

**Кинетика заселения триплетных состояний молекулы водорода
в ЭЦР-разряде**

В. А. Шахатов, Ю. А. Лебедев, А. Lacoste, S. Bechu

Уровневая полуэмпирическая столкновительно-излучательная модель водородной низкотемпературной плазмы электронно-циклотронного резонанса использована для анализа применимости спектральных методов диагностики по излучению триплетных состояний молекулярного водорода ($N^3\Lambda_\sigma = a^3\Sigma_g^+, c^3\Pi_u, d^3\Pi_u, e^3\Sigma_u^+, f^3\Sigma_u^+, g^3\Sigma_g^+, h^3\Sigma_g^+, i^3\Pi_g, k^3\Pi_u$ и $r^3\Pi_g$). Показано, что вторичные процессы дают наибольший вклад в кинетику рождения и гибели триплетных состояний $a^3\Sigma_g^+, c^3\Pi_u, d^3\Pi_u, e^3\Sigma_u^+, g^3\Sigma_g^+, h^3\Sigma_g^+, i^3\Pi_g$ и $r^3\Pi_g$. Наименьший вклад вторичные процессы дают в возбуждение и дезактивацию триплетных состояний $f^3\Sigma_u^+$ и $k^3\Pi_u$. Для обработки интенсивностей дипольных разрешенных переходов $f^3\Sigma_u^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+, g^3\Sigma_g^+$ и $k^3\Pi_u \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ может применяться упрощенная корональная модель.

Ключевые слова: ЭЦР-разряд, низкотемпературная плазма, разряд в водороде, триплетные состояния водорода, кинетика столкновительно-излучательных процессов, эмиссионная спектроскопия.

Введение

Интерес к водородсодержащей низкотемпературной плазме (НТП) ЭЦР-разряда связан с ее использованием для решения различных прикладных задач. В последнее время растет интерес к разряду в водороде в связи с проблемой создания газоразрядных источников высоко-энергетичных и интенсивных (нейтральных и заряженных) атомарных пучков [1–10]. Такие разряды могут использоваться в качестве источников отрица-

тельных ионов атомарного водорода H^- [11–14], наряду с ВЧ [10, 15–19] и геликонными [17] разрядами, и они являются альтернативой газовому разряду с термоэмиссионным катодом в магнитном поле [20]. Такие разряды обладают высоким эксплуатационным ресурсом и позволяют избежать загрязнения плазмы продуктами эрозии катода [20].

Многочисленные экспериментальные и теоретические исследования [21–45] показывают, что в газовых разрядах [11–20], доминирующую роль в образовании H^- играют процессы с участием колебательно-возбужденных молекул водорода в основном электронном состоянии $H_2(X^1\Sigma_g^+, v)$. Важным этапом в создании и оптимизации параметров газоразрядных источников H^- является развитие невозмущающих методов диагностики концентраций $H_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ (или колебательной температуры T_V первого уровня) в водородной плазме.

В диагностике концентраций $H_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ в водородной плазме применяются прямые и косвенные методы [33, 46–60].

Шахатов Вячеслав Анатольевич, ведущий научный сотрудник, д.ф.-м.н.

Лебедев Юрий Анатольевич, заведующий лабораторией, д.ф.-м.н.

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН). Россия, 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский пр., 29.

E-mail: lebedev@ips.ac.ru; shakhatov@ips.ac.ru

Lacoste Ana, Professor. Head of the Center.

Bechu Stephane, researcher.

LPSC, Universite Grenoble-Alpes.

CNRS IN2P3. F-38026 Grenoble, France.

E-mail: ana.lacoste@ujf-grenoble.fr;

stephane.bechu@ujf-grenoble.fr

Статья поступила в редакцию 31 мая 2017 г.

К прямым методам измерения концентраций $H_2(X^1\Sigma_g^+, \nu)$ относятся спектроскопия комбинационного рассеяния [46, 47] и когерентного антистоксова рассеяния света [46, 48–54]. Сведения о концентрациях $H_2(X^1\Sigma_g^+, \nu)$ на высоких колебательных уровнях ν можно получить при сочетании методов лазерной индуцированной флуоресценции и абсорбционной спектроскопии [33, 46, 55, 56]. Измеренные прямыми методами значения T_V в различных газовых разрядах лежат в диапазоне 1600–3400 К [57, 58].

Большое распространение в диагностике T_V в водородной плазме находят экспериментально-расчетные методики (косвенные методы), которые основываются на сочетании методов эмиссионной спектроскопии и столкновительно-излучательных моделей водородной НТП [57, 58]. Исследование молекулярных спектров излучения НТП позволяет получать информацию о T_V с использованием известных столкновительно-излучательных характеристики молекул (значений факторов Франка–Кондона, сечений возбуждений колебательных уровней излучающего состояния молекулы и т. д.). Широкое распространение получила упрощенная корональная модель [46, 59–64]. В ней при обработке спектров испускания плазмы, например, системы Фулхера молекулы водорода $H_2(d^3\Pi_u \rightarrow a^3\Sigma_g^+)$, предполагается, что выбранное для спектральной диагностики излучающее состояние молекулы $d^3\Pi_u$, возбуждается электронным ударом, а деактивируется радиационным распадом [46, 59–64]. Наличие дополнительных (вторичных) столкновительно-излучательных процессов может нарушать это предположение. Пренебрежение вторичными процессами в упрощенных моделях [62–64] может приводить к неверным значениям T_V , которые заметно превышают соответствующие значения, полученные прямыми методами [47–54].

В исследованиях низкотемпературной плазмы вопрос о роли вторичных процессов в механизмах возбуждения излучающих состояний молекул до сих пор остаётся не до конца изученным. В работах [65, 66] выполнены исследования кинетики образования и гибели триплетных состояний молекулы водорода применительно к условиям СВЧ-разряда и положительного столба тлеющего разряда постоянного тока. Показано, что механизмы заселения и девозбуждения излучающих триплетных состояний молекулы водорода, представляющих интерес для практической спектроскопии водородной НТП, зависят от типа и условий разряда (давления и концентрации электронов, амплитуды напряженности электрического поля, времени

пребывания молекул водорода в разрядной зоне и т. д.). Они изменяются при переходе от одного электронного состояния молекулы водорода к другому.

В настоящей работе эта проблема исследуется путем моделирования процессов заселения и девозбуждения триплетных состояний молекулы водорода в ЭЦР-разряде [67–70]. Она является продолжением работы [60], в которой выполнены спектральные исследования функции распределения по вращательным и колебательным уровням молекулы водорода в возбужденном триплетном состоянии $d^3\Pi_u$ в ЭЦР-разряде в водороде. С точки зрения рассматриваемой проблемы, ЭЦР-разряд представляет особый интерес, поскольку функция распределения электронов по энергиям в них существенно отличается от распределения в других разрядах тем, что она обогащена электронами в области высоких энергий по сравнению с другими разрядами. Это может привести к изменению соотношения каналов заселения триплетных состояний.

Условия эксперимента

Для определенности исследование процессов заселения и девозбуждения триплетных состояний молекулы водорода, выполнено для условий, которые описаны в [60, 67–70]. ЭЦР-разряд создавался в камере цилиндрической геометрии (диаметр $D = 100$ мм) из нержавеющей стали в потоке водорода в диапазоне давлений 0,001–0,01 Торр. Плазма изолировалась от стенок камеры цилиндром из пирекса. СВЧ-мощность в диапазоне 200–1200 Вт на частоте 2,45 ГГц в режиме непрерывной генерации подводилась к четырем дипольным источникам. Температура стенки разрядной камеры T_W поддерживалась равной комнатной температуре. Измеренное методом эмиссионной спектроскопии значение поступательной температуры T_g на оси разряда в области дипольных источников составляло 600–650 К и уменьшалось до 430 ± 50 К на расстоянии 90 мм от них [60].

Измеренная зондовым методом функция распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ), как уже отмечалось, является бимаксвелловской и обогащена электронами в области высоких энергий [67–70] (рис. 1). Она определяется температурами (T_e^c, T_e^h) и концентрациями (N_e^c, N_e^h) «холодных» (T_e^c, N_e^c) и «горячих» (T_e^h, N_e^h) электронов, соответствующих низко- и высокоэнергетической части ФРЭЭ. При изменении давления газа p от $0,25 \times 10^{-2}$ до $0,96 \times 10^{-2}$ Торр, измеренные зондовым методом концентрации и температуры

«холодных» и «горячих» электронов лежали в диапазонах: $N_e^c = (0,13-2,3) \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$ и $N_e^h = (0,3-0,8) \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$; $T_e^c = 0,6-2,0 \text{ эВ}$ и $T_e^h = 2,0-6,0 \text{ эВ}$.

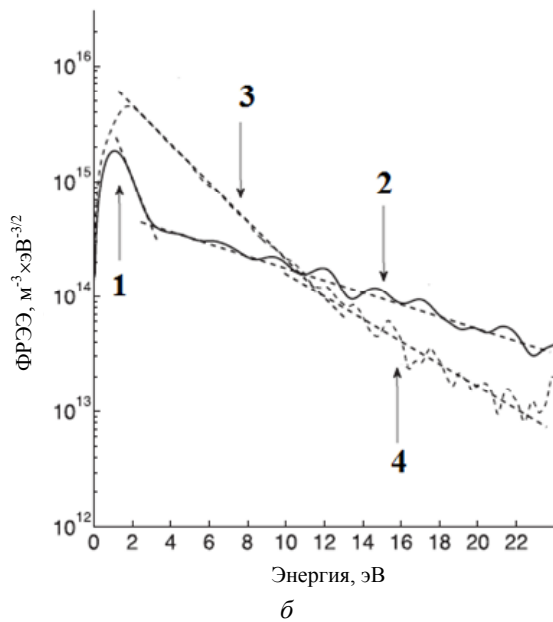
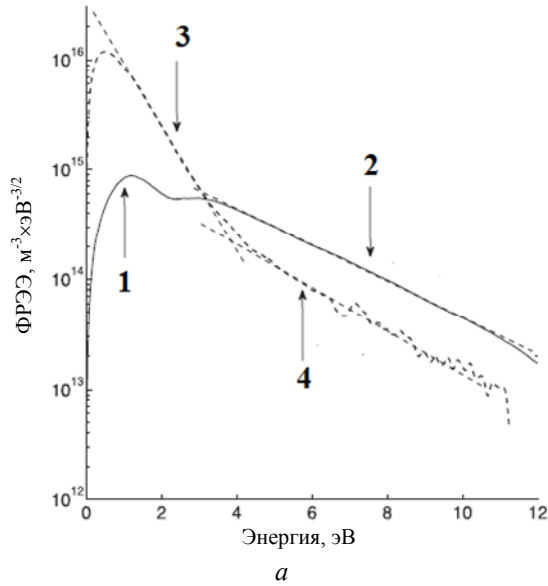


Рис. 1. Функции распределения электронов по энергиям в ЭЦР-разряде в зависимости от давления p и СВЧ-мощности W , подводимой на дипольный источник. 1 и 3 – низко-энергетическая часть функции, а 2 и 4 – высоко-энергетическая часть функции с соответствующими значениями температур (T_e^c, T_e^h) и концентраций (N_e^c, N_e^h) «холодных» (T_e^c, N_e^c) и «горячих» (T_e^h, N_e^h) электронов.
 а) 1 – $T_e^c = 0,7 \text{ эВ}$ и $N_e^c = 0,13 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$; 2 – $T_e^h = 2,7 \text{ эВ}$ и $N_e^h = 0,46 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$ при $p = 0,96 \times 10^{-2} \text{ Торр}$ и $W = 190 \text{ Вт}$; 3 – $T_e^c = 0,6 \text{ эВ}$ и $N_e^c = 1,4 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$; 4 – $T_e^h = 2,0 \text{ эВ}$ и $N_e^h = 0,3 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$ при $p = 0,25 \times 10^{-2} \text{ Торр}$ и $W = 50 \text{ Вт}$.
 б) 1 – $T_e^c = 0,9 \text{ эВ}$ и $N_e^c = 0,2 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$; 2 – $T_e^h = 11,0 \text{ эВ}$ и $N_e^h = 1,40 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$ при $p = 0,96 \times 10^{-2} \text{ Торр}$ и $W = 190 \text{ Вт}$; 3 – $T_e^c = 2,0 \text{ эВ}$ и $N_e^c = 2,3 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$; 4 – $T_e^h = 6,0 \text{ эВ}$ и $N_e^h = 0,8 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$ при $p = 0,25 \times 10^{-2} \text{ Торр}$ и $W = 50 \text{ Вт}$.

Измеренное методом лазерно-индуцированного фотоотрыва [67–70] в ЭЦР-разряде отношение концентрации отрицательного иона атома водорода к концентрации электронов составляет 0,01–0,1. Содержание атомарного водорода P_H в плазме не превышает 4 %.

Поскольку используемая столкновительно-излучательная модель является полуэмпирической, то параметры $T_e^c, T_e^h, N_e^c, N_e^h, T_g, p$ (или полная концентрация частиц N), D, P_H и T_W являются исходными данными в модели.

Уровневая полуэмпирическая столкновительно-излучательная модель

В модели, развитой в [65, 66] и используемой в данной работе, существенно, по сравнению с описанными ранее в [57, 58], увеличено число электронно-возбужденных состояний молекулы водорода и расширена кинетическая схема столкновительно-излучательных процессов, представляющих интерес для эмиссионной спектроскопии водородной плазмы.

В модели учитываются колебательно-возбужденные молекулы водорода $H_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ (15 колебательных уровней v до границы диссоциации), молекулы водорода в синглетных ($N^1\Lambda_\sigma = 2B^1\Sigma_u^+, 2C^1\Pi_u, 3B^1\Sigma_u^+, 3D^1\Pi_u, 4B^1\Sigma_u^+, 4D^1\Pi_u, 2EF^1\Sigma_g^+, 3I^1\Pi_g, 3H\bar{H}^1\Sigma_g^+, 3GK^1\Sigma_g^+, 3J^1\Delta_g, 4P^1\Sigma_g^+, 4O^1\Sigma_g^+, 4R^1\Pi_g, 4S^1\Delta_g, O^1\Sigma_g^+$) и триплетных ($N^3\Lambda_\sigma = 2b^3\Sigma_u^+, 2c^3\Pi_u, 2a^3\Sigma_g^+, 3e^3\Sigma_u^+, 3d^3\Pi_u, 3h^3\Sigma_g^+, 3g^3\Sigma_g^+, 3i^3\Pi_g, 4f^3\Sigma_u^+, 4k^3\Pi_u, 4r^3\Pi_g, 4s^3\Delta_g$) состояниях, а также атомы водорода в состоянии $1s - ^2S_{1/2}$ и электроны e .

Учитываются следующие процессы:

- резонансное возбуждение и девозбуждение колебательных уровней $v = 1-14$ состояния $X^1\Sigma_g^+$ молекулы водорода (одноквантовые и многоквантовые переходы, $v \rightarrow v' = v + \Delta v, \Delta v = 1-14$)

$$H_2(X^1\Sigma_g^+, v) + e \Leftrightarrow H_2(X^1\Sigma_g^+, v') + e, \quad (1)$$

- одноквантовый колебательно-поступательный VT – обмен энергией между молекулами водорода

$$H_2(X^1\Sigma_g^+, v+1) + H_2 \Leftrightarrow H_2(X^1\Sigma_g^+, v) + H_2, \quad (2)$$

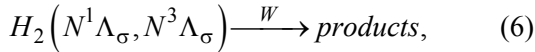
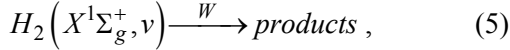
– одноквантовый колебательно-колебательный VV – обмен энергии между молекулами водорода

$$\begin{aligned} H_2(X^1\Sigma_g^+, v) + H_2(X^1\Sigma_g^+, w+1) &\Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow H_2(X^1\Sigma_g^+, v+1) + H_2(X^1\Sigma_g^+, w), \end{aligned} \quad (3)$$

– многоквантовый колебательно-поступательный VT – обмен энергией между молекулами и атомами водорода, который может сопровождаться химическими превращениями

$$\begin{aligned} H_2(X^1\Sigma_g^+, v) + H &\Leftrightarrow H_2(X^1\Sigma_g^+, v' = v + i) + H, \\ i = 1-9, \end{aligned} \quad (4)$$

– дезактивация колебательно-возбужденных и электронно-возбужденных состояний молекулы водорода на стенках (W) реактора



– возбуждение и девозбуждение 15 синглетных состояний $N^1\Lambda_\sigma = 2B^1\Sigma_u^+, 2C^1\Pi_u, 3B'^1\Sigma_u^+, 3D^1\Pi_u, 4B''^1\Sigma_u^+, 4D^1\Pi_u, 2EF^1\Sigma_g^+, 3I^1\Pi_g, 3H\bar{H}^1\Sigma_g^+, 3GK^1\Sigma_g^+, 3J^1\Delta_g, 4P^1\Sigma_g^+, 4O^1\Sigma_g^+, 4R^1\Pi_g, 4S^1\Delta_g$ и 12 триплетных состояний $N^3\Lambda_\sigma = 2b^3\Sigma_u^+, 2c^3\Pi_u, 2a^3\Sigma_g^+, 3e^3\Sigma_u^+, 3d^3\Pi_u, 3h^3\Sigma_g^+, 3g^3\Sigma_g^+, 3i^3\Pi_g, 4f^3\Sigma_u^+, 4k^3\Pi_u, 4r^3\Pi_g, 4s^3\Delta_g$ с разрешением по колебательным уровням $v = 0-14$ основного состояния $X^1\Sigma_g^+$ молекулы водорода

$$H_2(X^1\Sigma_g^+, v) + e \Leftrightarrow H_2(N^{1,3}\Lambda_\sigma) + e, \quad (7)$$

– радиационный распад синглетных состояний $N^1\Lambda_u$ молекулы водорода на колебательные уровни $v = 0-14$ состояния $X^1\Sigma_g^+$

$$H_2(N^1\Lambda_u) \rightarrow H_2(X^1\Sigma_g^+, v) + h\nu, \quad (8)$$

– излучательный распад синглетных $N^1\Lambda_u$ и триплетных $N^3\Lambda_u$ состояний молекулы водорода в нижерасположенные соответственные состояния $N''^1\Lambda_g$ и $N''^3\Lambda_g$ молекулы водорода

$$H_2(N^1\Lambda_u) \rightarrow H_2(N''^1\Lambda_g) + h\nu, \quad (9)$$

$$H_2(N^3\Lambda_u) \rightarrow H_2(N''^3\Lambda_g) + h\nu, \quad (10)$$

– каскадное заселение синглетных $N^1\Lambda_u$ и триплетных $N^3\Lambda_u$ состояний молекулы водорода в результате радиационного распада более высокорасположенных соответственных состояний $N'^1\Lambda_g$ и $N'^3\Lambda_g$ молекулы водорода

$$H_2(N'^1\Lambda_g) \rightarrow H_2(N^1\Lambda_u) + h\nu, \quad (11)$$

$$H_2(N'^3\Lambda_g) \rightarrow H_2(N^3\Lambda_u) + h\nu, \quad (12)$$

– ступенчатое возбуждение и девозбуждение синглетных ($N^1\Lambda_u, N'^1\Lambda_g$) и триплетных ($N^3\Lambda_u, N'^3\Lambda_g$) состояний молекулы водорода электронным ударом

$$H_2(N''^1\Lambda_g) + e \Leftrightarrow H_2(N^1\Lambda_u) + e, \quad (13)$$

$$H_2(N''^3\Lambda_g) + e \Leftrightarrow H_2(N^3\Lambda_u) + e, \quad (14)$$

$$H_2(N^1\Lambda_u) + e \Leftrightarrow H_2(N'^1\Lambda_g) + e, \quad (15)$$

$$H_2(N^3\Lambda_u) + e \Leftrightarrow H_2(N'^3\Lambda_g) + e, \quad (16)$$

– столкновительное тушение синглетных $N^1\Lambda_u$ и триплетных $N^3\Lambda_u$ состояний на молекулах водорода

$$H_2(N^1\Lambda_u) + H_2 \Leftrightarrow H_2(N''^1\Lambda_g) + H_2, \quad (17)$$

$$H_2(N^3\Lambda_u) + H_2 \Leftrightarrow H_2(N''^3\Lambda_g) + H_2, \quad (18)$$

– каскадное заселение вследствие столкновительного тушения высокорасположенных синглетных $N'^1\Lambda_g$ и $N'^3\Lambda_g$ триплетных состояний молекулами водорода

$$H_2(N'^1\Lambda_g) + H_2 \Leftrightarrow H_2(N^1\Lambda_u) + H_2, \quad (19)$$

$$H_2(N'^3\Lambda_g) + H_2 \Leftrightarrow H_2(N^3\Lambda_u) + H_2. \quad (20)$$

Для определения коэффициентов скоростей процессов (1, 7, 13–16) под действием электронного удара использовалась изотропная часть ФРЭЭ, полученная в результате зондовых измерений для условий экспериментов из [60, 67–70]. Самосогласованный набор сечений для процессов (1, 7, 13–16) приведен в [71].

При решении балансных уравнений для концентраций возбужденных частиц предполагается, что процессы с участием отрицательного атомарного иона H^- , предложенные в [72–74], не оказывают заметного влияния на кинетику образования и гибели молекул водорода в возбужденных триплетных состояниях. Система уравнений баланса для концентраций возбужденных частиц решалась методом, описанным в [75]. Предполагается, что водородная плазма является прозрачной для излучения. Уравнения для концентраций $H_2(X^1\Sigma_g^+, \nu)$ и $H_2(N^{1,3}\Lambda_\sigma)$ рассматриваются без детализации по вращательным уровням орто- и пара-модификации молекулы водорода. Уровневые коэффициенты скорости являются усредненными по вращательным уровням орто- и пара-модификации молекулы водорода. Значения коэффициентов скоростей определяются на основе моделей и формул, приведенных в [76, 77]. При определении излучательных характеристик молекулы водорода в электронно-возбужденных состояниях (процессы 8–16) используются данные, полученные в [78].

При описании дезактивации энергии возбужденных молекул водорода на стенках разрядной камеры (процессы 5 и 6) используются модели, обсуждение которых можно найти в [57, 58], где приведены данные о вероятностях дезактивации колебательной энергии молекул водорода на поверхности реакторов γ_ν для различных материалов. Вероятности дезактивации энергии электронного возбуждения молекул водорода γ_e в процессах (6) не известны. В расчетах они варьировались от 0 до 1. Обсуждение программного модуля для идентификации и установления иерархии столкновительно-излучательных процессов, определяющих рождение и гибель молекул водорода в триплетных состояниях приведено в [57].

Концентрации возбужденных частиц определяются в зависимости от времени пребывания частиц в разрядной зоне τ_D . Предполагается, что в начальный момент времени молекулярный водород находится в состоянии термодинамического равновесия при поступательной температуре T_g и давлении p . Начальные данные для концентраций колебательно-возбужденных молекул водорода $H_2(X^1\Sigma_g^+, \nu)$ рассчитываются по формуле Больцмана при известных значениях T_g и p , а концентрации атомарного водорода и молекул водорода в синглетных и триплетных состояниях $N^{1,3}\Lambda_\sigma$ полагаются близкими к нулю. Газ поступает в разрядную зону реактора, характеризующуюся измеренными значениями T_g , p , N_e^c , N_e^h , T_e^c , T_e^h

и P_H . Численный анализ кинетики физико-химических процессов, обуславливающих рождение и гибель возбужденных частиц, выполняется с учетом материала реактора и его характерных размеров (диаметра D) в зависимости от времени пребывания газа в разрядной зоне τ_D .

Для упрощения численного анализа кинетики процессов, на данном этапе исследований, параметры ЭЦР-разряда, такие как T_g , p (или полная концентрация частиц N) и содержание атомарного водорода P_H , температура стенки реактора T_W , полагаются постоянными. Этот набор исходных данных для решения уравнений для концентраций возбужденных частиц сформирован с использованием экспериментальных результатов [60, 67–70]. Полученные таким образом параметры ЭЦР-разряда в водороде в разрядной камере $R = 5$ см находятся в диапазонах: $T_g = 400\text{--}600$ К, $p = (0,25\text{--}0,96) \times 10^{-2}$ Торр, $N_e^c = (0,13\text{--}2,3) \times 10^{10}$ см $^{-3}$, $N_e^h = (0,3\text{--}0,8) \times 10^{10}$ см $^{-3}$, $T_e^c = 0,6\text{--}2,0$ эВ, $T_e^h = 2,0\text{--}6,0$ эВ, $P_H = 4,0$ %. Время пребывания газа в разрядной зоне τ_D не превышает нескольких секунд.

Результаты и обсуждение

На рис. 2 приведена энергетическая диаграмма триплетных состояний, учитываемых в настоящей работе и возможные радиационные переходы.

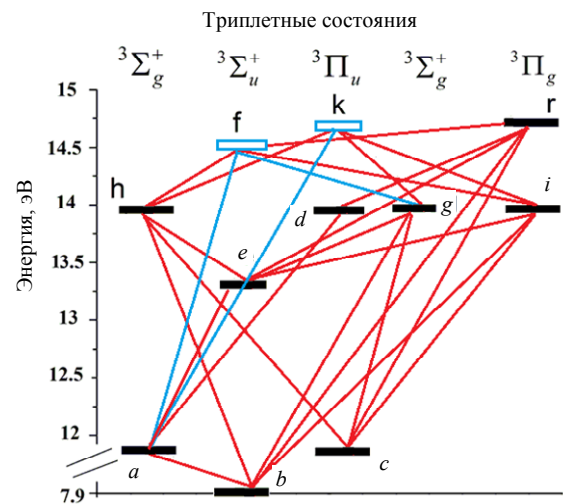


Рис. 2. Схема радиационных переходов между триплетными состояниями. Синяя линия – радиационные переходы $f^3\Sigma_u^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+$, $g^3\Sigma_g^+$ и $k^3\Pi_u \rightarrow a^3\Sigma_g^+$, для обработки интенсивностей которых может применяться упрощенная корональная модель ($T_g = 400\text{--}600$ К, $p = (0,25\text{--}0,96) \times 10^{-2}$ Торр, $N_e^c = (0,13\text{--}2,3) \times 10^{10}$ см $^{-3}$, $N_e^h = (0,3\text{--}0,8) \times 10^{10}$ см $^{-3}$, $T_e^c = 0,6\text{--}2,0$ эВ, $T_e^h = 2,0\text{--}6,0$ эВ, $P_H = 4,0$ %). Красная линия – радиационные переходы, для обработки интенсивностей которых требуется использовать уровневую полуэмпирическую столкновительно-излучательную модель водородной плазмы.

На рис. 3 приведены рассчитанные зависимости натурального логарифма концентраций N_e молекул водорода в триплетных состояниях e' от времени пребывания газа τ_D в разрядной зоне. Концентрации молекул водорода в триплетных

состояниях $N^3\Lambda_\sigma$ монотонно растут при увеличении τ_D вплоть до $\tau_D \leq 10^{-7}-10^{-6}$ с, а при больших временах меняются слабо. Максимальное значение концентрации молекул соответствует метастабильному состоянию $c^3\Pi_u$.

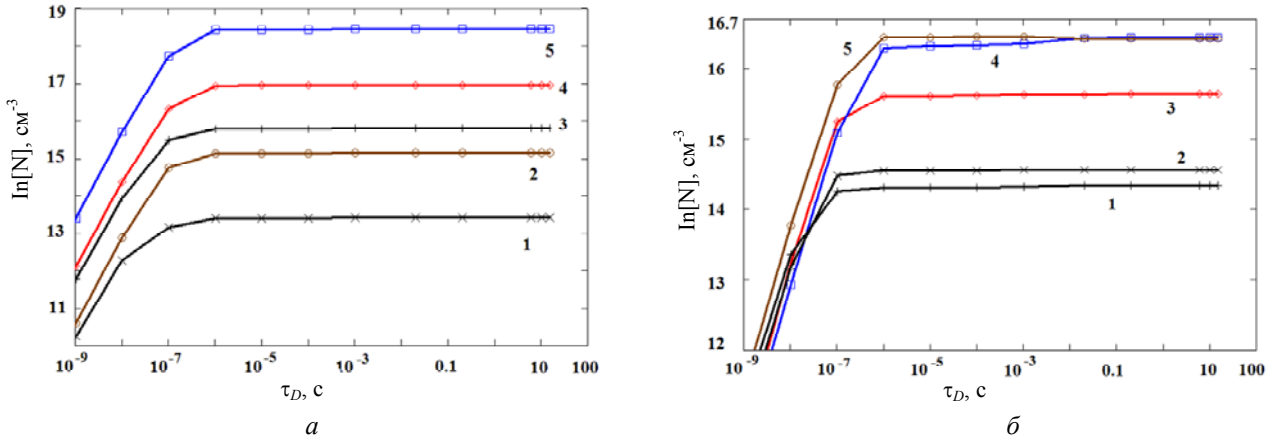


Рис. 3. Зависимость от времени пребывания τ_D газа в разрядной зоне значений натурального логарифма концентраций N (см^{-3}) молекул водорода в электронно-возбужденных триплетных состояниях в ЭЦР-разряде ($p = 0,25 \times 10^{-2}$ Торр, $T_g = 400$ К, СВЧ-мощность – 190 Вт, $P_H = 4\%$, $N_e^c = 0,2 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$, $N_e^h = 1,4 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$, $T_e^c = 0,9$ эВ, $T_e^h = 6,0$ эВ): а) 1 – $h^3\Sigma_g^+$, 2 – $e^3\Sigma_u^+$, 3 – $d^3\Pi_u$, 4 – $a^3\Sigma_g^+$, 5 – $c^3\Pi_u$; б) 1 – $i^3\Pi_g$, 2 – $r^3\Pi_g$, 3 – $g^3\Sigma_g^+$, 4 – $f^3\Sigma_u^+$, 5 – $k^3\Pi_u$.

На малых временах пребывания $\tau_D \leq 10^{-9}$ с основным процессом заселения всех триплетных состояний является возбуждение электронным ударом из основного состояния с нулевого колебательного уровня молекулы (21)

$$H_2(X^1\Sigma_g^+, v=0) + e \rightarrow H_2(N^3\Lambda_\sigma) + e. \quad (21)$$

Состояния $N^3\Lambda_\sigma$ (за исключением метастабильного состояния $c^3\Pi_u$) дезактивируются излучением. На таких временах упрощенная корональная модель применима для всех триплетных состояний.

Изменение механизма заселения происходит на временах $10^{-9}-10^{-7}$ с. Поэтому в данной работе, далее анализируются, в основном, только концентрации триплетных состояний при $\tau_D \geq 10^{-8}-10^{-7}$ с.

На этих временах на установление стационарных концентраций триплетных состояний, кроме заселения электронным ударом и дезактивации излучением, могут оказывать влияние вторичные процессы. Состав, количество и иерархия вторичных процессов отличаются для разных триплетных состояний. Это требует анализа процессов рождения и гибели для каждого из состояний в отдельности. В частности, может приводить к инверсии заселенностей.

На рис. 4 приведено рассчитанное стационарное распределение заселенностей триплетных состояний молекулы водорода по энергиям. Рассчитанное распределение заселенностей заметно отклоняется от больцмановского распределения, что связано с отличием механизма заселения от описываемого простой корональной модели (см. далее).

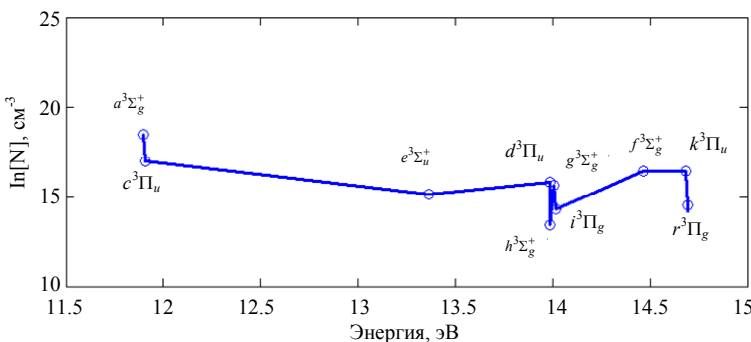
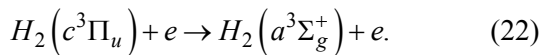


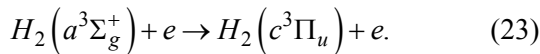
Рис. 4. Распределение заселенностей молекулы водорода по энергиям триплетных состояний молекулы водорода в ЭЦР-разряде. Экспериментальные условия как на рис. 3.

Состояние $a^3\Sigma_g^+$. Для данного состояния учитываются радиационные переходы в метастабильное состояние $c^3\Pi_u$ и неустойчивое состояние $b^3\Sigma_u^+$ молекулы водорода, с последующим его распадом на атомы водорода в основном состоянии $1s - ^2S_{1/2}$ (см. рис. 2).

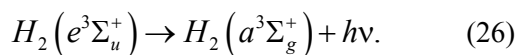
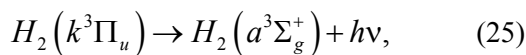
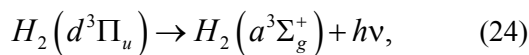
При $p = 0,25 \times 10^{-2}$ Торр, концентрациях $N_e^c = 0,13 \times 10^{10}$ см⁻³, $N_e^h = 0,46 \times 10^{10}$ см⁻³ и температурах $T_e^c = 0,7$ эВ, $T_e^h = 2,7$ эВ в кинетике заселения и обеднения состояния $a^3\Sigma_g^+$, наряду с прямым процессом его возбуждения (21), важную роль начинает играть ступенчатое возбуждение электронным ударом состояния $a^3\Sigma_g^+$ из состояния $c^3\Pi_u$



С увеличением давления $p = 0,96 \times 10^{-2}$ Торр, при $N_e^c = 2,3 \times 10^{10}$ см⁻³, $N_e^h = 0,8 \times 10^{10}$ см⁻³, $T_e^c = 2,0$ эВ и $T_e^h = 6,0$ эВ образование молекул водорода $H_2(a^3\Sigma_g^+)$ в результате процессов (21 и 22) ограничивается столкновениями второго рода электронов с возбужденными молекулами $H_2(a^3\Sigma_g^+)$



При $\tau_D \geq 10^{-7}$ с в широком диапазоне изменения параметров плазмы дополнительный вклад в заселение состояния $a^3\Sigma_g^+$ молекулы водорода могут давать каскадные радиационные процессы:

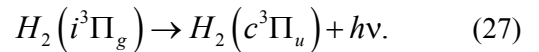


Состав процессов (21–26) определяет стационарное значение концентрации $(2,3-3,3) \times 10^7$ см⁻³ молекулы водорода в состоянии $a^3\Sigma_g^+$, которое устанавливается при $\tau_D \approx 2 \times 10^{-2}$ с. Эти процессы определяют время электронной релаксации τ_R^e заселенности состояния $a^3\Sigma_g^+$.

Таким образом, в широком диапазоне изменения параметров плазмы вторичные процессы играют важную роль в кинетике образования и дезактивации триплетного состояния $a^3\Sigma_g^+$. Всё это затрудняет применение дипольного разрешенного перехода $a^3\Sigma_g^+ \rightarrow c^3\Pi_u$ для спектральной диагностики водородной низкотемпературной плазмы в условиях ЭЦР в приближении упрощенной корональной модели.

Метастабильное состояние $c^3\Pi_u$. Оно расположено ниже по шкале порогов энергии возбуждения триплетных состояний молекулы водорода, чем порог для состояния $a^3\Sigma_g^+$ (см. рис. 2). Радиационные дипольные переходы из состояния $c^3\Pi_u$ в неустойчивое состояние $b^3\Sigma_u^+$ и основное состояние $X^1\Sigma_g^+$ молекулы водорода запрещены правилами отбора четности и мультиплетности, соответственно. Данное состояние в модели рассматривается как метастабильное состояние.

Для всех условий плазмы на временах $\tau_D = 10^{-8}-10^{-7}$ с образование молекул $H_2(c^3\Pi_u)$ в результате процесса (21) ограничивается процессом (22). Дополнительный вклад в наработку молекул $H_2(c^3\Pi_u)$ может давать процесс (23), а также каскадный радиационный процесс

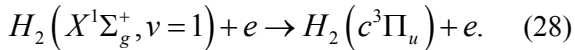


На длительных временах пребывания газа в разрядной зоне $\tau_D \geq 10^{-3}$ с эффективность процесса (27) по сравнению с эффективностью процессов (21, 22 и 23) в кинетике заселения и гибели состояния $c^3\Pi_u$ уменьшается.

При $p = 0,25 \times 10^{-2}$ Торр, $N_e^c = 0,13 \times 10^{10}$ см⁻³, $N_e^h = 0,46 \times 10^{10}$ см⁻³, $T_e^c = 0,7$ эВ и $T_e^h = 2,7$ эВ стационарная концентрация молекул $H_2(c^3\Pi_u)$ и время электронной релаксации состояния $c^3\Pi_u$ составляют $7,5 \times 10^6$ см⁻³ и 0,2 с, соответственно.

При $p = 0,96 \times 10^{-2}$ Торр, $N_e^c = 2,3 \times 10^{10}$ см⁻³, $N_e^h = 0,8 \times 10^{10}$ см⁻³, $T_e^c = 2,0$ эВ и $T_e^h = 6,0$ эВ по мере заселения колебательных уровней молекулы водорода в основном электронном состоянии в кинетику процессов образования молекул $H_2(c^3\Pi_u)$, наряду с процессами (21–23), может давать также процесс с участием колебательно-

возбужденных молекул водорода на колебательном уровне $\nu = 1$

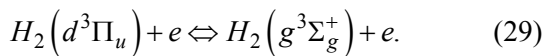


В этом случае процессы (21–23 и 28) определяют баланс стационарной концентрации состояния $c^3\Pi_u$ молекулы водорода. Концентрация молекул водорода $H_2(c^3\Pi_u)$ достигает значения $8,2 \times 10^7 \text{ см}^{-3}$. Время электронной релаксации заселенности состояния $c^3\Pi_u$ молекулы водорода равняется $2 \times 10^{-2} \text{ с}$.

Таким образом, вторичные процессы играют важную роль в кинетике рождения и гибели метастабильного состояния $c^3\Pi_u$ в водородной низкотемпературной плазме в условиях ЭЦР.

Состояние $d^3\Pi_u$. Система Фулхера $H_2(d^3\Pi_u^- \rightarrow a^3\Sigma_g^+)$ (радиационный процесс 24, см. рис. 2) широко используется в спектральной диагностике газовых разрядов для определения поступательной температуры и распределения заселенностей молекул водорода в основном электронном состоянии $X^1\Sigma_g^+$ с использованием известных коэффициентов Франка-Кондона в приближении упрощенной корональной модели.

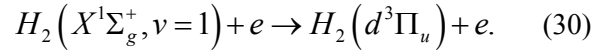
При $\tau_D \geq 10^{-8} \text{ с}$, наряду с процессом (21), в механизме рождения и гибели состояния $d^3\Pi_u$ молекулы водорода начинают играть заметную роль процессы, обусловленные столкновениями первого и второго рода электронов с возбужденными молекулами водорода $H_2(d^3\Pi_u)$ и $H_2(g^3\Sigma_g^+)$, соответственно:



При $\tau_D \geq 10^{-7} \text{ с}$ и $p = 0,25 \times 10^{-2} \text{ Торр}$, $N_e^c = 0,13 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$, $N_e^h = 0,46 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$ и $T_e^c = 0,7 \text{ эВ}$, $T_e^h = 2,7 \text{ эВ}$ процессы (21, 24 и 29) устанавливают стационарное значение концентрации ($1,9 \times 10^5 \text{ см}^{-3}$) молекулы водорода в состоянии $d^3\Pi_u$ в плазме. Время электронной релаксации заселенности состояния $d^3\Pi_u$ равняется $\tau_R^e = 10^{-3} \text{ с}$.

С увеличением давления $p = 0,96 \times 10^{-2} \text{ Торр}$ при $N_e^c = 2,3 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$, $N_e^h = 0,8 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$, $T_e^c = 2,0 \text{ эВ}$ и $T_e^h = 6,0 \text{ эВ}$ в дополнительный вклад в кинетику рождения состояния $d^3\Pi_u$ молекулы

водорода может давать процесс с участием молекул водорода $H_2(X^1\Sigma_g^+, \nu=1)$

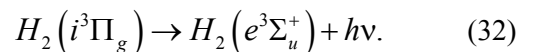
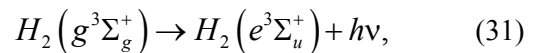


Процессы (21, 24, 29 и 30) определяют стационарное значение концентрации ($\sim 9 \times 10^6 \text{ см}^{-3}$) молекулы водорода в состоянии $d^3\Pi_u$. Время электронной релаксации заселенности состояния $d^3\Pi_u$ $\tau_R^e \sim 2 \times 10^{-2} \text{ с}$.

Таким образом, доминирование в широком диапазоне условий плазмы вторичных объемных процессов (29) в кинетике образования и гибели состояния $d^3\Pi_u$ молекулы водорода ограничивает применение системы Фулхера $H_2(d^3\Pi_u^- \rightarrow a^3\Sigma_g^+)$ для спектральной диагностики стационарного ЭЦР-разряда в приближении упрощенной корональной модели. Отметим, что этот результат отличается от полученного для СВЧ-разряда и разряда постоянного тока [61, 62]. Связано это, по видимому, со значительным различием ФРЭЭ в этих разрядах.

Состояние $e^3\Sigma_u^+$. Для данного состояния в модели плазмы учитывается радиационный переход $e^3\Sigma_u^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ (рис. 2).

При $\tau_D \geq 10^{-8} \text{ с}$ образование молекул $H_2(e^3\Sigma_u^+)$ в результате процесса (21) начинает компенсироваться процессом гибели в результате радиационного распада (26). Каскадное заселение состояния $e^3\Sigma_u^+$ может быть обусловлено радиационным распадом состояний $g^3\Sigma_g^+$ и $i^3\Pi_g$:

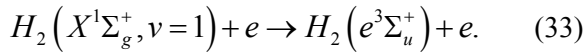


При $\tau_D \geq 10^{-6} \text{ с}$ вкладом процесса (32) и процессов с участием колебательно-возбужденных молекул водорода $H_2(X^1\Sigma_g^+, \nu \geq 1)$ в кинетику образования и гибели состояния $e^3\Sigma_u^+$ можно пренебречь по сравнению с вкладами процессов (21, 26 и 31).

При $p = 0,25 \times 10^{-2} \text{ Торр}$, $N_e^c = 0,13 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$, $N_e^h = 0,46 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$ и $T_e^c = 0,7 \text{ эВ}$, $T_e^h = 2,7 \text{ эВ}$ процессы (21, 26 и 31) определяют стационарное

значение концентрации возбужденных молекул водорода $H_2(e^3\Sigma_u^+)$ в плазме ($\sim 1,0 \times 10^5 \text{ см}^{-3}$). Время электронной релаксации заселенности состояния $e^3\Sigma_u^+$ имеет величину $\tau_R^e \sim 10^{-3} \text{ с}$.

При $p = 0,96 \times 10^{-2} \text{ Торр}$, $N_e^c = 2,3 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$, $N_e^h = 0,8 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$, $T_e^c = 2,0 \text{ эВ}$ и $T_e^h = 6,0 \text{ эВ}$ в кинетику образования молекул $H_2(e^3\Sigma_u^+)$ также может давать процесс

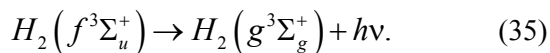
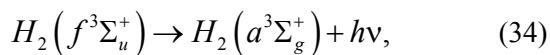


Процессы (21, 26, 31 и 33) устанавливают баланс стационарной концентрации молекул $H_2(e^3\Sigma_u^+)$ в плазме ($\sim 5,0 \times 10^6 \text{ см}^{-3}$). Время электронной релаксации заселенности состояния $e^3\Sigma_u^+$ $\tau_R^e \sim 2 \times 10^{-2} \text{ с}$.

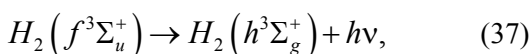
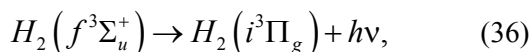
Таким образом, наличие каскадного радиационного процесса (31) в кинетике рождения состояния $e^3\Sigma_u^+$ не позволяет использовать радиационный переход $e^3\Sigma_u^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ для спектральной диагностики ЭЦР-разряда в приближении упрощенной корональной модели.

Состояние $f^3\Sigma_u^+$. Состояние является верхним излучающим состоянием молекулы водорода для целого ряда радиационных переходов $f^3\Sigma_u^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+$, $g^3\Sigma_g^+$, $h^3\Sigma_g^+$, $i^3\Pi_g$ (см. рис. 2).

На временах $\tau_D = 10^{-7} - 10^{-6} \text{ с}$ увеличение концентрации $H_2(f^3\Sigma_u^+)$ в результате возбуждения электронами ограничивается процессами радиационного распада состояния $f^3\Sigma_u^+$:



С увеличением времени пребывания газа в разрядной зоне вклады радиационных переходов



в баланс концентрации молекулы водорода $H_2(f^3\Sigma_u^+)$ становится менее эффективным по сравнению с вкладами от процессов (21, 34, 35).

На временах $\tau_D \geq 10^{-6} \text{ с}$ в широком диапазоне изменения параметров плазмы процессы (21, 34, 35) доминируют по сравнению с процессами (36 и 37), а также процессами с участием колебательно-возбужденных молекул водорода $H_2(X^1\Sigma_g^+, \nu \geq 1)$. Процессы (21, 34, 35) определяют рождение и гибель состояния $f^3\Sigma_u^+$.

При давлении газа $p = 0,25 \times 10^{-2} \text{ Торр}$, концентрациях $N_e^c = 0,13 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$, $N_e^h = 0,46 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$ и температурах $T_e^c = 0,7 \text{ эВ}$, $T_e^h = 2,7 \text{ эВ}$ электронов стационарное значение концентрации молекулы водорода $H_2(f^3\Sigma_u^+)$ составляет $3,4 \times 10^5 \text{ см}^{-3}$. При $p = 0,96 \times 10^{-2} \text{ Торр}$, $N_e^c = 2,3 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$, $N_e^h = 0,8 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$, $T_e^c = 2,0 \text{ эВ}$ и $T_e^h = 6,0 \text{ эВ}$ стационарная концентрация возбужденной молекулы водорода $H_2(f^3\Sigma_u^+) \sim 2,0 \times 10^7 \text{ см}^{-3}$.

Величина времени электронной релаксации τ_R^e заселенности состояния $f^3\Sigma_u^+$ при всех условиях плазмы $\tau_R^e \sim 2 \times 10^{-2} \text{ с}$.

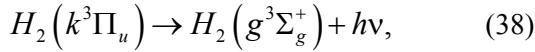
Таким образом, отсутствие вторичных процессов в механизме рождения и гибели состояния $f^3\Sigma_u^+$ позволяет использовать упрощенную корональную модель плазмы для интерпретации интенсивностей радиационных переходов $f^3\Sigma_u^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ и $f^3\Sigma_u^+ \rightarrow g^3\Sigma_g^+$ в условиях ЭЦР-разряда.

Триплетные состояния $N^3\Lambda_\sigma = g^3\Sigma_g^+$, $h^3\Sigma_g^+$ и $i^3\Pi_g$ характеризуются высокими порогами возбуждения электронным ударом из основного колебательного состояния молекулы водорода. Они являются верхними излучающими состояниями для ряда радиационных переходов $N^3\Lambda_\sigma \rightarrow c^3\Pi_u$, $e^3\Sigma_u^+$, $d^3\Pi_u$, которые имеют одинаковые нижние триплетные состояния (см. рис. 2).

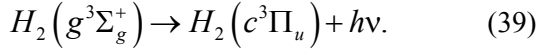
Состояние $g^3\Sigma_g^+$. На временах $\tau_D \geq 10^{-8} \text{ с}$, наряду с процессом (21), соизмеримый вклад в баланс концентрации молекул $H_2(g^3\Sigma_g^+)$ дают столкновительные процессы (29). С ростом времени пребывания газа в разрядной зоне $\tau_D \geq 10^{-7} \text{ с}$ процессы (21 и 29) преобладают в кинетике заселения и обеднения состояния $g^3\Sigma_g^+$.

При $p = 0,25 \times 10^{-2} \text{ Торр}$, $N_e^c = 0,13 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$, $N_e^h = 0,46 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$, $T_e^c = 0,7 \text{ эВ}$ и $T_e^h = 2,7 \text{ эВ}$ в

баланс концентраций молекул $H_2(g^3\Sigma_g^+)$ могут давать каскадные радиационные процессы (35) и



а также процесс (31) и радиационный переход:



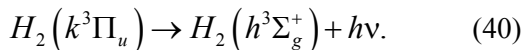
Совокупность процессов (21, 29, 31, 35, 38, и 39) определяют стационарную концентрацию молекул $H_2(g^3\Sigma_g^+)$ и время релаксации заселенности состояния $g^3\Sigma_g^+$, которые равняются $1,4 \times 10^6 \text{ см}^{-3}$ и $\tau_R^e = 2 \times 10^{-6} \text{ с}$, соответственно.

С ростом давления $p = 0,96 \times 10^{-2} \text{ Торр}$ при $N_e^c = 2,3 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$, $N_e^h = 0,8 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$, $T_e^c = 2,0 \text{ эВ}$ и $T_e^h = 6,0 \text{ эВ}$ эффективность процессов (29) по сравнению с процессами (21, 31, 35, 38 и 39) в кинетике рождения и гибели состояния $g^3\Sigma_g^+$ возрастает. Стационарное значение концентрации молекул $H_2(g^3\Sigma_g^+)$ увеличивается и равняется $8,1 \times 10^6 \text{ см}^{-3}$. Время электронной релаксации заселенности состояния $g^3\Sigma_g^+$ совпадает с соответствующим временем состояния $d^3\Pi_u$ и составляет $\tau_R^e = 2 \times 10^{-2} \text{ с}$.

Для всех рассмотренных условий вкладом процессов с участием колебательно-возбужденных молекул водорода $H_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 1)$ в баланс концентраций молекул $H_2(g^3\Sigma_g^+)$ можно пренебречь.

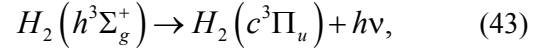
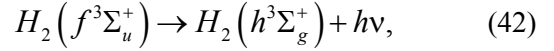
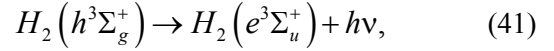
Таким образом, превалирование вторичных объемных процессов в механизме образования и гибели состояния $g^3\Sigma_g^+$ не позволяет использовать упрощенное корональное приближение для обработки интенсивностей радиационных переходов $g^3\Sigma_g^+ \rightarrow c^3\Pi_u$, $e^3\Sigma_u^+$, $d^3\Pi_u$.

Состояние $h^3\Sigma_g^+$. При $\tau_D = 10^{-6} \text{ с}$, состояние $h^3\Sigma_g^+$ образуется в результате процесса (21) и каскадного радиационного процесса



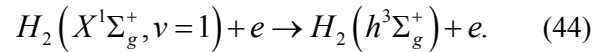
На временах пребывания газа в разрядной зоне $\tau_D \geq 10^{-5} \text{ с}$, наряду с процессами (21) и (40), в

кинетику образования и гибели молекул $H_2(h^3\Sigma_g^+)$ могут давать радиационные процессы



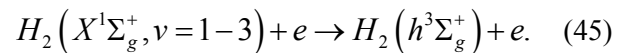
а также процессы с участием колебательно-возбужденных молекул водорода $H_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 1)$.

При $p = 0,25 \times 10^{-2} \text{ Торр}$, $N_e^c = 0,13 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$, $N_e^h = 0,46 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$, $T_e^c = 0,7 \text{ эВ}$ и $T_e^h = 2,7 \text{ эВ}$ изменение концентрации молекул $H_2(h^3\Sigma_g^+)$, наряду с процессами (21, 40, 41, 42), может быть обусловлено процессом:



Стационарное значение концентрации молекул $H_2(h^3\Sigma_g^+)$ составляет $1,7 \times 10^4 \text{ см}^{-3}$. Время электронной релаксации заселенности состояния $h^3\Sigma_g^+$ равняется $\tau_R^e = 10^{-4} \text{ с}$.

При $p = 0,96 \times 10^{-2} \text{ Торр}$, $N_e^c = 2,3 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$, $N_e^h = 0,8 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$, $T_e^c = 2,0 \text{ эВ}$ и $T_e^h = 6,0 \text{ эВ}$ дополнительный вклад в кинетику гибели и рождения состояния $h^3\Sigma_g^+$ может давать процесс



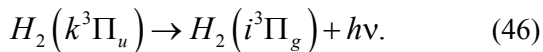
Процессы (21, 40, 41, 42 и 45) определяют стационарное значение концентрации $8,6 \times 10^5 \text{ см}^{-3}$ возбужденных молекул $H_2(h^3\Sigma_g^+)$. Время электронной релаксации τ_R^e заселенности состояния $h^3\Sigma_g^+$ составляет $\tau_R^e = 2 \times 10^{-2} \text{ с}$.

Анализ механизма заселения свидетельствует о высокой роли вторичных процессов в рождении и гибели состояния $h^3\Sigma_g^+$, что не позволяет использовать для обработки интенсивностей радиационных переходов $h^3\Sigma_g^+ \rightarrow c^3\Pi_u$, $e^3\Sigma_u^+$, $d^3\Pi_u$ упрощенную корональную модель плазмы.

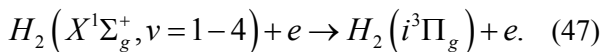
Состояние $i^3\Pi_g$. В диапазоне времен $\tau_D = 10^{-7} - 10^{-6} \text{ с}$ механизм рождения и гибели состоя-

ния $i^3\Pi_g$, главным образом, обусловлен конкуренцией процессов (21) и радиационного распада (27) молекул $H_2(i^3\Pi_g)$.

При $\tau_D \geq 10^{-6}$ с, наряду с процессами (21 и 27), вклад баланс концентрации $H_2(i^3\Pi_g)$, могут давать радиационные процессы (32 и 36), а также процесс

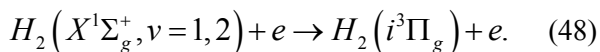


При $p = 0,96 \times 10^{-2}$ Торр, $N_e^c = 2,3 \times 10^{10}$ см⁻³, $N_e^h = 0,8 \times 10^{10}$ см⁻³, $T_e^c = 2,0$ эВ и $T_e^h = 6,0$ эВ вклад в кинетику образования молекул $H_2(i^3\Pi_g)$ могут давать процессы с участием колебательно-возбужденных молекул водорода $H_2(X^1\Sigma_g^+, \nu = 1-4)$



Процессы (21, 27, 32, 36, 46 и 47) определяют кинетику образования и гибель возбужденных молекул водорода $H_2(i^3\Pi_g)$ на больших временах пребывания газа в разрядной зоне. Стационарное значение концентрации $H_2(i^3\Pi_g)$ равняется $2,2 \times 10^6$ см⁻³. Время электронной релаксации заселенности состояния $i^3\Pi_g$ составляет $\tau_R^e = 2 \times 10^{-2}$ с.

При $p = 0,25 \times 10^{-2}$ Торр и $N_e^c = 0,13 \times 10^{10}$ см⁻³, $N_e^h = 0,46 \times 10^{10}$ см⁻³ и $T_e^c = 0,7$ эВ, $T_e^h = 2,7$ эВ вклад в заселение состояния могут давать процессы с участием колебательно-возбужденных молекул водорода на колебательных уровнях $\nu = 1$ и $\nu = 2$:



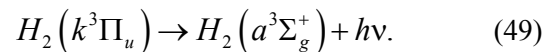
Стационарное значение концентрации $H_2(i^3\Pi_g)$ и время электронной релаксации заселенности состояния $i^3\Pi_g$ равняются $4,3 \times 10^4$ см⁻³ и $\tau_R^e = 2 \times 10^{-2}$ с, соответственно.

Таким образом, наличие вторичных процессов в механизме рождения и гибели состояния $i^3\Pi_g$ исключает возможность использования радиационных переходов $i^3\Pi_g \rightarrow c^3\Pi_u, e^3\Sigma_u^+, d^3\Pi_u$ в

спектральной диагностике водородной плазмы ЭЦР-разряда в приближении упрощенной коронной модели.

Состояние $k^3\Pi_u$. В модели учитываются дипольные разрешенные переходы $k^3\Pi_u \rightarrow a^3\Sigma_g^+, g^3\Sigma_g^+, h^3\Sigma_g^+, i^3\Pi_g$, представляющие интерес для спектральной диагностики газовых разрядов (см. рис. 2).

При $\tau_D \approx 10^{-7}$ с образование молекул водорода в состоянии $k^3\Pi_u$ в результате процесса (21) ограничивается, главным образом, их гибелью в результате радиационного распада в состояние $a^3\Sigma_g^+$:

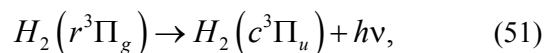
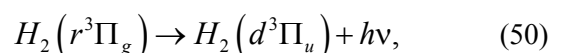


На временах $\tau_D \geq 10^{-6}$ с процессы (21 и 49) определяют стационарные концентрации ($3,3 \times 10^5 - 1,6 \times 10^7$ см⁻³) молекул водорода в состоянии $k^3\Pi_u$. Время электронной релаксации заселенности состояния $k^3\Pi_u$ оценивается величиной $\tau_R^e \approx 10^{-6}$ с.

Таким образом, дипольный разрешенный переход $k^3\Pi_u \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ можно использовать для спектральной диагностики водородной плазмы ЭЦР-разряда в приближении упрощенной коронной модели.

Состояние $r^3\Pi_g$. Данное состояние, характеризуется максимальным из рассматриваемых триплетных состояний числом радиационных переходов $r^3\Pi_g \rightarrow c^3\Pi_u, e^3\Sigma_u^+, d^3\Pi_u, f^3\Sigma_u^+, k^3\Pi_u$, интересных для спектральной диагностики водородной плазмы (см. рис. 2).

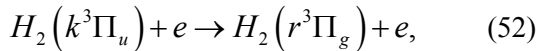
При $p = 0,25 \times 10^{-2}$ Торр и $N_e^c = 0,13 \times 10^{10}$ см⁻³, $N_e^h = 0,46 \times 10^{10}$ см⁻³ и $T_e^c = 0,7$ эВ, $T_e^h = 2,7$ эВ на временах $\tau_D \geq 10^{-6}$ с процессы, определяющие рождение и гибель состояния $r^3\Pi_g$, являются следующими: процесс (21), радиационные процессы



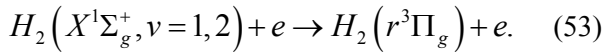
процесс возбуждения состояния $r^3\Pi_g$ электронным ударом с колебательного уровня $\nu = 1$ основ-

ного состояния $X^1\Sigma_g^+$. Стационарная концентрация молекул $H_2(r^3\Pi_g)$ равняется $4,5 \times 10^4 \text{ см}^{-3}$.

С ростом давления $p = 0,96 \times 10^{-2}$ Торр при $N_e^c = 2,3 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$, $N_e^h = 0,8 \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$, $T_e^c = 2,0$ эВ и $T_e^h = 6,0$ эВ число процессов в механизме наработки и обеднения состояния $r^3\Pi_g$ существенно, возрастает: нужно учитывать процессы (21, 50 и 51), ступенчатое возбуждение состояния $r^3\Pi_g$ из состояния $k^3\Pi_u$ электронным ударом



процессы с участием колебательно-возбужденных молекул водорода на колебательных уровнях $v = 1$ и $v = 2$



Эти процессы определяют стационарное значение концентрации возбужденных молекул $H_2(r^3\Pi_g)$. Значения стационарной концентрации молекул $H_2(r^3\Pi_g)$ составляет $2,7 \times 10^6 \text{ см}^{-3}$.

Для всех условий плазмы время релаксации состояния $r^3\Pi_g$ равняется 0,2 с.

Таким образом, из-за большой роли вторичных процессов радиационные переходы $r^3\Pi_g \rightarrow c^3\Pi_u$, $e^3\Sigma_u^+$, $d^3\Pi_u$, $f^3\Sigma_u^+$, $k^3\Pi_u$ не могут быть использованы для спектральной диагностики водородной плазмы в условиях ЭЦР-разряда в приближении упрощенной корональной модели.

Заключение

В рамках уровневой нульмерной полуэмпирической столкновительно-излучательной модели водородной низкотемпературной плазмы исследована кинетика заселения триплетных состояний молекулярного водорода ($N^3\Lambda_\sigma = a^3\Sigma_g^+$, $c^3\Pi_u$, $d^3\Pi_u$, $e^3\Sigma_u^+$, $f^3\Sigma_u^+$, $g^3\Sigma_g^+$, $h^3\Sigma_g^+$, $i^3\Pi_g$, $k^3\Pi_u$ и $r^3\Pi_g$) в плазме ЭЦР-разряда. На основе полученных результатов проведен анализ применимости спектральных методов диагностики разряда по излучению молекулярного водорода. В расчетах использовалась экспериментально определенная бимаксвелловская ФРЭЭ с группами «холодных» (T_e^c , N_e^c) и «горячих» (T_e^h , N_e^h) электронов. Ис-

ходными параметрами в модели являлись поступательная температура $T_g = 400\text{--}600$ К, давление газа $p = (0,25\text{--}0,96) \times 10^{-2}$ Торр, концентрации $N_e^c = (0,13\text{--}2,3) \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$, $N_e^h = (0,3\text{--}0,8) \times 10^{10} \text{ см}^{-3}$ и температуры $T_e^c = 0,6\text{--}2,0$ эВ, $T_e^h = 2,0\text{--}6,0$ эВ электронов при процентном содержании атомарного водорода $P_H = 4,0$ %.

Величина времени электронной релаксации τ_R^e заселенностей триплетных состояний $N^3\Lambda_\sigma$ молекулы водорода не превышает десятые доли секунды. Значения стационарных концентраций возбужденных молекул $H_2(N^3\Lambda_\sigma)$ лежат в диапазоне $1,7 \times 10^4\text{--}8,2 \times 10^7 \text{ см}^{-3}$. Стационарные распределения заселенностей триплетных состояний $N^3\Lambda_\sigma$ и по колебательным уровням основного состояния $X^1\Sigma_g^+$ молекулы водорода отличаются от больцмановских распределений. Рассчитанные значения температуры первого колебательного уровня $T_v(X^1\Sigma_g^+)$ лежит в диапазоне от 1700 К до 3000 К. В плазме при оптимальных условиях образования колебательно-возбужденных молекул водорода $H_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ процессы с участием $H_2(X^1\Sigma_g^+, v = 1\text{--}4)$ могут давать вклад в кинетику возбуждения триплетных состояний $c^3\Pi_u$, $d^3\Pi_u$, $e^3\Sigma_u^+$, $h^3\Sigma_g^+$, $i^3\Pi_g$ и $r^3\Pi_g$.

Механизмы рождения и гибели различаются при переходе от одного триплетного состояния молекулы водорода к другому и определяются объемными столкновительно-излучательными процессами. Состав и количество вторичных процессов и их иерархия изменяются в зависимости от времени пребывания газа в разрядной зоне.

Установлено, что вторичные процессы дают наибольший вклад в рождение и гибель триплетных состояний $a^3\Sigma_g^+$, $c^3\Pi_u$, $d^3\Pi_u$, $e^3\Sigma_u^+$, $g^3\Sigma_g^+$, $h^3\Sigma_g^+$, $i^3\Pi_g$ и $r^3\Pi_g$. Наименьший вклад вторичные процессы дают в рождение и гибель триплетных состояний $f^3\Sigma_u^+$ и $k^3\Pi_u$. Дипольные разрешенные переходы $f^3\Sigma_u^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+$, $g^3\Sigma_g^+$ и $k^3\Pi_u \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ могут применяться для спектральной диагностики водородной плазмы в условиях ЭЦР-разряда в приближении упрощенной корональной модели. Это отражено на рис. 2, где показаны излучательные переходы, которые можно и не рекомендуется использовать в рамках упрощенной корональной модели. Заметим, что излучение часто исполь-

зуемой для диагностики система Фулхера $H_2(d^3\Pi_u^- \rightarrow a^3\Sigma_g^+)$, в условиях ЭЦР-разряда не описывается упрощенной корональной моделью. Этот вывод отличается от полученного ранее для СВЧ-разряда и разряда постоянного тока [65, 66]. Это связано с тем, что энергетическое распределение электронов в ЭЦР-разряде обогащено быстрыми электронами по сравнению с распределением в упомянутых разрядах (см. рис. 1). Это различие приводит к большей скорости возбуждения триплетных состояний, росту их концентраций и, соответственно, росту роли вторичных процессов в их заселении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Franzen P., Fantz U., Wunderlich D., Heinemann B., Riedl R., Kraus W., Froschle M., Ruf B., Nocentini R. // Nucl. Fusion. 2015. Vol. 55. P. 053005.
2. Antoni V., Agostinetti P., Aprile D., Cavenago M., Chitarin G., Fomesu N., Marconato N., Pilan N., Sartori E., Serianni G., Veltri P. // Rev. Sci. Instrum. 2014. Vol. 85 P. 02B128.
3. Kashiwagi M., Umeda N., Tobari H., Kojima A., Yoshida M., Taniguchi M., Dairaku M., Maejima T., Yamanaka H., Watanabe K., Inoue T., Hanada M. // Rev. Sci. Instrum. 2014. Vol. 85. P. 02B320.
4. Umeda N., Kashiwagi M., Taniguchi M., Tobari H., Watanabe K., Dairaku M., Yamanaka H., Inoue T., Kojima A., Hanada M. // Rev. Sci. Instrum. 2014. Vol. 85. P. 02B304.
5. Takeiri Y., Tsumori K., Osakabe M., Ikeda K., Nagaoka K., Nakano H., Kasaki M., Kaneko O., Asano E., Kondo T., Sato M., Shibuya M., Komada S., Sekiguchi H. // AIP Conf. Proc. 2013. Vol. 1515. P. 139-48.
6. Simonin A., Jocelyn Achard, Achkasov K., Bechu S. et. al. // Nucl. Fusion. 2015. Vol. 55. P. 123020.
7. Габович М. Д. // УФН. 1983. Т. 140. С. 137.
8. Фортвов В. Е., Хоффманн Д. Х. Х., Шарков Б. Ю. // УФН. 2008. Т. 178. № 2. С. 113.
9. Skovoroda A. A., Zhil'tsov V. A. // Plasma Physics Control. Fusion. 2001. Vol. 43. P. 929.
10. Belchenko Yu., Ivanov A., Konstantinov S., Sanin A., Sotnikov O. // Rev. Sci. Instrum. 2016. Vol. 87. P. 02B133.
11. Gobin R., Auvray P., Bacal M., Breton J., Delferriere O., Harrault F., Ivanov A. A., Svamas P., Tuske O. // Nucl. Fusion. 2006. Vol. 46. P. S281.
12. Hellblom G., Jacquot C. // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. 1986. Vol. A243. P. 255-9.
13. Bacal M., Ivanov A. A., Rouille C., Bechu S., Pelletier J. // AIP Conf. Proc. 2005. Vol. 763. P. 203.
14. Ivanov A. A., Rouille C., Bacal M., Amal Y., Bechu S., Pelletier J. // Rev. Sci. Instrum. 2004. Vol. 75. P. 1750.
15. Franzen P., Fantz U. // Fusion Eng. Des. 2014. Vol. 89. P. 2594-605.
16. Speth E., Falter H. D., Franzen P., Fantz U., Bandyopadhyay M., Christ S., Encheva A., Froschle M., Holtum D., Heinemann B., Kraus W., Lorenz A., Martens C., McNeely P., Obermayer S., Riedl R., Suss R., Tanga A., Wilhelm R., Wunderlich D. // Nucl. Fusion. 2006. Vol. 46. P. S220-38.
17. Santoso J., Manoharan R., O'Byrne S., Corr C. S. // Phys. Plasmas. 2015. Vol. 22. P. 093513.
18. Hemsworth R. S., Tanga A., Antoni V. // Rev. Sci. Instrum. 2008. Vol. 79. P. 02C109.
19. Hanada M., Kojima A., Tobari H., Nishikiori R., Hiratsuka J., Kashiwagi M., Umeda N., Yoshida M., Ichikawa M., Watanabe K., Yamano Y., Grisham L. R. // Rev. Sci. Instrum. 2016. Vol. 87. P. 02B322.
20. Bacal M. // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. 1989. Vol. B37/38. P. 28-32.
21. Bacal M., Wada M. // Appl. Phys. Rev. 2015. Vol. 2. P. 021305.
22. Nicolopoulou E., Bacal M., Doucet H. J. // J. Physique. 1977. Vol. 38. P. 1399-404.
23. Bacal M., Nicolopoulou E., Doucet H. J. // The Second International Symposium on the Production and Neutralization of Negative Hydrogen Ions and Beams. (Upton, N.Y., USA, 1977). New York: Brookhaven National Laboratory Upton, 1980. P. 95.
24. Bacal M., Hamilton G. W. // Phys. Rev. Lett. 1979. Vol. 42. P. 1538-40.
25. Prelec K. // Rev. Sci. Instrum. 1973. Vol. 44. P. 1451.
26. Bardsley J. N. // J. Phys. B At. Mol. Phys. 1968. Vol. 1. P. 303.
27. O'Malley T. F. // Phys. Rev. 1966. Vol. 150. P. 14-29.
28. Schulz G. J. // Rev. Mod. Phys. 1973. Vol. 45. P. 423-86.
29. Wadehra J. M., Bardsley J. N. // Phys. Rev. Lett. 1978. Vol. 41. P. 1795-8.
30. Bardsley J. N., Wadehra J. M. // Phys. Rev. 1979. Vol. A20. P. 1398.
31. Allan M., Wong S. F. // Phys. Rev. Lett. 1978. Vol. 41. P. 1791.
32. Zhang Huashun. Ion Sources. – Berlin: Springer, 1999.
33. Mosbach T. // Plasma Sources Sci. Technol. 2005. Vol. 14. P. 610-22.
34. Capitelli M., Colonna G., D'Angola A. Fundamental Aspects of Plasma Chemical Physics – Kinetics. – New York: Springer, 2016.
35. Peng S. X., Ren H. T., Xu Y., Zhang T., Zhang A. L., Zhang J. F., Zhao J., Guo Z. Y., Chen J. E. // AIP Conf. Proc. 2015. Vol. 1655. P. 070005.
36. Wadehra J. M. // Phys. Rev. 1984. Vol. A29. P. 106-10.
37. Cizek M., Horacek J., Domcke W. // J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys. 1998. Vol. 31. P. 2571-83.
38. Horacek J., Cizek M., Houfek K., Kolorenc P., Domcke W. // Phys. Rev. 2004. Vol. A70. P. 052712.
39. Peter Johannes. Atoms and molecules in a hydrogen plasma expansion / door Wilhelmus Vankan. – Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2005.
40. Bottcher C., Buckley B. D. // J. Phys. B At. Mol. Phys. 1979. Vol. 12. P. L497-500.
41. Hassouni K., Gicquel A., Capitelli M. // Chem. Phys. Lett. 1998. Vol. 290. P. 502-8.
42. Hiskes J. R. // Appl. Phys. Lett. 1996. Vol. 69. P. 755.
43. Vogel J. S. // Rev. Sci. Instrum. 2016. Vol. 87. P. 02A503.
44. Fite W. L., Brackmann R. T., Hummer D. G., Stebbings R. F. // Phys. Rev. 1959. Vol. 116 P. 363-7.
45. Drake G. W. F. // Phys. Rev. Lett. 1970. Vol. 24. P. 126-7.
46. Очкин В. Н. Спектроскопия низкотемпературной плазмы. – М.: ФизматЛит, 2006.
47. Shirley J. A., Hall R. J. // J. Chem. Phys. 1977. Vol. 67. P. 2419.
48. Pealat M., Taran J. P., Bacal M. // XVIth ICPIG. 29th August – 2nd September. 1983. Düsseldorf. Germany. V. 2. Contributed papers. P. 297.
49. Pealat M., Taran J.-P. E., Bacal M., Hillion F. // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 82. No. 11. P. 4943.
50. Lefebvre M., Pealat M., Taran J. P. // Pure and Appl. Chem. 1992. Vol. 64. No. 5. P. 685.
51. Shkhatov V. A., De Pascale O., Capitelli M. // Eur. Phys. J. D 2004. Vol. 29. P. 235.
52. Шахатов В. А., Гордеев О. А. // Оптика и спектроскопия. 2007. Т. 103. № 3. С. 483.
53. Carl D. S., Farhat S., Gicquel A., Hassouni K., Lefebvre M. // Journal of Thermophysics and Heat Transfer. 1996. Vol. 10. No. 3. P. 426.
54. Оторбаев Д. К., Очкин В. Н., Савинов С. Ю., Соболев Н. Н., Цхай С. Н. // Письма в ЖЭТФ. 1978. Т. 28. С. 424.

55. Wagner D., Dikmen B., Dobele H. F. // Plasma Sources Sci. Technol. 1998. Vol. 7. P. 462.
56. Mosbach T., Katsch H.-M., Döbele H. F. // Physical Review Letters. 2000. Vol. 85. No. 16. P. 3420.
57. Шахатов В. А., Лебедев Ю. А., Lacoste A., Bechu S. // ТВТ. 2015. Т. 53. № 4. С. 601.
58. Шахатов В. А., Лебедев Ю. А., Lacoste A., Bechu S. // ТВТ. 2016. Т. 54. № 1. С. 123.
59. 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.
60. Шахатов В. А., Лебедев Ю. А., Lacoste A., Bechu S. // ТВТ. 2016. Т. 54. № 4. С. 491.
61. Shikama T., Kado S., Kuwahara Y., Kurihara K., Scotti F., and Tanaka S. // Plasma Fusion Res. 2007. Vol. 2. P. 1045.
62. Xiao B., Kado S., Kajita S., Yamasaki D. // Plasma Phys. Controlled Fusion. 2004. Vol. 46. P. 653.
63. Tsankov T. V., Toko K., Czarnetzki U. // Phys. Plasmas. 2012. Vol. 19. P. 123503.
64. Fantz U., Heger B. // Plasma Phys. Controlled Fusion. 1998. Vol. 40. No. 3.
65. Шахатов В. А., Лебедев А. Ю. // XLIV Международная Звенигородская конференция Физике Плазмы и Управляемому Термоядерному Синтезу (УТС) (Россия, Звенигород, 13–17 февраля 2017). – М.: ЗАО НТЦ «ПЛАЗМАИОФАН», 2017. С. 176.
66. Shakhmatov V. A., Lebedev Yu. A. // High Temperature. 2017. Vol. 55. P. 251.
67. Lacoste A., Lagarde T., Bechu S., Arnal Y., Pelletier J. // Plasma Sources Sci. Technol. 2002 Vol. 11. P. 1–6.
68. Svarnas P., Annaratone B. M., Bechu S., Pelletier J., Bacal M. // Plasma Sources Sci. Technol. 2009. Vol. 18. P. 045010-8.
69. Lacoste A., Bechu S., Maulat O., Pelletier J., Arnal Y. // Plasma Sources Sci. Technol. 2009. Vol. 18. P. 015017-8.
70. Bechu S., Soum-Glaude A., Bes A., Lacoste A., Svarnas P., Aleiferis S., Ivanov A.A., Bacal Jr. M. // Physics of Plasmas. 2013. Vol. 20. P. 101601.
71. Шахатов В. А., Лебедев Ю. А. // ТВТ. 2011. Т. 49. № 2. С. 265.
72. Демьянов А. В., Дятко Н. А., Кочетов И. В., Ханартович А. П., Паль А. Ф., Пичугин В. В., Старостин А. Н. // Физика плазмы. 1985. Т. 11. С. 361.
73. Демьянов А. В., Кочетов И. В., Ханартович А. П., Паль А. Ф., Пичугин В. В., Старостин А. Н. // Физика плазмы. 1986. Т. 12. С. 623.
74. Демьянов А. В., Дятко Н. А., Кочетов И. В., Ханартович А. П., Паль А. Ф., Пичугин В. В., Старостин А. Н. // ЖТФ. 1988. Т. 58. С. 75.
75. Полак Л. С., Гольденберг М. Я., Левицкий А. А. Вычислительные методы в химической кинетике. – М.: Наука, 1984.
76. Физико-химические процессы в газовой динамике. Компьютеризованный справочник в 3-х томах. Т. 1: Динамика физико-химических процессов в газе и плазме / Под ред. Черный Г. Г., Лосев С. А. – М.: Изд. Моск. ун-та, 1995.
77. Словецкий Д. И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. – М.: Наука, 1980.
78. 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>).

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

The excitation kinetics of hydrogen triplet states in ECR discharge

V. A. Shakhmatov¹, Yu. A. Lebedev¹, A. Lacoste², and S. Bechu²

¹A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of the Russian Academy of Sciences
29 Leninskii prospect, Moscow, 119991, Russia
E-mail: lebedev@ips.ac.ru; shakhmatov@ips.ac.ru

²LPSC. Universite Grenoble-Alpes
CNRS IN2P3. F-38026 Grenoble, France
E-mail: ana.lacoste@ujf-grenoble.fr; stephane.bechu@ujf-grenoble.fr

Received May 31, 2017

The excitation kinetics of hydrogen triplet states in ECR discharge is investigated in the framework of the level-to-level zero-dimensional semiempirical collisional-radiative model of hydrogen low-temperature plasma. Analysis of applicability of molecular emission spectroscopy for diagnostics of ECR discharge in hydrogen is performed on the basis of obtained results.

The known from literature measured two-temperature electron energy distribution function (EEDF) with groups of "cold" (T_e^c , N_e^c) and "hot" (T_e^h , N_e^h) electrons was used in the calculations. Input parameters in the model were the gas temperature $T_g = 400\text{--}600$ K, pressure $p = (0.25\text{--}0.96)\times 10^{-2}$ Torr, concentrations $N_e^c = (0.13\text{--}2.3)\times 10^{10}$ cm⁻³, $N_e^h = (0.3\text{--}0.8)\times 10^{10}$ cm⁻³ and temperatures $T_e^c = 0.6\text{--}2.0$ eV, $T_e^h = 2.0\text{--}6.0$ eV of electrons, the percentage of atomic hydrogen $P_H = 4.0$ %.

The electronic relaxation time τ_R^e of the populations of the triplet states $N^3\Lambda_\sigma$ of the hydrogen molecules does not exceed a few tenths of a second. The values of the steady-state concentrations of excited molecules $H_2(N^3\Lambda_\sigma)$ are in the range from 1.7×10^4 to $8.2 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$.

The stationary distribution of triplet states $N^3\Lambda_\sigma$ populations and the vibrational distribution function of hydrogen molecules in the ground state differ from the Boltzmann distributions. The calculated value of the temperature of the first vibrational level $T_v(X^1\Sigma_g^+)$ lies in the range from 1700 K To 3000 K. Under optimum conditions for formation of the vibrationally – excited molecules $H_2(X^1\Sigma_g^+, \nu)$, the processes including the excited molecules $H_2(X^1\Sigma_g^+, \nu=1-4)$ can give a contribution to the kinetics of excitation of triplet states $c^3\Pi_u$, $d^3\Pi_u$, $e^3\Sigma_u^+$, $h^3\Sigma_g^+$, $i^3\Pi_g$ and $r^3\Pi_g$.

Mechanisms of the excitation and deactivation differ for different triplet state of the hydrogen molecule and are determined by the volumetric collisional-radiative processes. The composition and number of secondary processes and their hierarchy change depending on the residence time of the gas in the discharge zone.

The secondary processes give the largest contribution to the excitation and deactivation of the triplet states $a^3\Sigma_g^+$, $c^3\Pi_u$, $d^3\Pi_u$, $e^3\Sigma_u^+$, $g^3\Sigma_g^+$, $h^3\Sigma_g^+$, $i^3\Pi_g$ and $r^3\Pi_g$. Secondary processes give the smallest contribution to the excitation and deactivation of the triplet states $f^3\Sigma_u^+$ and $k^3\Pi_u$. Thus the dipole transitions $f^3\Sigma_u^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+$, $g^3\Sigma_g^+$ and $k^3\Pi_u \rightarrow a^3\Sigma_g^+$ can be used for the spectral diagnostics of hydrogen ECR discharge on the base of a simplified coronal approximation model.

It was shown that the radiation of the system Fulcher $H_2(d^3\Pi_u^- \rightarrow a^3\Sigma_g^+)$ commonly used in the spectral diagnostics does not described by a simplified coronal model in conditions of ECR discharge. This conclusion differs from that previously obtained for microwave discharge and DC discharge [65, 66]. This is due to the fact that the EEDF in ECR discharge is enriched with fast electrons compared with the distribution in these discharges. This difference leads to a greater rate of excitation of triplet states, to increase their concentrations and, consequently, to increased role of secondary processes in their excitation.

Keywords: ECR discharge, low temperature plasma, hydrogen discharge, hydrogen molecule triplet states, kinetics of collisionally-radiative processes, emission spectroscopy.

REFERENCES

1. P. Franzen, U. Fantz, D. Wunderlich, B. Heinemann, R. Riedl, W. Kraus, M. Froschle, B. Ruf, R. Nocentini, Nucl. Fusion **55**, 053005 (2015).
2. V. Antoni, P. Agostinetti, D. Aprile, M. Cavenago, G. Chitarin, N. Fomesu, N. Marconato, N. Pilan, E. Sartori, G. Serianni, P. Veltri, Rev. Sci. Instrum. **85**, 02B128 (2014).
3. M. Kashiwagi, N. Umeda, H. Tobari, A. Kojima, M. Yoshida, M. Taniguchi, M. Dairaku, T. Maejima, H. Yamanaka, K. Watanabe, T. Inoue, M. Hanada, Rev. Sci. Instrum. **85**, 02B320 (2014).
4. N. Umeda, M. Kashiwagi, M. Taniguchi, H. Tobari, K. Watanabe, M. Dairaku, H. Yamanaka, T. Inoue, A. Kojima, M. Hanada, Rev. Sci. Instrum. **85**, 02B304 (2014).
5. Y. Takeiri, K. Tsumori, M. Osakabe, K. Ikeda, K. Nagaoka, H. Nakano, M. Kasaki, O. Kaneko, E. Asano, T. Kondo, M. Sato, M. Shibuya, S. Komada, H. Sekiguchi, AIP Conf. Proc. **1515**, 139-48 (2013).
6. A. Simonin, A. Jocelyn, K. Achkasov, Bechu S. et. al., Nucl. Fusion **55**, 123020 (2015).
7. M. D. Gabovich, Sov. Phys. Usp. **26**, 447 (1983).
8. V. E. Fortov, D. H. H. Hoffmann, B. Yu. Sharkov, Sov. Phys. Usp. **51**, 109 (2008).
9. A. A. Skovoroda, V. A. Zhil'tsov, Plasma Physics Control. Fusion **43**, 929 (2001).
10. Yu. Belchenko, A. Ivanov, S. Konstantinov, A. Sanin, O. Sotnikov, Rev. Sci. Instrum. **87**, 02B133 (2016).
11. R. Gobin, P. Auvray, M. Bacal, J. Breton, O. Delferriere, F. Harrault, A. A. Ivanov, P. Svamas, O. Tuske, Nucl. Fusion **46**, S281 (2006).
12. G. Hellblom, C. Jacquot, Nucl. Instruments Methods Phys. Res. **A243**, 255-9 (1986).
13. M. Bacal, A. A. Ivanov, C. Rouille, S. Bechu, J. Pelletier, AIP Conf. Proc. **763**, 203 (2005).
14. A. A. Ivanov, C. Rouille, M. Bacal, Y. Amal, S. Bechu, J. Pelletier, Rev. Sci. Instrum. **75**, 1750 (2004).
15. P. Franzen, U. Fantz, Fusion Eng. Des. **89**, 2594 (2014).
16. E. Speth, H. D. Falter, P. Franzen, U. Fantz, M. Bandyopadhyay, S. Christ, A. Encheva, M. Froschle, D. Holtum, B. Heinemann, W. Kraus, A. Lorenz, C. Martens, P. McNeely, S. Obermayer, R. Riedl, R. Suss, A. Tanga, R. Wilhelm, D. Wunderlich, Nucl. Fusion **46**, S220-38 (2006).
17. J. Santoso, R. Manoharan, S. O'Byrne, C.S. Corr, Phys. Plasmas. **22**, 093513 (2015).
18. R. S. Hemsworth, A. Tanga, V. Antoni, Rev. Sci. Instrum. **79**, 02C109 (2008).

19. M. Hanada, A. Kojima, H. Tobar, R. Nishikiori, J. Hiratsuka, M. Kashiwagi, N. Umeda, M. Yoshida, M. Ichikawa, K. Watanabe, Y. Yamano, L. R. Grisham, *Rev. Sci. Instrum.* **87**, 02B322, (2016).
20. M. Bacal, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res.* **B37/38**, 28 (1989).
21. M. Bacal, M. Wada, *Appl. Phys. Rev.* **2**, 021305 (2015).
22. E. Nicolopoulou, M. Bacal, H. J. Doucet, *J. Physique.* **38**, 1399 (1977).
23. M. Bacal, E. Nicolopoulou, H. J. Doucet, in *Proc. The Second International Symposium on the Production and Neutralization of Negative Hydrogen Ions and Beams*. (Upton, N.Y., USA, 1977). New York: Brookhaven National Laboratory Upton, 1980. P. 95.
24. M. Bacal, G. W. Hamilton, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1538-40 (1979).
25. K. Prelec, *Rev. Sci. Instrum.* **44**, 1451 (1973).
26. J. N. Bardsley, *J. Phys. B At. Mol. Phys.* **1**, 303 (1968).
27. T. F. O'Malley, *Phys. Rev.* **150**, 14 (1966).
28. G. J. Schulz, *Rev. Mod. Phys.* **45**, 423 (1973).
29. J. M. Wadehra, J. N. Bardsley, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1795-8 (1978).
30. J. N. Bardsley, J. M. Wadehra, *Phys. Rev.* **A20**, 1398 (1979).
31. M. Allan, S. F. Wong, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1791 (1978).
32. Zhang Huashun, *Ion Sources*. (Berlin: Springer, 1999).
33. T. Mosbach, *Plasma Sources Sci. Technol.* **14**, 610-22 (2005).
34. M. Capitelli, G. Colonna, A. D'Angola, *Fundamental Aspects of Plasma Chemical Physics – Kinetics*. (New York: Springer, 2016).
35. S. X. Peng, H. T. Ren, Y. Xu, T. Zhang, A. L. Zhang, J. F. Zhang, J. Zhao, Z. Y. Guo, J. E. Chen, *AIP Conf. Proc.* **1655**, 070005 (2015).
36. J. M. Wadehra, *Phys. Rev.* **A29**, 106-10 (1984).
37. M. Cizek, J. Horacek, W. Domcke, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **31**, 2571-83 (1998).
38. J. Horacek, M. Cizek, K. Houfek, P. Kolorenc, W. Domcke, *Phys. Rev.* **A70**, 052712 (2004).
39. Peter Johannes. *Atoms and molecules in a hydrogen plasma expansion/door Wilhelmus Vankan*. (Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2005).
40. C. Bottcher, B. D. Buckley, *J. Phys. B At. Mol. Phys.* **12**, L497 (1979).
41. K. Hassouni, A. Gicquel, M. Capitelli, *Chem. Phys. Lett.* **290**, 502-8 (1998).
42. J. R. Hiskes, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 755 (1996).
43. J. S. Vogel, *Rev. Sci. Instrum.* **87**, 02A503 (2016).
44. W. L. Fite, R. T. Brackmann, D. G. Hummer, R. F. Stebbings, *Phys. Rev.* **116**, 363-7 (1959).
45. G. W. F. Drake, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 126-7 (1970).
46. V. N. Ochkin, *Spektroskopiya nizkotemperaturnoi plazmy (Spectroscopy of Low-Temperature Plasma)*, (Moscow: Fizmatlit, 2006) [in Russian].
47. J.A. Shirley, R.J. Hall, *J. Chem. Phys.* **67**, 2419 (1977).
48. M. Pealat, J.P. Taran, 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.
49. M. Pealat, J.-P. E. Taran, M. Bacal, F. Hillion, *J. Chem. Phys.* **82**, 4943 (1985).
50. M. Lefebvre, M. Pealat, J. P. Taran, *Pure and Appl. Chem.* **64**, 685 (1992).
51. V. A. Shakhmatov, O. Pascale De, M. Capitelli, *Eur. Phys. J. D* **29**, 235 (2004).
52. V. A. Shakhmatov, O. A. Gordeev, *Opt. Spectrosc.* **103**, 483 (2007).
53. D. S. Carl, S. Farhat, A. Gicquel, K. Hassouni, M. Lefebvre, *Journal of Thermophysics and Heat Transfer* **10**, 426 (1996).
54. D. K. Otorbaev, V. N. Ochkin, S. Yu. Savinov, *JETP Lett.* **28**, 424 (1978).
55. D. Wagner, B. Dikmen, H.F. Dobeles, *Plasma Sources Sci. Technol.* **7**, 462 (1998).
56. T. Mosbach, H.-M. Katsch, H. F. Döbele, *Physical Review Letters* **85**, 3420 (2000).
57. V. A. Shakhmatov, Yu. A. Lebedev, A. Lacoste, S. Bechu, *High Temperature* **53**, 569 (2015).
58. V. A. Shakhmatov, Yu. A. Lebedev, A. Lacoste, S. Bechu, *High Temperature* **54**, 120 (2016).
59. B. P. Lavrov, in *Book: Chemistry of Plasma, V. 11*. Ed. by Smirnov B. M. (Atomizdat, Moscow, 1984) [in Russian].
60. V. A. Shakhmatov, Yu. A. Lebedev, A. Lacoste, S. Bechu, *High Temperature* **54**, 467 (2016).
61. T. Shikama, S. Kado, Y. Kuwahara, K. Kurihara, F. Scotti, S. Tanaka, *Plasma Fusion Res.* **2**, 1045 (2007).
62. B. Xiao, S. Kado, S. Kajita, D. Yamasaki, *Plasma Phys. Controlled Fusion* **46**, 653 (2004).
63. T. V. Tsankov, K. Toko, U. Czarnetzki, *Phys. Plasmas.* **19**, 123503 (2012).
64. U. Fantz, B. Heger, *Plasma Phys. Controlled Fusion* **40**, 2023 (1998).
65. V. A. Shakhmatov, Yu. A. Lebedev, in *Abstracts of Papers of the XLIV International (Russia, Zvenigorod, Moscow Region, February 13–17, 2017) Conference on Plasma Physics and Controlled Thermonuclear Fusion*, (Moscow: PLASMA-IOFAN Science and Technology Center, 2017). P. 207.
66. V. A. Shakhmatov, Yu. A. Lebedev, *High Temperature* **55**, 3 (2017).
67. A. Lacoste, T. Lagarde, S. Bechu, Y. Arnal, J. Pelletier, *Plasma Sources Sci. Technol.* **11**, 1 (2002).
68. P. Svarnas, B. M. Annaratone, S. Bechu, J. Pelletie, M. Bacal, *Plasma Sources Sci. Technol.* **18**, 045010-8 (2009).
69. A. Lacoste, S. Bechu, O. Maulat, J. Pelletier, Y. Arnal, *Plasma Sources Sci. Technol.* **18**, 015017 – 8 (2009).
70. S. Bechu, A. Soum-Glaude, A. Bes, A. Lacoste, P. Svarnas, S. Aleiferis, A.A. Ivanov, Jr. M. Bacal, *Physics of Plasmas* **20**, 101601 (2013).
71. V. A. Shakhmatov, Yu. A. Lebedev, *High Temperature* **49**, 257 (2011).
72. A. V. Dem'yanov, N. A. Dyatko, I. V. Kochetov et al., *Soviet journal of plasma physics* **11**, 210 (1985).
73. A. V. Dem'yanov, N. A. Dyatko, I. V. Kochetov et al., *Soviet journal of plasma physics* **12**, 359 (1986).
74. A. V. Dem'yanov, N. A. Dyatko, I. V. Kochetov et al., *Journal of Technical Physics* **58**, 75 (1988).
75. L. S. Polak, M. Ya. Gol'denberg, A. A. Levitskii, *Vychislitel'nye metody v khimicheskoi kinetike (Computational Methods in Chemical Kinetics)*, (Moscow: Nauka, 1984).
76. *Fiziko-khimicheskie protsessy v gazovoi dinamike. Komp'yuterizovannyi spravochnik (Physical and Chemical Processes in Gas Dynamics. Computerized Handbook) 3 vols., vol. 1: Dinamika fiziko-khimicheskikh protsessov v gaze I plazme (Dynamics of Physicochemical Processes in Gas and Plasma)*, Chernii G. G. and Losev S. A., Eds. (Moscow: Mosk. Gos. Univ., 1995).
77. D. I. Slovetskii, *Mechanisms of Chemical Reaction in Plasma* (Nauka, Moscow, 1980) [in Russian].
78. 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>).