

02;04;12

Абсолютная заселенность метастабильного состояния $A^3\Sigma_u^+$ молекулы азота в плазме тлеющего разряда

© В.И. Струнин, Н.Н. Струнина, Б.Т. Байсова

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,
644077 Омск, Россия
e-mail: strunin@omsu.omskreg.ru

(Поступило в Редакцию 25 мая 2005 г.)

По абсолютной интенсивности излучения полос первой положительной системы азота определены абсолютные заселенности семи колебательных уровней состояния $B^3\Pi_g$ молекулы азота в отрицательном свечении тлеющего разряда при давлении от 0.01 до 5 Торг и токе от 100 до 400 мА. На основе уравнения баланса заселенности для состояния $A^3\Sigma_u^+$ определена заселенность метастабильного состояния при различных условиях возбуждения разряда.

PACS: 52.80.Nc, 52.20.Nv

В молекулярной газоразрядной плазме основными энергоносителями являются молекулы в электронных состояниях, распределенные по большому числу колебательно-вращательных уровней. Вполне оправданы усилия, которые затрачиваются на разработку количественных спектроскопических методов для определения концентраций молекул в различных электронных состояниях. Наибольшие трудности возникают при попытке непосредственного определения заселенности метастабильных состояний молекул.

В данной работе заселенность метастабильного состояния $A^3\Sigma_u^+$ молекулярного азота определялась исходя из измерений заселенности возбужденного электронного состояния $B^3\Pi_g$. Тлеющий разряд возбуждался между алюминиевыми электродами в камере ННВ 6,6–И 1.1 в атмосфере чистого азота при давлении от 0.01 до 5 Торг. Разрядный промежуток составлял 57.5 см. Излучение разряда, исходящее от торца камеры, регистрирова-

лось кварцевым спектрографом ИСП-30. Исследовалась область спектра от 5700 до 6200 Å. Для получения абсолютных интенсивностей молекулярных полос была проведена калибровка системы по эталонной лампе Си-8-200 V. Заселенность колебательных уровней состояния $B^3\Pi_g$ молекулярного азота определялась по интенсивности электронно-колебательных полос секвенции $\Delta v = 4$ первой положительной системы азота (переход $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$) по методике, изложенной в [1].

На рис. 1 и 2 приведены зависимости заселенности двенадцатого колебательного уровня состояния $B^3\Pi_g$ от условий возбуждения разряда. Зависимость от тока и давления для всех колебательных уровней носит одинаковый характер.

Возможные процессы заселения и девозбуждения состояния $A^3\Sigma_u^+$ в табл. 1.

На основе выбранных процессов для каждого колебательного уровня метастабильного состояния $A^3\Sigma_u^+$ было

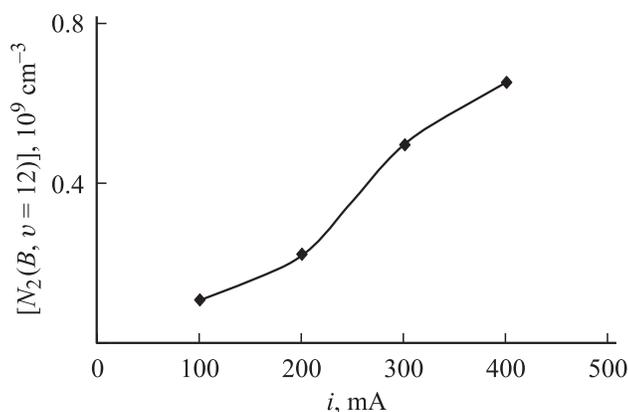


Рис. 1. Зависимость заселенности 12-го колебательного уровня состояния $B^3\Pi_g$ от тока разряда при давлении 5 Торг.

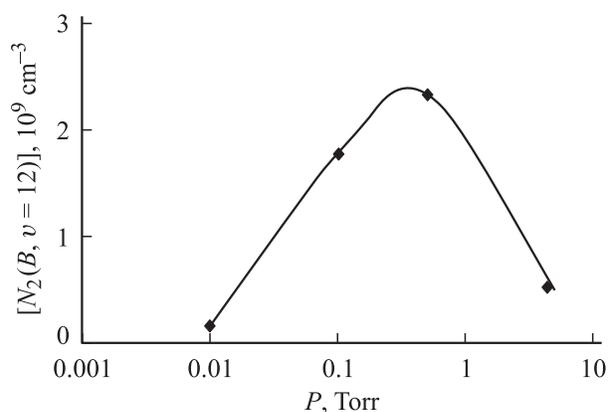


Рис. 2. Зависимость заселенности 12-го колебательного уровня состояния $B^3\Pi_g$ от давления при токе разряда 300 мА.

Таблица 1. Основные процессы заселения и девозбуждения состояния $A^3\Sigma_u^+$ в тлеющем разряде

№	Процесс	$k_i, \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	Источник
1	$N_2(X) + e \rightarrow N_2(A) + e$	$1.654 \cdot 10^{-10}$	[2]
2	$N_2(B) \rightarrow N_2(A) + hv$	$(1 \div 2) \cdot 10^5 \text{s}^{-1}$	[3]
3	$N_2(B) + N_2(X) \rightarrow N_2(A) + N_2(X)$	$(1.3-7.5) \cdot 10^{-11}$	[4]
4	$N_2(A) + N_2(X) \rightarrow N_2(B) + N_2(X)$	$3 \cdot 10^{-10}$	[5]
5	$2N_2(A) \rightarrow N_2(B) + N_2(X)$	$1.2 \cdot 10^{-9}$	[5]
6	$2N_2(A) \rightarrow N_2(C) + N_2(X)$	$2 \cdot 10^{-11}$	[6,7]
7	$N_2(A) + N_2(X) \rightarrow 2N_2(X)$	$1.5 \cdot 10^{-16}$	[8]
8	$N_2(A) + e \rightarrow N_2(X) + e$	10^{-8}	[9]
9	$N_2(B) + N_2(X) \rightarrow 2N_2(A)$	$2.8 \cdot 10^{-10}$	[4]
10	$N_2(B) + e \rightarrow N_2(A) + e$	$3 \cdot 10^{-9}$	[4]
11	$N_2(A) + e \rightarrow N_2(B) + e$	$4 \cdot 10^{-9}$	[5]
12	$N_2(A) \xrightarrow{\text{стенка}} N_2(X)$	$\frac{815}{p(\text{mm Hg})} \left(\frac{T_e}{300}\right)^{3/2} \text{s}^{-1}$	[6]
13	$N_2(A) + N(^4S) \rightarrow N(^2P) + N_2(X)$	$5 \cdot 10^{-11}$	[10]
14	$N_2(X) + N(^2P) \rightarrow N(^4S) + N_2(A)$	$5 \cdot 10^{-11}$	[5]
15	$N_2(A) + N_2(B) \rightarrow N_2(C) + N_2(X)$	$4.6 \cdot 10^{-10}$	[4]
16	$N_2(A) + N_2(X) \rightarrow N_2(C) + N_2(X)$	$3 \cdot 10^{-10}$	[4]
17	$N_2(C) + N_2(X) \rightarrow N_2(A) + N_2(X)$	$3 \cdot 10^{-10}$	[5]
18	$N_2(A) + e \rightarrow N_2(C) + e$	$2 \cdot 10^{-13}$	[4]
19	$N_2(C) + e \rightarrow N_2(A) + e$	10^{-10}	[5]

Примечание. В данной и всех последующих таблицах для краткости записи электронное состояние обозначено только соответствующими латинскими буквами. Например, $N_2(X^1\Sigma_g^+, v) \equiv N_2(X)$, $N_2(A^3\Sigma_u^+, v) \equiv N_2(A)$.

Таблица 2. Основные процессы образования и гибели атомов $N(^2P)$ и $N(^4S)$ в разряде в азоте

№	Процесс	$k_i, \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	Источник
13	$N_2(A) + N(^4S) \rightarrow N(^2P) + N_2(X)$	$5 \cdot 10^{-11}$	[10]
14	$N_2(X) + N(^2P) \rightarrow N(^4S) + N_2(A)$	$5 \cdot 10^{-11}$	[5]
20	$N(^4S) + e \rightarrow N(^2P) + e$	$(2-6) \cdot 10^{-10}$	[4]
21	$N(^2P) + N(^4S) \rightarrow 2N(^4S)$	$1.8 \cdot 10^{-12}$	[4]
22	$N(^2P) \xrightarrow{\text{стенка}} N(^4S)$	$(200/P(\text{Torr}))(T_e/300)^{3/2} \text{s}^{-1}$	[4]
23	$N(^2P) + e \rightarrow N(^4S) + e$	$2 \cdot 10^{-9}$	[5]
24	$N_2(X) + e \rightarrow 2N(^4S) + e$	$5.732 \cdot 10^{-12}$	[2]
25	$2N(^4S) + N_2(X) \rightarrow 2N_2(X)$	$(0.2-3) \cdot 10^{-33} \text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$	[11]

Таблица 3. Возможные процессы заселения и дезактивации состояния $C^3\Pi_u$ молекулы азота

№	Процесс	$k_i, \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	Источник
6	$2N_2(A) \rightarrow N_2(C) + N_2(X)$	$2 \cdot 10^{-11}$	[6,7]
15	$N_2(A) + N_2(B) \rightarrow N_2(C) + N_2(X)$	$4.6 \cdot 10^{-10}$	[4]
16	$N_2(A) + N_2(X) \rightarrow N_2(C) + N_2(X)$	$3 \cdot 10^{-10}$	[4]
17	$N_2(C) + N_2(X) \rightarrow N_2(A) + N_2(X)$	$3 \cdot 10^{-10}$	[5]
18	$N_2(A) + e \rightarrow N_2(C) + e$	$2 \cdot 10^{-13}$	[4]
19	$N_2(C) + e \rightarrow N_2(A) + e$	10^{-10}	[5]
26	$N_2(X) + e \rightarrow N_2(C) + e$	$1.205 \cdot 10^{-11}$	[2]
27	$N_2(B) + e \rightarrow N_2(C) + e$	$1.3 \cdot 10^{-10}$	[4]
28	$N_2(B) + N_2(X) \rightarrow N_2(C) + N_2(X)$	10^{-13}	[4]
29	$N_2(C) \rightarrow N_2(B) + hv$	$2.2 \cdot 10^7 \text{s}^{-1}$	[3]
30	$N_2(C) + N_2(X) \rightarrow N_2(B) + N_2(X)$	10^{-11}	[12]
31	$N_2(C) + N_2(X) \rightarrow 2N_2(X)$	10^{-11}	[12]
32	$N_2(C) + e \rightarrow N_2(B) + e$	10^{-8}	[5]

составлено уравнение баланса

$$\begin{aligned}
 & k_1[N_2(X)]N_e + A_2[N_2(B)] + [N_2(B)][N_2(X)](k_3 + k_9) \\
 & - [N_2(A)][N_2(X)](k_4 + k_7 + k_{16}) - [N_2(A)]^2(k_5 + k_6) \\
 & - [N_2(A)]N_e(k_8 + k_{11} + k_{18}) + k_{10}N_e[N_2(B)] \\
 & - \frac{D_A}{\Lambda^2}[N_2(A)] - k_{13}[N_2(A)][N(^4S)] + k_{14}[N_2(x)][N(^2P)] \\
 & - k_{15}[N_2(A)][N_2(B)] + k_{17}[N_2(C)][N_2(X)] \\
 & + k_{19}[N_2(C)]N_e = 0, \tag{1}
 \end{aligned}$$

где k_i — коэффициенты скоростей процессов, приведенных в табл. 1; $[N_2(X)]$ — концентрация молекул азота в основном состоянии; $[N_2(A)]$ — заселенность колебательного уровня v метастабильного состояния $A^3\Sigma_u^+$ молекулы азота; $[N_2(B)]$ — заселенность колебательного уровня v' возбужденного состояния $B^3\Pi_g$ молекулы азота; $[N(^2P)]$ — заселенность метастабильного состояния атома азота; $[N(^4S)]$ — концентрация атомов азота в основном состоянии; N_e — концентрация электронов.

Коэффициент скорости k_9 определялся из соотношения детального баланса [4]. Коэффициент диффузии молекул $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ к стенкам — $D_A = 153/P \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [8], где P — давление газа, Торр.

Для решения уравнения необходимо оценить концентрацию атомов $N(^4S)$ и $N(^2P)$. Основные процессы возбуждения и девозбуждения состояний $N(^4S)$ и $N(^2P)$ атома азота приведены в табл. 2.

Уравнения для основного состояния атома азота $N(^4S)$ и метастабильного $N(^2P)$ азота имеют вид

$$\begin{aligned}
 & -k_{13}[N_2(A)][N(^4S)] + k_{14}[N_2(X)][N(^2P)] - k_{20}N_e[N(^4S)] \\
 & + k_{23}N_e[N(^2P)] + k_{24}N_e[N_2(X)] \\
 & - k_{25}[N(^4S)]^2[N_2(X)] = 0, \tag{2}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & k_{13}[N(^4S)][N_2(A)] - k_{14}[N_2(X)][N(^2P)] + k_{20}[N(^4S)]N_e \\
 & - k_{21}[N(^2P)][N(^4S)] - \frac{D_P}{\Lambda^2}[N(^2P)] \\
 & - k_{23}N_e[N(^2P)] = 0. \tag{3}
 \end{aligned}$$

Коэффициент диффузии атомов $N(^2P)$ к стенкам $D_P = 220/P \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [8]. Оценка концентрации электронов проводилась путем измерения абсолютной интенсивности полосы испускания 3804.9 \AA второй положительной системы азота (переход $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$). Была выбрана схема процессов заселения и девозбуждения состояния $C^3\Pi_u$ (табл. 3). Заселенность нулевого колебательного уровня состояния $C^3\Pi_u$ подчиняется

уравнению

$$\begin{aligned}
 & k_6[N_2(A)]^2 + k_{15}[N_2(A)][N_2(B)] + k_{16}[N_2(A)][N_2(X)] \\
 & - k_{17}[N_2(C)][N_2(X)] + k_{18}N_e[N_2(A)] - k_{19}N_e[N_2(C)] \\
 & + k_{26}N_e[N_2(X)] + k_{27}N_e[N_2(B)] + k_{28}[N_2(B)][N_2(X)] \\
 & - A_{29}[N_2(C)] - k_{30}[N_2(C)][N_2(X)] \\
 & - k_{31}[N_2(C)][N_2(X)] - k_{32}N_e[N_2(C)] = 0, \tag{4}
 \end{aligned}$$

где $N_2(C)$ — заселенность нулевого колебательного уровня состояния $C^3\Pi_u$ молекулы азота.

Путем решения системы уравнений (1)–(4) были определены заселенности колебательных уровней метастабильного состояния молекулы азота, заселенности основного и метастабильного состояний атома азота, а также концентрация электронов.

В табл. 4 приведены полученные значения заселенности колебательных уровней состояния $A^3\Sigma_u^+$ в зависимости от условий возбуждения разряда. Значения концентраций атомов азота в метастабильном и основном состояниях, а также концентрация электронов представлены в табл. 5.

Суммируя полученные значения заселенностей отдельных колебательных уровней метастабильного состояния $A^3\Sigma_u^+$, получим полную заселенность метастабильного состояния. На рис. 3 и 4 приведены графики зависимости полной заселенности метастабильного состояния от тока разряда и давления газа.

Таблица 4. Заселенность колебательных уровней метастабильного состояния $A^3\Sigma_u^+$ молекулы азота

$P, \text{ Torr}$	$i, \text{ mA}$	$N_2(A^3\Sigma_u^+, v), 10^9 \text{ cm}^{-3}$						
		$v = 2$	$v = 3$	$v = 4$	$v = 5$	$v = 6$	$v = 7$	$v = 8$
5	100	0.81	0.45	0.23	0.15	0.16	0.05	0.04
5	200	1.28	0.99	0.49	0.28	0.27	0.12	0.08
5	300	2.66	2.25	0.88	0.59	0.54	0.22	0.13
5	400	3.09	2.72	1.12	0.80	0.66	0.28	0.17
0.01	300	57.80	43.90	28.30	28.10	25.90	17.40	13.10
0.1	300	29.30	18.40	11.10	10.40	9.83	6.26	4.64
0.5	300	17.80	8.03	4.23	3.34	3.31	1.86	1.34

Таблица 5. Концентрация электронов N_e , заселенности основного $N(^4S)$ и метастабильного $N(^2P)$ состояний атома азота

$i, \text{ mA}$	$P, \text{ Torr}$	$[N(^2P)], \text{ cm}^{-3}$	$[N(^4S)], 10^{14} \text{ cm}^{-3}$	$N_e, 10^9 \text{ cm}^{-3}$
100	5	$7.6 \cdot 10^7$	5.5	1.2
200	5	$1.3 \cdot 10^8$	6.5	1.6
300	5	$1.8 \cdot 10^8$	7.1	1.9
400	5	$1.9 \cdot 10^8$	7.3	2.0
300	0.01	$1.1 \cdot 10^{11}$	0.6	29.6
300	0.1	$5.3 \cdot 10^{10}$	8.3	9.9
300	0.5	$5.6 \cdot 10^9$	9.9	3.9

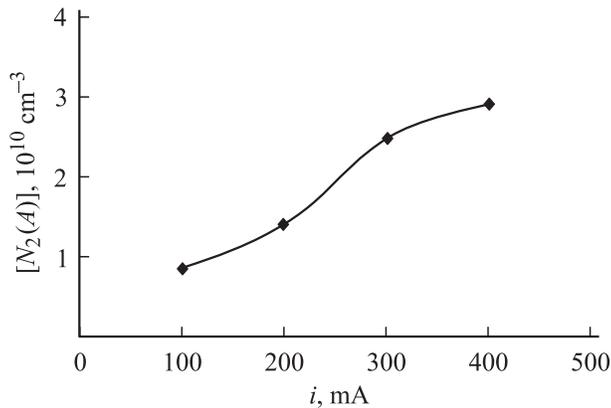


Рис. 3. Зависимость заселенности метастабильного состояния молекулы азота от тока разряда при давлении 5 Торг.

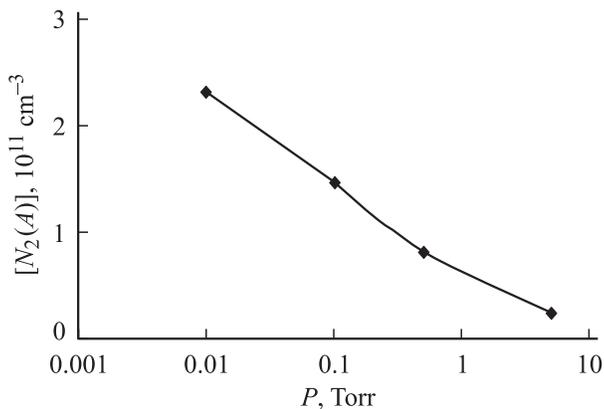


Рис. 4. Зависимость заселенности метастабильного состояния молекулы азота от давления при токе разряда 300 мА.

Для объяснения полученных результатов прежде всего следует рассмотреть возможные механизмы заселения уровня $A^3\Sigma_u^+$. Основной поток заселения состояния $A^3\Sigma_u^+$ в разряде обусловлен прямым возбуждением молекул электронным ударом (табл. 1, № 1) и дезактивацией состояния $B^3\Pi_g$ в результате радиационных переходов (табл. 1, № 2). С увеличением тока разряда заселенность состояния $A^3\Sigma_u^+$ растет, что обусловлено увеличением концентрации электронов (табл. 5). Наблюдается рост концентрации $A^3\Sigma_u^+$ с уменьшением давления (рис. 4). Уменьшение заселенности этого состояния с ростом давления можно объяснить преимущественно тушением атомами (табл. 1, № 13) и молекулами азота (табл. 1, № 7).

Список литературы

- [1] Байсова Б.Т., Струнин В.И., Струнина Н.Н. и др. // ЖТФ. 2001. Т. 71. № 5. С. 25–27.
- [2] Смирнов С.А., Рыбкин В.В., Титов В.А. // Химия высоких энергий. 1997. Т. 31. № 5. С. 389–391.
- [3] Shemansky D.E., Broadfoot A.L. 1971. Vol. 11. P. 1385–1439.

- [4] Словецкий Д.И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М., 1980. 310 с.
- [5] Полак Л.С., Словецкий Д.И., Урбас А.Д. и др. Химия плазмы / Под ред. Б.М. Смирнова. М., 1978. Вып. 5. 279 с.
- [6] Zipf E.C. // Canad. J. Chem. 1969. Vol. 47. N 10. P. 1863.
- [7] Stedman D.H., Setser D.W. // J. Chem. Phys. 1969. Vol. 50. N 5. P. 2256.
- [8] Полак Л.С., Словецкий Д.И., Тодесайте Р.Д. // Химия высоких энергий. 1976. Т. 10. № 1. С. 64–70.
- [9] Бердичевский М.Г. Спектроскопическое изучение азотной плазмы безэлектродного ВЧ емкостного разряда при средних давлениях. Автореф. канд. дис. физ.-мат. наук / Ин-т физ.-хим. основ переработки минерального сырья СО АН СССР. Новосибирск, 1978. 174 с.
- [10] Meyer J.A., Setser D.W., Stedman D.H. // J. Phys. Chem. 1970. Vol. 4. P. 2238.
- [11] Полак Л.С., Овсянников А.А., Словецкий Д.И. и др. Теоретическая и прикладная плазмохимия. М.: Наука, 1975. 304 с.
- [12] Calo J.M., Axtmann R.C. // J. Chem. Phys. 1970. Vol. 54. P. 1332–1341.