

02:03:07

## Исследования колебательной кинетики молекул азота на стадиях горения и послесвечения импульсного разряда методом спектроскопии когерентного антистоксова рассеяния света

© К.А. Верещагин, В.В. Смирнов, В.А. Шахатов

Московский радиотехнический институт РАН,  
113519 Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 8 ноября 1995 г.)

Методом когерентного антистоксова рассеяния света исследована колебательная кинетика молекул азота в основном состоянии  $X^1\Sigma_g^+$  на стадиях горения и послесвечения импульсного разряда. Определена величина суммарного по первым восьми колебательным уровням сечения колебательного возбуждения молекул азота электронным ударом. Оценена константа скорости для реакции ассоциативной ионизации с участием атомов азота в метастабильных состояниях  $^2P$  и  $^2D$ . Установлено, что наилучшее соответствие между расчетными и измеренными населенностями молекул азота в основном состоянии  $X^1\Sigma_g^+$  на стадии послесвечения импульсного разряда имеет место при значении константы скорости  $VV$ -обмена  $K_{01}^{10}$ , которое согласуется со значением, предсказанным в квантово-классической модели Биллинга–Фишера.

### Введение

Импульсные сильноточные разряды в молекулярном азоте при средних давлениях широко используются в технологических процессах. Для оптимизации работы технологических установок ставятся задачи по исследованию колебательной кинетики молекул азота в условиях, характеризующихся высоким уровнем концентраций возбужденных и заряженных частиц при низкой температуре газа.

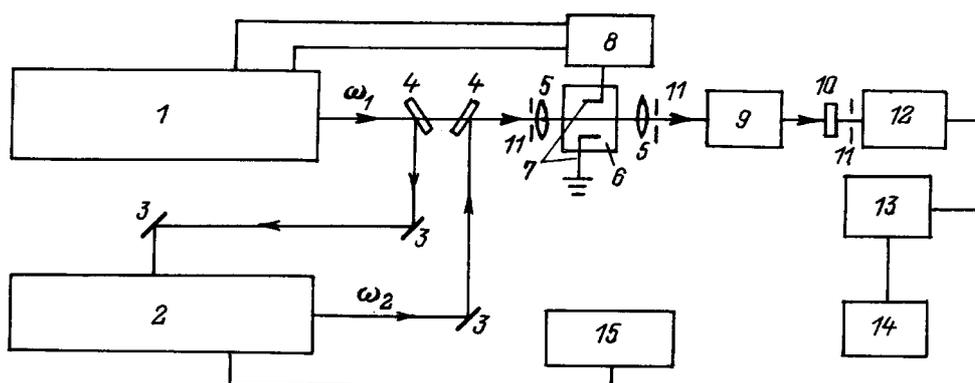
Столкновения I и II рода электронов с колебательно-возбужденными молекулами в режимах горения и послесвечения разряда играют большую роль в формировании функции распределения электронов по энергии (ФРЭЭ) и функции распределения молекул азота по колебательным уровням  $\nu$  в основном состоянии  $X^1\Sigma_g^+$  (ФРК) [1]. Состояние электронной компоненты определяет интегральные характеристики газового разряда, такие как коэффициенты ионизации и диссоциации молекул, дрейфовую скорость  $v_{dr}$  и характеристическую температуру  $D/\mu$  электронов.

Описание интегральных характеристик в сильно неравновесной среде затруднено в связи с отсутствием надежных данных о константах скорости и сечениях процессов в разряде молекулярного азота. В работе [2] отмечено, что абсолютные значения поуровневых сечений колебательного возбуждения электронным ударом  $\sigma_\nu$  для молекулы азота по данным различных измерений и расчетов имеют большой разброс. Так, для величины суммарного по первым восьми колебательным уровням  $\nu$  сечения колебательного возбуждения  $\sigma_\Sigma = \sum_{\nu=1}^8 \sigma_\nu$  (при энергии электронов  $\varepsilon = 2.3$  эВ) расхождение составляет не менее четырех раз. Интегральные характеристики  $v_{dr}$  и  $D/\mu$  электронов слабо чувствительны к вариации значения  $\sigma_\Sigma$ . Поэтому его определение в [2] по измеренным данным  $v_{dr}$  и  $D/\mu$  является приближенным. С нашей

точки зрения, более последовательный подход состоит в определении  $\sigma_\Sigma$ , при котором расчетные и измеренные данные для  $v_{dr}$ ,  $D/\mu$  и ФРК, формируемой за счет прямого электронного удара, находятся в наилучшем согласии. Стадия возбуждения разряда состоит из множества кинетических процессов, способных оказывать влияние на населенности колебательных уровней молекул и ФРЭЭ. Таким образом, численное моделирование кинетики колебательного возбуждения молекул с целью определения  $\sigma_\Sigma$  должно заключаться в совместном решении уравнений баланса для концентраций компонентного состава плазмы и ФРЭЭ.

Константа скорости  $VV$ -обмена  $K_{01}^{10}$  между колебательными уровнями  $\nu = 1$  и  $\nu = 0$  является важной величиной в неравновесной колебательной кинетике для молекул азота. Значения константы скорости, измеренные в послесвечении разряда [3–5], отличаются в пределах порядка от результатов работ [6,7]. Накопленный к настоящему времени экспериментальный и теоретический материал [1] по кинетике процессов в послесвечении разряда позволяет провести более корректную обработку измерений ФРК и ее эволюции во времени.

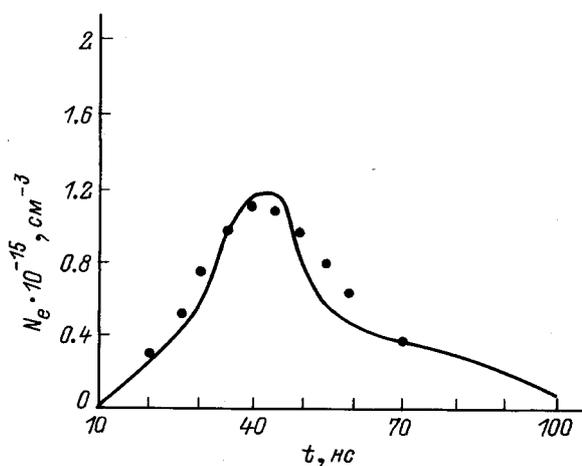
В настоящей работе приводятся результаты измерений, выполненные методом спектроскопии когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС) и численного моделирования ФРК в чистом молекулярном азоте в импульсном сильноточном разряде и его послесвечении. Из сопоставления результатов расчета и эксперимента определены значения суммарного по первым восьми колебательным уровням сечения колебательного возбуждения  $\sigma_\Sigma$  и константы скорости  $VV$ -обмена  $K_{01}^{10}$  для молекулы азота, оценена величина константы скорости для реакции ассоциативной ионизации с участием атомов в метастабильных состояниях  $N(^2P)$  и  $N(^2D)$ .



**Рис. 1.** Экспериментальная установка для спектроскопии КАРС импульсного сильноточного разряда. 1 — Nd:YAG лазер, 2 — узкополосный лазер на красителе, 3 — зеркало, 4 — делительная пластина, 5 — линза, 6 — разрядная ячейка, 7 — электрод, 8 — блок синхронизации, 9 — четырехпризмный фильтр, 10 — широкополосный фильтр, 11 — диафрагма, 12 — ФЭУ, 13 — интегратор, 14 — самописец, 15 — блок управления лазером на красителе.

## Описание эксперимента

Схема эксперимента приведена на рис. 1. Исследования неравновесного возбуждения чистого молекулярного азота проводились в специально сконструированной разрядной ячейке при давлении 115 Тор. Расстояние между электродами, имеющими площадь поверхности 45 мм<sup>2</sup>, составляло 1 см. В процессе эксперимента осуществлялся слабый проток газа, предварительно очищенного в азотных ловушках. Значение параметра  $E/N$  ( $E$  — напряженность электрического поля,  $N$  — концентрация молекул газа) в разряде длительностью 40 нс (на полувысоте импульса тока) менялось в пределах 190–200 Td. После окончания импульса тока при  $t > 50$  нс в режиме послесвечения разряда величина  $E/N = 5$ –10 Td. Максимальное значение тока разряда достигало 1.4–1.5 кА. На рис. 2 приведена зависимость концентрации электронов  $N_e$  от времени, восстановленная из обработки осциллограммы тока в разряде.



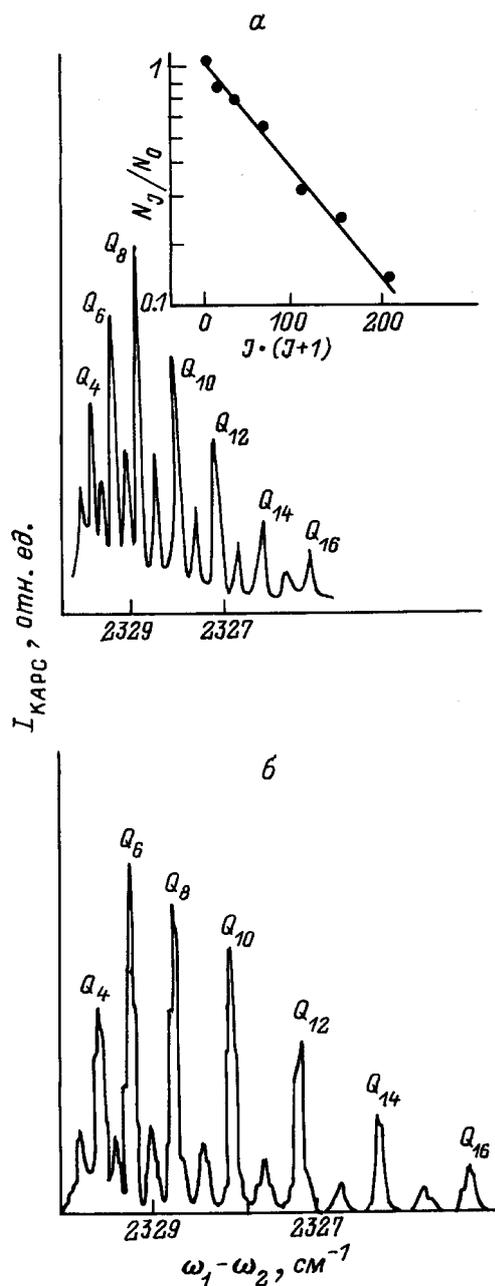
**Рис. 2.** Зависимость концентрации электронов от времени. ● — эксперимент; сплошная линия — расчет.

Для получения спектров КАРС излучение второй гармоники Nd:YAG лазера на частоте  $\omega_1 = 18\,979\text{ см}^{-1}$  (мощностью до 200 кВт с шириной линии излучения  $0.05\text{ см}^{-1}$ ) совместно с излучением перестраиваемого узкополосного лазера на красителе (мощностью до 1 кВт в импульсе на частоте  $\omega_2 = 16\,475\text{ см}^{-1}$ ) фокусировались приблизительно по середине в разрядную ячейку. При измерениях газовой температуры и ФРК применялась коллинеарная схема сведения лазерных пучков, обеспечивающая пространственное разрешение  $50 \times 50 \times 1000\text{ мкм}$ . Выделение полезного сигнала КАРС из фонового излучения лазеров накачки осуществлялось четырехпризмным фильтром. Регистрация спектров проводилась в режиме накопления фотоэлектронным умножителем, сигнал с которого усреднялся стробируемым интегратором и выводился на самописец. Точность установления времени задержки  $\tau_3$  зондирующих импульсов по отношению к импульсу тока составляла  $\pm 5$  нс для  $\tau_3 < 500$  нс и  $\pm 20$  нс для  $\tau_3 > 500$  нс.

Экспериментально регистрировался колебательно-вращательный комбинационный спектр  $Q$ -полос переходов 0–1, 1–2, 2–3, 3–4, 4–5, 5–6 в диапазоне задержек от 30 нс до 20 мкс от начала импульса тока разряда. Для интерпретации полученных спектров КАРС проводилось их численное моделирование по методике [8]. На рис. 3 приведены расчетный и измеренный спектры  $Q$ -ветви для перехода 0–1 с разрешенной вращательной структурой. По экспериментальному спектру была восстановлена функция распределения молекул азота по вращательным уровням в основном состоянии  $X^1\Sigma_g^+$  (ФРВ), которая показана на рис. 3, а и, как видно, имеет больцмановский вид. Полученные ФРВ во всем диапазоне задержек также оказались больцмановскими и в пределах ошибки измерений характеризовались температурой  $320 \pm 10\text{ К}$ , которую в исследуемом давлении газа можно считать совпадающей с газовой.

### Расчетная модель, константы скорости и сечения процессов

При описании плазмохимических процессов, происходящих на стадиях горения и послесвечения импульсного разряда в чистом молекулярном азоте, численно интегрировалась система уравнений для концентраций следующих сортов частиц: молекул азота в основном состоянии  $X^1\Sigma_g^+$  (47 колебательных уровней, при этом



**Рис. 3.** Распределение интенсивности излучения в спектре КАРС  $Q$ -ветви колебательного перехода  $v = 0-v = 1$  молекулы азота при давлении 115 Тор и силе тока 1.4 кА для  $t = 50$  нс. *a* — эксперимент ( $N_J$  — концентрация молекул на вращательном уровне  $J$ ). *б* — расчет при температуре 320 К.

колебательный уровень  $v = 46$  предполагался уровнем диссоциации молекул азота через колебательное возбуждение) и в электронно-возбужденных состояниях  $A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g, C^3\Pi_u, B^3\Sigma_u^-, a^1\Sigma_u^-, W^3\Delta_u, a^1\Pi_g, w^1\Delta_u$ ; атомов азота в основном  $^4S$  и возбужденных состояниях  $^2P, ^2D$ ; ионов  $N^+, N_2^+, N_3^+, N_4^+$  и электронов. В таблице приведены реакции с участием нейтральных и заряженных частиц, которые учитывались при решении системы уравнений. Заметим, что в расчетах для констант скоростей  $VV$ -процессов (2) использовались различные модели в зависимости от номеров колебательных уровней сталкивающихся молекул из [1,7,9–12].

Для определения констант скоростей электрон-молекулярных столкновений численно решалось кинетическое уравнение Больцмана для ФРЭЭ с учетом упругих столкновений электронов с молекулами и атомами, возбуждения вращательных, колебательных и электронных состояний молекул электронным ударом, процессов диссоциации и ионизации молекул из основного состояния при столкновениях с электронами, столкновения  $\Pi$  рода колебательно-возбужденных молекул в основном и электронно-возбужденных состояниях с электронами.

Константы скоростей возбуждения электронных состояний молекул без разрешения по колебательным уровням с высоких колебательных уровней основного состояния  $X^1\Sigma_g^+$  вычислялись на основе соотношений из работ [42,43]. Значения  $v_{dr}, T_e$  и  $D/\mu$ , необходимые для определения концентрации электронов, и константы скорости диссоциативной электрон-ионной рекомбинации рассчитывались согласно выражениям [44]. Здесь  $T_e = (2/3) \cdot \bar{\epsilon}$ , где  $\bar{\epsilon}$  — средняя энергия электронов, вычисленная по ФРЭЭ.

Величина суммарного сечения колебательного возбуждения  $\sigma_\Sigma$  определялась из сопоставления расчетных и экспериментальных значений  $v_{dr}, D/\mu$  и ФРК в предположении, что на стадии горения разряда изменение населенностей на нижних колебательных уровнях молекул  $v = 0-5$  обусловлено прямым электронным ударом. При решении уравнения Больцмана для ФРЭЭ величины первых восьми поуровневых сечений колебательного возбуждения из работ [15,16] соответствующим образом перенормировались при варьировании значения  $\sigma_\Sigma$ . По полученной ФРЭЭ вычислялись значения константы скорости процессов с участием компонентного состава разряда и электронов. В дальнейшем численно интегрировалась система уравнений для концентраций на временном промежутке  $t = 50$  нс. В начальный момент времени ФРК соответствовала больцмановскому распределению при  $T = 320$  К, а концентрации атомов, электронно-возбужденных молекул и ионов полагались равными нулю. Процедура вариации значения  $\sigma_\Sigma$  и расчетов повторялась до тех пор, пока между измеренными и вычисленными значениями населенностей молекул на колебательных уровнях  $v = 0-5$ , а также  $v_{dr}$  и  $D/\mu$  не достигалось количественного согласия. Добавим, что расчеты проводились как для измеренной, так и для рассчитанной зависимости концентрации электронов от времени.

Номер реакции	Реакция и константы скорости	Ссылка
1	$N_2(X^1\Sigma_g^+, v+1) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \longleftrightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$ $k = K_{v+1,v}^m$	[1,7]
2	$N_2(X^1\Sigma_g^+, v+1) + N_2(X^1\Sigma_g^+, s-1) \longleftrightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+, s)$ $k = K_{v+1,s-1}^{v,s}$	[1,7] [9–12]
3	$N_2(X^1\Sigma_g^+, v+1) + N(^4S) \longleftrightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v) + N(^4S)$ $k = K_{v+1,v}^A$	[1,13]
4	$N_2(X^1\Sigma_g^+, v=46) + N_2(X^1\Sigma_g^+, v) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, v-1) + N(^4S) + N(^4S)$ $k = K_d^{vV}$	[14]
5	$N_2(X^1\Sigma_g^+, v=46) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+, ) + N(^4S) + N(^4S)$ $k = K_d^{vTm}$	[14]
6	$N_2(X^1\Sigma_g^+, v=46) + N(^4S) \rightarrow N(^4S) + N(^4S) + N(^4S)$ $k = K_d^{vTa}$	[14]
7	$e + N_2(X^1\Sigma_g^+, v) \longleftrightarrow e + N_2(X^1\Sigma_g^+, s)$ ; расчет $k$ по сечению $\sigma_v$ и ФРЭЭ	[15–17]
8	$e + N_2(X^1\Sigma_g^+, v) \longleftrightarrow e + N_2(Y)$ , $Y = A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g, C^3\Pi_u, B'^3\Sigma_u^-, a'^1\Sigma_u^-, W^3\Delta_u, a''^1\Sigma_g^+, a^1\Pi_g, w^1\Delta_u$ ; расчет $k$ по сечению $\sigma_v$ и ФРЭЭ	[18]
9	$N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow N_2(C^3\Pi_u) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$ $k = 1.3 \cdot 10^{-10}$	[19]
10	$N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$ $k = 7.7 \cdot 10^{-11}$	[20]
11	$N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+, v > 3) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$ $k = 3.0 \cdot 10^{-11}$	[20]
12	$N_2(B^3\Pi_g) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$ $k \approx 2.0 \cdot 10^{-11}$	[21,22]
13	$N_2(B^3\Pi_g) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+) + h\nu$ $A = 1.2 \cdot 10^5$	[21]
14	$N_2(C^3\Pi_u) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g) + h\nu$ $A = 2.7 \cdot 10^7$	[21]
15	$N_2(C^3\Pi_u) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$ $k = 1.0 \cdot 10^{-11}$	[21]
16	$N_2(C^3\Pi_u) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$ $k = 1.0 \cdot 10^{-11}$	[21]
17	$N_2(a'^1\Sigma_u^-) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$ $k = 2.0 \cdot 10^{-13}$	[22]
18	$N_2(C^3\Pi_u) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2(a'^1\Sigma_u^-) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$ $k = 1.0 \cdot 10^{-11}$	[22]
19	$N_2(X^1\Sigma_g^+) + e \rightarrow N(^4S) + N(^4S) + e$ расчет $k$ по сечению $\sigma_{diss}$ и ФРЭЭ	[23,24]
20	$N(^4S) + e \rightarrow N(Y) + e$ $Y = ^2P, ^2D$ ; расчет $k$ по сечению $\sigma_Y$ и ФРЭЭ	[25,26]
21	$N(^2D) + e \rightarrow N(^2P) + e$ ; расчет $k$ по сечению $\sigma_Y$ и ФРЭЭ	[27]
22	$N(^4S) + N(^4S) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2(Y) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$ $Y = X^1\Sigma_g^+, A^3\Sigma_u^+, C^3\Pi_u$ , $k_r = 8.27 \cdot 10^{-34} \exp(-500/T)$	[28]
23	$N(^4S) + N(^2D) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$ $k_r = 1.0 \cdot 10^{-34}$	[29]
24	$N(^4S) + N(^2P) \rightarrow N(^4S) + N(Y)$ $Y = ^4S$ , $k = 1.8 \cdot 10^{-12}$ $Y = ^2D$ , $k = 6.0 \cdot 10^{-13}$	[29] [22]
25	$N(^2P) + N_2(X^1\Sigma_g^+, 8 \leq v \leq 46) \rightarrow N(^4S) + N_2(A^3\Sigma_u^+)$ $k = 1.0 \cdot 10^{-10} \exp(-1300/T)$	[21]
26	$N(Y) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N(^4S) + (X^1\Sigma_g^+)$ $Y = ^2P$ , $k = 6.0 \cdot 10^{-14}$ $Y = ^2D$ , $k = 2.3 \cdot 10^{-14}$	[22]
27	$N_2(A^3\Sigma_u^+) + N(^4S) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+) + N(Y)$ $Y = ^2P$ , $k = 1.9 \cdot 10^{-10}$ $Y = ^2D$ , $k = 5.0 \cdot 10^{-11}$	[30] [31]
28	$N_2(Y) + N(^4S) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g) + N(^4S)$ $Y = B'^3\Sigma_u^-, a'^1\Sigma_u^-, C^3\Pi_u, a^1\Pi_g, w^1\Delta_u$ , $k = 10^{-10}$ $k = 3 \cdot 10^{-11}$	[21]
29	$N_2(Y) + N(^4S) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+) + N(^2P)$ $Y = a'^1\Sigma_u^-, B^3\Pi_g$ , $k = 10^{-10}$ $Y = C^3\Pi_u$ , $k = 3 \cdot 10^{-10}$	[29]
30	$N_2(Y) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$ $Y = A^3\Sigma_u^+$ , $k = 3.7 \cdot 10^{-16}$ $Y = w^1\Delta_u, W^3\Delta_u, B^3\Pi_g$ , $k = 1 \cdot 10^{-11}$ $Y = C^3\Pi_u$ , $k = 1 \cdot 10^{-11}$ $Y = B'^3\Sigma_u^-, a'^1\Sigma_u^-$ , $k = 1.9 \cdot 10^{-10}$ $Y = a^1\Pi_g$ , $k = 9.1 \cdot 10^{-12}$	[32] [33,20] [21] [33,34] [35]
31	$N_2(X^1\Sigma_g^+) + e \rightarrow N_2^+ + e + e$ ; расчет $k$ по сечению $\sigma_{ion}$ и ФРЭЭ	[36]
32	$N_2(a'^1\Sigma_u^-) + N_2(a'^1\Sigma_u^-) \rightarrow e + Y$ $N_2(a'^1\Sigma_u^-) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow e + Y$ $Y = N_4^+$ , $k = 5.0 \cdot 10^{-11}$	[37]
33	$N(Y) + N(^2P) \rightarrow N_2^+ + e$ $Y = ^2P, ^2D$ , $k < 10^{-12}$	[21]
34	$N_2(A^3\Sigma_u^+) + e \rightarrow N_2^+ + e + e$ ; расчет $k$ по сечению $\sigma_{ion}$ и ФРЭЭ	[38]
35	$N(^4S) + e \rightarrow N^+ + e + e$ ; расчет $k$ по сечению $\sigma_{ion}$ и ФРЭЭ	[39]
36	$N_2^+ + e \rightarrow N(Y) + N(^4S)$ $Y = ^4S$ , $k = 3.5 \cdot 10^{-7} \cdot (300/T_e)^{0.5}$ $Y = ^2D$ , $k = 2.0 \cdot 10^{-7} \cdot (300/T_e)^{0.5}$	[29,40]
37	$N_3^+ + e \rightarrow N_2(Y) + N(^4S)$ $Y = X^1\Sigma_g^+$ , $k = 2 \cdot 10^{-7} \cdot (300/T_e)^{0.5}$ $Y = A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g$ , $k = 4.3 \cdot 10^{-7} (300/T_e)^{0.5}$	[29] [41]
38	$N_4^+ + e \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$ $k = 2.0 \cdot 10^{-6} \cdot (300/T_e)^{0.5}$	[29]

(Продолжение таблицы)

Номер реакции	Реакция и константы скорости	Ссылка
39	$N_2^+ + e + e \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+) + e$	$k_r = 1.0 \cdot 10^{-19} \cdot (300/T_e)^{4.5}$ [29]
40	$N^+ + e + e \rightarrow N(^4S) + e$	$k_r = 1.0 \cdot 10^{-19} \cdot (300/T_e)^{4.5}$ [29]
41	$N_2^+ + e + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$k_r = 6 \cdot 10^{-27} \cdot (300/T_e)^{2.5}$ [29]
42	$N^+ + e + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+) + N(^4S)$	$k_r = 6 \cdot 10^{-27} \cdot (300/T_e)^{2.5}$ [29]
43	$N_2^+ + N_2(X^1\Sigma_g^+) + N_2(X^1\Sigma_d^+) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+) + N_4^+$	$k_r = 10^{-28}$ [21]
44	$N(^4S) + N_2^+ \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+) + N^+$	$k = 2.4 \cdot 10^{-15} \cdot T$ [21]
45	$N_2(X^1\Sigma_g^+) + N_4^+ \rightarrow N_2^+ + N_2(X^1\Sigma_g^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$\lg(k) = -14.6 + 0.0036 \cdot (T - 300), 300 < T < 900$ [28]
46	$N^+ + N_2(X^1\Sigma_g^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+) + N_3^+$	$k_r = 9 \cdot 10^{-30} \exp(-400/T)$ [21]
47	$N(^4S) + N_2^+ + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+) + N_3^+$	$k_r = 9 \cdot 10^{-30} \exp(-400/T)$ [21]
48	$N_2^+ + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow N(^4S) + N_3^+$	$k = 3.0 \cdot 10^{-10}$ [21]
49	$N_4^+ + N(^4S) \rightarrow N^+ + N_2(X^1\Sigma_g^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$k = 10^{-11}$ [21]
50	$N_2^+ + N_2(X^1 + \Sigma_g^+, v > 40) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+) + N(^4S) + N^+$	$k = 1.2 \cdot 10^{-11}$ [21]
51	$N(^4S) + N^+ + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2^+ + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$k_r = 0.9 \cdot 10^{-29} \exp(-400/T)$ [28]
52	$N^+ + N_2(X^1\Sigma_g^+, 3 \leq v \leq 46) \rightarrow N(^4S) + N_2^+$	$k = 1.2 \cdot 10^{-11}$ [21]
53	$N_2^+ + N_2(X^1\Sigma_g^+, 21 \leq v \leq 46) \rightarrow N(^4S) + N_3^+$	$k = 5.5 \cdot 10^{-11}$ [21]
54	$N(^4S) + N_3^+ \rightarrow N_2^+ + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$k = 6.6 \cdot 10^{-11}$ [21]

П р и м е ч а н и е. Константы скорости  $k$  приведены в единицах  $\text{см}^3/\text{с}$ ; вероятности радиационных переходов  $A$  приведены в единицах  $\text{с}^{-1}$ ; константы скорости процессов с участием трех частиц  $k_r$  приведены в единицах  $\text{см}^6/\text{с}$ ;  $K_d^i$  обозначает скорость диссоциации молекул за счет чисто колебательного механизма при столкновениях молекул с молекулой посредством процессов  $VV$ -обмена (если  $i = VV$ ) и  $VT$ -релаксации (если  $i = VTm$ ) и с атомом посредством процесса  $VT$ -релаксации (если  $i = VTa$ );  $K_{v+1,v}^m, K_{v+1,s-1}^{v,s}$  и  $K_{v+1,v}^a$  обозначают константы скорости  $VV$ -обмена и  $VT$ -релаксации молекул на молекулах и атомах, рассчитанные по модельным зависимостям от  $v$  и  $s$ .

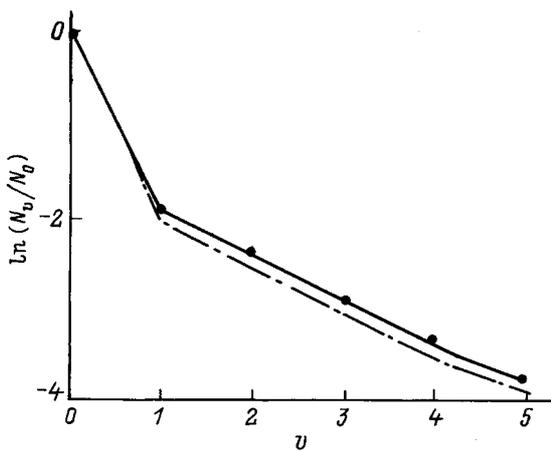
Найденное значение  $\sigma_\Sigma$  использовалось для определения ФРЭЭ и констант скоростей электрон-молекулярных столкновений в рекомбинирующей атомно-молекулярной плазме. Численное моделирование распада плазмы проводилось вплоть до времен 20 мкс. В качестве начальных условий в уравнениях для концентраций брались результаты расчетов компонентного состава для времени  $t = 50$  нс. Константы скорости электрон-молекулярных столкновений пересчитывались в процессе решения уравнений по мере изменения параметров рекомбинирующей плазмы. При проведении расчетов константы скорости малоизученной реакции ассоциативной ионизации (33) с участием атомов в метастабильных состояниях  $N(^2P)$ ,  $N(^2D)$ , а также  $VV$ -обмена  $K_{01}^{10}$  между уровнями  $v = 1$  и  $v = 0$  варьировались до достижения наилучшего согласия экспериментальных значений населенностей состояний с  $v = 0-5$  с расчетными.

## Обсуждение результатов

1) Р е ж и м г о р е н и я р а з р я д а. На рис. 4 приведены результаты расчетов и измерений зависимости  $\ln(N_v/N_0)$  от номера колебательного уровня  $v$  для момента времени  $t = 50$  нс на стадии горения импульсного разряда. Сопоставление экспериментальных и расчетных ФРК в разряде показывает, что наилучшее согласие между ними достигается для случая, когда величина суммарного по первым восьми колебательным уровням сечения колебательного возбу-

ждения  $\sigma_\Sigma$  составляет  $10.5 \pm 1.5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ . Значение  $\sigma_\Sigma$  находится в хорошем согласии с результатами работ [45,46]. Как видно из рис. 5, результаты расчетов дрейфовой скорости  $v_{dr}$  и характеристической температуры  $D/\mu$  для ФРЭЭ, восстановленной из решения уравнения Больцмана при значении суммарного сечения  $\sigma_\Sigma = 10.5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ , также находятся в хорошем согласии с измеренными значениями из работы [47] в широком диапазоне изменения величины приведенного электрического поля  $E/N = 20-80 \text{ Td}$ . Расхождение между рассчитанными и измеренными значениями  $v_{dr}$  и  $D/\mu$  не превышает 5%.

Численное моделирование кинетики колебательного возбуждения молекул в разряде как для измеренной, так и для рассчитанной зависимости концентрации электронов от времени (рис. 2) подтверждает наличие характерной особенности для формы ФРК, наблюдаемой в эксперименте. К 50-й наносекунде от начала импульса тока разряда населенности первых пяти колебательных уровней  $v = 1-5$  имеют больцмановское распределение с колебательной температурой  $T_{v15} = 7315 \text{ K}$ , которая хорошо согласуется с ее экспериментальным значением  $T_{v15} = 7290 \pm 350 \text{ K}$ . При этом она заметно отличается от колебательной температуры первого уровня  $T_{v01} = 1640 \text{ K}$ , что имеет место и в эксперименте:  $T_{v01} = 1740 \pm 200 \text{ K}$ . Наличие "излома" в форме ФРК свидетельствует о том, что начальная стадия ее эволюции обусловлена главным образом возбуждением колебательных состояний молекул прямым электронным ударом. Действительно, расчеты подтверждают, что в рам-



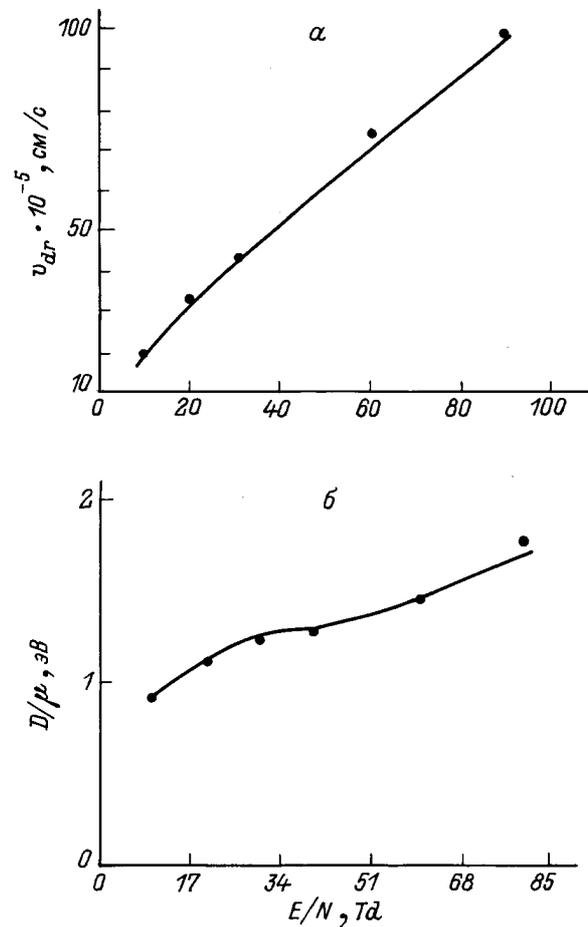
**Рис. 4.** Зависимость распределения  $\ln(N_v/N_0)$  по колебательным уровням  $v = 0-5$  молекул азота в основном электронном состоянии  $X^1\Sigma_g^+$ . ● — эксперимент; сплошная линия — расчет для экспериментальной, а штрихпунктир — для рассчитанной зависимости  $N_e$  от времени.

ках рассматриваемой модели влиянием на населенности состояний с  $v = 1-5$  процессов возбуждения электронных состояний молекул, их диссоциации и ионизации из основного состояния в результате столкновений с электронами можно пренебречь. Кроме этого, столкновения II рода колебательно-возбужденных молекул в основном и электронно-возбужденных состояниях с электронами также не оказывают существенного влияния на населенности состояний с  $v = 1-5$ . Учет перечисленных выше процессов в реакциях, описывающих динамику населенностей нижних уровней, приводит к изменениям их абсолютных значений не более чем на 10–20%, что лежит в пределах погрешности эксперимента.

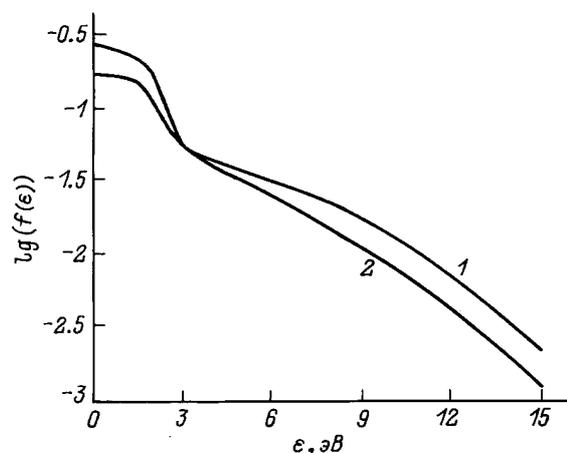
Не вносит существенных изменений в результате расчета населенностей нижних уровней и использование различных рекуррентных соотношений для констант скоростей, описывающих столкновения I и II рода электронов с колебательно-возбужденными молекулами. Так, решения уравнений баланса для населенностей нижних уровней с привлечением соотношений из [48] по сравнению с упрощенными соотношениями из [37,49] различаются на 10%.

Из анализа решений кинетического уравнения Больцмана для ФРЭ следует, что определяющим с точки зрения нахождения констант скоростей электрон-молекулярных столкновений является вопрос об образовании атомов азота в основном состоянии  $4S$ . Согласно расчетам, для реализованных экспериментальных условий степень диссоциации молекул  $\alpha = N_a/N$  в разряде достигает значений  $\alpha \approx 10^{-2}$ . Рис. 6 иллюстрирует тот факт, что в широком диапазоне энергий электронов ФРЭ сильно отличается от вычисленной в пренебрежении образованием атомов в разряде. Изменение компонентного состава разряда соответственно отражается на константах скоростей электрон-молекулярных столкно-

ваний и, как следствие, возмущает населенности нижних уровней на 30–40%. Заметим, что влиянием столкновений II рода электронов с электронно-возбужденными молекулами на ФРЭ можно пренебречь.



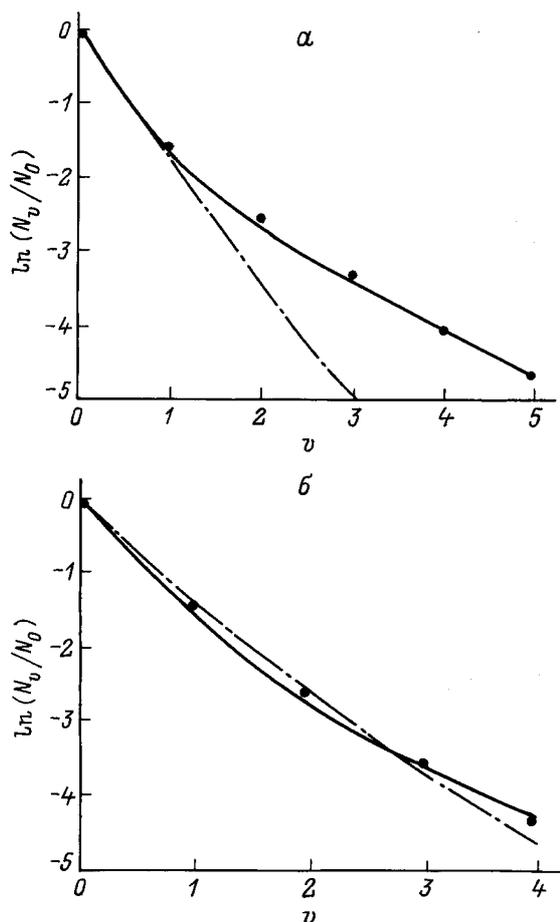
**Рис. 5.** Зависимости  $v_{dr}$  (а) и  $D/\mu$  (б) электронов от  $E/N$ . ● — эксперимент из [47]; сплошная линия — расчет.



**Рис. 6.** Функция распределения электронов  $f(\epsilon)$  по энергии на стадии горения разряда для ФРК в момент времени  $t = 50$  нс.  $E/N = 20$  Td,  $T = 320$  K и  $\sigma_{\Sigma} = 10.5 \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup>; 1 —  $\alpha = 0$ , 2 —  $10^{-2}$ .

Таким образом, образование атомов в разряде опосредованно влияет на кинетику населенностей нижних колебательных уровней. Это обосновывает необходимость совместного решения уравнений баланса для концентраций молекул, атомов и заряженных частиц с кинетическим уравнением Больцмана для ФРЭЭ при определении величины  $\sigma_{\Sigma}$ .

2) Режим послесвечения разряда. На основании данных, полученных при расчетах и в эксперименте, в формировании ФРК в режиме послесвечения разряда по времени можно выделить две стадии: раннюю стадию, соответствующую промежутку времени от 50 нс до 15 мкс; позднюю стадию, относящуюся к периоду времени от 15 до 20 мкс. На ранней стадии населенности в состояниях с  $\nu = 0-5$  изменяются в основном в результате столкновений I и II рода электронов с колебательно-возбужденными молекулами. На поздней стадии в перераспределении молекул по колебательным уровням доминируют процессы VV-обмена.



**Рис. 7.** Зависимость распределения  $\ln(N_{\nu}/N_0)$  по колебательным уровням  $\nu = 0-5$  молекул азота в основном электронном состоянии  $X^1\Sigma_g^+$  на стадии послесвечения разряда. ● — эксперимент, сплошная линия — расчет, штрихпунктир — триатомное распределение.  $t$ , мкс: а — 6, б — 20;  $T_{\nu}$ , К: а — 1900, б — 2500;  $T = 320$  К.

На рис. 7, а приведены расчетные и экспериментальные значения населенностей для нижних колебательных уровней от  $\nu = 0$  до  $\nu = 5$  в момент времени  $t = 6$  мкс. Распределение молекул по уровням отличается от триатомовского. Колебательные температуры первого уровня, полученные в эксперименте  $T_{\nu 01} = 2130 \pm 200$  К и расчете  $T_{\nu 01} = 2000$  К, заметно оторваны от их значений, соответствующих первым пяти колебательным уровням  $T_{\nu 15} = 4420 \pm 350$  и 4100 К. Количественное согласие с экспериментом свидетельствует в пользу того, что изменение числа молекул на нижних уровнях на ранней стадии распада плазмы происходит эффективней за счет столкновений I и II рода электронов с колебательно-возбужденными молекулами, а не в результате их перераспределения благодаря процессам VV-обмена. При этом процессы VT-релаксации молекул на молекулах и атомах для измеренной газовой температуры  $T = 320$  К не оказывают влияние на результаты расчетов.

Темп изменения величин населенностей зависит от значения концентраций электронов и ионов. Поэтому он взаимосвязан с процессами, определяющими кинетику электронной компоненты и ионов в рекомбинирующей атомно-молекулярной плазме.

Основными каналами нейтрализации заряда являются процессы диссоциативной электрон-ионной рекомбинации (36–38). Важную роль в кинетике электронной компоненты играют реакции конверсии (43, 46) и разрушения комплексных ионов, регулирующие концентрации ионов  $N_3^+$ ,  $N_4^+$ ,  $N_2^+$  и таким образом повышающие или снижающие относительную значимость каналов диссоциативной рекомбинации с их участием. Надо отметить, что ввиду незначительной населенности колебательных уровней  $\nu > 21$  изменение сорта иона азота в реакциях (50, 53) мало и слабо влияет на значение концентрации электронов.

Процессы ассоциативной ионизации (32, 33) с участием молекул и атомов в метастабильных состояниях  $A^3\Sigma_u^+$ ,  $a^1\Sigma_u^-$  и  $^2P$ ,  $^2D$  заметно влияют на характерные времена распада созданной плазмы. Уменьшение скорости распада, обусловленное реакциями (32), проявляется на временах  $t \approx 60-800$  нс. С увеличением времени  $t > 1$  мкс происходит обеднение населенностей электронно-возбужденных состояний главным образом в столкновениях с молекулами  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  и атомами  $N(^4S)$ . К моменту времени  $t = 6$  мкс тушение молекул на атомах значительно увеличивает концентрацию атомов в состояниях  $^2P$ ,  $^2D$ , поэтому канал ассоциативной ионизации (33) становится преобладающим. Исходя из этого была оценена константа скорости реакции (33). Хорошее количественное совпадение расчетных данных с экспериментальными для ФРК в момент времени  $t = 6$  мкс получалось для значения  $k = 10^{-13}$  см<sup>3</sup>/с.

Дальнейшая трансформация ФРК, соответствующая поздней стадии послесвечения разряда, показана на рис. 7, б. Триатомовский вид распределения для момента времени  $t = 20$  мкс и расчеты подтверждают предполо-

жение о доминирующей роли процессов  $VV$ -обмена в перераспределении молекул по нижним уровням. Это позволяет определить константу скорости  $VV$ -обмена  $K_{01}^{10}$ : наилучшее соответствие расчета с экспериментом достигалось при значении  $K_{01}^{10} = 9 \pm 1 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3/\text{с}$ , которое согласуется со значением, предсказанным в квантово-классической модели Биллинга–Фишера [7]. Следует добавить, что результаты расчетов незначительно отличались при использовании различных моделей зависимости констант скоростей  $VV$ -обмена  $K_{m+1,m}^{n,n+1}$  от колебательных чисел  $m$  и  $n$  сталкивающихся молекул из [7,9–12].

## Заключение

Таким образом, экспериментальное исследование и численное моделирование эволюции населенностей нижних колебательных уровней  $\nu = 0-5$  основного состояния  $X^1\Sigma_g^+$  во времени в сильноточном импульсном разряде (при  $E/N = 200 \text{ Тд}$ , силе тока  $1.4 \text{ кА}$  и газовой температуре  $T = 320 \text{ К}$ ) и его послесвечении при давлении  $115 \text{ Тор}$  в чистом молекулярном азоте показало, что на стадии горения разряда изменение населенностей колебательных уровней молекул определяется преимущественно прямым электронным ударом, образование атомов азота в основном состоянии  $^4S$  оказывает заметное влияние на ФРЭЭ и соответственно опосредованно возмущает населенности нижних колебательных уровней, на ранней стадии послесвечения разряда изменение населенностей происходит главным образом в результате столкновений I и II рода электронов с колебательно-возбужденными молекулами, на поздней стадии послесвечения разряда преобладающим процессом в перераспределении молекул по нижним уровням является  $VV$ -обмен.

Численная модель, предложенная для расчета концентраций различных компонент (молекул, атомов и заряженных частиц) и ФРЭЭ, дает хорошее количественное согласие с экспериментальной зависимостью концентраций электронов и колебательно-возбужденных молекул от времени и подтверждает измерения, выполненные методом спектроскопии КАРС.

Из сопоставления экспериментальных данных с расчетными установлено, что величина суммарного по первым восьми колебательным уровням сечения колебательного возбуждения  $\sigma_\Sigma$  составляет  $10.5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ , предложенное уточнение константы скорости  $k = 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$  для реакции ассоциативной ионизации с участием атомов в метастабильных состояниях  $N(^2P)$  и  $N(^2D)$  улучшает согласие рассчитанных ФРК с измеренными в момент времени  $t = 6 \text{ мкс}$ , наилучшее соответствие между расчетными и измеренными населенностями молекул в момент времени  $t = 20 \text{ мкс}$  имеет место при значении константы скорости  $VV$ -обмена  $K_{01}^{10} = 9 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3/\text{с}$ .

Полученные сведения о значениях  $\sigma_\Sigma$ ,  $k$  и  $K_{01}^{10}$ , по мнению авторов, могут быть рекомендованы при числен-

ном моделировании колебательной и зарядовой кинетики молекулярного азота в импульсном разряде и его послесвечении.

Авторы признательны О.А. Гордееву за существенную помощь в представлении данных по сечениям процессов возбуждения молекул азота электронным ударом, внимание к работе и участие в ее обсуждении.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 93-02-17412).

## Список литературы

- [1] Неравновесная колебательная кинетика / Под ред. М. Капителли. М.: Мир, 1989. 392 с.
- [2] Гордеев О.А., Хмара Д.В. // ТВТ. 1994. Т. 32. № 1. С. 133.
- [3] Акишев Ю.С., Демьянов А.В., Кочетов И.В. и др. // ТВТ. 1982. Т. 20. С. 818.
- [4] Сучков А.Ф., Шебеко Ю.Н. // ХВЭ. 1981. Т. 15. С. 279.
- [5] Девятков А.А., Доленко С.А., Рахимов А.Т. и др. // ЖЭТФ. 1986. Т. 90. Вып. 2. С. 429.
- [6] Гордеев О.А., Шахатов В.А. // Матер. конф. "Физика и техника плазмы". Минск: БГУ, 1994. С. 87.
- [7] Billing G.D., Fisher E.R. // Chem. Phys. 1979. Vol. 43. P. 395.
- [8] Luthé J.C., Beiting E.J., Yueh F.Y. // Computer Phys. Commun. 1986. Vol. 42. P. 73.
- [9] Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Ступоченко Е.В., Шелестин Л.А. // УФН. 1972. Т. 108. С. 655.
- [10] Rockwood S.D., Brau J.E., Proctor W.A., Canavan G.H. // IEEE J. 1973. Vol. QE-9. P. 120.
- [11] Конев Ю.Б., Кочетов И.В., Певзов В.Н., Шарков В.Ф. / Препринт ИАЭ АН СССР. № 2821. М., 1977.
- [12] Богданов А.В., Горбачев Ю.Н., Павлов В.А. / Препринт ФТИ АН СССР. № 833. Л., 1983.
- [13] Козлов П.В., Лосев С.А., Макаров В.Н. и др. // Хим. физика. 1995. Т. 14. № 4. С. 57.
- [14] Loureiro J., Ferreira C.M., Capitelli M. et al. // J. Phys. D. 1990. Vol. 23. P. 1371.
- [15] Schulz G.J. // Phys. Rev. A. 1964. Vol. 135. P. 938.
- [16] Spence D., Mauer J.L., Schulz G.J. // J. Chem. Phys. 1972. Vol. 57. N 12. P. 5516.
- [17] Boness M.J.W., Schulz G.J. // J. Chem. Phys. 1972. Vol. 57. P. 2883.
- [18] Cartwright D.C., Trajmar S., Chutjan A., Williams W. // Phys. Rev. A. 1977. Vol. 16. N 3. P. 1041.
- [19] Piper L.G. // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 88. N 1. P. 231.
- [20] Piper L.G. // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 88. N 11. P. 6911.
- [21] Словецкий Д.И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М.: Наука, 1980. 287 с.
- [22] Смирнов Б.М. Возбужденные атомы. М.: Энергоатомиздат, 1982. 232 с.
- [23] Winters H.F. // J. Chem. Phys. 1966. Vol. 44. N 4. P. 1472.
- [24] Zipf E.C., McLaughlin R.W. // J. Planet Space Sci. 1978. Vol. 26. P. 449.
- [25] Berrington K.A., Burke P.G., Roob W.D. // J. Phys. B. 1975. Vol. 8. N 15. P. 2500.
- [26] Ormonde S., Smith K., Torres B.W., Davies A.R. // Phys. Rev. A. 1973. Vol. 8. N 1. P. 262.
- [27] Henry R.J.W. et al. // Phys. Rev. A. 1969. Vol. 178. P. 218.

- [28] *Kostinsky A.Y.* et al. Preprint Academy of Sci. of the USSR General Physics Institute. N 87. М., 1990.
- [29] *Полак Л.С.* и др. // Химия плазмы / Под ред. Б.М. Смирнова. Вып. 5. М.: Атомиздат, 1978. С. 328.
- [30] *Piper L.G.* // J. Chem. Phys. 1989. Vol. 90. N 12. P. 7087.
- [31] *Loureiro J.* // Chem. Phys. 1991. Vol. 157. P. 157.
- [32] *Dreyer J.W., Perner D.* // J. Chem. Phys. 1973. Vol. 58. P. 1195.
- [33] *Rajesh Nagpal, Ghosh P.K.* // J. Phys. D. 1990. Vol. 23. P. 1663.
- [34] *Piper L.G.* // J. Chem. Phys. 1987. Vol. 87. N 3. P. 1625.
- [35] *Magne L., Cernogora G., Veis P.* // J. Phys. D. 1992. Vol. 25. P. 472.
- [36] *Rapp D., Englander-Golden P.* // J. Chem. Phys. 1965. Vol. 43. N 5. P. 1464.
- [37] *Brunet H., Rocca-Serra J.* // J. Phys. D. 1983. Vol. 54. N 9. P. 4957.
- [38] *Бычков В.Л., Гордеев О.А.* // Хим. физика. 1992. Т. 11. № 8. С. 1064.
- [39] *Собельман И.И., Вайнштейн А.А., Юков Е.А.* Сечения возбуждения атомов и ионов электронами. М.: Наука, 1973. С. 143.
- [40] Физика ион-ионных и электрон-ионных столкновений / Под ред. Ф. Бруйара и Д. Мак-Гоуэна. М.: Мир, 1986. 432 с.
- [41] *Полак Л.С., Словецкий Д.И., Тодесайте Р.Д.* // ХВЭ. 1976. Т. 10. С. 64.
- [42] *Бердышев А.В., Кочетов И.В., Напартович А.П.* // Физика плазмы. 1988. Т. 14. № 6. С. 741.
- [43] *Sacciotore M., Capitelli M., Gorse G.* // Chem. Phys. 1982. Vol. 66. P. 141.
- [44] *Хаксли Л., Кромптон Р.* Диффузия и дрейф электронов в газах. М.: Мир, 1977. С. 191.
- [45] *Tachibana K., Phelps A.V.* // J. Chem. Phys. 1979. Vol. 71. N 8. P. 3544.
- [46] *Levron D., Phelps A.V.* // Bull. Amer. Phys. Soc. 1979. Vol. 24. N 1. P. 129.
- [47] *Dutton J.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1975. Vol. 4. N 3. P. 577.
- [48] *Capitelli M., Dilonardo M.* // Chem. Phys. 1977. Vol. 20. P. 417.
- [49] *Акишев Ю.С., Баиадзе К.В., Вецко В.М.* и др. // Физика плазмы. 1985. Т. 11. Вып. 8. С. 999.