

02; 04

© 1990 г.

О МЕХАНИЗМЕ ИОНИЗАЦИИ МОЛЕКУЛ АЗОТА В САМОСТОЯТЕЛЬНОМ РАЗРЯДЕ

Л. Г. Большакова, Ю. Б. Голубовский, В. М. Тележко, Д. Г. Стоянов

Сообщается о результатах исследования послесвечения самостоятельного разряда в азоте при давлениях в десятки тор. Проведены измерения следующих параметров разряда: газовой и колебательной температуры, заселенностей различных электронно-колебательных состояний молекул азота и CN.

На основании полученных результатов с помощью уравнения баланса заряженных частиц определена временная зависимость скорости ионизации в послесвечении разряда. Сделан вывод, что важной стадией процесса ионизации в самостоятельном разряде в азоте в условиях сильной колебательной неравновесности является столкновение молекулы в высоковозбужденном колебательном состоянии с электронно-возбужденной молекулой в низколежащем триплетном состоянии.

Известно, что в условиях сильной колебательной неравновесности плазмы молекулярного азота реализуется механизм ионизации, связанный со столкновениями колебательно-возбужденных молекул (КВМ) на высоких колебательных уровнях [1, 2]. Конкретный вариант реализации этого процесса ионизации нельзя считать выясненным окончательно [3, 4]. Дополнительную информацию об этом механизме может дать исследование послесвечения разряда в определенном диапазоне разрядных условий. Действительно, после выключения разряда наиболее быстро релаксирует электронная температура, затем газовая температура и в последнюю очередь колебательное распределение молекул (КРМ). Это обстоятельство позволяет выяснить роль КВМ в процессах ионизации. Информацию о колебательном распределении молекул в послесвечении разряда можно получить из измерений яркостей полос N_2 и CN [5, 6].

Исследование релаксации КРМ N_2 проводилось при периодическом обрыве стационарного заряда при давлениях 2.7—6.7 кПа, токах 10—100 мА в трубке радиусом 1 см, охлаждаемой водой. Модуляция тока разряда осуществлялась при помощи лампы ГМИ-83, подключенной параллельно разрядной трубке и управляемой предусилителем на транзисторе КТ-812А. Фронт импульса напряжения на разряде при его гашении составлял 20 мкс. Время наблюдения послесвечения достигало 20 мс. Длительность фазы разряда выбиралась в 10 раз больше длительности послесвечения. В послесвечении разряда производилась регистрация интенсивности полос азота 1^+ , 2^+ , Голдстейна—Каплана, 1^- и систем CN, красной и фиолетовой. Регистрация производилась с использованием счета фотонов и многоканальной системы регистрации на базе анализатора АИ-1024. Спектральным прибором служил монохроматор с дифракционной решеткой 2400 штр./мм и фокусным расстоянием 700 мм.

В работе [6] на основании наблюдений за изменением интенсивности излучения радикалов CN в активной среде СО лазера на активном азоте (послесвечение разряда в азоте с небольшими количествами примеси СО) был сделан вывод, что излучающие $A^2\Pi^-$ - и $B^2\Sigma^+$ -состояния CN образуются в результате передачи возбуждения от КВМ N_2 . Это явление в настоящей работе было использовано с целью получения информации о релаксации КРМ N_2 в послесвечении разряда из кривых распада различных излучающих электронно-колебатель-

ных состояний CN. При этом предполагалось, что передача возбуждения от КВМ N_2 к радикалам CN происходит резонансно. В настоящей работе свечение полос CN в разряде и в послесвечении наблюдалось и без добавок примеси CO. Радикалы CN в этом случае образовывались при разложении молекул углеводородов, которые присутствовали в объеме с парциальным давлением $\sim 10^{-3}$ Па. Концентрация радикалов CN в различных состояниях по нашим измерениям и оценкам составляла $CN(X^2\Sigma^+) \sim 10^9$ см $^{-3}$, $CN(A^2\Pi) \sim 10^8$ см $^{-3}$, $CN(B^2\Sigma^+) \sim 10^6$ см $^{-3}$. Радикалы CN при такой низкой концентрации не влияют на свойства разряда в азоте, но позволяют получить информацию о релаксации КРМ N_2 в послесвечении разряда.

На рис. 1, а приведены временные зависимости населенностей различных колебательных уровней молекулы $N_2(X^1\Sigma_g^+)$. Из рис. 1 видно, что для большинства состояний наблюдается максимум заселенности через несколько милли-

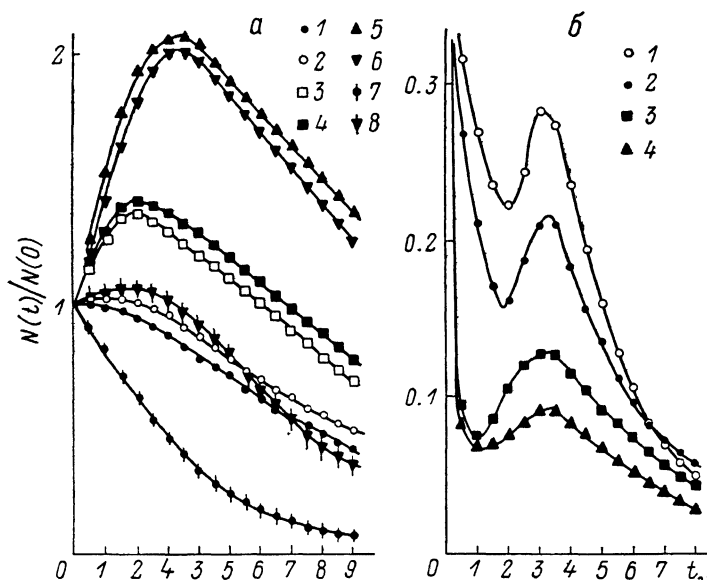


Рис. 1. Заселенности различных состояний CN, $N_2(X, v)$ (а) и N_2 (б) в зависимости от времени ($p=2.7$ кПа, $i=30$ мА).

а: 1 — CN ($A^2\Pi, v=1$) и одновременно $N_2(X, v=5)$; 2 — CN ($A^2\Pi, v=4$) и $N_2(X, v=7)$; 3 — CN ($A^2\Pi, v=7$) и $N_2(X, v=10)$; 4 — CN ($B^2\Sigma^+, v=0$) и $N_2(X, v=12)$; 5 — CN ($B^2\Sigma^+, v=5$) и $N_2(X, v=17)$; 6 — CN ($B^2\Sigma^+, v=9$) и $N_2(X, v=21)$; 7, 8 получены при добавлении 0.1 % H_2 (ср. с 1, 5); б: 1 — $N_2^+(B^2\Sigma_g^+, v=0)$, 2 — $N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$, 3 — $N_2(C^3\Pi_u, v=1)$, 4 — $N_2(B^3\Pi_g, v=2)$.

секунд после выключения разряда. Появление этого максимума обусловлено немонотонным характером релаксации КРМ азота, что вызвано достаточно быстрым спадом газовой температуры в послесвечении разряда при более медленном спаде колебательной температуры и при наличии на нижних колебательных уровнях триноровского распределения [6]. Эффект появления максимума весьма критичен к наличию малых примесей, вызывающих быструю колебательную релаксацию [7] (кривые 7, 8 на рис. 1, а). Поэтому необходима тщательная тренировка разрядной трубки.

На рис. 1, б приведены кривые распада электронно-возбужденных состояний молекул азота и иона N_2^+ , где также наблюдается характерный максимум, скоррелированный по времени с максимумом на рис. 1, а. По излучению 1-полосы азота можно восстановить характер распада иона N_2^+ в основном состоянии (кривая 2 на рис. 1, б), используя известный механизм возбуждения $B^2\Sigma$ -состояния N_2^+ [8]. При этом оказывается, что

$$[N_2^+(X^2\Sigma)]^* = \frac{[N_2^+(B^2\Sigma)]^*}{[N_2(X^1\Sigma, v=12)]^*},$$

где $[N_2(Z)]^*$ — относительный временной ход заселенности соответствующего состояния.

Характерный максимум на кривой распада иона $N_2^+(X^2\Sigma)$ непосредственно связан с процессами ионизации в послесвечении с участием КВМ. Этот эффект позволяет проанализировать различные модели механизма ионизации. Для проведения подобного анализа необходима информация о спаде газовой и колебательной температур в послесвечении (рис. 2). Газовая температура была измерена по неразрешенной вращательной структуре полосы $(2-0) 1^+$ системы $(B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u)$ по методике, аналогичной [9]. Колебательная температура в разряде была определена по абсолютной яркости полосы $(0-0) 1^-$ системы [2, 10], а ее временная зависимость построена по экспериментальным данным о поведе-

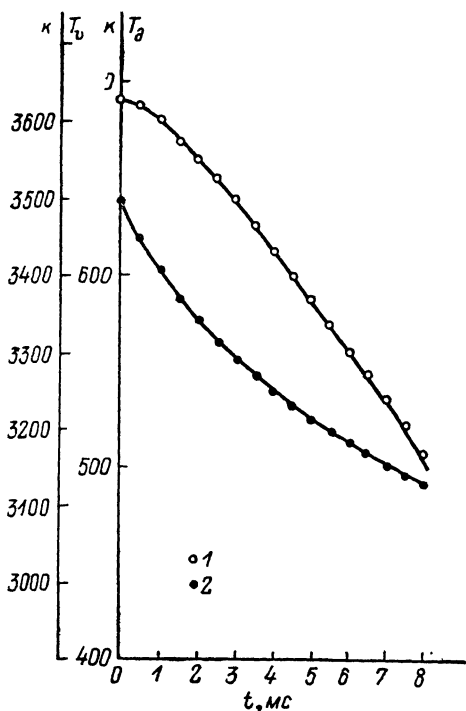


Рис. 2. Колебательная (1) и газовая (2) температуры в зависимости от времени.

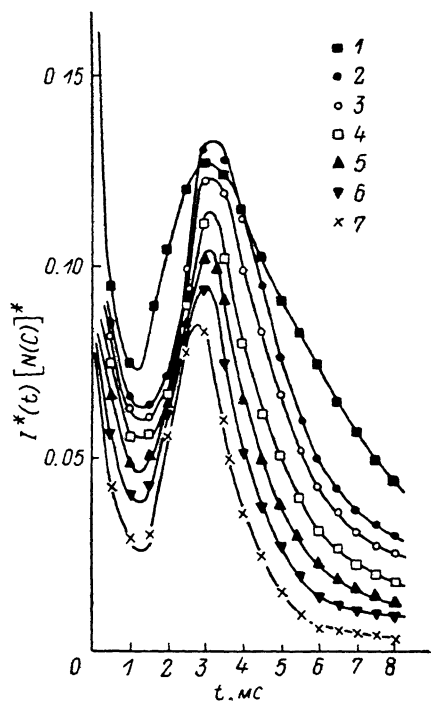


Рис. 3. Зависимость заселенности $C^3\Pi_u$ состояния N_2 (1) и зависимости скорости ионизации $I^*(t)$ от времени при различных $\beta(0)$.

2 — 0.6, 3 — 0.4, 4 — 0.2, 5 — 0.1, 6 — 0.04, 7 — 0.

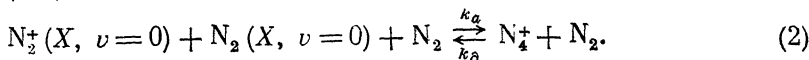
нии в послесвечении различных колебательных уровней основного состояния азота (рис. 1, а) с учетом триноровского вида КРМ на нижних колебательных уровнях.

Ионизационный член $I(t)$ в послесвечении можно выделить из кривой распада $N_2^+(X)$ (рис. 1, б), исходя из уравнения баланса заряженных частиц в виде

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = -\nu_d n_e - \alpha_2 n_2 n_e - \alpha_4 n_4 n_e + I(t), \quad (1)$$

где n_e — концентрация электронов; n_2 , n_4 — концентрация ионов N_2^+ и N_4^+ ; ν_d — частота диффузионных потерь; α_2 , α_4 — коэффициенты диссоциативной рекомбинации ионов N_2^+ и N_4^+ .

Уравнение (1) включает основные процессы гибели заряженных частиц в исследованных разрядных условиях. Сложность анализа состоит в том, что в процессе распада может меняться ионный состав плазмы за счет процессов конверсии и диссоциации



Из-за большой скорости процессов (2) устанавливается квазиравновесное соотношение между N_2^+ и N_2^+ , зависящее от газовой и колебательной температур в данный момент времени. При этом

$$\beta(t) = \frac{[N_2^+]}{[N_2^+]} = \frac{k_a}{k_\theta} [N_2] \frac{\left\{1 - \exp\left(-\frac{E_1}{T_g(t)}\right)\right\}^2}{\exp\left(-\frac{E_1}{T_g(t)}\right)}. \quad (3)$$

В уравнении (3) предполагается, что в конверсии участвуют молекулы и ионы на нулевом колебательном уровне с константой k_a , $k_a = 10^{-28} (300/T_g)$ [11], а диссоциация происходит при столкновении с КВМ азота с константой k_θ . Значение этой константы неизвестно, поэтому она является варьируемым параметром задачи. Реально в качестве варьируемого параметра удобнее использовать безразмерную величину $\beta(0)$, которая, согласно (3), связана со значением k_θ .

Коэффициенты рекомбинации и частота диффузии в уравнении (1) зависят от электронной температуры. После выключения разряда электроны быстро охлаждаются за счет упругих и неупругих ударов до уровня, определяемого столкновениями с КВМ. При этом оказывается, что

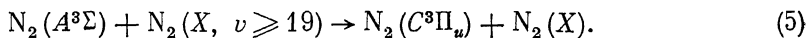
$$T_e(t) = T_g(t) + \gamma E_1 \exp\left(-\frac{E_1}{T_g(t)}\right). \quad (4)$$

Параметр γ определяется отношением частоты ударов второго рода ν_{ne} КВМ с электронами и частоты энергетических потерь при упругих столкновениях электронов с молекулами ν_e

$$\gamma = \frac{\nu_{ne}}{\delta \nu_e} \sim 1, \quad \delta \sim 10^{-3}.$$

Таким образом, используя полученные экспериментальные данные (рис. 1, 2), из уравнения (1) с учетом (3) и (4) может быть определена временная зависимость скорости ионизации в послесвечении разряда. На рис. 3 показаны зависимости $I^*(t) = I(t)/I(0)$ при различных значениях параметра $\beta(0) = 0 - 0.6$. Из рис. 3 видно, что скорость ионизации после выключения разряда за время ~ 1 мс уменьшается приблизительно в 20 раз, а затем проходит через максимум, положение которого не зависит от $\beta(0)$. Величина I^* в максимуме при вариации $\beta(0)$ в указанных пределах изменяется от 0.08 до 0.13. При этом характерный вид зависимости $I^*(t)$ не изменяется.

Полученные данные позволяют проанализировать возможные механизмы ионизации. На рис. 3 для сравнения показана кривая распада $C^3\Pi_u$ -состояния N_2 , которая, как видно, очень хорошо описывает полученную зависимость $I^*(t)$ как по форме кривой, так и по абсолютной величине. Состояние $C^3\Pi_u$ в разряде и в послесвечении в исследуемых условиях заселяется за счет реакции [12]



Таким образом, кривая распада этого состояния определяется произведением

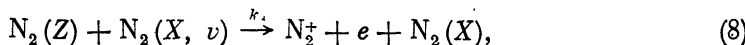
$$[N_2(C)] \sim [N_2(A)] \cdot [N_2(X, v \geq 19)]. \quad (6)$$

Исходя из подобия зависимостей $I^*(t)$ и $[N_2(C)]^*$ можно предположить, что $I^*(t)$ может быть также представлена в виде, аналогичном (6),

$$I^*(t) \sim [N_2(Z)]^* \cdot [N_2(X, v \sim 30-40)]^*, \quad (7)$$

где Z — одно из низколежащих триплетных состояний азота $A^3\Sigma_u$, $B^3\Pi_g$, $B'^3\Sigma$; $W^3\Delta$, которые в послесвечении распадаются примерно одинаково, так же как и $A^3\Sigma_u$.

Поэтому представляется вероятным, что ионизация в разряде и в послесвечении в исследуемых условиях обеспечивается в основном за счет следующей реакции:



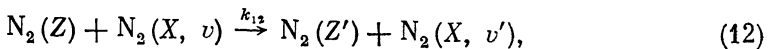
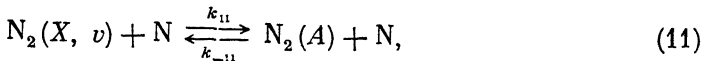
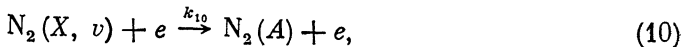
где $Z = A^3\Sigma_u$, $B^3\Pi_g$, $B'^3\Sigma$, $W^3\Delta$.

Полученные данные не позволяют однозначно выделить, какое из триплетных состояний азота наиболее эффективно участвует в реакции ионизации (8). Не исключено также, что в механизме участвуют еще одно или несколько промежуточных состояний, а реакция типа (5) является основной в возбуждении этих состояний.

Предлагаемый в настоящей работе механизм ионизации обеспечивает скорость ионизации, которую можно представить в виде

$$I = k_8 [N_2(Z)] [N_2(X, v)] = k_{\text{eff}} [N_2(X, v)]^2. \quad (9)$$

Выражение (9) справедливо для низких значений E/N и сильно неравновесных колебательных распределений, когда концентрация метастабильных молекул и других триплетных состояний, которые возбуждаются через метастабильи, определяется наличием плато КРМ в соответствии с реакциями



где $Z, Z' = A^3\Sigma, B^3\Pi, B'^3\Sigma, W^3\Delta$.

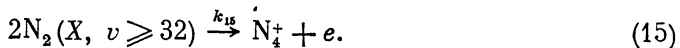
Из реакций (10)–(12) следует, что

$$[N_2(A)] = \frac{k_{11} [N] + k_{10} n_e}{k_{-11} (N)} [N_2(X, v)]. \quad (13)$$

Используя (13), получаем эффективную константу ионизации в (9) в виде

$$k_{\text{eff}} = k_8 \frac{k_{11} [N] + k_{10} n_e}{k_{-11} [N]}. \quad (14)$$

Таким образом, выражение для скорости ионизации по механизму (8)–(12) можно представить в виде, формально совпадающем с выражением для скорости ионизации по механизму, обсуждавшемуся ранее [1] и связанному с непосредственными столкновениями высоковозбужденных КВМ



Однако следует отметить, что предлагавшийся ранее механизм (15) не позволяет удовлетворительно объяснить полученные экспериментальные данные, поскольку не может описать быстрый спад ионизации в начальной стадии послесвечения (на временах, меньших 1 мс). Результаты настоящей работы, так же как и результаты работы [2], показывают, что характерное время спада ионизации в начальной стадии послесвечения коррелирует с временем распада метастабильных состояний, что говорит в пользу механизма (8)–(12). Следует отметить также, что реакции возбуждения, подобные реакциям (5), хорошо известны [12, 13] и имеют константы скорости 10^{-12} – 10^{-10} см³·с⁻¹. При этом, поскольку в реакциях типа (5) происходит перестройка электронной оболочки, естественно предположить, что подобные реакции могут привести и к отрыву электрона (8). В то же время реакция (15) представляется менее вероятной [3]. Реакция (8) обеспечивает необходимую скорость ионизации при значении $k_8 = 10^{-11}$ – 10^{-12} см³·с⁻¹.

В заключение можно утверждать, что важной стадией процесса ионизации в самостоятельном разряде в азоте в условиях сильной колебательной неравновесности является столкновение молекулы в высоковозбужденном колебательном состоянии с электронно-возбужденной молекулой в низколежащем триплетном состоянии.

Список литературы

- [1] Словецкий Д. И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М.: Наука, 1980. 310 с.
 [2] Голубовский Ю. Б., Тележко В. М. // ТВТ. 1984. Т. 22. № 3. С. 428–437.

- [3] Бердышев А. В., Кочетов И. В., Напартович А. П. // Физика плазмы. 1988. Т. 14. Вып. 6. С. 741—744.
- [4] Мнацаканян А. Х., Найдис Г. В. // Химия плазмы / Под ред. Б. М. Смирнова. М.: Энергоатомиздат, 1987. Вып. 14. С. 227—255.
- [5] Taib G., Legay F. // Canad. J. Phys. 1970. Vol. 48. N 17. P. 1956—1965.
- [6] Большакова Л. Г., Голубовский Ю. Б., Тележко В. М. Деп. в ВИНТИ. М., 1988. № 666-В88.
- [7] Голубовский Ю. Б., Тележко В. М. // ЖТФ. 1984. Т. 54. Вып. 7. С. 1262—1268.
- [8] Голубовский Ю. Б., Тележко В. М. // ЖПС. 1980. Т. 32. Вып. 2. С. 220—225.
- [9] Голубовский Ю. Б., Тележко В. М. // ЖПС. 1983. Т. 39. Вып. 3. С. 379—383.
- [10] Голубовский Ю. Б., Тележко В. М. // ЖПС. 1983. Т. 39. Вып. 6. С. 983—986.
- [11] Varney R. N. // Phys. Rev. 1968. Vol. 174. N 1. P. 165—172.
- [12] Голубовский Ю. Б., Тележко В. М. // ТВТ. 1984. Т. 22. № 5. С. 996—999.
- [13] Правилон А. М. // Химия плазмы / Под ред. Б. М. Смирнова. М.: Энергоатомиздат, 1987. Вып. 14. С. 65—102.

Ленинградский государственный
университет

Поступило в Редакцию
26 октября 1988 г.

В окончательной редакции
24 марта 1989 г.