

04

©1994 г.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ПОСТУПАТЕЛЬНОЙ НЕРАВНОВЕСНОСТИ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

*А.В.Бодрюсов, К.А.Верещагин, В.А.Горшков,
К.В.Ходатаев, В.А.Шахатов*

Проведены исследования колебательно-поступательной неравновесности плазмы тлеющего разряда в техническом азоте при давлениях 3.5, 7.0 и 9.5 Тор с использованием методов КАРС спектроскопии, эмиссионной спектроскопии и оптической интерферометрии. Экспериментально установлено, что функция распределения молекул азота по колебательным уровням от $v = 0$ до $v = 4$ основного состояния $X^1 \sum_g^+$ является бoльцмановской, значения колебательной температуры, полученные по спектру КАРС, эмиссионному спектру второй положительной системы азота и методом оптической интерферометрии, совпадают с удовлетворительной точностью. При увеличении давления колебательная температура не монотонно меняется в пределах от 4200 до 5200 К. Значения газовой температуры, измеренные различными методами, хорошо согласуются в пределах погрешности измерений и лежат в диапазоне от 460 до 630 К, возрастая с ростом давления. Подтверждена достоверность определения температуры по возбужденному электронному состоянию молекулярного иона азота $B^2 \sum_u^+$ в условиях низкой плотности, когда время жизни возбужденного состояния молекулы сравнимо с временем вращательной релаксации.

Введение

В настоящее время в технологических процессах широко используются неравновесные газовые среды при низких давлениях ($p < 10$ Тор), в которых температуры, соответствующие различным степеням свободы, сильно различаются. Для оптимизации работы технологических установок ставятся задачи по исследованию кинетики процессов, формирующих основные параметры среды. Наиболее распространенным фактором неравновесности, влияющим на характер кинетики плазменных процессов, является нарушение колебательно-поступательного равновесия. Это обстоятельство и определило направленность настоящего исследования.

Традиционный набор методов по измерению параметров колебательно-поступательной неравновесности молекулярной плазмы при низких давлениях представлен пирометрией, термопарным и спектральными методами, интерферометрией и др. [1]. Широкое распространение нашел способ спектральной диагностики, основанный

на исследовании электронно-колебательно-вращательных эмиссионных спектров молекулы азота, используемого в качестве либо компоненты рабочей смеси, либо диагностической присадки. Поскольку для гомоядерных молекул, к которым относится азот, прямые измерения распределения по колебательным уровням основного электронного состояния затруднены в связи с отсутствием у последних дипольного момента, то возможно лишь косвенное определение колебательной температуры возбуждения T_v основного электронного состояния азота по спектрам второй положительной системы [2]. При этом требуются дополнительные сведения о плазме разряда (о функции распределения электронов по энергиям, характере распределения по колебательным уровням в состоянии $X^1 \sum_g^+$) и выполнение условий применимости корональной модели, согласно которой возбуждение уровня C^3P_u происходит электронным ударом, а его дезактивация за счет радиационного распада [1,2]. Это усложняет задачу определения T_v .

Возможность определения поступательной температуры T_n по линиям эмиссионного излучения основана на ее отождествлении с вращательной температурой $T_{вр}$. Поскольку в условиях плазмы низкого давления время жизни двухатомной молекулы в возбужденном электронном состоянии может быть меньше времени вращательной релаксации, то вращательное распределение возбужденного состояния, как указано в [3], может существенно отличаться от функции распределения по вращательным уровням в основном состоянии в зависимости от характера процесса возбуждения и факта наличия равновесия между поступательными и вращательными степенями свободы для состояния, из которого происходит возбуждение. Это ставит под сомнение исходное предположение о равенстве T_n и $T_{вр}$.

Оптическая интерферометрия при известных пространственном распределении давления и уравнении состояния позволяет определять газовую температуру [4], а с привлечением априорных предположений о характере колебательной кинетики в разряде по измерению временной зависимости абсолютного смещения интерференционных полос на стадии его формирования получить информацию о колебательном возбуждении [5]. Однако применение оптической интерферометрии ограничено потерей ее чувствительности в области низких давлений и сложностью интерпретации первичных данных при исследовании плазмы, сложной по химическому составу.

К недостаткам упомянутых методик следует отнести также пространственную нелокальность измерения.

Для прямых измерений колебательно-вращательных распределений гомоядерных молекул в основном электронном состоянии наиболее эффективны методы лазерной спектроскопии комбинационного рассеяния света, в которых одно из ведущих положений занимает спектроскопия когерентного-антистоксова рассеяния света (КАРС) [6,7]. Метод КАРС обладает рядом особенностей, существенно расширяющих возможности диагностики плазмы. Достаточно отметить высокое пространственно-временное разрешение ($100 \times 100 \times 1000$ мкм, 10^{-8} с) и большую спектральную яркость излучения антистоксова сигнала при близкой к лазерной расходимости, что делает возможным исследование объектов и сред с низкой концентрацией (до 10^{15} мол/см³). Изме-

рение колебательно-вращательных распределений молекул азота методом КАРС в разрядах, несущих богатую информацию о состоянии газовой среды, находит все более широкое распространение [8-10].

В наших экспериментах для исследования степени колебательно-ступательной неравновесности в газоразрядной плазме технического азота в диапазоне давлений от 3.5 до 9.5 Тор и мощности энерговыделения $W = 0.2-0.5$ Вт/см³ использовались оптическая интерферометрия, эмиссионная спектроскопия (излучение электронно-возбужденных состояний молекулярного иона азота $B^2 \sum_u^+$ и молекулы азота $C^3\Pi_u$) и КАРС спектроскопия.

Условия эксперимента и методики измерений

Разряд. Продольный тлеющий разряд постоянного тока возбуждался в кварцевой трубке с внутренним диаметром 3.6 см и длиной 98 см. Высоковольтный стабилизированный источник питания присоединялся к титановым кольцевым электродам, вставленным в разрядную трубку. Расстояние между электродами 60 см. Трубка имела контур водяного охлаждения. Откачка и напуск газа производились через отверстие в одном из торцевых фланцев. В зависимости от применяемого диагностического метода к фланцам крепились кварцевые окна или абсорбционные светофильтры оптического качества. Ток в разряде поддерживался равным 50 мА. Значения E/N (E — средняя напряженность электрического поля в положительном столбе; N — концентрация молекул на оси разряда, определяемая с учетом падения плотности в результате нагрева) изменялись от 40 до 80 Td при варьировании давления от 3.5 до 9.5 Тор при длине положительного столба 58 см.

Высокая стабильность параметров разряда позволила последовательно во времени использовать различные средства оптической диагностики.

КАРС спектроскопия. Для КАРС спектроскопии использовалась установка фирмы SOPRA. Установка SOPRA включает в себя автоматизированную систему сбора и обработки данных. Ее лазерная система состоит из одномерного АИГ: Nd^{+3} лазера с удвоением частоты и узкополосного перестраиваемого лазера на красителе, накачиваемого излучением второй гармоники АИГ: Nd^{+3} лазера. Излучение второй гармоники АИГ: Nd^{+3} лазера с длительностью $\sim 25-30$ нс и энергией до 70 мДж совместно с излучением лазера на красителе с энергией до 3 мДж направлялось в разрядную трубку вдоль ее оси. Полезный КАРС сигнал выделялся из фонового излучения лазеров и плазмы широкополосными фильтрами и монохроматором и регистрировался ФЭУ. Спектральное разрешение КАРС спектрометра определяется спектральными ширинами излучений второй гармоники АИГ: Nd^{+3} лазера (до 0.01 см⁻¹) и лазера на красителе (до 0.08 см⁻¹) и составляет 0.1 см⁻¹.

В исследованиях колебательно-вращательного распределения молекул азота в основном состоянии $X^1 \sum_g^+$ применялась коллинеарная схема КАРС спектроскопии. Лазерные пучки после совмещения на дихроичном зеркале направлялись через диафрагму и фокусировались линзой в центральную часть положительного столба. В такой схеме

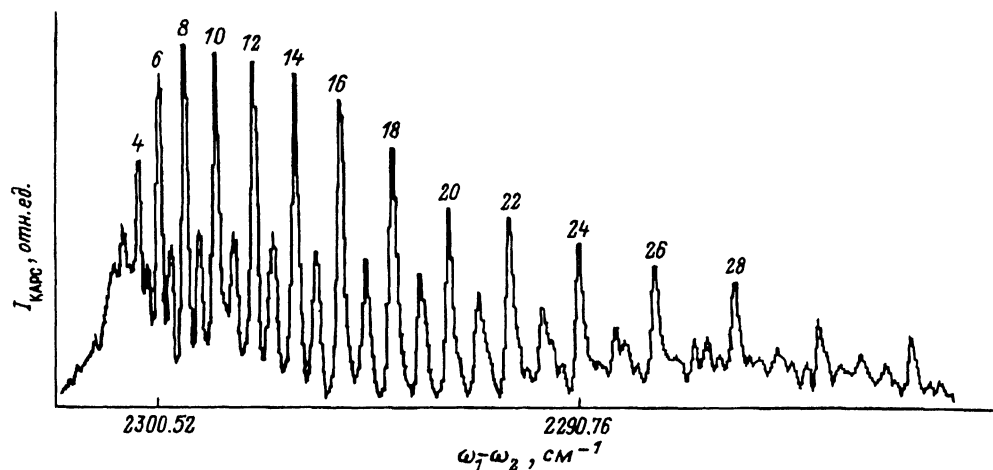


Рис. 1. Карс спектр Q -ветви перехода $v=1-v=2$ молекулы азота в основном электронном состоянии $X^1 \sum_g^+$ ($T_{вр} = 600$ К и $T_v = 4770$ К), полученный из плазмы тлеющего разряда при давлении 9.5 Тор, токе 50 мА.

волновые векторы исходного и вторичного излучений параллельны. При гауссовом распределении интенсивности излучения лазеров накачки 75% энергии КАРС сигнала генерируется из области фокуса, ограниченной цилиндром с диаметром D и длиной S [11]

$$D = 4\lambda f / \pi d, \quad S = 6 \cdot L,$$

где λ — длина волны излучения АИГ: Nd^{+3} лазера; f — фокусное расстояние линзы, фокусирующей лазерные пучки в разрядную трубку; d — диаметр пучков в плоскости линзы; $L = \pi D^2 / 2\lambda$ — конфокальный параметр.

Размеры D и S определяют пространственное разрешение. В нашем случае $d = 0.7$ см, $f = 50$ см, так что $D = 50$ мкм и $S = 4$ см.

В эксперименте регистрировалась вращательная структура Q -ветви колебательно-вращательных переходов 0-1, 1-2, 2-3, 3-4, 4-5. Типичный КАРС спектр Q -ветви с разрешенной вращательной структурой колебательно-вращательного перехода 1-2 молекулы азота основного электронного состояния $X^1 \sum_g^+$ показан на рис. 1.

Интерферометрия. Для интерферометрических измерений вдоль разрядной трубки в качестве источника монохроматического излучения двухпроходowego интерферометра Майкельсона с рабочей апертурой 40 мм использовался одномодовый лазер ЛГН-215 с длиной волны излучения 632.8 нм. Интерференционная картина разряда в установившемся режиме фотографировалась аппаратом "Зенит". Максимальное смещение интерференционной полосы на оси разряда составляло 2.2-3.5 в долях ширины полосы. Погрешность в определении смещения полосы была в пределах 0.2 ширины полосы. Фотографирование интерференционной картины давало информацию о распределении температуры по сечению газоразрядной трубки.

Смещение интерференционных полос на оси разряда регистрировалось во времени с помощью ФЭУ. Перед катодом ФЭУ размещалась

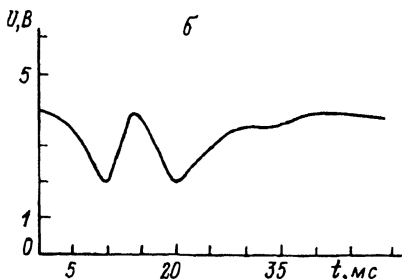
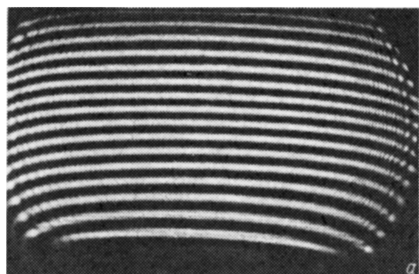


Рис. 2. Интерферометрические измерения в тлеющем разряде азота при давлении 9.5 Тор и токе 50 мА.

а — установившаяся картина смещения интерференционных полос по поперечному сечению разрядной трубки; б — осциллограмма с ФЭУ, регистрирующая смещение интерференционных полос на оси трубки во времени на стадии установления разряда.

щель размером 0.3×4.5 мм так, что центр интерференционной картины совпадал с центром щели, полосы ориентировались параллельно щели. Временное разрешение ФЭУ 5 мкс. Фотоэлектрическая регистрация смещения полос осуществлялась для измерения динамики роста газовой, колебательных температур и изменение концентрации газа на оси разряда на стадии установления. Характерные интерферограмма и осциллограмма показаны на рис. 2.

Эмиссионная спектроскопия. Для регистрации эмиссионных спектров излучения применялся автоматизированный спектральный комплекс КСВУ, укомплектованный монохроматором МДР-23 с фотоэлектрической регистрацией. Эмиссионные спектры снимались из центральной части трубки с пространственным разрешением по ее поперечному сечению 0.7 см. Абсолютные измерения заселенностей колебательных уровней $C^3\Pi_u$ проводились в диапазоне длин волн от 337 до 380 нм, что соответствует переходам 0-2, 1-3, 2-4, 3-5, 4-6 второй положительной системы N_2 . При абсолютных измерениях интенсивностей излучения и калибровки оптической системы использовалась градуированная светоизмерительная лампа ТРУ-1100-2350. Для исследований относительной заселенности вращательных уровней N_2^+ использовалась полоса 0-0 электронно-колебательного перехода $B^2 \sum_u^+ - X^2 \sum_g^+$ первой отрицательной системы иона азота. При идентификации эмиссионных спектров мы пользовались результатами работ [12-14].

Результаты и обсуждение

Значения поступательной и колебательной температур, измеренные различными методами на оси разряда при разных мощностях энерго-

P, Тор	W, Вт/см ³	Спектры		КАРС		Интерферограммы	
		T, K	T _v , K	T, K	T _v , K	T, K _γ	T _v , K
3.5	0.22	460 ± 30	4200 ± 600	480 ± 35	4470 ± 350	-	-
7.0	0.29	540 ± 30	5000 ± 800	530 ± 35	4940 ± 360	520 ± 30	5200 ± 530
9.5	0.40	580 ± 35	4600 ± 500	600 ± 40	4770 ± 370	570 ± 40	4900 ± 500

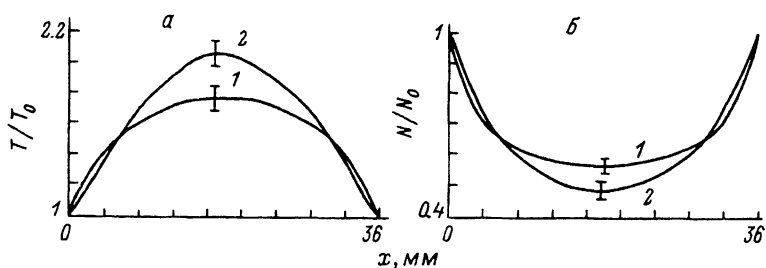


Рис. 3. Распределение газовой температуры (а) и плотности (б) по сечению разрядной трубки при токе 50 мА.

N_0 — концентрация молекул при давлении p и температуре $T_0 = 300$ К; 1 — $p = 7$, 2 — 9.5 Тор.

выделения W представлены в таблице. Как видно, значения, полученные разными способами, совпадают в пределах погрешности измерений.

Совпадение значений поступательной температуры, измеренных по вращательному распределению молекул N_2^+ в возбужденном состоянии $B^2 \sum_u^+$ (аналогично работе [15]), со значениями температуры, определенными из обработки КАРС спектров и интерферограмм, указывает на достоверность измерения поступательной температуры плазмы по электронно-возбужденному состоянию молекулярного иона азота в условиях пониженной плотности (вплоть до 3 Тор, когда его среднее время жизни $t^* = 4 \cdot 10^{-8}$ с сравнимо с временем вращательной релаксации $t = 10^{-7}$ с).

Профили распределения T_n и N по поперечному сечению трубки, измеренные методом оптической интерферометрии, для давлений 7 и 9.5 Тор показаны на рис. 3.

Функции распределения молекул азота по колебательным уровням восстанавливались по КАРС спектрам переходов от 0-1 до 4-5 для четных квантовых вращательных чисел от 6 до 12 (для основного электронного состояния $X^1 \sum_g^+$ определялись заселенности уровней от $v = 0$ до $v = 4$) методом, предложенным в [16], а по эмиссионным спектрам второй положительной системы азота (для возбужденного электронного состояния $C^3 \Pi_u$ определялись заселенности уровней от $v_c = 0$ до $v_c = 4$) — по методике, изложенной в [17]. На рис. 4 представлены типичные функции распределения по колебательным уровням для давления 7 Тор. Отметим, что полученная функция распределения соответствует бoльцмановской.

Колебательная температура T_v состояния $X^1 \sum_g^+$ (см. таблицу) определялась из прямых измерений колебательных заселенностей (КАРС), а также по абсолютным измерениям заселенностей электронно-колебательных уровней $v_c = 0-4$ состояния $C^3 \Pi_u$ молекулы азота смещения интерференционных полос. Во втором случае T_v определялась из численного моделирования полученной в эксперименте зависимости $\ln(N_{v_c}/N_{v_c=0})$ от квантового числа колебательного уровня v_c . Расчеты проводились в диапазоне значений электронной температуры $0.9 < T_e < 1.2$ эВ при концентрациях электронов

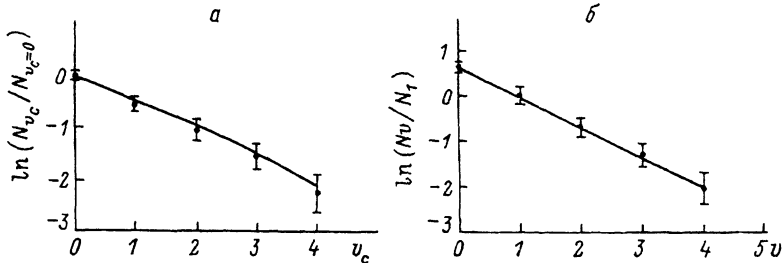


Рис. 4. Распределение молекул азота в разряде по колебательным уровням при давлении 7 Тор и токе 50 мА.

a — для возбужденного состояния $C^3\Pi_u$: точки — эксперимент (величина заселенности $N_{\nu_{C=0}} = 5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$), сплошная кривая — расчет по корональной модели для $T_n = 530 \text{ К}$, $T_v = 5000 \text{ К}$, $T_e = 0.99 \text{ эВ}$ и $N_e = 6.8 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$; *б* — для основного электронного состояния $X^1\Sigma_g^+$: точки — эксперимент, сплошная линия — бoльцмановское распределение при $T_v = 4940 \text{ К}$.

$N \cong (3-8) \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$ и значениях газовой температуры, полученных непосредственно из эксперимента. При определении T_e и N_e использовались результаты численных расчетов [18]. При этом значение температуры T_v основного состояния, используемое как подгоночный параметр в корональной модели, удовлетворительно совпадало со значением температуры, полученным из КАРС спектров (см. таблицу). Результаты модельного расчета заселенностей $C^3\Pi_u$ -уровня приведены на рис. 4,а.

Рост колебательной температуры основного состояния, поступательной температуры и уменьшение концентрации во времени, полученные из интерферометрических измерений, показаны на рис. 5 и 6. Вычисление изменения колебательной температуры проводилось в приближении постоянной мощности энерговыделения W на стадии формирования разряда. Температуры T_v и T_n достигали своих стационарных значений (см. таблицу) за время 30–35 мс.

Как видно из таблицы, наблюдается немонотонное изменение колебательной температуры T_v с ростом давления. Это, по-видимому, связано с тем, что с ростом давления повышается поступательная тем-

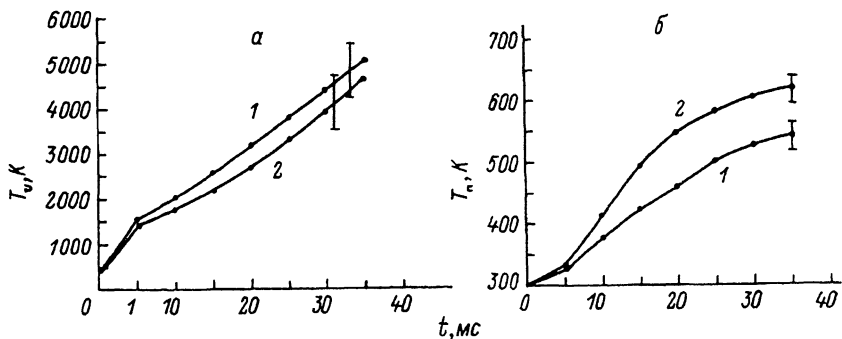


Рис. 5. Зависимость колебательной температуры T_v (а) и поступательной температуры T_n (б) на оси разряда от времени на стадии его формирования при давлении *p*.

1 — $p = 7$, 2 — 9.5 Тор.

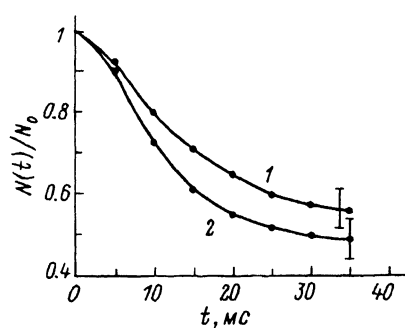


Рис. 6. Зависимость концентрации молекул на оси разряда от времени на стадии его формирования.

N_0 — концентрация молекул при давлении p и $T_0 = 300$ К; 1 — $p = 7$, 2 — 9.5 Тор.

пература, в результате увеличивается скорость $V-T$ -обмена и, как следствие, наблюдается уменьшение температуры при 9.5 Тор по сравнению с 7 Тор.

Таким образом, исследование колебательно-поступательной неравновесности в тлеющем разряде для типичных условий работы экспериментальной установки (ток 50 мА, диаметр охлаждаемой трубки 3.6 см, диапазон давлений 3.5–9.5 Тор, удельная мощность энерговыделения $W = 0.2-0.4$ Вт/см³) показало, что в указанных условиях колебательная температура превышает поступательную на порядок; значения колебательной температуры, измеренные по КАРС спектрам, по эмиссионному излучению состояния $C^3\Pi_u$ второй положительной системы азота и оптической интерферометрии, находятся в удовлетворительном взаимном согласии; величины поступательной температуры, определенные по вращательным распределениям состояний $X^1\Sigma_g^+$, $B^2\Sigma_g^+$, хорошо согласуются с интерферометрическими измерениями, что указывает на достоверность обеих использованных методик; метод измерения колебательной температуры с помощью оптической интерферометрии справедлив для вышеупомянутых условий и может быть использован для ее определения; для рассматриваемого диапазона давлений (вплоть до 3 Тор) подтверждена достоверность измерения газовой температуры по электронному состоянию $B^2\Sigma_g^+$ молекулы иона азота в условиях низкой плотности, когда время жизни возбужденного состояния t^* сравнимо с временем вращательной релаксации t .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (93-02-17412).

142:12

Список литературы

- [1] Методы исследования плазмы / Под ред. В. Лохте-Хольтгрена. М.: Мир, 1971. 552 с.
- [2] Словецкий Д.И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М.: Наука, 1980. 310 с.
- [3] Оторбаев Д.Е., Очкин В.Н., Рубин П.Л. и др. Тр ФИ им. П.Н. Лебедева АН СССР. Т. 157. 86 с.
- [4] Островский Ю.И., Бутусов М.М., Островская Г.В. Голографическая интерферометрия. М.: Наука, 1977. 336 с.
- [5] Дерюгин А.А., Паль А.Ф., Филиппов А.В. Тез. докл. VIII Всесоюз. конф. по физике низкотемпературной плазмы. Минск, 1991. Ч. 3. С. 21-22.
- [6] Ниблер Дж., Найтен Г. Спектроскопия комбинационного рассеяния света в газах / Под ред. А. Вебера. М.: Мир, 1982. 310 с.

- [7] *Атманов С.А., Коротеев Н.И.* Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света. М: Наука, 1981. 387 с.
- [8] *Shaub W.M., Nibler I.W., Harvey A.B.* // J. Chem. Phys. 1977. Vol. 67. P. 1883.
- [9] *Смирнов В.В., Фабелинский В.И.* // Письма в ЖЭТФ. 1978. Т. 28. С. 427.
- [10] *Massabieax B., Gousset G., Lefebvre M., Pealat M.* // J. de Physique. 1987. Vol. 48. P. 1939.
- [11] *Regnier P.R., Moya F., Taran J.P.E.* // J. AIAA. 1974. Vol. 12. P. 826-831.
- [12] *Pearse R.W.D., Gaydon A.G.* The identification of Molekular Spektra. London, 1976. 407 p.
- [13] *Allison J., Kondow T., Zare R.N.* // Chem. Phys. Lett. 1979. Vol. 64. P. 202-207.
- [14] *Herzberg G.* Molecular spectra and Molecular structure. 1. Spectra of Diatomic Molecules. New York: D. van Nostrand, 1951. 658 p.
- [15] *Bouchoux A.M., Goure J.P., Lambert A.M.* // J. QSRT. 1976. Vol. 16. P. 451-455.
- [16] *Валянский С.И., Верещагин К.А., Волков А.Ю.* и др. Препринт ИОФ АН СССР. N 109. М., 1984. 48 с.
- [17] *Косоручкина А.Д., Трезов Е.С.* // ЖТФ. 1975. Т. 45. Вып. 5. С. 1082-1085.
- [18] *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. М.: Наука, 1987. 379 с.

Московский радиотехнический институт

Поступило в Редакцию
3 июня 1993 г.