов величина q уменьшается от 0.36 ± 0.04 при $\varepsilon_e = 15$ эВ до 0.15 ± 0.06 при $\varepsilon_e = 30$ эВ. Последнее значение в пределах погрешности измерений соответствует заселению вращательных уровней $H_2(d^3\Pi_u)$ из основного состояния $H_2(X^1\Sigma^+_g)$ с правилом отбора $\Delta K = 0, \pm 1$. В области меньших энергий эффективны переходы с $\Delta K > 1$.

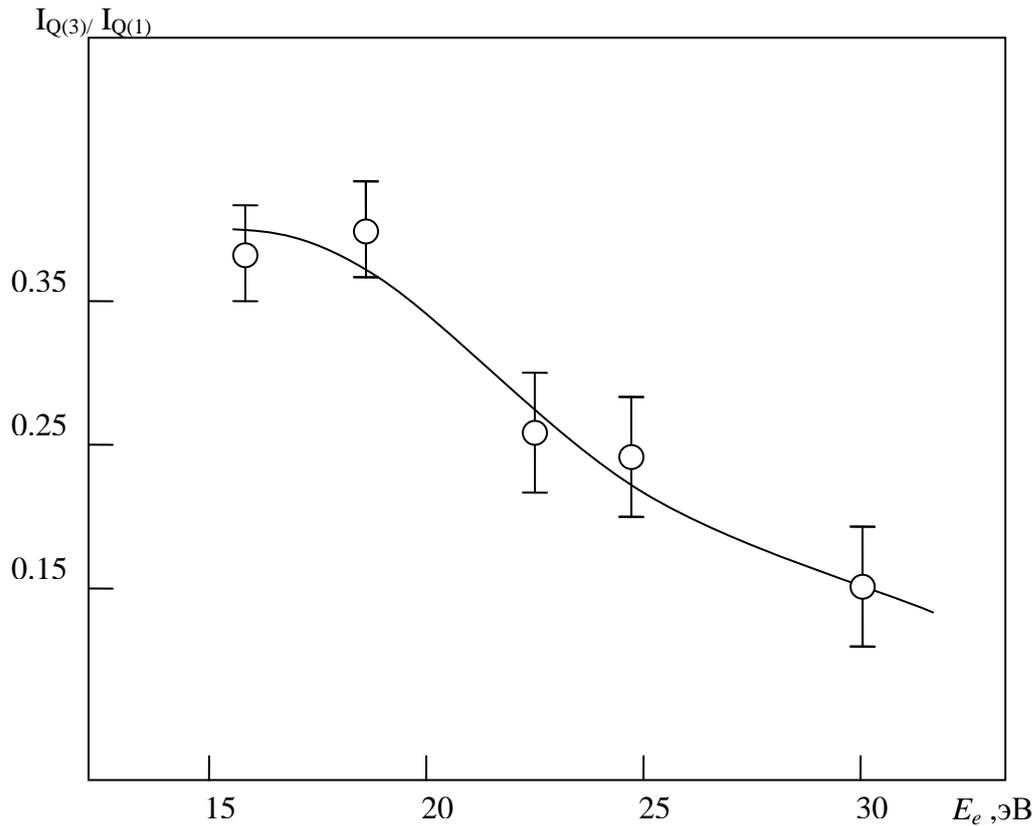
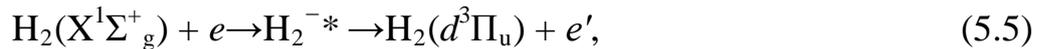


Рис.5.1. Зависимость отношения интенсивностей $I_{Q(3)}/I_{Q(1)}$ линий Q(3),Q(1) (0,0) полосы системы Фулхера H_2 от энергии возбуждающих электронов.

5.1.1.2. Возбуждение электронных состояний через образование короткоживущих отрицательных молекулярных ионов. Прицельные параметры. Оценки

Зависимость, представленная на Рис.5.1, показывает, что при передаче вращательного момента молекуле основную роль играют электроны с энергией вблизи порога возбуждения электронного состояния. Средняя энергия электронов в низкотемпературной молекулярной плазме ($\bar{\varepsilon}_e \sim 2-3 \text{эВ}$), как правило, заметно меньше энергии возбуждения электронных состояний молекул. Поэтому из-за быстрого спада функции распределения электронов по энергии $f(\varepsilon_e)$ при $\varepsilon_e > \bar{\varepsilon}_e$ основную роль в возбуждении электронных состояний молекул играют электроны с энергией вблизи порога возбуждения ($E_{thr} < \varepsilon_e < E_{thr} + \bar{\varepsilon}_e$), и именно они ответственны за передачу значительных моментов импульса молекуле.

Эти результаты указывают на возможный механизм передачи момента импульса при электронном возбуждении молекул. Известно, что в припороговой области возбуждение электронных состояний может происходить через образование отрицательно заряженного молекулярного иона в квазидискретном состоянии [126,141]. В отличие от стабильного отрицательного иона, где один из электронов связан с молекулой в основном электронном состоянии, в этой системе электрон связан с молекулой в возбужденном электронном состоянии. Состояние - квазидискретно, поскольку из-за взаимодействия между электронами отрицательного иона, происходит распад последнего с образованием нейтральной молекулы в определенном электронном состоянии и освобождением временно связанного электрона



Образование подобного состояния, вообще говоря, приводит к образованию резонансной структуры в энергетической зависимости эффективного сечения рассеяния электронов. Типичные ширины резонансов составляют $\Gamma \sim 10^{-3} \dots 10^{-2}$ эВ [126,141]. Монохроматичность используемого электронного пучка $\Delta\varepsilon_e \sim 1 \text{ эВ} \gg \Gamma$, поэтому резонансная структура $q(\varepsilon_e)$ на Рис.5.1 не проявляется.

В процессах такого рода прицельные параметры электронов e и e' могут заметно различаться. Очевидно, что прицельный параметр электрона e совпадает с характерным расстоянием, на котором находится невозбужденный оптический электрон от центра масс молекулы. Для оценки прицельного параметра электрона e' в (5.5) можно взять характерный размер электронно-возбужденной молекулы $\text{H}_2(d^3\Pi_u)$. Размер такой молекулы (среднее удаление возбужденных электронов от центра масс) существенно превосходит «размер» молекулы в основном электронном состоянии. Проведем простейшие оценки (используем атомную систему единиц). Для водородоподобных атомных систем среднее удаление электрона $\langle r_e \rangle^*$ [142]

$$\langle r_e \rangle = \frac{1}{2z} [3n^2 - l(l+1)], \quad (5.6)$$

где z -заряд ядра, n -главное квантовое число, l -квантовое число момента импульса электрона. С другой стороны, для энергий ионизации E_i и возбуждения E_{thr} справедливы соотношения [142]

$$E_i = \frac{z^2}{2}, \quad (5.7)$$

$$E_i = \frac{z^2}{2} \left(1 - \frac{1}{n^2}\right). \quad (5.8)$$

Используя (5.6-5.8), получим формулу для оценки отношения характерных размеров водородоподобных систем в основном и электронно-возбужденном состояниях

$$\frac{\langle r_e \rangle^*}{\langle r_e \rangle^0} = \frac{1}{1 - \frac{E_{thr}}{E_i}} - \frac{l(l+1)}{3}, \quad (5.9)$$

где $\langle r_e \rangle^0$ и $\langle r_e \rangle^*$ среднее удаление внешнего электрона в основном и электронно – возбужденном состояниях. Для молекулы водорода $E_{thr}(d^3\Pi)=13,97\text{эВ}$, $E_i = 15.43\text{эВ}$, а $l=1$ (рассматриваем Π -состояние), следовательно, $\langle r_e \rangle^* \approx 10 \langle r_e \rangle^0$ ($\langle r_e \rangle^0 = a_0 \dots 2a_0$). Таким образом «размер» электронно-возбужденной молекулы на порядок превосходит «размер» молекулы в основном электронном состоянии.

Максимальный момент импульса ΔM_{max} , приобретаемый электронно-возбужденной молекулой в процессе (5.5) будет, очевидно, определяться следующим образом

$$\Delta M_{max} = M_e + M_{e'}, \quad (5.10)$$

где M_e и $M_{e'}$ – моменты импульса электронов e и e' соответственно. Как уже обсуждалось выше, $M_e < 2\hbar$. Несмотря на малую величину оставшейся энергии $(\varepsilon_e - E_{thr}) \sim (1\dots 3)\text{эВ}$ электрон e' может обладать заметным моментом импульса $M_{e'}$, т.к. ему соответствует большой прицельный параметр. Если,

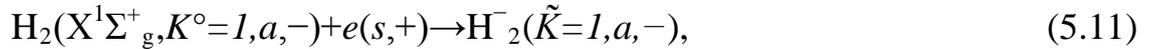
например, энергия электрона e' составляет $\sim 2\text{эВ}$, то $M_{e'} \sim (4...8)\hbar$. Соответствующий угловой момент приобретет возбужденная молекула, что вполне согласуется с результатами экспериментов.

5.1.1.3. Образование отрицательно заряженных молекулярных ионов, их возможные состояния

Проведем анализ процессов, подобных (5.5), с учетом законов сохранения полного орбитального момента импульса и четности состояния системы ($\text{H}_2 - e$). Из-за малого момента инерции водорода влияние вращения молекулы на энергетический спектр много больше чем взаимодействие спин-ось. Малая величина спин-орбитального взаимодействия приводит к тому, что спиновое состояние системы ($\text{H}_2 - e$) в процессе взаимодействия не меняется (молекулярная система со «свободным» спином). Для таких систем сохраняется не только полный момент импульса, но независимо орбитальный и спиновые моменты. Состояния электронов e и e' , участвующих в процессе (5), будем характеризовать орбитальным моментом импульса с квантовым числом l , а молекулы, как уже указывалось, – полным моментом импульса без спина K (с квантовым числом K). Каждое состояние системы ($\text{H}_2 - e$) наряду с другими своими характеристиками обладает определенной четностью, не меняющейся в процессе взаимодействия. В образовании короткоживущих отрицательных молекулярных ионов участвуют электроны с энергией вблизи порога возбуждения электронных состояний стабильных молекул. Абсолютная величина орбитального момента импульса этих электронов относительно центра масс возбуждаемых молекул $M_e < 2\hbar$. Таким образом, в исследуемом процессе могут принимать участие $s(l=0)$ и $p(l=1)$ электроны. Волновая функция s -электрона – четная (не меняется при инверсии), а p -электрона – нечетная (меняет знак при инверсии). В основном электронном состоянии $\text{H}_2(X^1\Sigma_g^+)$ вращательным уровням ортоводорода ($K^\circ=1,3,\dots$) отвечают отрицательные волновые функции (меняют знак при инверсии координат электронов и ядер), вращательным уровням

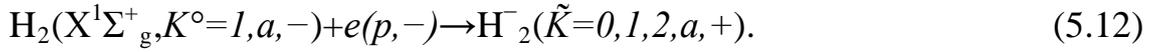
параводорода ($K^\circ=0,2,\dots$) – положительные (не меняются при инверсии) (подробнее о симметрии молекулярных термов см., например, [85]).

Рассмотрим процесс возбуждения s - электронами. При столкновении, например, молекулы ортоводорода $H_2(X^1\Sigma_g^+, K^\circ=1, a, -)$ с s - электроном



образуется отрицательный ион водорода в состоянии с $\tilde{K}=1$ и спином $S=1/2$. (\tilde{K} -квантовое число полного орбитального момента отрицательного молекулярного иона). Здесь знак $+$ или $-$ обозначает поведение соответствующей волновой функции при инверсии координат электронов и ядер ($+$ - волновая функция не меняется, $-$ волновая функция меняет знак на противоположный), символ a указывает, что волновая функция молекулярной гомоядерной системы антисимметрична относительно взаимной перестановки координат обоих ядер. В силу сохранения момента импульса сохраняется не только его абсолютная величина, но и направление в пространстве, т.е. проекция на выделенную ось. Следовательно, если электронное состояние до взаимодействия было Σ -состоянием (проекция орбитального момента электронов на ось молекулы $\Lambda=0$), то в результате захвата s - электрона оно не может измениться. Общая волновая функция системы ($H_2 - e$) до взаимодействия – нечетная, следовательно, состояние H_2^- должно быть отрицательным, т.е. $-$. Ввиду чрезвычайной слабости взаимодействия ядерных спинов с электронами вероятность изменения суммарного ядерного спина молекулы при захвате электрона и образовании комплекса H_2^- очень мала, т.е. молекулярная волновая функция остается антисимметричной относительно перестановки координат обоих ядер. Единственное состояние, удовлетворяющее требованиям ($S=1/2, a, -$) при нечетном \tilde{K} это $-^2\Sigma_g^+$. Аналогичное рассмотрение для параводорода приводит к такому же выводу. Таким образом, возбуждение молекулы водорода $H_2(X^1\Sigma_g^+, K^\circ)$ s - электронами может приводить только к образованию отрицательного иона $H_2^-(^2\Sigma_g^+, \tilde{K}=K^\circ)$.

Рассмотрим теперь процесс возбуждения p -электронами. При столкновении, например, молекулы ортоводорода $H_2(X^1\Sigma_g^+, K^\circ=1, a, -)$ с p -электроном



Легко показать, что состояния, в которых может оказаться отрицательный ион после захвата молекулой p -электрона, это - $^2\Sigma_u^-(\tilde{K}=1, a, +)$, $^2\Sigma_u^+(\tilde{K}=0, 2, a, +)$, либо $^2\Pi_u(\tilde{K}=1, 2, a, +)$. Проанализировав подобным образом возбуждение параводорода, приходим к выводу, что при взаимодействии молекулы водорода $H_2(X^1\Sigma_g^+)$ с p -электронами возможно образование отрицательных ионов H_2^- в $^2\Sigma_u^-$, $^2\Sigma_u^+$ либо $^2\Pi_u$ состояниях.

При рассмотрении процесса возбуждения молекул p -электронами с образованием отрицательно заряженных ионов $H_2^-(^2\Pi_u, \tilde{K}=1, 2, a, +)$ или $H_2^-(^2\Sigma_u^-, \tilde{K}=0, 2, a, +)$ необходимо решить вопрос об относительной вероятности $W(\tilde{K}, K^\circ, l^\circ)$ того или иного значения \tilde{K} при заданных K° и l° . Моменты импульса молекулы и налетающего электрона ориентированы относительно друг друга случайным образом. Всего имеется $(2K^\circ+1)(2l^\circ+1)$ возможных ориентаций пары моментов. Из них заданному значению \tilde{K} соответствует $(2\tilde{K}+1)$ возможных ориентаций. Считая все ориентации равновероятными, найдем, что вероятность данного значения \tilde{K} равна

$$\tilde{W}(\tilde{K}, K^\circ, l^\circ) = (2\tilde{K}+1) / (2K^\circ+1) \cdot (2l^\circ+1). \quad (5.13)$$

Проанализируем еще одно обстоятельство, связанное с возможным образованием отрицательных ионов в Π -состояниях. Основное состояние молекулы водорода - $^1\Sigma^+$. В этом состоянии момент импульса молекулы обусловлен только вращательным движением ядер, а его среднее значение направлено перпендикулярно межъядерной оси. В Π -состоянии момент импульса молекулы уже не перпендикулярен межъядерной оси, его проекция на ось молекулы равна 1 (в единицах \hbar). Она обусловлена орбитальным движением электронов, соответственно, полный орбитальный момент импульса молекулы обусловлен как движением электронов, так и вращением ядер. При захвате p -электрона с образованием отрицательно заряженных

ионов возможные значения квантового числа орбитального момента комплекса $\tilde{K}=K^{\circ}-1, K^{\circ}, K^{\circ}+1$. При переходе $\Sigma(K^{\circ}) \rightarrow \Pi(\tilde{K}=K^{\circ})$ электронная оболочка приобретает момент импульса, проекция которого на ось молекулы равна 1, а вращательное состояние не меняется. Процесс в целом связан только с переориентацией полного орбитального момента. При $\Sigma(K^{\circ}) \rightarrow \Pi(\tilde{K}=K^{\circ} \pm 1)$ переходах электронная оболочка приобретает момент импульса (с единичной проекцией на ось молекулы), и меняется вращательное состояние. Таким образом, это разные процессы. Используя наглядные качественные представления, отметим, что для осуществления $\Sigma(K^{\circ}) \rightarrow \Pi(\tilde{K}=K^{\circ})$ перехода захват возбуждающего p -электрона должен происходить в области оси вращения молекулы на расстояниях $a_o < r < 2 a_o$ от центра масс, т.е. в области, где электронная плотность оболочки молекулы достаточно велика. Тогда как для $\Sigma(K^{\circ}) \rightarrow \Pi(\tilde{K}=K^{\circ} \pm 1)$ переходов захват должен происходить в окрестности межъядерной оси на расстояниях $a_o < r < 2a_o$ от оси вращения молекулы, т.е. фактически вне ядер, где электронная плотность оболочки заметно меньше. Другими словами, даже при соответствующей взаимной ориентации моментов импульса возбуждающего p -электрона и молекулы эти процессы должны происходить с разной вероятностью. Обозначим через α величину, учитывающую изменение вероятности, по сравнению со статистическим фактором (13) для $\Sigma(K^{\circ}) \rightarrow \Pi(\tilde{K}=K^{\circ})$ переходов, а через β то же для $\Sigma(K^{\circ}) \rightarrow \Pi(\tilde{K}=K^{\circ} \pm 1)$ переходов. Соответственно, относительная вероятность $\Sigma(K^{\circ}) \rightarrow \Pi(\tilde{K}=K^{\circ})$ переходов - $W(\tilde{K}=K^{\circ}, K^{\circ}, l^{\circ}=1) = \alpha \cdot \tilde{W}(\tilde{K}=K^{\circ}, K^{\circ}, l^{\circ}=1)$, аналогичная величина для $\Sigma(K^{\circ}) \rightarrow \Pi(\tilde{K}=K^{\circ} \pm 1)$ переходов - $W(\tilde{K}=K^{\circ} \pm 1, K^{\circ}, l^{\circ}=1) = \beta \cdot \tilde{W}(\tilde{K}=K^{\circ} \pm 1, K^{\circ}, l^{\circ}=1)$. Учитывая условие нормировки

$$\alpha \cdot \tilde{W}(\tilde{K}=K^{\circ}, K^{\circ}, l^{\circ}=1) + \beta (\tilde{W}(\tilde{K}=K^{\circ}-1, K^{\circ}, l^{\circ}=1) + \tilde{W}(\tilde{K}=K^{\circ}+1, K^{\circ}, l^{\circ}=1)) = 1, \quad (5.14)$$

получим соотношение, связывающее между собой величины α и β

$$\alpha=3-2\beta. \quad (5.15)$$

5.1.1.4. Распад молекулярных ионов H_2^- с высвобождением электронов в s -, d - и g - состояниях и образованием $H_2(d^3\Pi_u)$

Из-за взаимодействия между электронами отрицательного иона, происходит его распад с образованием нейтральной молекулы в определенном электронном состоянии и освобождением временно связанного электрона. Рассмотрим возможные каналы образования $H_2(d^3\Pi_u)$. Для ортоводорода в Π_u -состояниях всем вращательным уровням ($K'=1,2,3\dots$) соответствуют положительные волновые функции, для параводорода – отрицательные. Следовательно, при распаде иона, сформированного при столкновении $H_2(X^1\Sigma_g^+)$ с s -электроном, с образованием стабильной молекулы в состоянии Π_u возможно высвобождение электронов только в состояниях с нечетными l , т.е. могут появляться $p(l=1)$, $f(l=3)$ и т.д. электроны. С другой стороны, распад отрицательного иона, сформированного при столкновении $H_2(X^1\Sigma_g^+)$ с p -электроном, с образованием стабильной молекулы в состоянии Π_u приводит к высвобождению электронов только в состояниях с четными l , т.е. будут появляться $s(l=0)$, $d(l=2)$ и т.д. электроны.

Обозначим через $w(l)$ относительную вероятность распада H_2^- с высвобождением электрона в состоянии с квантовым числом момента импульса равным l . Распад происходит случайным образом из-за взаимодействия между электронами отрицательного иона. Естественно предположить, что момент импульса высвобожденного электрона ориентирован относительно момента импульса комплекса также случайным образом. Повторяя рассуждения по определению вероятности $W(\tilde{K}, K^\circ, l^\circ)$ при формировании комплекса (см. выше), найдем, что при образовании молекулы в состоянии K' вероятность данного значения K' равна $(2K'+1)/(2\tilde{K}+1)(2l+1)$. Нас будет интересовать относительная вероятность, т.к. некоторые значения K' при образовании электронно-возбужденных молекул могут не

реализовываться. Например, при распаде $H_2(2\Sigma_g^+, \tilde{K}=1)$ с высвобождением p -электрона возможные значения $K'=0,1,2$. Однако, если образуются молекулы H_2 в Π -состоянии, то уровня с $K'=0$ просто не существует. Тогда относительная вероятность $W(K', \tilde{K}, l)$ данного значения K' при распаде комплекса с моментом \tilde{K} и высвобождением электрона с квантовым числом момента импульса l просто пропорциональна статистическому весу данного состояния.

$$W(K', \tilde{K}, l) = (2K' + 1) / \sum (2K'_i + 1). \quad (5.16)$$

Суммирование в (5.16) производится по всем реализуемым значениям K'_i для данных l и \tilde{K} . В этом случае относительные скорости $C_{K^0 K'}$ возбуждения вращательных уровней K' с уровня K^0 основного состояния будут определяться следующим образом

$$C_{K^0 K'} = \sum_{\tilde{K}, l} W(\tilde{K}, K^0, l) W(K', \tilde{K}, l) w(l). \quad K' = 1, 2, 3, \dots, \quad (5.17)$$

Тогда суммарная относительная скорость заселения $C_{K'}$ вращательного уровня K' равна

$$C_{K'} = \sum_{K^0} C_{K^0 K'} N_{K^0}. \quad K' = 1, 2, 3, \dots, \quad (5.18)$$

Помимо уравнений (5.18) величины $w(l)$ должны, естественно, удовлетворять условию нормировки

$$\sum_l w(l) = 1. \quad (5.19)$$

Система уравнений (5.18 - 5.19) позволяет, в принципе, определить относительную вероятность $w(l)$ распада H_2 с высвобождением электрона в состоянии с квантовым числом момента импульса равным l по измеренным значениям относительных скоростей заселения $C_{K'}$ состояний $H_2(d^3\Pi_u, K')$ и относительных заселенностей N_{K^0} вращательных уровней K^0 основного электронного состояния $H_2(X^1\Sigma_g^+, v=0)$ (см. Таблицы 5.1-5.2).

Используя полученные уравнения, мы провели анализ наиболее вероятных каналов возбуждения состояний $H_2(d^3\Pi_u, K')$. Прежде всего, был

рассмотрен вопрос - возможно ли описать всю совокупность экспериментальных данных, предположив, что доминирует только один из четырех возможных каналов возбуждения $H_2(d^3\Pi_u, K')$. С этой целью каждый возможный канал рассматривался в предположении, что все другие каналы - неэффективны. Продемонстрируем такой анализ на примере образования $H_2(d^3\Pi_u)$ при распаде $H_2^-(^2\Pi_u)$, образованного при захвате $H_2(X^1\Sigma_g^+)$ p -электронов. Рассматривалось возбуждение пара- и ортоводорода.

Для параводорода:

$$H_2(X^1\Sigma_g^+, K^o=0, s, +) + e(p, -) \rightarrow H_2^-(^2\Pi_u, \tilde{K}=1, s, -) \rightarrow$$

$$\rightarrow e(s, +) + H_2(d^3\Pi_u, K'=1, s, -),$$

$$\rightarrow e(d, +) + H_2(d^3\Pi_u, K'=1, 2, 3, s, -),$$

$$\rightarrow e(g, +) + H_2(d^3\Pi_u, K'=3, 4, 5, s, -),$$

$$H_2(X^1\Sigma_g^+, K^o=2, s, +) + e(p, -) \rightarrow H_2^-(^2\Pi_u, \tilde{K}=1, 2, 3, s, -) \rightarrow$$

$$\rightarrow e(s, +) + \begin{cases} H_2(d^3\Pi_u, K'=1, s, -), [\tilde{K}=1] \\ H_2(d^3\Pi_u, K'=2, s, -), [\tilde{K}=2], \\ H_2(d^3\Pi_u, K'=3, s, -), [\tilde{K}=3] \end{cases}$$

$$\rightarrow e(d, +) + \begin{cases} H_2(d^3\Pi_u, K'=1, 2, 3, s, -), [\tilde{K}=1] \\ H_2(d^3\Pi_u, K'=1, 2, 3, 4, s, -), [\tilde{K}=2] \\ H_2(d^3\Pi_u, K'=1, 2, 3, 4, 5, s, -), [\tilde{K}=3] \end{cases}$$

Для ортоводорода:

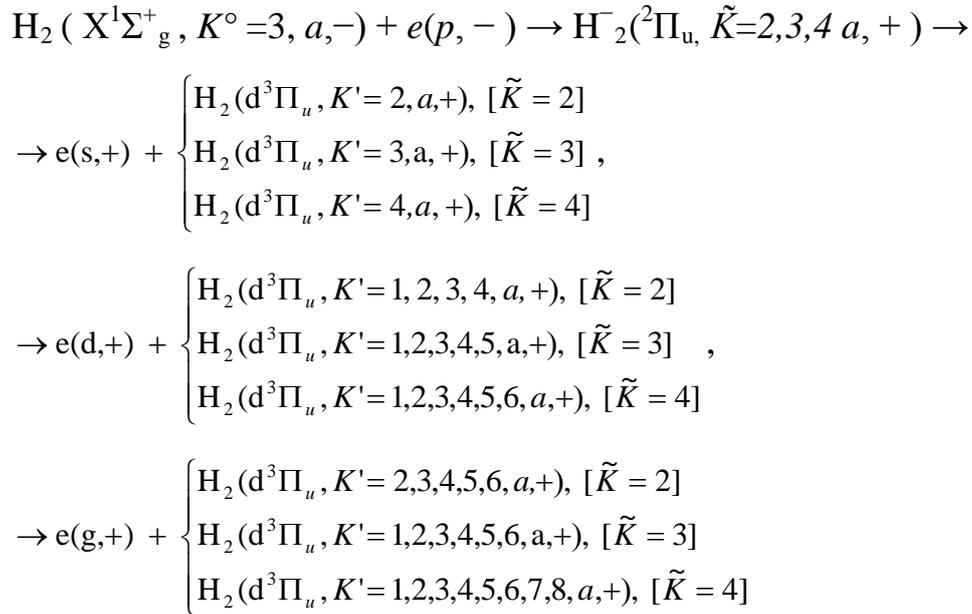
$$H_2(X^1\Sigma_g^+, K^o=1, a, -) + e(p, -) \rightarrow H_2^-(^2\Pi_u, \tilde{K}=1, 2, a, +) \rightarrow$$

(5.20)

$$\rightarrow e(s, +) + \begin{cases} H_2(d^3\Pi_u, K'=1, a, +), [\tilde{K}=1] \\ H_2(d^3\Pi_u, K'=2, a, +), [\tilde{K}=2] \end{cases},$$

$$\rightarrow e(d, +) + \begin{cases} H_2(d^3\Pi_u, K'=1, 2, 3, a, +), [\tilde{K}=1] \\ H_2(d^3\Pi_u, K'=1, 2, 3, 4, a, +), [\tilde{K}=2] \end{cases},$$

$$\rightarrow e(g, +) + \begin{cases} H_2(d^3\Pi_u, K'=3, 4, 5, a, +), [\tilde{K}=1] \\ H_2(d^3\Pi_u, K'=3, 4, 5, 6, a, +), [\tilde{K}=2] \end{cases}$$



Используя схему (5.20), экспериментальные данные (Таблицы 5.1 – 5.2.) и соотношения (5.18 – 5.19) получим систему уравнений для нахождения относительных вероятностей $w(s)$, $w(d)$ и $w(g)$ распада комплекса $\text{H}_2^-(^2\Pi_u)$ с испусканием s -, d - и g -электронов и образованием стабильной молекулы в электронно-возбужденном состоянии $\text{H}_2(d^3\Pi_u)$. Помимо того, полученная система уравнений позволит найти величины α и β , необходимых для расчета относительных вероятностей $\Sigma(K^\circ) \rightarrow \Pi(\tilde{K}=K^\circ)$ и $\Sigma(K^\circ) \rightarrow \Pi(\tilde{K}=K^\circ \pm 1)$ переходов при захвате молекулой p -электронов с образованием отрицательно заряженных короткоживущих ионов. Здесь для определения 5 величин мы имеем 13 уравнений [11 уравнений с данными по скоростям заселения $C_{K'}$ вращательных уровней обеих модификаций водорода (см.(5.18)), условие нормировки (5.19) для $w(l)$ и соотношение (5.15) для α и β], т.е. получаем сильно переопределенную систему уравнений. Подобного рода системы являются весьма чувствительным инструментом для проверки достоверности гипотез, т.е. позволяют оценить, насколько предлагаемая теоретическая модель соответствует результатам эксперимента.

Для этой цели система решалась путем минимизации величины («критерий χ^2 »)

$$\chi^2 = \sum_{K'} [C_{K'}(exp) - C_{K'}(theor)]^2 / (\sigma_{K'})^2. \quad (5.21)$$

Здесь $C_{K'}(exp)$ -экспериментальное значение относительной скорости заселения вращательного уровня K' , $\sigma_{K'}$ – величина ее стандартной ошибки, $C_{K'}(theor)$ расчетное значение этой величины, полученное с использованием найденных величин $w(s)$, $w(d)$, $w(g)$, α и β . Расчёты проводились при помощи пакета Mathematica (Wolfram Research), использовался метод NMinimize. Для оценки погрешностей искомым величин применялся метод Монте-Карло. Параметры, определяемые из экспериментов ($N_{K'}^0$, $C_{K'}$) и используемые в уравнениях, случайным образом изменялись по нормальному закону с дисперсиями, определяемыми стандартными ошибками этих величин. Расчет осуществлялся по 25000 испытаний. В итоге минимум величины χ^2 соответствовал величинам $w(s)=0,84 \pm 0,04$, $w(d)=0,14 \pm 0,04$, $w(g)=0,027 \pm 0,006$, $\alpha=1,78 \pm 0,06$, и $\beta=0,61 \pm 0,03$. Как и ожидалось $\alpha > 1$, а $\beta < 1$. Величина $\chi^2=3,42$. Найденное значение χ^2 сопоставлялось с теорией для системы с 7 степенями свободы¹⁾[103]. На основе такого сопоставления определялся фактор значимости P (вероятность достоверности данной гипотезы). Для рассматриваемого случая предложенная модель достоверна с вероятностью $P > 0,8$. Подобные расчеты для процессов с участием s - электронов с образованием $H_2(2^2\Sigma_g^+)$ приводили к существенно большим значениям $\chi^2 \approx 25$ (фактор значимости $P < 0,1$). Аналогичные результаты получены и для предположения, что процесс возбуждения состояния $H_2(d^3\Pi_u)$ p -электронами идет через образование отрицательных ионов в состояниях $H_2(2^2\Sigma_u^-)$ или $H_2(2^2\Sigma_u^-)$. И для них фактор значимости $P \sim 0,1$. Наличие канала возбуждения с большим значением фактора значимости ($P > 0,8$), который существенно

¹⁾ Числом степеней свободы называется величина, совпадающая с числом измерений ($C_{K'}$) без одного, если гипотеза не содержит никаких подгоночных параметров, без двух, если содержится один подгоночный параметр и т.д. В нашем случае независимых подгоночных параметров-3 [$w(s)$, $w(d)$ и $w(g)$] связаны условием нормировки (5.19), а величины α и β условием (5.15) [103].

превосходит эти величины для других возможных каналов возбуждения, служит важным аргументом для утверждения о доминировании этого канала. Для иллюстрации сказанного в Таблице 5.3 представлены результаты эксперимента и расчета по определению относительных скоростей заселения вращательных уровней водорода $H_2(d^3\Pi_u, K')$. Расчетные данные получены в предположении, что в этом процессе принимают участие p -электроны, при захвате которых образуются короткоживущие отрицательные ионы $H_2(^2\Pi_u, \tilde{K})$. Молекулы $H_2(d^3\Pi_u, K')$ образуются при распаде этого иона с высвобождением электрона с четным значением квантового числа момента импульса, т.е. $l=0$ (s -электрон), 2 (d -электрон), 4 (g -электрон) с приведенными выше значениями относительных вероятностей распада $w(s)$, $w(d)$, $w(g)$ и величинами α и β .

Таблица 5.3. Экспериментальные и рассчитанные относительные скорости заселения $C_{K'}(exp)$ и $C_{K'}(theor)$ вращательных уровней K' возбужденного электронного состояния $H_2(d^3\Pi_u, v=0)$. ($w(s)=0,84$, $w(d)=0,14$, $w(g)=0,027$, $\alpha=1,78$, и $\beta=0,61$), $\chi^2=3,42$, фактор значимости $P>0,8$

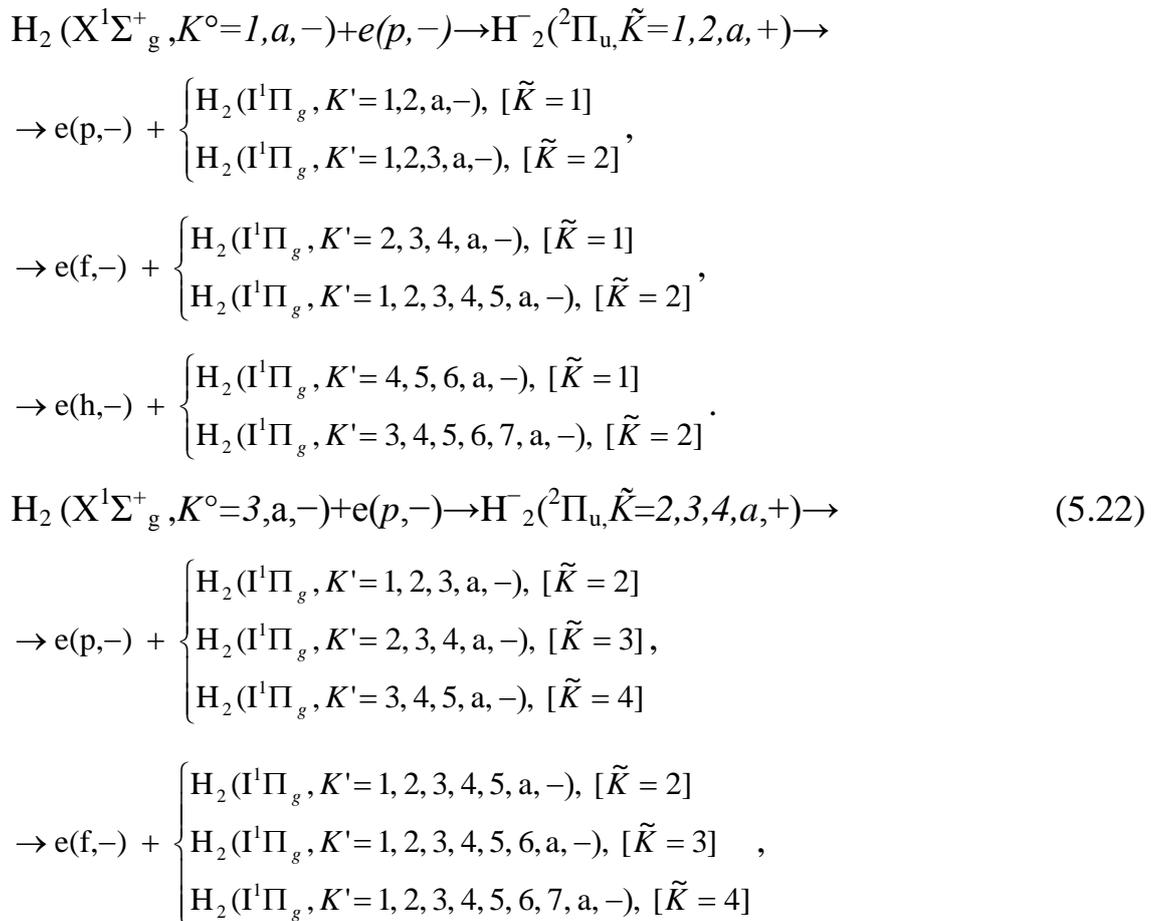
K'	$C_{K'}(exp)$	$\sigma_{K'}$	$C_{K'}(theor)$	$\chi^2(K')$
1, параводород	(0,44):2,4	(0,04):2,4	(0,47):2,4	0,56
1, ортоводород	0,50	0,05	0,52	0,16
2, параводород	(0,094):2,4	(0,012):2,4	(0,101):2,4	0,34
2, ортоводород	0,35	0,04	0,33	0,25
3, параводород	(0,078):2,4	(0,014):2,4	(0,078):2,4	0
3, ортоводород	0,08	0,02	0,09	0,25
4, параводород	(0,011):2,4	(0,004):2,4	(0,011):2,4	0
4, ортоводород	0,054	0,015	0,0411	0,75
5, параводород	(0,006):2,4	(0,003):2,4	(0,009):2,4	1
5, ортоводород	0,011	0,005	0,011	0
6, ортоводород	0,005	0,003	0,004	0.11

Сопоставление экспериментальных и расчетных данных, представленных в Таблице 5.3, показывает их хорошее количественное согласие. Результаты в Таблице 5.3 показывают, что 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 дают правильное соотношение плотностей орто и парамодификаций в возбужденном состоянии $d^3\Pi_u$. Нетрудно понять, что несовпадение отношения плотностей орто и параводорода $\eta = [oH_2]/[pH_2]$ в основном $X^1\Sigma_g^+$ и электронно возбужденном $d^3\Pi_u$ состояниях при низких температурах обусловлено особенностью уровня параводорода $H_2(X^1\Sigma_g^+, K^o=0)$. При захвате p -электрона здесь возможен только один тип перехода $\Sigma(K^o=0) \rightarrow \Pi(\tilde{K}=K^o+1)$, а его вероятность заметно ослаблена ($\beta < 1$) по сравнению со статистическим фактором (5.13). С ростом температуры, когда в основном электронном состоянии $H_2(X^1\Sigma_g^+)$ заселяется большое число вращательных уровней, вклад $H_2(X^1\Sigma_g^+, K^o=0)$ в заселение $H_2(d^3\Pi_u, K')$ уменьшается и $\gamma = \eta(d^3\Pi_u)/\eta(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow 1$

5.1.1.5. Распад молекулярных ионов H_2^- с высвобождением электронов в p -, d -и h - состояниях и образованием $H_2(I^1\Pi_g)$

По аналогичной схеме нами также был проанализирован процесс возбуждения состояний $H_2(I^1\Pi_g, v'=0, K')$ ортоводорода. Здесь ситуация более сложная. Состояние $I^1\Pi_g$ принадлежит к промежуточному (между « b » и « d ») типу связи угловых моментов, для которого характерно наличие сильно возбужденного электрона. Взаимодействие этого электрона с «остовом» молекулы слабое и его орбитальный момент не квантуется вдоль межъядерной оси. По мере увеличения вращения молекулы осью квантования становится ось вращения, т.е. здесь заметную роль играет взаимодействие электронного движения с вращением молекулы. Как следствие, данный тип связи характеризуется весьма сильной зависимостью радиационных времен жизни энергетических уровней от вращательного

квантового числа K' [65]. В рассматриваемом случае предположение о том, что относительная вероятность $W(K', \tilde{K}, l)$ данного значения K' при распаде комплекса с высвобождением электрона с квантовым числом момента импульса l просто пропорциональна статистическому весу данного состояния (см. 5.16) верно весьма приблизительно. Естественно, что здесь трудно ожидать точного количественного согласия. Тем не менее, проведенное рассмотрение показало, что доминирующий канал связан с возбуждением $H_2(X^1\Sigma_g^+)$ p -электронами и образованием короткоживущих отрицательных ионов $H_2^-(^2\Pi_u)$. Для ортоводорода в состоянии $\Gamma^1\Pi_g$ всем вращательным уровням ($K'=1,2,3\dots$) соответствуют отрицательные волновые функции, для параводорода – положительные. Соответственно распад отрицательного иона, с образованием стабильной молекулы в состоянии Π_g приводит к высвобождению электронов только в состояниях с нечетными l , т.е. будут появляться $p(l=1)$, $f(l=3)$ и т.д. электроны.



$$\rightarrow e(h,-) + \begin{cases} H_2(\Gamma^1\Pi_g, K'=3, 4, 5, 6, 7, a, -), [\tilde{K} = 2] \\ H_2(\Gamma^1\Pi_g, K'=2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, a, -), [\tilde{K} = 3] \\ H_2(\Gamma^1\Pi_g, K'=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, a, -), [\tilde{K} = 4] \end{cases}$$

Используя далее вышеприведенную схему расчета, здесь для определения 5 величин получим 8 уравнений. Наилучшее согласие получено для величин $w(p)=0,80 \pm 0,05$, $w(f)=0,14 \pm 0,04$, $w(h)=0,06 \pm 0,01$, $\alpha=1,3 \pm 0,1$, и $\beta=0,86 \pm 0,05$. Величина $\chi^2=3,5$, но здесь число степеней свободы исследуемой системы равно 2 (вместо 7 как было для состояния $d^3\Pi_u$), и критерий χ^2 используется нами просто для качественной оценки результата и выбора схемы процесса. Для других возможных схем процессов возбуждения состояния $\Gamma^1\Pi_g$ величина χ^2 больше в 5-8 раз. Именно поэтому, учитывая особенности исследуемого состояния, мы считаем, что возбуждение $H_2(\Gamma^1\Pi_g)$ идет в соответствии со схемой (5.22). В силу иной симметрии состояния $\Gamma^1\Pi_g$ по сравнению с $d^3\Pi_u$ при распаде короткоживущего комплекса $H_2(^2\Pi_u)$ с образованием стабильных молекул $H_2(\Gamma^1\Pi_g)$ возможно высвобождение электрона только с нечетным значением квантового числа момента импульса, т.е. $l=1$ (p -электрон), 3 (f - электрон), 5 (h -электрон), и т.д. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных приведено в Таблице 5.4.

Таблица 5.4. Экспериментальные и рассчитанные относительные скорости заселения $C_{K'}(exp)$ и $C_{K'}(theor)$ вращательных уровней K' возбужденного электронного состояния $H_2(\Gamma^1\Pi_g, v=0)$. ($w(p)=0,80$, $w(d)=0,14$, $w(g)=0,06$, $\alpha=1,3$, и $\beta=0,86$). $\chi^2=3,5$

K'	$C_{K'}(exp)$	$\sigma_{K'}$	$C_{K'}(theor)$	$\chi^2(K')$
1, ортоводород	0,29	0,05	0,21	2,56
2, ортоводород	0,34	0,05	0,38	0,64
3, ортоводород	0,22	0,04	0,23	0,06
4, ортоводород	0,08	0,02	0,07	0,25
5, ортоводород	0,05	0,02	0,05	0
6, ортоводород	0,02	0,01	0,02	0

Результаты Таблицы 5.4 показывают, что согласие, по крайней мере, на качественном уровне вполне удовлетворительное. Причем, поскольку с наибольшей вероятностью здесь происходит высвобождение p -, а не s -электрона, как в случае возбуждения $H_2(d^3\Pi_u, K')$, то скорости заселения уровней с $K'=1,2,3$ мало отличаются друг от друга (см. схему процессов (5.22)). Как результат, эффективности возбуждения вращения для состояния $H_2(\Gamma^1\Pi_g)$ заметно выше, чем для $H_2(d^3\Pi_u)$.

5.1.1.6. О соответствии вращательных распределений молекул в основном и возбужденных электронных состояниях.

На основании полученных результатов, могут быть рассчитаны вращательные распределения электронно – возбужденных молекул при известных распределениях в основном электронном состоянии. На рис. 5.2 представлены распределения молекул $H_2(d^3\Pi_u, v=0)$ по вращательным уровням (определялись по спектру α системы Фулхера, $d^3\Pi \rightarrow a^3\Sigma^+$ переход). Температура газа T_g определялась методом КАРС и по доплеровским ширинам линий атомов и молекул водорода.

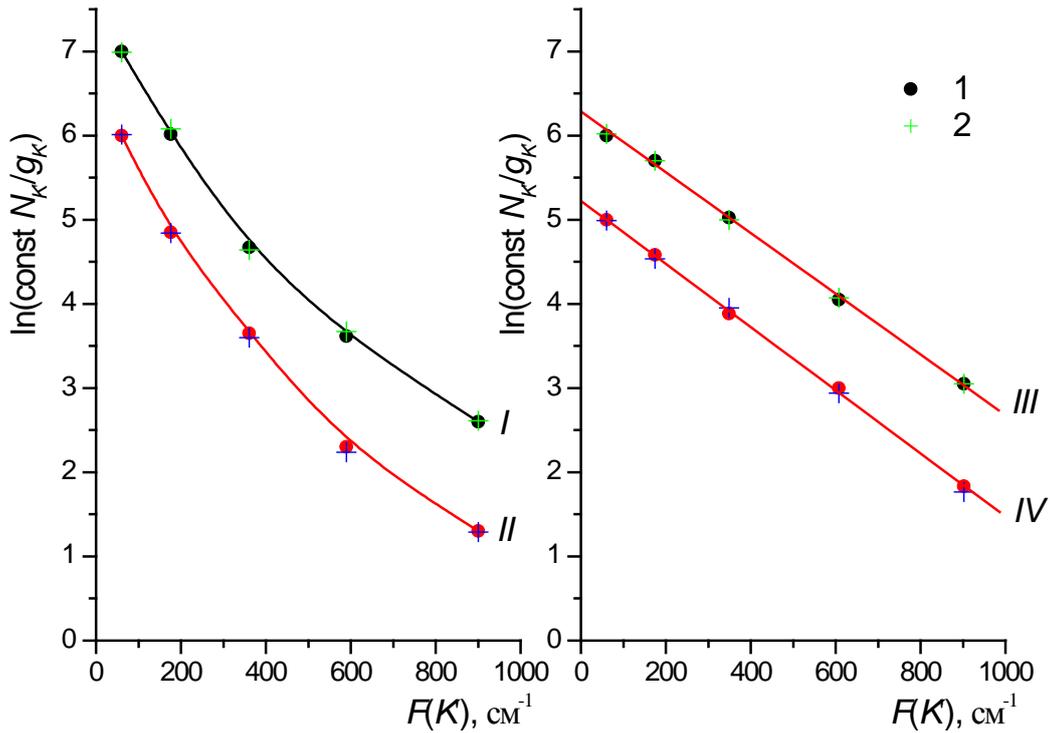


Рис.5.2. Распределения $\text{H}_2(d^3\Pi, v'=0)$ по вращательным уровням. Разряд в H_2 , диаметр трубки 20мм, ток 30мА, давление 0.5Тор. I,II – $T_g=300\text{K}$; III,IV – $T_g=800\text{K}$. I,III – ортоводород, II,IV – параводород. 1 – измерения, 2 – расчет.

Видно, что расчетные и измеренные данные хорошо согласуются. При температуре T_g близкой к комнатной вращательные распределения электронно – возбужденных молекул не являются больцмановским, в отличии от распределений в основном электронном состоянии $\text{H}_2(X^1\Sigma_g^+)$ (см. рис.2.1). С ростом T_g распределение в $\text{H}_2(d^3\Pi_u)$ приобретает больцмановский характер. При $T_g = 800\text{K}$ оно практически больцмановское, а вращательная температура $T'_R=410\text{K}$ связана с газовой (совпадающей с T_R^0) соотношением (5.1). Таким образом, из приведенного анализа следует, что «копирование» вращательных распределений при возбуждении молекул электронным ударом выполняется лишь в случае, когда

$$kT_g \gg B_v^0. \quad (5.23)$$

Это важное обстоятельство всегда необходимо принимать во внимание при изменении газовой температуры методом относительных интенсивностей.

Для пояснения строгости неравенства (5.23) заметим, что если через точки, описывающие зависимость $\ln\left\{const \frac{N_{k'}}{g_{k'}}\right\}$ от энергии вращательных термов $F(K')$ (см. рис. 5.2), провести по методу наименьших квадратов прямую, то температура, определенная по ее наклону будет отличаться от истинной (с учетом соотношения 5.1) менее чем на 10 % только при $kT_g > 7B_v^0$.

5.1.2. О соответствии колебательных распределений молекул в основном и возбужденных электронных состояниях

5.1.2.1 Влияние столкновений на распределение молекул по колебательным уровням возбужденных электронных состояний в газовом разряде

Если заселение возбужденных состояний молекул происходит прямым электронным ударом, а опустошение уровней происходит за счет радиационного распада, то легко записать соотношение, позволяющее связать заселенности колебательных состояний электронно – возбужденных молекул $N_{v'}$ с заселенностями колебательных уровней основного электронного состояния N_{v_0}

$$N_{v'} = n_e A_{v'}^{-1} \sum_{v_0} \langle v_e \sigma_{v_0 v'} \rangle N_{v_0}, \quad (5.24)$$

где n_e, v_e - плотность и скорость электронов в плазме, $\sigma_{v_0 v'}$ эффективное сечение возбуждения уровня v' с уровня v_0 основного электронного состояния, $A_{v'}$ - вероятность радиационного распада в единицу времени уровня v' .

Соотношение (5.24) лежит в основе метода решения обратной задачи о восстановлении колебательного распределения в основном электронном состоянии N_{v_0} по данным о распределении в возбужденном электронном состоянии [143-145]. Известно, что возбуждение колебательных уровней v' электронным ударом происходит в соответствии с принципом

Франка-Кондона $\sigma_{v_0v'} \sim q_{v_0v'} [146-148]$, а константа скорости $\langle v_e \sigma_{v_0v'} \rangle$ пропорциональна кроме $q_{v_0v'}$ величине, учитывающей значение функции $f_e(\varepsilon)$ распределения электронов по энергиям при пороговых значениях энергии возбуждения $E_{v_0v'}^*$. Тогда соотношение (5.24) может быть преобразовано [143,145].

$$N_{v'} = const A_{v'}^{-1} \sum_{v_0} \sqrt{E_{v_0v'}^*} q_{v_0v'} f_e(E_{v_0v'}^*) N_{v_0}, \quad (5.25)$$

и в таком виде позволяет рассчитывать колебательное распределение $N_{v'}$ при известном распределении N_{v_0} в основном электронном состоянии.

Соотношение (5.25) получено при условии, что молекулы за время τ_p , соответствующее радиационному времени жизни состояния, из которого начинаются регистрируемые переходы, не испытывают столкновений, способных произвести перераспределение населенности его колебательных состояний. Легко понять, что в условиях плазмы пониженной плотности, когда τ_p меньше среднего времени свободного пробега молекул справедливость соотношения (5.25) не вызывает сомнений. При переходе к средним и повышенным давлениям вопрос о влиянии столкновений на распределение молекул по колебательным уровням возбужденных электронных состояний малоизучен. Для исследования данного вопроса мы проанализировали колебательные распределения электронно – возбужденных молекул N_2 и CO в широком диапазоне давлений газа в условиях неравновесной плазмы и провели сопоставление с колебательными распределениями этих молекул в основном электронном состоянии (см. раздел 3.2.1) [67]. Условия проведения экспериментов аналогичны описанным в разделе 3.2.1 (тлеющий разряд в смеси $CO-N_2-He-Xe-O_2$ (1:4:15:0,5:0,03)). Измерения проводились по относительным интенсивностям полос 2^+ системы $N_2 (C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$ и 4^+ системы $CO (A^1\Pi - X^1\Sigma)$.

На рисунке 5.3 в полулогарифмическом масштабе показаны типичные зависимости заселенностей $N_{V'}$ колебательных уровней молекул

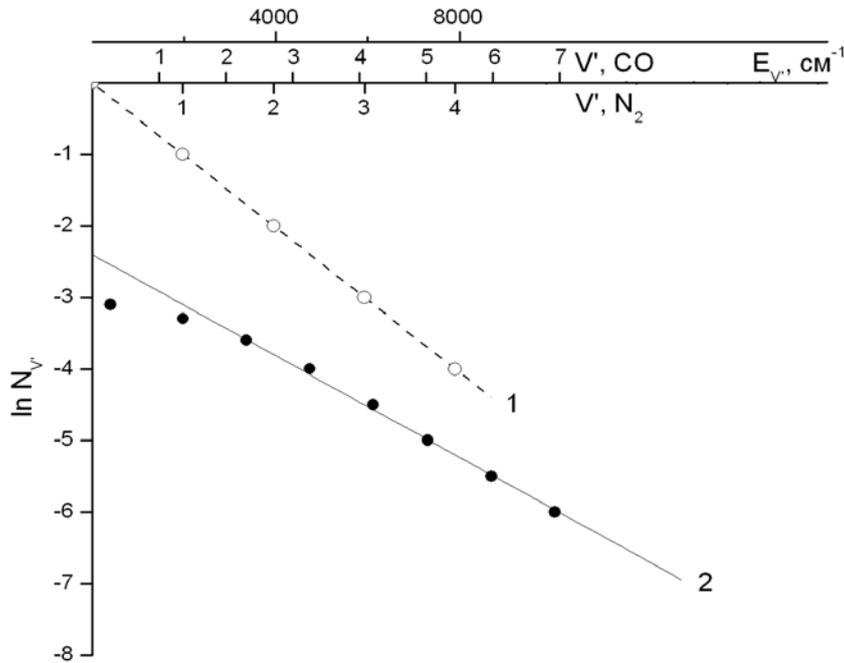


Рис.5.3. Зависимость $\ln N_{V'}$ от энергии колебательного уровня $E_{V'}$ для молекул $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi)$ – $T_V = 2750$ К и $\text{CO}(\text{A}^1\Pi)$ – $T_{\text{возб.}}^{\text{CO}} = 4700$ К. Тлеющий разряд в смеси $\text{CO-N}_2\text{-He-Xe-O}_2$ (1:4:15:0,5:0,03) при давлении $p = 40$ Тор и токе $I = 15$ мА, диаметр разрядной трубки $d = 6$ мм. 1 - $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi)$, 2 - $\text{CO}(\text{A}^1\Pi)$

$\text{N}_2(\text{C}^3\Pi)$ и $\text{CO}(\text{A}^1\Pi)$ от энергии уровней при давлении газовой смеси $p = 40$ Тор и токе $I = 15$ мА. Видно, что для молекул азота $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi)$ эта зависимость – линейная (больцмановская). Она может быть охарактеризована эффективной колебательной температурой $T_{V'}^{\text{N}_2}$, определяемой наклоном зависимости. Измерения показали, что во всем диапазоне исследуемых условий колебательные распределения молекул $\text{N}_2(\text{C}^3\Pi)$ могут быть с хорошей точностью описаны как больцмановские. Что касается молекул $\text{CO}(\text{A}^1\Pi)$, то здесь характер зависимости несколько иной. В целом она нелинейная. Температура возбуждения

$$T_B^{CO}(V') = (E_{V'} - E_{V'-1}) \left[k \ln \left(\frac{N_{V'-1}}{N_{V'}} \right) \right]^{-1}, \quad (5.26)$$

зависит от номера колебательного уровня. Однако, для $V' \geq 3$ экспериментальные точки располагаются на прямой линии, т.е. имеется единая температура возбуждения. Подобный характер зависимостей заселенностей $N_{V'}^{CO}$ от энергии колебательных уровней наблюдается во всех исследованных условиях, что делает возможным введение понятия эффективной колебательной температуры $T_{V'}^{CO} = T_B^{CO}(V' \geq 3)$, характеризующей колебательные распределения молекул $CO(A^1\Pi, V')$. Результаты измерений значений $T_{V'}^{N_2}$ и $T_{V'}^{CO}$ для ряда исследованных условий приведены в Таблице 5.5. Поскольку нам известны колебательные распределения молекул $N_2(X^1\Sigma, V_0)$ и $CO(X^1\Sigma, V_0)$ в основном электронном состоянии (см. раздел 3.2.1), мы могли рассчитать колебательные распределения в возбужденных электронных состояниях $N_2(X^1\Sigma, V')$ и $CO(X^1\Sigma, V')$. Отметим, что при таких расчетах возникает проблема правильного выбора $f_e(E_{V_0V'}^*)$ в широком диапазоне плотностей газа. Использование зондовых методов для измерения функции распределения при давлениях $p > 10 \text{ Torr}$, как известно, не дает надежной информации. Поэтому функция $f_e(\varepsilon)$ рассчитывалась на основе численного решения уравнения Больцмана.

Таблица 5.5. Значение эффективных колебательных температур электронно-возбужденных молекул $N_2(C^3\Pi)$ и $CO(A^1\Pi)$, К.

$P, \text{ Torr}$ I	5	10	20	40	80	120	180	240	300	
5 мА $N_2(C^3\Pi)$	2650 ± 70	2550 ± 60	2400 ± 60	2500 ± 60	2770 ± 80	2600 ± 70	2490 ± 60	2380 ± 60	2320 ± 60	эксп.
$N_2(C^3\Pi)$	2600	2500	2440	2545	2795	2670	2775	2655	2770	расчет
15 мА $N_2(C^3\Pi)$	2700 ± 80	2500 ± 60	2400 ± 60	2750 ± 80	2800 ± 80	2800 ± 90	2660 ± 70	2390 ± 70	2350 ± 60	эксп.
$N_2(C^3\Pi)$	2670	2460	2450	2770	2830	2850	2810	2625	2525	расчет

5 мА CO (A ¹ Π)	4100 ± 100	4400 ± 100	4600 ± 100	4700 ± 100	4300 ± 100	3750 ± 100	-	-	-	эксп.
CO(A ¹ Π)	4100	4300	4500	4700	4400	4000	3870	3380	3410	расчет
15 мА CO(A ¹ Π)	5100 ± 150	4400 ± 150	5000 ± 150	4700 ± 150	5000 ± 150	3800 ± 100	3430 ± 100	3050 ± 90	2940 ± 80	эксп.
CO(A ¹ Π)	5000	4500	5100	4600	5140	4130	3790	3420	3190	расчет

С целью максимального повышения надежности и точности расчетов $f_e(\varepsilon)$ привлекались экспериментальные значения величин газовой температуры T_g , приведенной напряженности электрического поля E/N (E - напряженность электрического поля, N - полная плотность газа), заселенности колебательных уровней молекул (для конкретного учета влияния ударов второго рода). Результаты проведенных расчетов показывают, что в области давлений $p \leq 120 \text{ Тор}$ распределения, полученные на основе соотношения (5.25) практически совпадают с экспериментальными. Данный вывод иллюстрируется таблицей 5.5, где представили расчетные и экспериментальные значения колебательных температур для молекул $N_2(C^3\Pi)$ и $CO(A^1\Pi)$ при всех исследованных условиях. Совпадение значений колебательных температур в эксперименте и расчетном моделировании колебательных распределений при $p \leq 120 \text{ Тор}$ одновременно подтверждает справедливость исходного положения о возбуждении $N_2(C^3\Pi)$ и $CO(A^1\Pi)$ прямым электронным ударом. При более высоких давлениях $p \geq 120 \text{ Тор}$ наблюдаются небольшие, но систематические расхождения, состоящие в том, что измеряемые колебательные температуры T_{V,N_2} и $T_{V,CO}$ оказывается ниже расчетных. С нашей точки зрения это связано с влиянием процессов колебательной релаксации.

Сопоставление расчетных и экспериментальных данных позволяет количественно описать влияние столкновений на колебательные распределения электронно – возбужденных молекул. Мы предполагали, что изменение колебательных состояний происходит в результате одинаковых процессов колебательной VT - релаксации. В этом случае справедливы следующие уравнения

$$\beta_{V'} + N_{V'+1}k_{V'+1,V} + N_{V'-1}k_{V'-1,V} = N_{V'}(A_{V'} + k_{V,V-1} + k_{V,V+1}), \quad (5.27)$$

где $\beta_{V'}$ - скорость образование молекул на уровне V' в процессе возбуждения электронного состояния, $k_{V',V'\pm 1}$ - константа скорости колебательной релаксации при столкновении электронно – возбужденных молекул с молекулами окружающего газа. Ее можно представить в следующем виде

$$k_{V',V'\pm 1} = \sum_i [i] \bar{\sigma}_{V',V'\pm 1}^i \bar{v}^i, \quad (5.28)$$

здесь $[i]$ - плотность частиц i -ой компоненты газовой смеси, \bar{v}^i - средняя скорость относительного движения сталкивающихся релаксирующих частиц

$N_2(C^3\Pi)$, $CO(A^1\Pi)$, и частиц сорта i , $\bar{\sigma}_{V',V'\pm 1}^i = \frac{\langle v^i \sigma_{V',V'\pm 1}^i \rangle}{\bar{v}^i}$ - усредненное эффективное сечение перехода $V' \rightarrow V'\pm 1$ при столкновении с частицами сорта i . Конкретный вид для константы скорости колебательной релаксации применительно к исследуемой смеси газов следующий

$$\begin{aligned} k_{V',V'-1} &= [He] \bar{v}^{He} \bar{\sigma}_{V',V'-1}^{he} + [N_2] \bar{v}^{N_2} \bar{\sigma}_{V',V'-1}^{N_2} + [CO] \bar{v}^{CO} \bar{\sigma}_{V',V'-1}^{CO} + \\ &+ [O_2] \bar{v}^{O_2} \bar{\sigma}_{V',V'-1}^{O_2} + [Xe] \bar{v}^{Xe} \bar{\sigma}_{V',V'-1}^{Xe} = \\ &= [He] \bar{v}^{He} \left\{ \bar{\sigma}^{He} + 0.1 \bar{\sigma}^{N_2} + 0.0025 \bar{\sigma}^{CO} + 0.002 \bar{\sigma}^{O_2} + 0.006 \bar{\sigma}^{Xe} \right\} = \\ &= [He] \bar{v}^{He} \bar{\sigma}_{V',V'-1}^{e\phi\phi} \end{aligned} \quad (5.29)$$

Здесь $\bar{\sigma}_{V',V'-1}^{e\phi\phi}$ - усредненное эффективное сечение колебательной релаксации в возбужденном электронном состоянии под действием всех компонент смеси.

Как уже указывалось, проявление релаксации отмечаются при давлениях $120\text{Тор} \leq p \leq 300\text{Тор}$, что соответствует в исследованных условиях газовым температурам $T_g = 500...1200\text{К}$. Решение системы (5.27) во всем диапазоне условий показывает, что совокупность наблюдаемых

колебательных распределений хорошо описывается набором сечений $\sigma_{V',V'-1}^{e\varphi\varphi}$, независящих от температуры газа.

Для $N_2(C^3\Pi)$:

$$\sigma_{1,0}^{e\varphi\varphi} = (0.11 \pm 0.01)A^2, \sigma_{2,1}^{e\varphi\varphi} = (0.23 \pm 0.03)A^2, \\ \sigma_{3,2}^{e\varphi\varphi} = (0.34 \pm 0.08)A^2, \sigma_{4,3}^{e\varphi\varphi} = (0.32 \pm 0.08)A^2.$$

Для $CO(A^1\Pi)$

$$\sigma_{1,0}^{e\varphi\varphi} = (0.4 \pm 0.1)A^2, \sigma_{2,1}^{e\varphi\varphi} = (0.8 \pm 0.2)A^2, \sigma_{3,2}^{e\varphi\varphi} = (1.3 \pm 0.4)A^2, \\ \sigma_{4,3}^{e\varphi\varphi} = (1.7 \pm 0.5)A^2, \sigma_{5,4}^{e\varphi\varphi} = (2.2 \pm 0.5)A^2, \sigma_{6,5}^{e\varphi\varphi} = (2.7 \pm 0.7)A^2.$$

Отметим, что абсолютные величины эффективных сечений $\sigma_{V',V'-1}^{e\varphi\varphi}$ существенно превосходят значения аналогичных сечений для молекул в основном электронном состоянии $\left(10^{-5} \dots 10^{-7} A^2\right)$. Величины сечений для каждой молекулы связаны между собой соотношением вида $\sigma_{V',V'-1}^{e\varphi\varphi} = V\sigma_{1,0}^{e\varphi\varphi}$ подобно соотношению между квадратами матричных элементов для гармонических осцилляторов. Исключение составляет величина $\sigma_{4,3}^{e\varphi\varphi}$ для молекулы $N_2(C^3\Pi)$, что, по-видимому, определяется тем, что уровень $V'=4$ - последний, наиболее высокий связанный уровень в исследуемом 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 от механизма Ландау – Теллера [61]. Возможно, это связано с дальнодействующим характером сил взаимодействия электронно-возбужденных молекул с партнером по столкновениям, что также подтверждается и большими абсолютными величинами сечений. Сложность состава используемой смеси создает определенные проблемы с отнесением полученных выше сечений к какому-либо конкретному партнеру по соударению. Тем не менее понятно,

что наибольший вклад в $\sigma_{v',v'-1}^{e\phi\phi}$ в условиях экспериментов вносят атомы *He*, имеющие, во-первых, наибольшую концентрацию и, во-вторых, наибольшую относительную скорость \bar{v}^{He} (см. 5.29).

5.1.2.2. Измерение колебательных температур молекул в основном электронном состоянии по интенсивностям электронно-колебательных полос

Использование соотношения (5.25) для практического определения колебательной температуры T_{v_0} по измерениям интенсивностей полос электронных спектров молекул сталкивается с большими сложностями, поскольку вид $f_e(E_{v_0,v'}^*)$ зависит от колебательной температуры основного состояния. В этой связи нами была предложена специальная процедура, позволяющая по спектрам двух молекул (в нашем случае N_2 и CO) определить T_{v_0} .

Проведенный нами анализ $f_e(\varepsilon)$, полученной в результате численного решения уравнения Больцмана, показал что в высокоэнергетической области функция распределения может быть аппроксимирована максвелловской функцией.

$$f_M(\varepsilon) = const \sqrt{\varepsilon} \exp\left\{-\frac{3}{2} \frac{\varepsilon}{\bar{\varepsilon}_e}\right\}, \quad (5.30)$$

где $\bar{\varepsilon}_e$ - некоторая эффективная энергия, описывающая поведение высокоэнергетической части $f_e(\varepsilon)$. Отметим, что этот результат с нашей точки зрения связан с тем, что в области энергий $\varepsilon_e > 7\text{эВ}$ реализуется большое число элементарных процессов возбуждения электронами различных электронных состояний молекул и их ионизации, и суммарное сечение всех этих процессов не имеет в целом резко выраженного резонансного характера.

С использованием (5.30) и (5.25) численно могут быть рассчитаны функциональные зависимости

$$\left. \begin{aligned} T_{V'}^{(1)} &= \psi^{(1)}(T_g, T_{V_0}^{(1)}, \bar{\varepsilon}_e) \\ T_{V'}^{(2)} &= \psi^{(2)}(T_g, T_{V_0}^{(2)}, \bar{\varepsilon}_e) \end{aligned} \right\} \quad (5.31)$$

С другой стороны, колебательные температуры разных молекул $T_{V''}^{(1)}$ и $T_{V''}^{(2)}$ связаны между собой соотношением (2.5).

Нами была создана программа, позволяющая 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. Проверка предположенной методики была проведена во всем диапазоне исследованных экспериментальных условий. Это полностью подтвердило правомерность ее применения. Вместе с тем отметим, что погрешность в восстановлении значений T_{V_0} достигают в ряде случаев 20%. Анализ показывает, что главный источник этих погрешностей заключен в отступлении реального вида $f_e(\varepsilon)$ от (5.30). Трудность связана с тем, что аппроксимацию (5.17) приходится распространять на весьма широкий интервал ε_e , т.к. пороги возбуждения полос 4^+ системы CO лежат в интервале 5,7...9,4эВ, а полос 2^+ систем N_2 - в широком интервале 8,6...12эВ. Такой результат приводит к выводу, что для повышения точности метода следует обратиться к поиску таких состояний электронно-возбужденных молекул, колебательные уровни которых возбуждаются электронами в возможно более узком интервале энергий.

Разброс пороговых значений $\varepsilon_{V_0}^*$ в (5.25) может быть сведен к минимуму, если матрица факторов Франка-Кондона $q_{V_0, V'}$ близка к диагональной, т.е. $\sum_{V_0, V'} q_{V_0, V' \neq V_0} \ll q_{V_0, V' = V_0}$. В этом случае различие в $\varepsilon_{V_0, V'}$ связано только с ангармонизмом молекулы, чем в наших целях можно, в принципе, пренебречь. Тогда из (5.25) сразу же следует «копирование» колебательных распределений $N_{V'=V_0} \sim N_{V_0}$. Такой исключительно простой результат, удачным образом сочетается со столь же простой возможностью его применения в

отношении состояния $\text{CO}(B^1\Sigma)$, дающего начало переходам, соответствующим полосам Ангстрема $B^1\Sigma - A^1\Pi$. Структура матрицы $q_{V_0V'}$ для перехода $X^1\Sigma - B^1\Sigma$ такова, что при $V_0 \neq V'$ значения $q_{V_0V'}$ по крайней мере на два порядка меньше диагональных членов [149].

Расчеты показали, что в диапазоне температур $T_{V_0}^{CO} = 500 \dots 5000\text{K}$, $T_g = 100 \dots 1000\text{K}$ и $\bar{E}_e = 0.4 \dots 5\text{эВ}$ значения $T_{V'}^{CO(B^1\Sigma)} = T_{V_0}^{CO}$ с точностью не хуже 3%. Таким образом, интенсивности колебательных полос системы Ангстрема CO является практически идеальным термометром для определения $T_{V_0}^{CO}$ причем, если использовать относительные интенсивности переходов с уровней $\text{CO}(B^1\Sigma, V'=0.1)$, то не требуется знание T_g . Однако необходимость нахождения T_g сохраняется, если по полосам системы Ангстрема необходимо определить $T_{V_0}^{N_2}$ по соотношению (2.5). Проведенные нами эксперименты [150] полностью подтвердили сделанные выше утверждения.

5.2. Возбуждение молекул при взаимодействиях тяжелых частиц

5.2.1 Распределение электронно-возбужденных молекул по вращательным уровням

Эффекты, связанные с передачей момента импульса молекуле электроном при возбуждении ее электронных состояний обнаруживаются в весьма ограниченной области условий. Если же возбуждение электронных состояний молекул происходит при взаимодействии тяжелых частиц, то указанные эффекты могут быть гораздо более выраженными и наблюдаться в широком диапазоне условий. Сильные отступления от равновесия многократно отмечались в работах по спектроскопии плазмы в неравновесных химических реакторах, лазерных сред, газовых потоков (см.,

например, о спектрах C_2 , CH , CuH в [129], библиографию в [16] и др.). Нами были проанализированы случаи, достаточно типичные в спектроскопии плазмы.

5.2.1.1. Радикалы $OH(A^2\Sigma)$.

Этому объекту посвящены многочисленные, в т.ч. ранние, исследования [151-154](см. также библиографию в [16]). На рисунке 5.4 показаны зависимости величины $Z = \text{const} \cdot I_{K'K''} / [\nu^4 (S_{K'K''} + S'_{K'K'})]$, ($I_{K'K''}$ - интенсивность спектральной линии, ν - частота перехода, $S_{K'K''}$ и $S'_{K'K'}$ - факторы интенсивности во вращательной структуре) описывающей, с точностью до небольшой поправки на реабсорбцию при измерениях на переходе $OH(A^2\Sigma - X^2\Pi)$, распределение $N_{K'}/g_{K'}$ молекул $OH(A^2\Sigma)$ по вращательным уровням в разряде в парах воды при давлении 0.5 Тор [16,70]. Измерения проведены нами по (0,0) и (1,1) колебательным полосам. Кривая 1-2-3 соответствует колебательному состоянию $\nu=0$, 1'-2'-3' - состоянию $\nu=1$. Зависимости состоят из трех характерных участков. Участки 1,1' и 2,2' почти прямолинейны, вращательные температуры, определяемые по их наклону резко различаются и составляют, соответственно, $T_1 \approx T_{1'} \approx 490 \text{ К}$, $T_2 \approx 10000 \text{ К}$, $T_{2'} \approx 9000 \text{ К}$. Участки 3,3' характеризуются более быстрым, по сравнению с 2,2', уменьшением заселенности уровней.

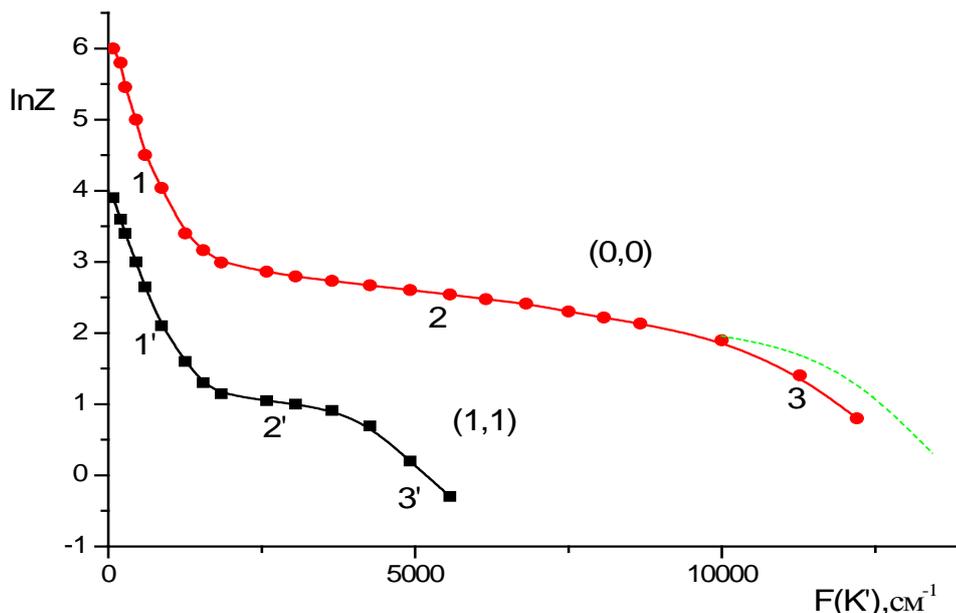


Рис. 5.4. Распределения $OH(A^2 \Sigma, v')$ по вращательным уровням. $v'=0$ – зависимость 1-2-3, $v'=1$ – зависимость 1'-2'-3'. Тлеющий разряд в парах воды, давление 0,5Тор, диаметр трубки 20мм, ток 20мА, охлаждение водой. Штриховая кривая - поправка на преддиссоциацию.

Такие распределения носят достаточно универсальный характер и наблюдались в ряде пламен [153,155], непрерывном [16,70,156], высокочастотном [152] и импульсном [157] разрядах, при фотодиссоциации молекул воды [158].

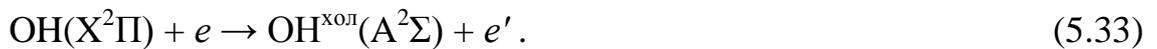
Группы молекул, образующих ансамбли с высокими вращательными температурами называют горячими, а группы, ответственные за низкотемпературный участок – холодными. Мы проанализировали различные предположения о причинах формирования таких распределений. Проведенный нами анализ [16,70] показал, что в условиях газового разряда горячие радикалы образуются при диссоциации молекул H_2O через промежуточное состояние B^1A_1



В основном состоянии $H_2O(X^1A_1)$ угол между О-Н связями $\alpha_{НОН}=104^\circ 27'$, а возбужденному состоянию $H_2O(B^1A_1)$ отвечает равновесная конфигурация с

углом $\alpha_{\text{НОН}}=180^\circ$. При электронном переходе $X^1A_1 \rightarrow V^1A_1$ в соответствии с принципом Франка-Кондона положение ядер в пространстве не изменяется, соответственно образующаяся молекула $H_2O(V^1A_1)$ будет обладать избытком деформационной колебательной энергии. Передача момента импульса радикалам $OH^{\text{гор}}(A^2\Sigma)$ происходит в процессе диссоциации молекул воды за счет этого избытка энергии ΔE .

Наряду с процессами (5.32а,б) в плазме, естественно, происходит и возбуждение радикалов гидроксила электронным ударом из основного состояния $OH(X^2\Pi)$



В соответствии с изложенным выше (см. раздел 5.1 настоящей Главы). Уровни $OH(A^2\Sigma, v', K')$ с высокими значениями K' заселяются практически исключительно молекулами горячей группы в процессах (5.32а,б), тогда как уровни с небольшими K' возбуждаются одновременно в процессах (5.32а,б) и (5.33). Поскольку эти процессы независимые, то, вычитая из полного распределения часть, соответствующую горячим молекулам, можно выделить холодную группу. Соответствующая процедура, подробно описанная нами в [16,70], приводит к выводу, что распределение молекул холодной группы по вращательным уровням оказывается больцмановским с температурой $T'_R=(330\pm 30)$ К. Сопоставление T'_R с вращательной температурой T^0_R молекул в основном электронном состоянии $OH(X^2\Pi)$ $\{T^0_R = (350\pm 15)$ К см. раздел 3.1.3} показывает, что в пределах погрешностей измерения эти температуры, как и ожидалось, совпадают. Поскольку T^0_R совпадает с поступательной температурой нейтральной компоненты плазмы, то делаем вывод, что вращательная температура молекул холодной группы равна газовой.

Заселенности уровней молекул горячей группы на участке 3,3' быстро уменьшаются с ростом K' . Это связано, с одной стороны, с конечностью избытка деформационной колебательной энергии и, с другой – с проявлением эффекта преддиссоциации. Штриховая кривая, примыкающая к

зависимости 1-2-3, показывает расчетные значения заселенностей в предположении отсутствия преддиссоциации.

5.2.1.2. Молекулы $N_2(C^3\Pi_u)$.

Поведение электронно-возбужденных молекул $N_2(C^3\Pi_u)$ исследуется по спектру 2^+ системы полос азота. Это одна из наиболее хорошо изученных в спектроскопическом отношении систем (переход $C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$), которая часто используется для диагностики плазмы и измерений газовой температуры, в частности. Тем не менее, в определенных условиях в неравновесной плазме могут проявляться эффекты, требующие специального анализа [68]. На рисунке 5.5 кривая 1 описывает вращательное распределение $N_2(C^3\Pi_u, v'=0)$,

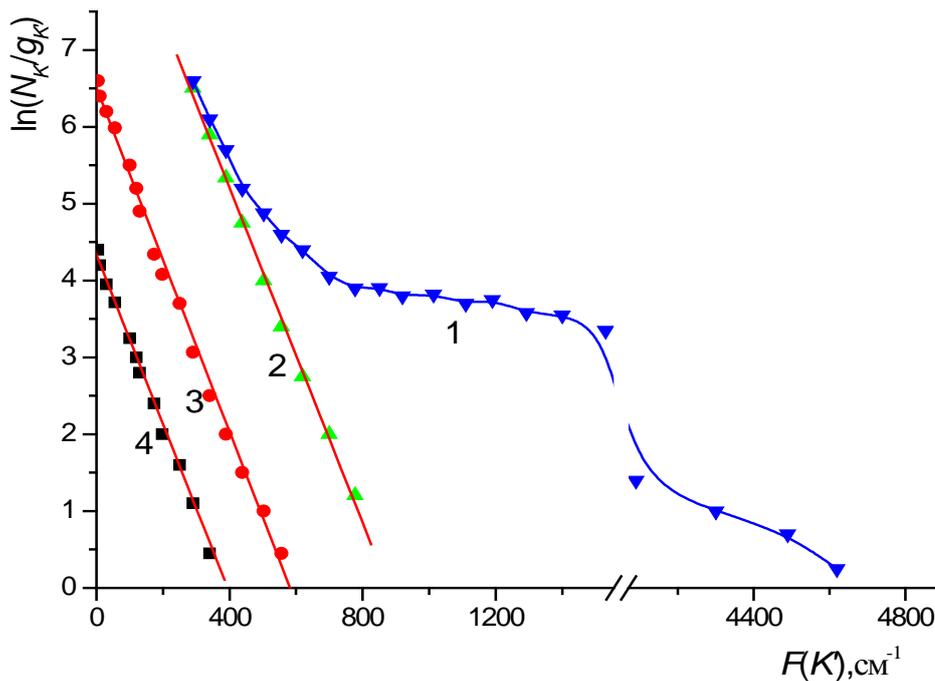


Рис.5.5. Распределения молекул по вращательным уровням. Тлеющий разряд в смеси CO- N_2 -He(1:2.5:10), давление 1Тор. Диаметр трубки 20мм, ток 5мА. 1 - $N_2(C^3\Pi, v'=0)$; 2 – холодная группа $N_2^{\text{хол}}(C^3\Pi_u, v'=0)$; 3 – CO($B^1\Sigma, v'=0$); 4 – CN($X^2\Sigma, v''=0$). Температура, определяемая по наклону прямых 2,3 и 4 – $T_{\text{вр}}=130\text{K}$

полученное по измерениям интенсивностей линий во вращательной структуре (0,0) полосы излучения азота. Разряд в смеси CO-N₂-He(1:2.5:10), стенки разрядной трубки охлаждаются жидким азотом [68].

. Распределение, в целом, аналогично проанализированному выше случаю с гидроксидом. Также имеются холодные и горячие группы. Зависимость 2 относится к холодной группе, если ее выделить вычитанием горячей из полного распределения. Температура, определяемая по наклону зависимости 2 оказывается равной температуре газа, что подтверждается совпадением с результатами измерений по спектру излучения системы Ангстрема CO (зависимость 3), по вращательному распределению радикалов CN в основном состоянии X²Σ, v''=0, определяемому по линейчатому поглощению (см. см. Гл.2, раздел 2.2.4) и по измерениям термопарой.

Проведенный анализ (см. раздел 4.4.4) показал, что в данном случае горячие молекулы возникают в результате нерезонансного взаимодействия тяжелых частиц



Холодная группа формируется при возбуждении молекул азота из основного состояния электронами:



Похожие и даже более выраженные неравновесные вращательные распределения наблюдаются при нерезонансном возбуждении N₂(C³Π) метастабильными атомами



Случай с возбуждением атомами M*=Ar(3p⁵4s) был нами детально проанализирован в [16].

5.2.2. Об измерении газовой температуры по интенсивностям во вращательной структуре электронных спектров при наличии параллельных каналов возбуждения молекул

Проанализированные примеры показывают, что даже при неравновесных распределениях излучающих молекул по вращательным уровням возбужденных электронно-колебательных состояний вращательная температура основного состояния (совпадающая с газовой температурой) может быть определена, если удастся из общего распределения выделить группу молекул, возбужденную прямым электронным ударом. Полагая распределение горячих молекул в области малых вращательных энергий больцмановским с температурой T_h , легко получить выражение для населенности вращательного уровня N_K

$$N_K/g_K = N_v [x(1/Q_{r,c})\exp\{-F(K')/kT_c\} + (1-x)(1/Q_{r,h})\exp\{-F(K')/kT_h\}]. \quad (5.37)$$

Здесь T_c – вращательная температура холодной группы молекул; x – доля молекул холодной группы; $Q_{r,c}$ и $Q_{r,h}$ вращательные статистические суммы холодного и горячего ансамблей, равные kT_c/B_v и kT_h/B_v , соответственно, при условии $B_v \ll kT_{c,h}$. Правомерность, надежность и точность такого приема определяются рядом условий. Прежде всего, температура горячего распределения должна быть заметно выше газовой. Тогда большая часть этого распределения отчетливо наблюдается в эксперименте в области высоких вращательных уровней. Уровни с малыми вращательными квантовыми числами заселяются молекулами, как холодной, так и горячей групп. Предположение о больцмановском характере (с температурой T_h) горячего распределения в области низких вращательных уровней подтверждается как экспериментально (см. выше), так и расчетами в рамках статистической модели [159]. Модель предполагает статистический характер распределения энергии в системе при сильном взаимодействии частиц. Для рассматриваемых примеров расчеты вращательных распределений горячих молекул выполнены нами [160] с учетом результатов работ [161] о распаде электронно-возбужденной молекулы воды и о распаде 4-атомного

возбужденного комплекса ABCD на фрагменты АВ и CD [162]. (Предполагается, что при столкновении двух молекул азота образуется сильно возбужденный комплекс, распадающийся на две двухатомные молекулы). Избыток энергии реакции, приходящийся на рассматриваемую степень свободы определялся из наблюдаемого в эксперименте уровня с максимальным возбуждением $K' ^*$ ($\Delta E_{rot} = B'_v K'(K'+1)$). В данном случае это вращательные уровни с максимально наблюдаемыми $K' ^*$ в состояниях $\text{OH}(A^2\Sigma, v'=0)$ ($K' ^* \sim 30$) и $\text{N}_2(C^3\Pi, v'=0)$ ($K' ^* \sim 50$), образующихся при распаде комплексов $(\text{H-OH})^*$ и $(\text{N}_2\text{-N}_2)^*$. На рисунке 5.6 приведены распределения молекул $\text{OH}(A^2\Sigma, v'=0)$ по вращательным уровням. Кривая 1-экспериментальная, полученная по спектру излучения разряда в парах воды, кривая 2-результат расчета Хори и др. [158] в рамках статистической модели распада H_2O . Видно, что при $K' > 12$ расчет практически совпадает (зависимости 1 и 2 «сшиты» при $K'=18$) с нашим экспериментом, что оправдывает применение статистической модели для описания вращательного распределения горячей группы молекул. В области малых K' зависимости 1 и 2 заметно различаются. Причина появления резкого пика на кривой 1 уже обсуждена выше (она связана с наличием в состоянии $A^2\Sigma$ в условиях плазмы холодной группы молекул, образующихся в процессе (5.33)). Перегиб на расчетной зависимости 2 в области $4 \leq K' \leq 8$ обусловлен начальным (тепловым) вращением электронно-возбужденных молекул воды [158]. Плотность этой группы 4 не превышает 20% от наблюдаемой нами в плазме группы 5. В соответствии с этим из участка зависимости 2 в области $K' \leq 10$ может быть выделена термическая группа 4 (расчеты [161] соответствуют температуре газа ~ 300 К) и горячая группа 3 радикалов $\text{OH}(A^2\Sigma)$. Учет суперпозиции 3 и 1 позволит выделить группу 5 радикалов $\text{OH}(A^2\Sigma)$, образующихся в плазме при прямом электронном возбуждении $\text{OH}(X^2\Pi)$. Важно отметить, что участок 3 вместе с участком 2 при $10 \leq K' \leq 26$ совпадают с больцмановским вращательным распределением с температурой T_h . Более наглядно это обстоятельство видно на рисунке 5.6,б, где приведены

распределения молекул $\text{OH}(A^2\Sigma, v'=0)$ по вращательным уровням в полулогарифмическом масштабе.

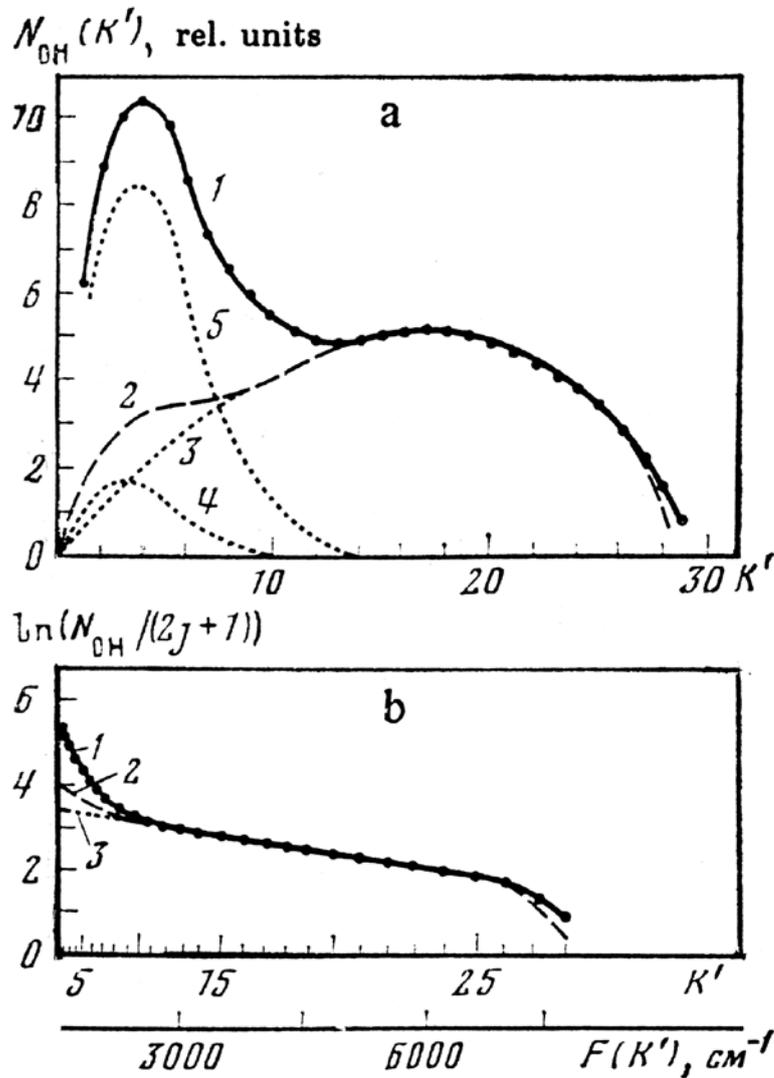


Рис. 5.6. Распределение радикалов $\text{OH}(A^2\Sigma, v'=0)$ по вращательным уровням.

а – линейный масштаб; б – полулогарифмический масштаб, заселенность на единицу статистического веса.

1 – эксперимент данной работы, давление водяного пара $p = 4$ Тор, плотность тока $j = 9,5$ mA/cm^2 ; 2 – расчет Хори и др.[158]; 3 – участок расчетной зависимости, полученный вычитанием из 2 термической группы 4; 5 – распределение молекул холодной группы в эксперименте данной работы, полученное вычитанием 3 из 1.

При анализе вращательного распределения горячей группы молекул $\text{N}_2^{\text{гор}}(C^3\Pi_u)$ параметром задачи оказывается отношение ρ^2 моментов инерции

фрагментов и комплекса. Трудно сделать определенные заключения о моменте инерции комплекса N_4^* . Однако, практически, в статистической теории область сильного взаимодействия ограничивается размерами $R_b \leq R \leq R_H$, где $R_b = d$, $R_H = 2d$, d – межатомное расстояние в рассматриваемом фрагменте и типичные значения $0,1 \leq \rho \leq 0,3$.

Расчеты [162] показывают, что при этих предположениях и при условии равенства моментов инерции фрагментов (в нашем случае это требование выполняется с хорошей точностью, см. далее) вид вращательного распределения фрагментов слабо зависит от ρ . На рисунке 5.7 показано сопоставление наших эксперимента и расчета [160] для азота. Точки – эксперимент. Зависимости 1 и 2 – расчет по статистической теории при двух значениях параметра теории $\rho=0.1$ и $\rho=0.25$ (ρ^2 – отношение моментов инерции фрагментов и комплекса).

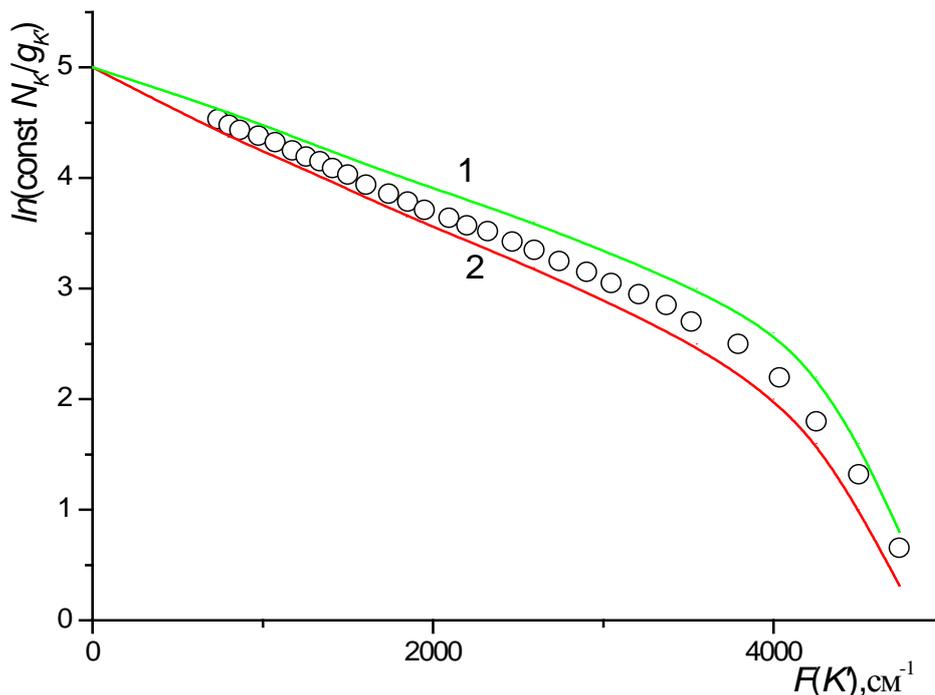


Рис.5.7. Вращательные распределения $N_2(C^3\Pi, v'=0)$. Точки – эксперимент. Линии – расчет по статистической модели при $\rho=0.25$ (1) и $\rho=0.1$ (2).

Видно, что расчетные зависимости вполне удовлетворительно согласуются с нашим экспериментом. Главным для нас оказывается то, что

статистическая теория подтверждает возможность экстраполяции распределения на область малых вращательных чисел, необходимую для выделения группы холодных молекул и определения поступательной температуры нейтральной компоненты неравновесной плазмы.

Для разделения групп важно, чтобы спектральное разрешение и динамический диапазон измерений были достаточны для регистрации отдельных вращательных компонент спектра. Соседние колебательные полосы в спектре часто перекрываются. Так, для 2^+ системы полос азота, удобная для диагностики R-ветвь (0,0) полосы свободна от переналожения с (1,1) полосой лишь в области $K' < 29$, хотя при высоком разрешении могут наблюдаться линии с $K' \leq 50$. Для измерений температуры газа наименее благоприятен случай, когда по условиям эксперимента разрешаемый участок спектра ограничен диапазоном, в котором плотности и интенсивности излучения горячих и холодных молекул сопоставимы. Поскольку группы формируются различными механизмами, соотношение плотностей относящихся к ним молекул может зависеть от условий в плазме.

В случае с гидроксидом порог реакции (5.32a) составляет ~ 10 эВ, а реакции (5.33) ~ 4 эВ и отношение их скоростей чувствительно к виду распределения электронов по энергиям. На рисунке 5.8 показано поведение отношения плотностей $G = N_{\text{OH}}/N_{\text{OH}_2}$ при добавлении гелия в разряд в парах воды (0,5 Тор). Оно меняется из-за изменения средней энергии электронов, причем с ростом давления гелия увеличивается количество холодных молекул, тогда как количество горячих молекул остается практически неизменным [16]. Результаты расчета G , использующие данные зондовых измерений распределений электронов и концентраций гидроксила в основном электронном состоянии [16], хорошо соответствуют спектральным данным и также приведены на рисунке.

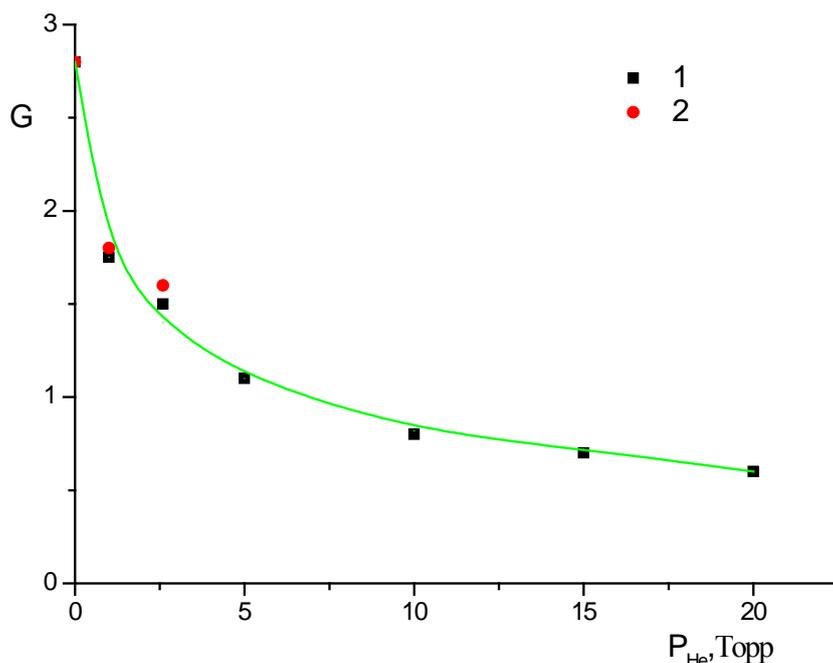


Рис.5.8. Зависимость отношения G плотностей холодной и горячей групп $\text{OH}(X^2\Pi, v=0)$ от парциального давления гелия. 1 – спектральные измерения, 2 – расчет по результатам зондовых измерений распределения скоростей электронов и спектральных измерений концентрации $\text{OH}(X^2\Pi)$.

Напротив, в случае $\text{N}_2(C^3\Pi)$ отношение G практически постоянно в различных разрядных условиях. Пороги возбуждения электронами состояний $\text{N}_2(C^3\Pi)$ и $\text{N}_2(E^3\Sigma)$ отличаются лишь на $\sim 0.7\text{эВ}$, составляя $\sim 11\text{эВ}$ и $\sim 11.7\text{эВ}$, соответственно. С другой стороны, это отношение может весьма сильно варьироваться в процессе развития импульсного разряда. На рисунке 5.9 приведены распределения $\text{N}_2(C^3\Pi, v'=0)$ по вращательным уровням в охлаждаемом жидким азотом разряде в смеси газов $\text{N}_2\text{-CO-He}$, измеренные по спектрам $2+$ системы полос с разрешением во времени. Давление смеси 1Тор, длительность импульса тока $\sim 10\text{мкс}$ с фронтом $\sim 2\text{мкс}$, ток в максимуме $\sim 1\text{кА}$. Через 300нс после начала импульса тока наблюдается только холодное распределение с температурой 130К, обусловленное прямым электронным возбуждением. Через 7.5мкс распределение отлично от больцмановского, появляются горячие молекулы, рождающиеся в заметно более медленных

взаимодействиях тяжелых частиц. Интерпретация спектральных измерений температуры даже с высоким спектральным разрешением, но без достаточного разрешения во времени в данных условиях была бы весьма затруднена.

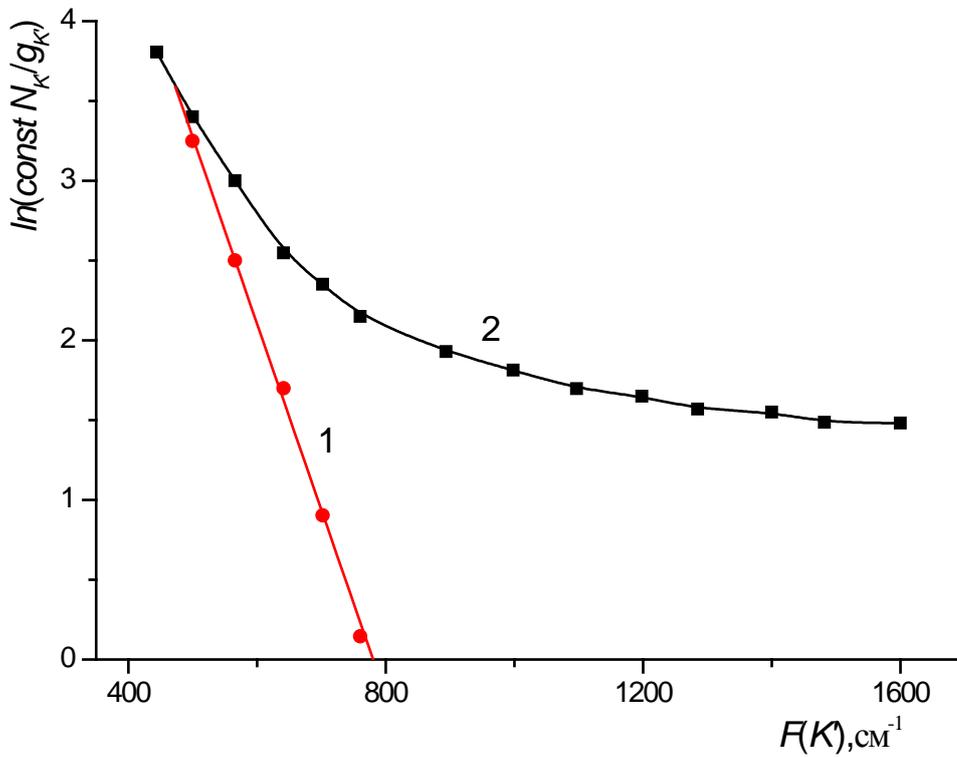


Рис.5.9. Вращательные распределения $N_2(C^3\Pi)$ в импульсном разряде.

1 и 2 – через 300нс и 7.5мкс после начала импульса соответственно.

5.3. Резюме

Выяснен физический механизм передачи момента импульса молекулам при их возбуждении прямым электронным ударом в низкотемпературной плазме. Наибольший вклад во вращательное возбуждение молекул в плазме вносят припороговые электроны. 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 $\sim(4-8) \hbar$.

На основе законов сохранения момента импульса и четности установлены возможные каналы образования $\text{H}_2(d^3\Pi_u, ^1\Pi_g)$. Предложена модель для расчета относительных вероятностей возбуждения вращательных уровней. Сравнение результатов, полученных для состояний $\text{H}_2(d^3\Pi_u)$ и $\text{H}_2(^1\Pi_g)$ позволяет указать область применимости модели. Прежде всего, 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. Проводимые 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 $H_2(\Gamma^1\Pi_g, K')$ в низкотемпературной плазме происходит по схожим схемам. И в том и другом случаях в возбуждении принимают участие преимущественно 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 $H_2(\Gamma^1\Pi_g)$ образуются в результате распада иона с высвобождением электронов с нечетным значением квантового числа момента импульса, т.е. p -, f -, h - электронов. В обоих случаях с наибольшей вероятностью высвобождается электрон с наименьшим из возможных моментов импульсов. В случае $H_2(d^3\Pi_u)$ это - s -электрон ($w(s)=0,84\pm 0,04$), что обуславливает довольно быстрое уменьшение скорости заселения вращательных уровней ростом K' поскольку заселение высоких уровней связано с высвобождением электронов с большими значениями l . В случае $H_2(\Gamma^1\Pi_g)$ это - p -электрон ($w(p)=0,80\pm 0,05$). Как результат скорости заселения вращательных уровней с ростом K' уменьшаются заметно медленнее, чем для состояния $d^3\Pi_u$. Для состояния $H_2(d^3\Pi_u)$ получено хорошее количественное согласие экспериментов и расчетов. 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 $H_2(\Gamma^1\Pi_g)$ наблюдалось удовлетворительное согласие на качественном уровне. Это связано с наличием для данного состояния заметного взаимодействия электронного движения с вращением.

Установлен критерий применимости метода относительных интенсивностей в ЭКВ спектрах молекул, возбуждаемых прямым

электронным ударом, для определения температуры нейтральной компоненты плазмы T_g : соотношение $T_R^0 B_v' = T_R' B_v^0$ между вращательными температурами T_R^0 и T_R' основного и возбужденного состояний, которое лежит в основе метода относительных интенсивностей, выполняется лишь в случае, когда $kT_g \gg B_v^0$, где B_v' и B_v^0 - соответствующие вращательные постоянные

Найдены эффективные сечения VT- процессов для электронно-возбужденных молекул $N_2(C^3\Pi_u)$ и $CO(A^1\Pi)$, широко используемых в диагностики плазмы. Их величины оказались в $10^4 \dots 10^6$ раз больше, чем аналогичные величины для молекул в основном электронном состоянии. Сечения для каждой молекулы связаны между собой соотношением вида $\sigma_{V',V'-1}^{e\varphi\varphi} = V\sigma_{1,0}^{e\varphi\varphi}$, подобно соотношению между квадратами матричных элементов для гармонических осцилляторов. Исключение составляет величина $\sigma_{4,3}^{e\varphi\varphi}$ для молекулы $N_2(C^3\Pi)$, что, по-видимому, определяется тем, что уровень $V'=4$ - последний, наиболее высокий связанный уровень в исследуемом электронном состоянии.

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, позволяющий по известным величинам колебательных температур 2-х видов молекул (N_2 и CO) в возбужденных электронных состояниях ($T_{V'}^{N_2}$ и $T_{V'}^{CO}$) и значению газовой температуры T_g определить колебательные температуры этих молекул в основном электронном состоянии ($T_{V_0}^{N_2}$ и $T_{V_0}^{CO}$) без дополнительной информации о функции распределения электронов по энергиям $f_e(\varepsilon)$. Показано, что интенсивности колебательных полос системы Ангстрема CO могут служить идеальным термометром для определения $T_{V_0}^{CO}$. Причем, если использовать

относительные интенсивности полос, соответствующие переходам с уровней $CO(B^1\Sigma, v'=0.1)$, то не требуется информация о температуре газа T_g .

Исследованы распределения по вращательным уровням электронно-возбужденных молекул, образующихся при взаимодействии тяжелых частиц. Установлено, что эти 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. Более точно вид распределения может быть описан в рамках статистической модели распада возбужденных атомно-молекулярных комплексов. На этой основе предложен способ измерения газовой температуры плазмы по относительным интенсивностям спектральных линий, вращательной структуры электронных спектров, при наличии параллельных каналов возбуждения молекул, когда из общего распределения выделяется вращательное распределение, соответствующее группе молекул, возбуждаемых прямым электронным ударом.

Заключение

Подводя итоги, отметим наиболее важные и интересные с нашей точки зрения результаты работы:

1. Реализован комплексный спектральный метод исследования неравновесной молекулярной плазмы на базе классической спектроскопии видимого и ультрафиолетового 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 $\text{OH}(X^2\Pi)$, $\text{CN}(X^2\Sigma)$ и стабильных молекул $\text{CO}(X^1\Sigma)$, CO_2 , $\text{H}_2(X^1\Sigma)$ 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 $2B_v K$ сопоставима со средней энергией поступательного движения $\sim kT_g$ (молекула H_2 , $T_g \sim 100\text{K}$). 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 $\tau_c \sim 3$ года, тогда как в плазме $\tau_c \sim 1-5 \cdot 10^{-1}$ 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 $T_g \leq 200\text{K}$. 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 удельным энерговыделением, 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 энерговыделения на определенных степенях свободы молекул (в рассмотренном случае на антисимметричной колебательной моде CO_2) для реализации селективных плазмохимических процессов. В результате минимизированы энергозатраты на получение 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 молекул $N_2(C^3\Pi)$ и атомов $O(3^3P)$ по скоростям при их возбуждении в столкновениях с метастабильными N_2^* и Ar^* . Обнаружено, что распределение по скоростям электронно-возбужденных 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-возбужденных молекул $N_2(C^3\Pi)$ в низкотемпературной плазме.

7. Выяснен физический механизм передачи момента импульса молекулам при возбуждении их электронных состояний 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 $\sim(4-8) \hbar$.

- 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 $H_2(^1\Pi_g)$ 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 диагностики 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 $CO(B^1\Sigma, V'=0.1)$, 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 (строгое 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, диагностики 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”.

Практически все представленные здесь результаты получены в отделе Оптики низкотемпературной плазмы ФИАН. Работа поддерживалась Программой фундаментальных исследований Президиума РАН (**“Исследования вещества в экстремальных условиях”**, подпрограмма **“Фундаментальные проблемы плотной низкотемпературной плазмы”**, направление **“Диагностика плазмы ”**), Программами фундаментальных исследований Отделения физических наук РАН (**“Оптическая спектроскопия и стандарты частоты”**), грантами Министерства образования и науки Российской Федерации и РФФИ. Результаты работы, опубликованные в ведущих научных журналах, нашли свое отражения в коллективных монографиях [16,24,108,130,163] и разделах Энциклопедии низкотемпературной плазмы [164,165].

Благодарности

Приношу глубокую благодарность моим учителям Н.Н.Соболеву и В.Н.Очкину за постоянную поддержку и внимание, помощь и плодотворное обсуждение результатов работы. Автор благодарен Н.Г.Преображенскому и А.И.Седельникову за помощь в разработке численных алгоритмов решения спектральных некорректно поставленных задач.

Автор искренне признателен своим коллегам и соавторам С.Н.Цхаю, С.Н.Андрееву, М.В.Спирidonову, А.А.Кузнецову, Д.К.Оторбаеву, М.А.Керимкулову, Т.Т.Карашевой. Совместная работа с ними легла в основу данного исследования. Автор благодарен всем сотрудникам отдела Оптики низкотемпературной плазмы и отделения Оптики ФИАН за чуткое и доброжелательное отношение, которое он постоянно ощущал, работая в этом коллективе.

Литература:

1. Словецкий Д. И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М.: Наука, 1980, с.3.
2. Русанов В.Д., Фридман А.А. Физика химически активной плазмы. М.: Наука, 1984.
3. 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 v. 4460., 2002, p. 46-54.
4. Азаров А.В., Митько С.В., Очкин В.Н., Савинов С.Ю. Несамостоятельный целевой разряд как эффективный способ возбуждения активной лазерной среды– Квантовая электроника, 2003, т.33(5) , стр.419-424.
5. Andreev S.N. Ochkin V.N., Savinov S.Yu., Zakharov V.V. Plasma-chemical CO₂ decomposition in a non-self-sustained discharge with a controlled electronic component of plasma. – Spectr. Acta Part A 2004, v.60, 3361-3369.
6. Биберман Л.М., Воробьев В.С., Якубов И.Т. Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы. М.: Наука,1982, 375с.
7. Очкин В.Н. Спектроскопия низкотемпературной плазмы. М. Физматлит, 2006. 472с.
8. Оптическая пирометрия плазмы. Под редакцией Соболева Н.Н.: Издательство иностранной литературы 1960, 438с.
9. Афонин О.Н., Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Цхай С.Н. Исследование спектра свечения гидроксидов 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, с.93-96
10. Kurnaev V., Afonin O., Antipenkov A., Ochkin V., Pearce R., Urusov V., Vizgalov I., Voronov G., Vukolov K., Worh L and L-2M team. Development of spectroscopic method of water leak localization in ITER.

Тезисы докладов XIV Всероссийской конференции по диагностике высокотемпературной плазмы. Звенигород, 2011, с.47-48.

11. Kovacs I. Rotational structure in the spectra of diatomic molecules. Вр.: Akad. Klado, 1961, 320p.
12. Кузнецова Л.А., Кузменко Н.Е., Кузяков Ю.Я. и др. Вероятности оптических переходов двухатомных молекул. М.: Наука, 1980, 319с.
13. Фриш С.Э.Определение концентраций нормальных и возбужденных атомов и сил осцилляторов методами испускания и поглощения света. – В кн.: Спектроскопия газоразрядной плазмы, под редакцией С.Э.Фриша. М.: Наука, 1970, с.7-62.
14. Mitchel A.G.H., Zemansky M.W., Resonance radiation and excited atoms. Cambridge. Univ. press, 1961. vol. 16. 338p.
15. Смирнов В.В., Цыгир О.Д. Метод реасорбции при больших оптических плотностях в случае двух идентичных трубок. – Опт.и спектр., 1979, Т.46, с.1217-1218.
16. 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. М.: Наука, 1985, т.157, стр. 6-85).
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.)
17. Китаева В.Ф., Осипов Ю.И. ЖТФ, 1968, т.38(2), с.384.
18. Raily J.P. J.Appl.Phys., 1972, vol. 43, p. 3411.

19. Ноаг Е., Pease Н., Staal J., Zar J.– J. Quant. Electronics, 1973, v. QE-9, p.652.
20. Басов Н.Г., И.К.Бабаев И.К., Данилычев В.А. и др. Квантовая электроника, 1979, т. 6, с.772.
21. Генералов Н.А., Зимаков В.П., Косынкин В.Д., Райзер Ю.П, Соловьев Н.Г. Квантовая электроника, 1982, т.9(8), с.1549.
22. Кузнецов А.А., Новгородов М.З., Очкин В.Н., Тихонов В.М. и др. Квантовая электроника, 2000, т.30(5), с.399.
23. Демьяненко А.В., Засавицкий И.И., Очкин В.Н. Савинов С.Ю., Спиридонов М.В. и др. Исследование распределений молекул CO₂ по колебательно-вращательным уровням в тлеющем разряде методом импульсной диодной лазерной спектроскопии. – Квантовая электроника, 1987, т. 14, №4, с. 851-859.
24. Андреев С.Н., Очкин В.Н., Савинов С.Ю. Особенности ударного ушерения ИК- спектральных линий молекулы CO₂ в собственном газе. – В. кн.: Оптическая спектроскопия и стандарты частоты. Молекулярная спектроскопия. Томск, издательство ИОА СО РАН, 2004, стр. 356-375.
25. 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. Оптика и Спектроскопия 1988 т.65, с. 1198-1202.
26. Шуберт М., Вильгельми В. Введение в нелинейную оптику. Часть 2. – М.: Мир, 1979, 512с.
27. Аллен А., Эберли Дж. Оптический резонанс и двухуровневые атомы. – М.: Мир, 1978, 222с.
28. Надеждинский А.И., Степанов Е.В., Засавицкий И.И., и др. Измерение параметров частотных флуктуаций диодного лазера, работающего в импульсно-периодическом режиме. – Квантовая электроника, 1985, т. 12, №2, с.385-387.

29. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М. Наука, 1974, 752с.
30. Бритов А.Д., Караваев С.М. и др. Престройка мод импульсных лазерных диодов на халькогенидах свинца-олова. – Квантовая электроника , 1977, т.4, №9, с. 1999-2001.
31. Курицын Ю.А. Инфракрасная абсорбационная спектроскопия с инжекционными лазерами. – В.кн.: Лазерная аналитическая спектроскопия. Под ред. Летохова В.С. М.: Наука, 1986, с. 120-173.
32. Zsavitckii I.I. Islamov R.Sh., Konev Yn.B., Ochkin V.N., S. Yu.Savinov, Spiridonov M.V. J. Sov. Laser Res., 1990, v.11., p.961.
33. Андреев С.Н., Савинов С.Ю. Краткие сообщения по физике ФИАН, 1995, №5-6, с.77.
34. Бешапошников А.А., Блохин В.Н., Воронин В.Б. и др. Применение метода спонтанного комбинационного рассеяния для определения колебательной температуры в газовом разряде. – ЖПС, 1987, т.46, №5, с.723-727.
35. Ниблер Дж., Найтен Г. Спектроскопия когерентного антистоксова ррассеяния света. – В кн.: Спектроскопия комбинационного рассеяния света в газах и жидкостях. Под ред. А. Вебера. М.: Мир, 1982, с. 310-370.
36. Regnier P., Moya F., Taran J.P.E. Gas concentration measurement by coherent Raman anti-Stokes scattering. – AIAAJ. 1974, v.12, №6, p.826-831.
37. Hall R.J., Eckbreth A.C. Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy (CARS): application to combustion diagnostics. On: Laser applications/Eds J.F. Reedy, R.K. Erf v.5, N.Y.: Academic Press, 1984,p.213-309.
38. Бункин А.Ф., Иванов С.Г., Коротеев Н.И. Наблюдение резонансной интерференции нелинейных оптических восприимчивостей молекул в растворах. – Письма в ЖЭТФ, 1976, т.24, вып.8, с. 468 – 472.

39. Eckbreth A.C. BOXCARS: crossed-beam, phase-matched CARS generation in gases. – Appl. Phys. Letts. 1978, v.32, №7, p. 421-423.
40. Андреев С.Н., Очкин В.Н., Савинов С.Ю. Влияние температуры на ударное уширение ИК спектральных линий молекулы CO₂. – Квантовая электроника, 2002, т.32., №7, с.647-653.
41. Rothman L.S., Hawkims R.L., et al. JQSRT 48, №5/6, pp.537-566 (1992).
42. Rothman L.S., Rinsland C.P., Goldman A. et al. JQSRT 60, №5, pp.665-710 (1998).
43. Anderson P.W. Phys.Rev. V.76, p. 647 (1949).
44. Tsao C.J., Curnutte B. JQSRT 2, 41 (1962).
45. Раутиан С.Г., Собельман И.И. Влияние столкновений на доплеровское уширение спектральных линий. УФН. 1966, т.90, вып. 2, с. 209-236.
46. Вайнштейн Л.А., Собельман И.И., Юков Е.А. Возбуждение атомов и уширение спектральных линий (М. Наука, 1979, 319с.).
47. Robert D., Vonamy J. J.Phys. 40,923 (1979).
48. Физические величины, справочник, под ред. Григорьева И.С., Мелихова Е.З. (М.Энергоатомиздат. 1991,с.264.).
49. Yamamoto G., Tanaka M., Aoki T. JQSRT 9,371 (1969).
50. Arie E., Lacombe N.E., Arcas P. Levy A. Appl.Opt.25, 2584 (1986).
51. Быков А.Д. и др. Оптика атмосферы и океана 5, №9, 907 (1992).
52. Быков А.Д. и др. Оптика атмосферы и океана 5, №11, 1127 (1992).
53. Лаврентьева Н.Н., Савельев В.Н. Оптика атмосферы и океана 7, №1,29 (1994).
54. Leavitt R.P., Korff D. J.Chem.Phys. 74, №4,2180 (1981).
55. Hirschfelder J.O., et al. Molecular Theory of Gases and Liquids (Wiley, NY, 1967).
56. Hirschfelder J.O., Bird R.B., Spotz E.L. J.Chem.Phys. 16, №10, 968 (1948).
57. Luijendijk C.M. J.Phys.B.10, No9,1735 (1977).
58. Pickett H.M. J.Chem.Phys. 73, No12, 6090 (1980)
59. Bouanich J-P., Blanquet G. JQSRT 40, №3, 205 (1988).

60. Rosenmann L., Hartman J.M., Perrin M.V., Taine J. *J.Chem.Phys.* 88, №5, 2999 (1988).
61. Гордиец Б.Ф. Осипов А.И., Шелепин Л.А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980, 512 с.
62. Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Соболев Н.Н. Определение заселенностей уровней радикала ОН методами линейного поглощения с учетом неразрешенной дублетной структуры. – *ЖПС*, 1977, т.26, с.900-905.
63. Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Соболев Н.Н. Неравновесное распределение молекул $N_2(C^3\Pi)$ по вращательным уровням в газовом разряде. – *ЖЭТФ*, 1978, т.75, с.463-472.
64. 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, с.1283-1290.
65. 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, с.1687-1703.
66. Farkas A. *Orthohydrogen, parahydrogen and heavy hydrogen.* Cambridge University Press. 1935, 215p.
67. 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, с. 1732-1748.
68. Zsavitckii I.I., Islamov R.Sh., Kerimkulov M.A., Konev Yu.B., Ochkin V.N., Savinov S.Yu., Spiridonov M.V., Shotov A.D., *J.Sov. Laser Res.* 1990, v.11., p.361-375.
69. Ефимова Ю.Б., Керимкулов 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, с. 22-26.
70. Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Соболев Н.Н. Распределение радикалов гидроксила по вращательным уровням в тлеющем разряде. – ЖТФ, 1977, т.47, с.1168-1177.
71. 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, №2, с.1-5.
72. Golden D.M., DelGreco F.P., Kaufman F. Experimental oscillator strength of $\text{OH } ^2\Sigma^-2\Pi$, by a chemical method. – J. Chem. Phys., 1963, vol. 39, p.3034-3041.
73. Верещагин К.В. Волков А.Ю., Свиридов А.Г., Цхай С.Н. Исследование активной среды волноводного CO_2 лазера. – Препринт ФИАН №109. М., 1983, с.20.
74. Микаберидзе А.А., Очкин В.Н., Соболев Н.Н. Измерение колебательных температур молекул в основном электронном состоянии методом обращения спектральных линий в инфракрасной области спектра. – JQSRT, 1972, v.12, №2, p.169-188.
75. Долинина В.И., Ораевский А.Н., Сучков А.Ф., Урин Б.М., Шебеко Ю.Н. – ЖТФ, 1978, т.48, вып.5, с.979.
76. Procaccia J., Levin R.D. – J. Chem.Phys. 1975, v.63, p.4261.
77. Park R.T. - J. Chem.Phys. 1980, v.72, p.6140.
78. Валянский С.И., Верещагин К.А., Волков А.Ю., Пашинин П.П., Смирнов В.В., Фабелинский В.И., Хольц Л. - Квантовая электроника, 1984, т.11, № 9, с.1836.
79. Billing G.D. ,Fisher E.R. Pt.1: Chem.Phys., 1976, v.18, No.2, p.225. Pt.2: Chem. Chem.Phys.1979, v.43, No.3, p.395.
80. Лосев С.А. Газодинамические лазеры.- М.: Наука, 1977.

81. Исламов Р.Ш., Конев Ю.Б., Липатов Н.И., Пашинин П.П. – Препринт ФИАН № 113, М., 1982.
82. Rosser W.A., Sharma Jr.R.D., Gerry E.T. - J. Chem.Phys., 1971, v.54, No.3 p.1196.
83. Starr D.F., Hancock J.K. - J. Chem.Phys., 1975, v.63, No.11, p.4730.
84. Taine J., Lepoutre F., Louis G. - Chem. Phys .Lett. 1978, v.58, No.4, p.611.
85. Allen D.C., Simpson C.G.S.M. - Chem.Phys., 1980, v.45, No.2, p.203.
86. Исламов Р.Ш., Конев Ю.Б., Липатов Н.И., Пашинин П.П. – Препринт ФИАН № 50: М., 1982.
87. Islamov R.Sh., Konev Yu.B. – Proc.15-th Int. Conf. Phenom. Ionized Gases, Misk, 1981, Contr. Pap.,part 1,s. 1,s.a.,p.71.
88. Schulz G.J. – Phys.Rev.A, 1964, v.135, No.4, p.988.
89. Chen J.C.Y. - J. Chem.Phys., 1964, v.40, No.12, p.3513.
90. Гершензон Ю.М., Никитин Е.Е., Розенштейн В.Б., Уманский С.Я. – Химия плазмы. М.: Атомиздат, 1977, вып.4, с.61.
91. Buchwald W.I., Wolga G.I. J. - Chem.Phys., 1975, v.62, No.7, p.2828
92. Cramp J.H.W., Lambert J.D. - Chem. Phys .Lett. 1973, v.22, No.2, p.146.
93. Гершензон Ю.М., Никитин Е.Е., Розенштейн В.Б., Уманский С.Я. – Химия плазмы. М.: Атомиздат, 1978, вып.5, с.3.
94. Волченко В.И., Комаров В.Н., Очкин В.Н. – Химическая физика, 1982, №8, с.1061.
95. Волченко В.И., Комаров В.Н., Очкин В.Н. – Химия высоких энергий, 1984, т.18, №5, с.477.
96. Волченко В.И., Комаров В.Н., Очкин В.Н., Симонов А.П. – Химия высоких энергий, 1986, т.20, №6, с.557.
97. Жеенбаев Н.Ж., Мамытбеков М.З., Оторбаев Д.К. – ЖПС, 1989, т.51, №1, с.12.
98. Lowke J.J., Phelps A.U., Irwin B.W. – J.Appl.Phys. 1973, v.44, No.10, p.4664.
99. Ferreira C.M., Gousset G, Toureau M. – J.Phys.D, 1988, v.21, p.1403.

100. Цендин Л.Д. ЖТФ, 1989, т.59, вып.1, с.21.
101. Смирнов А.С., Фролов К.С. ЖТФ, 1988, т.58, вып.10, с.1878
102. Nighan W.L., Wiegand W.J. – Phys.Rev.A, 1974, v.10, No.3, p.922.
103. Худсон Д. Статистика для физиков. – М.:Мир. 1970. 296 с.
104. Очкин В.Н. Исследования физико-химических свойств плазмы CO₂-лазера. Труды ФИАН. М.: Наука 1974, т.78, с.1-119.
105. Savinov S.Y., Lee H., Song H.K., Na B-K. Decomposition of methane and carbon dioxide in radio-frequency discharge. J.Industrial & Engineering Chemistry Res. 1999, V.38,No.7, pp.2540-2547.
106. 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, с.188-191.
107. 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, с.1626-1638.
108. 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, т. 157, стр. 124-186).
Karasheva T.T., Otorbaev D.K., Ochkin V.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.)
109. Савинов С.Ю., Цхай С.Н. О доплеровском уширении спектральных линий при их возбуждении прямым электронным ударом. КСФ, 1983, №9, с.3-7.

110. Тихонов А.Н. О решении некорректно поставленных задач и методе регуляризации. Докл. АИСССР, 1963, т. 151, с.501-504.
111. Dieke G.H. The effect of collisions upon the Doppler width of spectral lines. Phys. Rev., 1953, v.89, p.472-473.
112. Чепмен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов. – М.: ИЛ, 1960, -510с.
113. Whipple E.G., jun. Theory of reaction product velocity distributions. – J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p.1345-1351.
114. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач М.Наука, 1979, 285с.
115. Турчин В.Ф., Козлов В.П., Малкевич М.С. Использование методов математической статистики для решения некорректных задач. – УФН, 1970, т. 102, с.345-386.
116. Крянев А.В. Интерференционный метод решения некорректных задач. ЖВМиМФ, 1974, т. 14, с. 25-35.
117. Марчук Г.И. Методы вычислительной математики. М.Наука, 1980, 535с.
118. Wipple E.J., Jr. Theory of reaction product velocity distribution. J.Chem.Phys., v.60, p.p. 1345-1351, (1974).
119. Deschamps J., Ricard A. Transfert d'excitation dans les mélanges argon-azote. J.Phys., v.34, p.p. 123-128, (1973).
120. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Физматгиз, 892с., (1962).
121. Мак-Даниэль И. Процессы столкновений в ионизованных газах. М.: Мир, 832с., (1962).
122. Moore C. Atomic energy levels. Wash.: NBS, 1949, Vol.1. 457p.
123. Setser D.W., Stedman D.H., Coxon J.A. Chemical application of metastable argon atoms. 4. Excitation and relaxation of triplet states of N₂. – J. Chem. Phys., 1970, v.53, p.1004-1020.

124. Lofthus A. The molecular spectrum of nitrogen: Spectroscopic report N 2. Blindern: Dep. Phys., Univ. Oslo, 1960. 150p.
125. Смирнов Б.М. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. – М.: Атомиздат, 1968. 363с.
126. Друкарев Г.Ф. Столкновение электронов с атомами и молекулами. М.:Наука, 1978. 255с.
127. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Элементарные процессы в плазме // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том 1 под редакцией В.Е. Фортова. – М.:Наука, 2000.с.190-266.
128. Adamson S., Astapenko V., Deminskii M., Eletsii A., Potapkin B., Sukhanov L. and Zaitsevskii A. Electron impact excitation of molecules: Calculation of the cross section using the similarity function method and ab initio data for electronic structure. – Chem. Phys. Lett. 2007. v. 436, pp. 308-313.
129. Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure. 1. Spectra of diatomic molecules. – 2nd ed. N.Y.: D. van Nostrand, 1951, 658 p.
130. Оторбаев Д.К., Очкин В.Н., Рубин П.Л., Савинов С.Ю., Соколев Н.Н., Цхай С.Н. Возбуждение вращательных уровней электронных состояний молекул электронным ударом в газовом разряде. // Электронно–возбужденные молекулы в неравновесной плазме. – Труды ФИАН. т.157. С. 86 – 123.
- Otorbaev D.K., Ochkin V.N., Savinov S.Yu., Sobolev N.N., Tskhai S.N. Electron-Impact Excitation Levels of the Rotational Levels of Molecular Electron States in Gas Discharges. The Book: Electron-Excited Molecules in Nonequilibrium Plasma.-Proceedings 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.)

131. 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, стр.1079.
132. Скубенич В.В., Повч М.М., Запесочный И.П. Возбуждение двухатомных молекул при столкновениях с моноэнергетическими электронами. – Хим. выс. энергий, 1977, т.11, с. 116–123.
133. Muntz E.P. Static temperature measurements in a flowing gas. – Phys. Fluids. 1962. v. 5. pp. 80-90.
134. Сахаров А.Д. Температура возбуждения в плазме газового разряда. Изв. АН СССР; сер. физич. 1948, т. 12, с. 372 – 375.
135. 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, с.424-429.
136. Рубин П.Л. Вероятности заселения вращательных уровней при электронном возбуждении двухатомных молекул. – ЖЭТФ, т. 65, с. 1375-1381, (1973).
137. Лавров Б.П., Островский В.Н., Устимов В.И. Об определении сечений и констант скорости электронно-вращательного возбуждения молекул электронным ударом. – Письма в ЖТФ, т.5, с. 366-358, (1979).
138. Лавров Б.П., Островский В.Н., Устимов В.И. Вращательные переходы при возбуждении электронных состояний молекул электронным ударом. – ЖЭТФ, т. 76, с. 1521-1529,(1979).
139. 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, с. 996-1002.
140. 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, 1983, №8, с.56-60.
141. Schulz G.J. Resonances in electron impact on diatomic molecules. - Rev. Mod. Phys. 1973. v. 45, No. 3, p.378-486.
142. Давыдов А.С. Квантовая механика. – М.: Физ.-мат. лит.,1963, с.159.
143. Новгородов М.З., Очкин В.Н., Соболев Н.Н. Измерение колебательных температур в ОКГ на CO_2 . ЖТФ, 1970, т.40, в.6, с.1268-1275.
144. Bleekrode R. A study of the spontaneous emission from $CO_2-N_2-He-Xe$ laser discharge. $C^3 - B^3$ emission bands of N_2 . IEEE J. Quantum Electronics. 1969, v.5, No. 2, p.57-60.
145. Очкин В.Н. К вопросу о взаимосвязи колебательных распределений молекул N_2 в состояниях $C^3\Pi$ и $X^1\Sigma$. Препринт ФИАН №102, М.:1972, 23с.
146. Месси Г., Бархоп Е.. Электронные и ионные столкновения. М.: ИЛ, 604с., (1958).
147. Скубенич В.В. Экспериментальное исследование эффективных сечений возбуждения N_2, O_2 и CO медленными электронами. Дисс. канд. физ.-мат. наук, 127с., Ужгород, (1969).
148. Williams A.J., Doering J.P. An experimental study of the low energy electron scattering spectrum of nitrogen. Planet and Space Sci., v.17, p.p.1527-1537, (1969).
149. Кузменко Н.Е., Кузнецова Л.А., Кузяков Ю.А. Факторы Франка-Кондона двухатомных молекул.-М: МГУ, 1984.-342с.
150. Евсин О.А., Куприянова Е.Б., Очкин В.Н.и др. Определение колебательной температуры молекул в низкотемпературной плазме по интенсивностям полос системы Ангстрема $CO(B^1\Sigma-A^1\Pi)$. Краткие сообщения по физике, №9-10, с.с.53-58, (1994).
151. Oldenberg O. On abnormal rotation of molecules. Phys. Rev., v.46, p.p.210-215, (1934).

152. Broida H.P., Kane W.R. Rotational intensity distribution of OH and OD in electrodeless discharge through water vapour. *Phys. Rev.*, v.89, p.p.1053-1059, (1953).
153. Broida H.P. Rotation temperature of OH in methane-air flames. *J. Chem. Phys.*, v.19, p.p.1383-1390, (1954).
154. Ferdinand J. The comparison of the spectroscopic and probe electron temperature measurements. *Phys. Letts.*, v.A31, p.p.370-371, (1970)
155. Гейдон А. Спектроскопия пламен. М.: ИЛ, 382с.,(1959).
156. Meinel H., Krauss L. Uber die Besetzung der Rotationszustande von OH und C₂ in Niederdruckplasmen. *JQSRT*, v.9, p.p.443-460, (1969).
157. Pichamuthy J.P., Hassler J.S., H.D.Coleman H.D. Gas-temperature measurement in pulsed H₂O laser discharges. *J. Appl. Phys.*, v.43, p.p.4562-4565, (1972)
158. T.Carrington T. Angular momentum distribution and emission spectrum of OH(A²Σ) in the photodissociation of H₂O. *J. Chem. Phys.*, v.41, p.p.2012-2018, (1964).
159. Никитин Е.Е., Уманский С.Я. Статистическая теория бимолекулярных реакций. В кн.: Химия плазмы. Под ред. Б.М.Смирнова. Вып.1, с.с.8-66. М.:Атомиздат, (1974).
160. Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Соболев Н.Н. Суперпозиция вращательных распределений молекул в неравновесной плазме и статистическая модель распада возбужденных комплексов. *Ж. Кратких сообщений по физике*, №2, сс.9-14, М.:ФИАН, (1980).
161. Horie T., Kasuga T. Statistical model including angular momentum conservation for abnormal rotation of OH split from water. *J. Chem. Phys.*, v.40, p.p.1683-1686, (1964).
162. Kimura M., Watanabe S., Horie T. Initial distributions of vibrational and rotational populations predicted by statistical model for two atomic species split from four atomic complex. *J. Phys. Soc. Jap.*, v.32, p.p.1348-1358, (1972).

163. 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". Оптическая спектроскопия и стандарты частоты. Атомная и молекулярная спектроскопия: Коллективная монография. Т.2.с.97-119. Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, Томск 2009.
164. 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, с.553-562, М:Янус-К, 2006.
165. 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, с.211-223.