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

На правах рукописи

Лагунов Владимир Владимирович

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МОЛЕКУЛ ВОДЫ И КИСЛОРОДА, УЧАСТВУЮЩИХ В ОБЪЕМНЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССАХ В ГАЗЕ И ПЛАЗМЕ

Специальность 1.3.6 – Оптика

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Очкин Владимир Николаевич

Москва – 2025

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Постоянно расширяется круг задач газоанализа, требующих обновления методов их решения. Эти задачи включают в себя контроль концентрации примесей и загрязнений в атмосфере [1], в биологии и медицине, поиск биомаркеров патогенных организмов в выдохе человека [2], диагностику реакций горения для повышения эффективности работы двигателей внутреннего сгорания и мониторинга работы реактивных двигателей с помощью анализа состава их газовых потоков [3] и т.д. Актуальны задачи обнаружения паров взрывчатых и наркотических средств в самых различных обстоятельствах. На промышленных производствах мониторинг газовых составляющих повышает эффективности технологических процессов и позволяет контролировать воздействие на окружающую среду, обеспечивает безопасность персонала [4].

Разработки методов и средств газоанализа уже давно сформировали самостоятельное научно-техническое направление. Применяются как достаточно универсальные методы типа электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), масс-спектрометрии и хроматографии, так и специальные приемы, нацеленные на детектирование лишь отдельных химических соединений в ограниченном диапазоне условий, например, с помощью специальных контактных сенсоров, работающих на различных принципах. Соответствующие средства разрабатываются, тиражируются в массовом порядке на производствах различного уровня и занимают глубокую нишу на рынке. В подавляющем большинстве случаев эти и другие средства предполагают возможность анализа пробы из газовой среды с сохранением ее состава при помещении в анализатор, что, действительно, во многих случаям оправдано, но нередко это и не так. Можно отметить, как минимум, две группы связанных с этим ограничений.

Первая связана с воздействием прибора на состав пробы, если она даже соответствует составу объекта и введена в прибор корректно. Например, в масс-спектрометрии проба подвергается воздействию пучка электронов и возникают вопросы соотнесения состава ионов с нейтральным составом исходной газовой

смеси. Похожие вопросы возникают в отношении разделения частиц в колонках хроматографов, селективности поверхностей сенсоров и др. Благодаря большому опыту применений таких распространенных анализаторов, эти аппаратные ограничения часто удается обходить путем специальных калибровок и протоколов измерений.

Другие, более фундаментальные ограничения в области газового анализа связаны с условиями равновесия физических и химических параметров в объекте, которые в пробе воспроизвести крайне сложно. Отсутствие равновесия объединяет сами такие объекты со средствами их исследования в особый класс. Он достаточно широк и все более привлекает к себе внимание по мере развития энергетически экономных технологий, в том числе, связанных с неравновесными явлениями в разреженной газовой или плазменной фазах. Они играют ключевую роль, например, в быстрых потоках (незавершенность релаксации энергий частиц и химических циклов с их участием), в плазме (следствие отрыва энергий заряженных и нейтральных частиц), при гетерогенных взаимодействиях частиц газовой фазы с поверхностями (физические и химические механизмы связывания, пристеночные процессы, формировании взвесей микро- и наночастиц, капель и кластеров), создании инверсных состояний в различных типах газовых лазеров. Обсуждается экологичное плазмохимическое производство водорода в замкнутом цикле конверсии паров воды на окиси углерода, образуемой в разряде в углекислом газе. Создаются уже достаточно продвинутые экспериментальные образцы термоядерных реакторов с нагревом горячей плазмы электрическим разрядом, в которых критическую роль играет пристеночная низкотемпературная неравновесная плазма. Быстро развивается техника гиперзвукового движения тел в разреженных газах с образованием плазмы вблизи их поверхностей.

Эти и многие другие разработки требуют поддержки средствами диагностики, не связанными со вмешательством в объект. К таковым, в первую очередь, относятся хорошо известные методы оптической спектроскопии. Опыт, однако, показывает, что их применение к диагностике неравновесных сред адекватно лишь при условии одновременного понимания и учета как механизмов

нарушения равновесия, так и особенностей спектроскопии излучения, поглощения и рассеяния [5].

Исторически спектральный газоанализ развивался на базе классических эмиссионных методов [6] и применяется для диагностики самосветящихся объектов, например, электрических дуг, индуктивно-связанной плазмы, искровых электрических и оптических пробоев для нужд заводских лабораторий в металлургии, изотопного анализа в геологии [7] и др. При этом, однако, практически полностью решая вопрос о неинвазивности и дистанционности анализа, эмиссионные методы, будучи селективными не только по сортам частиц, но и по их энергетическим состояниям, оставляют открытой проблему существования равновесия частиц с их же излучением. В такой (типичной) ситуации весьма сложно соотнести малые концентрации возбужденных и основной массы невозбужденных частиц с единой химической формулой и получаемые таким образом сведения о концентрациях оказываются косвенными. Их интерпретация нуждается в достаточно подробных исследованиях в каждом конкретном случае проведения анализа. По этой причине в аналитической практике эмиссионные методы применяются к светящимся газовым и плазменным объектам при атмосферном и более высоких давлениях в условиях, часто близких к равновесным, что также должно проверяться. В ИК области интерпретация интенсивностей часто осложняется проблемой реабсорбции собственного излучения. Эти вопросы до настоящего времени находятся в стадии рассмотрения. Основная мотивация к этому – простота реализации эмиссионных измерений, что иногда оказывается определяющим фактором (удаленные и изолированные объекты).

К более прямым и надежным в плане газоанализа можно отнести методы абсорбции и рассеяния, в которых информация получается о концентрациях частиц в основных (иногда метастабильных и резонансных) электронных состояниях. При таком преимуществе перед эмиссионными, эти методы имеют и свои специфические трудности.

Методы рассеяния, даже в современных, часто сложных в экспериментальном отношении, версиях с когерентными лазерными схемами [8] имеют ограничения в измерениях концентраций частиц малой плотности из-за малости сечений рассеяния по сравнению с характерными для дипольных переходов сечениями поглощения.

Далеко не все атомы и молекулы в основных электронных состояниях в газах имеют интенсивные линии и полосы поглощения на переходах между различными электронными состояниями в удобной для измерений области спектра от ближней УФ до ближней ИК. Исключение составляют щелочные атомы и простейшие молекулярные радикалы. Спектроскопия в ВУФ области сопряжена с вакуумированием оптических схем из-за поглощения в атмосфере и использованием специальных источников просвечивающего излучения. Среди классических это источники с излучением линий, резонансных линиям в структуре электронно-колебательных полос поглощения исследуемых частиц (атомно-абсорбционная спектроскопия [9] и синхротроны, среди лазерных - мощные источники для регистрации поглощения на многоквантовых переходах с малыми сечениями (см. библиографию в [8]). ИК область привлекательна для спектроскопии на колебательно-вращательных переходах, и для целей анализа молекулярных газов в равновесных условиях используются методы Фурье-спектроскопии [10], разработано большое число специализированных спектрометров [5]. Монохроматичность, высокая спектральная плотность мощности, направленность излучения лазеров позволили существенно повысить чувствительность измерений поглощения, в том числе, благодаря новым, по сравнению с классическими, схемам измерений. Помимо традиционной прямой регистрации изменения интенсивности прошедшего через объект света, разработаны схемы спектроскопии высокой чувствительности с регистрацией изменений параметров объектов, как реакции на поглощение. Среди этих методов спектроскопия лазерно-индуцированной флуоресценции, фотоакустическая спектроскопия, оптико-гальваническая спектроскопия и др. [11-15]. Надо заметить,

однако, что чувствительность таких схем имеет свои ограничения, связанные с собственными шумами и неустойчивостями в объектах исследований.

Исходя из поставленной задачи об исследовании поведения молекул в неравновесном объекте, в настоящей работе мы используем, в том числе, версию прямых измерений поглощения излучения – диодную лазерную спектроскопию (ДЛС). В ней в качестве источников света используются перестраиваемые диодные лазеры. Такая техника развивалась и успешно используется в газоанализе равновесных сред [1,2]. При этом, однако, как и для других упоминавшихся выше методов, прямое перенесение этого опыта на область условий, в которых совокупность поглощающих частиц является подсистемой неравновесной среды, неправомерно, и должен быть учтен ряд новых и уточняющих факторов. При изучении изменений концентраций частиц часто необходимо проведение измерений концентраций с разрешением во времени. В условиях плазмы исходный плазмообразующий газ преобразуется в набор частиц с сильно различающимися концентрациями и вероятностями оптических переходов, поэтому динамический диапазон метода измерений поглощения должен быть достаточно большим. Для надежной интерпретации результатов измерений следует предусмотреть коррелированные изменения во времени концентраций нескольких частиц. Необходим контроль температуры нейтрального газа в условиях энерговыделения. Для обеспечения точности и надежности измерений следует учитывать влияние шумов плазмы и обеспечить их достаточную статистику, согласованную с необходимым быстродействием и т.д. Подобного рода вопросы лазерной абсорбционной спектроскопии начали изучаться лишь в последние годы, некоторые из них возникали впервые в процессе выполнения настоящей работы.

В настоящей работе методом ДЛС исследовалось поведение молекул воды и кислорода в смеси с инертными газами в газе и плазме пониженной плотности в условиях их взаимодействия со стенками разрядной камеры. Выбор объекта связан со следующими обстоятельствами:

- молекулы воды проявляют свойство сильной адгезии на поверхностях из различных материалов и традиционно являются одним из основных трудно

устраняемых «загрязнителей» во многих типах вакуумных и электровакуумных установок [16, 17]. Молекулы кислорода в плазме являются их производными. В условиях газового разряда реакции в объеме плазмы и гетерогенные взаимодействия молекул с поверхностями протекают одновременно. Определение характерных времен их превращений имеют фундаментальный интерес и практический смысл;

- уже достаточно длительный опыт создания прототипов термоядерных реакторов выявил острую потребность в контроле содержания молекул воды вблизи внутренней поверхности первой стенки разрядной камеры. В этой зоне плазма является низкотемпературной и неравновесной. Процедуры подготовки и тестирования стенки предусматривают испытания с применением вспомогательных разрядов. В новых проектах (в т.ч. строящегося реактора ИТЭР) это регламентируется специально [18]. Представлялось важным предложить прямые методы мониторинга концентраций этих молекул на установке, моделирующей такие условия;

- прямых количественных спектроскопических измерений концентраций молекул H_2O с развитым ИК спектром в неравновесных условиях в плазме ранее не проводилось. Двухатомные гомоядерные молекулы O_2 не имеют сильных колебательно-вращательных оптических переходов, регистрация поглощения затруднена, и представлялось интересным продемонстрировать возможности лазерного метода на слабых переходах и одновременных измерений для этой пары. Такие измерения дают основу для описания механизмов происходящих процессов в рамках моделей адсорбции и неравновесной плазмохимической кинетики.

Цель работы – установление взаимосвязей объемных и поверхностных процессов в газе и плазме пониженной плотности.

Для достижения поставленной цели в диссертационной работе решались следующие **задачи**:

1. Создать экспериментальные модели объектов для изучения динамики поведения молекул воды в смесях с инертными и молекулярными добавками в

состоянии газа и плазмы газового разряда в кварцевых трубках методами спектроскопии поглощения. Давления исходных газов ~10^{-1}-10 мбар.

2. Разработать диодный лазерный абсорбционный спектрометр от видимой до ближней ИК области с аналитическим внешним оптическим резонатором, содержащим исследуемые объекты. Адаптировать спектрометр для измерений концентраций молекул H_2O, HDO и O_2. Спектральное разрешение должно обеспечивать разрешение колебательно-вращательной структуры и регистрацию формы контуров спектральных линий. Отработать методики спектральных измерений концентраций и температур нейтральных частиц в неравновесных условиях. Апробировать прямой метод диодной лазерной спектроскопии в качестве средства контроля косвенных эмиссионных количественных измерений малых концентраций молекул в плазме.

3. Определить механизмы и скорости процессов адсорбции/десорбции молекул на кварце.

4. Проанализировать индивидуальные и коррелированные изменения концентраций H_2O, HDO, O_2 в разряде, баланс элементов, влияние состояния поверхности кварца на объемный химический состав плазмы.

5. Разработать и использовать плазмохимическую модель кинетики тяжелых частиц и электронов для интерпретации экспериментальных результатов, выявить основные, включая гетерогенные, процессы формирования состава плазмы.

Научная новизна

1. Создан экспериментальный комплекс для исследований изменений концентраций молекул во времени в неравновесных условиях в газе и плазме. Центральное звено измерительной части комплекса – оригинальный двухканальный диодный лазерный спектрометр с цифровым управлением. Используется схема с внешним резонатором и дихроичной оптикой с не аксиальным вводом лазерного излучения для индивидуальных и коррелированных измерений поглощения на колебательно-вращательных переходах молекул в видимой и ближней ИК областях. Для исследуемых условий спектральное

разрешение ~10^{-4} $см^{-1}$, скорость записи спектра до 10^5 $см^{-1}\cdot с^{-1}$, чувствительность ~10^{12} $см^{-3}$ для концентрации молекул H_2O и HDO и ~10^{15} $см^{-3}$ для O_2, разрешение по времени на пороге чувствительности ~1…20 с.

2. Для повышения чувствительности измерений концентраций камера исследуемого объекта используется в качестве аналитического оптического резонатора. Предложены новые приемы оптимизации такой схемы. Впервые отмечено, что при высоких скоростях перестройки лазерной частоты, в случае использования внешнего оптического резонатора, возникают искажения спектра поглощения, построена количественная модель искажений.

3. Предложен метод исследований взаимодействия молекул воды с поверхностью кварца, когда в условиях динамического равновесия число частиц в газовой фазе (в наших условиях $8\cdot10^{15}$…10^{13} $см^{-3}$) сопоставимо или менее их числа в одном монослое на поверхности. В согласии с результатами исследования динамики концентраций молекул в газовой фазе построена модель адсорбции, учитывающая физические (силы Ван-дер-Ваальса) и химические (межатомные связи) механизмы. Показано, что, хотя в условиях динамического равновесия частицы удерживаются на поверхности, в основном, химическими механизмами (плотность ~10^{14} $см^{-2}$), физические механизмы (плотность~10^3 $см^{-2}$) играют важную роль на начальных этапах адсорбции из-за высоких скоростей прямых и обратных реакций.

4. Впервые исследовано влияние разряда на активность стенок в процессах формирования химического состава газа в объеме. На примере молекул кислорода в смесях с инертными и молекулярными газами продемонстрировано, что после обработки поверхности разрядом скорости высвобождения и захвата O_2 центрами адсорбции на обработанной разрядом поверхности зависят от сорта частиц-партнеров. Процессы установления стационарной плотности O_2 в объеме разряда также происходят с различной скоростью и глубиной в смесях плазмообразующих газов с различными частицами-партнерами.

5. Впервые реализован одновременный мониторинг изотопомеров H_2O-HDO в одном канале ДЛС-спектрометра и пары H_2O-O_2 в двух его каналах. Изучено установление динамического равновесия концентраций этих молекул в разряде.

6. Применительно к условиям измерений адаптирована плазмохимическая модель неравновесных объемных и гетерогенных процессов в тлеющем разряде в плазмообразующих газах, содержащих молекулы воды и кислорода. Результаты моделирования согласуются с результатами измерений концентраций молекул. Показано, что стартовый процесс распада молекул в плазме инициируется электронами. В исследуемой области пониженных давлений и геометрии разряда последующие взаимодействия их фрагментов между собой, включая рекомбинацию молекул, атомов, радикалов, электронов и ионов происходят преимущественно на стенках, ограничивающих плазму. Для объяснения нарушения баланса элементов введена реакция взаимодействия атомов кислорода в газовой фазе и молекул воды на поверхностных центрах адсорбции.

Теоретическая и практическая значимость

Показанные новые возможности и схемы количественной лазерной абсорбционной спектроскопии молекул в неравновесных гетерогенных системах в теоретическом плане представляют интерес для фундаментальных исследований в области аналитической спектроскопии и физико-химической кинетики. В практическом плане наблюдаемое в настоящее время развитие технологий создания широкого класса частотно-перестраиваемых полупроводниковых лазеров делает предложенные пилотные методы перспективными для мониторинга широкого круга процессов в объектах промышленной химии, энергетики, транспорта, биологии и медицины.

Положения, выносимые на защиту

1. Разработанная спектральная техника обеспечивает одновременные измерения концентраций молекул H_2O и O_2 и их температур, что позволяет эффективно исследовать объемные и гетерогенные процессы в газе и плазме при сопоставимых количествах свободных ($\sim 10^{13}$-10^{16} см$^{-3}$) и захваченных на поверхности ($\sim 10^{14}$-10^{15} см$^{-2}$) молекул.

2. При ширинах линий поглощения ~10^{-2} $см^{-1}$ искажения их контуров связаны с конечным временем жизни фотона в резонаторе, при добротности ~10^4 искажения проявляются при скоростях сканирования частоты более 10^2 $см^{-1}\cdot с^{-1}$.

3. Начальная стадия адсорбции с характерным временем ~1 с и быстрый обмен частицами между поверхностью и объемом определяется ван-дер-ваальсовским взаимодействием, а стационарное количество адсорбированных молекул – образованием их химических связей с поверхностью с плотностью (2-7)·10^{14} $см^{-2}$. Характерное время спонтанного выхода адсорбированной молекулы в вакуум t=33±3 с. Химических превращений молекул воды в процессах адсорбции-десорбции не происходит.

4. Воздействие разряда в смеси газов, содержащих кислород, на кварцевую стенку реактора изменяет ее адсорбционные и эмиссионные характеристики. Эмиссия может происходить при взаимодействии центров адсорбции с нейтральными атомами и молекулами.

5. Нарушение баланса частиц в разряде в газах, содержащих молекулы воды и кислорода, связано с адсорбцией молекул воды стенками реактора на стадии его заполнения. Эмиссия свободных молекул H_2 и O_2 происходит при включении разряда в результате гетерогенной реакции, $H_2O_{wall} + O \rightarrow H_2 + O_2$, при тепловых столкновениях нарабатываемых в плазме атомов кислорода с центрами адсорбции H_2O на поверхности реактора с вероятностью ~10^{-6}.

Степень достоверности

При создании экспериментальной установки использованы современное измерительное оборудование и элементная база, библиотеки программ численных алгоритмов цифрового управления и автоматизации. Новые предложения и их разработки опирались на признанные в научном сообществе результаты предшествующих исследований и, развивая их, не входили с ними в противоречие. Моделирование экспериментальных результатов учитывало результаты современных достижений в области программирования схем решения большого числа кинетических уравнений. Теоретические результаты соответствовали результатам измерений и были воспроизводимы. Результаты работы были

апробированы на большом числе всероссийских и международных конференций, опубликованы в научных изданиях.

Личный вклад автора

Все результаты, представленные в диссертационной работе получены автором лично или при его непосредственном участии.

Апробация и публикации в материалах научных конференций

Результаты диссертационной работы были доложены на 16 всероссийских и международных конференциях и опубликованы в сборниках трудов:

1. Бернацкий, А. В., Лагунов, В. В., Очкин, В. Н. Измерение концентрации водяных паров в тлеющем разряде методами диодной лазерной спектроскопии и оптической актинометрии // Труды XXIV Международной Конференции "Лазерно-информационные технологии в медицине, биологии, геоэкологии и транспорте – 2016". – Новороссийск: Изд-во ГМУ, 2016. – С. 174.
2. Бернацкий, А. В., Лагунов, В. В., Николаев, И. В., Цхай, С. Н. Измерение концентрации водяных паров в тлеющем разряде методами диодной лазерной спектроскопии и оптической актинометрии // XXV Съезд по спектроскопии: Сборник тезисов. – М.: МПГУ, 2016. – С. 195–196.
3. Bernatskiy, A. V., Lagunov, V. V., Ochkin, V. N. H_2O and HDO molecule dynamics in quartz tube in discharge and after its shutdown // The book of abstracts of the 3rd International Summer School on the Physics of Plasma-Surface Interactions. – M.: NRNU MEPhI, 2018. – P. 8.
4. Бернацкий, А. В., Лагунов, В. В., Очкин, В. Н. Измерение концентраций H2O и HDO в разряде методом диодной лазерной спектроскопии с внешним резонатором // Современные средства диагностики плазмы и их применение: Сборник тезисов докладов XI Конференции. – М.: НИЯУ МИФИ, 2018. – С. 9–12.
5. Бернацкий, А. В., Кочетов, И. В., Лагунов, В. В., Очкин, В. Н. Изотопы молекул воды в тлеющем разряде в смесях гелия с H_2O и D_2 // Сборник трудов II международной конференции «Проблемы термоядерной энергетики и плазменные технологии». – М.: МЭИ, 2019. – С. 70.

6. Бернацкий, А. В., Кочетов, И. В., Лагунов, В. В., Очкин, В. Н. Исследование плазменного состава в смесях $He+H_2O+D_2$ // Тезисы докладов школы молодых ученых «Быстропротекающие электровзрывные, электронные и электромагнитные процессы в импульсной электронике и оптоэлектронике». – М., 2019. – С. 37–40.

7. Лагунов, В. В., Николаев, И. В., Очкин, В. Н. Влияние скорости перестройки частоты на спектр слабого поглощения частиц во внешнем резонаторе с не осевым вводом лазерного излучения // Сборник тезисов IX Международной школы-конференции молодых ученых и специалистов "Современные проблемы физики". – Минск: Институт физики НАН Беларуси, 2020. – С. 73–74.

8. Бернацкий, А. В., Лагунов, В. В., Очкин, В. Н. Исследование диссоциации молекул кислорода в плазме тлеющего разряда методом диодной лазерной спектроскопии // Современные средства диагностики плазмы и их применение: Сборник тезисов докладов XII Конференции. – М.: НИЯУ МИФИ, 2020. – С. 63–66.

9. Бернацкий, А. В., Лагунов, В. В., Очкин, В. Н. Динамика плотности молекул O2 в тлеющем разряде // Сборник тезисов VII Международной конференции «Лазерные, плазменные исследования и технологии – ЛаПлаз 2021». – М.: НИЯУ МИФИ, 2021. – С. 239–240.

10. Бернацкий, А. В., Лагунов, В. В., Очкин, В. Н. Динамика концентрации молекулярного кислорода в трубке тлеющего разряда в смесях газов // Сборник тезисов II Международной конференции "Газоразрядная плазма и синтез наноструктур" (GDP-NANO2021). – 2021.

11. Волкова, А. И., Лагунов, В. В., Очкин, В. Н. Влияние скорости перестройки частоты диодного лазера на форму линии поглощения молекулярного кислорода при абсорбционной спектроскопии во внешнем резонаторе // Тезисы докладов школы молодых ученых «Быстропротекающие электровзрывные, электронные и электромагнитные процессы в импульсной электронике и оптоэлектронике» БПИО-2021. – М.: Типография "11-й ФОРМАТ", 2021. – С. 113–116.

12. Лагунов, В. В., Николаев, И. В., Очкин, В. Н. Анализ искажения контура линии поглощения при изменении скорости перестройки частоты лазера с высокодобротным внешним резонатором // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2021». – М.: МАКС Пресс, 2021. – 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM).

13. Lagunov, V., Ochkin, V., Volkova, A. Determination of particle concentrations from absorption spectra with fast frequency tuning // Сборник трудов 22 конференции «International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT)». – М.: Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН», 2022. – С. 192–192.

14. Волкова, А. И., Лагунов, В. В., Очкин, В. Н. Количественные оптические методы при быстрой регистрации спектров поглощения // Тезисы докладов школы молодых ученых «Быстропротекающие электровзрывные, электронные и электромагнитные процессы в импульсной электронике и оптоэлектронике» БПИО-2022. – М.: Типография "11-й ФОРМАТ", 2022. – С. 21–25.

15. Lagunov, V. V., Ochkin, V. N., Volkova, A. I. Fast sensitive laser absorption spectroscopy // Сборник трудов 23 конференции «International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT)». – М.: Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН», 2023. – С. 188–188.

16. Волкова, А. И., Лагунов, В. В., Очкин, В. Н. Исследование влияния эффекта Дике на нестационарный спектр поглощения // Тезисы докладов школы молодых ученых «Быстропротекающие электровзрывные, электронные и электромагнитные процессы в импульсной электронике и оптоэлектронике» БПИО-2023. – М.: Типография "ИП Попов Д.В.", 2023. – С. 23–26.

Публикации в научных журналах

Основные результаты работы опубликованы в 14 статьях в рецензируемых российских и зарубежных журналах, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus:

1. Короленко, П. В., Лагунов, В. В., Николаев, И. В., Очкин, В. Н., Цхай, С. Н., Яцкевич, А. Н. Оптимизация параметров внешнего резонатора лазерного спектрометра слабого поглощения // Квантовая электроника. – 2016. – Т. 46. – № 3. – С. 255–258. – DOI: 10.1070/QEL15892.

2. Bernatskiy, A. V., Lagunov, V. V., Ochkin, V. N., Tskhai, S. N. Study of water molecule decomposition in plasma by diode laser spectroscopy and optical actinometry methods // Laser Physics Letters. – 2016. – V. 13. – No. 7. – P. 075702. – DOI: 10.1088/1612-2011/13/7/075702.

3. Lagunov, V. V., Nikolaev, I. V., Ochkin, V. N., Tskhai, S. N. Measurement of the concentration of water vapor in a glow discharge plasma // Journal of Optical Technology. – 2017. – V. 84. – No. 6. – P. 415–418. – DOI: 10.1364/JOT.84.000415.

4. Bernatskiy, A. V., Lagunov, V. V., Ochkin, V. N. Measurement of the concentration of isotopes of water molecules in a discharge in an inert gas with the addition of H_2O and D_2 vapours by external-cavity diode laser spectroscopy // Quantum Electronics. – 2019. – V. 49. – No. 2. – P. 157–161. – DOI: 10.1070/QEL16819.

5. Bernatskiy, A. V., Lagunov, V. V., Ochkin, V. N. Investigation of the concentration dynamics of H_2O and HDO molecules in a discharge // Physics of Atomic Nuclei. – 2019. – V. 82. – No. 10. – DOI: 10.1134/S1063778819100065.

6. Bernatskiy, A. V., Kochetov, I. V., Lagunov, V. V., Ochkin, V. N. Isotopes of water molecules in a glow discharge in mixtures of helium with H_2O and D_2 // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V. 1370. – P. 012012. – DOI: 10.1088/1742-6596/1370/1/012012.

7. Bernatskiy, A. V., Kochetov, I. V., Lagunov, V. V., Ochkin, V. N. Electric fields and concentrations of charged and neutral hydrogen isotopic particles in the plasma of low pressure DC discharge // Physics of Plasmas. – 2019. – V. 26. – No. 8. – P. 083511. – DOI: 10.1063/1.5118830.

8. Bernatskiy, A. V., Lagunov, V. V., Ochkin, V. N. Investigation of the interaction of water molecules with the surface of a quartz tube using laser spectroscopy // Physics of Wave Phenomena. – 2019. – V. 27. – No. 3. – P. 165–177. – DOI: 10.3103/S1541308X19030014.

9. Lagunov, V. V., Nikolaev, I. V., Ochkin, V. N. High-resolution and high-sensitivity absorption spectroscopy in external optical resonators with fast frequency tuning // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2021. – V. 246. – P. 119060. – DOI: 10.1016/j.saa.2020.119060.

10. Lagunov, V. V., Nikolaev, I. V., Ochkin, V. N. Effect of the Frequency Tuning Rate of a Diode Laser on the Shape of an Absorption Line Profile During Measurement of Low Concentrations in an External Cavity With Off-Axis Radiation Input // Journal of Applied Spectroscopy. – 2021. – V. 88. – № 3. – P. 496–500. – DOI: 10.1007/s10812-021-01199-z.

11. Ochkin, V. N., Lagunov, V. V., Bernatskiy, A. V. Influence of the surface state on the dynamics of the bulk density of O_2 molecules in mixtures with inert and molecular particles in gas and glow discharge // Applied Physics B. – 2022. – V. 128. – No. 4. – P. 75. – DOI: 10.1007/s00340-022-07800-3.

12. A12. Volkova, A. I., Lagunov, V. V., Ochkin, V. N. Particle Concentration Measurements during Fast Recording of Absorption Spectra // Physics of Wave Phenomena. – 2023. – V. 31. – № 1. – P. 1–14. – DOI: 10.3103/S1541308X23010089.

13. Volkova, A. I., Lagunov, V. V., Ochkin, V. N. Manifestations of the Dicke Narrowing at Fast Recording of High-Resolution Absorption Spectra Using Frequency-Tunable Lasers // Physics of Wave Phenomena. – 2023. – V. 31. – № 5. – P. 312–319. – DOI: 10.3103/S1541308X23050060.

14. Bernatskiy, A. V., Kochetov, I. V., Lagunov, V. V., Ochkin, V. N. Parallel monitoring of the dynamics of oxygen and water molecule concentrations under the action of a glow discharge using diode laser spectroscopy // Physics of Wave Phenomena. – 2024. – V. 32. – № 6. – P. 410–422. DOI: 10.3103/S1541308X24700419.

Работы автора отмечены:

- дипломом 2-ой степени Молодёжной научной школы ФИАН по оптике и спектроскопии в номинации "Стендовые доклады" за выступление с докладом "Измерение концентрации водяных паров в тлеющем разряде методами диодной лазерной спектроскопии и оптической актинометрии", выполненной в соавторстве с А.В. Бернацким;

- премией им. П.Н. Лебедева конкурса молодежных работ ФИАН 2019г. за цикл исследований «Создание комплекса экспериментальных установок и спектрометрических методов мониторинга многокомпонентного состава плазмы», выполненных в соавторстве с А.В. Бернацким.

Объем и структура работы

Работа состоит из введения, шести глав, заключения и двух приложений. Полный объём работы составляет 136 страниц, включая 34 рисунка и 6 таблиц. Список литературы содержит 107 наименований.

Работа выполнялась в рамках планов ФИАН (госзадание) и поддерживалась грантами: Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-02-00540), Российского научного фонда (гранты № 14-12-00784, 19-12-00310).

ГЛАВА 1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

1.1. Объекты исследований

Изучение динамики концентраций молекул воды и кислорода проводилось в трубках из плавленого кварца. Длина трубок L_c=50 мм, внутренний диаметр 2r=20 мм. Для выявления влияния стенок проводились три типа экспериментов. В одном из них изменения концентраций исследовалось без использования разряда, в другом разряд использовался для предварительной обработки стенок, в третьем - измерения проводились непосредственно в плазме положительного столба тлеющего разряда постоянного тока. В первых двух использовалась трубка с двумя полыми цилиндрическими электродами, вынесенными в боковые отростки. Расстояние между осями отростков и торцами трубки 20 мм, полная длина разряда L_d=54 см. В экспериментах третьего типа для измерений напряженности аксиального электрического поля в трубку посредине между ними был введен третий идентичный электрод. Поскольку при изменении общей длины тлеющего разряда общее падение напряжения изменяется за счет его положительного столба [19], падения напряжения на положительном столбе и в приэлектродных областях таким образом разделялись. Трубки охлаждались проточной водой, температура стенки контролировалась термопарой, в отсутствие разряда и во всем диапазоне режимов его горения, изменения температуры стенки не превышали 10К.

Трубка соединена с вакуумной и газораспределительной системами. Откачка велась вакуумным постом Pfeiffer Vacuum, остаточное давление 10^{-4} мбар. Каждый из компонентов газовых смесей вводился в трубку индивидуально под контролем датчиков Thyracont VSH89DL, калиброванных на каждый из них. Более подробно процедуры заполнения реактора описаны в последующих разделах для каждого типа экспериментов. Соотношение объемов части трубки, занимаемой разрядом, и примыкающих частей вакуумной системы (концы трубки и подводящие каналы до отсекающих вентилей трактов откачки и системы газораспределения) V_d:V_b=1:2.

Для питания разряда использовался стабилизированный по напряжению (до 5 кВ) источник ООО”Науэл” Sh-0105. Измерения велись в режиме стабилизации тока ±0.1 мА.

Внешний вид трубки с горящим разрядом показан на фотографии 1.1.

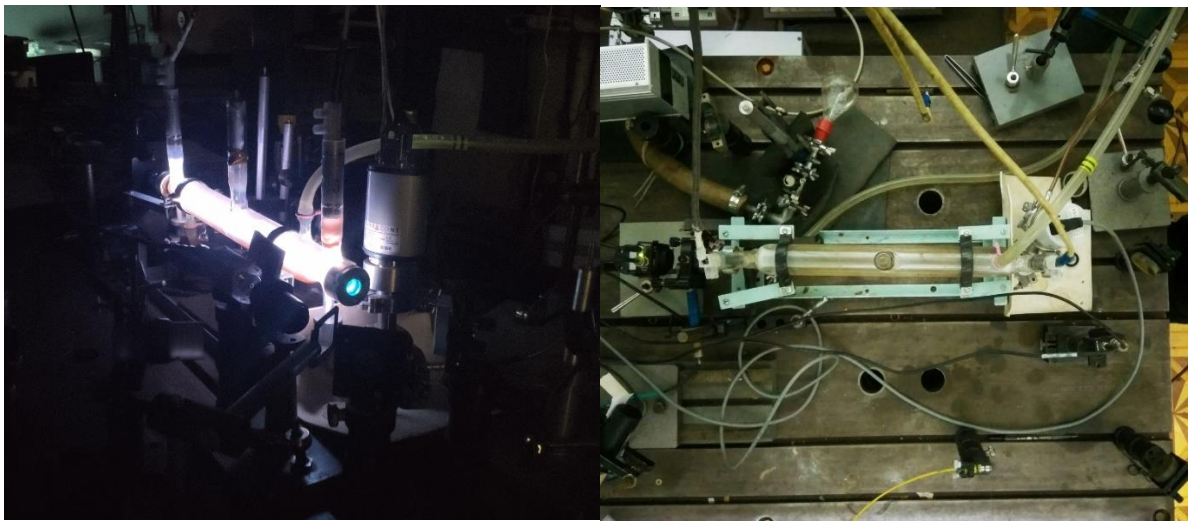


Рис.1.1. Фото фрагмента установки с горящим разрядом (слева) и в его отсутствие (справа).

1.2. Двухканальный диодный лазерный спектрометр

Опираясь на анализ возможных методов измерения малых концентраций молекул, упоминавшихся во введении (см. также один из последних обзоров [8], включающий и наши работы), и учитывая предполагаемые диапазоны измеряемых величин, мы остановились на спектроскопии с применением перестраиваемых диодных лазеров ДЛС. Среди них была выбрана версия, реализующая интегральные измерения в оптическом резонаторе (ICOS).

1.2.1. Базовые схемы, обоснования выбора и проблемы

С появлением лазеров классические методы повышения чувствительности измерений поглощения света с помощью многопроходных двухзеркальных [20, 21] и многозеркальных [22] оптических ячеек существенно модифицировались. Среди других качественно новым стало использование лазерных схем, в которых проявляются резонансные свойств ячеек-интерферометров.

Первой была версия измерений поглощения внутри лазерного резонатора ВРЛС в произвольной среде [23] и в условиях плазмы, в частности [24]. Ввиду

ограниченности выбора широкополосных активных лазерных сред он используется для спектроскопии на электронных переходах атомов и молекул в видимой области [25]. Это резко снижает перечень доступных для анализа частиц.

Первым, использующим резонатор, внешний по отношению к лазеру, стал метод спектроскопии затухания излучения на выходе из резонатора (CRDS, см. монографию [26]). В нем короткий лазерный импульс вводится по оси резонатора и наблюдается его затухание по мере роста числа последовательных проходов (длины оптического пути) резонатора. Развитие этой схемы привело к появлению ряда новых версий [26], в том числе метода, использующего сигнал, интегральный по времени в пределах времени затухания индивидуального импульса и, затем, с помощью лазеров в непрерывном режиме - ICOS (Integrated Cavity Output Spectroscopy) [27]. Ее базовая версия принципиально проста и показана на рисунке 1.2а.

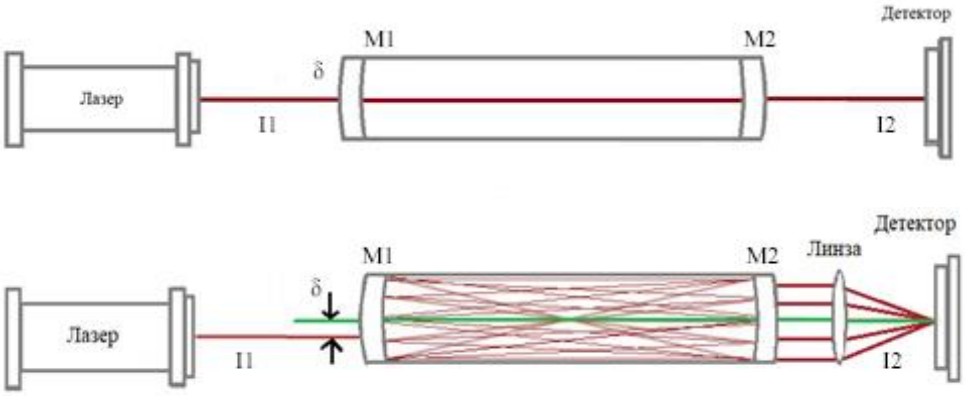


Рис. 1.2. Базовые оптические схемы ICOS. а) осевая схема, б) неосевая схема.

В отличие от различных версий классических многопроходных схем с некогерентными источниками света, в ICOS волновые фронты просвечивающих лучей совмещены и используются резонансные свойства ячейки. При высоких коэффициентах отражения зеркал узкополосное излучение эффективно вводится в объект и выводится из него лишь на частотах собственных мод резонатора, но при этом число проходов и оптический путь может быть сделан весьма большим [27]. С этим достоинством связаны, однако, и определенные проблемы. Некоторые из них отчетливо проявляются в условиях нашей работы.

По условиям задачи в среде с пониженной плотностью частиц одновременно с чувствительностью требуется обеспечить и высокое спектральное разрешение. Оно позволило бы разделять компоненты вращательной структуры молекулярного спектра и определять форму контура индивидуальной линии, что важно для определения концентраций частиц и газовых температур в условиях тепловыделения и отсутствия термодинамического равновесия. Если, однако, использовать внешний аналитический резонатор с типичной длиной L_c=50 см, расстояние между аксиальными модами низшего порядка TEM_{0m} (свободный спектральный интервал) $c/2L=10^{-2}$ см$^{-1}$. При этом, для молекулы H_2O при давлении ~1 мбар ширина контура линии поглощения в области ~7000 см$^{-1}$ при температуре ~ 300 К составляет ~$2\cdot10^{-2}$см$^{-1}$ и в его пределах находится ~3-5 мод. Этого недостаточно для измерений температур по допплеровскому уширению, а в условиях флуктуаций оптической длины резонатора (механика, рефракция) при реальных измерениях приведет к флуктуациям интенсивности прошедшего резонатор света измерении поглощения.

В связи с этой проблемой мы обратили внимание на результаты проведенных нами ранее исследований методом ICOS содержания молекул метана в атмосфере [28]. В качестве аналитической была выбрана триплетная линия ($2\nu_3$, R_3) (0 3 F2 1 →4 4 F1 142 ν=6046.9420 см$^{-1}$, 0 3 F1 1 →4 4 F2 142 ν=6046.9527 см$^{-1}$, 0 3 A2 1 →4 4 A1 1 ν=6046.9647 см$^{-1}$) вблизи 6046 см$^{-1}$, ее ширина определялась столкновениями и составляла ~ 0.2 см$^{-1}$. Длина внешнего резонатора также L_c=50 см и в диапазоне ширины контура оказывается около 20 мод TEM_{0m}, что, в отличие от случаев, обсуждаемых в данной работе, не должно создать видимых трудностей при измерениях концентраций. Вместе с тем, при использовании лазера с шириной линии ~10^{-4} см$^{-1}$ и оптимизации оптики одноканальной схемы (см. нашу работу [29] и Приложение 1) в спектре поглощения проявлялась «тонкая структура» с периодом ~10^{-3} см$^{-1}$, много меньшим, чем расстояние между модами TEM_{0m}. Было сделано предположение, что структура связана с остаточным влиянием поперечных мод более высокого порядка TEM_{nm}, n,m>0. Контролируемое подключение таких мод позволило бы сделать их полный спектр более плотным,

что повысило бы спектральное разрешение и позволило работать с узкими линиями поглощения в объекте. Оказалось, что такое простое в экспериментальной реализации решение для схемы типа ICOS существует и было предложено в работе [30]. В этом случае малая расстройка резонатора, относительно слабо сказывающаяся на добротности, осуществляется за счет введения луча в резонатор с малым смещением δ относительно его оси. Это обеспечивает возбуждение гибридной моды как комбинации большого числа поперечных TEM_{nm} мод. Схема стала известна как off-axis [26] и показана на рис. 1.2б, она была нами использована, ее основная идея была нами распространена на двухканальную версию при создании спектрометра, описанного в следующем параграфе.

В заключение данного параграфа заметим, что задача о повышении разрешения и чувствительности аксиальной схемы ICOS рассматривалась нами и альтернативными путями, основанными на использовании принципа компенсации флуктуаций в трехлучевой конфигурации (R-ICOS) и создания несимметричного резонатора с зеркалами, имеющими различное пропускание [29]. Эти решения имеют потенциальные преимущества для одноканальной неосевой схемы, поскольку не предполагают уменьшения добротности резонатора. Однако, в случае предлагаемой нами двухканальной схемы спектрометра, основанного на использовании дихроичной оптики, это усложнило бы его конструкцию. Материалы этих исследований вынесены в Приложение 1.

1.2.2. Двухканальный спектрометр ДЛС-2 с дихроичной оптикой

Разработанный диодный лазерный спектрометр основан на достаточно общем подходе, допускающем вариации его основных параметров, включая области спектра, число каналов измерений и др. В данном случае для конкретности опишем его в том виде и с той спецификацией узлов и элементов, которые использовались в данной работе при измерениях концентраций молекул воды и кислорода. Блок-схема оптической части показана на рис.1.3.

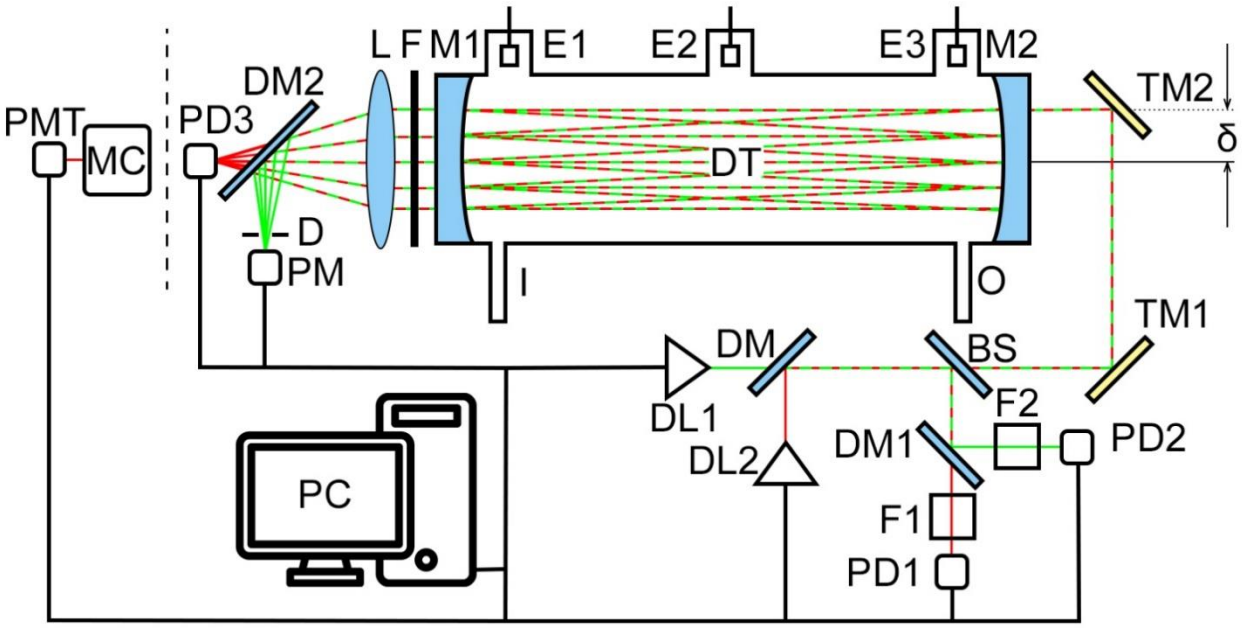


Рис.1.3. Оптическая схема спектрометра ДЛС-2. DT – кварцевая трубка реактора с функциями базы оптического резонатора и разрядной камеры; M1, M2 – дихроичные зеркала; E1, E2, E3 – электроды; I, O – каналы напуска и откачки газов; DL1, DL2 – диодные лазеры; DM – дихроичное зеркало; BS – делительная пластина; DM1, DM2 – узкополосные зеркала для пространственного разделения оптического излучения двух лазеров; F1, F2 – эталоны Фабри-Перо; TM1, TM2 – поворотные зеркала; F – фильтр; L –линза; D – диафрагма; PD1, PD2, PD3 – фотодиодные детекторы; PM – ФЭУ; PC – компьютер со входным интерфейсом для управления режимами работы лазеров и сбора данных с детекторов в измерительных и калибровочных каналах. Ход лучей обозначен штрихами разного цвета. Для эмиссионных измерений на месте детектора PD3 располагалась входная щель монохроматора MC, сигнал с монохроматора принимался на ФЭУ PMT.

Используются два частотно-перестраиваемых в области аналитических линий поглощения молекул O_2 (0.76мкм) и H_2O, HDO (1.39мкм) диодных лазера. Лазер DL1 – VCSEL, Specdilas V-763-OXY-MTE с вертикальным выводом излучения, мощность генерации до 0.5 мВт, ширина линии генерации ~10^{-3} $см^{-1}$, возможная область перестройки частоты при совместном изменении температуры и тока инжекции ~ 20 $см^{-1}$. Лазер DL2 - DFB, Eblana Photonics DM-1392 с распределенной обратной связью, мощность генерации до 8 мВт, ширина линии генерации ~$7\cdot10^{-5}$ $см^{-1}$, перестройка ~10 $см^{-1}$. Температуры корпусов лазеров стабилизированы на уровне 10^{-4} К элементами Пельтье, перестройка частоты управляется токами инжекции. Для совмещения лучей лазеров в пространстве и ввода их в резонатор используется плоское дихроичное зеркало DM (ThorLabs

DMSP805T) с отражением >90% в области 400-790 нм, >90% в области 820-1400 нм. Резонатор образован двумя одинаковыми сферическими (радиусы кривизны 1.5м) зеркалами M1 и M2 в юстировочных вакуумно-плотных креплениях с отражением >99.9% в каждой из узких анализируемых областей спектра. Базой резонатора (интерферометр Фабри-Перо) является корпус реактора – кварцевая трубка с тремя электродами с изучаемой средой. Для разделения пучков на выходе из резонатора после собирающей линзы L установлено зеркало DM2 с отражением >99.5% в области 0.76 мкм, которое отводит излучение VCSEL-лазера DL1 на ФЭУ PM (Hamamatsu R928). Проходящее сквозь это зеркало излучение DFB-лазера DL2 попадает на фотодиодный приемник PD3 InGaAs-детекторы (ThorLabs PDA10CS-EC). Мощности лазерных пучков на выходе из резонатора существенно ослабляются и в режиме записи спектров составляют ~$3\cdot10^{-5}$ мВт (0.76мкм) и ~$4\cdot10^{-4}$ мВт (1.39мкм), поэтому оба фотоприемника оснащены трансимпедансными усилителями. Поглощение атмосферы на открытых участках оптического пути вне резонатора вычиталось и не оказывало существенного влияния на расчетные спектры. В экспериментах с разрядом собственное широкополосное излучение плазмы дополнительно ослабляется по отношению к направленным лазерным пучкам фильтром F и диафрагмой D. Используется схема off-axis ICOS со смещением входящих в резонатор совмещенных пучков на расстояние δ~3 мм относительно его оси. При этом потери излучения на основной моде увеличиваются незначительно, но возбуждается значительное число мод высшего порядка, что приводит к повышению спектрального разрешения. В наших условиях оно составляет ~10^{-4} $см^{-1}$, что сопоставимо с ширинами линий генерации обоих используемых лазеров. Говоря о пространственном разрешении при наличии радиального градиента температуры газа в плазме следует отметить, что при таком способе юстировки лучи зондирующего излучения распространяются не по оси резонатора, а по осесимметричному цилиндрическому объему, сечение которого на описываемой установке, в соответствии расчетами по теории [30], имеет радиус 8 мм.

В условиях экспериментов, проведенных в рамках данной работы основными факторами, влияющими на чувствительность оптических измерений, являлись: временное разрешение измерений (эквивалентное времени накопления и усреднения спектров), малая мощность зондирующего излучения, электрические шумы и наводки в регистрирующем тракте, а также оптические шумы, связанные с собственным излучением плазмы. Все перечисленные факторы были учтены в работе, временное разрешение измерений выбиралось исходя из дисперсии Аллана [31] с наибольшим возможным временным разрешением для каждой из экспериментальных задач. Для улучшения качества регистрации излучения малой мощности без заметного сглаживания сигнала использовались трансимпедансные усилители. Влияние электрических шумов и наводок уменьшалось с помощью алгоритмов сглаживания. Собственное излучение плазмы отделялось от полезных сигналов с помощью фильтров и узкополосных зеркал.

Кроме того, определенные ограничения на чувствительность накладывала необходимость одновременных двухканальных измерений, а также дополнительные потери, связанные с неосевой юстировкой внешнего резонатора. Чувствительность по поглощению, которой удалось достигнуть в описанных усложненных условиях, была оценена с помощью дисперсии Аллана и составила 10^{-7} $см^{-1}$. Такой чувствительности оказалось достаточно для решения всех поставленных задач.

Расположение элементов экспериментальной установки с ДЛС спектрометром на лабораторном столе показано на фотографии (рис. 1.4).

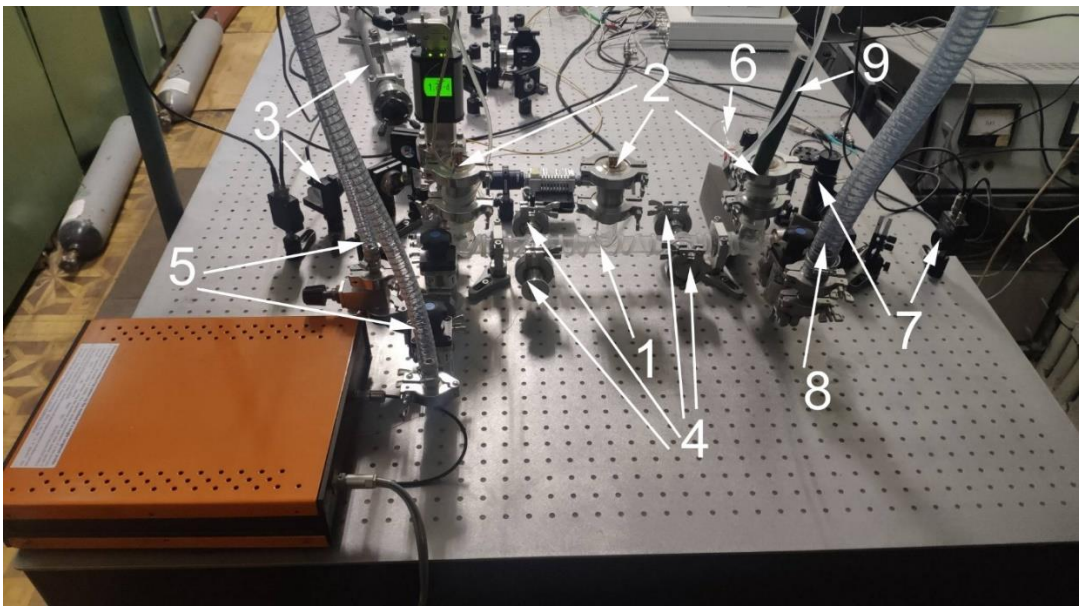


Рис.1.4. Фото установки. 1 – разрядная трубка/база аналитического резонатора, 2 – электроды, 3 – каналы калибровки частоты лазерного излучения, 4 – каналы зондовой и эмиссионной диагностики, 5 – каналы напуска газов, 6 – емкость для напуска паров воды, 7 – аналитические каналы для спектроскопии поглощения, 8 – канал откачки, 9 – трубка водяного охлаждения.

Запись спектров поглощения проводится путем перестройки частоты излучения лазеров. Настройка областей перестройки каждого из лазеров в нужные диапазоны частот производится подбором и стабилизацией их рабочих температур с помощью элементов Пельтье, а перестройка внутри этих диапазонов ~1 $см^{-1}$ осуществляется изменением тока инжекции. Для контроля за перестройкой частот предусмотрены два калибровочных канала с эталонами Фабри-Перо F1, F2. Части излучения обоих лазеров в оба канала отводятся делительной пластинкой BS, а для их разделения по каналам используется узкополосное зеркало DM1 с максимумом отражения в области длины волны около 1.39 мкм и пропускающее излучение 0.76мкм. В обоих калибровочных каналах используются InGaAs-детекторы PD1 и PD2, аналогичные детектору PD3 в выходном канале.

Для управления лазерами и сбора данных с детекторов в рамках работы было разработано специальное программное обеспечение в среде LabView. Оцифровка и генерация управляющих сигналов реализована с использованием двух универсальных плат ввода/вывода (National Instruments PCI-6120, разрядность 16 бит), синхронизированных с использованием технологии RTSI.

Управляющая система спектрометра одновременно и синхронно регистрирует 4 оптических сигнала (выходные и калибровочные сигналы обоих оптических каналов) и 2 электрических (терморезисторы лазеров), а также генерирует 4 электрических сигнала (токи инжекции и термостабилизации для обоих лазеров) с частотой дискретизации до 800 кГц. Частота повторения импульсов составляла 200 Гц, а длительность импульсов 5 мс. При обработке зарегистрированных спектров для каждого из лазеров DL1 и DL2 используются частотные шкалы, получаемые по максимумам пропускания эталонов F1 и F2. Для минимизации связанных с этим погрешностей используется алгоритм асимметричного сглаживания разницы между спектрами пропускания эталонов и базовой линией [32]. Для пакетной автоматической обработки спектров с учетом всей совокупности аналитических сигналов спектрометра разработана программа на языке Python. На вход программы поступают собранные в среде LabView сигналы, на выходе выдаются значения газовой температуры и концентраций молекул воды и кислорода.

Пример типичного спектра пропускания паров воды, а также примеры записи обзорных спектров молекул воды и кислорода и контура поглощения аналитической линии кислорода показаны на рис.1.5.

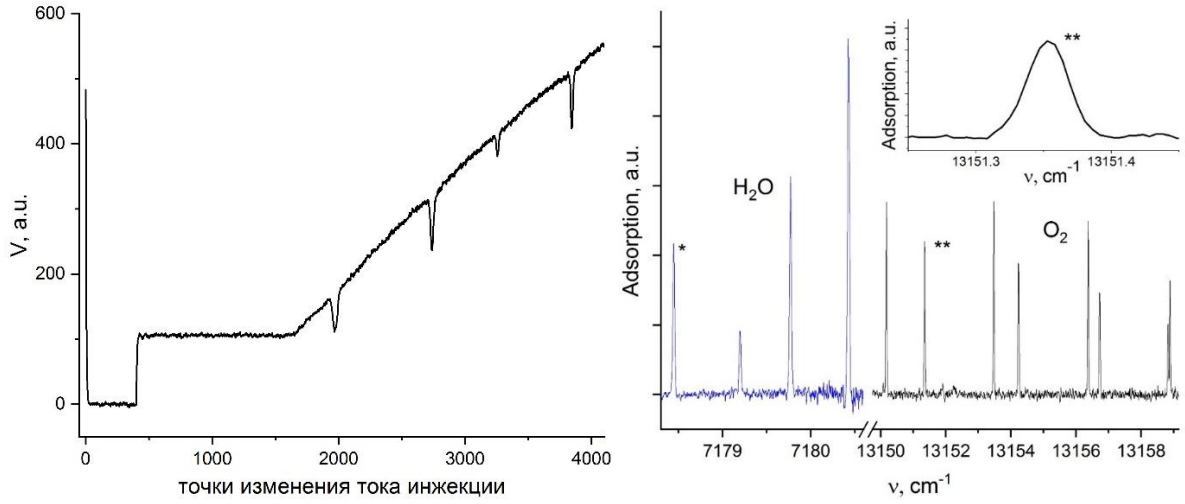


Рис. 1.5. Слева – типичный вид спектра пропускания паров воды. Справа – обзорные спектры поглощения молекул воды и кислорода. *, ** - аналитические линии воды и кислорода при параллельном мониторинге, соответственно. На врезке аналитическая линия кислорода в увеличенном масштабе.

1.2.3. Общие соотношения, их предпосылки и спектроскопические данные для измерений концентраций методом поглощения

Нетрудно оценить (см, напр. [32]), что при используемых мощностях просвечивающего излучения ~10^{-2} Вт/см^2 и временах релаксации вращательного и поступательного движений молекул (~10^{-5}-10^{-6}) с при давлении ~1 мбар оно не влияет на состояние среды и распределение частиц по энергиям. При этом справедливы хорошо известные соотношения линейной спектроскопии, связывающих поглощение света с концентрациями поглощающих частиц – закон Бера-Бугера-Ламберта (ББЛ). Для однородной среды протяженностью L

$$I = I_0 e^{-n\sigma L}, \tag{1.1}$$

где I_0 и I – интенсивности падающего и прошедшего среду излучения $n=n_l-n_u$ - разность концентраций частиц на нижнем l и верхнем u уровнях оптического перехода, $\sigma(\nu)=\alpha(\nu)/n$ – сечение поглощения, $\alpha(\nu)$ – коэффициент поглощения.

Для того, чтобы от заселенности отдельного поглощающего уровня n_l перейти к полной концентраций частиц N, следует просуммировать концентрации частиц на всех возможных уровнях i дискретного спектра. На практике прямое суммирование экспериментальных результатов – нереальная задача и используются модели, связывающие относительные концентрации на отдельных уровнях с помощью т.н. внутренних статистических сумм

$$Q_{int} = \frac{1}{N}\sum_i g_i n_i \tag{1.2}$$

где g_i – статистические веса уровней. В равновесных условиях все энергетические распределения определяются едиой температурой T и

$$Q_{int} = \sum_i g_i \exp\left\{\frac{\Delta E_{i0}}{k_B T}\right\}, \tag{1.3}$$

разделение уровней ΔE_{i0} отсчитывается от уровня с наименьшей энергией.

В неравновесных условиях плазмы понятие единой температуры в целом не применимо, соотношение (1.3) не выполняется и для преодоления этой трудности используется достаточно хорошо выполняющееся приближение независимости различного типа внутренних движений молекулы – движения электронов, колебаний и вращений ядер [34]. Тогда полная сумма разбивается на суммы по электронным Q_e, колебательным Q_v и вращательным Q_r уровням

$$Q_{int} = Q_e\, Q_v\, Q_r, \qquad (1.4)$$

каждая из которых описывается формулами, аналогичными (1.3) но с различными парциальными температурами T_e, T_v, T_r. В отношении вращений и колебаний такое приближение вытекает из теории релаксационных процессов и подтверждается многочисленными экспериментами в широкой области условий [5].

Методы расчета соответствующих статистических весов g_i и статистических сумм Q_v, Q_r должны учитывать особенности энергетической структуры, симметрию связанных состояний и описаны в [35]. Более проблематично введение T_e и Q_e и это является одной из трудностей эмиссионных методов для переходов из возбужденных электронных состояний молекул. Наши измерения, однако, строятся на определении концентраций частиц на колебательно-вращательных уровнях основных электронных состояний. При таком подходе неопределенность, связанная с электроными уровнями, устраняется благодаря тому, что в большинстве известных случаев их заселенности пренебрежимо малы по отношению к заселенностями уровней основного состояния и в соотношении (1.3) статистическая сумма Q_e может заменена статистическим весом основного состояния [35] $Q_e=(2\Lambda+1)(2\sum+1)$. Для исследуемых молекул $O_2(^3\sum)$ $Q_e=3$, для $H_2O(^1A_1)$ $Q_e=1$.

Специфика изучаемого плазменного объекта состоит также в том, что в составе газовых композиций присутствуют молекулы H_2O и их производные – молекулы и атомы водорола. Эти частицы обладают высокими константами скоростей $k_{VT}\sim10^{-12}$ см$^3\cdot$с$^{-1}$ [36] релаксации колебательно-возбужденных уровней к равновесным состояниям как для самих молекул H_2O, так и для O_2 [5]. Константа

скорости возбуждения колебаний молекулы электронами k_{eV}~10^{-9} см^3·с$^{-1}$ при электронной температуре T_e~1...3 эВ [36]. В условиях эксперимента типичные отношения концентраций электронов к концентрациям молекул $\frac{n_e}{[H_2O]} \sim 10^{-6} \ll \frac{k_{VT}}{k_{eV}} \sim 10^{-4} \dots 10^{-3}$. При этом колебательные температуры T_v оказываются сопоставимыми с вращательными и поступательными (газовыми T_g) температурами. При этом во всем диапазоне условий эксперимента заселенности первого возбужденного колебательного уровня по отношению к основному в изучаемых условиях не превышают ~10^{-2}. При измерениях мы также не отмечали поглощения из колебательно-вращательных состояний. Это обстоятельство не является принципиальным для используемого нами метода, но упрощает обработку результатов измерений, поскольку полные статистические функции оказываются близки к равновесным (1.3) с температурами $T \approx T_r \approx T_g$ и можно воспользоваться результатами их расчета, приведенными в базе данных [37], а выполение условия $T_r \approx T_g$ проверяется прямыми измерениями по распределению поглщения на различных вращательных уровнях и по допплеровскому уширению отдельных линий. Значения статистических сумм молекул H_2O, HDO и O_2 в дипазоне температур газа в условиях экспериментов приведен в таблице 1.1.

Таблица 1.1. Статистические суммы молекул H_2O, HDO и O_2 [37].

Температура газа, К	O_2	H_2O	HDO
296	215.74	174.58	875.57
400	292.25	274.57	1382.14
500	367.81	386.33	1930.35
600	446.18	514.15	2586.21

Значения коэффициентов и сечений поглощения исследуемых молекул могут быть рассчитаны по базам данных в работах [37, 38] для интенсивностей поглощения *S*, см/молекула, связанных с сечением поглощения соотношением

$$\sigma(v) = S \cdot \varphi \,, \qquad (1.5)$$

где φ - форм-фактор контура поглощения, который в условиях данной работы определяется доплеровским контуром. В базах [37, 38] приводятся значения

интенсивностей $S(T_0)$ при температуре T_0=296^oK, волновые числа υ_0 переходов в центре контура линии и энергии E поглощающих уровней. При этом для произвольных температур газа T

$$S(T) = S(T_0)\frac{Q(T_0)}{Q(T)}\frac{exp(-\frac{hcE}{k}(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0})(1-exp(-hc\nu_0/kT)}{(1-exp(-hc\nu_0/kT_0)}. \quad (1.6)$$

В формуле (1.1) под длиной поглощающей среды следуетпонимать эффективную длину, проходимую светом в оптическом резонаторе $L=l$. Для малых поглощений $\alpha \cdot l$ <<1, в схеме ввода излучения в резонатор off-axis ICOS [30, 39]

$$\alpha = \frac{I^0-I}{I}\cdot\frac{1-R}{l\cdot R}, \quad (1.7)$$

и полная концентрация частиц находится по формуле

$$N = \frac{\alpha}{S\cdot\varphi}. \quad (1.8)$$

Эффективную длину оптического пути можно определить, измеряя время затухания излучения τ в резонаторе с одинаковыми зеркалами с отражением R

$$l = \tau \cdot c = \frac{l}{1-R}. \quad (1.9)$$

Величина коэффициента отражения R может изменяться за счет химических реакций и адсорбции газов, поэтому в ходе экспериментов при наблюдении отклонении значений начальных концентраций молекул от показаний датчика давления более чем на 5% проводилась чистка зеркал, переюстировка и перекалибровка спектрометра.

Сведения о линиях оптических переходов, использовавшихся для измерений концентраций приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2. Переходы, волновые числа и интенсивности поглощения для линий, использовавшихся в качестве аналитических.

Молекула	Переход	Волновое число υ_0, см$^{-1}$	Интенсивность поглощения $S(T_0)$, см/молекула
HDO	(000–002) $4_{2\,3}$–$3_{2\,2}$	7179.99	4.20E-25
	(000–002) $5_{0\,5}$–$4_{1\,4}$	7180.34	3.05E-25
	(000–002) $4_{1\,3}$–$3_{1\,2}$	7181.31	6.33E-25
H_2O	(000–200) $4_{1\,4}$–$3_{2\,1}$	7180.39	5.56E-22
	(000–101) $9_{5\,4}$–$9_{5\,5}$	7180.61	2.95E-23
	(000–101) $3_{0\,3}$–$2_{0\,2}$	7181.16	1.50E-20
O_2	$X^3\Sigma^-_g$-> $b^1\Delta^+_g$, $R_{13}R_{13}$	13151.35	5.62E-24
	$X^3\Sigma^-_g$-> $b^1\Delta^+_g$, $R_{17}Q_{18}$	13156.28	4.74E-24

1.2.4. Актинометрические измерения

Как упоминалось во введении, измерения концентраций частиц в плазме по собственному излучению привлекательны простотой. Но в отсутствие равновесия являются косвенными. Они продолжают совершенствоваться, прежде всего в отношении уточнения физических механизмов формирования спектров электронн-колебательно-вращательных переходов в неравновесных условиях. В последние годы наиболее продвинулась версия т.н. оптической актинометрии ОА [40-42]. При этом используются спектры пар частиц, концентрация одной из них известна (актинометр А), концентрация другой (Х) определяется. Обычно А – атомы инертного газа, концентрация которых в плазме, с точностью до теплового вытеснения, сохраняется, но в работе [40] была предложена мультиспектральная схема МОА, в которой в качестве промежуточных актинометров могут использоваться и нестабильные частицы.

Представляло интерес с помощью разработанной в нашей работе техники провести сопоставление результатов прямых ДЛС измерений с результатами измерений концентраций тех же частиц матодом ОА. Ввиду особенностей спектров пропускания дихроичных зеркал в широкой области спектра одновременный ДЛС-ОА мониторинг встречает определенные технические трудности. По этой причине

эксперименты проводились раздельно, но с максимально полным воспроизведением условий в разряде. При проведении ОА измерений в схеме рис.1.2 зеркало M1 заменялось кварцевой пластиной, устранялись фильтр F и зеркало DM2, а на месте детектора PD3 располагалась входная щель монохроматора МДР-204 (МС) с дифракционной решеткой 1500 штр/мм, обратная линейная дисперсия 1.57 нм/мм. За выходной щелью монохроматора устанавливался фотоумножитель Hamamatsu R928 (PMT), сигнал с которого оцифровывался и поступал на компьютер PC.

Выводы к Главе 1

1. Подготовлены объекты исследования плазмохимических превращений молекул в газах и в плазме газового разряда пониженной плотности для выявления роли объемных и поверхностных процессов в газе и плазме тлеющего разряда. Объекты включают системы вакуумирования, газораспределения, поддержания разряда, измерений электрических параметров.

2. Разработана и реализована схема двухканального мониторинга концентраций частиц в газе и плазме на основе диодного лазерного спектрометра ДЛС-2 с цифровым управлением и сбором данных измерений поглощения. Измерения могут проводиться параллельно в различных областях спектра. Схема основана на применении дихроичной оптики. Спектральное разрешение ~10^{-4} $см^{-1}$ в каждом из каналов обеспечивается вводом излучения вне оси аналитического резонатора, чувствительность по поглощению ~10^{-7} $см^{-1}$.

3. В целях решения поставленной в данной работе задачи, элементная база спектрометра адаптирована для мониторинга сред на основе инертного газа с добавками молекул H_2O, H_2, D_2, O_2. Схема допускает проведение независимых актинометрических измерений концентраций молекул H_2O по спектрам собственной эмиссии плазмы.

Результаты, описанные в данной главе, опубликованы в работах [29, 43-45].

ГЛАВА 2. ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ РАБОТЫ ДИОДНЫХ ЛАЗЕРОВ НА ВИД СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ И ВОЗМОЖНОСТИ КОЛИЧЕСТВЕННЫХ АБСОРБЦИОННЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

Очевидно, что измерение концентрации частиц нужно проводить за время меньше, чем время изменения условий в объекте. Более того, для обеспечения чувствительности и повышения отношения сигнал/шум за это время измерения следует проводить многократно. Так, опыт работ по газоанализу высокой чувствительности (см., например, [46]) приводит к следующим типичным оценкам. Для достижения приемлемой точности измерений и чувствительности к поглощению на уровне ~ 10^{-5} $см^{-1}$ для объектов геометрической протяженностью ~1 м и разрешением во времени ~1 с требуется статистическая обработка ~10^3 спектров поглощения с разрешением ~10^{-2} $см^{-1}$ в диапазоне волновых чисел $\Delta\nu$ ~1 $см^{-1}$ вблизи контура аналитической линии, что соответствует скоростям перестройки частоты μ ~10^3 $см^{-1}\cdot с^{-1}$. Рассмотрим параметры перестройки в схеме ДЛС-2 (рис.1.3) и их влияние на детектируемые спектры.

2.1. Перестройка частоты диодного лазера

При стабильной температуре корпуса ДЛ частота излучения перестраивается изменением тока инжекции. В импульсно-периодическом режиме типичные изменения тока OABCDE на примере работы с лазером DL2 (рис.1.3) показаны на рис.2.1. На участке OA длительностью 0.5 мс ток равен нулю и лазер восстанавливает параметры после предыдущего цикла инжекции. Для достижения тока, превышающего пороговый и стабилизации начальной частоты на участке BC, формируется плато постоянного тока (30 mA, 1.5 мс), на участке CD происходит линейное нарастание тока (30-115 mA, около 3 мс), на этом этапе перестраивается частота генерации, затем ток обрывается вновь до нулевого значения в точку E, совпадающую с точкой O следующего цикла. Аналогичные по времени циклы, но при иных значениях тока реализуются и с лазером DL1.

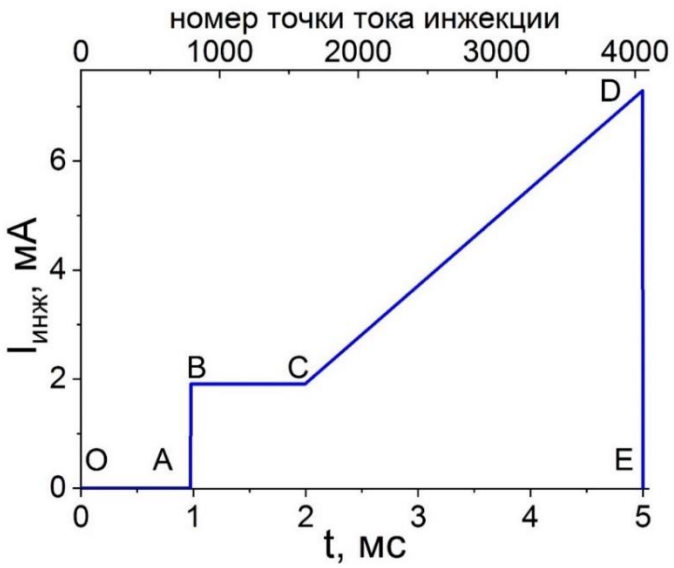


Рис. 2.1. Форма импульса тока инжекции.

Соответствующая участку тока CD зависимость частоты перестройки от времени в реальном лазере может быть нелинейной. Для приводимого здесь примера формы тока инжекции на рис. 2.2 приведены зависимость пропускания эталона F1 (см. рис.1.3) в канале калибровки и калибровочная кривая перестройки частоты. Длительность цикла разбита на 4000 точек отсчета. Провал в осцилляциях связан с поглощением атмосферных паров воды в канале калибровки. (Б) – калибровочная кривая, полученная из этого спектра.

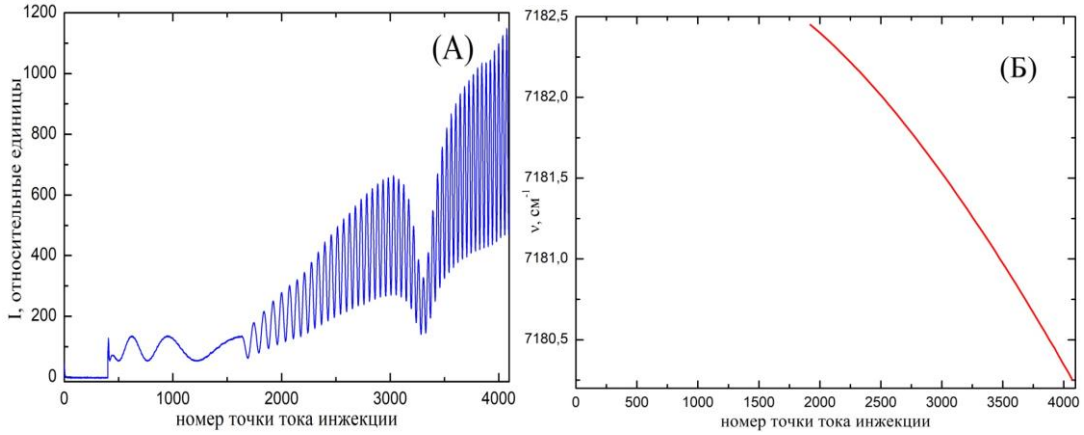


Рис.2.2. (А) – зависимость пропускания эталона Фабри-Перо от времени (в единицах отсчета) в цикле инжекции тока на рис.2.1. Провал в осцилляциях зависимости (А) связан с поглощением атмосферными парами воды в канале калибровки. (Б)

Зависимость на рис. 2.2(Б) связывает линейно меняющиеся точки отсчета тока инжекции и частоту лазерного излучения, ее абсолютная привязка проводится по максимумам линий поглощения, известным из баз данных. При пересчете

спектров в единицы волнового числа ($см^{-1}$) проводилась линеаризация шкалы по спектрам пропускания эталона Фабри-Перо.

Цифровая система управления (глава 1, раздел 1.2.2) позволяет гибко варьировать параметры тока инжекции и частотной перестройки. Так, при сохранении длительности цикла OABCDE инжекции, увеличение тока в точке B приведет к уменьшению скорости перестройки частоты, определяемой наклоном участка CD. Быстродействие лазеров, детекторов и системы оцифровки сигналов спектрометра ДЛС-2 позволяет обеспечивать скорость перестройки частоты до $\mu \sim 10^5$ $см^{-1} \cdot с^{-1}$. Дальнейшее ее увеличение приводило бы к искажениям спектров известными нестационарными эффектами.

2.2. Известные когерентные нестационарные эффекты при измерениях поглощения на ограниченных трассах и возникшие вопросы

Проявления искажений контуров поглощения резонансных сред при их быстрой регистрации известны из работ по СВЧ спектроскопии ЯМР [47]. В оптической области они отмечались при зеемановской и штарковской спектроскопии молекул, когда, как и в ЯМР, частота узкополосного просвечивающего излучения фиксировалась, а быстрые сдвиги линий поглощения вызывались внешними быстропеременными полями [48, 49]. Впервые такие явления для не возмущенного внешними воздействиями спектра при быстром сканировании частоты источника с помощью диодных лазеров в ИК диапазоне были изучены и интерпретированы в работах [50, 51] на примере поглощения молекулами CO_2 пониженной плотности. Во всех случаях эффекты проявляются в виде сдвигов максимумов и появления осцилляций в детектируемом спектре. Физическая природа трансформаций статического (регистрируемого при медленной записи) контура связана с наведением в поглощающей среде поляризации, затухание которой сопровождается интерференцией полей падающего на среду пучка излучения и излучением поляризованной среды [52]. Эффект проявляется, если характерное время сканирования контура линии меньше времени обратной ширины статического спектра, т.е. формально нарушается базовое соотношение неопределенностей. Типичные скорости перестройки в

условиях доплеровского уширения в работе [52] составили (10^5-10^6) $см^{-1}$ $с^{-1}$. Отмечалось, что анализ таких эффектов расширяет возможности спектральных исследований быстропротекающих процессов, например, скорости фазовой релаксации частиц и других, связанных с этим релаксационных процессов, исследований импульсных систем и др.

В последующий период до настоящего времени была выполнена серия аналогичных работ, особенно с применением квантово-каскадных лазеров (QQL) с быстрой частотной перестройкой (см., напр., оригинальные работы, обзоры и монографии [53-58]). Было показано, в частности, что использование нестационарных когерентных эффектов, помимо быстродействия, позволяет проводить и другие измерения, проблематичные для традиционной спектроскопии. Например, в работе [57] показано, что по виду изменений формы контура можно измерять показатели поглощения оптически плотных сред (k_0z~100), наблюдая при этом фазы сверхизлучения.

В процессе проведения настоящей работы нами также были обнаружены эффекты искажения спектров высокого разрешения при сканировании частоты источника зондирующего излучения. При этом, однако, они проявились при скоростях перестройки на 2-3 порядка величины меньших, чем это наблюдалось во всех упомянутых выше работах. Этот факт, как и ряд других особенностей, свидетельствовали о другой природе наблюдаемых нами искажений. По-видимому, такой новый эффект связан с тем, что в рамках настоящей работы впервые использовались источники излучения с быстрой перестройкой частоты (~10^3 $см^{-1}\cdot с^{-1}$) для изучения спектров поглощения не в однопроходных трассовых схемах, а в схемах с оптическим аналитическим резонатором. Эти соображения нуждались в специальных исследованиях, описанных ниже.

2.3. Формы контуров линий поглощения молекул в резонаторе, наблюдаемые при разных скоростях перестройки частоты и добротностях

В связи с общей задачей работы о мониторинге концентраций частиц исследования общего вопроса о влиянии на спектр поглощения скорости его записи

проводились на примерах аналитических линий молекул H_2O и O_2. Поскольку изготовление широкого набора дихроических зеркал с изменяемыми высокими отражениями одновременно в двух областях проблематично, эти измерения проводились по одноканальным схемам с зеркалами для каждой из областей спектра. Для спектров H_2O использовались пары одинаковых зеркал (Layertec) с радиусами кривизны 1 м и отражениями 99% и 99.98%. При измерениях на линии O_2 зеркала имели радиус кривизны 1.5 м и отражение 99.9%. Измерения проводились в газах при температуре 295 К. Отражения приведены по данным изготовителя, кроме того проводились контрольные измерения.

На рис.2.3 показано затухание сигналов с детекторов PD1 и PD3 после обрыва (t = 0) тока инжекции (рис.2.1) при пустом резонаторе с зеркалами с отражениями по данным изготовителя 99.98%, они могут быть аппроксимированы экспонентами. Измерения времени затухания проводились с использованием цифрового осциллографа с полосой 40 МГц (Tektronix TDS1001B). Время затухания сигнала детектора PD1 τ_0 =2.5 мкс, оно превышает время отклика детектора (~10^{-8}с) и характеризует быстродействие электронной системы, управляющей током лазера и передающей сигнал на компьютер. При использовании пары зеркал с R=99% время затухания сигнала с такого же детектора PD3 практически совпадает с τ_0. На этом фоне не удается выделить вклад времени жизни фотонов в резонаторе τ_c с такими зеркалами. Оцениваемая точность измерения τ_0 составляет ±0.2 мкс. Поэтому время жизни фотонов в резонаторе с зеркалами R=99% оценивалось исходя из данных изготовителя зеркал $\tau_c = l/(c(1-R))$ = 0.15 мкс. При R=99.98% измеренное время затухания $\tau^* = (13.5\pm0.5)$ мкс, в которое дают вклад время задержки электроники $\tau_0 = (2.5\pm0.2)$ мкс и время жизни фотонов в резонаторе τ_c = 11 мкс. Это значение τ_c соответствует указанному изготовителем отражению зеркал в отсутствие поглощения и дифракции.

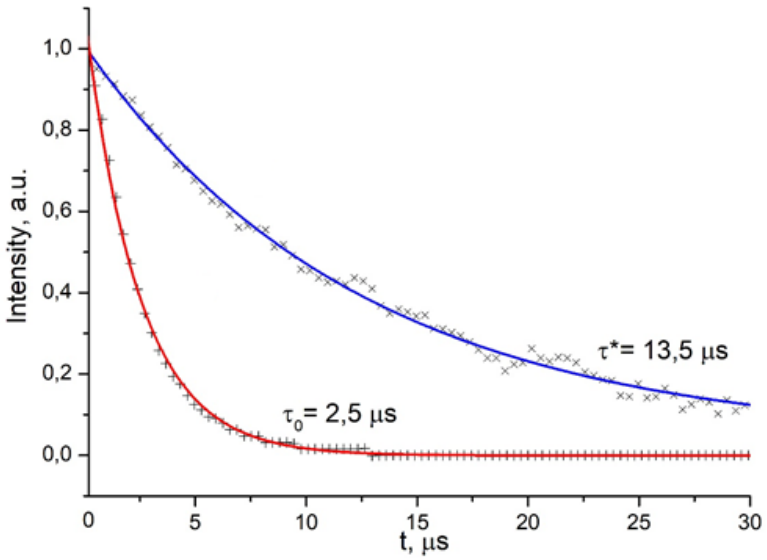


Рис 2.3. Затухание сигналов с детекторов после обрыва тока инжекции ДЛ до (детектор PD1) и после (детектор PD3) прохождения светом резонатора (рис.1.3) с зеркалами R=99.98%.

На рис. 2.4 показан фрагмент обзорного спектра коэффициента поглощения $\tilde{\alpha}(\nu)$ на линиях молекул H_2O при давлении паров 0.06 мбар. Это слабые линии с $\alpha(\nu)$ ~(0.3 – 2)·10^{-6} $см^{-1}$, использовалась пара зеркал с высоким отражением. Скорость перестройки μ = -800 $см^{-1}\cdot с^{-1}$ (в направлении от больших волновых чисел к меньшим). Для всех линий наблюдается затягивание в сторону меньших частот.

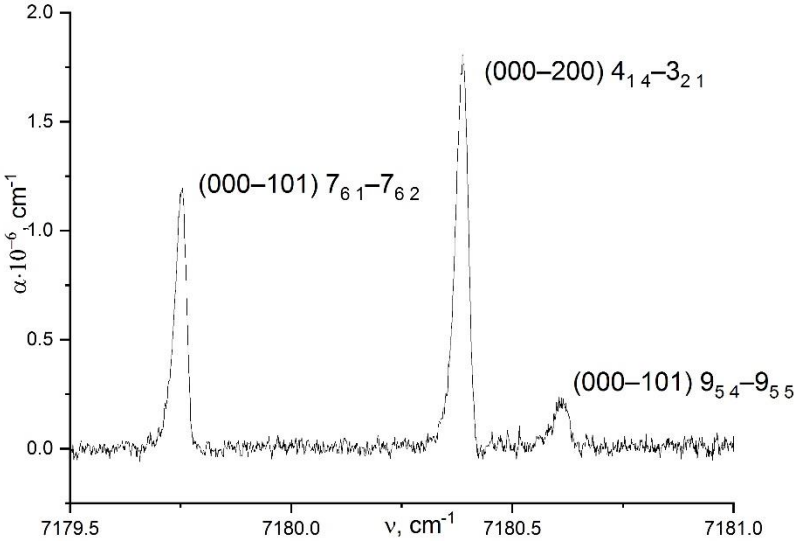


Рис.2.4. Спектр поглощения воды при скорости перестройки μ= -8·10^2 $см^{-1}\cdot с^{-1}$ (перестройка происходит в сторону уменьшения волнового числа). Давление паров воды 0.06 мбар. Пара зеркал с отражением 99.98%.

Такая асимметрия была исследована более подробно. На рис. 2.5 контуры линии (000–200) $4_{1\,4}$–$3_{2\,1}$ приведены в увеличенном масштабе для четырех случаев.

Контур $\alpha(\nu)$ 1 – расчетный допплеровский при известной концентрации молекул воды и температуре 295К. Контур 2 получен при μ = 10^2 см$^{-1}$·с$^{-1}$.Контур 3 соответствует условиям записи обзорного спектра, μ = -8·10^2 см$^{-1}$·с$^{-1}$ (перестройка в сторону меньших волновых чисел). Контур 4 – те же условия при μ = +8·10^2 см$^{-1}$·с$^{-1}$.

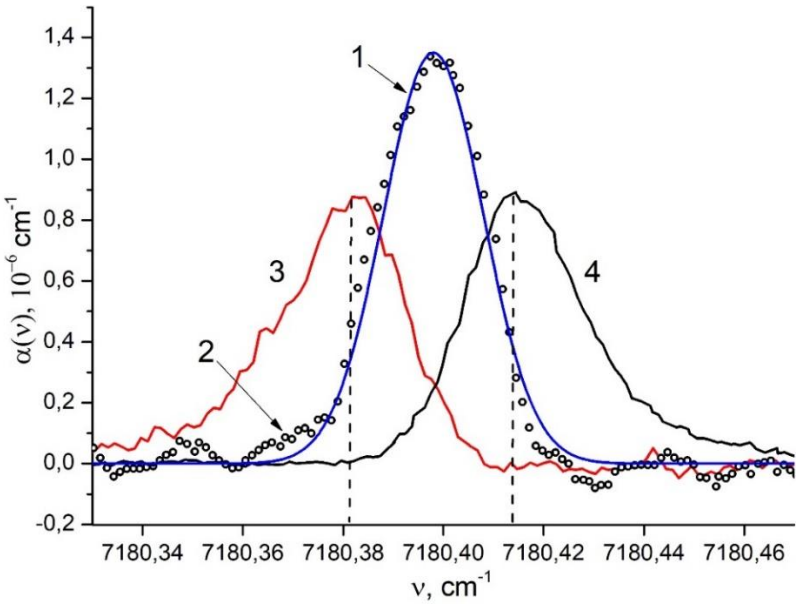


Рис.2.5 Доплеровский (1) и измеренные (2-4) контуры поглощения $\alpha(\nu)$. 2 - μ= 10^2 см$^{-1}$·с$^{-1}$. 3, 4 – |μ|= 8·10^2 см$^{-1}$/с. Пояснения в тексте.

На рис. 2.6 приведены расчетный доплеровский и измеренный контуры линии (000–200) $4_{1\,4}$–$3_{2\,1}$ в резонаторе с зеркалами с отражением 99%. Поскольку при уменьшении отражения зеркал чувствительность измерений также падает, в этом случае давление паров в резонаторе увеличено до 1.7 мбар, при котором ударное уширение остается малым по сравнению с допплеровским. Даже при скорости перестройки μ = -8·10^2 см$^{-1}$·с$^{-1}$ отличия измеренного контура от допплеровского весьма незначительны, а при μ= ± 10^2 см$^{-1}$·с$^{-1}$ они не различимы на фоне погрешности измерений.

Видно, что наблюдаемые деформации контура поглощения в резонаторе с высоко отражающими зеркалами проявляются уже при скоростях сканирования спектра ~ 10^3 см$^{-1}$·с$^{-1}$. Это на 2-4 порядка меньше скоростей перестройки (10^5 – 10^7) см$^{-1}$·с$^{-1}$, приводящих к трансформациям контуров поглощения в свободном пространстве (работы [53-58] и др.). Такие результаты не могут быть объяснены

распадом наведенной когерентной поляризации. Естественно допустить, что это связано с использованием нами высокодобротного аналитического резонатора.

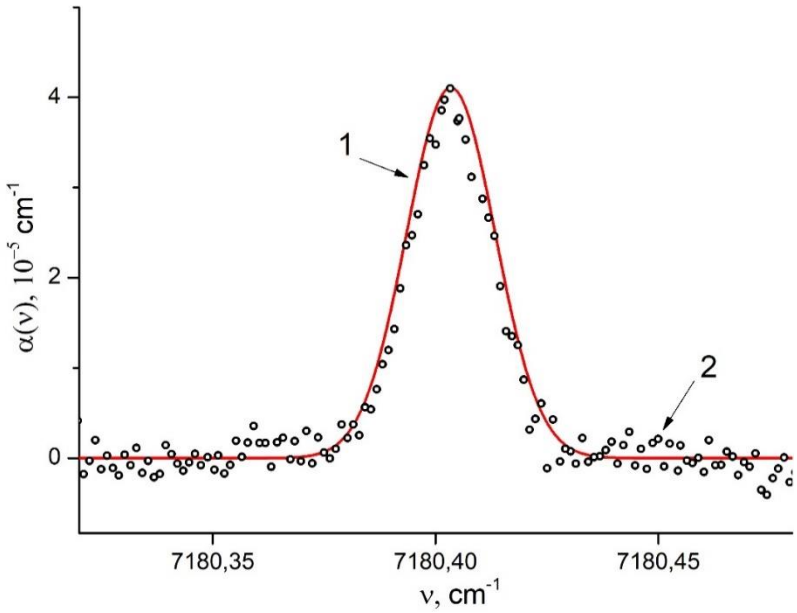


Рис. 2.6. Допплеровский (1) и измеренный (2) контуры поглощения. Измерения при R=99%, $\mu = -8 \cdot 10^2$ см$^{-1} \cdot$с$^{-1}$.

2.4. Физические причины искажения контура линии поглощения в резонаторе

При анализе работ по искажению спектров переходными когерентными эффектами в свободном пространстве в сопоставлении с результатами наших экспериментов с внешним резонатором мы обратили внимание, что характер искажений в них, помимо уже отмеченного различия характерных времен их проявления, имеет и другое качественное отличие. В первом случае, помимо сдвига и асимметрии спектра, в нем наблюдаются осцилляции с сопоставимыми амплитудами. В случае внешнего резонатора сдвиг и асимметрия также наблюдаются, но осцилляции отсутствуют. При интерпретации наблюдаемых эффектов в свободном пространстве неявно предполагается, что и зондирующее излучение, и излучение, возникающее при распаде наведенной им поляризации, когерентны во все время записи спектра, а осцилляции отражают результат их интерференции. Анализ условий проведения экспериментов показывает также, что общим для всех экспериментов с трассовыми схемами оптический путь от лазера

до детектора составлял от десятков сантиметров до десятков метров (наибольший путь 37 м использовался в работе [58]), т.е. меньше длины когерентности излучения узкополосных спектроскопических лазеров.

В условиях наших экспериментов ситуация иная. Излучение используемого при записи, например, спектра H_2O диодного лазера имеет длину когерентности $l_c = c/\Delta\nu \approx 150$ м. При зеркалах внешнего резонатора с R=99.98% и длиной 50см эффективная длина оптического пути составляет ~5 км и в резонаторе распространяются несколько десятков волновых пакетов с некоррелированными фазами. При каждом двойном обходе резонатора из него выходит излучение из разных пакетов, их интерференция на детекторе подавлена и не может быть механизмом искажений.

2.4.1. Модель

С учетом указанных обстоятельств, при моделировании спектров следует использовать сложение интенсивностей, а не электрических полей. При этом можно воспользоваться результатами работ [39, 59], где приведено выражение для поведения интенсивности излучения I внутри резонатора во время $t>0$, если на вход резонатора в момент времени $t=0$ поступает излучение с постоянной интенсивностью I_L

$$I_{in}(t) = \frac{I_L C_P T\left(1-e^{-t/\tau}\right)}{2(1-R)}, \qquad (2.1)$$

здесь R и T – отражение и пропускание каждого из двух одинаковых зеркал резонатора, $\tau=l/(c(1-R))$ – время жизни фотонов в резонаторе (время затухания), C_P – коэффициент связи мод лазерного излучения и мод резонатора. Считается, что для пустого резонатора в области перестройки частоты просвечивающего излучения величины R и τ от частоты не зависят, $R=1-T$. Интенсивность излучения на выходе из резонатора $I=I_{in}\cdot T$.

Если внутри резонатора находится поглощающая среда, то из закона Бера-Бугера-Ламберта (ББЛ) и в предположениях, принятых в [39, 59] при выводе формулы (2.1), следует, что коэффициент поглощения $\alpha(\nu)$ находится из сравнения интенсивностей I^0 и I на выходе из резонатора в отсутствие поглощения и с

поглощением внутри резонатора при расстоянии l между зеркалами. Для малых поглощений $\alpha(\nu)l << 1$

$$\alpha(\nu) = \frac{I^0(\nu) - I(\nu)}{I(\nu)} \cdot \frac{1-R}{l \cdot R}. \quad (2.2)$$

При наличии поглощающей среды время затухания τ становится зависящим не только от отражения зеркал, но и от частоты

$$\tau(\nu, R) = \frac{l}{c((1-R) + \alpha(\nu) \cdot l)}. \quad (2.3)$$

Если определить понятие эффективного отражения [39]

$$R'(\nu, R) = R \cdot (1 - \alpha(\nu) \cdot l) \quad (2.4)$$

то формула (2.1) примет вид

$$I(t, \nu) = \frac{I_L(\nu) C_P T^2 \left(1 - e^{-t/\tau(\nu,R)}\right)}{2(1-R')}. \quad (2.5)$$

Очевидно, что расчет или измерения поглощения $\alpha(\nu)$ с использованием формул (2.3), (2.4) возможны только при установившейся плотности фотонов в резонаторе при $t > \tau$, когда вид спектра определяется только частотной зависимостью $I(\nu)$. На интервале $(0, \tau)$ динамика формирования вида $\alpha(\nu)$ зависит только от отражения R зеркал и не зависит, в том числе, от скорости сканирования частоты. Выражение (2.1) является решением неоднородного дифференциального уравнения первого порядка с указанным начальным условием. В реальности, как и в наших экспериментах, интенсивность I_L при перестройке частоты меняется, что определяется свойствами каждого конкретного лазера и не имеет универсальной аналитической аппроксимации. Наличие областей поглощения с различными спектрами и учет влияния скорости перестройки частоты приводит к дальнейшим усложнениям. Это требует применения численного расчета.

2.4.2. Схема расчета

Одна из рассмотренных нами возможностей основывается на том, что зависящий от времени сигнал произвольной формы может быть представлен в виде последовательности коротких прямоугольных виртуальных импульсов равной

длительности Δt с амплитудами анализируемого сигнала в соответствующие моменты времени. В лазерной спектроскопии такой подход ранее использовался при разработке фазового метода с глубокой амплитудной модуляцией [59].

Таким образом, детектируемый сигнал на выходе из резонатора может быть представлен в виде

$$\tilde{I}(t,\Delta t)=C_p\sum_{i=0}^{\frac{t}{\Delta t}}\tilde{I}_L(t'_i)h(t,t'_i,\Delta t,R), \tag{2.6}$$

и, аналогично, для интенсивности в отсутствие поглощающей среды $\tilde{I}^0(t,\Delta t)$. Здесь C_P – то же, что и в формуле (2.1). Величины $\tilde{I}_L$ аналогичны величинам I_L в формуле (2.1), но теперь они являются переменными и зависят от времени в соответствии с номером i виртуального импульса, $h(t,t',\Delta t,R)$ – переходная функция, описывающая отклик резонатора на единичный импульс, который начинается в момент времени $t' = i\cdot\Delta t$. Зависимости всех величин от времени могут быть переведены в их зависимости от частоты с использованием экспериментальной калибровки (рис.2.2Б).

Для описания функции отклика h на единичный импульс следует учитывать как выражение (2.6) во время импульса, так и затухание излучения после его окончания:

$$h(t,t',\Delta t,R)=\begin{cases}0,\ t<t'\\ \dfrac{\left(1-e^{\frac{-(t-t')}{\tau(t',R)}}\right)T^2}{2\cdot\left(1-R'(t',R)\right)},\ t'<t\le t'+\Delta t\\ \dfrac{\left(1-e^{\frac{-\Delta t}{\tau(t',R)}}\right)T^2}{2\cdot\left(1-R'(t',R)\right)}\cdot e^{\frac{-(t-t'-\Delta t)}{\tau(t',R)}},\ t>t'+\Delta t\end{cases} \tag{2.7}$$

Потери в зеркалах не учитываются. Вид функции $h(t,t',\Delta t,R)$ изображен на рис. 2.7.

В общем случае, по аналогии с выражением (2.3) время затухания излучения в резонаторе зависит от времени t' начала виртуального импульса

$$\tau(t',R)=\frac{l}{c((1-R)+\alpha(t')l)}\,. \qquad (2.8)$$

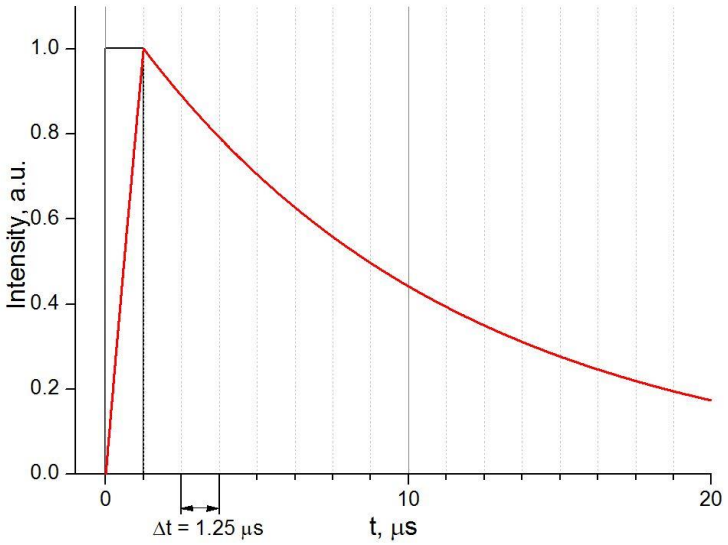


Рис. 2.7. Функция отклика *h(t,t',Δt,R)* резонатора с зеркалами 99,98% на единичный прямоугольный импульс длительностью Δt = 1.25 мкс.

В условиях нашего эксперимента контур поглощения доплеровский

$$\alpha(t)=\alpha_0\cdot\exp[-\left(\frac{t-t_0}{\sqrt{2}\sigma_D}\right)]^2, \qquad (2.9)$$

α_0 – поглощение в центре линии, σ_D – ширина линии.

Для учета вклада затухающего излучения от предшествующих импульсов с номерами $j<i$ следует произвести суммирование (2.6). Регистрируемый спектр линии поглощения $\tilde{\alpha}(\nu)$ определяется формулой, аналогичной (2.2)

$$\tilde{\alpha}(\nu)=\frac{\tilde{I}^0(\nu)-\tilde{I}(\nu)}{\tilde{I}(\nu)}\cdot\frac{1-R}{l\cdot R}\,. \qquad (2.10)$$

2.4.3. Результаты моделирования, сравнение с экспериментом

Для сравнения результатов расчетов и экспериментов учтем, что при при измерениях интенсивностей число отсчетов при детектировании сохранялось при различных частотах оцифровки сигнала. Длительность виртуального импульса определяется временем между отсчетами и, таким образом, определяет скорость μ перестройки частоты. Например, при частоте оцифровки 100 МГц длительность $\Delta\nu$

=10 мкс и $\mu = 100$ см$^{-1}$·с$^{-1}$. Результаты расчета регистрируемого контура линии (000–200) $4_{1\ 4}$–$3_{2\ 1}$ по формулам (2. 6), (2.8), (2.10) при разных скоростях перестройки представлены на рисунке 2.8. Там же маркерами отмечен измеренный контур для одной из скоростей, видно хорошее согласие.

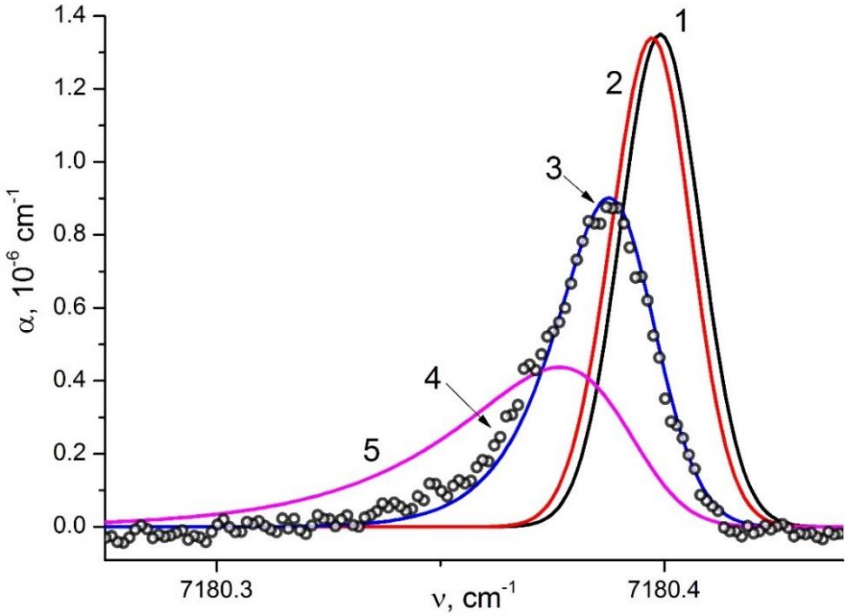


Рис.2.8. Контуры линии поглощения (000–200) $4_{1\ 4}$–$3_{2\ 1}$ для различных скоростей перестройки частоты. 1 – Доплеровский контур; (2-5) – расчет и измерения $\tilde{\alpha}(\nu)$; 2 – μ = 100 см$^{-1}$·с$^{-1}$, 3, 4 – μ = 800 см$^{-1}$·с$^{-1}$, 5 – μ = 2·10^3 см$^{-1}$·с$^{-1}$. Отражение зеркал R = 99.98%, давление паров воды p = 0.03 мбар. Сплошные линии – расчет, маркеры – эксперимент.

Наблюдаемые эффекты и их интерпретация, для удобства сопоставления, проиллюстрированы на примере одной фиксированной линии молекулы воды. Совершенно аналогичные результаты получаются и для других линий этой молекулы и молекулы кислорода.

2.5. Количественные измерения методом поглощения по спектрам, искаженным динамическими эффектами

Помимо новизны и общефизического интереса, обнаруженный динамический эффект искажения спектров высокого разрешения высокодобротным резонатором в основном контексте настоящей работы важен и в методическом отношении.

Если речь идет о количественной спектроскопии не только одновременно высокого разрешения и высокой чувствительности, но и с разрешением во времени,

необходим поиск компромисса между этими качествами. Разработанный нами диодный спектрометр с внешним резонатором имеет высокие функциональные возможности и позволяет реализовывать режимы, максимально отвечающие поставленной цели.

Отметим вначале, что вопрос о возможности количественных абсорбционных измерений по искаженным интерференцией динамическим спектрам в трассовых схемах затрагивался в литературе неоднократно и безуспешно на протяжении многих лет. Только в недавней работе (с участием автора диссертации) [52] было показано, что прямые измерения по ним концентраций неправомерны и предложена схема восстановления статических спектров из наблюдаемых динамических путем исключения когерентных составляющих. Там же было показано, что измерение заселенности поглощающего уровня из статического спектра методом интегрального поглощения приводит к правильному результату. Справедливость этого результата проанализирована нами в рассматриваемом случае поглощения в резонаторе.

Результат анализа сводится к тому, что механизм динамических искажений спектров, вносимых резонатором, и не связанный с интерференционными взаимодействиями, не нарушает условий формирования статического контура. С этой точки зрения наблюдаемые спектры можно трактовать как свертки истинного статического спектра с аппаратной функцией внешнего резонатора. По сравнению с обычно используемым понятием аппаратной функции, относящимся лишь к конкретному спектральному прибору (см., например, в [7]), отличие состоит в том, что при фиксированных характеристиках прибора эта функция становится зависящей от времени записи спектра.

При этом для измерения концентраций поглощающих частиц может использоваться интегральное соотношение Кравеца, лежащее в основе количественной спектроскопии [7]

$$\Delta N_{lu} = \frac{1}{f_{lu}} \frac{m_0 c}{\pi e^2} \int_0^\infty \alpha_{lu}(\nu) d\nu \,, \qquad (2.11)$$

здесь ΔN_{lu} - разность заселенностей нижнего *l* и верхнего *u* уровней (часто $\Delta N_{lu} \approx N_l$), f_{lu} – сила осциллятора. Как показано в работе [52], это соотношение остается справедливым вне зависимости от того, используется ли в (2.11) истинная $\alpha_T(\nu)$ или измеряемая $\alpha(\nu)$ форма коэффициента поглощения, связанные соотношением

$$\alpha(\nu) = \int_{\nu'} \alpha_T(\nu') A(\nu - \nu') d\nu' \qquad (2.12)$$

при произвольной аппаратной функции *A*. Для такой инвариантности необходимо, чтобы истинный контур был статическим, не нарушенным когерентными взаимодействиями просвечивающего излучения с исследуемым веществом.

Сказанное иллюстрируется рисунком 2.9. На нем показаны контуры линии O_2, зарегистрированные при различных скоростях перестройки частоты (а) и результаты измерений по ним концентраций молекул по формулам (2.11), (2.12) (б). Видно, что, действительно, результат не зависит от скорости перестройки в диапазоне $\mu=(0.2\text{-}5.8)\cdot10^3$ см$^{-1}$ с$^{-1}$, хотя трансформации спектра при этом существенны.

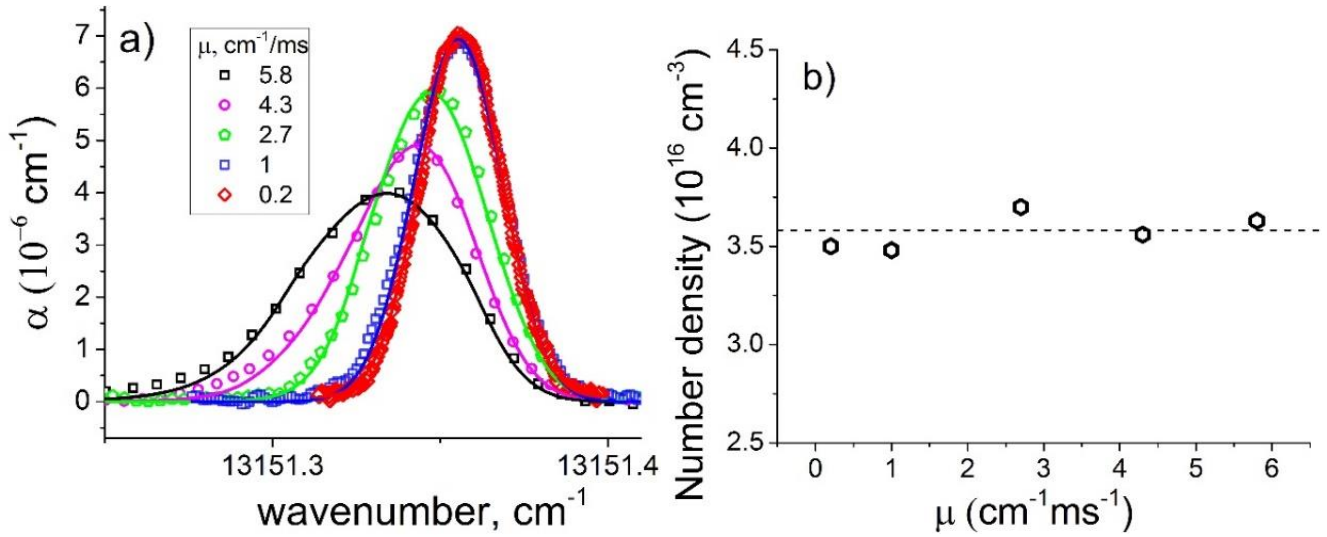


Рис.2.9. (а) Измеренные (точки) и расчетные (линии) контуры линии поглощения кислорода при разных скоростях перестройки лазера. Давление кислорода в ячейка 7 мбар; (б) Рассчитанные по интегралу контура поглощения значения концентрации кислорода при разных скоростях перестройки. Отражение зеркал 99.9%.

Подчеркнем, что такой результат справедлив только при использовании интегрального метода. Если пользоваться методами, основанными на измерениях поглощения на фиксированной частоте, например, в центре контура или на

измерениях его ширины, результаты будут искажены, начиная с некоторых значений скорости записи μ, зависящими, в том числе, от параметров резонатора. В этих случаях для определения, например, температуры газа следует применять методы, отличные от использующих допплеровское уширение. При этом, однако, можно воспользоваться вращательными распределениями молекул, но заселенности отдельных вращательных уровней должны быть измерены интегральным методом. Разработанный нами спектрометр позволяет решать все эти задачи.

Выводы к Главе 2

1. При регистрации спектров поглощения частиц в высокодобротном резонаторе обнаружены эффекты их искажений, усиливающиеся при увеличении скорости μ сканирования частоты просвечивающего излучения. Деформации наступают уже при скоростях μ на 2-4 порядка меньших, чем это можно было бы ожидать, исходя из механизма интерференции просвечивающего и индуцированного им излучений, предложенного ранее для интерпретации особенностей спектров поглощения в открытом пространстве. Эффекты систематически изучены методом диодной лазерной спектроскопии на примерах молекул воды и кислорода. Так, при измерениях поглощения молекулами воды с шириной линии $\Delta\nu$ ~$2\cdot10^{-2}$ $см^{-1}$ ($3.8\cdot10^{9}$ $с^{-1}$), когерентные эффекты должны сказываться при μ ~$7\cdot10^{7}$ $см^{-1}\cdot с^{-1}$. В условиях описываемого эксперимента существенные отступления от статического контура наступают уже при $\mu \sim 10^{3}$ $см^{-1}\cdot с^{-1}$.

2. Показано, что основной причиной наблюдаемых искажений является конечное среднее время жизни фотона в резонаторе, превышающее время когерентности просвечивающего источника. Разработан метод моделирования этого эффекта, продемонстрировано количественное согласие результатов расчетов и измерений.

3. Исходя из установленного механизма динамического искажения спектров в резонаторе при быстрой их записи предложено рассматривать наблюдаемые спектры как свертки истинных статических спектров поглощения частиц с

аппаратными функциями резонатора, зависящими от времени. При этом, в отличие от методов, основанных на измерениях формы спектрального контура, интегральное поглощение не зависит от вида аппаратной функции. Предложены способы определения концентраций частиц и температуры газа по искаженным спектрам с высоким временным разрешением и чувствительностью.

Результаты, описанные в данной главе, опубликованы в работах [52, 61, 62].

ГЛАВА 3. ДИНАМИКА ОБЪЕМНОЙ ПЛОТНОСТИ ЧАСТИЦ ПРИ ИХ АДСОРБЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ

3.1. Общие сведения и вопросы

Процессы взаимодействия молекул газов (адсорбатов) с поверхностями различных материалов (адсорбентов) количественно изучаются более 100 лет [63]. Интерес к проблеме связан со многими явлениями, сопровождающими эти процессы и возможными применениями. Так, развитие технологий химического синтеза, альтернативных источников энергии, очистки атмосферных и технических газов и др. в значительной мере зависит от успехов разработок аккумуляторов газов. При этом, как правило, речь идет о больших количествах таких запасов и насыщение адсорбента проводится при больших, атмосферных и выше, давлениях газа и с помощью специальных приемов создания развитых поверхностей (шероховатость, пористость), эффективная площадь которых многократно превышает геометрическую. В таких условиях количество адсорбированного газа может быть определено высокоточным взвешиванием адсорбента [64]. В технологиях, связанных с высоким вакуумом, например, в условиях электровакуумных элементов, напротив, важно обеспечить минимальное присутствие частиц на поверхностях с тем, чтобы избежать загрязнение вакуума в процессе их эксплуатации. В этих случаях используются высокочувствительные датчики давления [65, 66], но при этом остаются вопросы о селективности такого контроля. Среди прочих методов изучения адсорбции можно указать и основанные на том, что присутствие адсорбированных частиц может влиять на функциональные физические параметры адсорбентов. Например, адсорбция приводит к изменению собственной частоты кварцевых резонаторов [67], адсорбция газов на электроды разрядных устройств влияет на их вольтамперные характеристики и приводит к возникновению автоосцилляций [68].

При том, что теория адсорбции постоянно совершенствуется, в основе остается разделение ее механизмов на физические и химические [63, 69]. Оба они описываются в рамках термодинамики и обусловлены избытком свободной поверхностной энергии. Между собой они различаются величиной энергии

взаимодействия (теплоты адсорбции), а их детализация уточняет методы описания потенциалов связи адсорбат-адсорбент. Физическая адсорбция связана с относительно дальнодействующими ван-дер-ваальсовыми силами, включая дисперсионные, индукционные и ориентационные силы [70], при этом молекулы вблизи поверхности не изменяют своих свойств. В результате химической адсорбции молекула адсорбата имеет общий электрон с частицей в адсорбционном слое. Глубина потенциальной ямы при хемосорбции обычно составляет (0,5-5) эВ, что позволяет молекулам долгое время находиться вблизи поверхности при комнатной температуре. Для физического механизма типичная глубина составляет (0,04-0,4) эВ, время десорбции невелико, процесс легко обратим, и газы могут сменять друг друга в поверхностном слое, если они состоят из частиц разных сортов (элюирование). В соответствии с теорией Френкеля [71] физически адсорбированные частицы свободно перемещаются по поверхности адсорбента, выравнивая их поверхностную плотность.

В рамках этих основных предположений задача теории адсорбции – связать число частиц на поверхности, с их числом в газовой фазе в состоянии равновесия. Получаемые уравнения – изохоры и изобары, но чаще – изотермы адсорбции. Особое место занимает первая научно обоснованная изотерма Ленгмюра (1914 год):

$$V_p = V_m bp/(1+bp), \qquad (3.1)$$

применимая, при некоторых допущениях, как к физической, так и к химической адсорбции. Здесь V_p - объем адсорбированного вещества при парциальном давлении p газа, V_m - объем максимального количества молекул газовой фазы, которые могут быть захвачены поверхностью в пределах монослоя, b – эмпирическая константа, зависящая от температуры. Среди других соотношений, расширяющих условия применимости (3.1), наиболее известны изотерма Брунауэра, Эммета и Тейлора (БЭТ) для многослойной адсорбции [72] и эмпирическая изотерма Фрейндлиха [69]. Обычно полагается, что число адсорбированных частиц меньше числа частиц в газовой фазе и давление газа в

процессе установления стационарного состояния примерно сохраняется. Так, по Фрейндлиху объем V_p адсорбированного вещества связан с давлением p газа соотношением

$$V_p = sp^l, \tag{3.2}$$

где s, l —эмпирические константы. Типичные значение l ~ (0,1-0,9), возрастая с увеличением температуры, s зависит от пары газ - адсорбирующее вещество. Изотерма БЭТ дополнительно к изотерме Ленгмюра включает константу C, зависящую от разности потенциалов адсорбции U_a и конденсации E; $C = \exp[(U_a — E)/(kT)]$ и насыщающее давление газа p_0

$$V_p = \frac{p}{p_0 - p} V_m C \left[1 + (1 - \frac{1}{C}) \frac{p}{p_0}\right]^{-1}, \tag{3.3}$$

Эти и другие изотермы часто используются для нахождения количества адсорбированного газа или, если оно известно, для определения истинной удельной поверхности адсорбента, которая может существенно отличаться от геометрической из-за шероховатостей, капиллярности [68]. Так, например, в работах [73-74] установлено, что для использованной авторами нержавеющей стали вакуумных камер это отличие (фактор шероховатости F) составляет F= 5.8.

Общим для упомянутых и аналогичных термодинамических моделей является то, что они позволяют определять лишь стационарные соотношения плотностей частиц на поверхности и в газовой фазе. Более того, предполагается, что превалирующий механизм адсорбции известен, на что и ориентируются те или иные модели. При этом процесс формирования изотерм практически не рассматривается, а в ситуации, когда хотя бы одна составляющая системы газ-поверхность не является термически равновесной, говорить о свойствах адсорбции трудно.

В нашей работе мы на примере системы пары воды - стенки кварцевой трубки описываем исследования процесса установления баланса газовой и поверхностной фаз. С этой целью мы намерены:

- для мониторинга молекул воды в газовой фазе в широком диапазоне изменений их концентраций и с разрешением во времени впервые применить разработанный нами метод лазерной спектроскопии;
- при описании процесса установления баланса предпринять попытки ввести элементы кинетики;
- исходя из динамики установления разделить вклады параллельных механизмов физической и химической адсорбции на разных стадиях процесса.

В данной главе исследования проводятся в условиях отсутствия влияния газового разряда. Для того, чтобы процесс установления баланса проявился наиболее явно, выбирается область давлений напускаемых в трубку паров воды, при которых общее количество её молекул сопоставимо с их количеством в одном поверхностном монослое при условии его заполнения при завершении адсорбции. В геометрии наших экспериментов это соответствует области начальных давлений ~1 мбар.

3.2. Адсорбция и десорбция молекул воды на стенках предварительно вакуумированной трубки

В этих экспериментах пары воды напускались в трубку, предварительно откачанную в течение нескольких часов при остаточном давлении $\sim 10^{-5}$ мбар. Процедура наполнения состояла в следующем. Источником молекул H_2O были пары воды в частично заполненной водой колбе емкостью 150 мл при насыщенном при комнатной температуре давлении. Перед напуском паров в трубку колба откачивалась по независимому каналу. Между колбой и трубкой помещалась емкость объемом 30 мл, изолированная вакуумными кранами. Эта емкость наполнялась парами воды из колбы до необходимого давления под контролем датчика Pfeifer TPR250 и отсоединялась от колбы. При открытии крана между этой емкостью и трубкой в последнюю, таким образом, вводилось контролируемое количество молекул и их плотность n_0 известна из соотношения емкости и трубки

с подводящими путями. В нашей геометрии время заполнения составляет ~10 мс. В условиях эксперимента на всех стадиях последующего за этим процесса адсорбции концентрации молекул были не менее 10^{14} см$^{-3}$, что в несколько раз превышает порог чувствительности спектрометра. При этом для обеспечения точности измерений не хуже ±5% требовалось усреднение по не более, чем 10 записям спектра поглощения, и разрешение измерений по времени было ~5 с.

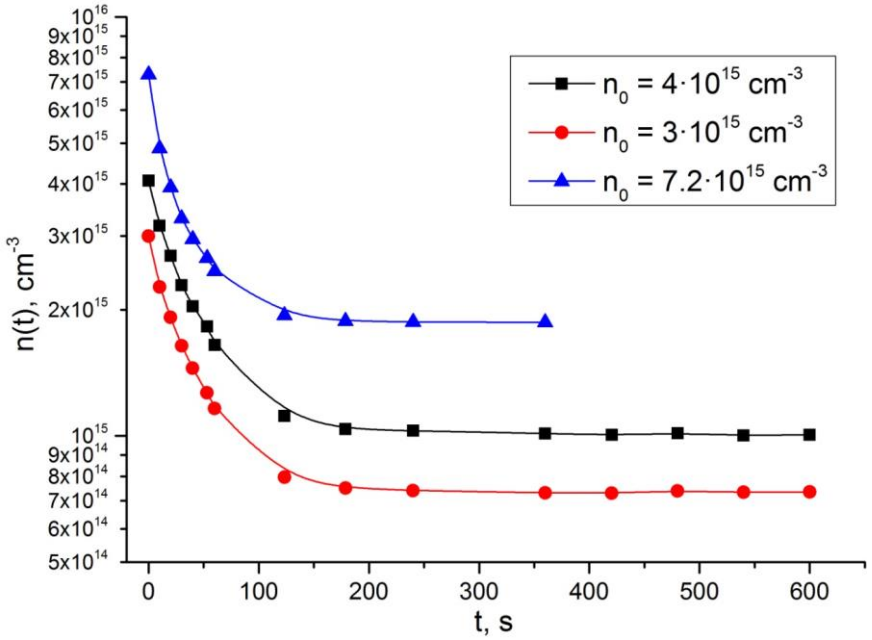


Рис.3.1. Динамика концентраций молекул H_2O для различных начальных наполнений n_0 трубки. Величины n_{01}, n_{02}, n_{03} соответствуют концентрациям $3\cdot10^{15}$ см$^{-3}$, $4\cdot10^{15}$ см$^{-3}$, $7.2\cdot10^{15}$ см$^{-3}$. Маркеры – эксперимент, кривые – аппроксимация.

Примеры результатов измерений показаны на рис.3.1 в полулогарифмическом масштабе. Зависимости подобны, вслед за начальным падением в диапазоне времен (0-200) с они достигают стационарных уровней n_{st} и могут быть описаны общей формулой

$$n(t) = n_{0i} e^{-\frac{t}{\tau_i}} + f_i(t) + n_{st,i}. \qquad (3.4)$$

Графическое дифференцирование (3.4) показывает, что первое слагаемое соответствует экспоненциальной убыли частиц в газовой фазе в начальном интервале до примерно 20 секунд и при этом $\tau_1 \approx \tau_2 \approx \tau_3$ Для данного примера оказывается также, что в пределах погрешностей измерений n_{st1}: n_{st2}: $n_{st3} \approx n_{01}$:n_{02}:n_{03}. Напротив, функции $f_i(t)$, определяющие переходный период, хотя также могут быть аппроксимированы экспонентами, но отличатся друг от друга. Чтобы понять, какие

процессы соответствуют эмпирической форме (3.4), требуется рассмотрение их кинетики.

3.3. Взаимодействие молекул с чистой поверхностью

Пусть n – концентрация молекул воды в газовой фазе, в момент времени t = 0 заполнения трубки $n_0 = n(t=0)$; n_p, n_c – плотности молекул, адсорбированных на единице поверхности кварца (см$^{-2}$) по физическому и химическому механизмам. Величины τ_{pa}, τ_{pd} и τ_{ca}, τ_{cd} – характерные времена физической (p), химической (c) адсорбции *(a)* и десорбции *(d)*, соответственно. Примем, что сорт адсорбируемой молекулы при последующей ее десорбции не меняется. При переходе частиц между поверхностью и объемом их соотношение между поверхностной (см$^{-2}$) и объемной (см$^{-3}$) плотностями составляет S/V, что для цилиндрической трубки равно $2/R$ (см$^{-1}$). Кроме того, реальная поверхность обладает шероховатостью и пористостью [69], фактическая средняя поверхностная плотность частиц составляет $\tilde{n} = Fn_s$ и условие сохранения частиц в замкнутом объеме

$$n_0 = n(t) + \frac{2F}{R}(n_p(t) + n_c(t)). \tag{3.5}$$

При геометрическом факторе $2F/R = \gamma$ (см$^{-1}$) уравнение баланса скоростей процессов имеет вид

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau_{pa}} - \frac{n}{\tau_{ca}} + \gamma\left(\frac{n_p}{\tau_{pd}} + \frac{n_c}{\tau_{cd}}\right). \tag{3.6}$$

Исключая n_c с помощью условия баланса числа частиц (3.5), запишем (3.6) в виде

$$\frac{dn}{dt} + \frac{n}{\tau^*} = \gamma\frac{n_p}{\tau^{**}} + \frac{n_0}{\tau_{cd}}, \tag{3.7}$$

где

$$\frac{1}{\tau^*} = \frac{1}{\tau_{pa}} + \frac{1}{\tau_{ca}} + \frac{1}{\tau_{cd}}, \tag{3.8}$$

$$\frac{1}{\tau^{**}} = \frac{1}{\tau_{pd}} - \frac{1}{\tau_{cd}}. \qquad (3.9)$$

Для интегрирования уравнения (3.7) раскроем зависимость $n_p(t)$. Попадая из газовой фазы на поверхность, частица может закрепиться в слое, образованном по механизму физической адсорбции с вероятностью α и оставаться там в течении времени τ_{pd}, характерного для десорбции при выходе из потенциальной ямы Ван-дер-ваальсового (ВдВ) потенциала.

Частица закрепится на поверхности с вероятностью α_0, если на единице поверхности при плотном заполнении монослоя помещается N_m молекул и каждая локация (центр) может захватить частицу по физическому механизму, а остальные центры свободны. Если доля занятых центров $\vartheta = n_p/N_m$, то вероятность закрепления $\alpha = \alpha_0(1- \vartheta)$. Согласно молекулярно-кинетической теории частота одностороннего пересечения молекулами единичной площадки в пространстве (или попадания на единичную гладкую поверхность)

$$\nu = n\sqrt{\frac{kT}{2\pi M}}, \qquad (3.10)$$

k - постоянная Больцмана, T - температура газа, M - масса молекулы. Тогда плотность частиц n_p в слое с физической адсорбцией находится из уравнения

$$\frac{dn_p}{dt} = \alpha\nu - \frac{n_p}{\tau_{pd}}, \qquad (3.11)$$

его решение имеет вид:

$$n_p(t) = n_p^0(1 - e^{-\frac{t}{\tau_{pd}}}). \qquad (3.12)$$

Максимально возможное число n_p^0 молекул, адсорбируемых на единичной гладкой поверхности в стационарных условиях $t \to \infty$, составляет

$$n_p^0 = \alpha_0(1-\vartheta)\tau_{pd} n\sqrt{\frac{kT}{2\pi M}} \qquad (3.13)$$

и оно, вообще говоря, не равно максимально возможной плотности частиц N_m, которые потенциально могут быть адсорбированы поверхностью (например, число адсорбирующих центров в данный момент времени не равно числу молекул при плотной упаковке монослоя или часть из них уже «задействована», осуществляя химическую адсорбцию). Соотношение (3.13) может быть переписано в виде, совпадающем по форме с изотермой Ленгмюра (3.1) при замене b на g, объема адсорбированных частиц V на их число n и $p = nkT$

$$\frac{n_p^0(T)}{N_m} = \frac{g(T)n}{1+g(T)n}, \qquad (3.14)$$

$$g(T) = \alpha_0 \frac{\tau_{pd}}{N_m}\sqrt{\frac{kT}{2\pi M}}\,. \qquad (3.15)$$

Отличие (3.14) от (3.1) в том, что мгновенная поверхностная плотность n_p^0 в явном виде зависит от $n(t)$, температуры и может быть использована при решении кинетического уравнения (3.7)

$$\frac{dn}{dt} + n\left(\frac{1}{\tau^*} - \gamma\frac{N_m}{\tau^{**}}\frac{g}{1+gn}\right) = \frac{n_0}{\tau_{cd}}. \qquad (3.16)$$

Уравнение (3.16) нелинейно по отношению к искомой величине $n(t)$. Его решение не выражается в элементарных функциях и требуются численные методы, но при некоторых условиях уравнение допускает физически оправданную линеаризацию. Оценим для этого величину g по формуле (3.15) для молекулы воды в предположении максимально возможной для физической адсорбции на «чистой», не занятой иными адсорбированными молекулами поверхности, вероятности α_{0p} = 1. Время τ_{pd} физической десорбции традиционно [63, 69, 70] оценивается в соответствии с давним предложением Френкеля $\tau_{pd} = \tau_0 exp(U_d/kT)$, где U_d – глубина

потенциала ВдВ, τ_0- время перемещения молекулы вдоль поверхности от одного центра адсорбции к другому. Типичная величина соответствует времени колебания атомов в потенциальной яме молекулы т.е. $\tau_0 \approx (10^{-12}\text{-}10^{-13})$ с. По данным работы [67] потенциал ВдВ для воды на кварце составляет около U_d = 0.14эВ и при температуре 300 К время τ_{pd} около 10^{-10}с, а величина $g \approx 10^{-20}$ см^3. В условиях наших экспериментов концентрация молекул в газовой фазе $n \approx (10^{16}\text{-}10^{13})$ см$^{-3}$ и $gn << 1$, поэтому уравнение (3.16) может быть сведено к более простому линейному уравнению типа (3.11).

Если ввести обозначение

$$\frac{1}{\tau^{***}} = \frac{1}{\tau^{*}} - \gamma N_m g \frac{1}{\tau^{**}} = \frac{1}{\tau_{pa}} + \frac{1}{\tau_{ca}} + \frac{1}{\tau_{cd}} - \gamma N_m g \left(\frac{1}{\tau_{pd}} - \frac{1}{\tau_{cd}} \right), \quad (3.17)$$

то решением линеаризованного уравнения (3.16) с начальным условием $n(t=0) = n_0$ будет:

$$n(t) = n_0 \left[e^{-\frac{t}{\tau^{***}}} + \frac{\tau^{***}}{\tau_{cd}} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau^{***}}} \right) \right] \quad (3.18)$$

При больших временах ($t \to \infty$), концентрация молекул выходит на стационарный уровень

$$n^{st} = n(\infty) = n_0 \frac{\tau^{***}}{\tau_{cd}}. \quad (3.19)$$

Соотношения (3.17) - (3.19) объясняют поведение зависимостей рис.3.1, эмпирическую формулу (3.4), соотношения между ее параметрами и их смысл, так же, как и вид «переходной» функции f_i в (3.4). Характерное время $\tau^{***} \approx \tau_1 \approx \tau_2 \approx \tau_3$ может быть найдено дифференцированием экспериментальных зависимостей $n(t)$ при малых t, тогда время химической десорбции определяется по формуле (3.19).

Для нахождения величин остальных параметров, входящих в выражения (3.16) - (3.19), нужны дополнительные измерения, описанные ниже.

3.4. Объемная плотность молекул после кратковременной откачки трубки на стадии установившейся адсорбции

Из рис.3.1 видно, что к моменту T через (3-5) минут после напуска частиц в пустую трубку концентрации молекул воды в газовой фазе достигают стационарного уровня $n^{st} = n^T$. К этому моменту часть молекул находится в «физическом» и «химическом» адсорбционных поверхностных слоях и также достигли стационарных значений n_p^T и n_c^T, т.е устанавливается динамическое равновесие, скорости захвата и высвобождения частиц пристеночными слоями выравниваются. Были проведены эксперименты, в которых после достижения динамического равновесия в момент T производилась быстрая откачка молекул за время t ≈ (1-3) с до ≈10^{-3} мбар ($3\cdot10^{13}$ см$^{-3}$). Пример, соответствующий условию начального наполнения $n_0 = 3\cdot10^{15}$ см$^{-3}$ иллюстрируется рис. 3.2.

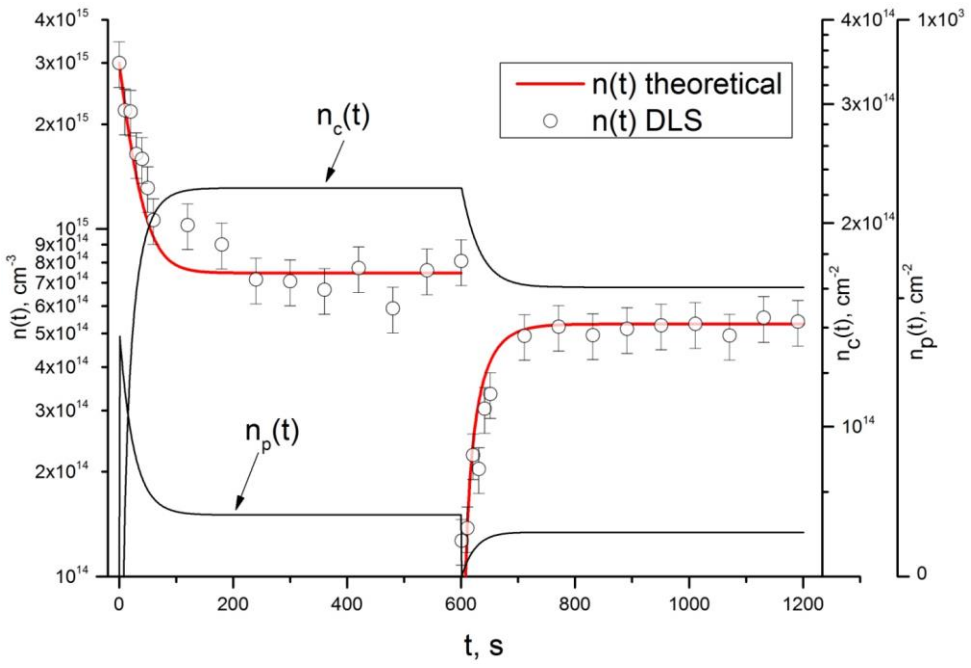


Рис.3.2. Динамика поведения концентрации n молекул воды в газовой фазе и их поверхностной плотности слоях с физической n_p и химической n_C адсорбцией. Концентрация наполнения n_0=$3\cdot10^{15}$ см$^{-3}$. Момент кратковременной откачки T=600с. Символы – измерения в газовой фазе методом ДЛС. Сплошные кривые – расчет.

За время откачки удаляются, в первую очередь, молекулы из «физического» слоя, поскольку, как указывалось, время физической десорбции τ_{pd} мало. При этом, однако, во-первых, концентрация частиц в физическом слое мала, что следует из формулы (3.14) при $gn<<1$. Во-вторых, из-за малых времен адсорбции-десорбции, этот слой будет быстро восстановлен после прекращения кратковременной откачки и выхода молекул в газовую фазу. Поэтому будем полагать, что после быстрой откачки число молекул в поверхностных слоях сохраняется таким же, как на момент включения откачки. Примем также для краткости написания новый отсчет времени, положив $T = 0$. После завершения быстрой откачки молекулы в газовой фазе начинают появляться в результате десорбции. Отметим соответствующие величины в последующих формулах при $t > T$ штрихами.

Изменения концентраций частиц после промежуточной откачки формально описываются тем же уравнением (3.4), что и после напуска частиц в пустую трубку извне, однако при иных начальные условиях, балансе частиц и комбинациях скоростей процессов

$$\gamma n_C^T + \gamma n_p^T = \gamma n'_p(t) + \gamma n'_C(t) + n'(t). \qquad (3.20)$$

Тогда, учетом соотношений (3.13) – (3.15) кинетическое уравнение (3.6) примет вид

$$\frac{dn'}{dt} = -n'\left(\frac{1}{\tau_{pa}} + \frac{1}{\tau_{ca}} - \gamma\alpha\sqrt{\frac{kT}{2\pi M}}\right) + \gamma\frac{n'_C}{\tau_{cd}}. \qquad (3.21)$$

Вид n_c', аналогично тому, как это делалось выше для n_p (3.11), (3.12), находится из уравнения

$$\frac{dn'_C(x)}{dx} = -n'_C(x)\frac{1}{\tau_{cd}} + \frac{n'}{\gamma}\frac{1}{\tau_{ca}} \quad . \qquad (3.22)$$

При начальном условии $n_c(T=0) = n_c^T$, обозначении $1/\tau''' = 1/\tau_{cd} + 1/\tau_{ca}$ и при учете n_p^T, $n_p << n_c^T$, n_c, $gn << 1$, решением уравнения (3.22) является

$$n'_C(x) = n_C^T \left[e^{-\frac{x}{\tau'''}} + \frac{\tau'''}{\tau_{ca}} (1 - e^{-\frac{x}{\tau'''}}) \right] \qquad (3.23)$$

При этом общее решение уравнения (3.21) имеет вид

$$n'(t) = Ce^{-\frac{t}{\tau'}} + n_C^T \frac{\gamma}{\tau_{cd}} \left[\tau'' \left(e^{-\frac{t}{\tau'}} - e^{-\frac{t}{\tau'''}} \right) + \frac{\tau'''\tau'}{\tau_{ca}} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau'}} \right) - \frac{\tau''\tau'''}{\tau_{ca}} \left(e^{-\frac{t}{\tau'}} - e^{-\frac{t}{\tau'''}} \right) \right], \qquad (3.24)$$

здесь

$$\frac{1}{\tau''} = \frac{1}{\tau_{pa}} - \frac{1}{\tau_{cd}} - \gamma\alpha\sqrt{\frac{kT}{2\pi M}}, \qquad (3.25)$$

$$\frac{1}{\tau'} = \frac{1}{\tau_{pa}} + \frac{1}{\tau_{ca}} - \gamma\alpha\sqrt{\frac{kT}{2\pi M}}. \qquad (3.26)$$

При выходе на новое стационарное значение после откачки и начальном условии $n'(t = T = 0) = C = 0$

$$n'(t \to \infty) = n_C^T \frac{\gamma}{\tau_{cd}} \frac{\tau'''\tau'}{\tau_{ca}}. \qquad (3.27)$$

Таким образом, можно заключить, что наблюдаемые на рис.3.2 зависимости функционально удовлетворительно описываются предложенной схемой. В интервале (0, T) применимы формулы (3.5), (3.12)-(3.19), а в интервале $t>T$ – формулы (3.20), (3.23), (3.24), (3.27).

Проводились также эксперименты с повторной кратковременной откачкой (рис.3.3) в момент $T_1 > T$. При временах $t > T_1$ наблюдаемое поведение молекул в газе и в слоях вполне аналогично тому, как это указано выше для периода от T до $T1$. Соответствующие расчеты с использованием соотношений (3.20) – (3.23) хорошо согласуются с экспериментом сохраняются при замене n', n_p', n_c', n_c^T на n'', n_p'', n_c'', n_c^{T1}.

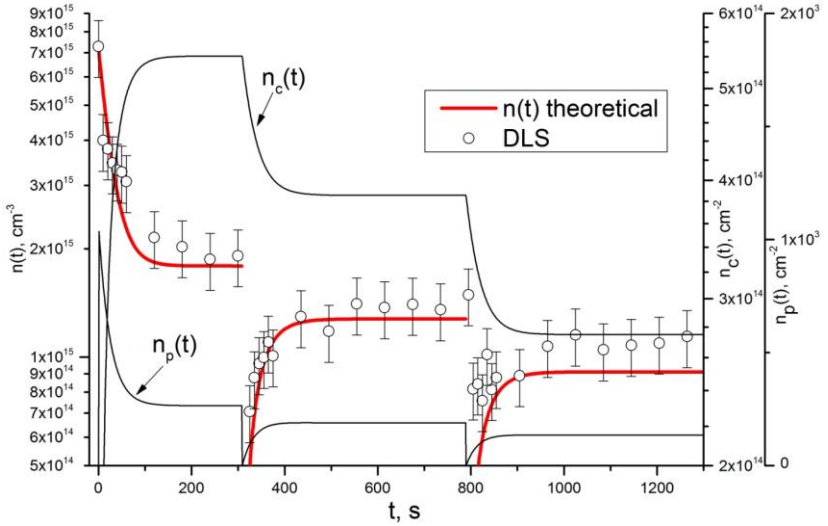


Рис.3.3. Поведение концентраций и поверхностных плотностей молекул при двойной промежуточной откачке при T и T_1. Условия и обозначения аналогичны рис.3.2.

Как и в предыдущем случае, мы говорим о функциональном, качественном описании экспериментальных результатов. Для количественного совпадения, как это и показано на рисунках, необходимо произвести выбор параметров, входящих в приведенные соотношения.

3.5. Параметры модели для адсорбции/десорбции воды на поверхности кварца

Для построения расчетных зависимостей, показанных на рис. 3.2 и 3.3 использованы описанные выше соотношения для процессов адсорбции и десорбции. Эти соотношения содержат большое количество физических параметров и их комбинаций. Часть из них может быть определена непосредственно из результатов проведенных экспериментов и интерпретирована в рамках приведенной выше кинетической схемы. Сведения о других по литературным данным, как правило, достаточно фрагментарны, относятся к различным парам адсорбер-адсорбент с разной подготовкой образцов, часто имеют заметные расхождения и их можно рассматривать как оценки. При этом, однако, они могут быть подвергнуты вариациям в интервалах разброса имеющихся сведений и уточнены исходя из условия оптимальной аппроксимации результатов эксперимента в целом.

Используемые выше параметры можно условно разделить на независимые, на формируемые их комбинациями и на подгоночные, не известные априори по условиям эксперимента. В совокупности они определяют искомые величины, характеризующие динамику адсорбции.

К независимым можно отнести временные параметры характерных времен τ_{p0}, τ_{pa}, τ_{pd}, τ_{ca}, τ_{cd}, число N_m молекул в единичном слое на единице поверхности, частоту ν пересечения молекулами единичной поверхности при заданной плотности молекул, их массе и температуре.

Комбинациями независимых временных параметров, характеризующими процесс уменьшения молекул в газе за счет перехода их на поверхность, являются τ^{*}, τ^{**}, τ^{***}, высвобождение молекул с поверхности в газовую фазу характеризуется комбинациями τ', τ'', τ'''. Детальная структура и дисперсия шероховатостей в совокупности с микропорами, пространственная неоднородность этих величин независимо нами не исследовалась и описана совокупным геометрическим подгоночным параметром γ, включающем также отношение поверхностной и объемной плотностей молекул $2/R$ и отношение площади реальной неровной поверхности к геометрической площади.

Вероятность захвата молекулы поверхностью $\alpha = \alpha_0(1-\vartheta)$ (см. текст перед формулой (3.10)). Для физической адсорбции на чистой поверхности часто считается $\alpha_0 = 1$, поскольку сближение молекулы с поверхностью, на которой все центры адсорбции свободны, является безактивационным ($E_a = 0$) процессом [75]. Однако, как отмечалось выше, значительная часть поверхности может быть занята молекулами, удерживаемыми химическими связями и естественно допустить, что реально $\alpha_0<1$. Доля заполненных центров ϑ также зависит от многих экспериментальных факторов, включая глубину и время вакуумирования, условий предшествующих экспериментов, способа обработки поверхности и пр. Поэтому фактор α в целом следует принять как подгоночный, так же, как и зависящий от него фактор g (3.15). Для расчета вероятности «химического» закрепления следует, помимо фактора заполнения $(1-\vartheta)$, учитывать энергию активации адсорбции на отдельных центрах E_{ac}:

$$\alpha_0^C = \alpha_0 \exp(E_{ac} / kT), \qquad (3.28)$$

для воды на кварце E_a = 280эрг/см^2 = 0.37эВ [76].

Экспериментальные параметры брались как среднее по результатам 15 измерений с начальным заполнением трубки молекулами воды в количествах (3-8)·10^{15} см$^{-3}$. Соответствующие сведения для температуры T = 300 K приведены в таблице 1.

Таблица 1. Значения используемых параметров и их комбинаций.

Пара-метр	Диапазон вариаций	Способ определения	Примечание	Выбранное значение
γ	2-10	$\frac{2F}{R}=\gamma$ (3.4)	F- подгоночный параметр для неидеальности поверхности.	10±0.07
N_m	$4\cdot10^{14}$см$^{-2}$	Размер молекулы воды.	Число молекул воды на 1 см^2 монослоя	$4\cdot10^{14}$ см$^{-2}$
υ	(4-1.2) 10^{19} см$^{-2}\cdot$с$^{-1}$	Формулы (3.10) (3.6)	Поток частиц через единичную поверхность Концентрации напускаемых молекул в экспериментах (3-8)$\cdot10^{15}$см$^{-3}$	Формула (3.10)
τ_{pa}	15-50с	Формулы (3.11), (3.12) $\tau_{pa}=\frac{N_m}{\alpha\nu}$	Физическая адсорбция. Значительная часть центров закрыта частицами, захваченными по механизму хемосорбции. Подгоночный параметр - вероятность захвата ВдВ силами $\alpha=\alpha_0(1-\vartheta)$=$10^{-7}$	20-60с в зависимости от наполнения трубки. Формулы (3.11), (3.12)
τ_{pd}	2$\cdot$(10^{-10}-10^{-11}) с	[77]. См. также текст после формулы (3.16)	U_d = 0.14эВ– глубина ВдВ потенциала	10^{-10} с
τ_{ca}	15-50с	Аналогично τ_{pa}	При вероятности хемосорбции $\alpha_0^c=\alpha_0\exp(E_a/kT)$., E_a=0.37эВ [77].	Формулы (3.11), (3.12).
τ_{cd}	80-150с	Вычисление по формуле (3.19)	$\tau_{cd}\approx4\cdot\tau^{***}$	(100±5) с
$g(T)$	(2-7)$\cdot$(10^{-27}-10^{-28}) см^3	Формула (3.15)	$\alpha=10^{-7}$	(4±0.3)$\cdot10^{-28}$ см^3
τ^{***}	(20-35)с	Обработка эксперимента по формуле (3.17), (3.16). $\frac{dn}{dt}$ при t (0-10)с	$\frac{dn}{dt}$ при t (0-10)с	(25±3) с
	(20-30)с	Обработка эксперимента по формуле (3.24), (3.17) при t (250-300с) и τ_{cd}=100с	t (250-300с) и τ_{cd}=100с	
	(20-30)с	Формулы (3.16), (3.17)	τ_{cd}=100с.	
τ^{*}		Формула (3.8)		(1-2)$\cdot10^{-10}$ с
τ^{**}		Формула (3.9)		(1-2)$\cdot10^{-10}$ с
τ'		Формула (3.26)		33±3 с
τ''		Формула (3.25)		208±10 с
τ'''		Формула (3.23)		28±2 с

При выборе параметров можно, например, в первую очередь, определить τ^{***}, это можно сделать несколькими способами с привлечением экспериментальных данных. Во-первых, при малых временах $t < \tau^{***}$ в логарифмическом масштабе наклон dn/dt дает непосредственно τ^{***-1}. Брался интервал времен (0-10) с, что близко ко времени измерений (около ±5с). Эта же величина определяется по формуле (3.19) при временах достижения стационарных концентраций молекул $n_{st} = n_c^T \approx n(\infty)$ и n_0, значение τ_{cd} получается так же из измерений τ^{***} по начальному наклону. Отметим случаи использования значений фактора g, зависящего, в том числе, от вероятности закрепления молекулы на поверхности. Как отмечалось выше, подавляющая часть поверхности может быть занята молекулами, удерживаемыми химическими связями и естественно допустить, что $\alpha_0 < 1$. Эту величину также следует считать подгоночной. При вычислении τ^{***} по формуле (3.18) использовалось значение τ_{cd} и вводился подгоночный параметр $\alpha = \alpha_0(1-\vartheta) = 10^{-7}$ для коррекции τ_{pa} и получения τ^{***}, согласующегося с результатами предыдущих измерений. Этот параметр, помимо времени «доставки» молекул к поверхности, учитывает, что ее значительная часть занята относительно мало подвижными молекулами, удерживаемыми химическими связями. Для захвата частиц по механизму физической адсорбции по-прежнему доступны все N_m центров, но время доступности к большинству из них мало, поэтому мала и вероятность α_0 ВдВ захвата при каждом соударении молекулы с поверхностью. Выбор времени химической адсорбции τ_{ca} проводится аналогично, но при этом для расчета вероятности «химического» закрепления следует, помимо пространственного фактора $(1-\vartheta)$ учитывать энергию активации адсорбции E_a: $\alpha_0^C = \alpha_0^P exp(E_a/kT)$. Здесь $\alpha_0^P = 1$ соответствует вероятности ВдВ захвата на чистой поверхности [77], $E_a = 285$эрг/см$^2 = 0.374$эВ [78]. Указанные значения используются и для расчета τ', τ'', τ''' в формулах (3.22) – (3.24).

3.6. О балансе молекул в газовой фазе и на поверхности

Предложенная кинетическая модель и полученные данные о скоростях процессов адсорбции-десорбции и о подгоночных параметрах позволяют дополнить данные измерений концентраций частиц в газовой фазе данными о

содержании молекул в пристеночных слоях, сформированных механизмами физической и химической адсорбции. Это показано на рисунках 3.2 и 3.3.

Согласно результатам измерений и их анализа оказывается, что, при совместном действии механизмов физической и химической адсорбции, число молекул n_p, удерживаемых ВдВ силами, много меньше числа молекул n_c, связанных с поверхностью общими электронами. В исследованной системе хемосорбция имеет, таким образом, приоритет перед физической адсорбцией с точки зрения накопления частиц на поверхности.

В диапазоне времен, близких к установлению стационарного состава, число n_p составляет около (10^2-10^3) $см^{-2}$, тогда как плотность n_c на 11-12 порядков выше и химически адсорбированные молекулы экранируют центры физической адсорбции. Это, в частности, видно на рис. 3.2, 3.3, когда уже в самом начале адсорбционного процесса после напуска молекул в пустую трубку происходит резкое падение поверхностной плотности n_p. При этом, однако, нельзя пренебрегать малым числом молекул с физической адсорбцией. Хотя в балансе (3.20) $n_p << n_c$, характерные времена $\tau_{pd} << \tau_{cd}$ и члены n_p/τ_{pd}, n_c/τ_{cd} в уравнениях (3.7), (3.16) могут быть сопоставимы, т.к. концентрация частиц в газовой фазе определяется скоростями туннелирования через соответствующие барьеры молекул, удерживаемых на поверхности различными силами. При этом все молекулы, содержащиеся в газе, физическом и химическом адсорбционных слоях создают единый замкнутый цикл обращения частиц с сопоставимыми скоростями обмена. Необходимо помнить, что, в соответствии с уравнениями (3.5) и (3.20) для подсчета общего числа частиц в объеме трубки необходимо учитывать, что поверхность не идеальна и ее площадь в γ раз отличается от площади ровной поверхности. На рисунке 3.4 показан баланс частиц δ, нормированный на количество молекул, введенных в пустую трубку, усредненного по $k = 15$ проведенным циклам измерений, включая обмен частиц в слоях, в газе и с учетом вывода частиц из трубки n_{pump} в результате промежуточных откачек

$$\delta_{bal}(t) = \frac{1}{k}\sum_{i=1}^{k}\frac{n_0^i - n_{exp}^i(t) - \gamma n_c^i(t) - \gamma n_p^i(t) - n_{pump}^{Ti}}{n_0^i}. \qquad (3.29)$$

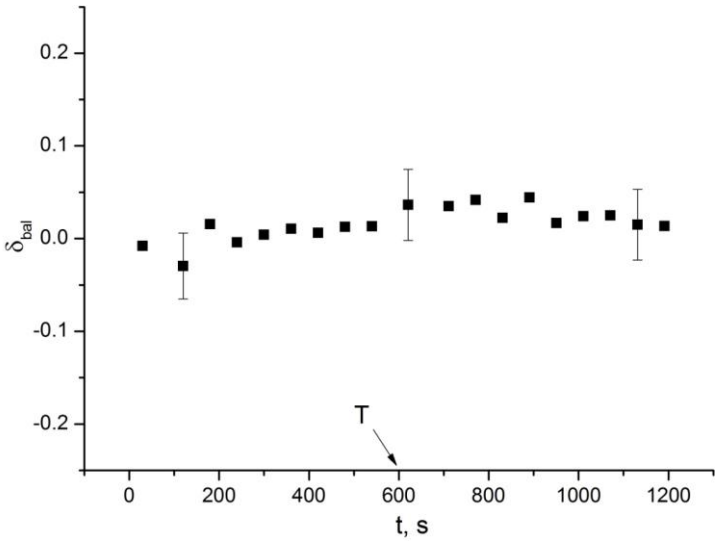


Рис.3.4. Баланс полного числа молекул воды в газе, слоях и откачанных в момент *T*. Усреднение по $k = 15$ измерениям.

Видно, что баланс полного числа частиц (в газовой фазе, слоях и откачанных из трубки) сохраняется с точностью до (4-5)%. Важно отметить, что на рисунках 3.2 и 3.3 число молекул в слоях представлено в единицах поверхностной плотности, а сравнению подлежат числа молекул n, $\gamma \cdot n_P$ и $\gamma \cdot n_C$. Величина $\gamma = 10$ не только соответствует условию экспериментального баланса (3.29), но и находится в согласии с независимо измеряемым параметром τ^{***} (3.17). При этом оказывается, что число химически адсорбированных частиц $\gamma \cdot n_C$ в условиях проводимых экспериментов сопоставимо или превышает (на разных стадиях адсорбции) число частиц в газе и, тем более, $\gamma \cdot n_P$. Выполнение баланса частиц свидетельствует, в частности, и о том, что, независимо от механизма разрушения связи адсорбат-адсорбент для молекулы воды на кварце (столкновения, туннелирование, фононные взаимодействия), он не сопровождается химическими превращениями.

Выводы к Главе 3

1. Для изучения процессов адсорбции-десорбции молекул воды на кварце впервые использован метод диодной лазерной спектроскопии.

2. Исследован переход системы свободные - адсорбированные молекулы к стационарному состоянию газ-поверхность, описываемому известными равновесными изотермами. Для выявления особенностей перехода исследования проводились в условиях, когда полное число молекул в исходном свободном газе сопоставимо с их числом в одном поверхностном монослое.

3. Показано, что изменение концентраций молекул в их широком диапазоне в газовой фазе в процессе перехода носит неэкспоненциальный характер и удовлетворительно описываются совокупностью степенных функций с показателями, соответствующими нескольким одновременным процессам с характерными временами в широком диапазоне (10^{-11}-10^{2}) с.

4. Предложена кинетическая модель перехода, основанная на представлении о конкуренции физического и химического механизмов за центры адсорбции с вероятностями, зависящими от времени. В начальной стадии формирования поверхностного слоя доминирует физический механизм, в стадии динамического равновесия – химический. В стадии динамического равновесия адсорбированные частицы составляют примерно один монослой, в котором плотность физически связанных молекул (10^{2}-10^{3}) см$^{-2}$, химически связанных - (2-4)·10^{14} см$^{-2}$. При этом, в силу большого различия времен десорбции молекул, удерживаемых Ван-дер-Ваальсовыми и химическими силами, концентрации свободных частиц на всех стадиях определяются обоими механизмами с сопоставимыми вкладами.

5. Эксперимент и моделирование показывают, что в процессах перехода молекул из свободного состояния в связанное и обратно их полное число не меняется и химических превращений не происходит.

Результаты, описанные в данной главе, опубликованы в работе [79].

ГЛАВА 4. ДИНАМИКА КОНЦЕНТРАЦИЙ МОЛЕКУЛ КИСЛОРОДА В ПЛАЗМЕ И ГАЗЕ ПРИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ АКТИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ РЕАКЦИОННОГО ОБЪЕМА РАЗРЯДОМ

В предыдущей главе рассматривались процессы адсорбции частиц на поверхности кварца после ее очистки путем длительного вакуумирования. Адсорбатом служили молекулы воды, обладающие высокой естественной способностью к адгезии. У большинства других простых молекул такая способность отсутствует или выражена слабо. В нормальных условиях к ним относятся и молекулы кислорода, исследование которых входит в круг задач диссертации. Поскольку общей задачей настоящей работы является изучение особенностей поведения частиц, взаимодействующих с поверхностью в неравновесных условиях, представляло интерес исследовать, влияет ли, и каким образом, предварительная активация поверхности на эту способность как в газе, так и в плазме разряда. Нам не известно, чтобы это делалось ранее.

4.1. Условия и процедуры измерений

Исследования проводились с помощью спектрометра ДЛС-2 в кварцевой трубке с коммуникациями, описанными в первой главе. Использовался один канал спектрометра DL1 (см. рис.1.3) для измерений поглощения на линии перехода $X^3\Sigma^-_g \rightarrow b^1\Delta^+_g$, $R_{17}Q_{18}$ O_2(0.76мкм). В этом случае использовались зеркала с отражением 99.5% (НИИ «Полюс» им. М.Ф.Стельмаха), эффективная длина оптического пути в разряде составила 90 м. Спектроскопические данные перехода и статсуммы состояния $X^3\Sigma^-$ приведены в табл.1.1 и 1.2. Для корректной записи допплеровского контура поглощения (см. главу 2) при измерениях температуры газа в плазме скорости перестройки частоты лазерного излучения не превышали 10^4 $см^{-1}\cdot с^{-1}$. При разрешении во времени ~(2-3)с чувствительность измерений концентраций O_2 с точностью не хуже 10% составляла в газе $10^{15}см^{-3}$. При измерениях в плазме из-за засветок детектора собственным излучением разряда и наведенных им шумов чувствительность $5\cdot10^{15}см^{-3}$. В отсутствие разряда в чистом кислороде

концентрации O_2 дополнительно контролировались датчиками давления с разрешением по времени ~2 с, как и в спектральных измерениях.

Измерения проводились в смесях кислорода с различными газами при общем давлении (0.5 – 5) мбар. При измерениях в разряде его ток менялся от 4мА до 8мА. При работе с чистым кислородом выяснилось, что при проведении последовательностей экспериментов результаты измерений концентраций молекул зависят от процедуры подготовки трубки в период между ними. Поэтому для обеспечения повторяемости условий мы придерживались следующих процедур. Поскольку разряд в чистом кислороде визуально проявляет нестабильности, большая часть измерений проводилась с газами на основе заранее составленной смеси O_2+He(7:3), иные частицы могли добавляться отдельно непосредственно в трубку. Время установления первоначальных полного и парциального давлений в смесях определяется быстродействием запирающего вакуумного вентиля и составляет ~2с.

В экспериментах с разрядом составленная смесь выдерживалась в течение ~30с перед его включением, в этот период также проводился спектральный мониторинг концентрации O_2. Между экспериментами с различными газовыми смесями проводилась тренировка трубки в разряде в O_2+He в течение 10 мин с последующей длительной откачкой до 20 часов при остаточном давлении 10^{-5} мбар. Оказалось, что воспроизводимость результатов в пределах погрешностей измерений в разряде обеспечивается при длительности откачки более 10 часов. При меньших временах результаты зависят от длительности откачки. Если, однако, эту длительность сократить до 1 часа или менее, результаты измерений концентраций с разрешением во времени в разряде и до его включения между собой совпадают, хотя и отличаются от результатов, полученных при подготовительной откачке более 10 часов. По-видимому, проявление различий лишь при длительных откачках связано с протеканием очень медленных процессов самоочищения стенок в вакууме, что требует самостоятельного исследования и специальной организации экспериментов за рамками возможного в настоящей работе. По этим причинам в ряде серий однотипных экспериментов мы использовали откачку с малым, но

фиксированным временем, чтобы выявить иные, кроме длительного вакуумирования, факторы, влияющие на результаты. Это будет уточняться при описании конкретных экспериментов.

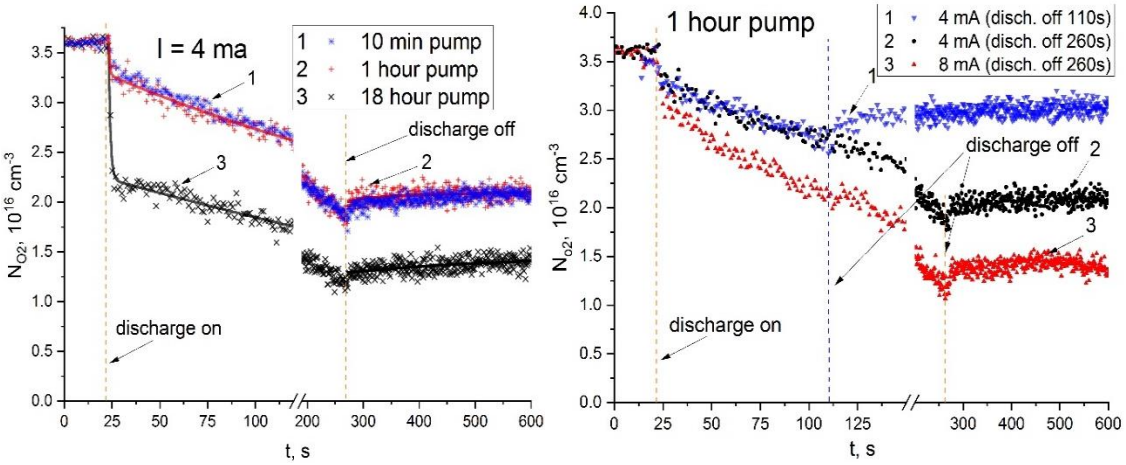
4.2. Результаты измерений

4.2.1. Кислород, смесь O_2+He

Следуя описанной процедуре, перед напуском газов в трубку в ней зажигался разряд в смеси O_2+He (7:3) при давлении 2 мбар в течении 10 минут и откачка. Перед последующим напуском O_2 при давлении 1.6 мбар откачка проводилась в течение 1 часа. После напуска O_2 при давлении 1.6 мбар каких-либо последующих изменений концентрации молекул во времени до нескольких часов не отмечалось ни в спектральных, ни в манометрических измерениях. Измерений в разряде в чистом кислороде не проводилось в силу его неустойчивости.

В случае смеси кислорода с гелием после таких же тренировок трубки в разряде в разных случаях производилась откачка в течение от 10 минут до 1 часа либо 18 часов и затем в трубку напускалась та же смесь при том же давлении. После напуска в момент t_0=0 смесь выдерживалась и в момент t_1=23±1с включался разряд, добавка гелия его стабилизировала до степени, позволяющей проводить спектральные измерения. На рисунке 4.1 показаны результаты измерений концентраций O_2, получаемые при спектроскопических измерениях и соответствующие давлению и тепловому вытеснению в подводящие газовые коммуникации (см. гл.1). Температура газа до включения разряда T=295K, температура газа в разряде, измеренная спектроскопически и усредненная по осесимметричному с радиусом 8 мм объему гибридной моды (см. гл.1) в разряде при токе 4мА T=(335±15)K, при токе 8 мА T=(340±15)K. При получении зависимостей, показанных на рис.4.1а ток разряда фиксирован и варьируется время подготовительной откачки. Он иллюстрирует сказанное выше о том, что при различных малых временах откачки (1 час и 10 мин в данной иллюстрации) концентрации молекул ведут себя одинаково, но отлично от случая длительной откачки 18 часов. При этом во всех случаях зависимости демонстрируют первоначальный быстрый спад с характерным временем t_{df} ~1с и значительно более

медленный участок с t_{ds}~300с. Через 250 с после пробоя разряд выключался, наблюдалось небольшое, (10±2)% повышение концентрации, величина которой после этого не менялась. На рис.4.1б фиксировано время откачки 1 час, изменялись ток (4мА и 8мА) и время выключения (100с и 250с) разряда. В целом, характерные черты зависимостей сохраняются. При увеличении тока увеличиваются скорость и глубина падения концентраций на обеих стадиях, после выключения разряда и небольшого восстановления, концентрация со временем не меняется. В последующих экспериментах мы проводили откачку в течение 10 минут.



(a) (b)

Рис. 4.1. Поведение концентрации молекул O_2 в разряде и после его выключения. Смесь $He+O_2$ ($1.4\cdot10^{16}$ см$^{-3}$ + $3.6\cdot10^{16}$ см$^{-3}$). (a) - Время горения разряда 250 с. Время откачки системы после разряда в смеси $He+O_2$: 10 минут, 1 и 18 часов. Ток разряда 4 мА. (b) - Время горения разряда 250 и 100 секунд. Время откачки системы после разряда в смеси $He+O_2$ - 1 час. Токи разряда 4 мА и 8 мА.

4.2.2. Смеси $He+O_2$ с инертными газами He, Ar, Ne, Xe

На рис.4.2 показаны изменения во времени концентраций O_2 в случаях, когда в базовую смесь плазмообразующих газов вводятся добавки инертных газов He, Ar и смеси Ne+Xe (28:1), использующиеся в актинометрических измерениях [40]. Процедура подготовки трубки сохранялась и ее тренировка проводилась в разряде с смеси $He+O_2$ с последующей откачкой.

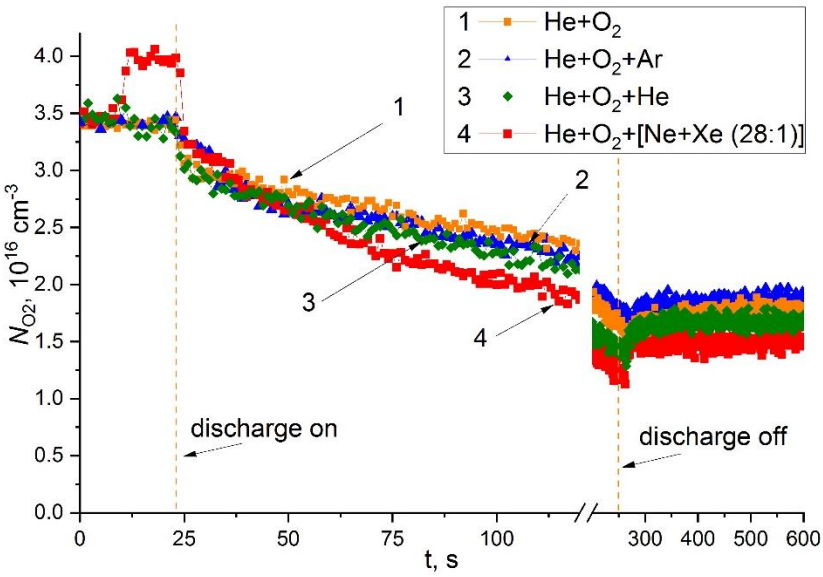


Рис. 4.2. Поведение концентрации O_2 в разрядной трубке. Компонентами плазмообразующих газовых смесей являются O_2, He, Ne, Ar, Xe. Начальные концентрации: N^0_{He}=1.4·10^{16} см$^{-3}$, N^0_{O2}=3.4·10^{16} см$^{-3}$, Ar, или He, или Ne + Xe напускали в течение 23 секунд. Концентрация добавок в конце напуска: N^+_{Ar}=1.1·10^{16} см$^{-3}$, N^+_{He}=1.1·10^{16} см$^{-3}$, N^+_{Ne+Xe}=1.1·10^{16} см$^{-3}$. Разряд включался в момент t=23 с, ток 4 мА. Время откачки системы после предыдущего разряда в смеси He+O_2 составляло 10 минут.

Поведение всех зависимостей в стадии разряда, в целом, схожи, отличаются только характерные времена убывания. При этом, напротив, в стадии перед включением разряда в поведении концентраций молекул кислорода имеются качественные отличия. Если добавки Ar и He не оказывают какого-либо влияния, то добавка пары Ne+Xe приводит к появлению дополнительного количества O_2 ΔN_{O2} ~5·10^{15} см$^{-3}$. При включении разряда, однако, уменьшение концентрации молекул происходит быстрее.

4.2.3. Смеси He+O_2 с молекулярными добавками H_2O и CH_4

На рис.4.3. в том же формате, что и в предыдущих случаях, показано поведение концентраций O_2 на стадиях напуска и разряда в той же базовой смеси He+O_2, но с молекулярными добавками воды и метана. Процедура подготовки трубки та же.

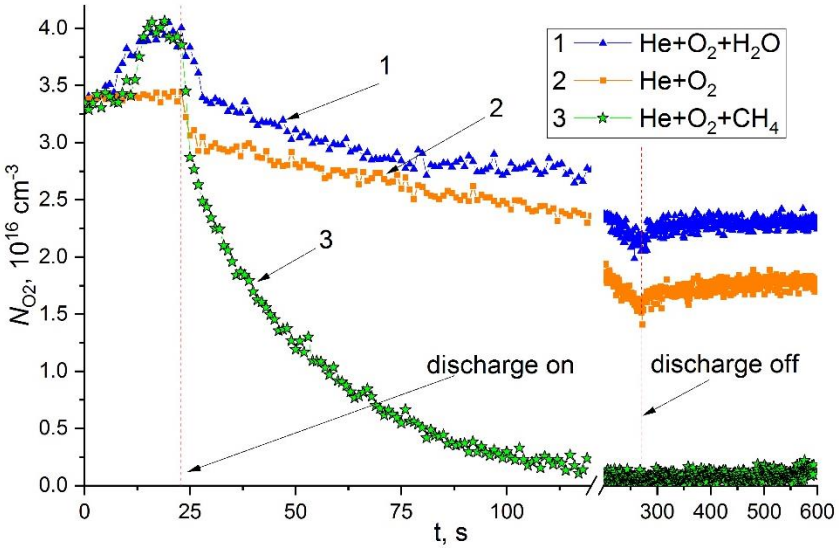


Рис. 4.3. Поведение концентрации молекул O_2 в разрядной трубке. Компонентами плазмообразующих газовых смесей являются O_2, He, H_2O, CH_4. Начальные концентрации: $N^0_{He}=1.4\cdot10^{16}$ см$^{-3}$, $N^0_{O2}=3.4\cdot10^{16}$ см$^{-3}$. Концентрации добавок составляют $N^+_{H2O}=1.1\cdot10^{16}$ см$^{-3}$, $N^+_{CH4}=1.1\cdot10^{16}$ см$^{-3}$. Разряд включался в момент t=23 с, ток 4 мА. Время откачки системы после предыдущего разряда в смеси $He+O_2$ составляло 10 минут.

Отличие этого случая от двух предыдущих состоит в том, что в стадии перед разрядом, как и в случае добавок тяжелых инертных газов, молекулярные добавки приводят к росту количества кислорода по сравнению с его содержанием в исходной плазмообразующей смеси O_2+He, но поведение концентрации в стадии разряда, в зависимости от сорта молекулы, может быть существенно иным.

4.3. Обсуждение результатов

Анализ результатов измерений и их сопоставление для экспериментов с разными составами исходных плазмообразующих газов приводит нас к выводу, что для их, по крайней мере, качественной, интерпретации следует принять следующую гипотезу. При используемой процедуре предварительной подготовки трубки, включающей обработку разрядом в газе, содержащем молекулы кислорода, возникают атомы кислорода. В отличие от молекул со слабой адгезией, атомы захватываются поверхностными центрами адсорбции. После выключения вспомогательного разряда в стадии откачки захваченные атомы и/или их соединения, взаимодействуя с колебаниями решетки/туннелируя/испытывая столкновения с частицами газовой фазы, преодолевают потенциальный барьер

центра и выходят в свободный объем. Далее происходит их рекомбинация, а включение основного разряда возобновляет распад молекул и процесс захвата атомов.

Анализируя зависимости концентраций от времени в стадии основного разряда, демонстрирующие наличие параллельных процессов, можно было бы, на первый взгляд, связать их с физической и химической адсорбцией, как это делалось в предыдущей главе и использовать развитую там модель нестационарной адсорбции в системе газ-поверхность. Этому, однако, препятствует ряд принципиальных отличий в предпосылках, существенно осложняющих такой сценарий, в том числе:

- в объемной плазменной фазе происходят превращения частиц и поверхностью захватываются их наиболее активные в отношении адсорбции продукты;
- в условиях плазмы образование центров адсорбции может быть обусловлено не только особенностями собственного материала стенок, но и создаваемыми новыми центрами с различными свойствами и в количестве, зависящем от времени;
- процессы захвата и освобождения активных частиц поверхностью могут сопровождаться химическими реакциями.

Отдельного обсуждения заслуживает вопрос о десорбции кислорода с предварительно активированной разрядом поверхности. Протекание реакций на поверхности известно давно и их интерпретация обычно сводится к рекомбинации связанной и свободной частиц. Теория таких процессов развита слабо и в плазмохимической кинетике обычно используются либо экспериментальные, либо подгоночные значения констант скоростей соответствующих реакций [80, 81]. Опыт исследований разрядов показывает, что для одного и того же процесса они оказываются зависящими и от материалов поверхностей, и от условий в плазме, и могут быть различны во время разряда и в его послесвечении.

Принято считать, что поверхностные реакции происходят на локализованных центрах адсорбции. Разброс литературных данных по константам скоростей

обычно оправдывается тем, что структура и плотность таких центров зависят от условий, в которых они сформировались и это сложный вопрос для исследования. В настоящей работе впервые на примере формирования молекул кислорода исследуется роль различных частиц в этом процессе в условиях, когда центры адсорбции предварительно формируются разрядом с фиксированными параметрами в газе, содержащем кислород. Из близких по постановке к нашим можно отметить работы [82, 83]. В них в связи с поиском средств очистки воздуха изучалось окисление NO на поверхности пирекса, обработанной ВЧ разрядом пониженного давления в смесях газов с кислородом. Обсуждалась реакция $O^G + S \rightarrow O^S$, $O^S + NO^G \rightarrow (NO_2)^G$, где индекс G относится к частице в газовой фазе, S – к частице в составе центра адсорбции на стенке S. Молекулы NO вводились в обработанную разрядом трубку в смеси с N_2 и Ar, контролировались появление NO_2 и убыль NO.

Хотя в работах [82, 83] исследовался другой процесс с участием атома кислорода, можно отметить следующие большие количественные и качественные отличия полученных в них результатов от наших:

- окисление атомного кислорода до молекулярного на активированной поверхности происходит значительно быстрее, чем окисление NO до NO_2. Полученное в работе [82] значение скорости окисления NO ~$2 \cdot 10^{11}$ молекул $см^{-3}с^{-1}$, в настоящей работе – скорость окисления атомов до ~ $2 \cdot 10^{14}$ молекул $см^{-3}с^{-1}$;

- в работах [82, 83] скорость наработки NO_2 практически не зависит от того, в смеси с каким газом (N_2 или Ar) вводились молекулы NO в активированную трубку. В настоящей работе скорость наработки O_2 зависит от состава смеси, заполняющей обработанную трубку. Это говорит о том, что в процессе восстановления кислорода существенна внутренняя структура частицы, взаимодействующей с центром адсорбции атомов кислорода.

Протекание реакций на поверхности с участием невозбужденных атомов инертных газов наблюдалось нами, по-видимому, впервые, и это требует более подробного изучения. Трудно допустить, что высвобождение кислорода или его

соединений обязано прямой химической реакции с атомом инертного газа. Вряд ли это связано и с прямым механическим ударом атома со стенкой при тепловой энергии ~kT~200 $см^{-1}$, тем более, что эффект наблюдается не для всех атомов. Возможно, это связано с корреляцией термов энергетических структур атома и центра и, соответственно, с резонансными взаимодействиями. Ввиду специфики легких инертных атомов их термы удалены от основного состояния и группируются вблизи границы ионизации. В смесях более тяжелых атомов термы на шкале энергий распределены более равномерно и вероятность случайных резонансных взаимодействий возрастает. С этой точки зрения представляется вполне естественной большая активность в таких процессах молекул с их плотной структурой электронных термов.

Эти и иные соображения указывают на разветвленные механизмы десорбции химически активных частиц, что, очевидно, требует дополнительных исследований в отношении как феноменологии, так и физики элементарных процессов взаимодействия частиц газовой фазы со связанными на поверхностных центрах частицами.

Выводы к Главе 4

1. Исследование динамики поведения объемной плотности молекул в газе и плазме показывает, что взаимодействие плазмы с поверхностью меняет ее адсорбционные свойства. Методом диодной лазерной спектроскопии исследованы изменения концентрации молекул кислорода, образующихся при освобождении атомов кислорода из центров адсорбции на поверхности кварца. Центры активируются при предварительной обработке поверхности разрядом в газе, содержащем молекулы кислорода.

2. Обнаружено, что активированная поверхность способна восстанавливать молекулы кислорода в газовой фазе (~$5 \cdot 10^{15}$ $см^{-3}$) из адсорбированных атомов в отсутствие разряда при взаимодействии с некоторыми молекулами и тяжелыми инертными газами.

3. Десорбция кислорода с поверхностных центров происходит при вакуумировании с характерными временами ~10 часов. Адсорбция в условиях

разряда происходит в результате нескольких параллельных процессов с характерными временами ~1 с и ~$3 \cdot 10^2$ с, что, предположительно, объясняется механизмами физического и химического связывания.

Результаты, описанные в данной главе, опубликованы в работе [45].

ГЛАВА 5. ОДНОВРЕМЕННЫЙ МОНИТОРИНГ МОЛЕКУЛ ВОДЫ И КИСЛОРОДА В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ

Молекулы воды и кислорода в плазме всегда сосуществуют, даже если плазмообразующий газ молекул кислорода не содержит, поскольку в силу цепочек плазмохимических электрон-молекулярных процессов молекулярный кислород становится производным от воды. При этом соотношение их плотностей может широко варьироваться. В условиях пониженных давлений и ограниченности объема в этих цепочках важное место занимают реакции на стенках. Поскольку, в отличие от кислорода, молекулы воды обладают высокой способностью к адгезии, особое значение в формировании состава плазмы разрядов во влажных газах должны играть процессы поверхностной адсорбции. Для выявления этого фактора представляет интерес исследование коррелированной динамики концентраций этих молекул в плазме путем одновременных измерений. Важно, чтобы такие измерения проводились не путем анализа продуктов превращений после воздействия плазмы, а непосредственно в плазме и с разрешением во времени. Нам не известно, чтобы такие измерения ранее проводились.

В данной главе описываются такие исследования методом ДЛС с использованием спектрометра ДЛС-2 (см. главу 1) и приводится обсуждение их результатов.

5.1. Методика измерений

При измерениях концентраций методом поглощения света использовались одновременно два канала спектрометра ДЛС-2. Техника измерений описана в главе 1. В молекуле воды использовался колебательно-вращательный переход ($6_{2\ 4}$) - ($6_{2\ 5}$) из полосы (000-101), в молекуле кислорода - линии $R_{13}R_{13}$ электронного перехода $X^3\Sigma^-_g$ -> $b^1\Delta^+_g$ Параметры переходов приведены в таблицах 1.1 и 1.2. С учетом возможных эффектов искажения контуров спектральных линий скорость перестройки частоты генерации диодных лазеров была согласована и составляла ~10^2 $см^{-1}\cdot с^{-1}$. Это ограничение связано с обеспечением точности ±5К измерений температуры газа по доплеровскому контуру линии молекулы воды. См. главу 1.

При одновременных измерениях концентраций чувствительность ограничивалась влиянием собственного широкополосного излучения разряда на работу ФЭУ в канале детектирования кислорода и составляла $5 \cdot 10^{15}$ см$^{-3}$ в разряде и 10^{15} см$^{-3}$ в его отсутствие. Анализ величины дисперсии Аллана аналитических сигналов спектрометра показывает, что в этом случае для изучаемых условий время усреднения 15 с является оптимальным – см. рис.5.1. Порог чувствительности при измерении концентрации воды при таком времени накопления сигнала составлял 10^{14} см$^{-3}$ и практически не зависел от влияния собственного излучения разряда ввиду меньшей по сравнению с ФЭУ чувствительности фотодиодных приемников к фоновой засветке в видимой области спектра.

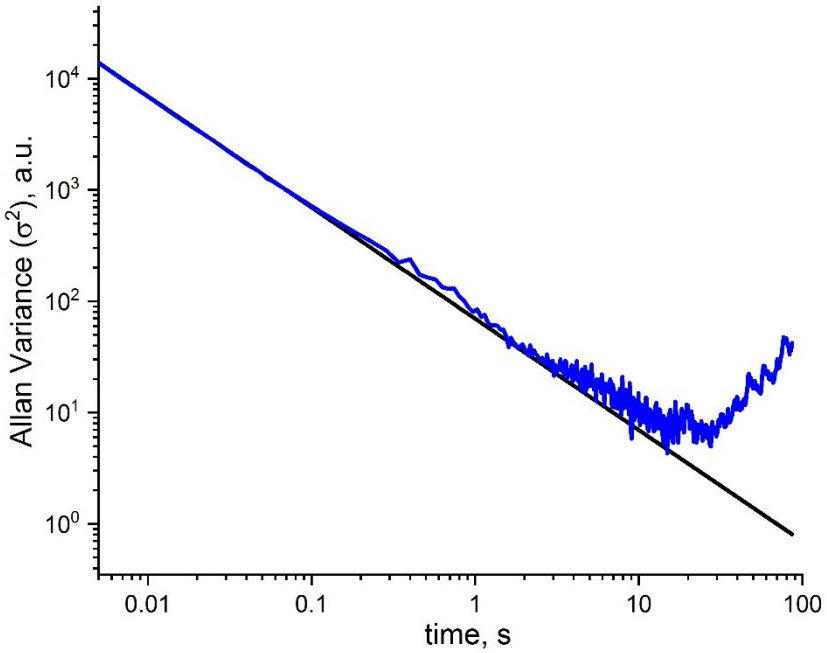


Рис.5.1. Дисперсия Аллана для амплитуды сигнала поглощения в резонаторе с неосевой юстировкой, использовавшегося в экспериментах данной главы. Дисперсия в минимуме соответствует чувствительности 10^{-7} см$^{-1}$.

Как уже говорилось в главе 1 при описании спектрометра, в используемом методе ICOS с неосевой юстировкой гибридная мода резонатора заполняет пространство с радиусом r_H, симметричное относительно геометрической оси с распределением интенсивности, близком к равномерному [30]. Исходя из теории, развитой в работе [30], при геометрии используемого нами резонатора следует r_H=8мм. Иллюстрация характера необходимого в таком случае усреднения показана на рис.5.2 для одного из условий измерений в эксперименте. Здесь

сплошная кривая – радиальное распределение температуры, рассчитанное по одномерному уравнению теплопроводности по измеренному вкладу электрической энергии (подробнее ниже), штриховая горизонтальная линия пересекает ось ординат в точке, соответствующей усредненной по области с r_H=8 мм расчетной кривой.

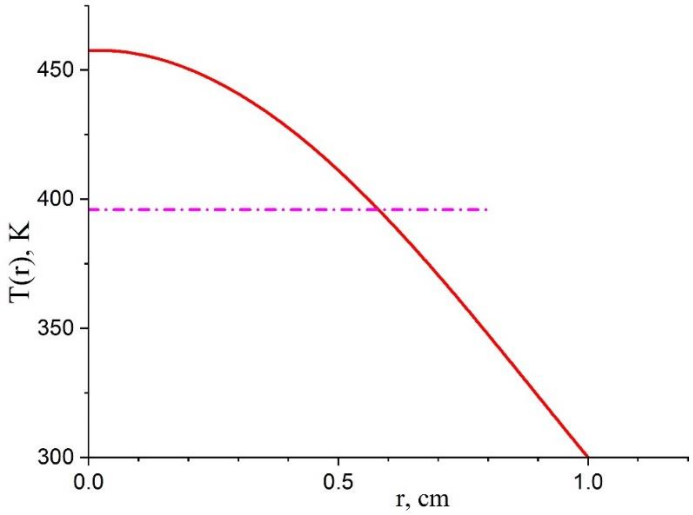


Рис.5.2. Решение 1D уравнения теплопроводности для температуры газа. Температура стенки 300К. Штрихпунктирная линия – результат усреднения расчета по кругу радиусом 0.8 см. Пример для условий разряда в смеси 0.5 мбар He+0.25 мбар H_2O +2 мбар O_2

Измерения продольного электрического поля проводились по измерению падения напряжения при разных комбинациях длин разряда в трехэлектродной системе, как описано в главе 1.

Процедура подготовки к проведению серий экспериментов тестировалась и, в целом, соответствовала описанной в предыдущей главе. Отличие состояло в том, что отжиг (тренировка) трубки проводилась разрядом в смеси с добавками паров воды. В вакуумную систему последовательно напускались газы He, O_2 и H_2O под контролем поглощения света и датчиков давления до формирования смеси 0.5 мбар He + 0.1 мбар H_2O + 1 мбар O_2. Далее в течение 10 минут в трубке зажигался разряд при токе 35мА, после чего производилась откачка системы длительностью 10-15 минут до остаточного давления 10^{-4} мбар. Затем по той же процедуре, что и на стадии подготовки, в системе формировалась смесь, но уже интересующего

состава. Все измерения проводились при токе разряда 35 мА. При такой процедуре результаты спектральных и электрических измерений хорошо воспроизводились.

5.2. Результаты измерений

На рисунках 5.3 и 5.4 показана динамика изменений концентраций молекул воды (рис.5.3а, 5.4а) и кислорода (рис.5.3б, 5.4б) в разрядной трубке на этапах заполнения вакуумной системы (0…30)с, горения разряда при токе 35 мА (30…150)с и после его выключения (150…210)с. На рис.5.3 представлены результаты измерений при фиксированном содержанием воды в плазмообразующей смеси $He+H_2O$ с различными добавками кислорода, на рис. 5.4 – для смесей гелия с различным содержанием кислорода без примесей воды. Моменты включения и выключения разряда отмечены вертикальными штриховыми линиями на рис.3а.

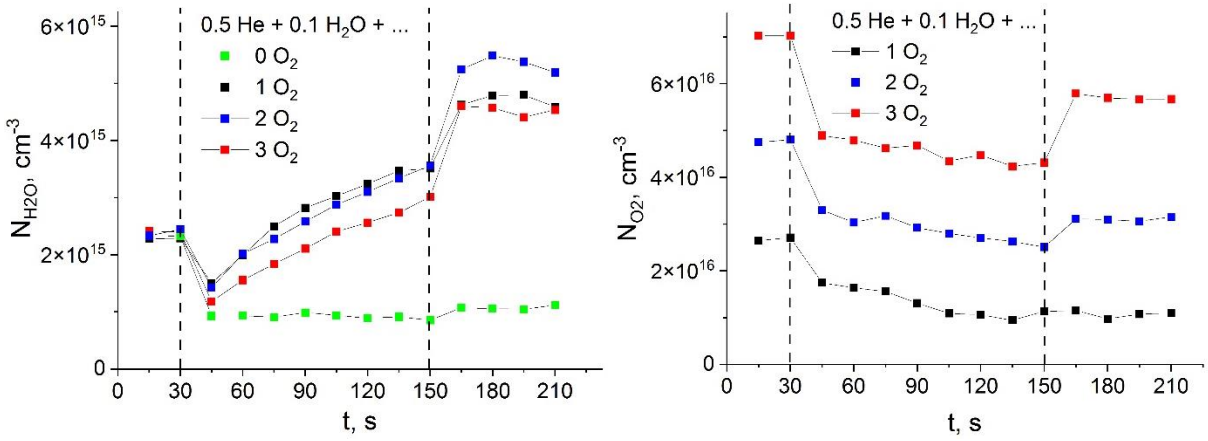
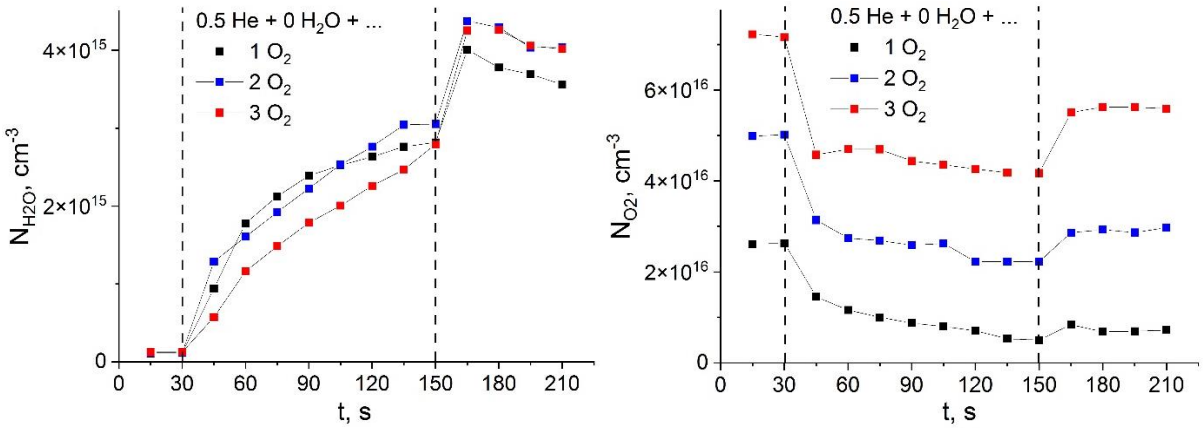


Рис.5.3. Динамика концентраций молекул H_2O (а) и O_2(б) в разрядном цикле. Плазмообразующая смесь 0.5 мбар He + 0.1 мбар H_2O + x мбар O_2, x=0, 1, 2, 3. Для рисунка 5.3б значения концентрации кислорода при O_2=0 лежат ниже предела чувствительности.

Видно, что, в отличие от рассмотренной в предыдущей главе ситуации, в данном случае, в процессе напуска газов в подготовленную тренировкой вакуумную систему, добавки паров воды к смеси $He+O_2$ не приводят к появлению дополнительного кислорода (рис.5.3б и 5.4б). В то же время, независимо от содержания молекул H_2O в плазмообразующем газе, они появляются (рис.5.4а) или возрастают после первоначальной убыли по сравнению с их содержанием в плазмообразующей смеси (рис.5.3а). И в том, и в другом случаях в процессе разряда

нарабатываются молекулы воды в количествах, превышающих исходные, если в плазмообразующей смеси присутствует кислород, хотя в начальные моменты после включения разряда происходит их убыль. Если в начальную смесь или в чистый гелий вода не добавлялась (рис.5.4а), ее наработка начинается сразу после включения разряда. После его выключения концентрации всех молекул скачкообразно (с точностью до разрешения измерений во времени 15с) в разной мере увеличиваются. При этом содержание молекул воды фиксируется на уровне выше их содержания в плазмообразующем газе, а содержание молекул кислорода этого уровня не достигает.



а) б)

Рис.5.4. Динамика концентраций молекул H_2O (а) и O_2(б) в разрядном цикле. Плазмообразующая смесь 0.5 мбар He + x мбар O_2, x=0, 1, 2, 3. Штриховые вертикальные линии – включение и выключение разряда.

Результаты измерений температуры газа и электрических параметров разрядов приведены в таблице 5.1. Измеренные величины отмечены нижним индексом *exp*.

Таблица 5.1. Измеренные X_{exp} и расчетные X_c величины температуры газа T, общей E и приведенной E/N напряженностей электрического поля, погонного вклада электрической мощности W. Величины $X(0)$ относятся к оси трубки, X – усреднено по радиусу. Ток разряда I=35мА

№	Газ, давление P, мбар			T, K		Электрические параметры				
	He	H_2O	O_2	T_{exp}, K	$T_c(0)$,K T_c,K	$(E/N)_c$, Td	E_c, V/cm	W_c, W/cm	E_{exp}, V/cm	W_{exp}, W/cm
1	0.5	0.1	0	315	328 314	87	12	0.42	9	0.32
2			1	366	401 356	80	23	0.81	17	0.60
3			2	392	451 389	76	32	1.12	21	0.74
4			3	421	497 421	73	38	1.33	24	0.84
5	0.5	0.25	0	315	348 324	95	15	0.53	12	0.42
6			1	366	413 367	79	24	0.84	16	0.56
7			2	392	459 396	75	33	1.16	21	0.74
8			3	421	492 414	73	37	1.29	27	0.95
9	0.5	0	1	348	- 385	76	21	0.74	18	0.63
10			2	383	- 441	71	29	1.02	21	0.74
11			3	418	- 484	68	37	1.29	25	0.88

5.3. Обсуждение результатов

5.3.1. Однородная кинетическая модель и макроскопические параметры разряда

Для интерпретации экспериментальных результатов была создана однородная 0D модель исследуемого разряда. Она учитывает опыт разработок аналогичных моделей разрядов во влажном воздухе [84], кислороде, в том числе, с участием активных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ [85], плазменного инициирования горения смесей метана с воздухом [86], разрядов в смесях He-H_2O [40], H_2-O_2 [87] и He-D_2-H_2O [88].

Данная модель рассматривает цепочку из трех реакторов одного объема и материала оболочки: в первом и третьем из них электрическое поле и ток разряда отсутствуют. Во втором протекает ток, величина которого задается экспериментом. Сведения о концентрации всех компонент, включая возбужденные, и температура газа передаются с выхода предыдущего реактора на вход последующего. Три реактора соответствуют стадиям перед разрядом, во время разряда и в послесвечении. Учитываются реакции с участием частиц – электроны, молекулы в основных и возбужденных электронных и колебательных состояниях O_2, $O_2(v)$, $O_2(a^1\Delta_g)$, $O_2(b^1\Sigma^+_g)$, O_2(группа уровней при энергии 4.5эВ [85]), H_2, $H_2(v)$, H_2*(группа синглетных уровней), OH, H_2O, $H_2O(v)$, HO_2, H_2O_2, O_3, атомы He, O, $O(^1D)$, ионы O^-, O_2^-, O_3^-, O_4^-, OH^-, H^-, O_2^+, O_4^+, O^+, H_2^+, H^+, H_3O^+, $O_3H_2^+$, $H_4O_2^+$, He^+.

Вместе со скоростными уравнениями для элементарных процессов - химических реакций, возбуждений и их дезактивации включено локальное уравнение Больцмана для функции распределения электронов по энергиям. В кинетическую схему включены реакции как в газовой фазе, так и на стенках газового разряда. Включены процессы с участием ионов, в частности процессы отлипания электронов от отрицательных ионов. Всего учитывается 245 процессов. Наряду с объемной гибелью электронов учитывается амбиполярный дрейф заряженных частиц на стенки разрядной трубки. Для учета потерь электронов, отрицательных и положительных ионов на стенках использовалось приближение эффективной скорости, предложенное в [89], что особенно важно, если

концентрация отрицательных ионов заметно превышает концентрацию электронов. Перечень этих процессов и данных об их скоростях приведен в Приложении 2.

Нагрев нейтрального газа учитывается в модели с помощью включения в нее одномерного уравнения теплопроводности. Коэффициент теплопроводности считался равным таковому для плазмообразующей смеси и рассчитывался по формуле Брокау [90] по коэффициентам теплопроводности индивидуальных компонентов, зависящих от температуры по данным справочника [91]. Температура внешней охлаждаемой стенки разрядной трубки считалась заданной измерениями термопарой, перепад между внешней и внутренней температур на толщине разрядной трубки составлял ~1 К и им пренебрегалось. Скачок температуры между внутренней поверхностью разрядной трубки и газа вблизи неё оценивался в соответствии с теорией из работ [92, 93] и составил для всех условий не более 10 К, чем также пренебрегалось и в расчетах внутренняя температура стенки принималась равной 300К. Радиальное распределение источников тепловыделения рассчитывалось по значениям аксиальных напряженностей электрического поля и плотности тока разряда. Принималось, что аксиальное поле не зависит от радиуса, а распределение плотности тока в трубке следует бесселеву распределению концентрации электронов [94].

К уравнениям химической кинетики, теплопроводности и кинетики электронов Больцмана добавлено уравнение внешней электрической цепи разряда. При моделировании подбирается напряжение источника питания и балластное сопротивление, обеспечивающие величину известного из эксперимента установившегося тока разряда. Результат совместного решения этих уравнений в зависимости от времени описывает динамику установления температуры газа, тока разряда, приведенного электрического поля E/N, концентраций заряженных и нейтральных компонент плазмы [88].

Для решения системы кинетических уравнений использовался пакет программ Chemical WorkBench (CWB 4.4.29305, www.kintech.ru) [95].

В приведенной выше таблице 1, наряду с экспериментальными данными, приведены примеры результатов расчетов напряженностей электрических полей, локальных (на оси разряда) и усредненных по радиусу в области измерений (размер гибридной моды с радиусом 8 мм – см. рис. 5.2) температур газа и тепловыделения в смесях различного состава. Видно, что данные измерений и усредненных по этой области расчетов хорошо соответствуют друг другу, что свидетельствует о приемлемости приближения нашей однородной модели с добавленным 1D уравнением теплопроводности. Этот результат важен для моделирования химического состава плазмы, поскольку константы скоростей реакций при взаимодействии атомов и молекул зависят от температуры. Несколько большие, до (30-40)% расхождения обнаруживаются для результатов измерений и расчетов электрического поля. Такое расхождение в первом приближении может считаться приемлемым и, возможно, связано с принятыми приближениями при усреднении результатов электрических измерений в условиях изменений плотности частиц N вдоль радиуса трубки из-за нагрева.

5.3.2. Динамика электрических параметров и химического состава

На рис.5.5а показаны результаты расчета процесса установления тока I и приведенной напряженности электрического поля E/N после включения разряда в смеси He-O_2-H_2O в условиях, соответствующих строке 8 таблицы 5.1. Зависимости анти-коррелированы по величинам и в них проявляются две коррелированных стадии по времени. Первая соответствует временам t ~ (0.5…20) мкс, вторая начинается и устанавливается, достигая стационарного состояния, при t > (1…10) мс. Физическая причина такого поведения связана с динамикой формирования химического состава плазмы, в первую очередь, с накоплением атомов кислорода вплоть до второй стадии вследствие диссоциации молекулярного кислорода электронами плазмы. При столкновении нейтрального атомарного кислорода с его же отрицательными ионами O^- происходит эффективное отлипание электронов, вследствие чего концентрация последних и ток разряда возрастают, а приведенное электрическое поле падает. Это иллюстрируется рис. 6б, где показана динамика концентраций этих частиц. Там же показано изменение концентрации электронов,

которая на всех, а особенно на начальных стадиях роста и первой квазистационарной стадии значительно меньше концентрации отрицательного иона O^-, при этом плазма с высокой точностью квази-нейтральна во всем временном интервале. В методическом плане последнее, в частности, подтверждает корректность упоминавшегося выше приближения эффективной скорости в условиях разряда в электроотрицательных газах [89], включенное в нашу плазмохимическую модель.

Как упоминалось, в модели задавалось значение стационарного тока разряда, в данном случае I=35мА, и находились соответствующие ему величины полного падения напряжения на разряде U и балластного сопротивления внешней цепи R. Расчетные (c) и реальные (exp) величины оказались достаточно близки.

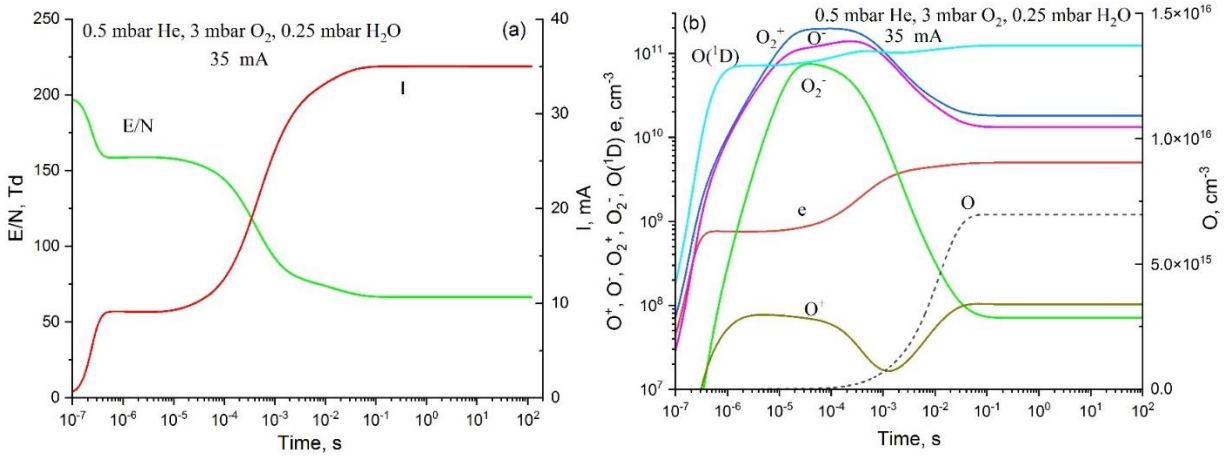


Рис. 5.5. (a) - расчетная динамика установления приведенного электрического поля E/N и тока разряда I после включения разряда. (b) - расчетное поведение концентрации ионов, представленных в плазме, электронов, атомарного кислорода и $O(^1D)$ после включения разряда. Для обоих рисунков смесь He(0.5 мбар)+ O_2(3 мбар)+H_2O(0.25 мбар), установившийся в эксперименте ток I=35мА. Время зажигания разряда в точке 0 с.

При интерпретации результатов измерений концентраций O_2 и H_2O обращает внимание ряд уже отмечавшихся выше особенностей экспериментальных зависимостей на рис.5.3 и 5.4. Одна из них состоит в скачкообразном (с точностью до разрешения во времени 15с при измерениях) падении концентрации молекул при включении разряда и ее увеличении при выключении. Этот результат объясняется простым тепловым вытеснением газа из нагретой зоной плазмой на периферию. Поскольку расчеты в модели проводятся в предположении

постоянного давления газа P = const, их результаты по концентрациям должны быть скорректированы с учетом реального соотношения балластного и разрядного объемов реактора $V_{\text{balast}}/V_{\text{disch}} = 2$ в соответствии с уравнением газового состояния

$$\frac{N_a}{N_d} = \frac{P_a T_d}{P_d T_a} \approx \frac{T_d}{T_a}\left(\frac{\frac{1}{T_d} + \frac{1}{T_a}\frac{V_{balast}}{V_{disch}}}{\frac{1}{T_a} + \frac{1}{T_a}\frac{V_{balast}}{V_{disch}}} \right), \qquad (5.1)$$

где нижние индексы d и a относятся к стадиям горения разряда и послесвечения, соответственно. На рис. 5.6 приведены экспериментальные и расчетные зависимости молекулярного кислорода на стадии разряда в смеси Не-H_2O и после его выключения в зависимости от начального давления добавки молекулярного кислорода. Видно, что измеренные и расчетные концентрации O_2 в разряде совпадают практически полностью в пределах погрешности измерений. Расхождение результатов расчета и эксперимента в послесвечении несколько выше погрешности, но также невелико, не более 15% при максимальных добавках кислорода в плазмообразующую смесь. Из этого можно сделать два вывода. Во-первых, уже в рамках 0D модели удается правильно описать поведение концентраций молекул O_2 на разных стадиях разрядного цикла с включением и выключением разряда. Во-вторых, и расчет, и эксперимент показывают, что изменение их концентраций после выключения разряда, хотя и отмечается, но невелико, происходит «закалка» продуктов плазменных преобразований. При этом, если бы измерения проводились методом отбора проб, они дали бы удовлетворительные сведения по содержанию кислорода в плазме.

Сложнее оказывается ситуация с поведением концентраций молекул воды в процессе разряда и в его послесвечении. На рис.5.7 повторена одна из экспериментальных зависимостей рисунка 5.3а (x=2 мбар) изменений концентрации H_2O в трех фазах разрядного цикла (маркеры) и приведены соответствующие этим условиям результаты моделирования (штриховая линия).

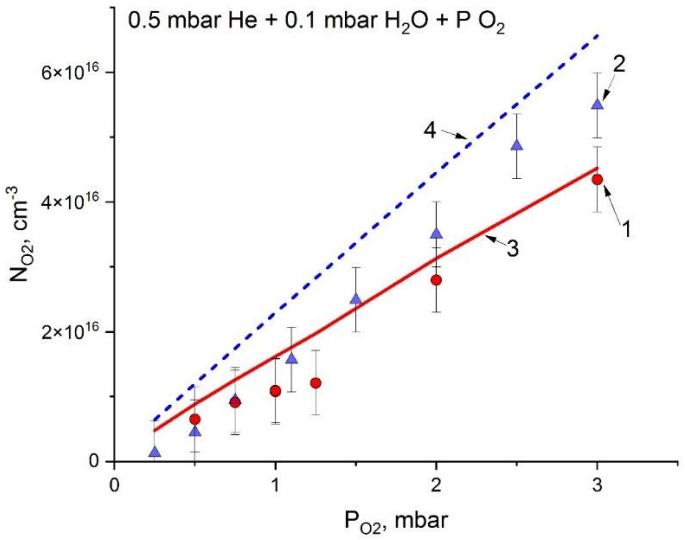


Рис. 5.6. Экспериментальные и расчетные зависимости концентраций молекул O_2 на стадии разряда и после его выключения в зависимости от их концентрации в плазмообразующем газе. Маркеры 1, 2 – экспериментальные значения концентраций кислорода в разряде и в послесвечении, соответственно; линии 3, 4 – расчетное поведение концентраций кислорода в разряде и в послесвечении, соответственно.

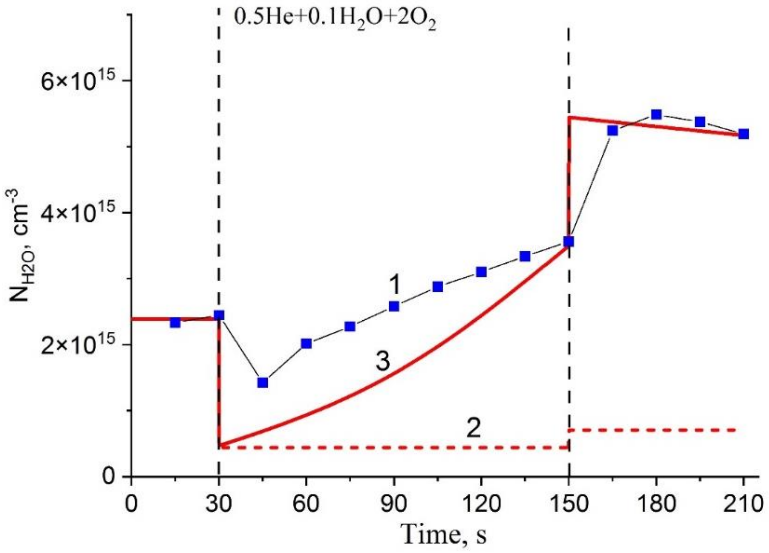


Рис. 5.7. Экспериментальная и расчетная динамики плотности молекул воды. 1 – измерения; 2 – расчет по плазмохимической модели; 3 – расчет с дополнительным источником водорода мощностью $6.2 \cdot 10^{13}$ молекул$\cdot$с$^{-1}\cdot$см$^{-3}$.

Видно резкое несоответствие этих результатов. В первую очередь обращает на себя внимание нарушение баланса частиц по водороду и связанный с этим рост плотности молекул в фазах разряда и послесвечения. При этом и в последней фазе разряда, и в послесвечении концентрации H_2O значительно превышают их концентрации в плазмообразующей смеси.

Для объяснения этого дисбаланса, очевидно, нельзя обойтись без привлечения дополнительного источника молекул воды и/или водорода помимо тех, что были зафиксированы после заполнения объема газовой фазы реактора. Судя по результатам измерений, такой источник должен быть активен только в фазе разряда и обеспечивать скорости наработки молекул воды, превышающие скорости их диссоциации в плазме. Он активен только в случае, если исходная смесь содержит молекулы O_2, поскольку в его отсутствие молекулы H_2O в плазме только убывают (рис.5.3а, x=0). Были протестированы различные варианты дополнения основных реакций плазмохимической модели, при которых выполнялись бы условия совпадения измеренных и расчетных плотностей молекул H_2O в стадиях наполнения реактора и послесвечения. С помощью моделирования было установлено, что такой гипотетический источник позволяет оптимально описать наблюдаемую динамику, если он поставляет в плазму молекулярный водород со скоростью

$$\frac{1}{V_{balast}+V_{disch}}\frac{dN}{dt}\sim 6\cdot 10^{13}\ \text{молекул}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{см}^{-3}. \qquad (5.2)$$

Оценки показывают, что в условиях эксперимента общее время диффузии частиц внутри трубки и в балластный объем составляет около 1 секунды. Это означает что на временах горения разряда 120 с содержимое разрядного объема полностью перемешано с содержимым в балластном объеме. В этом случае изменение концентрации H_2O в разрядном цикле описывается зависимостью 3 на рис. 5.7. С учетом того, что измерения проводятся с разрешением 15 с во времени, согласие результатов расчета и эксперимента можно считать удовлетворительным.

По нашему мнению, наиболее вероятно, что природа этого источника с указанными свойствами связана с высокой адгезией воды на поверхностях многих материалов и в данном случае соответствует следующему сценарию. В процессе напуска в реактор молекул воды их заданное парциальное давление устанавливается только после того, как на стенках реактора доступные для этих молекул центры адсорбции будут ими заняты. В третьей главе данной работы исследовались такие процессы в практически такой же, как и в условиях данной

работы, кварцевой трубке в отсутствие разряда и также при низких давлениях. Было установлено, что насыщение водой центров адсорбции кварца соответствует покрытию поверхности монослоем молекул H_2O. При этом эффективная поверхность кварца примерно в 50 раз превышает геометрическую (фактор шероховатости F=50 [79]). Установлено также, что подавляющее количество молекул в монослое закреплено на поверхности по механизму химической адсорбции с потенциалом ~0.37 эВ. При этом запас молекул воды, адсорбированных на внутренней поверхности трубки, составит около $3\cdot10^{19}$, что многократно превышает измеряемые нами в объеме трубки (1.5…9) 10^{17} молекул. Десорбция этих молекул, однако, в нормальных условиях – очень медленный процесс, и это является известной проблемой высоковакуумной техники.

Чтобы оценить возможную роль разряда в процессе высвобождения молекул со стенок, предположим, что этот процесс связан с протеканием химической реакция атомов кислорода, образующихся в плазме и их столкновениями с молекулами воды, адсорбированными в монослое на стенке

$$O + H_2O_{wall} \rightarrow H_2 + O_2, \qquad (5.3)$$

тогда скорость поступления вновь образовавшихся молекул водорода в объем количество образовавшихся молекул водорода можно оценить по формуле:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{n_o \mathrm{v}}{4}\gamma S, \qquad (5.4)$$

где γ - вероятность протекания этой реакции при падении атома кислорода на покрытую монослоем поверхность, S – площадь поверхности трубки с учетом шероховатости, n_O – плотность атомов кислорода в объеме во время разряда, v – их средняя скорость. При $n_O = 5\cdot10^{15}$ cm^{-3} (рис. 5.5б) получаем, что для обеспечения необходимого потока молекул водорода из монослоя в плазму вероятность реакции на одно взаимодействие (3) составляет

$$\gamma = \frac{dN}{dt}\frac{4}{n_O \mathrm{v} S} \sim 2\cdot10^{-6}. \qquad (5.5)$$

Нам не известны экспериментальные работы по газо- и плазмохимии, в которых рассматривается простая слабо-экзотермическая (~0.2 эВ) реакция (5.3). Причина, по-видимому, в том, что в объеме ее скорость при движении свободных частиц с тепловыми скоростями ничтожно мала из-за высокого потенциального барьера ~3 эВ. Квантово-химические расчеты показывают, что в этом случае константа скорости при температуре 400 К составляет $1.7 \cdot 10^{-49}$ $см^3/с$ [96], что соответствует вероятности на одно столкновение $\sim 10^{-39}$. Для адсорбированных частиц этот барьер заметно снижается. Хотя и в этом случае вероятность реакции остается малой (5.5), она достаточна для описания результатов измерений. В качестве еще одного дополнительного процесса высвобождения молекул из центров адсорбции воды может выступать реакция, аналогичная (3), но с участием возбужденных атомов $O(^1D)$. Расчеты предсказывают (см рис.5.5б) концентрацию таких атомов $\sim 10^{11}$ $см^{-3}$, что при вероятности $\gamma \sim 0.1$ даст вклад в образование свободных молекул, сопоставимых с вкладом реакции (5.3). Заметим, что реакция (5.3) является также источником не только водорода, но и кислорода в сопоставимых количествах. Расчеты показывают, однако, что это весьма слабо сказывается на динамике концентрации молекул воды, поскольку величины таких добавок малы по сравнению с полными концентрациями O_2 в объеме в условиях обсуждаемого эксперимента (см. рис.5.3, 5.4).

По результатам этого анализа можно сделать также следующий вывод. В главе 4 было показано, что при предварительной обработке поверхности кварца разрядом в смеси $He\text{-}O_2$ центры адсорбции занимаются атомами кислорода. Если, как мы видим по результатам третьей и настоящей глав, в процессах напуска и подготовки разрядом используются пары воды или смеси влажных газов, молекулы воды имеют преимущество в заполнении центров перед атомами кислорода. Это, в свою очередь, обозначает, что адсорбция в принципе является процессом селективным, не аддитивным.

На основании проведенных исследований гетерогенная реакция (5.3) добавлена к перечню реакций плазмохимической модели (Приложение 2).

Выводы к Главе 5

1. Методом двухканальной диодной лазерной спектроскопии впервые проведен параллельный мониторинг содержания молекул воды и кислорода в неравновесной плазме положительного столба тлеющего разряда пониженного давления во влажных газах. При чувствительности по поглощению в каждом из каналов 10^{-7} см$^{-1}$ чувствительность по концентрациям O_2 и H_2O составляет 10^{15} см$^{-3}$ и 10^{14} см$^{-3}$, соответственно.

2. Разработана детальная однородная плазмохимическая модель разряда в инертном газе с добавками кислорода и паров воды. Модель описывает макроскопические параметры разряда и динамику концентраций молекул O_2 и H_2O в цикле напуска в реактор плазмообразующих газов.

3. Выявлено влияние условий подготовки и заполнения плазменного реактора на характер превращений молекул в плазме и послесвечении. Обнаружено нарушение элементного баланса частиц по водороду в разряде. Для его объяснения введена реакция свободных атомов кислорода с адсорбированными поверхностью молекулами воды, вероятность которой для свободных частиц мала, а для адсорбированных составляет $2 \cdot 10^{-6}$.

4. На исследованных примерах показано, что процесс поверхностной адсорбции смесей частиц из газовой фазы является конкурентным, а поэтому селективным.

Результаты, описанные в данной главе, опубликованы в работе [45].

ГЛАВА 6. СПЕКТРОСКОПИЯ ПРЕВРАЩЕНИЙ ИЗОТОПОМЕРОВ ВОДЫ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ

Как уже говорилось во введении, одна из актуальных задач энергетики – создание альтернативного метода синтеза с магнитным удержанием плазмы – мотивирует исследования пристеночной низкотемпературной плазмы реактора. Важнейшая связанная с этим задача – контроль примесей воды, источниками которых могут быть загрязнения или дефекты первой стенки реактора. В качестве моделей пристеночной плазмы могут использоваться разряд с полым катодом или тлеющий разряд. С учетом специфики объекта интерес представляют исследования поведения изотопомеров воды в присутствии молекул и атомов дейтерия. Анализ спектров ИК поглощения показывает, что разработанный спектрометр ДЛС-2 может быть использован для одновременного мониторинга молекул H_2O и HDO в плазме (аналогичным образом исследуются спин-изомеры воды [97]). Отработка такого метода позволила бы дать оценки корректности других непрямых методов определения концентраций молекул воды.

6.1. Методика и условия измерений методом поглощения

Измерения проводились в разряде в охлаждаемой кварцевой трубке на установке, описанной в первой главе (рис.1.3). Использовалась смесь газов H_2O+D_2+He в различных пропорциях при общих давлениях (0.3-0.7) мбар. В большинстве экспериментов, если не оговорено, ток разряда 4мА, полное падение напряжения (1-1.5) кВ, приэлектродные падения напряжения (0.7-0.8) кВ. При этом, если не оговорено, концентрация гелия в плазмообразующей смеси фиксирована и составляла $n^0_{Нк}= 8.5\cdot10^{15}$ см$^{-3}$.

Поглощение света измерялось в одном канале спектрометра в области 1.39мкм при частотной перестройке лазера DL2 - DFB, Eblana Photonics DM-1392 (рис.1.3).

В схеме резонатора с неосевой юстировкой использовались одинаковые зеркала М1 и М2 (рис.1.3). Коэффициенты отражения R=99.98% измерялись по затуханию света (рис. 2.3) и соответствовали данным изготовителя. Эффективная

длина оптического пути при этом значении составляла 3200 м. Чувствительность измерений по поглощению составляла ~$2\cdot10^{-7}$ см$^{-1}$. Полное время записи спектра поглощения при одном измерении концентраций частиц для фиксированного исходного состава смеси составляло до 30с, что, в соответствии с анализом по дисперсии Аллана, для коэффициента поглощения $(\sigma^2(\alpha))^{0.5}$ см$^{-1}$ требовало ~ $(2\text{-}3)\cdot10^3$ записей спектров поглощения. Как правило, проводилось 5 циклов таких измерений при повторных откачке и заполнении разрядной трубки газовой смесью. Статистическая погрешность для концентраций при этом не превышала 10% во всем диапазоне измерений для обоих молекул одновременно.

6.2. Результаты измерений методом поглощения и обсуждение

В области перестройки при фиксированной температуре лазера могли регистрироваться 4 линии поглощения HDO и 3 линии поглощения H_2O. Эти линии могли использоваться как аналитические, они и соответствующие им интенсивности поглощения указаны в таблице 1.2. Вид обзорного спектра показан на рис. 6.1А, его реконструкция и расшифровка по базе данных [36] приведены на рис.6.1Б.

В силу значительного различия интенсивностей поглощения линий и принадлежности их к переходам, связывающим различные вращательные уровни молекул с различным тепловым заселением, измерения их концентраций могли проводиться в широком динамическом диапазоне.

Температура нейтрального газа определялась по допплеровскому уширению и по относительным величинам коэффициентов поглощения на различных линиях. Значения температур приведены в таблице 6.1.

Таблица 6.1. Температура газа в разряде при различных молекулярных добавках к гелию.

n^0_{H2O}, 10^{14} cm^{-3}	6.0	4.4	8.4	8.4	9.6	4.8	8.8
n^0_{D2}, 10^{15} cm^{-3}	5.3	3.6	5.3	1.8	1.8	1.8	3.6
T, K	310±5	315±5	320±5	335±5	340±5	345±5	355±5

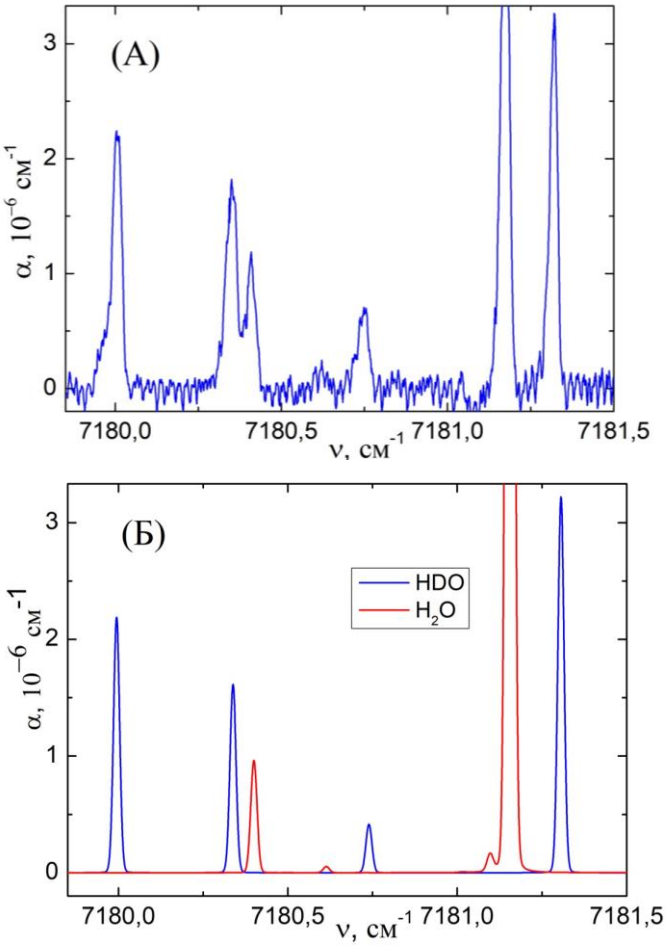


Рис. 6.1. (А) – спектр поглощения H_2O и HDO в диапазоне перестройки частоты лазера, (Б) – спектр из базы [37]. Разряд в смеси He ($8.5\cdot10^{15}$ см$^{-3}$) + D_2 ($5.3\cdot10^{15}$ см$^{-3}$) +H_2O ($8.4\cdot10^{14}$ cm^{-3}).

На рис. 6.2 показаны значения концентраций молекул воды на длительном, до 10 минут интервале времени, в фазе медленных «квазистационарных» изменений.

Первая, более быстрая фаза происходит за время, меньшее времени измерений, после напуска газа и включения разряда. В этих экспериментах концентрация добавок дейтерия к гелию в плазмообразующем газе сохранялась $n^0_{D2}=1.8\cdot10^{15}$ cm^{-3}, а концентрация добавок молекул воды n^0_{H2O} варьировалась в пределах (4.8 – 9.6) 10^{14} см$^{-3}$.

Видно, что основная убыль концентрации воды произошла в быстрой фазе, когда происходит и диссоциация молекул, и их быстрая адсорбция по физическому механизму (глава 3) на стенках трубки. В плазме мы обнаруживаем лишь ~20% от исходного содержания. Часть молекул может преобразоваться в другие и, в первую

очередь, в изотопические дейтерированные аналоги, поскольку дейтерий вводился в смесь в больших количествах, чем вода.

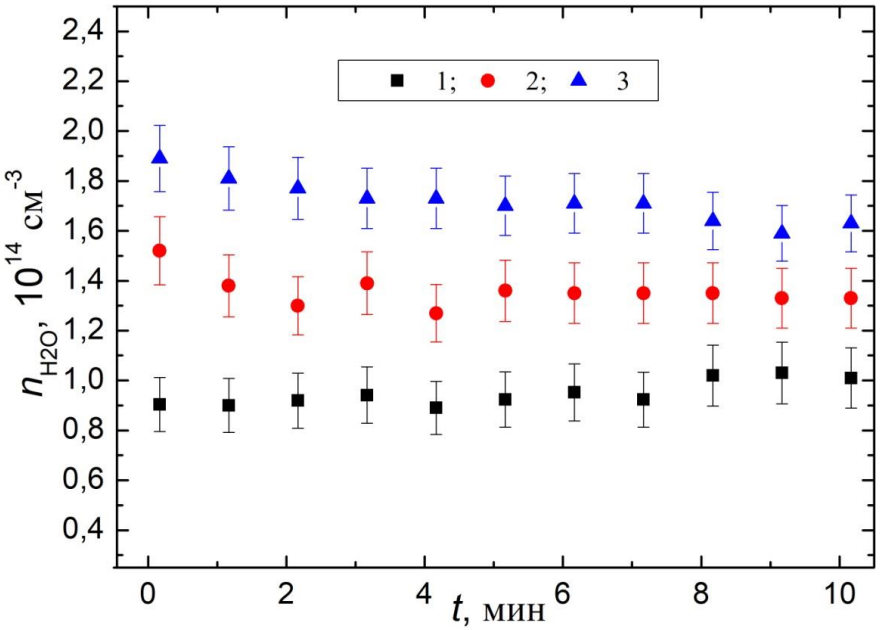


Рис. 6.2. Поведение концентраций молекул H_2O в разряде при начальной концентрации дейтерия $n^0_{D2}=1.8\cdot10^{15}$ см$^{-3}$ и разных начальных концентрациях молекул воды n^0_{H2O}: *1* – $4.8\cdot10^{14}$ см$^{-3}$; *2* – $8.0\cdot10^{14}$ см$^{-3}$; *3* – $9.6\cdot10^{14}$ см$^{-3}$.

На рис. 6.3 приведены результаты измерений концентраций молекул, аналогичные рис. 6.2, но для тяжелой воды HDO. При этом, напротив, фиксировалось содержание молекул воды $n^0_{H2O}=8.4\cdot10^{14}$ см$^{-3}$, а варьировалось содержание дейтерия в пределах n^0_{D2} = $(1.8 – 5.3)\cdot10^{15}$ см$^{-3}$, также избыточных по отношению к содержанию воды. В отсутствие разряда молекулы HDO не регистрируются, но появляются сразу после его включения. Если, например, взять случаи 2 на рис.6.2 и 1 на рис.6.3 с примерно одинаковым составом газов, то в плазме концентрация HDO примерно в 3 раза меньше концентрации H_2O. Далее имеется слабая (но более заметная, чем для молекул H_2O, на фоне погрешностей измерений) тенденция к снижению концентрации тяжелой воды в плазме. Поскольку этот процесс имеет характерное время десятки минут, он, по-видимому, связан с химической адсорбцией.

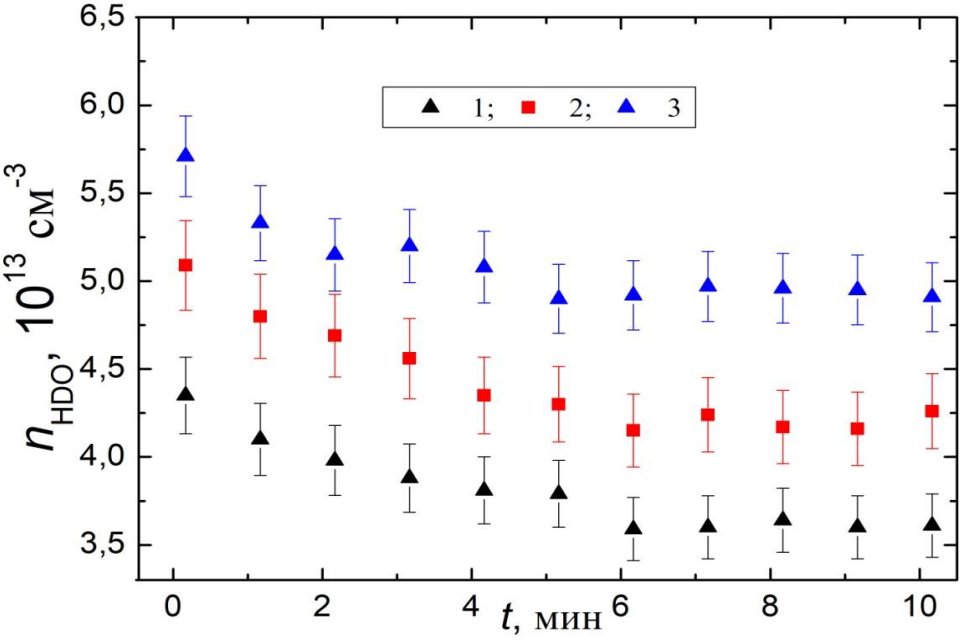


Рис. 6.3. Поведение молекул HDO после включения разряда при начальной концентрации молекул воды $n^0_{H2O}=8.4\cdot10^{14}$ см$^{-3}$ и разных начальных концентрациях молекул дейтерия n^0_{D2}: *1* – $1.8\cdot10^{15}$см$^{-3}$, *2* – $3.6\cdot10^{15}$ cm^{-3}; *3* – $5.3\cdot10^{15}$ cm^{-3}.

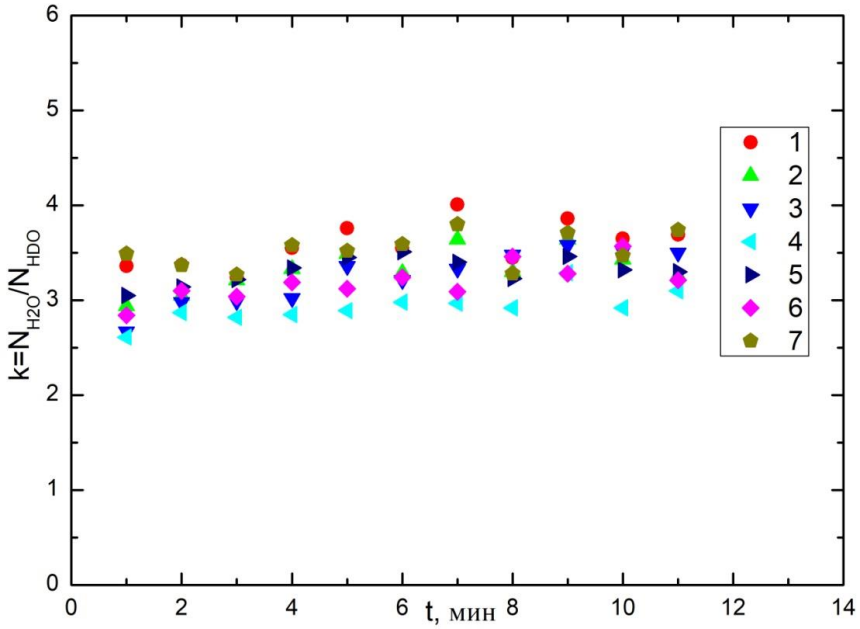


Рис. 6.4. Поведение отношения измеренных в разряде концентраций молекул H_2O и HDO при разных начальных концентрациях n^0 молекул H_2O и D_2:
1: $n^0_{H2O}=4.8\cdot10^{14}$ cm^{-3}, $n^0_{D2}=1.8\cdot10^{15}$ cm^{-3}; *2*: $n^0_{H2O}=8.4\cdot10^{14}$ cm^{-3}, $n^0_{D2}=1.8\cdot10^{15}$ cm^{-3};
3: $n^0_{H2O}=9.6\cdot10^{14}$ cm^{-3}, $n^0_{D2}=1.8\cdot10^{15}$ cm^{-3}; *4*: $n^0_{H2O}=4.4\cdot10^{14}$ cm^{-3}, $n^0_{D2}=3.6\cdot10^{15}$ cm^{-3};
5: $n^0_{H2O}=8.8\cdot10^{14}$ cm^{-3}, $n^0_{D2}=3.6\cdot10^{15}$ cm^{-3}; *6*: $n^0_{H2O}=6.0\cdot10^{14}$ cm^{-3}, $n^0_{D2}=5.3\cdot10^{15}$ cm^{-3};
7: $n^0_{H2O}=8.4\cdot10^{14}$ cm^{-3}, $n^0_{D2}=5.3\cdot10^{15}$ cm^{-3}.

Количественное сопоставление соотношения изотопомеров в квазистационарной стадии мы провели для различных комбинаций составов

плазмообразующих газов. Результаты показаны на рис. 6.4. Во всех случаях отношение концентраций $k=n_{H2O}/n_{HDO}=3.2\pm0.3$.

Полученные данные позволяют оценить соотношение общего числа изотопомеров молекул воды в газовой фазе и на поверхности в условиях разряда. Для этого следует сделать некоторые допущения.

Из результатов исследований, описанных в предыдущей главе, следует, что адсорбционные центры реактора заполняются преимущественно молекулами воды, обладающими высокой адгезией. В плазме разряда в смесях паров обычной воды с избыточным количеством дейтерия мы наблюдаем молекулы H_2O и HDO в соотношении ~3:1. К сожалению, в наших экспериментах область частотной перестройки используемого лазера DL2 (рис.1.3) не позволяла детектировать молекулы D_2O. Нет, однако, оснований полагать, что эти родственные молекулы, обладающие той же симметрией, что и H_2O, в отличие от HDO, по-разному участвуют в химических превращениях в плазме и на поверхности и их концентрации в объеме и на поверхности различаются. В наших экспериментах плазмообразующие газовые смеси не содержат свободного кислорода и можно, из соображений баланса атомов кислорода, связанного в различных изотопомерах воды оценить соотношение $N_{H2O}:N_{D2O}:N_{HDO}\sim3:3:1$ и в объеме, и на поверхности. Приняв эти допущения и исходя из измеренных концентраций молекул в объеме плазмы, можно оценить количество связанных молекул. Например, для уже использованного случая 2 из рис. 6.2 с плотностью молекул H_2O в плазмообразующем газе $n^{0*}_{H2O}=8.4\cdot10^{14}$ cm^{-3}. С учетом нагрева газа разрядом плотность молекул в трубке (таблица 1) без превращений $n^{0}_{H2O}=7.5\cdot10^{14}$ cm^{-3}. По результатам измерений концентраций H_2O ($1.5\ 10^{14}$ $см^{-3}$), HDO ($5\ 10^{13}$ $см^{-3}$), принятого соотношения между концентрациями изотопомеров в объеме и баланса связанных атомов кислорода получим, что плотность адсорбированного слоя всех изотопомеров составляет ~ $0.9\ 10^{15}$ $см^{-2}$. С учетом фактора шероховатости поверхности F=50 (глава 1) это соответствует около 0.2 монослоя заполнения поверхности. Это на порядок меньше того, что наблюдалось нами в экспериментах без разряда (глава 3) и, вероятно, связано с увеличением скорости десорбции

молекул с поверхности, взаимодействующей с плазмой. О похожих оценках и выводах, сделанных в других работах, нам не известно и вопрос нуждается в специальных исследованиях.

6.3. Сравнение результатов измерений концентраций молекул воды в плазме спектральными методами абсорбции и собственной эмиссии

Как отмечалось во введении, важной была и остается задача разработки методов измерений концентраций молекул в неравновесной плазме. Наиболее простыми в экспериментальном отношении являются давно используемые спектральные методы, использующие собственное излучение плазмы на электронных переходах молекул. Эти методы, однако, являются косвенными, поскольку интенсивность соответствующих им полос и линий пропорциональна заселенностям излучающих возбужденных состояний молекул, составляющих лишь ничтожно малую долю от их полной концентрации. Установление связи этих величин требует достаточно трудоемких исследований механизмов возбуждения спектров даже простых двухатомных молекул и параметров плазмы, что, с одной стороны, идет в ущерб простоте эмиссионных измерений и, с другой стороны, оставляет сомнения в надежности результата. В последние годы развиваются перспективные подходы к эмиссионным измерениям на основе новых версий методов оптической актинометрии ОА [41], когда интенсивности в спектрах определяемой молекулы сопоставляется с интенсивностью излучения частицы, концентрация которых в плазме известна. В порядке их поддержки представляется интересным провести сопоставление результатов измерений методом ОА с результатами используемого в настоящей работе прямого метода абсорбционной спектроскопии на примере определения концентраций H_2O. Применительно к H_2O суть предлагаемой версии ОА сводится к следующему [42].

Проводятся измерения интенсивности свечения т.н. "горячей" группы во вращательной структуре электронной полосы $A^2\Sigma–X^2\Pi$ гидроксила ОН [5]. Они появляются в результате диссоциативного возбуждения молекул H_2O электронным ударом с последующим их распадом на атом Н и возбужденный гидроксил $OH(A^2\Sigma)$. Эта часть радикалов формирует «горячую» группу, излучающие полосы

электронно-колебательного спектра со специфическим распределением интенсивностей во вращательной структуре. Концентрация «горячего» гидроксила определяется по интенсивность линии $Q_1(7)$ (λ=309.5 нм) [41, 42]. В качестве частицы актинометра может быть выбран, например, Xe (спектральная линия 823.2 нм, $5p^5(^2P^0_{3/2})6p$ J=2 → $5p^5(^2P^0_{3/2})6s$ J=2) с порогом возбуждения близким к порогу возбуждения спектра «горячего» гидроксила. С помощью измеренных отношений интенсивностей I_{Xe} линии Xe и суммарной интенсивности I_{OH} "горячей" группы гидроксила концентрация молекул воды может быть найдена по формуле [5]

$$n_{H_2O} = n_{Xe} \cdot \frac{I_{OH}}{I_{Xe}} \cdot \frac{\lambda_{OH}}{\lambda_{Xe}} \cdot \frac{C_{Xe}}{C_{OH}} \cdot \frac{k_{Xe}}{k_{OH}} \cdot \frac{A_{Xe}}{A_{OH}} \cdot \frac{Q_{OH} + A_{OH}}{Q_{Xe} + A_{Xe}}, \qquad (6.1)$$

где k – константа скорости возбуждения электронным ударом, A – коэффициент Эйнштейна, C – факторы, определяемые условиями эксперимента (приборы, оптика, детекторы, в частности, коэффициент включает зависимость чувствительности ФЭУ от длины волны, а также потери интенсивности на оптике монохроматора), Q – скорость тушения излучающего состояния столкновениями с различными партнерами:

$$Q_{OH} = q_{OH}^{H_2O} \cdot n_{H_2O} + q_{OH}^{He} \cdot n_{He} + q_{OH}^{O_2} \cdot n_{O_2} + q_{OH}^{H_2} \cdot n_{H_2}; \qquad (6.2)$$

$$Q_{Xe} = q_{Xe}^{H_2O} \cdot n_{H_2O} + q_{Xe}^{He} \cdot n_{He} + q_{Xe}^{O_2} \cdot n_{O_2} + q_{Xe}^{H_2} \cdot n_{H_2}; \qquad (6.3)$$

$$n_{H_2O}^o - n_{H_2O} = n_{H_2} = 2 \cdot n_{O_2}. \qquad (6.4)$$

Для наших измерений использовалась смесь газов: n^o_{H2O}=8·10^{15} см$^{-3}$, n_{He}=100·n_{Xe}=5.27·10^{15} см$^{-3}$. Литературные данные о входящих в эти выражения величинах приведены в таблице 6.2

Измерения проводились на установке со спектрометром ДЛС-2 (рис.1.3). При актинометрических измерениях зеркало М1 заменялось кварцевой пластиной, на месте детектора устанавливалась входная щель спектрометра МС. Пример спектра излучения гидроксила приведен на рис. 6.5, где указана аналитическая линия из «горячей» группы ее электронно-колебательной полосы. В соответствии с

замечанием к формуле 6.1 относительные интенсивности в разных областях спектра были скорректированы на чувствительности приемников и пропускании оптики с помощью калиброванного источника сплошного спектра (подробнее см. [40]).

Таблица 6.2 Величины, входящие в формулы (6.1) – (6.3).

Частица	Излучающее состояние	λ, нм	A, $с^{-1}$	Константы скорости тушения q, $\cdot 10^{-10}$ $см^3 \cdot с^{-1}$			
				H_2O	He	H_2	O_2
X=H_2O	OH($A^2\Sigma$)	306-320	$1.25 \cdot 10^6$ [98]	5 [99]	0.01 [99]	0.92 [99]	1.0 [99]
A=Xe	($^2P^0_{3/2}$)6p	823.16	$2.3 \cdot 10^7$ [100]	4.4 [101]	0.75 [102]	0.16 [103]	2.2 [103]

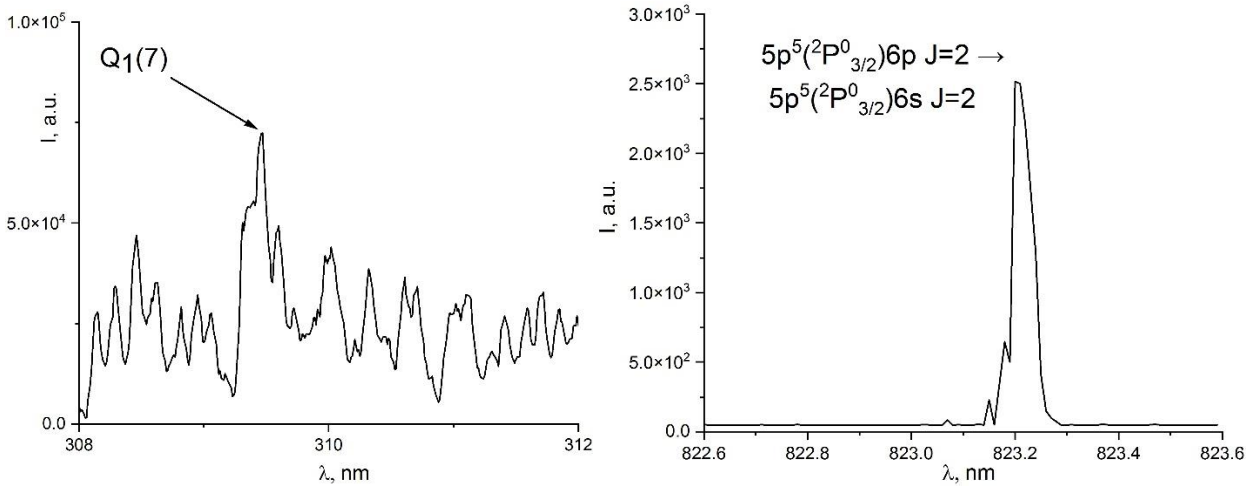


Рис. 6.5. Слева - фрагмент спектра с разрешенной структурой перехода (0-0) полосы перехода OH ($A^2\Sigma$–$X^2\Pi$). Справа – аналитическая линия Xe.

На рис. 6.6 показаны результаты измерений концентрации молекул воды методами диодной лазерной спектроскопии и оптической актинометрии. Видно, что результаты измерений разными методами хорошо согласуются. Это приводит к выводу, что сделанные предпосылки и использованные параметры плазмы и элементарных процессов столкновений для интерпретации корректны. Приведенный пример показывает, что использование прямого абсорбционного метода может быть полезно как средство контроля справедливости (или

некорректности) физических моделей, лежащих в основе диагностики плазмы по ее собственному излучению.

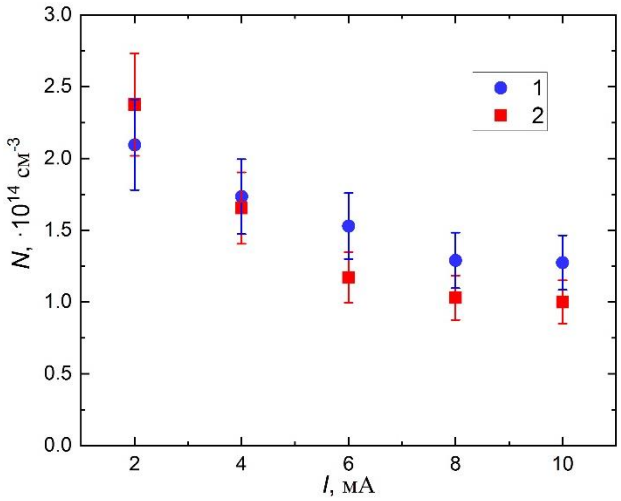


Рис. 6.6. Результаты измерений концентрации молекул воды N при разных токах разряда. 1 – метод ДЛС; 2 – метод ОА

Выводы к Главе 6

1. В области перестройки частоты одного типичного диодного лазера на спектрометре с внешним резонатором возможно параллельное измерение концентраций молекул воды H_2O и тяжелой воды HDO в газе и в неравновесной плазме разряда с чувствительностью по поглощению 2 10^{-7}см$^{-1}$ и по концентрациям $5 \cdot 10^{12}$ см$^{-3}$.

2. В разряде в смеси гелия с парами воды и дейтерия формирование стационарной композиции H_2O-HDO происходит за время, меньшее времени измерений (30с) и устанавливается в соотношении 3:1. За это же время завершается процесс установления динамического равновесия свободных и адсорбированных молекул, связанный с механизмом физической адсорбции. По предварительным оценкам адсорбированные молекулы в условиях разряда составляют менее одного монослоя.

3. На примере измерений концентраций молекул воды в плазме проведено сопоставление результатов, полученных прямым методом ДЛС и косвенным методом собственной эмиссии плазмы в версии оптической актинометрии. Результаты актинометрии подтверждаются.

Результаты данной главы опубликованы в работах [43, 88, 104-107].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В соответствии с поставленными задачами были выполнены исследования, в процессе которых получены новые результаты:

1. Исследована динамика неравновесных объемных и гетерогенных процессов с участием молекул воды и кислорода в газе и газоразрядной плазме при давлениях ~1 мбар. Для одновременного мониторинга температуры и концентраций молекул разработан оригинальный абсорбционный диодный лазерный спектрометр с внешним резонатором и дихроичной оптикой, разрешением ~10^{-4} $см^{-1}$, чувствительностью 10^{-7} $см^{-1}$ в полосах поглощения 760 нм и 392 нм, скоростью записи спектров до 10^5 $см^{-1}\cdot с^{-1}$.

2. Для корректных измерений температуры газа по допплеровскому уширению в условиях искажений контура поглощения при быстрой записи спектра создана модель искажений, разработан алгоритм оптимизации режимов записи и чувствительности в диапазоне скоростей (10-10^4) $см^{-1}\cdot с^{-1}$.

3. Исследованы процессы адсорбции и десорбции паров воды поверхностью кварца при комнатной температуре, построена кинетическая модель, описывающая результаты измерений. Показано, что общая динамика процессов может быть описана двумя механизмами с характерными временами ~1 с и ~33 с. Стационарная поверхностная плотность адсорбированных молекул (2-7)$\cdot 10^{14}$ $см^{-2}$ близка к плотности их монослоя с фактором шероховатости поверхности F=50.

4. Установлено, что в разряде в смесях, содержащих кислород, происходит его адсорбция, а при последующем заполнении реактора в отсутствие разряда инертными (Ne, Xe) или молекулярными (H_2O, CH_4) газами – эмиссия в объемную фазу. После обработки стенок разрядом в смеси $He\text{-}O_2$ (3:7, 2 мбар) выделение O_2 происходит с характерными временами (1-10) с, их стационарная концентрация составляет $5\cdot 10^{15}$ $см^{-3}$.

5. Измерения концентраций частиц в разрядах в смесях $He\text{-}O_2\text{-}H_2O$ с различным соотношением компонент показывают нарушение баланса молекул H_2O и O_2 как в плазме разряда, так и в его послесвечении. Для объяснения дисбаланса построена детальная плазмохимическая модель таких разрядов и показано, что это

требует выявления дополнительного источника H_2, обеспечивающего плотность потока ~$6 \cdot 10^{13}$ молекул·$с^{-1}$·$см^{-3}$ при включении разряда.

6. При исследованиях процессов преобразования изотопомеров воды в разряде в смесях газов He-H_2O-D_2 при давлениях (0.7-1.3 мбар) обнаружено, что при избыточных по отношению к H_2O количествах D_2 время установления соотношения H_2O и HDO ~5 с. Величина этого отношения не зависит от конкретных пропорций воды и дейтерия $[H_2O]/[HDO] = 3.2 \pm 0.3$.

БЛАГОДАРНОСТИ

В заключении хочу выразить благодарность своему научному руководителю доктору физико-математических наук, профессору Очкину Владимиру Николаевичу, за руководство моей научной работой, конструктивные предложения, постоянное внимание и всестороннюю поддержку.

А также хочу поблагодарить:

Николаева Игоря Владимировича за помощь в создании и отладке средств автоматизации измерений на диодном спектрометре;

Бернацкого Антона Владиславовича за помощь в экспериментальной работе;

Кочетова Игоря Валериановича за помощь в работе по моделированию плазмохимических процессов в газовой фазе плазмы с участием молекул воды и формировании базы данных соответствующих элементарных процессов;

Южакову Ирину Петровну за помощь в решении инженерных вопросов.

Приношу глубокую благодарность всем сотрудникам отдела Оптики низкотемпературной плазмы ФИАН за помощь и поддержку.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fiddler, M. N., Begashaw, I., Mickens, M. A., Collingwood, M. S., Assefa, Z., Bililign, S. Laser Spectroscopy for Atmospheric and Environmental Sensing // Sensors (Basel). – 2009. – Vol. 9. – P. 10447–10512. – DOI: 10.3390/s91210447.

2. Selvaraj, R., Vasa, N. J., Nagendra, S. M. S., Mizaikoff, B. Advances in Mid-Infrared Spectroscopy-Based Sensing Techniques for Exhaled Breath Diagnostics // Molecules. – 2020. – Vol. 25. – P. 2227. – DOI: 10.3390/molecules25092227.

3. Goldenstein, C., Spearrin, R., Jeffries, J., Hanson, R. Infrared Laser-Absorption Sensing for Combustion Gases // Prog. Energy Combust. Sci. – 2017. – Vol. 60. – P. 132–176. – DOI: 10.1016/j.pecs.2016.12.002.

4. Lackner, M. Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS) in the Process Industries – A Review // Rev. Chem. Eng. – 2007. – Vol. 23. – P. 65–147. – DOI: 10.1515/REVCE.2007.23.2.65.

5. Ochkin, V. N. Spectroscopy of Low Temperature Plasma. – New York: Wiley-VCH, 2009. – 472 p.

6. Филиппов, А. В. Спектральный анализ и его применения. – Ленинград-Москва: Главная редакция общетехнической литературы, 1937. – 472 с.

7. Лебедева, В. В. Экспериментальная оптика. – М.: МГУ, 1994. – 365 с.

8. Очкин, В. Н. Спектроскопия малых газовых составляющих неравновесной низкотемпературной плазмы // Успехи физических наук. – 2022. – Т. 192. – № 10. – С. 1145–1178.

9. Митчел, А., Земанский, М. Резонансное излучение и возбужденные атомы. – М.: ГТТИ, 1937. – 365 с.

10. Schmidt-Bleker, A., Winter, J., Iseni, S., Dunnbier, M., Weltmann, K.-D., Reuter, S. Reactive species output of a plasma jet with a shielding gas device—combination of FTIR absorption spectroscopy and gas phase modeling // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2014. – Vol. 47. – P. 145201. – DOI: 10.1088/0022-3727/47/14/145201.

11. Corcoran, T. C. Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy (LIF) // Laser Spectroscopy for Sensing: Fundamentals, Techniques and Applications / Ed. by M. Baudelet. – Elsevier Science, 2014. – P. 235–257.

12. Knebl, A., Yan, D., Popp, J., Frosch, T. Fiber Enhanced Raman Gas Spectroscopy // Trends Anal. Chem. – 2018. – Vol. 103. – P. 230–238. – DOI: 10.1016/j.trac.2017.12.001.

13. Mei, L., Brydegaard, M. Continuous-Wave Differential Absorption Lidar // Laser Photon. Rev. – 2015. – Vol. 9. – P. 629–636. – DOI: 10.1002/lpor.201400419.

14. Hodgkinson, J., Tatam, R. Optical Gas Sensing: A Review // Meas. Sci. Technol. – 2013. – Vol. 24. – P. 012004. – DOI: 10.1088/0957-0233/24/1/012004.

15. Wojtas, J., Gluszek, A., Hudzikowski, A., Tittel, F. K. Mid-Infrared Trace Gas Sensor Technology Based on Intracavity Quartz-Enhanced Photoacoustic Spectroscopy // Sensors. – 2017. – Vol. 17. – P. 513. – DOI: 10.3390/s17030513.

16. Скворцов, Л. А. Лазерные методы обнаружения следов взрывчатых веществ на поверхностях удаленных объектов // Квантовая электроника. – 2012. – Т. 42. – № 1. – С. 1–11.

17. Moore D. S. Instrumentation for trace detection of high explosives //Review of Scientific Instruments. – 2004. – Vol. 75. – № 8. – P. 2499.

18. ITER Final Design Report No. G 31 DDD 14 01.07.19 W 0.1, Section 3.1: Vacuum Pumping and Fuelling Systems.

19. Грановский, В. Л. Электрический ток в газе. Установившийся ток. – М.: Гл. изд. ф-м. лит., 1971. – 365 с.

20. White, J. U. Long optical paths of large aperture // J. Opt. Soc. Am. – 1942. – Vol. 32. – P. 285–288.

21. Herriott, D. R., Schulte, H. J. Folded optical delay lines // Appl. Opt. – 1965. – Vol. 4. – P. 883–889.

22. Chernin, S. M. Development of multipass matrix system // J. Modern Opt. – 2001. – Vol. 44. – No. 1. – P. 619–632.

23. Аполлонов, В. В. и др. Динамика заселения метастабильного состояния $A^3\sum_u^+$ азота в объемном самостоятельном разряде импульсного CO_2-лазера // Квантовая электроника. – 1989. – Т. 16. – № 2. – С. 269–271.

24. Очкин, В. Н., Распопов, Н. А. Внутрирезонаторная спектроскопия плазмы // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. 2 / Под ред. В. Е. Фортова. – М.: Наука, 2000. – С. 580–588.

25. Podmar'kov, Yu. P., Raspopov, N. F., Frolov, M. P. Intracavity Laser Spectroscopy of Plasma // Spectroscopy of Nonequilibrium Plasma at Elevated Pressure / Ed. by V. N. Ochkin. – Proceedings of SPIE. – Bellingham, Washington, 2002. – Vol. 4460. – P. 188–195.

26. Berden, G., Engeln, R. Cavity Ring-Down Spectroscopy: Techniques and Applications. – Wiley, 2009. – 322 p.

27. O'Keefe, A. Integrated cavity output analysis of ultra-weak absorption // Chem. Phys. Lett. – 1998. – Vol. 293. – P. 331–336.

28. Короленко, П. В., Николаев, И. В., Очкин, В. Н., Цхай, С. Н. Регистрация абсорбционных спектров интегральным трехлучевым методом с использованием перестраиваемого лазера и внешнего резонатора // Квантовая электроника. – 2014. – Т. 44. – № 4. – С. 353–361.

29. Короленко, П. В., Лагунов, В. В., Николаев, И. В., Очкин, В. Н., Цхай, С. Н., Яцкевич, А. Н. Оптимизация параметров внешнего резонатора лазерного спектрометра слабого поглощения // Квантовая электроника. – 2016. – Т. 46. – № 3. – С. 255–258. – DOI: 10.1070/QEL15892.

30. Baer, D., Paul, J., Gupta, M. et al. Sensitive absorption measurements in the near-infrared region using off-axis integrated-cavity-output spectroscopy // Appl. Phys. B. – 2002. – Vol. 75. – P. 261–265. – DOI: 10.1007/s00340-002-0971-z.

31. Allan D.W. Statistics of atomic frequency standards // Proceedings of the IEEE. – 2005. – Т. 54. – №. 2. – С. 221-230.

32. Eilers, P. H. C., Boelens, H. F. M. Baseline correction with asymmetric least squares smoothing // Leiden University Medical Centre Report. – 2005. – Vol. 1. – No. 1. – P. 5.

33. Demtröder, W. Laser spectroscopy. – Berlin: Springer, 1973. – Vol. 2. – 450 p.

34. Герцберг, Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. – М.: Рипол Классик, 2013. – 480 с.

35. Гордиец, Б. Ф., Осипов, А. И., Шелепин, Л. А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. – М.: Наука, 1980. – 320 с.

36. Шпильрайн, Э. Э., Малышенко, С. П., Кулешов, Г. Г. Введение в водородную энергетику / Под ред. В. А. Легасова. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 284 с.

37. Mikhailenko, S. N., Babikov, Y. L., Golovko, V. F. Information-calculating system spectroscopy of atmospheric gases. The structure and main functions // Atmospheric and Oceanic Optics. – 2005. – Vol. 18. – No. 9. – P. 685.

38. Gordon, I. E., Rothman, L. S., Hargreaves, R. J. et al. The HITRAN2020 molecular spectroscopic database // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2022. – Vol. 277. – P. 107949. – DOI: 10.1016/j.jqsrt.2021.107949.

39. Paul, J. B., Lapson, L., Anderson, J. G. Ultrasensitive absorption spectroscopy with a high-finesse optical cavity and off-axis alignment // Appl. Opt. – 2001. – Vol. 40. – P. 4904–4910.

40. Bernatskiy, A. V., Ochkin, V. N., Kochetov, I. V. Multispectral actinometry of water and water-derivative molecules in moist, inert gas discharge plasmas // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2016. – Vol. 49. – No. 39. – P. 395204. – DOI: 10.1088/0022-3727/49/39/395204.

41. Бернацкий, А. В., Очкин, В. Н., Афонин, О. Н., Антипенков, А. Б. Измерение концентраций молекул воды в плазме с помощью комбинации спектральных и зондовых методов // Физика плазмы. – 2015. – Т. 41. – № 9. – С. 767–777.

42. Bernatskiy, A. V., Ochkin, V. N. Detection of water impurities in plasma by optical actinometry // Bulletin of the Lebedev Physics Institute. – 2015. – Vol. 42. – No. 9. – P. 273–276. – DOI: 10.3103/S1068335615090055.

43. Bernatskiy, A. V., Lagunov, V. V., Ochkin, V. N., Tskhai, S. N. Study of water molecule decomposition in plasma by diode laser spectroscopy and optical

actinometry methods // Laser Physics Letters. – 2016. – Vol. 13. – No. 7. – P. 075702. – DOI: 10.1088/1612-2011/13/7/075702.

44. Ochkin, V. N., Lagunov, V. V., Bernatskiy, A. V. Influence of the surface state on the dynamics of the bulk density of O_2 molecules in mixtures with inert and molecular particles in gas and glow discharge // Applied Physics B. – 2022. – Vol. 128. – No. 4. – P. 75. – DOI: 10.1007/s00340-022-07800-3.

45. Bernatskiy, A. V., Kochetov, I. V., Lagunov, V. V., Ochkin, V. N. Parallel monitoring of the dynamics of oxygen and water molecule concentrations under the action of a glow discharge using diode laser spectroscopy // Physics of Wave Phenomena. – 2024. – Vol. 32. – № 6. – P. 410-422.

46. Lagunov, V., Ochkin, V., Volkova, A. Determination of particle concentrations from absorption spectra with fast frequency tuning // Abstracts of the 29th International Conference on Advanced Laser Technologies. – 2022. – P. 192.

47. Bloembergen, N., Purcell, E. M., Pound, R. V. Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption // Physical Review. – 1948. – Vol. 73. – No. 7. – P. 679.

48. Brewer, R. G., Shoemaker, R. L. Optical free induction decay // Physical Review A. – 1972. – Vol. 6. – No. 6. – P. 2001.

49. Loy, M. M. T. Observation of population inversion by optical adiabatic rapid passage // Physical Review Letters. – 1974. – Vol. 32. – No. 15. – P. 814.

50. Степанов Е.В. Диодные лазеры в исследованиях столкновительного уширения молекулярных линий поглощения // Сборник Совета по спектроскопии Президиума РАН: Спектроскопия высокого разрешения малых молекул: М: 1987. – С. 4-38.

51. 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. (Optics and Spectroscopy. – 1988. – Vol. 65. – Issue 6. – P. 706–709.)

52. Volkova, A. I., Lagunov, V. V., Ochkin, V. N. Particle concentration measurements during fast recording of absorption spectra // Physics of Wave Phenomena. – 2023. – Vol. 31. – No. 1. – P. 1–14. – DOI: 10.3103/S1541308X23010089.

53. Duxbury, G., Langford, N., McCulloch, M. T., Wright, S. Quantum cascade semiconductor infrared and far-infrared lasers: from trace gas sensing to non-linear optics // Chem. Soc. Rev. – 2005. – Vol. 34. – P. 921–934.

54. Tasinato, N., Duxbury, G., Langford, N., Hay, K. G. An investigation of collisional processes in a Dicke narrowed transition of water vapor in the 7.8 μm spectral region by frequency down-chirped quantum cascade laser spectroscopy // The Journal of Chemical Physics. – 2010. – Vol. 132. – P. 044316.

55. van Helden, J. H., Peverall, R., Ritchie, G. A. D., Walker, R. J. Rapid passage effects in nitrous oxide induced by a chirped external cavity quantum cascade laser // Applied Physics Letters. – 2009. – Vol. 94. – P. 051116.

56. Grouiez, B., Zeninari, V., Joly, L., Parvitte, B. Pulsed quantum-cascade-laser spectroscopy with intermediate-size pulses: application to NH_3 in the 10 μm region // Applied Physics B. – 2010. – Vol. 100. – P. 265–273. – DOI: 10.1007/s00340-010-3993-y.

57. Andreev, S. N., Ochkin, V. N., Pestovskii, N. V., Savinov, S. Yu. Coherent Spectroscopy with Fast Frequency Swept Lasers // Optics and Spectroscopy. – 2015. – Vol. 119. – No. 3. – P. 385–391.

58. Tasinato, N., Hay, K. G., Langford, N., Duxbury, G., Wilson, D. Time dependent measurements of nitrous oxide and carbon dioxide collisional relaxation processes by a frequency down-chirped quantum cascade laser: Rapid passage signals and the time dependence of collisional processes // The Journal of Chemical Physics. – 2010. – Vol. 132. – P. 164301. – DOI: 10.1063/1.3386385.

59. Bakhirkin, Y. A. et al. Mid-infrared quantum cascade laser based off-axis integrated cavity output spectroscopy for biogenic nitric oxide detection // Applied Optics. – 2004. – Vol. 43. – No. 11. – P. 2257–2266.

60. Nikolaev, I. V., Ochkin, V. N., Spiridonov, M. V., Tskhai, S. N. Diode ring-down spectroscopy without intensity modulation in off-axis multipass cavity // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2007. – Vol. 66. – P. 832–835.

61. Lagunov, V. V., Nikolaev, I. V., Ochkin, V. N. High-resolution and high-sensitivity absorption spectroscopy in external optical resonators with fast frequency tuning // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2021. – Vol. 246. – P. 119060.

62. Lagunov, V. V., Nikolaev, I. V., Ochkin, V. N. Effect of the Frequency Tuning Rate of a Diode Laser on the Shape of an Absorption Line Profile During Measurement of Low Concentrations in an External Cavity With Off-Axis Radiation Input // Journal of Applied Spectroscopy. – 2021. – Vol. 88. – No. 3. – P. 496–500.

63. McBain, J. W. Der Mechanismus der Adsorption ("Sorption") von Wasserstoff durch Kohlenstoff // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1909. – Vol. 68U. – Issue 1. – P. 471–497. – DOI: 10.1515/zpch-1909-6831.

64. Ross, S., Oliver, J. P. On Physical Adsorption. – New York: John Wiley, 1964. – 320 p.

65. Rozanov, L. N. Vacuum Technique. – London, New York: Taylor and Francis, 2002. – 400 p.

66. Rozanov, L. N. The water outgassing rate of internal surfaces of vacuum systems // Journal of Physics: Conference Series. – 2016. – Vol. 729. – P. 012001. – DOI: 10.1088/1742-6596/729/1/012001.

67. Sajko, D. S., Ganzha, V. V., Titov, S. A., Kostjuchenko, A. V., Soldatenko, S. A. Examination of adsorption of water on crystal vibrators. Experiment and a physical analog of process // Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy. – 2008. – Vol. 10. – No. 3. – P. 249–254. – URL: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_10_3_2008_007.pdf.

68. Sorokin, I., Vizgalov, K., Gutorov, K., Podolyako, F. Concerning feasibility of water microleakage diagnostics by auto-oscillating discharge // Physics Procedia. – 2015. – Vol. 71. – P. 116–120. – DOI: 10.1016/j.phpro.2015.08.327.

69. de Boer, J. H. The Dynamical Character of Adsorption. – Oxford, London: Clarendon Press, 1953. – 280 p.

70. Gregg, S. J., Sing, K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity. – London, New York: Academic Press, 1978. – 320 p.

71. Frenkel, Y. I. Kinetic Theory of Liquids. – Oxford: Clarendon Press, 1946. – 488 p.

72. Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers // Journal of the American Chemical Society. – 1937. – Vol. 60. – P. 309–319. – DOI: 10.1021/ja01269a023.

73. Rozanov, L. N. // Vakuumnaya tekhnika i tekhnologiya. – 2011. – Vol. 21. – P. 143–150.

74. Rozanov, L. N. // Vakuumnaya tekhnika i tekhnologiya. – 2012. – Vol. 22. – P. 197–202.

75. Morrison, S. R. The Chemical Physics of Surfaces. – New York, London: Plenum Press, 1977. – 400 p.

76. Ralph, I. Chemistry of Silica – Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry. – New York: Wiley-Interscience, 1979. – 720 p.

77. Gordon, I. E., Rothman, L. S., Hill, C. et al. The HITRAN2016 molecular spectroscopic database // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2017. – Vol. 203. – P. 3–69.

78. Jacquinet-Husson, N. et al. The GEISA spectroscopic database: Current and future archive for Earth and planetary atmosphere studies // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2008. – Vol. 109. – No. 6. – P. 1043–1059.

79. Bernatskiy, A. V., Lagunov, V. V., Ochkin, V. N. Investigation of the interaction of water molecules with the surface of a quartz tube using laser spectroscopy // Physics of Wave Phenomena. – 2019. – Vol. 27. – No. 3. – P. 165–177. – DOI: 10.3103/S1541308X19030014.

80. Словецкий, Д. И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. – 1980. – 320 с.

81. Veldhuizen, E. M. van. Electrical Discharges for Environmental Purposes: Fundamentals and Applications. – Huntington: Nova Science, 2000. – 280 p.

82. Guaitella, O. et al. Oxidation of NO into NO_2 by surface adsorbed O atoms // Contributions to Plasma Physics. – 2011. – Vol. 51. – No. 2–3. – P. 176–181. – DOI: 10.1002/ctpp.201000068.

83. Röpcke, J., Davies, P. B., Lang, N., Rousseau, A., Welzel, S. Applications of quantum cascade lasers in plasma diagnostics: a review // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2012. – Vol. 45. – No. 42. – P. 423001. – DOI: 10.1088/0022-3727/45/42/423001.

84. Акишев, Ю. С., Дерюгин, А. А., Каральник, В. Б., Кочетов, И. В., Напартович, А. П., Трушкин, Н. И. Экспериментальное исследование и численное моделирование тлеющего разряда постоянного тока атмосферного давления // Физика плазмы. – 1994. – Т. 20. – № 6. – С. 571–684.

85. Ionin, A. A., Kochetov, I. V., Napartovich, A. P., Yuryshev, N. N. Physics and Engineering of Singlet Delta Oxygen Production in Low-Temperature Plasma // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2007. – Vol. 40. – No. 2. – P. R25–R61.

86. Деминский, М. А. и др. Низкотемпературное воспламенение метановоздушной смеси под действием неравновесной плазмы // Химическая физика. – 2013. – Т. 32. – № 7. – С. 24–24.

87. Popov, M. A., Kochetov, I. V., Starikovskiy, A. Yu., Aleksandrov, N. L. The effect of electron heating on plasma decay in H_2:O_2 mixture excited by a repetitively pulsed nanosecond discharge // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2021. – Vol. 54. – P. 335201. – DOI: 10.1088/1361-6463/abf5b7.

88. Bernatskiy, A. V., Kochetov, I. V., Lagunov, V. V., Ochkin, V. N. Electric fields and concentrations of charged and neutral hydrogen isotopic particles in the plasma of low pressure DC discharge // Physics of Plasmas. – 2019. – Vol. 26. – No. 8. – P. 083511. – DOI: 10.1063/1.5118830.

89. Adamson, S. et al. Multiscale multiphysics nonempirical approach to calculation of light emission properties of chemically active nonequilibrium plasma:

application to Ar–GaI3 system // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2007. – Vol. 40. – No. 13. – P. 3857.

90. Brokaw, R. S. Estimating thermal conductivities for nonpolar gas mixtures // Industrial & Engineering Chemistry. – 1955. – Vol. 47. – No. 11. – P. 2398–2400.

91. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. акад. И. К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.

92. Pintassilgo, C. D. et al. Study of gas heating mechanisms in millisecond pulsed discharges and afterglows in air at low pressures // Plasma Sources Science and Technology. – 2014. – Vol. 23. – No. 2. – P. 025006.

93. Viegas, P. et al. Comparison between 1D radial and 0D global models for low-pressure oxygen DC glow discharges // Plasma Sources Science and Technology. – 2023. – Vol. 32. – No. 2. – P. 024002.

94. Райзер, Ю. П. Физика газового разряда. – М.: Наука, 1987. – 511 с.

95. Deminsky, M. et al. Chemical Workbench—integrated environment for materials science // Computational Materials Science. – 2003. – Vol. 28. – No. 2. – P. 169–178.

96. Karkach, S. P., Osherov, V. I. Ab initio analysis of the transition states on the lowest triplet H2O2 potential surface // The Journal of Chemical Physics. – 1999. – Vol. 110. – No. 24. – P. 11918–11927.

97. Stepanov, E. V., Konyukhov, V. K., Pershin, S. M. Laser Analysis of the Evaporation Dynamics of Water Spin Isomers // Physics of Wave Phenomena. – 2024. – Vol. 32. – No. 3. – P. 241–248.

98. Itikawa, Y., Mason, N. Cross Sections for Electron Collisions with Water Molecules // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 2005. – Vol. 34. – No. 1. – P. 1–22.

99. Smirnov, B. M. Excited Atoms. – M.: Энергоиздат, 1982. – 320 с.

100. Smirnov, B. M. Reference Data on Atomic Physics and Atomic Processes. – Berlin: Springer, 2008. – 320 p. – (Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics. Vol. 51).

101. Velazco, J. E., Setser, D. W. Quenching cross sections for Xe(3P2) metastable atoms with simple molecules // Chemical Physics Letters. – 1974. – Vol. 25. – No. 2. – P. 197–200.

102. Alford, W. J. Quenching of 6p[3/2], and 6p[5/2], levels of atomic xenon by rare gases // IEEE Journal of Quantum Electronics. – 1990. – Vol. 26. – No. 9. – P. 1633–1638.

103. Velazco, J. E., Kolts, J. H., Setser, D. W. Rate constants and quenching mechanisms for the metastable states of argon, krypton, and xenon // The Journal of Chemical Physics. – 1978. – Vol. 69. – P. 4357–4373.

104. Lagunov, V. V., Nikolaev, I. V., Ochkin, V. N., Tskhai, S. N. Measurement of the concentration of water vapor in a glow discharge plasma // Journal of Optical Technology. – 2017. – Vol. 84. – No. 6. – P. 415–418. – DOI: 10.1364/JOT.84.000415.

105. Bernatskiy, A. V., Lagunov, V. V., Ochkin, V. N. Measurement of the concentration of isotopes of water molecules in a discharge in an inert gas with the addition of H2O and D2 vapours by external-cavity diode laser spectroscopy // Quantum Electronics. – 2019. – Vol. 49. – No. 2. – P. 157–161. – DOI: 10.1070/QEL16819.

106. Bernatskiy, A. V., Lagunov, V. V., Ochkin, V. N. Investigation of the concentration dynamics of H2O and HDO molecules in a discharge // Physics of Atomic Nuclei. – 2019. – Vol. 82. – No. 10. – P. [указать страницы]. – DOI: 10.1134/S1063778819100065.

107. Bernatskiy, A. V., Kochetov, I. V., Lagunov, V. V., Ochkin, V. N. Isotopes of water molecules in a glow discharge in mixtures of helium with H2O and D2 // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – Vol. 1370. – P. 012012. – DOI: 10.1088/1742-6596/1370/1/012012.

Приложение 1. Оптимизация условий измерений поглощения среды в резонаторе при использовании зеркал с различным отражением

На качество записи спектров поглощения в спектрометре с внешним резонатором большое влияние оказывает выбор времени усреднения выходных оптических сигналов в регистрирующей аппаратуре. При настройке этой аппаратуры приходится искать баланс между временем записи и чувствительностью измерений, так как при длительном усреднении лучше подавляются шумы в сигнале и увеличивается соотношение сигнал/шум, а кратковременное усреднение позволяет получить более высокое временное разрешение измерений. Оптимизация времени записи и обеспечение высокой чувствительности измерений представляет непростую задачу, часто решаемую чисто эмпирическим путем. Одним из способов обойти возникшие трудности является увеличение соотношения сигнал/шум в исходном сигнале еще до усреднения. Сделать это можно, если организовать оптический тракт спектрометра по так называемой схеме R-ICOS [1], когда аналитический сигнал анализируется с использованием интенсивности трех пучков: базовой линии, пучка, прошедшего через резонатор с поглотителем, и отраженного пучка. При такой схеме флуктуационные изменения в сигнале пропускания и отражения имеют разные знаки и компенсируют друг друга в измеряемой величине сигнала.

Дополнительный ресурс в повышении эффективности работы спектрометра по схеме R-ICOS и снижения уровня шумов состоит в правильном выборе параметров внешнего резонатора. Рассмотрим этот вопрос более подробно.

Доля поглощаемой в резонаторе мощности падающего излучения определяется из разностного сигнала

$$U = 1 - R - T. \qquad (П1.1)$$

Здесь R,T – коэффициенты соответственно отражения и пропускания резонатора, U – доля поглощаемой в резонаторе мощности.

По изменению величины U, изменяющейся в процессе перестройки длины волны, определяется спектр поглощения анализируемого вещества. При этом, за счет разностного характера сигнала U, появляется возможность уменьшить

влияние флуктуаций фазы излучения на регистрируемый сигнал и уменьшить высокочастотные нестабильности в сигнале, связанные с согласованием линии падающего лазерного излучения с собственными модами резонатора, сократить время регистрации и расширить динамический диапазон интенсивностей спектров [2].

Для получения всех перечисленных выше преимуществ мы предлагаем перейти к схеме несимметричного резонатора. Переход к несимметричному резонатору (с разными коэффициентами отражения входного и выходного зеркал) целесообразен для одновременного выполнения двух ключевых условий:

- Баланс мощностей сигналов. Необходимо обеспечить сопоставимую интенсивность прошедшей и отражённой волн при достаточном уровне их мощности. Это позволяет достичь оптимальной взаимной компенсации фазовых флуктуаций в коэффициентах пропускания и отражения резонатора.
- Максимальная чувствительность к потерям. Требуется максимизировать производную разностного сигнала по внутрирезонаторным потерям. Это повышает точность регистрации даже незначительных изменений уровня потерь в резонаторе.

Одновременное выполнение этих условий требует поиска компромисса при выборе параметров резонатора. Оптимальная конфигурация должна обеспечивать как достаточную амплитуду регистрируемых сигналов, так и высокую чувствительность измерений. Для этого необходимо тщательно подбирать коэффициенты отражения зеркал.

Решение задачи выбора коэффициентов отражения может быть сведено к построению функционала F, максимальные значения которого при заданном уровне диссипативных потерь a будет определять оптимальную область изменения коэффициентов r_1, r_2 [3]. Мы предлагаем использовать функционал следующего вида:

$$F(r_1, r_2) = R(r_1, r_2) \cdot T(r_1, r_2) \cdot U_0(r_1, r_2) \cdot B_1(r_1, r_2) \cdot B_2(r_1, r_2), \quad (П1.2)$$

где R, T – известные соотношения для пропускания и отражения резонатора [3], U_0 – то же, что U (П1.1), но в отсутствие среды в резонаторе, а вспомогательные функции $B_1(r_1, r_2)$ и $B_2(r_1, r_2)$ определяются выражениями:

$$B_1(r_1, r_2) = \exp\left\{\frac{-(R(r_1,r_2)-T(r_1,r_2))^2}{R(r_1,r_2)\cdot T(r_1,r_2)}\right\}, \qquad (П1.3)$$

$$B_2(r_1, r_2) = {dU}/{dT_m}. \qquad (П1.4)$$

Первая из них характеризует баланс мощности прошедшего и отраженного излучения и принимает максимальное значение, равное единице, когда $R(r_1, r_2) = T(r_1, r_2)$. Вторая, равная производной dU/dT_m, определяет чувствительность оптической схемы к малым изменениям (спектру) пропускания внутрирезонаторной среды. Поскольку разностный сигнал принимает максимальное значение в условиях резонанса, функции, входящие в выражение (П1.2), вычисляются для значения сдвига фаз $\delta = \pi n$ (n – целое число). Экстремумы функционала в общем случае различаются величиной и расположением в координатах r_1, r_2. Поэтому поиск максимального значения функционала F позволяет дать общую оценку влияния различных (часто противоречащих друг другу) факторов на характеристики резонатора. На рис.П1.1. представлена зависимость значений функционала от коэффициентов отражения зеркал для $a = 0.005$. Максимум функционала соответствует коэффициентам r_1=0,943, r_2=0,989 и равен $F_{max} = 2.126$. При этом разностный сигнал и его производная составляли величину U = 0.438, $dU/dT_m = 61.512$. В процессе измерений разностный сигнал, представляющий систему эквидистантных пиков, модулируется формой регистрируемых линий поглощения.

На распределение значений функционала значительное влияние может оказать уровень потерь вносимых внутрирезонаторной средой. Анализ функционала показывает, что уменьшение пропускания вызывает смещение его максимумов в область меньших значений коэффициентов отражения. Одновременно меняется чувствительность системы, определяемая величиной dU/dT_m. При этом, переход к более добротному резонатору, лишь незначительно повышая разностный сигнал, существенно увеличивает производную dU/dT_m, что

означает увеличение чувствительности измерений частотно-зависимого поглощения, в том числе и по отношению к выбору оптимальных r_1 и r_2.

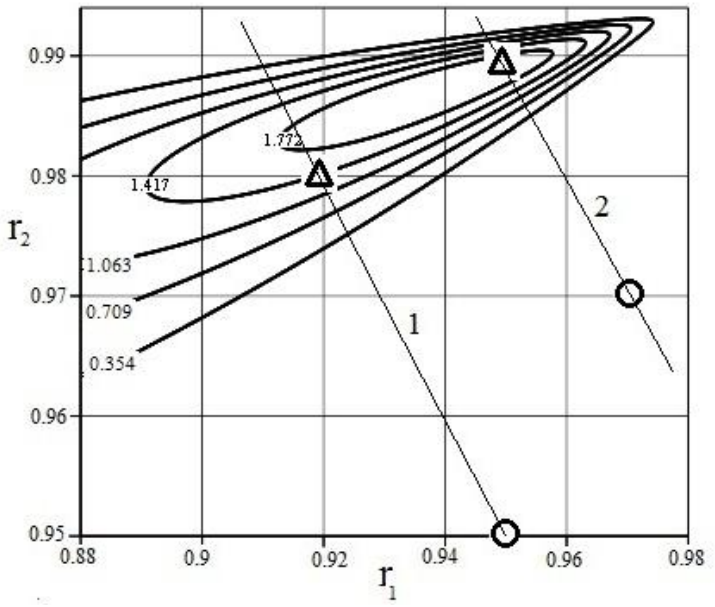


Рис.П1.1. Зависимость значений функционала F от величины коэффициентов отражения r_1, r_2 при $a = 0.005$. Цифры у изолиний определяет значения функционала. Наклонные линии соответствуют произведениям $r_1 \cdot r_2$=0.903 (линия 1) и $r_1 \cdot r_2$=0.941 (линия 2). Метки ○ и Δ относятся, соответственно, к симметричному и несимметричному резонаторам.

Как показывают результаты расчетов, наилучшие характеристики резонатора достигаются, если входное зеркало имеет по сравнению с выходным меньший коэффициент отражения. Если в рассмотренном случае, когда $a = 0.005$, перейти к симметричному резонатору с коэффициентами r_1=r_2=0.961, не меняя его добротности, то разностный сигнал и его производная уменьшаются и становятся равными U=0.24, $d\mathrm{U}/dT_m$ = 35. При более высокой добротности, когда a = 0.001, переход к симметричному резонатору с коэффициентами r_1=r_2=0.989, приводит к значениям U=0.24, $d\mathrm{U}/dT_m$= 167, что, примерно, в 2 раза ниже соответствующих характеристик оптимизированного несимметричного резонатора.

Для проверки результатов оптимизации использовался спектрометр с резонатором длиной 50 см, образованным зеркалами диаметром 25 мм и радиусом кривизны 1 м, который просвечивался VCSEL-лазером (Vertilas, мощность до 1.5 мВт, λ≈1650 нм (6060 см$^{-1}$), ширина линии 10 МГц) с перестройкой частоты в

диапазоне 1.15 см$^{-1}$; в ходе эксперимента при содержании метана 2.5·10^{-}5 в воздухе исследовался его спектр поглощения на 1650 нм с использованием зеркал с коэффициентами отражения 0.92-0.99, причем сравнение симметричных (r_1=r_2) и несимметричных (r_1≠r_2) конфигураций с одинаковой добротностью подтвердило теоретические предсказания - наилучшее качество сигналов достигалось при меньшем коэффициенте отражения входного зеркала.

Эксперименты проводились с различными комбинациями зеркал: при первом наборе зеркал симметричный резонатор характеризовался значениями $r_1 = r_2 = 0.95$, а несимметричный - r_1=0.92, r_2=0.98; при втором наборе - $r_1 = r_2 = 0.97$ (симметричный резонатор), $r_1 = 0.95$, $r_2 = 0.99$ (несимметричный резонатор). Считалось, что для такого класса зеркал $a = 0.005$. На рис. П1.1. значения коэффициентов отражения, соответствующих добротностям используемых резонаторов, лежат на наклонных прямых (линия 1, 2). Для удобства сравнения характеристик резонаторов значения коэффициентов отражения их зеркал на этих прямых отмечены специальными метками. Их положение подтверждает преимущество несимметричного резонатора.

В области меток симметричный резонатор с первым набором зеркал характеризуется значениями U=0.18, $d\mathrm{U}/dT_m$ =28, а несимметричный - U=0.3, $d\mathrm{U}/dT_m$=46.7. При втором наборе зеркал для симметричного резонатора U=0.29, $d\mathrm{U}/dT_m$= 36.7, а для несимметричного - U=0.52, $d\mathrm{U}/dT_m$ =67.3. Величина экспериментально регистрируемого сигнала U в случае несимметричного резонатора в ~ 1,4 раза больше, чем для симметричного с первым набором зеркал и в ~ 2 раза со вторым набором. Эти данные близки к расчетным.

Преимущество несимметричного резонатора, видимое из приведенных оценок, подтверждают и экспериментальные данные. На рис. П1.2 приведен участок спектра метана вблизи линии 1650 нм. Спектр записан с помощью несимметричного (а, $r_1 = 0{,}95$ и $r_2 = 0{,}99$) и симметричного (б, $r_1 = r_2 = 0.97$) резонаторов.

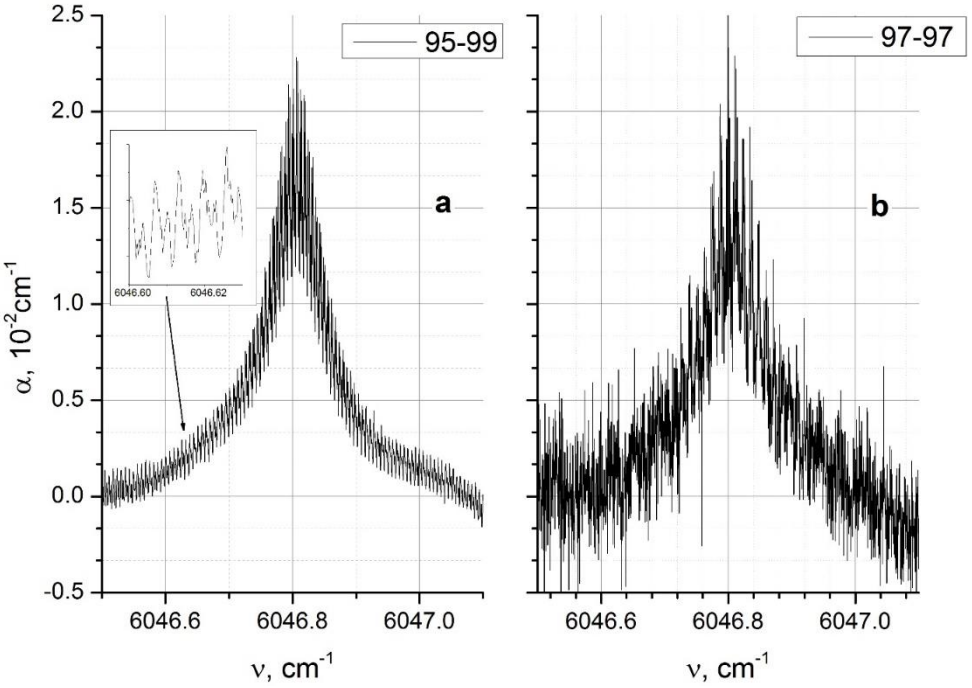


Рис.П1.2. Регистрация поглощения на линии метана 1650 нм с несимметричным (а) и симметричным (б) резонаторами.

Видно, что переход к несимметричному резонатору позволяет в несколько раз увеличить отношение сигнал/шум, а, следовательно, и улучшить чувствительность спектрометра по слабому поглощению. Результаты работы были опубликованы в [4].

Важно отметить, что использование описанного метода оптимизации в многоканальных схемах с несколькими источниками и приемниками не представляется целесообразным, так как требует использования дополнительной многополосной оптики и приемников в каждом измерительном канале для регистрации отраженного сигнала, что существенно увеличивает сложность и стоимость подобных установок.

Выводы к Приложению 1

Установлено, что существует возможность улучшить характеристики схемы спектроскопии поглощения с внешним резонатором за счёт оптимизации оптического тракта спектрометра.

Для сравнения свойств резонаторов различной конфигурации разработан подход, который основан на поиске экстремума специальных функционалов. Как показали расчёты, чувствительность измерений может быть в несколько раз

повышена путём использования входного зеркала с меньшим коэффициентом отражения.

Результаты теоретически выполненной оптимизации параметров коррелируют с результатами экспериментов по регистрации спектров поглощения метана в области около 1650нм.

Литература к приложению 1

1. Короленко, П. В., Николаев, И. В., Очкин, В. Н., Цхай, С. Н. Регистрация абсорбционных спектров интегральным трехлучевым методом с использованием перестраиваемого лазера и внешнего резонатора // Квантовая электроника. – 2014. – Т. 44. – № 4. – С. 353–361.

2. Kostenko A. S. et al. Application of R-ICOS laser spectroscopy technique for measurement of absorption in optically dense media //Laser Physics Letters. – 2014. – V. 12. – №. 1. – P. 015702.

3. Борн, М., Вольф, Э. Основы оптики. – М.: Наука, 1973. – 720 с.

4. Короленко, П. В., Лагунов, В. В., Николаев, И. В., Очкин, В. Н., Цхай, С. Н., Яцкевич, А. Н. Оптимизация параметров внешнего резонатора лазерного спектрометра слабого поглощения // Квантовая электроника. – 2016. – Т. 46. – № 3. – С. 255–258. – DOI: 10.1070/QEL15892.

Приложение 2. Сводка реакций и констант их скоростей в плазмохимической модели разряда во влажных содержащих кислород смесях газов

Таблица П2.1. Основные плазмохимические процессы и константы их скоростей для смеси O_2-He-H_2O.

№	Реакция	Константа скорости $с^{-1}$, $см^3 \cdot с^{-1}$, $см^6 \cdot с^{-1}$	Ссылка
1. Процессы с участием электронов.			
1.1	$O_2 + e <=> O_2 + e$ а)	ФРЭЭ б)	[1]
1.2	$O_2 + e <=> O_2(rot)$ в) $+ e$	ФРЭЭ	[1]
1.3	$O_2 + e <=> O_2(v)$ г) $+ e$	ФРЭЭ	[1]
1.4	$O_2 + e <=> O_2(a^1\Delta_g) + e$	ФРЭЭ	[1]
1.5	$O_2 + e <=> O_2(b^1\Sigma^+_g) + e$	ФРЭЭ	[1]
1.6	$O_2 + e <=> O_2(4.5)$ д) $+ e$	ФРЭЭ	[1]
1.7	$O_2 + e => O + O + e$	ФРЭЭ	[1]
1.8	$O_2 + e => O + O(^1\Delta) + e$	ФРЭЭ	[1]
1.9	$O_2 + e <=> O_2^+ + e + e$	ФРЭЭ	[1]
1.10	$O_2 + e => O^+ + O + e + e$	ФРЭЭ	[1]
1.11	$O_2(a^1\Delta_g) + e <=> O_2(b^1\Sigma^+_g) + e$	ФРЭЭ	[1]
1.12	$O_2(a^1\Delta_g) + e <=> O_2(4.5) + e$	ФРЭЭ	[1]
1.13	$O_2(a^1\Delta_g) + e => O + O + e$	ФРЭЭ	[1]
1.14	$O_2(a^1\Delta_g) + e => O + O(^1\Delta) + e$	ФРЭЭ	[1]
1.15	$O_2(a^1\Delta_g) + e => O_2^+ + e + e$	ФРЭЭ	[1]
1.16	$O_2(a^1\Delta_g) + e => O^+ + O + e + e$	ФРЭЭ	[1]
1.17	$O_2(a^1\Delta_g) + e => O^- + O$	ФРЭЭ	[1]
1.18	$O_2(b^1\Sigma^+_g) + e => O^- + O$	ФРЭЭ	[1]
1.19	$He + e <=> He + e$ а)	ФРЭЭ	[2]
1.20	$He + e => He^+ + e + e$	ФРЭЭ	[2]
1.21	$H_2O + e <=> H_2O + e$ а)	ФРЭЭ	[3]
1.22	$H_2O + e <=> H_2O(rot)$ в) $+ e$ а)	ФРЭЭ	[3]
1.23	$H_2O + e <=> H_2O(010)$ г) $+ e$	ФРЭЭ	[3]
1.24	$H_2O + e <=> H_2O(101)$ г) $+ e$	ФРЭЭ	[3]
1.25	$H_2O + e => H + OH + e$	ФРЭЭ	[3]
1.26	$H_2O + e => H_2O^+ + e + e$	ФРЭЭ	[3]
1.27	$H_2 + e <=> H_2 + e$ а)	ФРЭЭ	[4]
1.28	$H_2 + e <=> H_2(rot) + e$	ФРЭЭ	[4]
1.29	$H_2 + e <=> H_2(v)$ г) $+ e$	ФРЭЭ	[4]

1.30	$H_2 + e <=> H_2(S)$ [e)] $+ e$	ФРЭЭ	[4]
1.31	$H_2 + e => H + H + e$	ФРЭЭ	[4]
1.32	$H_2 + e => H_2^+ + e + e$	ФРЭЭ	[4]
1.33	$O_3 + e => O + O_2 + e$	$1.0 \cdot 10^{-8}$	[5]
1.34	$O + e => O + e$ [a)]	ФРЭЭ	[4]
1.35	$O + e <=> O(^1\Delta) + e$	ФРЭЭ	[5]
1.36	$O + e => O^+ + e + e$	ФРЭЭ	[5]
1.37	$O(^1\Delta) + e => O^+ + e + e$	ФРЭЭ	[5]
1.38	$O_2^+ + e => O + O$	ФРЭЭ	[5]
1.39	$O_4^+ + e => O + O$	$2.2 \cdot 10^{-7}$	[5]
1.40	$H_2^+ + e => H + H$	$2.2 \cdot 10^{-7}$	[5]
1.41	$H_2O^+ + e => H + H + O$	$3.2 \cdot 10^{-6} T^{-0.5}$	[5]
1.42	$H_2O^+ + e => H_2 + O$	$6.2 \cdot 10^{-6} T^{-0.5}$	[5]
1.43	$H_2O^+ + e => OH + H$	$6.3 \cdot 10^{-6} T^{-0.5}$	[5]
1.44	$H_3O^+ + e => H_2O + H$	$3.9 \cdot 10^{-6}$	[5]
2. Диссоциативное прилипание электронов			
2.1	$O_2 + e => O^- + O$	ФРЭЭ	[1]
2.2	$O_2(a^1\Delta_g) + e => O^- + O$	ФРЭЭ	[1]
2.3	$O_2(b^1\Sigma^+_g) + e => O^- + O$	ФРЭЭ	[1]
2.4	$H_2O + e => H^- + OH$	ФРЭЭ	[3]
2.5	$H_2O + e => H_2 + O^-$	ФРЭЭ	[3]
2.6	$H_2O + e => H + OH^-$	ФРЭЭ	[3]
3. Трехтельное прилипание электронов			
3.1	$O_2 + e + O => O_2^- + O$	$9.3 \cdot 10^{-21} T^{-2.5}$	[5]
3.2	$O_2 + e + O => O_2 + O^-$	$1.0 \cdot 10^{-31}$	[5]
3.3	$O_2 + e + O_2 => O_2^- + O$	$4.0 \cdot 10^{-27} T^{-1} e^{-604/T}$	[5]
3.4	$O_2 + e + H_2O => O_2^- + H_2O$	$1.0 \cdot 10^{-30}$	[5]
3.5	$O_3 + e + O_2 => O_3^- + O_2$	$5.0 \cdot 10^{-29}$	[5]
4. Отлипание электронов от отрицательных ионов			
4.1	$O^- + O => O_2 + e$	$1.9 \cdot 10^{-10}$	[6]
4.2	$O^- + O_3 => O_2 + O_2 + e$	$3.0 \cdot 10^{-10}$	[1]
4.3	$O^- + O_2(a^1\Delta_g) => O_3 + e$	$2.0 \cdot 10^{-10}$	[6]
4.4	$O^- + O_2(b^1\Sigma^+_g) => O_2 + O + e$	$3.6 \cdot 10^{-10}$	[1]
4.5	$O_2^- + O => O_3 + e$	$3.3 \cdot 10^{-10}$	[6]
4.6	$O_2^- + O_2 => O_2 + O_2 + e$	$3.0 \cdot 10^{-14}$	[5]
4.7	$O_2^- + O_2(a^1\Delta_g) => O_2 + O_2 + e$	$2.0 \cdot 10^{-10}$	[6]
4.8	$O_2^- + O_2(b^1\Sigma^+_g) => O_2 + O_2 + e$	$3.6 \cdot 10^{-10}$	[1]
4.9	$O_3^- + O => O_2 + O_2 + e$	$1.0 \cdot 10^{-13}$	[1]
4.10	$O_3^- + O_3 => O_2 + O_2 + O_2 + e$	$1.0 \cdot 10^{-12}$	[1]

4.11	$O^- + H_2 \Rightarrow H_2O + e$	$7.0 \cdot 10^{-10}$	[6]
4.12	$OH^- + H \Rightarrow H_2O + e$	$1.8 \cdot 10^{-9}$	[6]
4.13	$OH^- + O \Rightarrow HO_2 + e$	$2.0 \cdot 10^{-10}$	[6]
4. 14	$H^- + H \Rightarrow H_2 + e$	$1.3 \cdot 10^{-9}$	[6]
4.15	$H^- + O_2 \Rightarrow HO_2 + e$	$1.2 \cdot 10^{-9}$	[6]
5. Реакции перезарядки и конверсии ионов			
5.1	$H^- + H_2O \Rightarrow OH^- + H_2$	$4.0 \cdot 10^{-9}$	[5]
5.2	$O^- + O_3 \Rightarrow O + O_3^-$	$1.9 \cdot 10^{-10}$	[5]
5.3	$O^- + O_3 \Rightarrow O_2^- + O_2^-$	$1.0 \cdot 10^{-11}$	[5]
5.4	$O^- + O_2 \Rightarrow O + O_2^-$	$1.0 \cdot 10^{-12}$	[5]
5.5	$O_2^- + O \Rightarrow O_2 + O^-$	$3.3 \cdot 10^{-10}$	[5]
5.6	$O_2^- + O_3 \Rightarrow O_2 + O_3^-$	$4.0 \cdot 10^{-10}$	[5]
5.7	$O_3^- + O \Rightarrow O_3 + O^-$	$1.0 \cdot 10^{-13}$	[5]
5.8	$O_3^- + O \Rightarrow O_2^- + O_2$	$3.2 \cdot 10^{-10}$	[5]
5.9	$H^- + H_2O \Rightarrow OH^- + H_2$	$4.0 \cdot 10^{-9}$	[5]
5.10	$O^+ + O_2 \Rightarrow O + O_2^+$	$1.9 \cdot 10^{-11}$	[5]
5.11	$O^+ + O_3 \Rightarrow O_2 + O_2^+$	$1.1 \cdot 10^{-10}$	[5]
5.12	$O^+ + H_2O \Rightarrow O + H_2O^+$	$2.7 \cdot 10^{-9}$	[5]
5.13	$O^+ + O + M$ [ж)] $\Rightarrow O_2^+ + M$	$1.0 \cdot 10^{-30}$	[5]
5.14	$O_2^+ + O_2 + O_2 \Rightarrow O_4^+ + O_2$	$2.4 \cdot 10^{-30} T^{-1}$	[5]
5.15	$O_4^+ + O_2 \Rightarrow O_2^+ + O_2 + O_2$	$1.6 \cdot 10^{-13}$	[5]
5.16	$O_4^+ + O_2(a^1\Delta_g) \Rightarrow O_2^+ + O_2 + O_2$	$1.0 \cdot 10^{-10}$	[5]
5.17	$O_4^+ + O_2(b^1\Sigma^+_g) \Rightarrow O_2^+ + O_2 + O_2$	$1.0 \cdot 10^{-10}$	[5]
5.18	$O_4^+ + O \Rightarrow O_2^+ + O_3$	$3.0 \cdot 10^{-10}$	[5]
5.19	$O_4^+ + H_2O \Rightarrow O_3H_2^+ + H_2O$	$1.5 \cdot 10^{-9}$	[5]
5.20	$H_2O^+ + O_2 \Rightarrow H_2O + O_2^+$	$2.6 \cdot 10^{-10}$	[5]
5.21	$H_2O^+ + H_2O \Rightarrow H_3O^+ + OH$	$1.8 \cdot 10^{-9}$	[5]
5.22	$H^+ + H_2O \Rightarrow H + H_2O^+$	$8.1 \cdot 10^{-9}$	[5]
5.23	$H^+ + O_2 \Rightarrow H + O_2^+$	$1.2 \cdot 10^{-9}$	[5]
5.24	$H^+ + H + M \Rightarrow H_2^+ + M$	$1.0 \cdot 10^{-30}$	[5]
5.25	$O^+ + O + M \Rightarrow O_2^+ + M$	$1.0 \cdot 10^{-30}$	[5]
5.26	$H_3O^+ + O \Rightarrow OH^+ + H_2O$	$1.3 \cdot 10^{-9}\, e^{-23859/T}$	[5]
5.27	$H_3O^+ + OH \Rightarrow H_2O^+ + H_2O$	$1.7 \cdot 10^{-9}\, e^{-11119/T}$	[5]
5.28	$H_3O^+ + OH \Rightarrow H_4O_2^+$	$1.2 \cdot 10^{-9}$	[5]
5.29	$OH^+ + H_2O \Rightarrow H_3O^+ + O$	$1.3 \cdot 10^{-9}$	[5]
5.30	$O_4^+ + H_2O \Rightarrow O_3H_2^+ + O_2$	$1.5 \cdot 10^{-9}$	[5]
5.31	$H_4O_2^+ + O_2 \Rightarrow O_3H_2^+ + H_2O$	$1.0 \cdot 10^{-9}\, e^{-3399/T}$	[5]
5.32	$O_3H_2^+ + H_2O \Rightarrow H_4O_2^+ + O_2$	$2.2 \cdot 10^{-9}$	[5]

5.33	$O_3H_2^+ + O_2 => O_4^+ + H_2O$	$1.5\cdot10^{-9}\ e^{-3127/T}$	[5]
6. Ион-ионная рекомбинация			
6.1	$O^- + O_2^+ => O + O_2$	$2.0\cdot10^{-7}$	[5]
6.2	$O_2^- + O_2^+ => O_2 + O_2$	$4.3\cdot10^{-7}$	[5]
6.3	$O_2^- + O_2^+ => O_2 + O + O$	$1.0\cdot10^{-7}$	[5]
6.4	$O_2^-+H^+ => O_2 + H$	$6.9\cdot10^{-6}\ T^{-0.5}$	[5]
6.5	$O_3^-+H^+ => OH + O_2$	$6.9\cdot10^{-6}\ T^{-0.5}$	[5]
6.6	$O_3^-+O_2^+ => O_3 + O_2$	$2.0\cdot10^{-7}$	[5]
6.7	$O_3^-+O_2^+ => O_3 + O + O$	$1.0\cdot10^{-7}$	[5]
6.8	$O_3^-+ O_2^+ => O_2+ O_2 + O^-$	$7.1\cdot10^{-6}T^{-0.5}$	[5]
6.9	$O^- + O^+ => O + O$	$3.2\cdot10^{-7}$	[5]
6.10	$O^- + H_3O^+ => OH +H_2O$	$3.5\cdot10^{-6}\ T^{-0.5}$	[5]
6.11	$O^- + O_2^+ => O + O$	$7.1\cdot10^{-6}T^{-0.5}$	[5]
6.12	$O_2^- + H_2O^+ => O_2 + H_2O$	$3.2\cdot10^{-7}$	[5]
6.13	$O_3^- +O^+ => O_3+ O$	$2.0\cdot10^{-7}$	[5]
6.14	$O_3^- +O^+ => O_2+ O_2$	$7.1\cdot10^{-6}T^{-0.5}$	[5]
6.15	$O_3^- +H_2O^+ => O_3 + H_2O$	$3.2\cdot10^{-7}$	[5]
6.16	$O_3^- +H_3O^+ => O_2 + OH + H_2O$	$3.5\cdot10^{-6}T^{-0.5}$	[5]
6.17	$O^- + H_3O^+ => OH + H_2O$	$3.5\cdot10^{-6}T^{-0.5}$	[5]
6.18	$O^- + H_3O^+ => O + OH + H_2O$	$3.5\cdot10^{-6}T^{-0.5}$	[5]
6.19	$O_4^+ + O^- => O_2 + O_3$	$4.0\cdot10^{-7}$	[5]
6.20	$O_4^+ + O_2^- => O_2 + O_2 + O + O$	$4.0\cdot10^{-7}$	[5]
6.21	$O_4^+ + O_3^- => O_2 + O_2 + O_3$	$4.0\cdot10^{-7}$	[5]
6.22	$H^+ + O_2^- => H + O_2$	$7.1\cdot10^{-6}T^{-0.5}$	[5]
6.23	$H^+ + O_3^- => OH + O_2$	$7.1\cdot10^{-6}T^{-0.5}$	[5]
6.24	$H^- + He^+ => H + He$	$2.3\cdot10^{-7}$	[5]
6.25	$O^- + He^+ => O + He$	$2.0\cdot10^{-7}$	[5]
6.26	$OH^- + He^+ => OH + He$	$2.0\cdot10^{-7}$	[5]
7. Двухчастичные реакции с участием нейтральных частиц			
7.1	$O(^1D) + O => O + O$	$7.4\cdot10^{-11}$	[1]
7.2	$O(^1D) + O_2 => O + O_2(b^{1\Sigma+}{}_g)$	$2.6\cdot10^{-11}e^{67.48/T}$	[1]
7.3	$O(^1D) + O_2 => O + O_2$	$7.6\cdot10^{-12}e^{67.48/T}$	[1]
7.4	$O(^1D) + O_3 => O_2 + O + O$	$1.2\cdot10^{-10}$	[1]
7.5	$O(^1D) + O_3 => O_2 + O_2$	$2.3\cdot10^{-10}$	[1]
7.6	$O(^1D) + O_3 => O + O_3$	$2.4\cdot10^{-11}$	[1]
7.7	$O(^1D) + O_3 => O_2(a^1\Delta_g) + O_2$	$1.5\cdot10^{-11}$	[1]
7.8	$O(^1D) + O_3 => O_2(b^1\Sigma^+_g) + O_2$	$7.8\cdot10^{-12}$	[1]
7.9	$O(^1D) + O_3 => O_2(4.5) + O_2$	$7.4\cdot10^{-11}$	[1]
7.10	$O(^1D) + H_2 => OH + H$	$1.3\cdot10^{-10}$	[5]

7.11	$O(^1D) + H_2O \Rightarrow OH + OH$	$1.6\cdot10^{-10}e^{65/T}$	[7]
7.12	$O(^1D) + H_2O \Rightarrow O_2 + H_2$	$2.0\cdot10^{-12}$	[8]
7.13	$O_2(4.5) + M \Rightarrow O_2 + M$	$2.3\cdot10^{-14}$	[5]
7.14	$O_2(4.5) + M \Rightarrow O_2(a^1\Delta_g) + M$	$1.9\cdot10^{-13}$	[5]
7.15	$O_2(4.5) + M \Rightarrow O_2(b^1\Sigma^+_g) + M$	$8.9\cdot10^{-13}$	[5]
7.16	$O_2(a^1\Delta_g) + O_3 \Rightarrow O_2 + O_2 + O$	$5.0\cdot10^{-11}e^{-2850/T}$	[5]
7.17	$O_2(a^1\Delta_g) + H_2O \Rightarrow O_2 + H_2O$	$5.6\cdot10^{-18}$	[5]
7.18	$O_2(a^1\Delta_g) + H_2 \Rightarrow O_2 + H_2$	$4.5\cdot10^{-18}$	[5]
7.19	$O_2(a^1\Delta_g) + O_2 + O \Rightarrow O_2 + O_2 + O$	$2.5\cdot10^{-32}$	[9]
7.21	$O_2(a^1\Delta g) + O_2(a^1\Delta_g) \Rightarrow O_2(b^1\Sigma^+_g) + O_2$	$2.2\cdot10^{-18}$	[1]
7.22	$O_2(b^1\Sigma^+_g) + O \Rightarrow O_2 + O$	$4.0\cdot10^{-14}$	[1]
7.23	$O_2(b^1\Sigma^+_g) + O \Rightarrow O_2(a^1\Delta_g) + O$	$4.0\cdot10^{-14}$	[1]
7.24	$O_2(b^1\Sigma^+_g) + O_2 \Rightarrow O_2 + O_2$	$1.5\cdot10^{-16}$	[1]
7.25	$O_2(b^1\Sigma^+_g) + O_2 \Rightarrow O_2\ (a^1\Delta_g) + O_2$	$4.0\cdot10^{-17}$	[1]
7.26	$O_2(b^1\Sigma^+_g) + O_3 \Rightarrow O_2 + O_2 + O$	$1.5\cdot10^{-11}$	[1]
7.27	$O_2(b^1\Sigma^+_g) + O_3 \Rightarrow O_2(a^1\Delta_g) + O_2 + O$	$7.1\cdot10^{-12}$	[1]
7.28	$O_2(b^1\Sigma^+_g) + H_2 \Rightarrow O_2 + H_2$	$4.5\cdot10^{-13}$	[5]
7.29	$O_2(b^1\Sigma^+_g) + H_2O \Rightarrow O_2 + H_2O$	$5.1\cdot10^{-12}$	[5]
7.30	$H + O_3 \Rightarrow OH + O_2$	$1.4\cdot10^{-10}e^{-478/T}$	[5]
7.31	$OH + O_3 \Rightarrow HO_2 + O_2$	$1.6\cdot10^{-12}e^{-1007/T}$	[5]
7.32	$HO_2 + O_3 \Rightarrow OH + O_2 + O_2$	$1.0\cdot10^{-14}e^{-488/T}$	[5]
7.33	$O + HO_2 \Leftrightarrow OH + O_2$	$3.3\cdot10^{-11}$	[5]
7.34	$O + H_2 \Leftrightarrow H + OH$	$6.4\cdot10^{-20}\ T^{2.7}e^{-3152/T}$	[5]
7.35	$O + HO_2 \Leftrightarrow OH + O_2$	$3.3\cdot10^{-11}$	[5]
7.36	$H + O_2 \Leftrightarrow O + OH$	$4.4\cdot10^{-8}\ T^{-0.67}e^{-8581/T}$	[5]
7.37	$H + HO_2 \Leftrightarrow O_2 + H_2$	$7.4\cdot10^{-11}e^{-538/T}$	[5]
7.38	$H + HO_2 \Leftrightarrow O + H_2O$	$6.6\cdot10^{-12}e^{-338/T}$	[5]
7.39	$H + HO_2 \Leftrightarrow OH + OH$	$1.4\cdot10^{-10}e^{-320/T}$	[5]
7.40	$OH + H_2 \Leftrightarrow H + H_2O$	$3.6\cdot10^{-16}\ T^{1.51}e^{-1727/T}$	[5]
7.41	$OH + OH \Leftrightarrow O + H_2O$	$5.9\cdot10^{-20}\ T^{2.4}e^{1063/T}$	[5]
7.42	$OH + HO_2 \Leftrightarrow O_2 + H_2O$	$2.4\cdot10^{-11}e^{252/T}$	[4]
7.43	$H_2(S) + M \Leftrightarrow H_2 + M$	$1.0\cdot10^{-10}$	[5]
7.44	$O + O_3 \Leftrightarrow O_2 + O_2$	$9.5\cdot10^{-12}\ e^{-2316/T}$	[1]

7.45	$O + O_3 <=> O_2(a^1\Delta_g) + O_2$	$6.3\cdot10^{-12}\ e^{-2316/T}$	[1]
7.46	$O + O_3 <=> O_2(b^1\Sigma^+_g) + O_2$	$3.2\cdot10^{-12}\ e^{-2316/T}$	[1]
8. Трехчастичная рекомбинация нейтральных частиц			
8.1	$O + O + H_2 <=> O_2 + H_2$	$2.3\cdot10^{-32}$	[5]
8.2	$O + O + O_2 <=> O_2 + O_2$	$1.0\cdot10^{-32}$	[5]
8.3	$O + O + H_2O <=> O_2 + H_2O$	$9.2\cdot10^{-32}$	[5]
8.4	$O + O + He <=> O_2 + He$	$1.3\cdot10^{-33}$	[5]
8.5	$O + H + M <=> OH + M$	$4.3\cdot10^{-32}$	[5]
8.6	$H + H + H_2 <=> H_2 + H_2$	$8.8\cdot10^{-33}$	[5]
8.7	$H + H + H_2O <=> H_2 + H_2O$	$2.5\cdot10^{-31}$	[5]
8.8	$H + H + He <=> H_2 + He$	$5.8\cdot10^{-33}$	[5]
8.9	$H + H + O_2 <=> H_2 + O_2$	$8.0\cdot10^{-32}$	[5]
8.10	$H + OH + H_2O <=> H_2O + H_2O$	$4.3\cdot10^{-30}$	[5]
8.11	$H + OH + He <=> H_2O + He$	$1.6\cdot10^{-31}$	[5]
8.12	$H + OH + H_2 <=> H_2O + H_2$	$7.7\cdot10^{-32}$	[5]
8.13	$H + OH + O_2 <=> H_2O + O_2$	$7.0\cdot10^{-32}$	[5]
8.14	$H + O_2 + O_2 <=> HO_2 + O_2$	$2.0\cdot10^{-32}$	[5]
8.15	$H + O_2 + H_2O <=> HO_2 + H_2O$	$6.4\cdot10^{-32}$	[5]
8.16	$H + O_2 + H_2 <=> HO_2 + H_2$	$6.0\cdot10^{-32}$	[5]
8.17	$H + O_2 + He <=> HO_2 + He$	$2.6\cdot10^{-32}$	[5]
8.18	$O + O_2 + O_2 <=> O_3 + O_2$	$6.8\cdot10^{-34}$	[5]
8.19	$O + O_2 + He <=> O_3 + He$	$3.5\cdot10^{-34}$	[5]
8.20	$O + O_2 + H_2 <=> O_3 + H_2$	$6.8\cdot10^{-34}$	[5]
8.21	$O + O_2 + H_2O <=> O_3 + H_2O$	$6.1\cdot10^{-33}$	[5]
9. Спонтанное излучение			
9.1	$O_2(b^1\Sigma^+_g) => O_2 + h\nu_{0.760}$	0.14	[1]
9.2	$O_2(b^1\Sigma^+_g) => O_2(a^1\Delta_g) + h\nu_{1.91}$	$1.2\cdot10^{-3}$	[1]
9.3	$O_2(a^1\Delta_g) => O_2 + h\nu_{1.27}$	$2.2\cdot10^{-4}$	[1]
10. Процессы с участием поверхности			
10.1	$H + H + Wall => H_2 + Wall$	g [з] = 0.01	[10]
10.2	$O + O + Wall => O_2 + Wall$	g = 0.01	[10]
10.3	$OH + H + Wall => H_2O + Wall$	g = 0.2	[10]
10.4	$O_2(a^1\Delta_g) + Wall => O_2 + Wall$	$g = 1\ 10^{-4}$	[1]
10.5	$O_2(b^1\Sigma^+_g) + Wall => O_2 + Wall$	$g = 1\ 10^{-3}$	[1]
10.6	$O_2(4.5) + Wall => O_2 + Wall$	$g = 10^{-1}$	[1]
10.7	$H_2(S) + Wall => H_2 + Wall$	$g = 10^{-1}$	[5]
11. Источник молекулярного водорода во время разряда			
11.1 [и]	$dH_2/dt = 6\cdot10^{13}$ см$^{-3}$с$^{-1}$		[10]

[а] Упругое рассеяние электронов.

[б] Константа скорости процесса вычисляется путем усреднения соответствующего сечения взаимодействия электрона с частицей с ФРЭЭ, полученной путем численного решения локального уравнения Больцмана в двухчленном приближении.

[в] Возбуждение вращательных уровней молекулы. Считается, что энергия возбуждённых вращательных уровней молекулы быстро релаксирует в тепловую энергию.

[г] Возбуждение колебательных уровней молекулы. Считается, что энергия возбуждённых колебательных уровней молекулы быстро релаксирует в тепловую энергию.

[д] Суммарное сечение возбуждения электронных уровней $c^1S^-_u$, C^3D_u и $A^3\Sigma+_g$ молекулы O_2.

[е] Суммарное сечение возбуждения синглетных электронных уровней молекулы H_2.

[ж] M - любая нейтральная частица.

[з] g - коэффициент аккомодации.

[и] Возможны различные источники молекулярного водорода во время разряда: выделение из металлических электродов при их нагреве и/или образование при взаимодействии атомов O и $O(^1D)$ с молекулами воды адсорбированными на стенках разрядной трубки в результате реакций $O + H_2O(wall) => H_2 + O_2$ и $O(^1D) + H_2O(wall) => H_2 + O_2$.

Литература к Приложению 2

1. Ionin, A. A., Kochetov, I. V., Napartovich, A. P., Yuryshev, N. N. Physics and Engineering of Singlet Delta Oxygen Production in Low-Temperature Plasma // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2007. – Vol. 40. – No. 2. – P. R25–R61.
2. Sigeneger, F., Dyatko, N. A., Winkler, R. Spatial electron relaxation: Comparison of Monte Carlo and Boltzmann equation results // Plasma Chemistry and Plasma Processing. – 2003. – Vol. 23. – P. 103–116.
3. Itikawa, Y., Mason, N. Cross Sections for Electron Collisions with Water Molecules // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 2005. – Vol. 34. – No. 1. – P. 1–22.
4. **Bernatskiy, A. V., Kochetov, I. V., Lagunov, V. V., Ochkin, V. N. Electric fields and concentrations of charged and neutral hydrogen isotopic particles in the plasma of low pressure DC discharge // Physics of Plasmas. – 2019. – Vol. 26. – No. 8. – P. 083511. – DOI: 10.1063/1.5118830.**
5. Деминский, М. А. и др. Низкотемпературное воспламенение метановоздушной смеси под действием неравновесной плазмы // Химическая физика. – 2013. – Т. 32. – № 7. – С. 24–24.
6. Мак-Ивен, М., Филлипс, Л. Химия атмосферы. – М.: Мир, 1978. – 375 с.
7. Dunlea, E. J., Ravishankara, A. R. Measurement of the rate coefficient for the reaction of O(1D) with H_2O and re-evaluation of the atmospheric OH production rate // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2004. – Vol. 6. – P. 3333–3340.

8. Zellner, R., Wagner, G., Himme, B. H2 Formation in the Reaction of O(1D) with H2O // Journal of Physical Chemistry. – 1980. – Vol. 84. – P. 3196–3198.

9. Rakhimova, T. et al. Experimental and theoretical study of a pressure scaling possibility of vhf singlet oxygen generator // 36th AIAA Plasmadynamics and Lasers Conference. – 2005. – P. 4918.

10. Bernatskiy, A. V., Kochetov, I. V., Lagunov, V. V., Ochkin, V. N. Parallel monitoring of the dynamics of oxygen and water molecule concentrations under the action of a glow discharge using diode laser spectroscopy // Physics of Wave Phenomena. – 2024. – Vol. 32. – № 6. – P. 410–422.