

04:07

©1995 г.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ VV-ОБМЕНА В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ В АЗОТЕ МЕТОДОМ КАРС СПЕКТРОСКОПИИ

*О.А.Гордеев, В.А.Шазатов*

Московский радиотехнический институт РАН,  
113519, Москва, Россия  
(Поступило в Редакцию 5 июля 1994 г.)

На основе результатов измерений методом КАРС спектроскопии и численного моделирования функции распределения молекул азота по колебательным уровням основного электронного состояния  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  в тлеющем разряде определено значение константы скорости VV-обмена в диапазоне изменения параметра  $E/N$  от 45 до 80 Td. Измерения подтверждают применимость квантово-классической модели Биллинга-Фишера для расчета констант скоростей VV-обмена при моделировании колебательной кинетики в тлеющем разряде в азоте. На основе измерений распределения газовой температуры по сечению разрядной трубки методом оптической интерферометрии уточнены соотношения для учета диффузии колебательно-возбужденных молекул и атомов на стенки трубки. Это позволило улучшить согласие рассчитанных данных с измеренными при понижении давления.

### Введение

В последние годы низкотемпературная плазма в молекулярных газах является предметом интенсивного экспериментального и теоретического изучения. Данные исследования стимулируются развитием таких областей, как физика и химия верхних слоев атмосферы, физика электроразрядных лазеров и плазмохимические технологии.

Особый интерес представляет низкотемпературная плазма в молекулярном азоте, поскольку он характеризуется замедленной колебательной релаксацией. При низких давлениях ( $p \leq 10$  Тор) разряд в молекулярном азоте представляет сильнонеравновесную систему, где колебательная температура может превышать поступательную на порядок. В указанных условиях вид функции распределения молекул азота по колебательным уровням (ФРК) может влиять на механизмы диссоциации, ионизации, на вид ФРК молекул в электронно-возбужденных состояниях и т.п. — практически на все процессы, имеющие место в плазме. Вид ФРК в широком диапазоне изменения параметров разряда главным образом определяется возбуждением колебательных уровней электронным ударом и процессами VT- и VV-энергообмена между

молекулами [1,2]. Особо следует отметить, что нижние уровни ФРК чувствительны к процессу VV-обмена. В табл. 1 приведен ряд известных значений константы скорости  $K_{10}^{01}$  VV-обмена для молекулы азота, полученных из расчетов или экспериментальных измерений. Неопределенность константы  $K_{10}^{01}$  составляет порядок и при численном моделировании может сказаться на виде ФРК для нижних уровней, на которых сосредоточена значительная доля энергии, вкладываемой в разряд.

В настоящей работе для обработки результатов эксперимента [9], выполненного ранее в нашей лаборатории, используется модель, описывающая возбуждение колебательных уровней молекул азота в положительном столбе плазмы [2,10]. В ней учтено влияние на ФРК дезактивации колебательной энергии молекул на стенках разрядной трубки [11] и на образующихся в результате диссоциации молекул атомах азота [12]. Из сопоставления расчетных и экспериментальных результатов определена константа скорости VV-обмена  $K_{10}^{01}$  для молекулы азота. С целью повышения точности и надежности расчетов для учета влияния стенки газоразрядной трубки на степень колебательного возбуждения азота были использованы результаты измерений распределения газовой температуры по поперечному сечению трубки в плазме разряда в азоте методом оптической интерферометрии из работы [9].

### Условия эксперимента

В эксперименте использовался продольный тлеющий разряд постоянного тока  $I = 50$  мА при значениях давления 3.5, 7 и 9.5 Тор в молекулярном азоте. При исследовании степени колебательно-поступательной неравновесности в плазме с тем, чтобы повысить надежность измерений, параллельно применялись три методики: оптиче-

Таблица 1.

Экспериментальные данные из [9]					
$p$ , Тор	$E/N$ , Td	$N_e$ , см <sup>-3</sup>	$T_e$ , эВ	$T_g$ , К	$T_v$ , К
3.5	80	$3.5 \cdot 10^9$	0.9	480	$4470 \pm 350$
7.0	45	$1.3 \cdot 10^{10}$	0.7	530	$4940 \pm 360$
9.5	60	$6.0 \cdot 10^9$	0.8	600	$4770 \pm 370$

Таблица

(продолжение)

Расчет $T_v$ , К по данным $K_{10}^{01} \cdot 10^{-14}$ , см <sup>-3</sup> /с из литературы				
[3]	[4,5]	[6]	[7]	[8]
0.9	2.6	5.0	10	15
4400	3890	3735	3580	3510
4960	4170	3980	3800	3700
4800	4020	3860	3710	3630

ская интерферометрия, эмиссионная спектроскопия и КАРС спектроскопия. Подробное описание экспериментальной установки и методик измерений представлены в работе [9]. Разряд возбуждался в кварцевой трубке с внутренним радиусом  $R = 1.8$  см с межэлектродным расстоянием 58 см. Контур водяного охлаждения трубки поддерживал температуру стенки  $T_W$  постоянной и равной 300 К. Значение  $E/N$  ( $E$  — средняя напряженность электрического поля в положительном столбе,  $N$  — концентрация молекул на оси разряда с учетом падения плотности в результате нагрева), необходимое для определения дрейфовой скорости  $v_{dr}$  по [13] и температуры электронов  $T_e$  по [10], восстанавливалось по измеренным средним значениям газовой температуры  $T_g$  на оси разряда и вольт-амперных характеристик. Плотность электронов вычислялась по соотношению  $N_e = I/\pi R^2 v_{dr}$ . Измеренные параметры положительного столба плазмы тлеющего разряда и полученные при данных условиях средние значения газовой температуры и величины эффективных колебательных температур, соответствующих первым пяти колебательным уровням основного состояния  $X^1\Sigma_g^+$  молекулы азота ( $v = 0-4$ ), приведены в табл. 1.

### Основные уравнения

Численное моделирование возбуждения колебательных степеней свободы молекул азота в плазме тлеющего разряда проводилось для условий, реализованных в эксперименте [9] и приведенных в табл. 1. В положительном столбе плазмы тлеющего разряда доминирующими процессами, формирующими ФРК азота по уровням в основном состоянии ( $X^1\Sigma_g^+$ ) при  $E/N = 45-80$  Td, являются процессы VT-, VV-обмена между молекулами и возбуждение колебательных уровней электронным ударом [1,2]. Кинетикой электронно-возбужденных состояний и ионизации можно пренебречь. Однако это не относится к процессам диссоциации молекул азота, которые могут влиять на ФРК. В предлагаемой модели рассматриваются механизмы диссоциации молекул азота в результате прямого электронного удара и через колебательное возбуждение. Диссоциация через возбуждение электронных уровней с переходом на разлетный терм [14] приближенно учтена в полном сечении диссоциации.

Функция распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) в плазме разряда в азоте отклоняется от максвелловской. Однако в области энергий, соответствующих порогам возбуждения первых четырех колебательных уровней ( $\epsilon \leq 1.17$  эВ), константы скоростей мало отличаются от констант, рассчитанных с максвелловской ФРЭЭ со значением электронной температуры из [10] при соответствующих значениях  $E/N$ . Это обстоятельство связано со значительной ролью сверхупругих столкновений при высокой степени возбуждения нижних колебательных уровней, а также электрон-электронных столкновений.

Учет радиальной неоднородности параметров стационарного тлеющего разряда, ограниченного стенкой разрядной трубки, усложняет задачу расчета из-за большого количества сортов частиц. В нашем случае рассматриваются 46 колебательных уровней молекулы азота и атомы азота в основном состоянии  $N(4S)$ . Для упрощения удобно

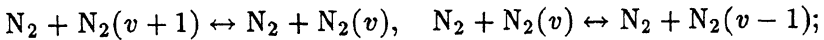
использовать подход, развитый в работе [11], позволяющий перейти к уравнениям, содержащим величины, усредненные по сечению трубки. В этой ситуации предполагается, что в процессе формирования функции распределения молекул радиальные профили газовой температуры  $T_g$  и концентрации частиц будут близки к стационарным.

Таким образом, исходная система уравнений, описывающая изменение во времени заселенностей колебательных уровней основного электронного состояния молекул азота и концентрации атомов в положительном столбе плазмы тлеющего разряда при постоянном давлении в изотермическом приближении, имеет вид

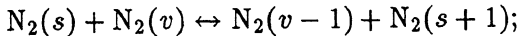
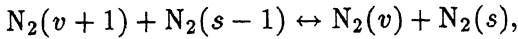
$$\begin{aligned} \frac{\partial X_v}{\partial t} = & N_e \sum_{s=0}^{10} \left[ k_{sv}^e \cdot X_s - k_{vs}^e \cdot X_v \right] - k_D^e \cdot N_e \cdot X_v + \\ & + N \left[ K_{v+1,v}^{VT} \cdot X_{v+1} - K_{v,v+1}^{VT} \cdot X_v - K_{v,v-1}^{VT} \cdot X_v + K_{v-1,v}^{VT} \cdot X_v \right] + \\ & + N \sum_{s=1}^{s^*} \left[ K_{v+1,v}^{s-1,s} \cdot X_{v+1} \cdot X_{s-1} - K_{v,v+1}^{s,s-1} \cdot X_v \cdot X_s \right] + \\ & + N \sum_{s=0}^{s^*} \left[ K_{v-1,v}^{s-1,s} \cdot X_{v-1} \cdot X_{s+1} - K_{v,v-1}^{s,s+1} \cdot X_v \cdot X_{s+1} \right] + \\ & + Q_v^{VT} \cdot X_a + V_v + (1/2) \cdot V_a \cdot X_v, \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} 1/2 \frac{\partial X_a}{\partial t} = & k_d^e \cdot N_e - K_R^a \cdot N_a^2 + K_{s^*,s^*+1}^{VT} \cdot N \cdot X_{s^*} + \\ & + N \sum_{s=1}^{s^*} K_{s,s-1}^{s^*,s^*+1} \cdot X_s \cdot X_{s^*} - V_a. \end{aligned} \quad (2)$$

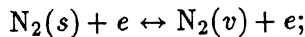
Здесь  $K_{v+1,v}^{VT}$ ,  $K_{v,v+1}^{VT}$ ,  $K_{v+1,v}^{s-1,s}$ ,  $K_{v,v+1}^{s,s-1}$ ,  $k_{sv}^e$ ,  $k_{vs}^e$  и  $K_R^a$  обозначают константы скоростей следующих процессов: одноквантовая  $VT$ -релаксация молекул азота



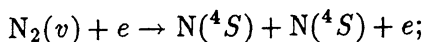
одноквантовый  $VV$ -обмен между молекулами азота

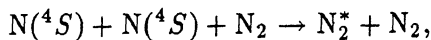


возбуждение колебательных уровней основного состояния молекулы азота электронным ударом



диссоциация молекул азота с колебательного уровня  $v$  основного состояния электронным ударом



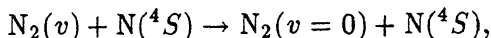


где  $N_2^*$  — электронно-возбужденный терм молекулы азота.

Выражение  $Q_v^{VT}$  для  $v = 0$  имеет вид

$$Q_{v=0}^{VT} = \sum_v^5 K_a^{VT} \cdot X_v. \quad (3)$$

Здесь  $K_a^{VT}$  обозначает константу скорости  $VT$ -релаксации колебательно-возбужденных молекул для  $v \leq 5$  на атомах азота



которая принималась одинаковой для указанных пяти уровней. В уравнениях для остальных нижних колебательных уровней  $v \leq 5$  соответственно входили члены вида

$$Q_v^{VT} = -K_a^{VT} \cdot X_v. \quad (4)$$

Величины  $X_v = N_v/N$  и  $X_a = N_a/N$ , где  $N_v$ ,  $N_a$  — концентрации колебательно-возбужденных молекул на уровне  $v$  и атомов азота. В уравнениях (1) и (2) колебательный уровень  $s^* + 1$  предполагается уровнем диссоциации молекул азота через колебательное возбуждение [2].  $V_v$  и  $V_a$  выражают диффузионный уход из плазмы колебательно-возбужденных молекул и атомов азота с последующей гетерогенной релаксацией молекул и рекомбинацией атомов на стенке трубки.

При численном моделировании колебательной кинетики молекул азота в разряде величина константы скорости  $VV$ -обмена  $K_{10}^{01}$  варьировалась в соответствии с данными из табл. 1 до достижения наилучшего согласия с экспериментальными результатами по колебательной температуре  $T_v$  для первых пяти нижних уровней.

При использовании данных для констант скоростей  $VT$ - и  $VV$ -процессов из [3] величины  $K_{v,v-1}^{VT}$ ,  $K_{v,v-1}^{v-1,v}$  первых 9 колебательных уровней в диапазоне газовой температуры  $300 \leq T_g \leq 700$  К аппроксимировались выражением вида

$$K = R \exp(A \cdot T_g^2 + B/T_g + C \cdot T_g + D \cdot \ln T_g + E). \quad (5)$$

Исключение составляет аппроксимационная формула для константы скорости  $K_{v,v-1}^{v-1,v}$  при  $v = 2$

$$K = R(A \cdot T_g^2 + B/T_g + C \cdot T_g + D \cdot \ln T_g + E). \quad (6)$$

Значения параметров аппроксимации  $A$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $E$  и  $R$  приведены в табл. 2.

Остальные константы скоростей рассчитывались по формулам  $SSH$ -теории [15]

$$K_{v,v-1}^{VT} = K_{10} \frac{v(1-\delta)}{1-\delta \cdot v} \exp[\delta_{VT}(v-1) - 20.6/T_g], \quad (7)$$

Таблица 2.

A	B	C	E	D	R	v
Параметры для констант скоростей VT-энергообмена						
-66.133E-07	+379.29E+01	-00.000E-00	-122.15E-00	0196.65E-01	1.0E-22	1
000.000E-00	+968.40E+00	-00.000E-00	-585.11E-01	+101.96E-01		2
-16.549E-06	-000.00E-00	+35.943E-03	+000.00E-00	-102.92E-02		3
-10.008E-06	-723.25E-00	+23.910E-03	+000.00E-00	0000.00E-00		4
-78.145E-07	-103.26E+01	+20.343E-03	+000.00E-00	0000.00E-00	1.0E-21	5
-91.422E-07	-101.66E+01	+21.768E-03	+000.00E-00	0000.00E-00		6
000.000E-00	-166.36E+01	+94.128E-04	+552.85E-02	0000.00E-00		7
000.000E-00	-000.00E-00	+14.444E-04	-392.83E-01	+738.16E-02		8
000.000E-00	+109.84E-00	-00.000E-00	-437.00E-01	+823.49E-02		9
Параметры для констант скоростей VV-энергообмена						
092.282E-09	-404.36E-02	-10.497E+01	0114.95E-02	0000.00E-00	1.0E-15	1
050.875E-21	+588.97E-17	-14.604E-13	0000.00E-00	0406.40E-19	1.0E-00	2
-26.783E-08	000.00E-00	--27.798E+01	0221.53E-03	0164.37E-05	1.0E-15	3
-35.235E-08	000.00E-00	--22.662E+01	0209.22E-03	0196.07E-05		4
016.097E-09	-828.73E-02	+14.795E-00	0162.80E-02	0000.00E-00		5
-31.854E-08	000.00E-00	-26.281E+01	0264.66E-03	0184.22E-05		6
-25.267E-08	000.00E-00	--32.960E+01	0312.30E-03	0159.80E-05		7
-26.952E-08	000.00E-00	-40.130E+01	0338.59E-03	0159.12E-05		8
031.022E-09	-117.17E-01	000.000E-00	0223.61E-02	-042.99E-05		9

$$K_{v,v-1}^{s,s+1} = K_{10}^{01} \frac{(s+1)(v+1)}{(1-\delta \cdot (s+1))(1-\delta(v+1))} \exp[-\delta_{VV} \cdot |n-s|] \times \\ \times \exp \left[ \frac{E_{v+1} + E_s - E_v - E_{s+1}}{2T_g} \right]. \quad (8)$$

Здесь  $\delta_{VT}$  и  $\delta_{VV}$  — безразмерные параметры, которые для молекулярного азота имеют вид

$$\delta_{VT} = \delta_{VV} = 6.8/\sqrt{T_g}. \quad (9)$$

Для константы скорости  $K_{10}$  для  $VT$ -релаксации использовалось значение из работы [16].

Энергия  $v$ -го колебательного уровня  $E_v$  вычислялась по модели ангармонического осциллятора Морзе по формуле [17]

$$E_v = E_0(v - \delta v(v+1)). \quad (10)$$

Здесь  $E_0$  и  $\delta$  — константы для молекулярного азота, равные 3400 К и  $6.217 \cdot 10^{-3}$ . Константы скоростей прямых и обратных процессов связаны между собой соотношениями детального равновесия

$$K_{vs} \exp[-E_v/T_g] = K_{sv} \exp[-E_s/T_g], \quad (11)$$

$$K_{vs}^{ml} \exp[-(E_m + E_v)/T_g] = K_{sv}^{lm} \exp[-(E_s + E_l)/T_g]. \quad (12)$$

При описании возбуждения колебательных уровней электронным ударом учитывались первые 10 колебательных уровней молекулы азота (переходы  $v = 0 \rightarrow v = 1-10$ ). Для первых восьми уровней использовались сечения [18,19], для уровней  $v = 9$  и  $10$  — [20]. Коэффициент нормировки сечений возбуждения колебательных уровней молекул азота был взят из работы [21] и равнялся 1.3 (при этом суммарное сечение возбуждения первых восьми уровней  $\sigma_{\Sigma}^{eV} = 8 \text{ \AA}^2$ ). Остальные константы скоростей возбуждения  $K_{sv}^e$  при  $s \geq 1$  задавались в предположении, что  $K_{01}^e = K_{12}^e = K_{23}^e = \dots$  и т.д. [22,23]. Константы скоростей возбуждения и девозбуждения электронным ударом связывались соотношениями детального равновесия

$$K_{sv}^e \exp[-E_s/T_e] = K_{vs}^e \exp[-E_v/T_e]. \quad (13)$$

Значение константы скорости диссоциации бралось из [24]. Для константы скорости объемной рекомбинации атомов азота  $K_R^a$  использовалось значение из [25].

Для членов  $V_s$  и  $V_a$  усреднение по радиусу трубки выполнялось следующим образом

$$V_{s,a} = \frac{2}{R^2} \int_0^R \frac{\partial}{\partial r} \left( r D_{s,a} \frac{\partial X_{s,a}}{\partial r} \right) dr. \quad (14)$$

Здесь  $D_{s,a}$  — коэффициенты диффузии молекул и атомов. Для атомов и молекул независимо от колебательного уровня  $s$  они полагались равными [26]

$$D_m = \frac{136.8}{p} (T_g/273)^{1.5}, \quad (15)$$

$$D_a = \frac{220.4}{p} (T_g/273)^{1.74}, \quad (16)$$

где  $p$  — давление газа в [Тор].

Усреднение проводилось в учетом граничных условий на стенке трубки [11]

$$D_{m,a} \frac{\partial X_{s,a}}{\partial r} \Big|_{r=R} = -\frac{\gamma_{m,a} v_{m,a}}{4} X_{s,a} \Big|_{r=R}, \quad \frac{\partial X_{s,a}}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad (17)$$

где  $v_{m,a}$  — средняя тепловая скорость молекул и атомов,  $\gamma_{m,a}$  — вероятность дезактивации колебательно-возбужденных молекул и рекомбинации атомов азота на стенке трубки.

Для наших экспериментальных условий в процессе гетерогенной релаксации молекул преобладает физическая адсорбция [1]. В этом случае для молекул азота при материале поверхности трубки кварце и температуре поверхности  $T_W = 300$  К значение  $\gamma_m \cong 3 \cdot 10^{-3}$ , а  $\gamma_a \cong 10^{-4}$  [27].

В расчетах  $VT$ -релаксация молекул азота на атомах учитывалась для 5 нижних колебательных уровней. Для константы скорости релаксации  $K_a^{VT}$  использовалось выражение, являющееся экспериментальной оценкой нижней границы времени колебательной релаксации молекул азота в столкновениях с атомами из [12],

$$p\tau = 4.7 \cdot 10^{-11} \exp \left[ 176.27 \cdot T_g^{-1/3} \right] \text{ атм} \cdot \text{с}. \quad (18)$$

Система уравнений (1), (2) решалась с помощью численного алгоритма Гира методом установления [28,29]. В начальный момент времени  $t = 0$  ФРК соответствовало больцмановскому распределению при значении  $T_g$  из табл. 1 и  $N_a = 0$ .

### Обсуждение результатов

В табл. 1 приведены значения эффективных колебательных температур, полученных в результате численных расчетов при различных наборах значений констант скоростей  $VV$ -обмена. Величина колебательной температуры определялась по нижним пяти уровням квазистационарной части ФРК.

На рис. 1 и 2 показаны эволюция ФРК и рост расчетной и экспериментальной величины колебательной температуры  $T_{v01}$  первого уровня во времени на стадии формирования разряда. При расчете использовалась экспериментальная зависимость изменения концентрации электронов от времени. Из рис. 1 видно, что формирование квазистационарной ФРК для первых пяти уровней происходит за время  $t = 20$ – $25$  мс. Отметим, что полученное значение времени установления ФРК превышает время электрон-электронных столкновений ( $\tau_{ee} \leq 20$  мс [30]) при величине концентрации электронов из табл. 1. Рис. 2 показывает хорошее совпадение динамики роста рассчитанной в настоящей работе и измеренной в работе [9] величины колебательной температуры  $T_{v01}$ .

Сопоставление экспериментальных и расчетных значений колебательной температуры свидетельствует об их хорошем количественном согласии при значении константы скорости  $VV$ -обмена



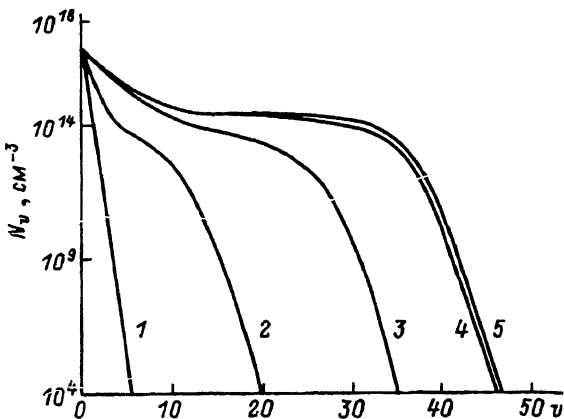


Рис. 1. Временная эволюция функции распределения молекул азота по колебательным состояниям на оси разряда на стадии формирования при  $T = 600$  К,  $p = 9.5$  Тор.

1 — 0, 2 — 5, 3 — 20, 4 — 35, 5 — 40 мс.

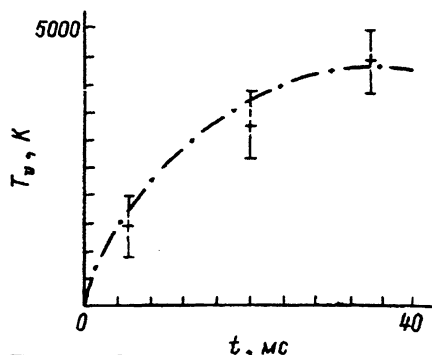


Рис. 2. Зависимость колебательной температуры первого уровня  $T_{v01}$  от времени на оси разряда в молекулярном азоте при  $T = 600$  К,  $p = 9.5$  Тор.

Штрихпунктир — результат расчета  $T_{v01}$ , значки — эксперимент [9].

$K_{10}^{01} = 9 \cdot 10^{-15}$  см<sup>3</sup>/с. С ростом величины константы скорости  $VV$ -обмена  $K_{10}^{01}$  значение колебательной температуры  $T_v$  уменьшается. Наибольшее расхождение расчета с экспериментом имеет место при использовании значения  $K_{10}^{01}$  из работы [8], которое более чем на порядок превосходит указанное выше значение. Таким образом, сравнение результатов расчетов колебательной температуры с данными измерений позволяет сделать вывод о применимости для расчета констант скоростей  $VV$ -обмена для нижних уровней в тлеющем разряде в азоте квантово-классической модели Биллинга-Фишера [3].

При давлении  $p = 3, 5$  Тор учет диффузии и гетерогенной релаксации возбужденных молекул на стенке трубки улучшает согласие расчета с данными измерений.

При расчетах явный вид выражения для  $V_s$ , описывающего изменение концентрации колебательно-возбужденных молекул  $N_2$  в результате диффузии и гетерогенной релаксации на стенке трубки, определялся из решения стационарного уравнения для диффузии с равномерно распределенными источниками и граничными условиями (17). Наличие температурной зависимости коэффициентов диффузии (15), (16) при-

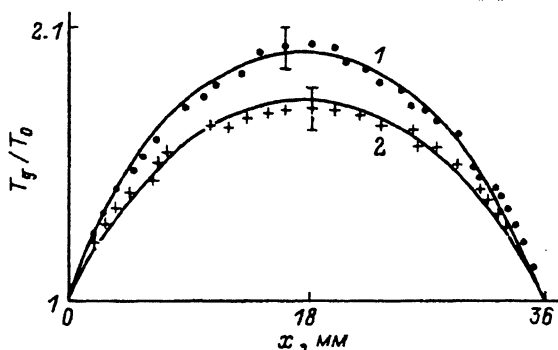


Рис. 3. Распределение газовой температуры по сечению разрядной трубки при значении тока  $I = 50$  мА в молекулярном азоте ( $T_0 = 300$  К).

$p$ , Тор: 1 — 7, 2 — 9.5; сплошная кривая — расчет, значки — эксперимент [9].

водит к необходимости учета профиля распределения газовой температуры по поперечному сечению.

На рис. 3 показаны квазистационарные профили  $T_g(r)$  по диаметру трубки  $x$ , измеренные методом оптической интерферометрии в положительном столбе разряда в азоте. Установлено, что измеренные радиальные профили хорошо описываются аналитическим решением уравнения теплопроводности для стационарного случая с равномерным распределением источников мощности энерговыделения. При температурной зависимости коэффициента теплопроводности  $\kappa = A \cdot (T/273)^\alpha$  (в случае азота  $A = 2.326 \cdot 10^{-4}$  Вт/см · К,  $\alpha = 0.86$ ) аналитическое решение имеет вид [31]

$$T_g(r) = T_W \left[ 1 + [1 - (r/R)^2] [(T_g/T_W)^{\alpha+1} - 1] \right]^{\frac{1}{1+\alpha}}. \quad (19)$$

На рис. 3 для сравнения с экспериментальными профилями температуры нанесены профили, рассчитанные по формуле (19). Таким образом, члены  $V_{s,\alpha}$  при усреднении по радиусу трубки с учетом радиального профиля  $T_g(r)$  и температурной зависимости коэффициента диффузии (15), (16) имеют вид

$$V_{s,\alpha} = \frac{X_{s+1}}{\frac{R}{2\gamma_{s,\alpha} v_{s,\alpha}} + \frac{R^2}{4D_{s,\alpha}} \left[ \frac{(T_g/T_W)^{1+\alpha} - (T_g/T_W)^\beta}{(1-\beta/(1+\alpha))((T_g/T_W)^{1+\alpha} - 1)} \right]} \quad (20)$$

для  $s = 0$ ,

$$V_s = \frac{X_{s+1} - X_s}{\frac{R}{2\gamma_m v_m} + \frac{R^2}{4D_m} \left[ \frac{(T_g/T_W)^{1+\alpha} - (T_g/T_W)^\beta}{(1-\beta/(1+\alpha))((T_g/T_W)^{1+\alpha} - 1)} \right]} \quad (21)$$

для  $s \geq 1$ . Здесь для молекул азота безотносительно к колебательным уровням  $s$  значение  $\beta = 1.5$ , а для атомов  $\beta = 1.74$ .

Для выяснения влияния канала диффузии и гетерогенной релаксации возбужденных молекул на стенке трубки проведен расчет  $T_v$  без членов  $V_s$  в уравнениях (1) и (2). Значение  $T_v$  при 3.5 Тор превышало измеренное на 310 К. Расчеты показывают, что с ростом давления до 7 и 9.5 Тор данное влияние на колебательное возбуждение для нижних уровней становится меньше и тем самым вносимая погрешность в определение константы  $VV$ -обмена является незначительной. Отметим, что при включении членов  $V_s$  в уравнения (1) и (2) значения колебательной температуры количественно лучше согласуются с экспериментальными данными в рассматриваемом диапазоне изменения  $E/N$ .

Согласно расчетам, степень диссоциации, достигаемая в разряде, составляла  $10^{-6} - 10^{-4}$ . Образование атомов, происходящее главным образом в результате прямой диссоциации электронным ударом, а также через электронные уровни с переходом на разлетные термы, не оказывает существенного влияния на степень колебательного возбуждения. Так, расчеты с учетом диссоциации дают для  $p = 3.5$  Тор значение  $T_v = 4400$  К, а при давлениях 7 и 9.5 Тор значения  $T_v = 4980$  и 4810 К. Таким образом, в рамках рассматриваемой модели значимость каналов диссоциации и  $VT$ -релаксации молекул азота на атомах при определении колебательного возбуждения нижних уровней невелика.

## Заключение

Таким образом, в данной работе предложена модель, позволяющая рассчитывать степень колебательного возбуждения в положительном столбе тлеющего разряда в молекулярном азоте для типичных условий работы экспериментальной установки [9]. Результаты расчетов степени колебательного возбуждения подтвердили, что в указанных условиях эксперимента колебательная температура превышает поступательную на порядок. Модель дает хорошее количественное согласие с экспериментальной зависимостью колебательной температуры от изменения параметра  $E/N$  и подтверждает измерения методом КАРС спектроскопии.

В рассматриваемом диапазоне давлений влияние каналов диссоциации и  $VT$ -релаксации молекул азота на атомах на колебательное возбуждение нижних уровней невелико.

Из обработки экспериментальных данных на ЭВМ, входящей в состав стенда, установлено, что наилучшее согласие между расчетными и экспериментальными значениями колебательной температуры достигается при значении константы скорости  $VV$ -обмена  $K_{10}^{01} = 9 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3/\text{с}$ , которая, по мнению авторов, может быть рекомендована при численном моделировании колебательной кинетики молекулярного азота в тлеющем разряде; распределение температуры по сечению разрядной трубки хорошо согласуется со степенным законом изменения (19).

Предложено уточнение выражения для диффузии и гетерогенной  $VT$ -релаксации молекул улучшает согласие рассчитанных значений колебательной температуры с измеренными при понижении давления.

Авторы признательны А.В.Бодронову за помощь в проведении расчетов.

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

## Список литературы

- [1] Словецкий Д.И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М.: Наука, 1980. 310 с.
- [2] Неравновесная колебательная кинетика / Под ред. М.Капителли. М.: Мир, 1989. 392 с.
- [3] Billing G.D., Fisher E.R. // Chem. Phys. 1979. Vol. 43. P. 395-401.
- [4] Rapp D., Englander-Golden P. // J. Chem. Phys. 1964. Vol. 40. N 2. P. 573.
- [5] Акишев Ю.С., Демьянов А.В., Кочетов И.В. // ТВТ. 1982. Т. 20. № 5. С. 818.
- [6] Девятов А.А., Доленко С.А., Ратимов А.Т. и др. // ЖЭТФ. 1986. Т. 90. Вып. 2. С. 429.
- [7] Валянский С.И., Верещагин К.А., Волков А.Ю. и др. Препринт ИОФ АН СССР. № 109. М., 1984, 48 с.
- [8] Валянский С.И., Верещагин К.А., Верке В. и др. // Квантовая электрон. 1984. Т. 11. № 9. С. 1833-1836.
- [9] Бодронов А.В., Верещагин К.А., Горшков В.А. и др. // ЖТФ. 1994. Т. 64. Вып. 1. С. 47-55.
- [10] Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М.: Наука, 1987. 379 с.
- [11] Гершензон Ю.М., Розенштейн В.Б., Уманский С.Я. Химия плазмы / Под ред. Б.М.Смирнова. М.: Атомиздат, 1977. Вып. 4. 224 с.
- [12] Козлов П.В., Лосев С.А., Макаров В.Н., Шаталов О.П. // Хим. физ. 1994. Т. 13. В печати.
- [13] Dutton J. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1975. Vol. 4. N 3. P. 577.

- [14] Бычков В.Л., Гордеев О.А. // Хим. физ. 1992. Т. 11. № 8. С. 1064–1074.
- [15] Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М.: Наука, 1980. 512 с.
- [16] Millikan R.C., White D.R. // J. Chem. Phys. 1963. Vol. 39. N 1. P. 98.
- [17] Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. М.: ИИЛ, 1949. 404 с.
- [18] Schulz G.J. // Phys. Rev. A. 1964. Vol. 135. A. P. 938.
- [19] Spence D., Mauer J.L., Schulz G.J. // Phys. Rev. A. 1964. Vol. 135. P. 5516.
- [20] Boness M.J.W., Schulz G.J. // J. Chem. Phys. 1972. Vol. 57. P. 2883.
- [21] Гордеев О.А., Хмара Д.В. // ТВТ. 1994. Т. 32. № 1. С. 133–134.
- [22] Capitelli M., Dilonardo M. // Chem. Phys. 1977. Vol. 20. N 3. P. 418.
- [23] Capitelli M., Dilonardo M. // Chem. Phys. 1977. Vol. 24. N 3. P. 417.
- [24] Brunet H., Rocca-Serra J. // J. Appl. Phys. 1983. Vol. 54. N 9. P. 4951–4957.
- [25] Brunet H., Rocca-Serra J. // J. Appl. Phys. 1985. Vol. 57. P. 1574–1581.
- [26] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С.Григорьева, Е.З.Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- [27] Беркут В.Д., Кудрявцев Н.Н., Нозиков С.С. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. № 2(58). М.: ИВТАН, 1986.
- [28] Gear C.W. // Comm. A.C.M. 1971. Vol. 14. P. 176.
- [29] Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А. Вычислительные методы в химической кинетике. М.: Наука, 1984. 280 с.
- [30] Лозанский Э.Д., Фирсов О.Б. Теория искры. М.: Атомиздат, 1975. 270 с.
- [31] Оторбаев Д.И., Очкин В.Н., Рубин П.Л. и др. // Тр. ФИ им.П.Н.Лебедева АН СССР. Т. 157. 86 с.
-