

Физика плазмы и плазменные методы

УДК 537.924

Диагностика возбужденных частиц в водородной плазме (обзор).

Часть II*. Распределение энергии по внешним и внутренним степеням свободы молекулы водорода

В. А. Шахатов, Ю. А. Лебедев

Представлена вторая часть обзора по спектральной диагностике возбужденных частиц в водородной низкотемпературной плазме (первая часть опубликована в журнале «Успехи прикладной физики» в 2014 г., Т. 2, № 6). Описаны результаты определения поступательной температуры и функций распределения по колебательным и вращательным уровням молекулы водорода в основном и возбужденных состояниях методами лазерной, эмиссионной и абсорбционной спектроскопии в газовых разрядах в водороде. На основе обзора создана база данных по поступательным температурам, функциям распределения молекул водорода по вращательным и колебательным уровням в основном и возбужденных состояниях.

PACS 52.70.Kz; 52.25.Os; 52.55.Dy; 52.70.-m

Ключевые слова: спектроскопия, вращательные и колебательные уровни энергии молекулы водорода, температура, плазма, база данных.

Введение

Неравновесное распределение по внешним и внутренним степеням свободы частиц увеличивает скорость плазмохимических процессов и повышает концентрации возбужденных компонент плазмы. Важными проблемами плазмохимии водородной низкотемпературной плазмы (НТП) являются определение компонентного состава, функций распределения частиц (атомов, молекулярных соединений и их ионов) по энергии (по квантовым состояниям), а также развитие оптических методов лазерной, эмиссионной и абсорбционной спектроскопии для диагностики НТП [1—24].

Статья является второй частью обзора, посвященного спектральной диагностике водородной низкотемпературной плазмы (первая часть была опубликована в журнале Успехи прикладной

физики в 2014 г., Т. 2, № 6). В данной работе представлен краткий обзор исследования функций распределения по колебательным (ФРКУ) и вращательным (ФРВУ) уровням молекулы водорода в основном и возбужденных электронных состояниях оптическими методами в газовых разрядах в водороде. На основе обзора создана база данных результатов измерений поступательной температуры, ФРКУ и ФРВУ молекулы водорода в основном и возбужденных состояниях в водородной НТП.

ФРКУ и ФРВУ молекулы водорода в основном электронном состоянии

В водородной НТП подавляющее число молекул водорода находится на колебательных уровнях ν основного электронного состояния $X^1\Sigma_g^+$. Определение функции распределения по колебательным и вращательным уровням молекулы водорода в основном электронном состоянии является важным этапом исследований водородной НТП. Экспериментальным исследованиям кинетики колебательно-возбужденных молекул водорода $H_2(X^1\Sigma_g^+, \nu)$ в электрических разрядах в водородосодержащих газах посвящены работы [25—54]. В нашей работе основное внимание уделяется исследованиям кинетики $H_2(X^1\Sigma_g^+, \nu)$ в газовых разрядах в чистом в водороде [30—54].

* Часть I обзора под названием «Спектральный состав излучения, электронные состояния и излучательные характеристики частиц плазмы» опубликована в журнале «Успехи прикладной физики» в 2014 г., Т. 2, № 6, С. 571.

Шахатов Вячеслав Анатольевич, вед. научный сотрудник.
Лебедев Юрий Анатольевич, заведующий лабораторией.
Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева
Российской Академии наук (ИНХС РАН).
Россия, 119991, Москва, Ленинский пр., 29.
Тел. 8 (495) 955-43-24. E-mail: shakhatov@ips.ac.ru

Статья поступила в редакцию 12 декабря 2014 г.

© Шахатов В. А., Лебедев Ю. А., 2015

Первое экспериментальное подтверждение колебательного возбуждения молекул водорода в основном электронном состоянии в разряде постоянного тока при давлении ≈ 10 Торр приведено в [30, 31]. В [32, 33] для измерения стационарных значений колебательной $T_v(X^1\Sigma_g^+)$ и вращательной $T_{rot}(X^1\Sigma_g^+)$ температур молекул дейтерия D_2 и водорода H_2 в положительном столбе (ПС) тлеющего разряда постоянного тока (ТРПТ) применялись методы спектроскопии когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС) и комбинационного рассеяния света (КРС). В спектрометрах использовался сканирующий способ записи спектров КАРС. Получены свободные от спектрального переналожения спектры КАРС молекулы водорода, при этом обработка спектров выполнена методом амплитуд.

В ПС ТРПТ (длина разрядного промежутка 7 см и напряжении на электродах 10 кВ при давлении 48 Торр [32]) колебательная температура молекулы дейтерия D_2 равна 1050 К. Поступательная температура T_g оказалась равной 400 К.

В [33] измерения квазистационарных значений поступательной T_g и колебательной $T_v(X^1\Sigma_g^+)$ температур в зависимости от энергии на единицу моля газа, поглощаемой в НТП, выполнены на выходе из разрядной зоны ТРПТ и в послесвечении при давлениях 15—17 Торр. На выходе из области разряда значения T_g и $T_v(X^1\Sigma_g^+)$ равны 600 и 2300 К, соответственно, при 14 кДж/моль. В послесвечении измеренные значения $T_v(X^1\Sigma_g^+)$ немонотонно изменяются и лежат в диапазоне 1440—1830 К при увеличении энергии на единицу моля газа от 2,4 до 10,6 кДж/моль. Максимальное значение $T_v(X^1\Sigma_g^+) = 1960$ К в ПС ТРПТ достигается при 7 кДж/моль. Отметим, что величина мощности W_L , вложенной в единицу длины разряда [33], заметно превышает значения, которые приведены в [34, 35] при соответствующих значениях приведенной напряженности электрического поля $E/N = 25$ —35 Тд. По-видимому, значение W_L , приведенное в [33], является завышенным. В нашей работе (при создании базы данных) для оценки W_L использовалась эмпирическая зависимость $T_g = T_g(W_L)$, определенная в предположении невысокой степени диссоциации молекул водорода, причем с использованием экспериментальных данных из [34—36], и с учетом решения уравнения теплопроводности:

$$T_g = T_W \cdot \left(1 + \frac{(1 + \alpha_T) \cdot W_T}{[4 \cdot D_T \cdot T_W]} \right)^{\frac{1}{1 + \alpha_T}}, \quad (1)$$

$$W_T = \eta_T \cdot W_L, \quad D_T = 2,25 \cdot 10^{-4} \left(\frac{T_W}{273} \right)^{\alpha_T}.$$

Здесь поступательная температура T_g определяется в Кельвинах, а W_L — удельная мощность на единицу длины положительного столба тлеющего разряда постоянного тока в единицах Вт/см. η_T — доля энергии, переходящая в тепло. Она полагалась равной $\eta_T = 0,3$. T_W — температура стенки разрядной кюветы ($T_g > T_W$), которую можно положить равной 300 К. Для молекул водорода показатель степени α_T в коэффициенте теплопроводности D_T (Вт/(К см)) равняется $\alpha_T = 0,81$. Значение W_L в ПС ТРПТ [33] определяется из пересечения кривой $T_g = T_g(W_L)$ и прямой при $T_g = 600$ К (рис. 1). На выходе из ПС ТРПТ измеренным значениям $T_g = 600$ К и $T_v(X^1\Sigma_g^+) = 1800$ К соответствует величина $W_L \approx 4,25$ Вт/см. Данные [32, 33], полученные прямыми методами измерения концентраций колебательно-возбужденных молекул водорода $H_2(X^1\Sigma_g^+, v)$, свидетельствуют о наличии колебательного возбуждения молекул водорода в ПС ТРПТ.

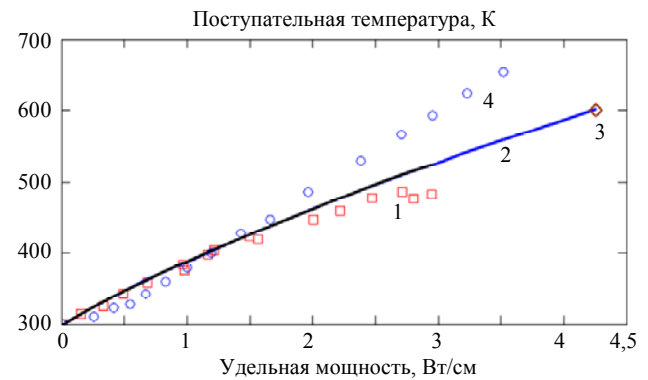


Рис. 1. Зависимость поступательной температуры T_g газа на оси положительного столба тлеющего разряда постоянного тока от удельной мощности W_L в водороде. Символы — эксперимент: 1 — [34, 35]; 2 — [36]; 3 — [33]. Сплошная линия (4) — результат интерполяции экспериментальных данных [33—36] на основе решения уравнения теплопроводности

На рис. 2 приведены ФРКУ молекулы водорода в основном электронном состоянии $X^1\Sigma_g^+$ [33]. Концентрации заселенностей N_v для уровней $v \geq 2$ определены в результате интерполяции ФРКУ с использованием формул Больцмана и Треанора. Функции заметно различаются для уровней $v \geq 3$.

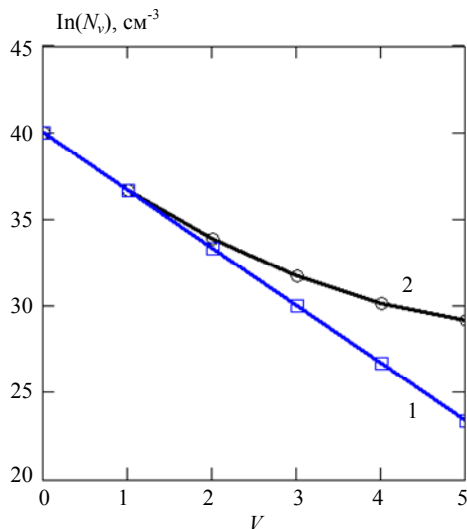


Рис. 2. ФРКУ молекулы водорода в основном электронном состоянии в положительном столбе тлеющего разряда постоянного тока [33] при давлении 15—17 Торр: 1 — бoльцмановское распределение $T_v(X^1\Sigma_g^+) = 1800$ К; 2 — треаноровское распределение при $T_g = 600$ К и $T_v(X^1\Sigma_g^+) = 1800$ К. Концентрации заселенностей N_v для уровней $v \geq 2$ получены в результате интерполяции ФРКУ с использованием формул Больцмана и Треанора

В [37—43] приведены результаты исследований ФРКУ и ФРВУ молекулы водорода в состоянии $X^1\Sigma_g^+$ в ВЧ-разряде и в газовом разряде с термоэмиссионном катодом в магнитном поле при давлениях $\propto 10^{-3}$ — 10^{-1} Тор.

В [37—39] для исследований ФРКУ ($v = 0$ —3) и ФРВУ ($J = 0$ —11) молекулы водорода в разряде с термоэмиссионном катодом (анод — корпус разрядной камеры) в магнитном поле (при давлении 0,03—0,4 Торр) использовался спектрометр со сканирующим способом записи спектров КАРС. Ток нити накала изменялся от 6 до 10 А при разности потенциалов анода и катода 90 В. Значения колебательной $T_v(X^1\Sigma_g^+)$ и вращательной $T_{rot}(X^1\Sigma_g^+)$ температуры, определенные методом амплитуд, лежат в диапазонах от 1800—2400 и 460—530 К, соответственно.

Рис. 3 иллюстрирует, что ФРКУ молекулы водорода в основном электронном состоянии, полученные в результате интерполяции ФРКУ (для уровней $v \geq 1$) с использованием формул Больцмана и Треанора, заметно различаются [37—39]. Это совпадает с результатами [32, 33]. ФРВУ ($J = 0$ —3) молекулы водорода в основном электронном состоянии удовлетворительно аппроксимируются распределениями Больцмана. Авторы [37—39] отмечают, что для $J > 6$ наблюдаются отклонения ФРВУ от бoльцмановского распределения.

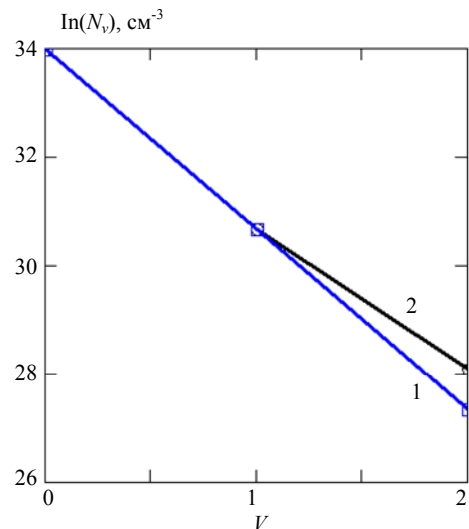


Рис. 3. ФРКУ молекулы водорода в основном электронном состоянии молекулы водорода в разряде с термоэмиссионном катодом (анод — корпус разрядной камеры) в магнитном поле [37—39] при давлении 0,03 Торр: 1 — бoльцмановское распределение $T_v(X^1\Sigma_g^+) = 1800$ К; 2 — треаноровское распределение при $T_g = 470$ К и $T_v(X^1\Sigma_g^+) = 1800$ К. Концентрации заселенностей N_v для уровней $v \geq 1$ получены в результате интерполяции ФРКУ с использованием формул Больцмана и Треанора

Работы [40—43] посвящены развитию метода исследования заселенностей $H_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ на высоких колебательных $v \geq 4$ и вращательных уровнях в ВЧ-разряде, а также в разрядах с термоэмиссионном катодом в магнитном поле. Он основан на сочетании методов абсорбционной спектроскопии в ультрафиолетовом диапазоне длин волн и лазерно-индуцированной флуоресценции (ЛИФ).

В [43] приведены результаты измерений ФРКУ ($v = 4$ —13) и ФРВУ ($J = 0$ —11) молекулы водорода при приложенном напряжении 100 В между вольфрамовой нитью (катодом) и анодом (корпус разрядной камеры) при давлении 0,01 Торр и силе тока накала нити 0,5 А. Измеренные ФРКУ ($v = 4$ —13) и ФРВУ ($J > 4$) молекулы водорода в состоянии $X^1\Sigma_g^+$ заметно отклоняются распределений Больцмана. Для распределений заселенностей молекул водорода по колебательным уровням наблюдается максимумы заселенностей на колебательных уровнях $v = 9$ и 10 (рис. 4).

Рис. 4 иллюстрирует функцию распределения по нижним колебательным уровням молекулы водорода в основном состоянии $X^1\Sigma_g^+$, определенную для условий [43] методом эмиссионной спектроскопии [44]. Концентрации заселенностей N_v для уровней $v \geq 2$ рассчитаны с использованием формул Больцмана и Треанора. Функции заметно

различаются для уровней $v \geq 3$, что согласуется с результатами [32, 33, 37—39].

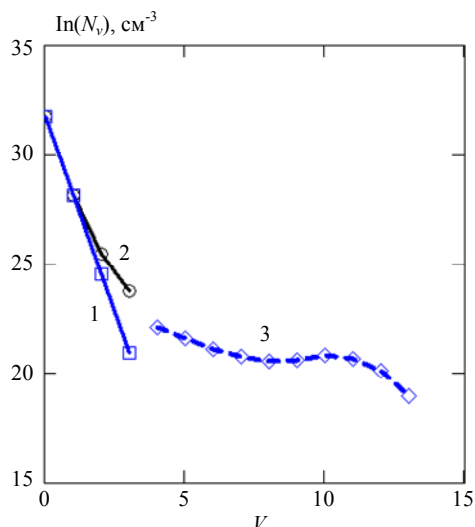


Рис. 4. ФРКУ молекулы водорода в основном электронном состоянии молекулы водорода в разряде с термоэмиссионном катодом в магнитном поле [43, 44] при давлении 0,002 Торр: 1 — бoльцмановское распределение $T_v(X^1\Sigma_g^+) = 1650$ К, 2 — треаноровское распределение при $T_g = 370$ К и $T_v(X^1\Sigma_g^+) = 1650$ К [44]; 3 — концентрации заселенностей N_v , высоколежащих уровней ($v = 4—13$) [43]

ФРКУ ($v \geq 2$) молекулы водорода, вычисленная по формуле Треанора, в разряде с термоэмиссионном катодом в магнитном поле [44], лучше согласуется с измеренной в [43] ФРКУ ($v = 4—13$) молекулы водорода, чем ФРКУ ($v \geq 2$) молекулы водорода, определенная с использованием формулы Больцмана. Таким образом, данные [32, 33, 37—39, 43, 44] свидетельствуют о том, что при значениях колебательной температуры (≈ 2000 К), низких давлениях (≤ 10 Торр) и поступательной температуры (≤ 600 К), ФРКУ ($v = 0—2$) удовлетворительно описывается формулой Треанора.

Результаты исследований колебательного возбуждения молекул водорода в СВЧ-разрядах представлены в [45–48].

В [45, 46] измерения концентрации колебательно-возбужденных молекул водорода в состоянии $X^1\Sigma_g^+$, $v=1$ выполнены методом абсорбционной спектроскопии в ультрафиолетовом диапазоне длин волн. Метод фотоэлектронной спектроскопии использован в [47] для измерений заселенностей $H_2(X^1\Sigma_g^+, v=1,2)$ при давлении газа в диапазоне 0,2—0,5 Торр. Установлено, что колебательная температура, соответствующая первым трём колебательным уровням составляет 3100 ± 400 К. О других параметрах СВЧ-разряда не сообщается.

В [48] приведены измерения поступательной температуры T_g и колебательной температуры $T_v(X^1\Sigma_g^+)$ методом спектроскопии КАРС в СВЧ-разряде в водороде при средних давлениях (≥ 19 Торр). Спектры КАРС записаны сканирующим способом. ФРКУ и ФРВУ молекулы водорода определены методом амплитуд. Установлено, что с ростом давления и поступательной температуры функции распределения по нижним колебательным и вращательным уровням удовлетворительно описываются формулой Больцмана (рис. 5). Значения поступательной T_g и колебательной $T_v(X^1\Sigma_g^+)$ температур слабо различаются. Значение T_g составляет 2150 К, а величина $T_v(X^1\Sigma_g^+)$ равняется 2350 ± 400 К.

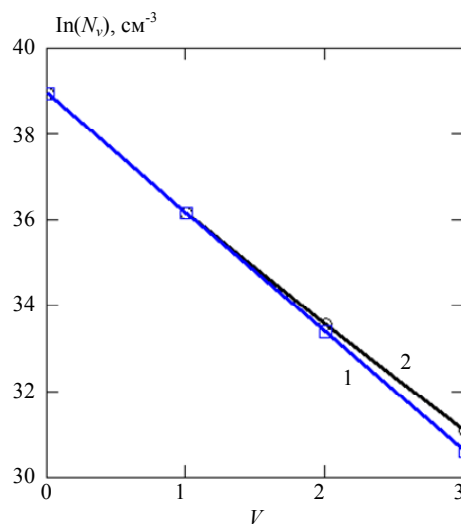


Рис. 5. ФРКУ молекулы водорода в основном электронном состоянии в СВЧ-разряде [48] при давлении 19 Торр: 1 — бoльцмановское распределение $T_v(X^1\Sigma_g^+) = 2350$ К; 2 — треаноровское распределение при $T_g = 2150$ К и $T_v(X^1\Sigma_g^+) = 2350$ К. Концентрации заселенностей N_v для уровней $v \geq 2$ получены в результате интерполяции ФРКУ с использованием формул Больцмана и Треанора

Методом спектроскопии КАРС (сканирующий способ регистрации спектров) в [49] исследованы распределения молекул водорода в основном состоянии по вращательным уровням в плазме тлеющего стратифицированного разряда постоянного тока в чистом водороде (при силе тока 40 мА и давлении 0,5 Торр, $T_g = 140$ К) и газовой смеси H_2-He при охлаждении жидким азотом. Данные о колебательном возбуждении молекул водорода в работе не приведены. Наблюдаемые в эксперименте отклонения ФРВУ молекулы водорода от распределения Больцмана могут быть описаны в рамках баланса скоростей возбуждения враща-

тельных состояний электронным ударом и тушения при межмолекулярных столкновениях. Показано, что неравновесный характер вращательных распределений электронно-возбужденных молекул связан не с нарушением равновесия в основном электронном состоянии, а с особенностями механизма возбуждения.

В [50, 51] исследовано влияние колебательно-го возбуждения молекул водорода на процесс химического осаждения пленок из паровой фазы. Для возбуждения водорода применялась нагретая вольфрамовая нить. Исследования вращательного и колебательного распределений молекулы водорода выполнены методом спектроскопии КАРС. Измеренное вращательное распределение подчиняется закону Больцмана. При условиях когда температура вольфрамовой нити составляет 2700 К и давление водорода равно 9,7 Торр, вращательному распределению, наблюдаемое на расстоянии 5 см от вольфрамовой нити соответствует температура 1200 К. При давлениях ниже 5 Торр, измеренная температура резко (скачкообразно) уменьшается до 700 К. Это уменьшение температуры, авторы объясняют, дезактивацией молекул водорода на стенках камеры. Колебательная температура не отличается от вращательной температуры. Она оказывается намного ниже измеренных в газовом разряде с термоэмиссионном катодом в магнитном поле, при тех же условиях.

В [52—54] создана экспериментальная установка для исследований методами спектроскопии КАРС для исследований ФРКУ и ФРВУ молекулы H_2 в состоянии $X^1\Sigma_g^+$, колебательной $T_v(X^1\Sigma_g^+)$, вращательной $T_{rot}(X^1\Sigma_g^+)$ и поступательной T_g температуры газов в безэлектродном ВЧ-разряде индуктивно-мкостного типа (ВЧИЕ) и ВЧ-разряде емкостного типа (ВЧЕ) в водороде. Приведены характеристики спектрометров, в которых реализованы широкополосный и сканирующий способы регистрации спектров КАРС, как при низких, так и при средних давлениях ВЧ-разрядов. Обсуждаются характеристики лазерных источников спектрометров, геометрические схемы волнового смещения пучков лазеров, которых адаптированы для исследований ВЧ-разрядов так, чтобы: обеспечить требуемое пространственное и временное разрешение; избежать искажений амплитуды, спектральной формы и положения линий в спектрах КАРС, которые могут возникать в интенсивных полях лазеров при низких значениях плотности газа. Приводится описание разработанных в [52—54] вычислительных кодов для обработки спектров КАРС, в которых, в отличие от существующих [55], допускается использование столкновительно-излучательных моделей неравновесной

водородной НТП. Показаны преимущества методов спектроскопии КАРС с широкополосной регистрации спектров для экспресс-измерений значений вращательной и колебательной температур в ВЧ-разрядах в водороде при давлениях от единиц до десятков Торр. Этот метод позволяет сократить время определения колебательной и вращательной температуры в десятки раз по сравнению с методом спектроскопии КАРС со сканирующим способом регистрации спектров.

В [52—54] приводятся результаты экспериментальных исследований функции распределения по нижним вращательным и колебательным уровням молекулы водорода в основном электронном состоянии $X^1\Sigma_g^+$ посредством методов спектроскопии КАРС в ВЧ-разрядах. Установлено, что в безэлектродном ВЧИЕ-разряде в водороде функция распределения по низким вращательным уровням молекулы водорода подчиняется распределению Больцмана с вращательной температурой, которая совпадает с поступательной температурой (рис. 6). Вращательные температуры $T_{rot}(X^1\Sigma_g^+)$ в электродном ВЧЕ-разряде в водороде находится в диапазоне от 300 до 360 К, а колебательная температура $T_v(X^1\Sigma_g^+)$ не превышает величины 2000 К.

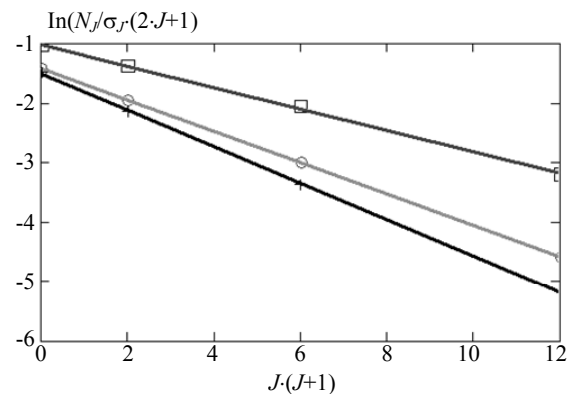


Рис. 6. ФРВУ молекулы водорода в основном электронном состоянии при давлении 2 Торр, измеренные в ВЧ-разряде и при условиях термодинамического равновесия [52—54]. Символы \square и $+$ обозначают данные, полученные при условиях термодинамического равновесия и статических условиях в разрядной камере при значениях газовой температуре 480 и 300 К, соответственно. Символы \circ обозначают данные, полученные в электродном ВЧ-разряде емкостного типа. N_j — концентрация молекул водорода на вращательном уровне с числом J . $\sigma_j \cdot (2 \cdot J + 1)$ — статистический вес вращательного состояния с числом J

Функции распределения по нижним колебательным и вращательным уровням молекулы водорода в безэлектродном ВЧИЕ-разряде удовлетворительно описываются формулой Больцмана (рис. 7). Измеренные значения вращательной

$T_{rot}(X^1\Sigma_g^+)$ и колебательной $T_v(X^1\Sigma_g^+)$ температуры в безэлектродном ВЧИЕ-разряде в водороде превышают соответствующие значения в ВЧЕ-разряде и лежат в диапазонах от 540 до 800 К и от 2700 до 3500 К, соответственно, при изменении давления от 1,5 до 8 Торр.

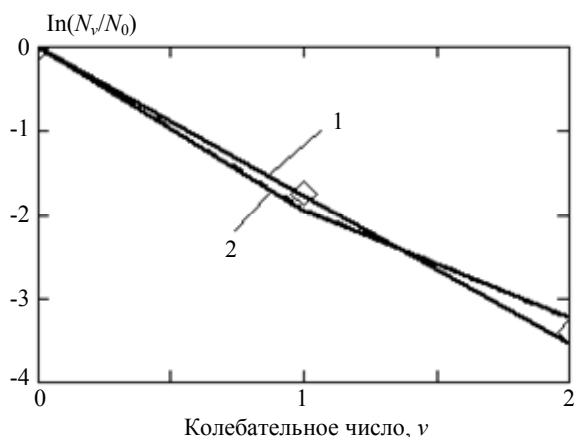


Рис. 7. ФРКУ молекулы водорода в безэлектродном ВЧ-разряде индуктивно-емкостного типа [52—54], измеренная методом спектроскопии КАРС (широкополосный способ регистрации спектров КАРС) при давлении 1,5 Торр. Точки — экспериментальные данные. Линия 1 и 2 — результаты расчетов ФРКУ молекулы водорода согласно распределению Больцмана при $T_v = 3400$ К и кинетической модели, представленной в [52—54], соответственно

Таким образом, измеренные ФРКУ и ФРВУ молекулы водорода в основном состоянии $X^1\Sigma_g^+$ в водородной НТП отличаются от распределения Больцмана. Это, особенно, выражено для высоко-расположенных колебательных v и вращательных J уровней.

Значения колебательной температуры, измеренные прямыми методами в газовых разрядах в водороде [32, 33, 37—39, 43, 44, 48, 52—54] не превышают $T_v(X^1\Sigma_g^+) \leq 3500$ К (табл. 1). Значения поступательной и вращательной температур меньше, чем значения колебательной температуры, и лежат в диапазоне от 310 до 750 К. Это свидетельствует о том, что водородная НТП является неравновесной. Она характеризуется высокой степенью колебательно-поступательной неравновесности:

$$\eta = (E_v - E_v^{eq}) / E_v^{eq} \gg 1, \quad (2)$$

Здесь $E_{vib} = \sum_{v=0} E_v \cdot N_v$, а N_v и E_v — концентрации

$H_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ и колебательные энергии уровня v основного состояния $X^1\Sigma_g^+$ молекулы водорода.

Величина E_{vib}^{eq} определяется при аппроксимации заселенностей N_v распределением Больцмана с температурой, равной T_g .

Таблица 1

Измеренные значения колебательной температуры $T_v(X^1\Sigma_g^+)$ и поступательной температуры T_g в различных газовых разрядах

Экспериментальные данные				Эксперимент		Тип разряда	Ссылка
T_e , эВ	p , Торр	N_e , см ⁻³	Метод	T_g , К	$T_v(X^1\Sigma_g^+)$, К		
1,3	15—17	$1,5 \cdot 10^{10}$	КРС	600 ± 50	$1800—2300(\pm 50)$	ТРПТ	[33]
1—2	2 1,5 8,0	$10^{10}—10^{12}$	КАРС	330 ± 20 540 ± 120 750 ± 50	3400 ± 540 2700 ± 420	ВЧ	[52—54]
0,65	$2 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{11}$	АС ЛИФ	370 ± 50	1600 ± 100	РМП	[44]
1,5	$3 \cdot 10^{-2}$	$5,7 \cdot 10^{11}$	КАРС	470 ± 50	1780 ± 100	РМП	[37—39]
1,5	19	$9,3 \cdot 10^{11}$	КАРС	2150	2350 ± 400	СВЧ	[48]
3,1	0,1	$5,4 \cdot 10^{10}$	ЭС	410 ± 50	2400 ± 100	РПК	[88]
1—1,4	20—100		ЭС	1400—2750		СВЧ	[97]
	1—8	10^{11}	ЭС	500—800		СВЧ	[100—105]
	0,3—5	10^{10}	ЛИФ	310—1600		ТРПТ	[36]

Примечание. p — полное давление газа, N_e и T_e — концентрация и температура электронов, соответственно, T_g — поступательная температура.

Методы измерений: ЭС — эмиссионная спектроскопия, КРС — комбинационное рассеяния света, ЛИФ — лазерная индуцированная флуоресценция, КАРС — когерентное антистоксова рассеяния света, АС — абсорбционная спектроскопия.

Типы газовых разрядов: ТРПТ — тлеющий разряд постоянного тока; ВЧ — высокочастотный разряд; СВЧ — микроволновой разряд; РМП — разряд с вольфрамовым термоэмиссионным катодом в магнитном поле; РПК — разряд полого катода.

ФРКУ и ФРВУ молекулы водорода в возбужденных электронных состояниях

Исследования спектрального состава излучения, ФРКУ и ФРВУ молекулы водорода в электронно-возбужденных состояниях позволяют определить компонентный состав, поступательную температуру и функцию распределения по нижним колебательным уровням молекулы водорода в основном электронном состоянии $X^1\Sigma_g^+$.

Методы эмиссионной спектроскопии (ЭС) определения поступательной температуры T_g , из измерений зависимости распределения интенсивности от волнового числа в электронно-колебательно-вращательной (ЭКВ) структуре двухатомных молекул, дают надёжные результаты для плазмы, находящейся в термодинамическом равновесии [9—14, 22—24]. При использовании спектрометра с высоким спектральным разрешением регистрируются свободные от переналожения интенсивности линий, соответствующие электрическим дипольным разрешенным переходам между электронно-возбужденными состояниями частиц плазмообразующего газа. Вращательная температура $T_{rot}(e')$ в электронном верхнем излучающем состоянии e' определяется методом абсолютных и относительных интенсивностей (методом абсолютных и относительных амплитуд). В условиях термодинамического равновесия вращательная температура $T_{rot}(e')$ совпадает со значением поступательной температуры T_g . Методы амплитуд широко применяются в диагностике параметров НТП [9—21, 24, 35], в которой выполняются следующие условия:

1. частоты прямых ν_c^f и обратных ν_c^r процессов столкновений, связанных принципом детального равновесия излучающих молекул с частицами газа, сопровождающихся обменом энергией между поступательными и вращательными степенями свободы ($R-T$ обмен энергией), намного превышают вероятности их радиационного распада A_{rad} и частоты ν_{ch}^r неупругих процессов и химических реакций ($\nu_c^f, \nu_c^r \gg A_{rad}, \nu_{ch}^r$), ведущих к изменению заселенностей молекул излучающих ЭКВ состояний;

2. в наблюдаемых спектрах испускания интенсивность излучения не реабсорбирована;

3. характерное время $R-T$ обмена энергией $\tau_R \approx 1/\nu_c^f$ меньше, чем время τ_D пребывания молекул в зоне газоразрядной плазмы $\tau_R \ll \tau_D$.

При выполнении этих условий измеряемые распределения молекул по вращательным уровням описываются распределениями Больцмана с вра-

щательными температурами $T_{rot}(e')$, равными поступательной температуре T_g газа.

В газовых разрядах при низких давлениях, частоты прямых и обратных процессов столкновений излучающих молекул с частицами газа, сопровождающихся $R-T$ обменом энергией меньше, чем вероятности их радиационного распада ($\nu_c^f, \nu_c^r \ll A_{rad}$). В образовании излучающих ЭКВ состояний молекулы преобладают столкновения электронов с молекулами. Развитию методов ЭС для диагностики поступательной температуры в водородной НТП при низких давлениях ($\nu_c^f, \nu_c^r \ll A_{rad}$) посвящены [9, 15—17, 20, 24, 34—36, 44, 49, 56—111].

В [56, 57] выполнены теоретические и экспериментальные исследования возбуждения электронным пучком ЭКВ-состояний молекулы азота N_2 . Результаты этих исследований были использованы для развития теории возбуждения вращательных уровней молекулы водорода (далее будет показано, что это не всегда возможно). Установлено, что при переходе ($e'' \rightarrow e'$) из основного состояния молекулы азота $e'' = X^1\Sigma_g^+$ в излучающее возбужденное состояние e' , который инициируется при её столкновении с электроном, существенного изменения ЭКВ-состояний N_2 не происходит: в основном состоянии e'' молекулы распределение заселенностей молекул по ЭКВ-уровням энергии подчиняется больцмановскому, то соответствующее распределение в возбужденном состоянии e' описывается формулой Больцмана с вращательной температурой $T_{rot}(e')$. Для определения величины $T_{rot}(e')$ справедливо тождество [58]:

$$\frac{T_{rot}(e'')}{B_{rot}(e'')} = \frac{T_{rot}(e')}{B_{rot}(e')}, \quad (3)$$

где $T_{rot}(e'')$, $B_{rot}(e'')$ и $T_{rot}(e')$, $B_{rot}(e')$ — вращательные температуры, постоянные основного e'' и возбужденного e' состояний молекулы, соответственно.

Основное состояние e'' для большинства двухатомных молекул является стабильным. В результате $R-T$ обмена энергией между поступательными и вращательными степенями свободы молекул, в пределах группы вращательных уровней с низкими значениями J'' устанавливается больцмановское распределение с температурой $T_{rot}(e'')$ [35, 59, 60, 61]. При выполнении условий (2) и (3) значение вращательной температуры $T_{rot}(e')$ совпадает со значением T_g . В [58] этот метод применен для определения поступательной температуры T_g в ПС ТРПТ. В ней выполнены ис-

следования распределения интенсивности ЭКВ линий Q — ветви диагональных полос (α -) системы Фулхера $H_2(d^3\Pi_u^- \rightarrow a^3\Sigma_g^+)$ в разряде с водяным охлаждением ($T_w = 290$ К), в спектральном чистом водороде (при давлениях $p = 0,06$ и $0,2$, 20 Торр, плотности тока $0,06$ и $1,7$ А/см², соответственно). Установлено, что измеренные распределения заселенностей молекулы водорода по ЭКВ-состояниям $d^3\Pi_u^-, v_d, J \geq 2$ при низких давлениях $p = 0,06$ и $0,2$ Торр, не подчиняются распределению Больцмана. Значения $T_{rot}(d^3\Pi_u^-)$, определенные по низким вращательным уровням ($J = 1$ и 2), составляли 310 ± 10 и 450 ± 20 К при $p = 0,06$ и $0,2$ Торр, соответственно. С ростом давления до 20 Торр величина $T_{rot}(d^3\Pi_u^-)$ увеличивалась до 1800 ± 200 К.

Результаты [58] свидетельствуют о том, что данный метод не всегда можно применять для определения T_g в водородной НТП низкого давления.

Дальнейшему развитию метода определения T_g в водородной НТП при низких давлениях посвящены [34—36, 44, 62—111].

В [62—66] методами эмиссионной спектроскопии исследовалось распределение интенсивности линий P -, R - и Q -ветвей вращательной структуры электронно-колебательных полос α -системы Фулхера в разряде с полым катодом и в капиллярно-дуговом разряде в водороде (при давлениях $0,06$ и 10 Торр, соответственно). Выполнена идентификация спектра и уточнены длины волн исследованных ЭКВ-линий [62]. Результаты [63—66] показывают, что при изменении условий эксперимента, измеренные ФРВУ молекулы водорода в возбужденном состоянии $d^3\Pi_u^-$ могут как аппроксимироваться больцмановскими распределениями, так и отличаться. Вращательные температуры, определенные по низким вращательным уровням ($J = 1—3$) изменялись в диапазоне от 490 ± 60 до 760 ± 80 К с увеличением плотности тока от 8 до 80 А/см² при $p = 0,06$ Торр [63]. При $p = 10$ Торр и $9,5$ А/см² величина $T_{rot}(d^3\Pi_u^-) = 1200 \pm 200$ К [65].

В [49, 67—69] методами спектроскопии КАРС и ЭС одновременно измерены распределения заселенностей по вращательным уровням в основном $X^1\Sigma_g^+$, возбужденных $d^3\Pi_u^-$ и $I^1\Pi_g$ состояниях молекулы водорода в ПС ТРПТ в водороде и смеси водорода с гелием $H_2 : He$ (1:3) в диапазоне давления $0,5—4$ Торр. Измерения T_g проводилось с помощью: методов спектроскопии КАРС и ЭС; термодпар; по доплеровскому уширению атомар-

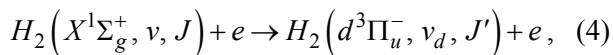
ных линий водорода и гелия. Ток разряда поддерживался в диапазоне $30—40$ мА. Вращательные распределения молекулы водорода в возбужденных электронных состояниях $d^3\Pi_u^-$ и $I^1\Pi_g$ состояниях определялись по интенсивностям ЭКВ-линий Q -ветви системы Фулхера и системы $H_2(I^1\Pi_g - B^1\Sigma_u^+)$, соответственно.

В [67, 68] установлено, что распределения заселенностей молекулы водорода по ЭКВ-уровням энергии молекулы водорода зависят от условий разряда. При низких значениях поступательной температуры ($T_g \leq 800$ К) распределения заселенностей состояния $d^3\Pi_u^-, v_d = 0$ являются не-больцмановскими. С ростом T_g устанавливаются больцмановские распределения заселенностей, что согласуется с результатами [58, 63—66].

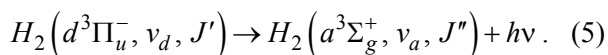
Прямые измерения методом спектроскопии КАРС заселенностей по вращательным уровням основного состояния $X^1\Sigma_g^+, v = 0$ молекулы водорода [49, 69] показывают, что при низких давлениях и поступательных температурах, наблюдается слабая тенденция к нарушению больцмановского равновесия в распределении заселенностей по вращательным уровням в основном электронном состоянии $X^1\Sigma_g^+$ в пределах одной спиновой модификации. Так, например, при $p = 0,5$ Торр для парамодификации молекулы водорода вращательная температура $T_{rot}^p(X^1\Sigma_g^+)$ составляет 155 ± 10 К, для ортомодификации $T_{rot}^o(X^1\Sigma_g^+) = 170 \pm 10$ К; средняя вращательная температура по орто- и пара-модификации молекулы водорода составляет $T_{rot}(X^1\Sigma_g^+) = 165 \pm 10$ К; отношение плотностей орто- и пара-модификации молекулы водорода составляет $2,3 \pm 0,03$, что соответствует $T_{rot}(X^1\Sigma_g^+) \approx 140$ К; температура, соответствующая относительному заселению вращательных уровней $K' = 0$ и $K' = 1$, составляет 140 ± 10 К (здесь K' обозначает квантовое число момента вращения ядер с вычетом полного спина молекулы водорода в состоянии $d^3\Pi_u^-$). Измерения $T_{rot}(X^1\Sigma_g^+)$, выполненные в подобных условиях [67], по распределению интенсивностей в полосах молекулярного азота (малая добавка к водороду), с помощью термодпары и по доплеровскому уширению линий водорода и гелия дают температуру 145 ± 20 К.

Чтобы установить причину неравновесного распределения по ЭКВ-уровням молекулы водо-

рода в состоянии $d^3\Pi_u^-, v_d = 0$, в [65—68, 70, 71] выполнены теоретические исследования механизма формирования неравновесных заселенностей по вращательным уровням молекулы водорода в основном $X^1\Sigma_g^+$ и возбужденного $d^3\Pi_u^-$ состояниях и связи параметров водородной НТП с распределением заселенностей молекулы водорода во вращательной структуре диагональных полос системы Фулхера. В результате исследований развиты полуэмпирические столкновительно-излучательные модели для расчетов заселенностей по вращательным уровням основного $X^1\Sigma_g^+$ и возбужденного $d^3\Pi_u^-$ состояний молекулы водорода. Они в сочетании со спектральными методами измерений распределения интенсивности ЭКВ-линий Q-ветви системы Фулхера составляют основу методики определения T_g водородной НТП при низких давлениях. Модели основываются на предположении, что молекулы водорода в состоянии $d^3\Pi_u^-, v_d, J'$ в исследуемых газовых разрядах [65—68, 70, 71] образуются из основного состояния $X^1\Sigma_g^+, v, J$ в результате однократного электронного удара



а их гибель происходит посредством радиационного распада в состояние $a^3\Sigma_g^+, v_a, J''$ молекулы водорода



В [67, 68, 70] для определения уровневых коэффициентов скоростей возбуждения электронным ударом состояния $d^3\Pi_u^-$ (в приближении сильного электрического поля) использовались экспериментальные данные об относительных заселенностях вращательных уровней состояний $X^1\Sigma_g^+$ и $d^3\Pi_u^-$, полученные методами спектроскопии КАРС и ЭС.

В [66, 71] в рамках развитой полуэмпирической СИМ исследована зависимость между распределениями заселенностей по ЭКВ-уровням энергии излучающих возбужденных Σ и Π состояний гомо- и гетеро-ядерных молекул, возбуждаемых электронным ударом из долгоживущего Σ -состояния. Исследовано влияние типа электронного перехода и матрицы вероятностей ЭКВ-переходов на результат определения T_g по интенсивностям разрешенной ЭКВ-структуры молекулярных полос. Показана возможность определения

T_g по отношению заселенностей уровней Λ -дублетов Π -состояний гомоядерных молекул с спином ядер, отличным от нуля.

Расчеты с использованием модели [67, 68, 70] показывают, что с ростом T_g распределение молекул водорода по ЭКВ-уровням в состоянии $d^3\Pi_u^-, v_d = 0$ изменяется от неравновесного к больцмановскому. Так, например, при $T_g = 800$ К вращательное распределение в возбужденном $d^3\Pi_u^-, v_d = 0$ состоянии совпадает с распределением Больцмана. Соотношение (2) для вращательных температур $T_{rot}(d^3\Pi_u^-)$ и $T_{rot}(X^1\Sigma_g^+)$ справедливо при выполнении условия:

$$k_b \cdot T_g \gg B_{rot}(d^3\Pi_u^-) \cdot h \cdot c. \quad (6)$$

Здесь, величины k_b , h и c являются постоянными Больцмана, Планка и скоростью света.

Согласно авторам [67, 68, 70], наблюдаемое слабое отклонение распределение заселенностей по вращательным уровням молекулы водорода в основном электронном состоянии от больцмановского распределения не может объяснить неравновесный характер распределения по ЭКВ-уровням энергии молекулы водорода в состоянии $d^3\Pi_u^-$, как это предлагалось в [65, 66]. Он связан с особенностями механизма возбуждения данного электронно-возбужденного состояния. В ПС ТРПТ [49, 67—69], охлаждаемого жидким азотом, для молекулы ортоводорода в основном электронном состоянии $H_2(X^1\Sigma_g^+, v=0, K'')$ (K'' — нечетные целые числа), заселенным оказывается, преимущественно, один уровень $K'' = 1$ (здесь K'' обозначает квантовое число момента вращения ядер с вычетом полного спина молекулы водорода в состоянии $X^1\Sigma_g^+$). В спектре же излучения ПС ТРПТ наблюдается достаточно развитая вращательная структура состояния $d^3\Pi_u^-$ — присутствуют вращательные линии с числом K' вплоть до 6. Данный механизм связан с тем, что возбуждение состояния $d^3\Pi_u^-$ молекулы водорода может происходить со значительным изменением момента импульса молекулы в диапазоне от малых значений до $(5-6) \cdot h$: вращательное распределение в верхнем излучающем состоянии искажается при возбуждении из основного состояния в процессе (4). Этот результат противоречит эксперименту [56, 72] и теории [58, 73]. Он согласуется с результатами исследований [74—76], в которых, как и в [56], исследовалось возбуждение ЭКВ состояний азота и молекулярного иона азота электронным пучком.

В [36, 77] обращается внимание на то, что определение излучательных вероятностей переходов для отдельных систем молекулы водорода в адиабатическом приближении не применимо. Это создает дополнительные трудности в применении методов ЭС для диагностики водородной НТП. Исследования показывают, что наблюдаемые в ПС ТРПТ [36] и капиллярно-дуговом разряде [77] интенсивности ЭКВ-линий R -ветви, соответствующие системе $H_2(G^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+)$, являются достаточно сильными, по сравнению с интенсивностями ЭКВ-линий P -ветвей. Это свидетельствует о том, что ЭКВ-уровни состояния $G^1\Sigma_g^+$ молекулы водорода возмущены соответствующими состояниями $K^1\Sigma_g^+$ и $EF^1\Sigma_g^+$ [77]. Использование адиабатического приближения при определении излучательных вероятностей для системы $H_2(G^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+)$ не справедливо. Наблюдаемые в эксперименте интенсивности ЭКВ-линий P - и R -ветвей системы Фулхера $H_2(d^3\Pi_u^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+)$ также менее предпочтительны для диагностики поступательной температуры, поскольку верхнее излучающее состояние $d^3\Pi_u^+$, возмущается состоянием $e^3\Sigma_u^+$. Для определения поступательной температуры в [36] выполнен анализ распределения заселенностей по ЭКВ-уровням Q -ветви молекулы водорода в состоянии $d^3\Pi_u^-$, R -ветви системы $H_2(G^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+)$ и первой отрицательной системы $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$ молекулы иона азота. Молекулярный азот добавлялся в небольших количествах к плазмообразующему газу при измерениях поступательной температуры ($< 5\%$). С этой же целью в [77] измерены интенсивности линий R - и P -полос (0-0), (0-1), (0-2) и (0-3) системы $H_2(d^3\Pi_u^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+)$. В [77] обнаружено, что применение факторов Хенля—Лондона, определенных в адиабатическом приближении, в качестве сил линий приводит к значительным различиям заселенностей ЭКВ-уровней, найденных по интенсивностям линиям R - и P -ветвей, вращательных температур, определенных по разным ветвям и разным полосам, вращательных температур $GK^1\Sigma_g^+, v'=0$ состояния и T_g , полученных по распределению интенсивности во вращательной структуре полос α -системы Фулхера $H_2(d^3\Pi_u^- \rightarrow a^3\Sigma_g^+)$, а также по доплеровскому уширению линий атомов водорода. В [36] уста-

новлено, что значения $T_{rot}(d^3\Pi_u^-)$, соответствующие вращательным распределениям верхнего излучающего состояния $d^3\Pi_u^-$ системы Фулхера, заметно ниже, чем те, что получены из обработки интенсивностей ЭКВ-линий системы $H_2(G^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+)$ и первой отрицательной системы $N_2^+(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$. Это согласуется с выводами [77]. Значения $T_{rot}(G^1\Sigma_g^+)$ и $T_{rot}(B^2\Sigma_u^+)$, соответствующие вращательным распределениям верхних излучающих состояний $G^1\Sigma_g^+$ и $B^2\Sigma_u^+$, удовлетворительно согласуются в пределах погрешности их определения. Авторы [36] заключают, что измеренные значения T_g совпадают со значениями $T_{rot}(G^1\Sigma_g^+)$ и $T_{rot}(B^2\Sigma_u^+)$, а также значениями температуры, полученными методом ЛИФ. Эти данные согласуются с результатами [78]. Однако, результаты [77] свидетельствуют о том, что это совпадение является случайным и для использования интенсивностей во вращательной структуре полос системы $H_2(GK^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+)$ в диагностики водородной НТП необходимы корректные данные о зависимостях излучательных вероятностей переходов от вращательных квантовых чисел.

Работы [79—85] посвящены исследованиям излучательных характеристик триплетных $e^3\Sigma_u^+$ ($v_e = 1-3$), $d^3\Pi_u^-$ ($v_d = 0, 2, 3$), $d^3\Pi_u^+$ ($v_d = 0$ и 2), $k^3\Pi_u^-$ ($v_k = 0$ и 1), $i^3\Pi_g$, $j^3\Delta_g$ и синглетных $D^1\Pi_u^-$ ($v_D = 0$ и 1), $J^1\Delta_g^-$, $I^1\Pi_g$, $GK^1\Sigma_g^+$ состояний молекулы водорода для развития диагностики водородной НТП.

В [34—36, 44, 86—91] приведены результаты исследований спектрального состава излучения и определения T_g и $T_v(X^1\Sigma_g^+)$ в газовых разрядах постоянного тока.

В [34, 35, 86] выполнены исследования ПС ТРПТ в водороде при давлении от 0,9 до 6,8 Торр. Диаметр разрядной трубки (молибденовое стекло) составлял 3 см. Сила тока изменялась от 30 до 70 мА. Для измерения T_g на оси ПС ТРПТ применялся метод двух термопар [86]. Измеренные значения T_g изменяются в диапазоне от 315 до 485 К при увеличении W_L мощности, вложенной в единицу длины ПС ТРПТ, от 0,15 до 2,9 Вт/см при давлении 0,9 Тор.

В [36] для измерения T_g на оси ПС ТРПТ (радиус стеклянной трубки 0,8 см, давление 0,3—

5 Торр и сила тока 1—50 мА) применялись методы ЛИФ и ЭС. Измеренные значения T_g изменяются в диапазоне от 310 до 1600 К при увеличении давления 0,5 до 5,4 Торр и силы тока от 1 до 50 мА, соответственно.

В [44] приведены результаты измерений T_g и $T_v(X^1\Sigma_g^+)$ методом ЭС в разряде с термоэмиссионным катодом в протоке водорода (5 ст. см³/мин). Давление в камере составляло 0,01 Торр. Ток разряда изменялся в диапазоне от 0,1 А до 8 А (концентрация электронов 10^{11} см⁻³). Значения $T_v(X^1\Sigma_g^+)$ и T_g , определены из измерений интенсивностей ЭКВ-переходов α -системы Фулхера $H_2(d^3\Pi_u^- \rightarrow a^3\Sigma_g^+)$. Значение T_g увеличивалось с ростом тока (0,1—8 А) от 360 до 700 К. Измеренные значения $T_v(X^1\Sigma_g^+)$ лежали в диапазоне 1600—3800 К при изменении силы тока от 0,5 до 8 А.

В [87] методом ЭС выполнены измерения T_g и исследования относительного распределения заселенностей по колебательным уровням v основного $X^1\Sigma_g^+$ и возбужденного $d^3\Pi_u$ состояний молекулы водорода в капиллярно-дуговом разряде, а также в разряде полого катода в H_2 (в диапазоне давлений $p = 1$ —5 Торр и плотности тока $3 \cdot 10^{-3}$ —13 мА/см²). При определении ФРКУ молекулы водорода H_2 в основном состоянии $X^1\Sigma_g^+$ предполагается, что: возбуждение колебательных уровней состояния $d^3\Pi_u$ электронным ударом происходит преимущественно с колебательных уровней основного электронного состояния (в процессе 4), а их дезактивация в результате радиационного распада в результате перехода $d^3\Pi_u \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ (в процессе 5) в отсутствие реабсорбции излучения. Данные, полученные в [87] с использованием модели [65, 66, 71], показывают, что в разрядах, главным образом, заселен наинизший колебательный уровень $v = 0$ основного электронного состояния $X^1\Sigma_g^+$ молекулы водорода. Для условий капиллярно-дугового разряда числовая концентрация молекул водорода для уровня $v = 1$ при максимальной плотности 13 мА/см² составляет (9 ± 4) %. Этот результат авторы [87] объясняют эффективной колебательной релаксацией молекул водорода.

В [88] приведены результаты исследований ФРВУ ($J' = 1$ —5) молекулы водорода в электронно-колебательных состояниях $d^3\Pi_u^-, v_d = 0$ —4 в полом катоде при давлении 0,1 Торр, температуре 3,1 эВ и концентрации $5,4 \cdot 10^{10}$ см⁻³ электронов. Ток в разряде равнялся 70 мА при напряжении на

электродах 295 В. Измеренная ФРВУ молекулы водорода совпадает с рассчитанной по формуле Больцмана. Значения вращательной $T_{rot}(X^1\Sigma_g^+)$ и колебательной $T_v(X^1\Sigma_g^+)$ температуры основного электронного состояния $X^1\Sigma_g^+$, определенные с использованием модели [65, 66, 71], равнялись 410 ± 120 и 2400 ± 120 К, соответственно.

В [89] выполнены исследования спектра излучения водородного разряда в трубке Вуда (при напряжении 2 кВ, разрядном токе 20 мА и давлениях 0,2—0,6 Торр). В наблюдаемом спектре, кроме излучения водорода, также имеются спектры фиолетовой системы CN, линии атома кислорода OI и спектры второй положительной системы молекулы азота N_2 , вследствие наличия малых примесей газов CN, O₂ и N₂. Предложена модель плазмы, чтобы объяснить поведение атомных линий серии Бальмера и триплетных и квинтетных системы линий атома кислорода OI.

В [90] измерения T_g выполнены в стеклянной трубке с внутренним радиусом 0,7 см в ПС ТРПТ в протоке водорода при давлении 0,45—4,5 Торр, токе разряда 10—80 мА. Температура T_g на оси ПС определялась методом двух термопар. Значения T_g увеличивались: от 310 до 345 К с ростом давления от 0,5 до 2,5 Торр при силе тока 10 мА; от 370 до 470 К с ростом давления от 0,6 до 4 Торр при токе 50 мА.

В [91] при исследовании образования отрицательного атомарного иона водорода в ПС ТРПТ (радиус трубки 1,2 см, длина ПС 49 см, давление 0,1—3,0 Торр, плотность тока 1—10 мА/см², сила тока 1—25 мА) выполнена оценка величины $T_v(X^1\Sigma_g^+)$ в зависимости от давления: при давлении 0,2 Торр $T_v(X^1\Sigma_g^+) = 4200$ К; с увеличением давления до 2 Торр, она уменьшалась до $T_v(X^1\Sigma_g^+) = 2000$ К.

Особый интерес представляют результаты измерений T_g и ФРКУ молекулы водорода в основном и электронно-возбужденных состояниях в разрядах, инициируемых и поддерживаемых в переменных электромагнитных полях [92—111].

В [92—96] приведены результаты измерений T_g в безэлектродных ВЧ-разрядах емкостного типа в водороде. Значения поступательной температуры составляли: $T_g = 700$ К (при давлении 1 Торр, частота 1,7 МГц, средняя энергия 3,5 эВ и концентрация $5 \cdot 10$ см⁻³ электронов, сила тока 0,14 А и амплитуда электрического поля 18 В/см) [93, 94]; $T_g = 400$ —1500 К (при давлении 5—40 Торр, частота 35 МГц, удельная мощность, поглощаемая плазмой 4—40 Вт/см³) [95].

В [97] выполнены измерения T_g методами оптической пирометрии и ЭС в СВЧ-разряде, локализованном в объеме радиусом 3 см (при средних давлениях $p = 20\text{—}100$ Торр, подводимой СВЧ-мощности $1\text{—}5$ кВт на частоте $2,45$ ГГц) в протоке водорода (расход газа 1000 ст. см³/мин). В диапазоне давления от 20 до 50 Торр, значения T_g , измеренные методом оптической пирометрии, увеличивались от 1400 до 1800 К. Интерполяция измеренных значений температуры в область высоких давлений до 100 Торр дает величину 2500 К. Значение температуры, определенной по доплеровскому уширению атомарной линии водорода H_{α} , составило 2750 ± 250 К при давлении 100 Торр. Оно удовлетворительно согласуется со значениями $T_g = 2100\text{—}2170$ К, определенной по распределению интенсивности во вращательной структуре полосы $0\text{-}0$ α -системы Фулхера, а также со значением T_g , полученной методом оптической пирометрии.

В [98] выполнены спектральные исследования индуктивного ВЧ-разряда, возбуждаемого на частоте 27 МГц (подводимая ВЧ-мощность 500 Вт) в кварцевой трубке радиусом $2,25$ см (длина разрядной зоны 30 см) в водороде при давлении $0,26\text{—}0,6$ Торр и послесвечения. Определен спектральный состав излучения: наблюдаются атомные линии водорода серии Бальмера и интенсивностей ЭКВ-линий ($Q(1)$, $Q(2)$, $Q(3)$ и $Q(4)$) переходов ($0\text{-}0$, $1\text{-}1$ и $2\text{-}2$) α -системы Фулхера $H_2(d^3\Pi_u^- \rightarrow a^3\Sigma_g^+)$. Установлено, что ФРВУ ($J' = 1\text{—}4$) молекулы водорода в электронно-колебательных состояниях $d^3\Pi_u^-$, $v_d = 0\text{—}2$ описываются больцмановскими распределениями. Вращательные температуры $T_{rot}(d^3\Pi_u^-)$, определенные для исследуемых переходов α -системы Фулхера $H_2(d^3\Pi_u^- \rightarrow a^3\Sigma_g^+)$, слабо различаются и лежат в диапазоне от $350\text{—}370$ К (± 40 К) в области разряда и $250\text{—}290$ К (± 30 К) послесвечения. Измеренные значения T_g в области ВЧ-разряда составляют $700\text{—}740$ К, а в послесвечении $500\text{—}580$ К.

В [99] приведены результаты исследований ФРВУ молекулы водорода в электронно-колебательных состояниях $d^3\Pi_u^-$, $v_d = 0\text{—}4$ в СВЧ-разряде (подводимая СВЧ-мощность 600 Вт), возбуждаемого на частоте $2,45$ ГГц в кварцевой трубке (радиусом $1,3$ см) в протоке водорода (расход газа $30\text{—}400$ мл/мин) при давлении от 1 до 3 Торр. ФРВУ молекулы водорода определялась из абсолютных измерений интенсивностей ЭКВ-линий ($Q(1)$, $Q(2)$, $Q(3)$, $Q(4)$ и $Q(5)$) переходов ($0\text{-}0$, $1\text{-}1$,

$2\text{-}2$, $3\text{-}3$ и $4\text{-}4$) α -системы Фулхера $H_2(d^3\Pi_u^- \rightarrow a^3\Sigma_g^+)$. Установлено, что ФРВУ ($J' = 1\text{—}5$) молекулы водорода в электронно-колебательных состояниях $d^3\Pi_u^-$, $v_d = 0\text{—}4$ отличаются от больцмановского распределения. Значение $T_{rot}(d^3\Pi_u^-)$ уменьшается с увеличением номера колебательного уровня v_d и лежит в диапазоне от 270 до 700 К.

В [100—105] приведены результаты спектральных исследований СВЧ-разряда, возбуждаемого вблизи электрода (при подводимой СВЧ-мощности $2\text{—}150$ Вт на частоте $2,45$ ГГц, концентрации электронов в приэлектродной области 10^{11} см⁻³) в протоке водорода при давлениях $p = 1\text{—}8$ Торр. Значение T_g , определенное методом амплитуд по распределению интенсивности во вращательной структуре полос ($0\text{-}0$, $1\text{-}1$ и $2\text{-}2$) α -системы Фулхера $H_2(d^3\Pi_u^- \rightarrow a^3\Sigma_g^+)$ при увеличении поглощенной СВЧ-мощности от 20 до 80 Вт и давления от 1 до 8 Торр возрастает от 500 до 800 К.

В [106] приведены результаты измерений T_g и исследований ФРКУ молекулы водорода в основном $X^1\Sigma_g^+$ и электронно-возбужденном $d^3\Pi_u^-$ состояниях в ЭЦР-разряде (при подводимой СВЧ-мощности 100 Вт на частоте $2,45$ ГГц, температуре $T_e = 2\text{—}5$ эВ и концентрации $N_e = 9 \cdot 10^{16}$ см⁻³ электронов) в смеси водорода с гелием ($H_2/He = 90/10$ % и $10/90$ %) при низких давлениях ($0,015\text{—}0,15$ Торр). Предложен набор факторов Франка-Кондона для переходов $X^1\Sigma_g^+, v \rightarrow d^3\Pi_u, v_d$, который с использованием модели [65—68, 70, 71], позволяет определить функцию распределения по нижним колебательным уровням молекулы водорода в основном электронном состоянии $X^1\Sigma_g^+$ из измерений интенсивностей полос α -системы Фулхера $H_2(d^3\Pi_u^- \rightarrow a^3\Sigma_g^+)$. Значения T_g , определенные методом амплитуд по распределению интенсивности во вращательной структуре полосы $0\text{-}0$ α -системы Фулхера молекулы водорода изменялись в диапазоне от 375 до 450 К. Измеренные методом относительных интенсивностей полос ($0\text{-}0$, $1\text{-}1$, $2\text{-}2$, $3\text{-}3$, $4\text{-}4$ и $5\text{-}5$) α -системы Фулхера молекулы водорода и рассчитанные с использованием модели [65—68, 70, 71] ФРКУ ($v_d = 0\text{-}5$) молекулы водорода в состоянии $d^3\Pi_u^-$, в предположении больцмановского распределения молекул водорода по колебательным уровням в основном состоянии $X^1\Sigma_g^+$, при низких значениях колебательной

температуры $T_v(X^1\Sigma_g^+) \leq 3000\text{—}4000$ К, отличаются от распределения Больцмана (рис. 8): наблюдается инверсия заселенностей молекулы водорода для колебательных уровней $v_d = 1\text{—}4$ по отношению к заселенности на основном уровне $v_d = 0$. Расчеты ФРКУ ($v_d = 0\text{—}5$) молекулы водорода в состоянии $d^3\Pi_u$, с использованием полученного набора факторов Франка-Кондона для переходов $X^1\Sigma_g^+$, $v \rightarrow d^3\Pi_u$, v_d [106, 107], показывают, что с увеличением $T_v(X^1\Sigma_g^+) = 7000\text{—}9000$ К, инверсия пропадает и ФРКУ описывается больцмановским распределением. В разряде, $T_v(X^1\Sigma_g^+)$, определенные по интенсивностям полос α -системы Фулхера $H_2(d^3\Pi_u^- \rightarrow a^3\Sigma_g^+)$, имеют высокие значения и лежат в диапазоне от 4300 до 6800 К.

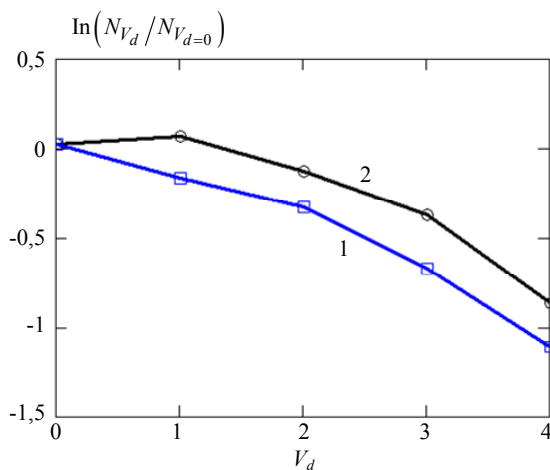


Рис. 8. ФРКУ молекулы водорода в возбужденном состоянии $d^3\Pi_u$ в ЭЦР разряде, измеренные методом эмиссионной спектроскопии (метод амплитуд) [106]: 1 — давление 0,135 торр (10 % H_2 и 90 % He) и температура электронов $T_e = 2,8$ эВ; 2 — давление 0,75 Торр (90 % H_2 и 10 % He) и $T_e = 2,6$ эВ

Высокие значения $T_v(X^1\Sigma_g^+)$ также получены в [108, 109]. Для определения $T_v(X^1\Sigma_g^+)$ применялась модель [65—68, 70, 71] с использованием набора факторов Франка-Кондона для перехода $X^1\Sigma_g^+$, $v \rightarrow d^3\Pi_u$, v_d из [106, 107].

В [108] измерения T_g и $T_v(X^1\Sigma_g^+)$ температуры выполнены методом ЭС в дуговом разряде низкого давления (напряжение между электродами 82 В, сила тока 32 А, концентрация $10^{11}\text{—}10^{12}$ см⁻³ и температура 1—10 эВ электронов) в магнитном поле (200 Гаусс) в протоке водорода (при давлении

3,3·10⁻³ Торр и расходе газа 25 ст. см³/мин). Значения T_g и $T_v(X^1\Sigma_g^+)$ определялись из измерений интенсивностей вращательной и колебательной структуры, соответственно, полос (0-0, 1-1, 2-2 и 3-3) α -системы Фулхера $H_2(d^3\Pi_u^- \rightarrow a^3\Sigma_g^+)$. Определенная таким образом величина T_g составляет 725 ± 40 К. Измеренные $T_v(X^1\Sigma_g^+)$, соизмеримы с теми, что получены в [106], и составляют 6000—6600 К (± 850 К).

В [109] T_g и $T_v(X^1\Sigma_g^+)$ определены из измерений вращательной и колебательной структуры полос α -системы Фулхера $H_2(d^3\Pi_u^- \rightarrow a^3\Sigma_g^+)$ в ВЧ-разряде (частота 13,56 МГц, подводимая ВЧ-мощность 0,5—1 кВт) в магнитном поле (5 мТ) в протоке водорода (при давлении 0,0075 Торр и расходе газа 5,2 ст. см³/мин). Значения T_g изменяются в диапазоне от 700 до 950 К с ростом подводимой ВЧ-мощности от 500 Вт до 1 кВт. Приведенные в [109] $T_v(X^1\Sigma_g^+)$ имеют самые высокие значения. Они, приблизительно, в два раза превышают значения $T_v(X^1\Sigma_g^+)$, полученные [106, 108], и лежат в диапазоне $(10\text{—}12) \cdot 10^3$ К.

В [110] приводятся результаты исследований температуры и концентраций электронов, чередования интенсивностей в электронно-колебательных полос (0-0 и 2-2) α -системы Фулхера $H_2(d^3\Pi_u^- \rightarrow a^3\Sigma_g^+)$ в пристеночной плазме стелларатора в смеси водорода с его изотопами. При определении $T_{rot}(X^1\Sigma_g^+)$ по измеренным абсолютным значениям интенсивностей ЭКВ-линий ($Q(1)$, $Q(2)$ и $Q(3)$) переходов (0-0 и 2-2) α -системы Фулхера $H_2(d^3\Pi_u^- \rightarrow a^3\Sigma_g^+)$, в [110] использовалась модель [65, 66, 71]. Значение $T_{rot}(X^1\Sigma_g^+)$ составляет 590 ± 46 К.

В [111] приведены результаты спектральных исследований водородной плазмы, образованной поверхностной СВЧ-волной (подводимая СВЧ-мощность в непрерывном режиме генератора составляла 200—750 Вт, концентрация электронов $1,5 \cdot 10^{12}$ см⁻³). Плазма создавалась в кварцевой трубке радиусом 0,8 см в протоке водорода (расход газа 5 ст. см³/мин, что соответствовало скорости газа 1 м/с) при давлении 1 Торр. В разряде определены T_g и $T_{rot}(d^3\Pi_u^-)$ по измеренным значениям интенсивностей ЭКВ линий ($Q(1)$, $Q(2)$, $Q(3)$, $Q(4)$ и $Q(5)$) перехода (1-1) α -системы

Фулхера $\text{H}_2(d^3\Pi_u^- \rightarrow a^3\Sigma_g^+)$. Установлено, что ФРВУ $J = 1-5$ удовлетворительно аппроксимируется больцмановским. Вследствие неоднородного распределения параметров разряда значения T_g и $T_{rot}(d^3\Pi_u^-)$ уменьшаются 1170 и 800 К и от 860 до 380 К, соответственно, на длине 15,5 см, отсчитываемой от точки ввода СВЧ-мощности.

Таким образом, ФРКУ молекулы водорода в возбужденном состоянии $d^3\Pi_u^-$ отличается от распределения Больцмана. Для ФРВУ молекулы водорода в состоянии $d^3\Pi_u^-$ отличие особенно выражено для высоких квантовых вращательных чисел. Значения T_g , измеренной методами ЛИФ и ЭС в различных газовых разрядах, лежат в диапазоне от 315 до 2800 К. Значения колебательной температуры основного состояния молекулы водорода $T_v(X^1\Sigma_g^+) = 6000-12000$ К, полученные косвенными методами — методами ЭС являются завышенными по сравнению с теми, что измерены прямыми методами — методами лазерной спектроскопии в различных газовых разрядах. Исключением являются работы [44, 88], в которых приведенные значения $T_v(X^1\Sigma_g^+)$ согласуются с результатами измерений методами лазерной спектроскопии.

Заключение

В данной работе представлен обзор спектральной диагностики возбужденных частиц в водородной низкотемпературной плазме: определение поступательной температуры; исследования функций распределения по колебательным и вращательным уровням молекулы водорода в основном и возбужденных состояниях методами лазерной, эмиссионной и абсорбционной спектроскопии в газовых разрядах в водороде. На основе обзора исследований ФРКУ и ФРВУ молекулы водорода в основном и возбужденных электронных состояниях создана база данных по поступательным температурам, функциям распределения молекул водорода по вращательным и колебательным уровням в основном и возбужденных состояниях. В таблице 1, приведены условия и результаты измерений спектральными методами значения поступательной T_g и колебательной $T_v(X^1\Sigma_g^+)$ температуры из [33, 36-39, 43, 44, 48, 88, 97, 103, 104], которые включены в базу данных. Выбор этих экспериментальных результатов основан на том, что они являются надежными. В этих работах полно представлены условия эксперимента. При

определении T_g , восстановлении ФРКУ и ФРВУ молекулы водорода в возбужденных и основном электронном состояниях по спектрам излучения водородной НТП существуют ряд проблем, связанных с отсутствием надежных спектральных характеристик электрических дипольных переходов молекулы водорода, отсутствием теоретического и экспериментального обоснования механизма формирования состояния $d^3\Pi_u$ в водородной НТП (процессы 4 и 5). Таким образом, несмотря на большое количество экспериментальных работ, исследования компонентного состава и функций распределения частиц (атомов и молекул водорода) в газовых разрядах в водороде далеки от завершения.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 15-08-00070)

ЛИТЕРАТУРА

1. Druet S. A., Taran J. P. E. // Progress in quantum electronics 1981. V. 7. P. 1.
2. Eckbreth A. C., Schreiber P., Chemical Applications of Nonlinearly Raman Spectroscopy. Ed. Harvey A. B. — Academic Press. NY. 1981.
3. Ахманов С. А., Коротеев Н. И. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеянного света. — М.: Наука, 1981.
4. Келих С. Молекулярная нелинейная оптика. Пер. с польск. Под ред. И. Л. Фабелинского. — М.: Наука, 1981.
5. Ниблер Дж., Найтен Г. Спектроскопия комбинационного рассеяния света в газах. Под ред. А. Вебера. — М.: Мир, 1982.
6. Демтредер В. Лазерная спектроскопия: Основные принципы и техника эксперимента, Пер. с англ. Под ред. И. И. Собельмана. — М.: Наука, 1985.
7. Антонов В. С., Беков Г. И., Большов М. А., и др. Лазерная аналитическая спектроскопия. — М.: Наука, 1986.
8. Tolles W. Y., Nibler J. W., McDonald J. R., et al. // Appl. Spectroscopy. 1997. V. 31. P. 331.
9. Очкин В. Н. Спектроскопия низкотемпературной плазмы. — М.: ФизматЛит, 2006.
10. Оптическая пирометрия плазмы. Сборник статей. Под ред. Соболева Н. Н. — М.: Издательство иностранной литературы, 1960.
11. Пеннер С. С. Количественная молекулярная спектроскопия и излучательная способность газов. — М.: Издательство иностранной литературы, 1963.
12. Диагностика плазмы. Под ред. Хаддлстоуна Р., Леонарда С. — М.: Мир, 1967.
13. Пластинин Ю. А. В сб.: Свойства газов при высоких температурах. — М.: Наука. 1967.
14. Методы исследования плазмы. Под ред. В. Лохте-Хольтгревена. — М.: Мир, 1971.
15. Лавров Б. П. Электронно-вращательные спектры двухатомных молекул и диагностика неравновесной плазмы / Химия плазмы. Сб. статей. Под ред. Б. М. Смирнова. Вып. 11. — М.: Атомиздат, 1984.
16. Электронно-возбужденные молекулы в неравновесной плазме, Труды Ордена Ленина Физического Института им. П. Н. Лебедева. Т. 157. Под ред. акад. Н. Г. Басов. — М.: Наука, 1985.

17. Лелевкин В. М., Оторбаев Д. К. Экспериментальные методы и теоретические модели в физике неравновесной плазмы. Отв. ред. Ж. Ж. Оторбаев: АН Кирг. ССР — Фрунзе: ИЛИМ, 1988.
18. Fauchais P., Coudert J. F., Vardelle M. Diagnostics in Thermal Plasma Processing in Book: Plasma Diagnostics. Discharge Parameters and Chemistry Edited by N. Hershkowitz, Academic Press., Inc. 1989.
19. Lelevkin V. M., Otorbaev D. K., Schram D. C. Physics of Non-Equilibrium Plasmas, Elsevier, Amsterdam, 1992.
20. Овсянников А. А., Энгельшт В. С., Лебедев Ю. А. и др. Диагностика низкотемпературной плазмы, (Низкотемпературная плазма, Т. 9), Отвеств. Редакторы: академик М. Ф. Жуков, доктор физико-математических наук А. А. Овсянников. — Новосибирск: ВО «Наука», Сибирская издательская фирма, 1994.
21. Зарин А. С., Кузовников А. А., Шибков В. М. Свободно локализованный СВЧ-разряд в воздухе. — М.: Нефть и Газ, 1996.
22. Суржиков С. Т. Оптические свойства газов и плазмы. — М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2004.
23. Суржиков С. Т. Тепловое излучение газов и плазмы. — М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2004.
24. Энциклопедия Низкотемпературной Плазмы, Серия Б, Справочные приложения, Базы и Банки Данных, Т. V – 1, Диагностика низкотемпературной плазмы, Часть II, Под ред. Колесникова. — М.: Янус – К, 2005.
25. Hay S. O., Roman W. C., Colket III M. B. // J. Mater. Res. 1990. V. 5. P. 945.
26. Kornas V., Shulz-von der Gathen V., Bornemann T., et al. // Plasma Chemistry and Plasma Processing 1991. V. 11. P. 171.
27. Kuei-Hsien Chen, Mei-Chen Chuang, Penney C. M., et al. // J. Appl. Phys. 1992. V. 71. P. 1485.
28. Kaminski C. F., Ewart P. // Appl. Phys. 1997. B V. 64. P. 103.
29. Ganz M., Dorval N., Lefebvre M., et al. // Journal of the Electrochemical Society. 1996. V. 143. P. 1654.
30. Beutler H. // Zeitschrift für Physik. 1933. V. 86. P. 710.
31. Takezawa S., Innes F. R., Tanaka Y. // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. P. 2000.
32. Nibler J. W., McDonald J. R., Harvey A. B. // Optics Communications. 1976. V. 18. P. 371.
33. Shirley J. A., Hall R. J. // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. P. 2419.
34. Урбас А. Д. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. — М.: ИХХС АН СССР, 1978.
35. Словецкий Д. И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. — М.: Наука, 1980.
36. Amorin J., Loureiro J., Baravian G., et al. // J. Appl. Phys. 1997. V. 82. P. 2795.
37. Pealat M., Taran J. P., Bacal M. / XVIth International Conference on Phenomena in Ionized Gases (29th August — 2nd September, 1983, Düsseldorf, Germany). V. 2. Contributed papers. P. 297.
38. Pealat M., Taran J.-P. E., Bacal M., et al. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 4943.
39. Lefebvre M., Pealat M., Taran J. P. // Pure and Appl. Chem. 1992. V. 64. P. 685.
40. Stutzin G. C., Young A. T., Schlachter A. S., et al. // Chem. Phys. Lett. 1989. V. 155. P. 475.
41. Stutzin G. C., Young A. T., Döbele H. F., et al. // Rev. Sci. Instrum. 1990. V. 61. P. 619.
42. Wagner D., Dikmen B., Döbele H. F. // Plasma Sources Sci. Technol. 1998. V. 7. P. 462.
43. Mosbach T., Katsch H.-M., Döbele H. F. // Physical Review Letters. 2000. V. 85. P. 3420.
44. Mosbach T. // Plasma Sources Sci. Technol. 2005. V. 14. P. 610.
45. Heidner III R. F., Kasper J. V. V. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. P. 4163.
46. Heidner III R. F., Kasper J. V. V. // Chem. Phys. Lett. 1972. V. 15. P. 179.
47. Dyke J., Jonathan N., Morris A., Sears T. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1976. V. 72. P. 597.
48. Carl D. S., Farhat S., Gicquel A., et al. // Journal of Thermophysics and Heat Transfer. 1996. V. 10. P. 426.
49. Очкин В. Н., Савинов С. Ю., Соболев Н. Н. и др. // ЖТФ. 1988. Т. 58. С. 1283.
50. Umemoto H., Ansari S. G., Matsumura H. // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. P. 043510.
51. Umemoto H. // Chem. Vap. Deposition. 2010. V. 16. P. 275.
52. Shkhatov V. A., De Pascale O., Capitelli M. // Eur. Phys. J. D: The Atoms, Molecules, Clusters and Optical Physics. 2004. V. 29. P. 230.
53. Hassouni K., Lombardi G., Gicquel A., et al. // Physics of plasmas 2005. V. 12. P. 073301.
54. Шахатов В. А., Гордеев О. А. // Оптика и спектроскопия. 2007. Т. 103. С. 483.
55. Luthé J. C., Beiting E. J., Yueh F. Y. // Computer Physics Communications. 1986. V. 42. P. 73.
56. Lindh A. E. // Zeitschrift für Physik. 1931. V. 67. P. 67.
57. Oldenberg O. // Phys. Rev. 1934. V. 46. P. 210.
58. Ginsburg N., Dieke G. H. // Phys. Rev. 1941. V. 59. P. 632.
59. Физико-химические процессы в газовой динамике. Компьютеризованный справочник в 3-х томах. Том 1: Динамика физико-химических процессов в газе и плазме / Под ред. Г. Г. Черного и С. А. Лосева. — М.: Изд. Моск. ун-та, 1995.
60. Capitelli M., Ferreira C. M., Gordiets B. F., et al. Plasma Kinetics in Atmospheric Gases Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics, Berlin: Springer, 2000.
61. Физико-химические процессы в газовой динамике. Справочник. Том 2: Физико-химическая кинетика и термодинамика / Под ред. Г. Г. Черного и С. А. Лосева. — М.: Научно-издательский центр механики. 2002.
62. Оторбаев Д. К., Очкин В. Н., Савинов С. Ю. и др. Препринт ФИАН № 161. 1978.
63. Лавров Б. П., Оторбаев Д. К. // Оптика и спектроскопия. 1978. Т. 42. С. 617.
64. Лавров Б. П., Оторбаев Д. К. // Оптика и спектроскопия. 1978. Т. 45. С. 1074.
65. Лавров Б. П. // Оптика и спектроскопия. 1980. Т. 48. С. 680.
66. Лавров Б. П., Островский В. Н., Устимов В. И. // ЖТФ. 1980. Т. 50. С. 2072.
67. Брюховецкий А. П., Котликов Е. Н., Оторбаев Д. К. и др. // ЖЭТФ. 1980. Т. 79. С. 1678.
68. Оторбаев Д. К., Очкин В. Н., Савинов С. Ю. и др. // Письма в ЖЭТФ. Т. 28. 1978. С. 424.
69. Асанов Б. У., Очкин В. Н., Савинов С. Ю. и др. // Краткие сообщения по физике. 1986. № 9. С. 26.
70. Рубин П. Л. // ЖЭТФ. 1973. Т. 65. С. 1375.
71. Драчев А. И., Лавров Б. П. // ТВТ. 1988. Т. 26. С. 147.
72. Muntz E. P. // Phys. Fluids. 1962. V. 5. P. 325.
73. Сахаров А. Д. // Изв. АН СССР. Сер. физ. Т. 12. 1948. С. 372.
74. Сухинин Г. И., Шарафутдинов Р. Г. // ЖТФ. 1982. Т. 53. С. 13.
75. Беликов А. Е., Карелов Н. В., Ребров А. К. и др. Диагностика потоков разреженного газа. Сб. научных трудов. — Новосибирск: ИТ АН СССР, 1979.
76. Беликов А. Е., Седельников А. И., Сухинин Г. И. и др. // ПМТФ. 1988. С. 3.
77. Асташкевич С. А., Калачев М. В., Лавров Б. П. и др. // Оптика и спектроскопия. 1999. Т. 87. С. 219.

78. Barbeau C., Baravian G., Jolly J. / 10th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC10, Bochum, Germany, August 4-9, 1991), V. 1, Ed. by Ehlemann U, Lergon H. G., Wiesemann K. International Union of Pure and Applied Chemistry, P. 2.1—39 1—6.
79. Lavrov B. P., Tyuchev M. V. // Acta Physica Hungaria. 1984. V. 55. P. 411.
80. Асташкевич С. А., Кокина Н. В., Лавров Б. П. // Оптика и спектроскопия. 1996. Т. 80. С. 389.
81. Асташкевич С. А., Лавров Б. П. // Оптика и спектроскопия. 1998. Т. 85. С. 379.
82. Асташкевич С. А., Лавров Б. П. // Оптика и спектроскопия. 1998. Т. 85. С. 554.
83. Асташкевич С. А., Калачев М. В., Лавров Б. П. // Оптика и спектроскопия. 1999. Т. 87. С. 229.
84. Асташкевич С. А., Калачев М. В., Лавров Б. П. // Оптика и спектроскопия. 2000. Т. 88. С. 920.
85. Асташкевич С. А. Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. — Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный университет, 2004.
86. Словецкий Д. И., Урбас А. Д. // Измерительная техника. 1978. № 1. С. 84.
87. Лавров Б. П., Просихин В. П. // Оптика и спектроскопия. 1985. Т. 58. С. 524.
88. Shikama T., Kado S., Kuwahara Y., et al. // Plasma and Fusion Research. 2007. V. 2. P. S1045.
89. John D. H., King J. E. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1990. V. 44. P. 433.
90. Бровикова И. Н., Галиаскаров Э. Г., Рыбкин В. В. и др. // Теплофизика Высоких Температур. 1998. Т. 36. С. 706.
91. Belostotsky S. G., Lopaev D. V., Rakhimova T. V. // J. of Physics: Conference Series. 2006. V. 44. P. 162.
92. Бердичевский М. Г., Марусин В. В. // Известия СОАН СССР. 1982. № 3. С. 28.
93. Голубев Ю. В., Гольдфарб В. М. В кн.: Исследование источников низкотемпературной плазмы. — Л.: ЛПИ, 1971.
94. Голубев Ю. В. Автореферат кандидатской диссертации. — Л.: ЛПИ, 1972.
95. Capezzuto P., Cramarossa F., d'Agostino R., et al. // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. P. 1487.
96. Митин П. В. В кн.: Теория электрической дуги в условиях вынужденного теплообмена. — Новосибирск: Наука, 1977.
97. Gritsinin S. I., Kosygi I. A., Malykh N. I., et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1998. V. 31. P. 2942.
98. Iordanova S. // Journal of Physics: Conference Series. 2008. V. 113. P. 012005.
99. Akatsuka H., Shimizu Y., Nezu A, et al. / In Proceedings of 8th International Conference on Reactive Plasma / 31th Symposium Plasma Processing (ICRP-8/SPP-31, February 4—7, 2014, Fukuoka, Japan), Edited by Masaharu Shiratani M., Kaneko T. — Tokyo: Japan Society of Applied Physics, 2014. P. 5P-AM-S02-P01.
100. Лебедев Ю. А., Мокеев М. В., Татаринов А. В. и др. // Физика плазмы. 2004. Т. 30. С. 96.
101. Лебедев Ю. А., Мокеев М. В. // Физика плазмы. 2003. Т. 29. С. 251.
102. Лебедев Ю. А., Мокеев М. В. // ТБТ. 2003. № 6. С. 821.
103. Лебедев Ю. А., Мокеев М. В. // Физика плазмы. 2003. Т. 29. С. 1059.
104. Лебедев Ю. А., Мокеев М. В., Татаринов А. В. // Физика плазмы. 2000. Т. 26. С. 293.
105. Лебедев Ю. А., Мокеев М. В. // Физика плазмы. 2001. Т. 27. С. 443.
106. Fantz U., Heger B. // Plasma Phys. Control. Fusion. 1998. V. 40. P. 2023.
107. Fantz U., Wunderlich D. Franck-Condon Factors, Transition Probabilities and Radiative Lifetimes for Hydrogen Molecules and their Isotopomers. INDC (NDS)-457 report, 2004. (<http://www-amdis.iaea.org>)
108. Xiao B., Kado S., Kajita S., et al. // Plasma Phys. Control. Fusion. 2004. V. 46. P. 653.
109. Tsankov T. V., Toko K., Czarnetzki U. // Physics of Plasmas. 2012. V. 19. P. 123503.
doi: 10.1063/1.4769853
110. Fujii K., Shikama T., Goto M., et al. // Phys. Plasmas. 2013. V. 20. P. 012514.
111. Tomasini L., Rousseau A., Gousset G. et al. Leprince P. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1996. V. 29. P. 1006.

Diagnosics of the excited particles in hydrogen plasma

Part II. The energy distribution of hydrogen molecules on internal and external degrees of freedom

V. A. Shakhatov and Yu. A. Lebedev

A. V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of Russian Academy of Science
29 Leninskii prospect, Moscow, 119991, Russia
E-mail: shakhatov@ips.ac.ru

Received December 12, 2014

This paper presents the second part of the review of spectral diagnostics of excited particles in low-temperature hydrogen plasma (the first part was published in the journal “Uspekhi Prikladnoi Fiziki”, 2014, V. 2, No. 6). Paper describes the results of determination of the translational temperature and the distribution functions of vibrational and rotational levels of the hydrogen molecule in the ground and excited states by means of laser spectroscopy, emission and absorption spectroscopy in discharges in hydrogen. The database is created which includes the measured values of the translational temperatures, the distribution functions of hydrogen molecules in the rotational and vibrational levels in the ground and excited states.

PACS: 52.70.Kz; 52.25.Os; 52.55.Dy; 52.70.-m

Keywords: spectroscopy, rotational and vibrational energy levels of the hydrogen molecule, temperature, plasma, database.

REFERENCES

1. S. A. Druet and J. P. E. Taran, *Progress in Quantum Electronics* **7**, 1 (1981).
2. A. C. Eckrbreth and P. Schreiber, *Chemical Applications of Nonlinearly Raman Spectroscopy*. Ed. Harvey A. B. (Academic Press, NY, 1981).
3. S. A. Akhmanov and N. I. Koroteev, *Methods of Nonlinear Optics in Spectroscopy of Scattered Light*. (Nauka, Moscow, 1981) [in Russian].
4. S. Kelikh, *Molecular Nonlinear Optics*. Ed. I. L. Fabelinskii (Nauka, Moscow, 1981) [in Russian].
5. J. Nibler and G. Naiten, *Spectroscopy of Combinatorial Scattered Light in Gases* (Mir, Moscow, 1982) [in Russian].
6. V. Demtredre, *Laser Spectroscopy*. Ed. I. I. Sobelman (Nauka, Moscow, 1985) [in Russian].
7. V. S. Antonov, G. I. Bekov, M. A. Bol'shov, et al., *Laser Analytical Spectroscopy* (Nauka, Moscow, 1986) [in Russian].
8. W. Y. Tolles, J. W. Nibler, J. R. McDonald, et al., *Appl. Spectroscopy* **31**, 331 (1997).
9. V. I. Ochkin, *Spectroscopy of Low-Temperature Plasma* (Fizmatlit, Moscow, 2006) [in Russian].
10. *Optical Pyrometry of Plasma. Collected Articles*. Ed. I. I. Sobelman. (Izdat. Inostr. Liter., 1960) [in Russian].
11. S. S. Penner, *Quantitative Molecular Spectroscopy* (Izdat. Inostr. Liter., Moscow, 1963) [in Russian].
12. *Plasma Diagnostics* (Mir, Moscow, 1967) [in Russian].
13. Yu. A. Plastinin, in *Book: Features of Gases at High-Temperatures* (Nauka, Moscow, 1967) [in Russian].
14. *Methods of Plasma Study* (Mir, Moscow, 1971) [in Russian].
15. B. P. Lavrov, *Electron-Rotational Spectrum of Diatomic Molecules*, in *Coll. Articl.: Chemistry of Plasma* (Atomizdat, Moscow, 1984). Issue 11. [in Russian].
16. *Electron-Excited Molecules in Nonequilibrium Plasma*, *Lebedev Institute Transactions* **157**, (1985) [in Russian].
17. V. M. Lelevkin and D. K. Otorbaev, *Experimental Methods and Theoretical Models in Plasma Physics* (ILIM. Frunze, 1988) [in Russian].
18. P. Fauchais, J. F. Coudert, and M. Vardelle, *Diagnostics in Thermal Plasma Processing in Book: Plasma Diagnostics. Discharge Parameters and Chemistry* Edited by N. Hershkowitz, (Academic Press., Inc. 1989).
19. V. M. Lelevkin, D. K. Otorbaev, and D. C. Schram, *Physics of Non-Equilibrium Plasmas*, (Elsevier, Amsterdam, 1992).
20. A. A. Ovsyannikov, V. S. Engelsht, Yu. A. Lebedev, et al., *Diagnostics of Low-Temperature Plasma* (Nauka, Novosibirsk, 1994) [in Russian].
21. A. S. Zorin, A. A. Kuzovnikov, and V. M. Shibkov, *Freely Localized Microwave Discharge in Air* (Nef't' Gas, Moscow, 1996) [in Russian].
22. S. T. Surzhikov, *Optical Features of Gases and Plasmas* (Bauman MGTU, Moscow, 2004) [in Russian].
23. S. T. Surzhikov, *Thermal Radiation of Gases and Plasmas* (Bauman MGTU, Moscow, 2004) [in Russian].
24. *Encyclopedia of Low-Temperature Plasma. Vol. V*. (Yanus, Moscow, 2005).
25. S. O. Hay, W. C. Roman, and M. B. Colket III, *J. Mater. Res.* **5**, 945 (1990).
26. V. Kornas, V. Shulz-von der Gathen, T. Bornemann, et al., *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **11**, 171 (1991).
27. Chen Kuei-Hsien, Chuang Mei-Chen, C. M. Penney, et al., *J. Appl. Phys.* **71**, 1485 (1992).
28. C. F. Kaminski and P. Ewart, *Appl. Phys.* **64**, 103 (1997).
29. M., Ganz N. Dorval, M. Lefebvre, et al., *Journal of the Electrochemical Society* **143**, 1654 (1996).
30. H. Beutler, *Zeitschrift für Physik.* **86**, 710 (1933).
31. S. Takezawa, F. R. Innes, and Y. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **45**, 2000 (1966).
32. J. W. Nibler, J. R. McDonald, and A. B. Harvey, *Optics Communications* **18**, 371 (1976).
33. J. A. Shirley and R. J. Hall, *J. Chem. Phys.* **67**, 2419 (1977).
34. A. D. Urbas, *Candidate's Dissertation* (INKhS, Moscow, 1978).
35. D. I. Slovetsii, *Mechanism of Chemical Reactions in Plasma* (Nauka, Moscow, 1980) [in Russian].
36. J. Amorin, J. Loureiro, G. Baravian, et al., *J. Appl. Phys.* **82**, 2795 (1997).
37. M. Pealat, J. P. Taran, and M. Bacal, in *Proc. XVIth International Conference on Phenomena in Ionized Gases V. 2. Contributed papers*. (29th August — 2nd September, 1983, Düsseldorf, Germany). P. 297.
38. M. Pealat, J.-P. E. Taran, M. Bacal, et al., *J. Chem. Phys.* **82**, 4943 (1985).
39. M. Lefebvre, M. Pealat, J. P. Taran, *Pure and Appl. Chem.* **64**, 685 (1992).
40. G. C. Stutzin, A. T. Young, A. S. Schlachter, et al., *Chem. Phys. Lett.* **155**, 475 (1989).
41. G. C. Stutzin, A. T. Young, H. F. Döbele, et al., *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 619 (1990).
42. D. Wagner, B. Dikmen, and H. F. Döbele, *Plasma Sources Sci. Technol.* **7**, 462 (1998).
43. T. Mosbach, H.-M. Katsch, and H. F. Döbele, *Physical Review Letters.* **85**, 3420 (2000).
44. T. Mosbach, *Plasma Sources Sci. Technol.* **14**, 610 (2005).
45. R. F. Heidner III and J. V. V. Kasper, *J. Chem. Phys.* **51**, 4163 (1969).
46. R. F. Heidner III and J. V. V. Kasper, *Chem. Phys. Lett.* **15**, 179 (1972).
47. J. Dyke, A. Jonathan Morris, and T. Sears, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **72**, 597 (1976).
48. D. S. Carl, S. Farhat, A. Gicquel, et al., *Journal of Thermophysics and Heat Transfer.* **10**, 426 (1996).
49. V. N. Ochkin, S. Yu. Savinov, N. N. Sobolev, et al., *Tech. Phys.* **58**, 1283 (1988).
50. H. Umemoto, S. G. Ansari, and H. Matsumura, *J. Appl. Physics* **99**, 043510 (2006).
51. H. Umemoto, *Chem. Vap. Deposition.* **16**, 275 (2010).
52. V. A. Shakhatov, O. De Pascale, and M. Capitelli, *Eur. Phys. J. D: The Atoms, Molecules, Clusters and Optical Physics* **29**, 230 (2004).
53. K. Hassouni, G. Lombardi, A. Gicquel, et al., *Physics of Plasmas* **12**, 073301 (2005).
54. V. A. Shakhatov and O. A. Gordeev, *Opt. Spectrosc.*, **103**, 483 (2007).
55. J. C. Luthe, E. J. Beiting, and F. Y. Yueh, *Computer Physics Communications* **42**, 73 (1986).
56. A. E. Lindh, *Zeitschrift für Physik.* **67**, 67 (1931).
57. O. Oldenberg, *Phys. Rev.* **46**, 210 (1934).
58. N. Ginsburg and G. H. Dieke, *Phys. Rev.* **59**, 632 (1941).
59. *Physical and Chemical Processes in Gas Dynamics. Vol. I*. Ed. G. G. Cherny and S. A. Losev (Lomonosov MGU, Moscow, 1995).

60. M. Capitelli, C. M. Ferreira, B. F. Gordiets, et al., *Plasma Kinetics in Atmospheric Gases* (Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics, Berlin: Springer, 2000).
61. *Physical and Chemical Processes in Gas Dynamics. Vol. 2*. Ed. G. G. Cherny and S. A. Losev (Lomonosov MGU, Moscow, 2002).
62. D. K. Otorbaev, V. N. Ochkin, S. Yu. Savinov, et al., Lebedev Institute Preprint, No. 161 (1978)/
63. B. P. Lavrov and D. K. Otorbaev, *Opt. Spectrosc.*, **42**, 617 (1978).
64. B. P. Lavrov and D. K. Otorbaev, *Opt. Spectrosc.*, **45**, 1074 (1978).
65. B. P. Lavrov, *Opt. Spectrosc.*, **48**, 680 (1980).
66. B. P. Lavrov, V. N. Ostrovsky, and V. I. Ustinov, *Tech. Phys.* **50**, 2072 (1980).
67. A. P. Bryukhovetsky, E. I. Kotlikov, D. K. Otorbaev, et al., *J. Exp. Theor. Phys.* **79**, 1678 (1980).
68. D. K. Otorbaev, V. N. Ochkin, S. Yu. Savinov, et al., *JETP Lett.* **28**, 424 (1978).
69. B. U. Asanov, V. N. Ochkin, S. Yu. Savinov, et al. *Bull. Lebedev Phys. Inst.*, No. 9, 26 (1986).
70. P. L. Rubin, *J. Exp. Theor. Phys.* **65**, 1375 (1973).
71. A. I. Drachev and B. P. Lavrov, *High Temp.* **26**, 147 (1988).
72. E. P. Muntz, *Phys. Fluids* **5**, 325 (1962).
73. A. D. Sakharov, *Izv. Akad. Nauk. Ser. Fizika.* **12**, 372 (1948).
74. G. I. Sukhinin and R. G. Sharafutdinov, *Tech. Phys.* **53**, 13 (1982).
75. A. E. Belikov, N. V. Karelov, A. K. Rebrov, et al., *Diagnosics of Gas Flows*. In *Collected Transactions* (Novosibirsk, IT AN SSSR, 1979) [in Russian].
76. A. E. Belikov, A. I. Sedelnikov, G. I. Sukhinin, et al., *J. Appl. Mech. Tech. Phys.* **3**, (1988)
77. S. A. Astashkevich, M. V. Kalachev, B. P. Lavrov, et al., *Opt. Spectrosc.* **87**, 219 (1999).
78. C. Barbeau, G. Baravian, and J. Jolly, in *Proc. 10th International Symposium on Plasma Chemistry* (ISPC10, Bochum, Germany, August 4-9, 1991), V. 1, Ed. by Ehlemann U, Lergon H. G., Wiesemann K. International Union of Pyre and Applied Chemistry, P. 2.1—39 1—6.
79. B. P. Lavrov and M. V. Tyuchev, *Acta Physica Hungaria* **55**, 411 (1984).
80. S. A. Astashkevich, N. V. Kokina, and B. P. Lavrov, *Opt. Spectrosc.* **80**, 389 (1996).
81. S. A. Astashkevich and B. P. Lavrov, *Opt. Spectrosc.* **85**, 379 (1998).
82. S. A. Astashkevich and B. P. Lavrov, *Opt. Spectrosc.* **85**, 554 (1998).
83. S. A. Astashkevich, M. V. Kalachev, and B. P. Lavrov, *Opt. Spectrosc.* **87**, 229 (1999).
84. S. A. Astashkevich, M. V. Kalachev, and B. P. Lavrov, *Opt. Spectrosc.* **88**, 920 (2000).
85. S. A. Astashkevich, Doctor Dissertation on Physics (SPbGU, SPb, 2004).
86. D. I. Slovetsky and A. D. Urbas, *Izmerit. Tekhnika*, No. 1, 84. (1978)
87. B. P. Lavrov and V. P. Proshikhin, *Opt. Spectrosc.* **58**, 524 (1985).
88. T. Shikama, S. Kado, Y. Kuwahara, et al., *Plasma and Fusion Research.* **2**, S1045 (2007).
89. D. H. John and J. E. King, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **44**, 433 (1990).
90. I. N. Brovikova, E. G. Galiaskarov, V. V. Rybkin, et al., *High Temp.* **36**, 706 (1998).
91. S. G. Belostotsky, D. V. Lopaev, and T. V. Rakhimova, *J. of Physics: Conference Series.* **44**, 162 (2006).
92. M. G. Berdichevsky and V. V. Marusin, *Izv. Sibir. Otd. Akad. Nauk SSSR*, No. 3, 28 (1982).
93. Yu. V. Golubev and V. M. Goldfarb, in *Book: Investigation of Low-Temperature Plasma Sources* (Leningrad, LPI, 1971) [in Russian].
94. Yu. V. Golubev, *Candidat's Dissertation* (Leningrad, LPI, 1972).
95. P. Capezzuto, F. Cramarossa, R. d'Agostino, et al., *J. Phys. Chem.* **79**, 1487 (1975).
96. R. V. Mitin, in *Book: Theory of Electric Arc* (Nauka, Novosibirsk, 1977) [in Russian].
97. S. I. Gritsinin, I. A. Kossyi, N. I. Malykh, et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31**, 2942 (1998).
98. S. Iordanova, *Journal of Physics: Conference Series* **113**, 012005 (2008).
99. H. Akatsuka, Y. Shimizu, A. Nezu, et al., in *Proceedings of 8th International Conference on Reactive Plasma / 31th Symposium Plasma Processing* (ICRP-8/SPP-31, February 4—7, 2014, Fukuoka, Japan), Edited by Masaharu Shiratani M., Kaneko T. — Tokyo: Japan Society of Applied Physics, 2014. P. 5P-AM-S02-P01.
100. Yu. A. Lebedev, M. V. Mokeev, A. V. Tatarinov, et al., *Plasma Physics Reports* **30**, 96 (2004).
101. Yu. A. Lebedev and M. V. Mokeev, *Plasma Physics Reports* **29**, 251 (2003).
102. Yu. A. Lebedev and M. V. Mokeev, *High Temp.*, No. 6, 821 (2003).
103. Yu. A. Lebedev and M. V. Mokeev, *Plasma Physics Reports* **29**, 1059 (2003)
104. Yu. A. Lebedev, M. V. Mokeev, and A. V. Tatarinov, *Plasma Physics Reports* **26**, 293 (2000).
105. Yu. A. Lebedev and M. V. Mokeev, *Plasma Physics Reports* **27**, 443 (2001).
106. U. Fantz and B. Heger, *Plasma Phys. Control. Fusion.* **40**, 2023 (1998).
107. U. Fantz and D. Wunderlich, *Franck-Condon Factors, Transition Probabilities and Radiative Lifetimes for Hydrogen Molecules and their Isotopomers*. (INDC (NDS)-457 report, 2004).
108. B. Xiao, S. Kado, S. Kajita, et al., *Plasma Phys. Control. Fusion.* **46**, 653 (2004).
109. T. V. Tsankov, K. Toko, and U. Czarnetzki, *Physics of Plasmas* **19**, 123503. (2012)
110. K. Fujii, T. Shikama, M. Goto, et al., *Phys. Plasmas* **20**, 012514 (2013).
111. L. Tomasini, A. Rousseau, G. Gousset, et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **29**, 1006 (1996).