

УДК 537.525

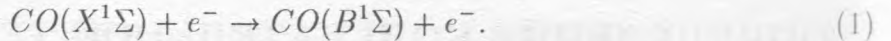
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ МОЛЕКУЛ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ ПО ИНТЕНСИВНОСТЯМ ПОЛОС СИСТЕМЫ АНГСТРЕМА СО ($B^1\Sigma - A^1\Pi$)

О. А. Евсин, Е. Б. Куприянова, В. Н. Очкин, С. Ю. Савинов, С. Н. Цхай

Методами лазерной и эмиссионной спектроскопии исследованы распределения молекул СО по колебательным уровням основного $X^1\Sigma$ и возбужденного $B^1\Sigma$ электронных состояний в условиях газоразрядной плазмы. Показано, что, как в чистом СО, так и в смеси СО- N_2 -He-Хе- O_2 , колебательное распределение молекул СО($B^1\Sigma$) повторяет распределение в основном электронном состоянии. Следовательно полосы Ангстрема СО($B^1\Sigma - A^1\Pi$) могут быть использованы в качестве "идеального термометра" для измерения газовой температуры и колебательной температуры молекул в неравновесной низкотемпературной плазме.

Важной характеристикой плазмы служит колебательная температура молекул в основном электронном состоянии $T_{v,0}$. Для ее прямого измерения применяются лазерные спектральные методы. Эти методы достаточно сложны, а аппаратура не является широко доступной. Поэтому актуальна задача разработки методик определения $T_{v,0}$ по эмиссионным электронным молекулярным спектрам. Впервые такая методика была предложена в [1, 2], однако она требует информации о газовой температуре T_g и распределении электронов по энергиям $f(\epsilon_e)$. В [3] предложен метод определения $T_{v,0}$ по интенсивностям спектров разных систем колебательных полос с близкими порогами возбуждения, не требующий знания $f(\epsilon_e)$. В данной работе изучается возможность определения $T_{v,0}$, связанная с особенностями возбуждения электронно-колебательных полос системы Ангстрема СО($B^1\Sigma - A^1\Pi$) в широком интервале экспериментальных условий.

В условиях плазмы тлеющего разряда как правило состояние $B^1\Sigma$ молекулы CO заселяется прямым электронным ударом из основного электронного состояния [4]



Если основной канал опустошения уровней обеспечивается радиационным распадом (радиационное время жизни $\tau \sim 20$ нс), можно написать

$$N_v = n_e A_v^{-1} \sum_{v^0} \langle v_e \sigma_{v^0, v} \rangle N_{v^0}, \quad (2)$$

где N_v и N_{v^0} – заселенности колебательных уровней состояний $X^1\Sigma$ и $B^1\Sigma$, A_v – коэффициент Эйнштейна; n_e , v_e – плотность и скорость электронов в плазме, $\sigma_{v^0, v}$ – сечение возбуждения $V^0 \rightarrow V$. Возбуждение молекул электронным ударом происходит в соответствии с принципом Франка-Кондона, т.е. $\sigma_{v^0, v} \sim q_{v^0, v}$, где $q_{v^0, v}$ – фактор Франка-Кондона [5–7]. Константа скорости $\langle v_e \sigma_{v^0, v} \rangle$ пропорциональна, кроме $q_{v^0, v}$, значению функции $f(\epsilon_e)$ при пороговых энергиях возбуждения $\epsilon_{v^0, v}^*$ [8, 9]. Тогда (2) преобразуется к виду:

$$N_v = \text{const} A_v^{-1} \sum_{v^0} q_{v^0, v} (\epsilon_{v^0, v}^*)^{1/2} f(\epsilon_{v^0, v}^*) N_{v^0}. \quad (3)$$

Обратим внимание на случай, когда матрица $q_{v^0, v}$ почти диагональна, т.е.

$$q_{v^0, v=v^0} \gg \sum_{v^0, v} q_{v^0, v \neq v^0}. \quad (4)$$

При этих условиях (3) можно упростить,

$$N_v = \text{const} N_{v^0} \quad (5)$$

и избавиться тем самым от необходимости иметь информацию о $f(\epsilon_e)$. Разницей в энергиях $\epsilon_{v^0, v-v^0}^*$, определяемой различием в величинах колебательных квантов и ангармонизмом молекулы, в данном случае можно пренебречь, а коэффициент Эйнштейна A_v в большинстве случаев практически не зависит от V .

Условию (4) с хорошей точностью удовлетворяет процесс (1) [10]. Отношение заселенностей колебательных уровней 1 и 0 состояния $B^1\Sigma$ молекулы CO можно определить, зная интенсивности полос Ангстрема $I_{0, v_0''}$ и $I_{1, v_1''}$, соответствующие переходам с этих уровней в состояние $A^1\Pi$

$$N_1/N_0 = (I_{1, v_1''}/I_{0, v_0''})(\lambda_{1, v_1''}^4/\lambda_{0, v_0''}^4)(q_{0, v_0''}/q_{1, v_1''}), \quad (6)$$

где $\lambda_{0,v_0''}$, $\lambda_{1,v_1''}$ – длины волн переходов. Тогда, учитывая (5), можно выразить колебательную температуру основного состояния через относительные интенсивности полос Ангстрема:

$$T_{v_0}^* = \Delta E_{10} [k \ln[(I_{0,v_0''}/I_{1,v_1''})(\lambda_{0,v_0''}^4/\lambda_{1,v_1''}^4)(q_{1,v_1''}/q_{0,v_0''})]]^{-1}, \quad (7)$$

где ΔE_{10} – величина колебательного кванта состояния $X^1\Sigma$. Специальной проверки, однако, заслуживает условие чисто радиационного распада $B^1\Sigma$, т.е. отсутствие перераспределения молекул $CO(B^1\Sigma, V)$ по колебательным уровням за счет столкновений. В случае проявления столкновительной релаксации температура $T_{v_0}^*$ будет отличаться от "истинной" колебательной температуры T_{v_0} . Для экспериментальной проверки сделанных предложений мы провели независимые измерения $T_{v_0}^*$ и T_{v_0} в различных условиях.

Измерения проводились в положительном столбе тлеющего разряда в чистом CO и в смеси газов $CO-N_2-He-Xe-O_2$ (1:4:15:0,5:0,03), типичной для CO лазера. Использовалась охлаждаемая водой стеклянная разрядная трубка [3]. Ток разряда в чистом CO – 20 мА, давление газа – 10 – 40 торр. Ток разряда в газовой смеси – 15 мА, давление – 5 – 300 торр. Температура газа T_g и колебательная температура T_{v_0} молекул $CO(X^1\Sigma)$ в разряде в чистом CO определялись методом КАРС по интенсивностям линий Q -ветви полос $V^0 = 0 \rightarrow V^0 = 1$ и $V^0 = 1 \rightarrow V^0 = 2$. Схема КАРС спектрометра описана в [11]. Условия в разряде в смеси $CO-N_2-He-Xe-O_2$ совпадали с [3]. В [3] T_g и T_{v_0} измерялись методом диодной лазерной спектроскопии по поглощению $CO(X^1\Sigma)$. Эмиссионные спектры молекулы CO снимались для обоих типов разряда с помощью спектрометра ДФС-8 [4]. По относительным интенсивностям полос (0-0) и (1-1) системы Ангстрема $CO(B^1\Sigma - A^1\Pi)$ вычислялась температура $T_{v_0}^*$.

Результаты измерений для разряда в чистом CO представлены на рис. 1. В интервале температур $T_g = 650 - 1600$ К и давлений $p_{CO} = 10 - 40$ торр $T_{v_0}^*$ и T_{v_0} практически совпадают. На рис. 2 представлены зависимости T_{v_0} , $T_{v_0}^*$ и T_g от давления газовой смеси $CO-N_2-He-Xe-O_2$. И в этом случае наблюдается совпадение $T_{v_0}^*$ и "истинной" колебательной температурой T_{v_0} молекул CO в основном электронном состоянии (расхождение не превышает 5%).

В исследуемых условиях мы не обнаружили влияния столкновительной релаксации, искажающей колебательное распределение молекул $CO(B^1\Sigma, V)$. Исходя из максимальной разницы температур $T_{v_0}^*$ и T_{v_0} в 5% в смеси $CO-N_2-He-Xe-O_2$ можно оценить сверху эффективное сечения VT -релаксации состояния $B^1\Sigma$

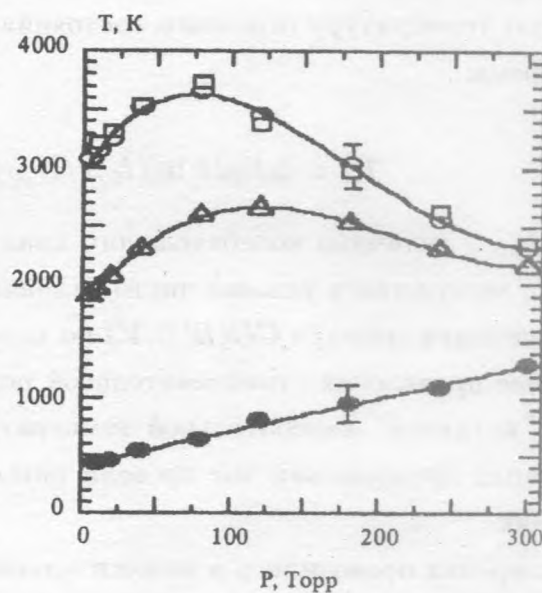
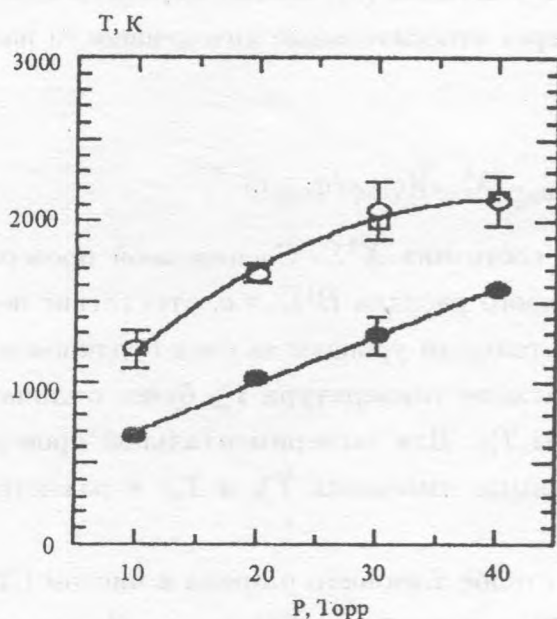


Рис. 1. Зависимость колебательных и газовой температур от давления CO : \bullet - T_g , \circ - T_{v^0} , \square - $T_{v^0}^*$.

Рис. 2. Зависимости колебательных и газовой температур от давления газовой смеси $CO-N_2-He-Xe-O_2$: \bullet - T_g , \circ - T_{v^0} , \square - $T_{v^0}^*$, Δ - $T_{v^0}^{N_2}$.

$$\sigma_{10}^{eff} \leq A_0(\Delta N_0/N_0)[n_{He}\bar{v}_{He}(N_0/N_1 - \exp(-\Delta E_{10}^*/kT_g))]^{-1}. \quad (8)$$

Здесь $\Delta N_0/N_0$ - относительное изменение заселенности уровня с $V = 0$ состояния $B^1\Sigma$ при изменении колебательной температуры на 5%, n_{He} - плотность атомов He , \bar{v}_{He} - средняя относительная скорость молекул CO и атомов He , ΔE_{10}^* - величина первого колебательного кванта состояния $B^1\Sigma$. Оценка дает $\sigma_{10}^{eff} \leq 8 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^2$, т.е. сечение VT -релаксации $CO(B^1\Sigma)$ по крайней мере в 5 раз меньше сечения $CO(A^1\Pi)$ в тех же условиях [3]. Данная разница, на наш взгляд, обусловлена различием механизмов VT -релаксации Σ и Π состояний. Релаксация молекул $CO(X^1\Sigma)$ и $CO(B^1\Sigma)$ описывается адиабатической теорией Ландау-Теллера [12] и характеризуется малыми сечениями (для состояния $X^1\Sigma$ $\sigma \sim 10^{-5} - 10^{-7} \text{ \AA}^2$). $A^1\Pi$ состояние молекулы CO расщеплено на два терма и его релаксация идет, подобно $N_2(C^3\Pi)$ [3] и $NO(X^2\Pi)$ [13], через неадиабатические переходы между колебательными уровнями этих термов, что приводит к большим сечениям.

Как отмечалось выше, для измерения $T_{v^0}^*$ не требуется информации о T_g и распределении $f(\epsilon_e)$. Необходимость определения T_g сохраняется, если нужно найти колебательную температуру других компонент молекулярной плазмы [12], но и в этом случае T_g можно измерить по вращательной структуре колебательных полос [4]. Например, на рис. 2 приведена колебательная температура основного электронного состояния молекулы азота $T_{v^0}^{N_2}$ (непосредственно измерялась в [3] методом КАРС). $T_{v^0}^{N_2}$ с точностью до малых погрешностей эксперимента совпадает с величиной, вычисленной из T_{v^0} и T_g .

Таким образом, полосы системы Ангстрема CO могут рассматриваться в качестве "идеального" термометра для измерения температуры нейтрального газа и колебательной температуры молекул в неравновесной низкотемпературной плазме.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант N 94-02-106-249) и Международного научного фонда (грант MIA000).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Новгородов М. З., Очкин В. Н., Соболев Н. Н. Препринт ФИАН N172, М., 1969.
- [2] Словцкий Д. И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М., Наука, 1980.
- [3] Андреев С. Н. и др. ЖЭТФ, **101**, 1732 (1992).
- [4] Очкин В. Н., Савинов С. Ю., Соболев Н. Н. Труды ФИАН, **157**, 6 (1985).
- [5] Месси Г., Бархоп Е. Электронные и ионные столкновения. М., ИИЛ, 1958.
- [6] Скубенич В. В. Дис. канд. физ.-мат. наук. Ужгород, 1969.
- [7] Williams A. J., Doering J. P. Planet. Space Sci., **17**, 1527 (1969).
- [8] Мнацаканян А. Х. Оптика и спектроскопия, **30**, 1015 (1971).
- [9] Очкин В. Н., Препринт ФИАН N102, М., 1972.
- [10] Кузьменко Н. Е., Кузнецова Л. А., Кузяков Ю. А. Факторы Франка-Кондона двухатомных молекул. М., Изд-во МГУ, 1984.
- [11] Асанов Б. У. и др. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 9, 26 (1986).
- [12] Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А. Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. М., Наука, 1980.

- [13] Никитин Е. Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М., Химия, 1970.

Поступила в редакцию 29 августа 1994 г.

ПЕРЕЧЕНЬ

1. Николаев А. Л., Овчин М. И., Фабрикант В. И. Препринт ФИАН 1994. М. 1994.
2. Николаев А. Л., Фабрикант В. И. Значимые квантовые резонансы в реакциях атомов. М. 1994. 1994.
3. Николаев А. Л., Фабрикант В. И., Жигалов И. И. Препринт ФИАН 1994. М. 1994.
4. Николаев А. Л., Фабрикант В. И., Жигалов И. И., Соловьев Н. В. Препринт ФИАН 1994. М. 1994.
5. Николаев А. Л., Фабрикант В. И. Диффузия в жидком состоянии. М. 1994. 1994.
6. Николаев А. Л., Фабрикант В. И. Диффузия в жидком состоянии. М. 1994. 1994.
7. Николаев А. Л., Фабрикант В. И. Диффузия в жидком состоянии. М. 1994. 1994.
8. Николаев А. Л., Фабрикант В. И. Диффузия в жидком состоянии. М. 1994. 1994.
9. Николаев А. Л., Фабрикант В. И. Диффузия в жидком состоянии. М. 1994. 1994.
10. Николаев А. Л., Фабрикант В. И. Диффузия в жидком состоянии. М. 1994. 1994.