

01;04;07;12

## Исследование плазмы тлеющего и контрагированного разряда в азоте методами спектроскопии КАРС, оптической интерферометрии и численного моделирования

© В.А. Шахатов,<sup>1</sup> О.А. Гордеев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,  
119991 Москва, Россия  
e-mail: shakhatov@ips.ac.ru

<sup>2</sup> Московский государственный авиационный институт,  
125993 Москва, Россия  
e-mail: perminov@mail.ru

(Поступило в Редакцию 16 марта 2005 г.)

Методами спектроскопии КАРС (когерентное антистоксово рассеяние света) и оптической интерферометрии измерена поступательная температура в плазме тлеющего и контрагированного разряда. Плотность тока в разряде определена из измерений концентрации электронов методами оптической интерферометрии и эмиссионной спектроскопии. Функции распределения молекул азота по колебательным и вращательным уровням в основном электронном состоянии и электронов по энергии, а также зависимость температуры газа от времени определялись численно на основе модели, включающей однородное уравнение Больцмана и уравнения баланса для концентраций заряженных и возбужденных частиц и температуры газа. Исследована динамика установления квазистационарного распределения молекул азота по колебательным уровням.

### Введение

Молекулярный азот широко используется в различных плазмохимических технологических процессах, а также в качестве небольшой добавки к различным газам для определения параметров плазмы газового разряда. Плазма тлеющего разряда в азоте представляет собой сильно неравновесный слабоионизованный газ. Факторами неравновесности, влияющими на характер кинетики процессов в плазме разряда, являются нарушение равновесия между колебательными, вращательными и поступательными степенями свободы молекул, а также отклонение функции распределения электронов по энергии (ФРЭЭ) от распределения Максвелла [1–3]. Замедленная колебательная релаксация молекул азота в разряде обуславливает высокую степень колебательного возбуждения молекул. При этом заселенности колебательных уровней молекул не описываются формулой Больцмана [4]. Это значительно усложняет экспериментальные и теоретические исследования динамики нагрева газа, формирования ФРЭЭ и функции распределения молекул по колебательно-вращательным уровням энергии (ФРК).

Численное моделирование кинетики процессов в неравновесной плазме газовых разрядов, даже с самым подробным их описанием, а тем более упрощенным, требует сравнения с экспериментом для проверки достоверности результатов расчетов. Имеющиеся в литературе константы скоростей и сечения элементарных процессов в газовом разряде, входящие в кинетические уравнения, далеко не всегда известны с приемлемой точностью, поскольку трудно поддаются расчетам или измерениям. Так, приводимые в различных работах сечения возбуждения колебательных уровней молекул азота электронным ударом различаются

в четыре раза [5]. Разброс значений констант скоростей колебательно-колебательного обмена энергией (VV-обмена) и колебательно-поступательной релаксации (VT-релаксации) достигает по данным разных работ порядка величины [6]. В этой ситуации, с одной стороны, является актуальным развитие средств диагностики плазмы. С другой стороны, разработка средств диагностики неизбежно сталкивается с изучением элементарных процессов в плазме и выбором адекватных моделей, обосновывающих развиваемые методы контроля. Разумный синтез экспериментальных и численных исследований позволяет получить экспериментальное подтверждение применимости выбранного численного метода, кинетической модели и восполнить недостающие сведения о константах скоростей и сечениях элементарных процессов. Это позволяет с наименьшими материальными затратами провести оптимизацию технологических процессов, использующих в качестве активной среды плазму неравновесного газового разряда и выполнить всестороннее исследование ее свойств в широком диапазоне определяющих ее параметров.

Существенным вопросом с точки зрения исследования формирования ФРЭЭ и ФРК в плазме азота является вопрос о кинетических механизмах, обуславливающих их взаимосвязь [7–9]. Кроме того, важной величиной в плазме разряда является поступательная температура, от значения которой зависят направление протекания и константы скоростей многих плазмохимических процессов.

Основными процессами, определяющими взаимосвязь между ФРЭЭ и ФРК, являются столкновения первого и второго родов электронов с колебательно-возбужденными молекулами в основном электронном состоянии  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ . Кроме того, при рассмотрении

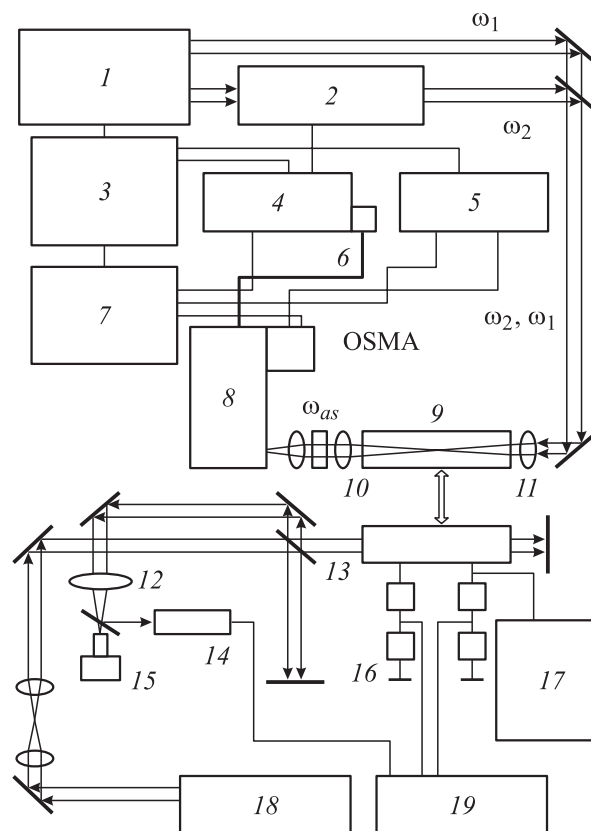
формирования ФРК необходимо учитывать процессы  $VV$ -обмена и  $VV$ -релаксации. В данной работе этот вопрос исследован с привлечением зондовых измерений ФРЭЭ [10,11] и совместного решения уравнения Больцмана и уравнений баланса для ФРК [7–9]. Входные данные для расчетов, такие как поступательная и колебательная температура, приведенная напряженность электрического поля и концентрация электронов, были измерены методами эмиссионной спектроскопии, оптической интерферометрии и спектроскопии КАРС. В данной работе основное внимание уделено определению низкоэнергетической части ФРЭЭ. Надежность определения констант скоростей процессов с высокими пороговыми требует дополнительного исследования высокоэнергетической части ФРЭЭ.

Экспериментальному исследованию динамики нагрева азота в газовом разряде посвящено большое количество работ [12–19]. Трудности сопоставления результатов измерений и расчетов обусловлены несколькими причинами. Во-первых, при исследовании нагрева азота необходимо учитывать взаимосвязь между ФРЭЭ и ФРК, а также многочисленные процессы, которые могут оказывать влияние на их формирование в условиях плазмы разряда. К этим процессам относятся столкновения первого и второго родов между электронами и возбужденными частицами, релаксационные процессы, дезактивация возбужденных молекул и рекомбинация атомов, тепловые потери за счет наличия пространственного градиента поступательной температуры газа и т.д. В данной работе поступательная температура  $T_g$  измерялась методами оптической интерферометрии и спектроскопии КАРС. Особо важную роль в условиях данного эксперимента играет канал  $VV$ -обмена энергией между молекулами азота. Надо отметить, что вид ФРК, получаемый в результате расчетов, является чувствительным к изменению значений констант скоростей  $VV$ -обмена энергией между молекулами [15].

Выбор в качестве объекта исследования тлеющего разряда оправдан, во-первых, тем, что плазма положительного столба характеризуется заметным нарушением равновесия между колебательными, вращательными и поступательными степенями свободы молекул азота. Во-вторых, характеристики тлеющего разряда, такие как напряжение на электродах, катодное падение потенциала и сила тока, необходимые для определения концентрации электронов  $N_e$  и приведенной напряженности электрического поля  $E/N$ , можно достаточно надежно измерить. В-третьих, для него существует возможность использовать уже имеющиеся экспериментальные данные для ФРЭЭ, полученные из зондовых измерений.

## Экспериментальная установка и методики измерений

На рис. 1 приведена схема экспериментальной установки для измерений динамики нагрева газа, распределения плотности газа и концентрации электронов по



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки: 1 —  $\text{Nd}^{3+}$  YAG лазер; 2 — лазер на красителе; 3 — источник питания; 4, 5 — контроллеры; 6, 14 — ФЭУ; 7 — компьютер; 8 — монохроматор; 9 — разрядная кювета; 10 — фильтр; 11 — линза; 12 — линза  $f = 150$  см; 13 — клин; 15 — фотокамера; 16 — делители; 17 — источник питания; 18 — He-Ne лазер; 19 — осциллограф.

сечению разрядной кюветы, вращательной температуры и ФРК в тлеющем разряде в азоте методами эмиссионной спектроскопии, интерферометрии и спектроскопии КАРС.

В эксперименте использовался продольный тлеющий разряд постоянного тока. Разряд создавался в кварцевой кювете в диапазоне давлений  $p = 3\text{--}30$  Торр. Кювета имела водяное охлаждение, что позволяло в процессе измерений поддерживать температуру стенки  $T_w$  равной 300 К. В кювете осуществлялся слабый проток газа, предварительно очищенного в азотных ловушках. Кольцевые титановые электроды помещались внутри кюветы и заделывались заподлицо в кварцевую стенку трубки. Внутренний радиус трубки  $R$  равнялся 1.8 см. В зависимости от применяемых средств оптической диагностики для торцевых отверстий кюветы использовались окошки, изготовленные из различного материала. При применении методов оптической интерферометрии и эмиссионной спектроскопии использовались кварцевые окна, прозрачные для ближнего ультрафиолетового и видимого излучения длин волн  $\lambda = 300\text{--}700$  нм. При измерениях поступательной температуры и заселенно-

стей колебательных уровней молекул азота в разряде методом спектроскопии КАРС в качестве входного и выходного окошек кюветы применялись абсорбционные светофильтры ЖС-17 и СС-5. Фильтр ЖС-17 служил для устранения сигнала КАРС, возникающего в результате нелинейного взаимодействия пучков излучения лазеров в атмосфере на пути к кювете. Фильтрация полезного сигнала КАРС из фонового излучения разряда и излучения лазеров осуществлялась с помощью светофильтра СС-5.

Измерения значений поступальной температуры  $T_g$  и заселенностей колебательных уровней молекул азота проводились на двух стадиях горения тлеющего разряда. На первой стадии в интервале времени от 3 до 15–20 ms проводились измерения  $T_g$  методом оптической интерферометрии. Эта стадия соответствовала режиму горения разряда, при котором происходило формирование его основных параметров — силы тока,  $T_g$  и ФРК при постоянном давлении. Инициирование тлеющего разряда осуществлялось ступенчатым увеличением напряжения на электродах кюветы высоковольтным стабилизированным источником питания. Синхронно с поджигом разряда в разрядном промежутке с использованием омических делителей на осциллографе измерялись падение напряжения и сила тока в зависимости от времени.

На промежутках времени  $t > 20–25$  ms, при которых низкочастотные вибрации установки увеличивали погрешность интерферометрических измерений, для определения  $T_g$  и ФРК использовался метод узкополосной спектроскопии КАРС. Кроме того, дополнительно исследовались распределения  $T_g$ , плотности газа  $N$  и  $N_e$  по сечению кюветы методами оптической интерферометрии и эмиссионной спектроскопии. Данная стадия соответствовала квазистационарному режиму горения тлеющего разряда. Ток в разряде поддерживался равным  $I_L = 20–50$  mA.

Измерения значений  $p$  и  $T_g$ , а также напряжения на электродах позволили определить  $E/N$ . Значение напряженности электрического поля  $E$  в положительном столбе тлеющего разряда определялось с учетом падения напряжения в катодном слое [2]. Концентрация молекул  $N$  на оси разряда определялась с учетом падения плотности в результате нагрева газа. Значения  $E/N$  изменялись в диапазоне от 80 до 40 Td. Для измерений зависимости  $T_g$  на оси кюветы от времени и ее распределения по сечению в тлеющем разряде применялся двухпроходный интерферометр Майкельсона [20,21].

В качестве источника монохроматического излучения интерферометра использовался одномодовый He–Ne лазер с длиной волны излучения 632.8 nm и мощностью 50 mW. Луч лазера расширялся с помощью телескопа до 4 cm в диаметре и клином делился на два пучка: предметный и опорный. Предметный пучок через окошки кюветы направлялся к зеркалу, отражался обратно и после совмещения с опорным пучком на клине попадал на линзу, куда приходил и опорный пучок, отраженный от зеркала. Оптическая схема с двойным прохождением

луча через кювету применялась для увеличения чувствительности установки при низких давлениях. Линза с фокусным расстоянием 150 cm, расположенная перед делительной пластиной, позволяла согласовывать размер интерференционной картины с размерами кадра фотокамеры и щелью фотоэлектронного умножителя (ФЭУ). Фотографирование интерференционной картины давало информацию о распределении  $T_g$  по радиусу газоразрядной трубки. Максимальное смещение интерференционной полосы на оси разряда составляло 3.2–8 в величинах ширины полосы. Погрешность в определении смещения полосы была в пределах 0.2 ширины полосы. Смещение интерференционных полос на оси разряда во времени регистрировалось с помощью ФЭУ. Перед катодом ФЭУ размещалась щель размером  $0.3 \times 4.5$  mm<sup>2</sup> таким образом, что центр интерференционной картины совпадал с центром щели. Полосы ориентировались параллельно щели. Сигнал с ФЭУ записывался на осциллограф. Временное разрешение ФЭУ составляло 5  $\mu$ s. Типичные сигналы с ФЭУ и интерферограммы приведены в ранее опубликованных работах [22,23]. Обработка результатов измерений смещений интерференционных полос проводилась по методике, изложенной в [20,21].

Концентрация электронов  $N_e$  от времени на оси разрядной кюветы рассчитывалась из зависимости силы тока от дрейфовой скорости электронов и площади сечения разряда  $S_e$  ( $S_e = \pi \cdot R_e^2$ , где  $R_e$  — эффективный радиус токового шнура, определяемый аналогично работе [14]). Дрейфовая скорость определялась на основе решения уравнения Больцмана для ФРЭЭ. В качестве исходных параметров для ее определения использовались измеренные параметры плазмы тлеющего разряда.

Экспериментально установлено [14], что для  $p \approx 15–20$  Торг в контрагированном разряде имеет место корреляция между радиальными распределениями по сечению кюветы интенсивности излучения второй положительной системы азота и концентрации электронов. Поэтому для определения  $R_e$  исследовались распределения интенсивностей излучения  $I_\lambda(r)$  по радиусу кюветы  $r$  на длинах волн  $\lambda = 337, 354, 358, 380$  nm второй положительной системы азота. Для измерений  $I_\lambda(r)$  использовался метод двух диафрагм ( $2 \times 2$  mm<sup>2</sup>). При измерениях использовался спектральный комплекс с фотоэлектрической регистрацией. Пространственное разрешение по радиусу кюветы составляло 2 mm. Значение эффективного радиуса  $R_e$  определялось из соотношения [14]

$$R_e^2 = 2 \int_0^R \frac{I_\lambda(r)}{I_\lambda(0)} r \cdot dr. \quad (1)$$

В стационарном режиме тлеющего разряда для определения значений вращательной температуры и заселенностей колебательных уровней  $v = 0–4$  молекул азота в основном электронном состоянии применялся спектрометр КАРС („Sorga“, Франция).

Излучение второй гармоники Nd<sup>+3</sup>:YAG лазера на частоте, соответствующей волновому числу  $\nu_1 =$

$= 18\,797\text{ cm}^{-1}$  (до  $50\text{ mJ}$  в импульсе при длительности импульсов  $25\text{ ns}$  и частоте повторения  $10\text{ Hz}$ ), совместно с излучением перестраиваемого узкополосного лазера на красителе (до  $1\text{ mJ}$  в импульсе на частоте  $\nu_2 = 16\,475\text{ cm}^{-1}$ ) фокусировалось вдоль оси положительного столба тлеющего разряда линзой с фокусным расстоянием  $50\text{ cm}$ . При измерении заселенностей колебательных уровней при  $p = 3.5\text{ Torr}$  применялась коллинеарная схема взаимодействия пучков, обеспечивающая пространственное разрешение  $250\text{ }\mu\text{m} \times 250\text{ }\mu\text{m} \times 4\text{ cm}$ . Для того чтобы повысить пространственное разрешение при измерениях вращательной температуры при  $p = 11\text{--}20\text{ Torr}$ , также использовалась схема острой фокусировки пучков в плоскости (Planar BOXCARS). Эта схема позволяла достигнуть пространственного разрешения  $250 \times 250 \times 500\text{ }\mu\text{m}$ . Выделение полезного сигнала на антистоксовой частоте  $\omega_{as}$  из фонового излучения лазеров и разряда осуществлялось широкополосными фильтрами и монохроматором с вогнутой дифракционной решеткой. Регистрация полезного сигнала КАРС проводилась в режиме накопления импульсов с помощью оптического спектрального многоканального анализатора (OSMA).

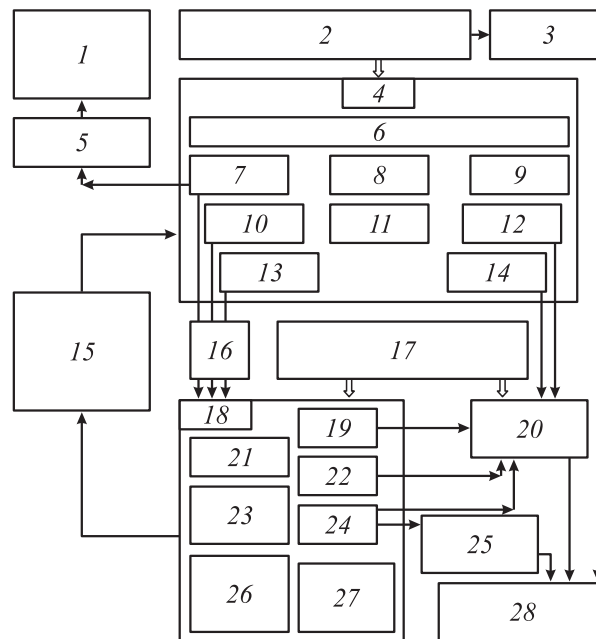
Для определения заселенностей колебательных уровней регистрировалось распределение интенсивности в спектре  $Q$ -ветви колебательно-вращательных переходов от  $\nu = 0 \rightarrow \nu = 1$  ( $Q_{01}$ ) до  $\nu = 4 \rightarrow \nu = 5$  ( $Q_{45}$ ). ФРК определялись по спектрам КАРС методом, предложенным в [22]. Для определения вращательной температуры  $T_{\text{rot}}$  в экспериментах использовался колебательно-вращательный комбинационный спектр  $Q$ -ветви колебательного перехода  $\nu = 1 \rightarrow \nu = 2$ . По экспериментальному спектру восстанавливалась зависимость  $\ln(N_J/g_J)$  от значений  $J(J+1)$  ( $N_J$  — заселенность вращательного уровня с вращательным квантовым числом  $J$ ,  $g_J$  — кратность его вырождения). При восстановлении распределения учитываются кратности вырождения вращательных уровней и вырождения по спину основного электронного состояния. Вращательная температура определялась по углу наклона прямой

$$\ln(N_J/g_J) = \text{const} + J \cdot (J+1) \frac{B_e}{k \cdot T_{\text{rot}}}, \quad (2)$$

построенной с использованием метода наименьших квадратов в предположении, что заселенности вращательных уровней подчиняются распределению Больцмана. Здесь  $B_e$  — вращательная постоянная молекулы азота,  $k$  — постоянная Больцмана. В условиях данной работы поступательная температура совпадает с вращательной.

## Кинетическая модель

На рис. 2 приведена схема, поясняющая определение ФРЭЭ и ФРК, а также исследование механизмов, обуславливающих их взаимосвязь и нагрев газа. При определении низкоэнергетической части ФРЭЭ и ФРК для



**Рис. 2.** Блок-схема расчета кинетики в разряде: 1 — сопоставление расчетных и экспериментальных данных для ФРЭЭ,  $\nu_{\text{dr}}$  и  $D/\mu$ ; 2 — входные экспериментальные данные для ФРЭЭ  $E/N$ ,  $T_g$ ,  $T_v$ ; 3 — вариация параметра  $T_v$  и сопоставление с экспериментом; 4 — ФРЭЭ; 5 — коррекция сечения  $\sigma_{\Sigma}$  при сопоставлении расчета с экспериментом; 6 — нагрев электронов под действием электрического поля  $E$ ; 7, 21 — колебательное возбуждение молекул электронным ударом; 8 — ионизация молекул и атомов электронным ударом; 9 — возбуждение ридберговских состояний молекул электронным ударом; 10, 23 — электронное возбуждение молекул и атомов электронным ударом; 11 — электрон-электронные столкновения; 12 — упругие столкновения молекул и атомов с электронами; 13 — диссоциация молекул электронным ударом; 14 — вращательное возбуждение молекул электронным ударом; 15 — последовательные итерации определения ФРЭЭ, ФРК,  $\nu_{\text{dr}}$ ,  $D/\mu$ ,  $T_g$  и  $T_v$ ; 16 — константы скорости реакций  $K_i$ ; 17 — входные экспериментальные данные для уравнения теплопроводности и расчета ФРК ( $N$ ,  $R$ ,  $N_e$ ,  $\gamma_v$ ,  $\gamma_a$ ,  $T_v$ ); 18 — ФРК; 19 — VT-релаксация на молекулах; 20 — нагрев газа и теплоотвод на стенку кюветы; 22 — VT-релаксация молекул на атомах; 24 — VV-обмен молекул на молекулах; 25 — коррекция констант скоростей VV-обмена при сопоставлении расчета с экспериментом; 26 — диффузия возбужденных молекул и атомов с последующей гетерогенной релаксацией на стенке кюветы; 27 — диссоциация молекул электронным ударом и через колебательное возбуждение; 28 — сопоставление расчетных и экспериментальных данных для ФРК,  $T_v$  и  $T_g$ .

достижения наилучшего согласия между экспериментальными и расчетными данными проводилась вариация величины суммарного по первым восьми колебательным уровням сечения колебательного возбуждения  $\sigma_{\Sigma}$  и значений констант скоростей VV-обмена. Для того чтобы повысить надежность получаемой количественной информации о ФРЭЭ и ФРК и значений  $\sigma_{\Sigma}$  и констант

Таблица 1.

$T_g$ , К		$T_v$ , К		$P$ , Torr	$R$ , cm	$t$ , ms	$N_e$ , cm <sup>-3</sup>	$E/N$ , Td	Ссылка
Эксперимент	Теория	Эксперимент	Теория						
530 ± 30 <sup>КАРС</sup>	470 ( $\gamma_v = 10^{-4}$ ) 420 ( $\gamma_v = 10^{-3}$ )	5300 ± 350 <sup>КАРС</sup>	4960 ( $\gamma_v = 10^{-4}$ ) 4250 ( $\gamma_v = 10^{-3}$ )	2.0	1.0	11	2 · 10 <sup>10</sup>	80	[28]
480 ± 40 <sup>КАРС</sup>	512 ( $\gamma_v = 10^{-4}$ ) 470 ( $\gamma_v = 10^{-3}$ )	3790 ± 350 <sup>КАРС</sup>	3700 ( $\gamma_v = 10^{-4}$ ) 3475 ( $\gamma_v = 10^{-3}$ )	3.5	1.8	20	3.5 · 10 <sup>9</sup>	45	[22]
530 ± 40 <sup>КАРС</sup> 520 ± 50 <sup>ОИ</sup>	545 ( $\gamma_v = 10^{-4}$ ) 530 ( $\gamma_v = 10^{-3}$ )	4320 ± 350 <sup>КАРС</sup>	4255 ( $\gamma_v = 10^{-4}$ ) 4200 ( $\gamma_v = 10^{-3}$ )	7.0	1.8	15	1.2 · 10 <sup>10</sup>	60	
600 ± 40 <sup>КАРС</sup> 570 ± 50 <sup>ОИ</sup>	610 ( $\gamma_v = 10^{-4}$ ) 605 ( $\gamma_v = 10^{-3}$ )	4270 ± 350 <sup>КАРС</sup>	4240 ( $\gamma_v = 10^{-4}$ ) 4240 ( $\gamma_v = 10^{-3}$ )	9.5	1.8	15	6 · 10 <sup>9</sup>	70	
395 ± 15 <sup>КАРС</sup>	400 ( $\gamma_v = 10^{-4}$ ) 360 ( $\gamma_v = 10^{-3}$ )	2850 ± 100 <sup>КАРС</sup>	2790 ( $\gamma_v = 10^{-4}$ ) 2615 ( $\gamma_v = 10^{-3}$ )	12.0	0.7	30	∝ 10 <sup>9</sup>	< 100	[27]
1000 ± 100 <sup>КАРС</sup> 1140 ± 110 <sup>ОИ</sup>	1135 ( $\gamma_v = 10^{-4}$ ) 1135 ( $\gamma_v = 10^{-3}$ )			15.0	1.8	30	2 · 10 <sup>10</sup>	70	
1200 ± 110 <sup>КАРС</sup> 1230 ± 120 <sup>ОИ</sup>	1230 ( $\gamma_v = 10^{-4}$ ) 1230 ( $\gamma_v = 10^{-3}$ )			20.0	1.8	30	4 · 10 <sup>10</sup>	68	Данная работа
1350 ± 130 <sup>КАРС</sup> 1300 ± 350 <sup>ОИ</sup>	1300 ( $\gamma_v = 10^{-4}$ ) 1300 ( $\gamma_v = 10^{-3}$ )			30.0	1.8	30	5 · 10 <sup>10</sup>	67	
1150–1200 <sup>ОИ</sup>	1170 ( $\gamma_v = 10^{-4}$ ) 1170 ( $\gamma_v = 10^{-3}$ )			20.0	1.0	30	3.9 · 10 <sup>10</sup>	59	[14]

скоростей  $VV$ -обмена, в качестве исходных данных для их определения использовалось максимальное число измеренных параметров плазмы тлеющего разряда.

Для определения ФРЭЭ и ее основных моментов — дрейфовой скорости  $v_{dr}$  и характеристической температуры  $D/\mu$  электронов в плазме разряда численно решалось уравнение Больцмана. Исходными параметрами для определения ФРЭЭ являлись измеренные значения  $E$  и  $T_g$ . Величина  $E/N$  определялась с учетом катодного падения потенциала и изменения концентрации молекул  $N$  в результате нагрева газа. Величина катодного падения потенциала для различных материалов, используемых в качестве электродов для поддержания тлеющего разряда, бралась из [2].

При сопоставлении результатов расчетов с измерениями ФРЭЭ [10,11] в диапазоне значений  $E/N = 40-80$  Td, которые являются типичными для экспериментальных условий (табл. 1), варьировалась величина  $\sigma_\Sigma$ , а также значение колебательной температуры первого колебательного уровня  $T_v$ , определяемой как  $T_v = \theta_v / \ln(N_1/N_0)$ , где  $\theta_v$  — величина колебательного кванта молекулы азота.

ФРЭЭ и ФРК определялись в результате последовательных итераций из решения уравнений Больцмана и системы кинетических уравнений, описывающих баланс колебательно-возбужденных молекул и изменение химического состава газа. В данную систему уравнений было добавлено уравнение, описывающее изменение  $T_g$  в изобарическом приближении. Полученные в результате расчетов концентрации возбужденных частиц использовались для уточнения ФРЭЭ, меняющейся вследствие

изменения химического состава газа и столкновений второго рода электронов с возбужденными частицами. По рассчитанной ФРЭЭ находились константы скорости реакций  $K_i$ ,  $v_{dr}$  и потери энергии электронами в упругих столкновениях с тяжелыми частицами  $\eta_{elas}$  и при вращательном возбуждении  $\eta_{rot}$  молекул. Полученные  $K_i$ ,  $v_{dr}$ ,  $\eta_{elas}$  и  $\eta_{rot}$  использовались для расчета изменения компонентного состава газа в плазме разряда, определения  $N_e$  и динамики нагрева газа соответственно. Важно отметить, что на каждом последующем шаге из сопоставления рассчитанных и измеренных значений ФРК,  $T_g$ , ФРЭЭ и ее основных моментов уточнялись значения констант скоростей  $VV$ -обмена и сечения  $\sigma_\Sigma$ . Описанная выше процедура повторялась до тех пор, пока не достигалась сходимость для искомых величин.

При определении значений  $N_e$  и  $T_g$  учитывалось их неоднородное распределение по сечению разрядной кюветы. При решении уравнений баланса, описывающих изменение компонентного состава, учитывалась диффузия частиц на стенку разрядной кюветы с последующей гетерогенной релаксацией ( $VW$ ). Это позволило оценить степень их влияния на результаты расчетов ФРК и нагрева газа.

## Кинетическое уравнение для определения ФРЭЭ

При решении однородного уравнения Больцмана использовался метод двухчленного приближения, при котором ФРЭЭ раскладывается в ряд по сферическим гармоникам (полиномам Лежандра), и в разложении

ограничиваются двумя первыми членами этого ряда, определяющими ее изотропную часть  $f(\varepsilon)$  и токовые характеристики электронов.

ФРЭЭ  $f(\varepsilon)$  определялась из решения уравнения с учетом упругих столкновений электронов с молекулами и атомами; возбуждения вращательных, колебательных, электронных  $A^3\Sigma_u^+$ ,  $B^3\Pi_g$ ,  $C^3\Pi_u$ ,  $B'^3\Sigma_u^-$ ,  $a'^1\Sigma_u^-$ ,  $W^3\Delta_u$ ,  $a^1\Pi_g$ ,  $w^1\Delta_u$ ,  $a''^1\Sigma_g^+$  и ридберговских состояний молекул, а также возбужденных состояний  $^2P$  и  $^2D$  атомов электронным ударом; процессов диссоциации молекул электронным ударом из основного электронного состояния, а также через электронные уровни с переходом на разлетные термы; процессов ионизации молекул из основного электронного состояния при столкновениях с электронами; процесса ионизации атомов из основного состояния  $^4S$  электронным ударом; столкновений второго рода колебательно-возбужденных молекул в основном электронном  $X^1\Sigma_g^+$  состоянии (только для первых десяти колебательных уровней) и перечисленных выше электронно-возбужденных состояниях (за исключением состояния  $a''^1\Sigma_g^+$ ) с электронами; столкновений второго рода электронов с атомами в электронно-возбужденных состояниях  $^2P$  и  $^2D$ .

Уравнение для изотропной части ФРЭЭ в пространственно однородном приближении имело вид [7–9]

$$\begin{aligned} & \frac{E^2 \cdot \varepsilon}{3 \cdot \sum_l N_l \cdot \sigma_{ml}(\varepsilon)} \frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon} + \sum_l 2 \frac{m}{M_l} N_l \cdot \varepsilon^2 \cdot \sigma_{ml}(\varepsilon) \\ & \times \left[ f(\varepsilon) + \frac{T_g}{e} \frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right] + N \cdot B_e \cdot \varepsilon \cdot \sigma_{\text{rot}}(\varepsilon) \\ & \times \left[ f(\varepsilon) + \frac{T_g}{e} \frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right] = - \sum_l N_l \cdot \sum_{i,j} \int_{\varepsilon}^{\varepsilon+\varepsilon_{ij}} \sigma_{ij}(\varepsilon') \cdot \varepsilon' \cdot f(\varepsilon') \cdot d\varepsilon' \\ & - \sum_{i,j} N_j \cdot \int_{\varepsilon}^{\varepsilon-\varepsilon_{ij}} q_{ij}(\varepsilon') \cdot \varepsilon' \cdot f(\varepsilon') \cdot d\varepsilon'. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь  $m, M_l$  — масса электрона, молекулы ( $l = 0$ ) и атома ( $l = a$ );  $N_l$  — концентрации молекул и атомов в основных состояниях;  $\varepsilon$  — энергия электрона;  $\varepsilon_{ij}$  — изменение энергии электрона при неупругих столкновениях с молекулами и атомами;  $\sigma_{ml}(\varepsilon)$  — транспортные сечения рассеяния электронов на молекуле ( $l = 0$ ) и атоме ( $l = a$ ) азота;  $\sigma_{\text{rot}}(\varepsilon)$  — сечение возбуждения вращательных уровней электронным ударом;  $\sigma_{ij}(\varepsilon)$  — сечение диссоциации, ионизации, возбуждения колебательных и электронных уровней молекулы и атома для прямых реакций;  $q_{ij}$  — сечения столкновений второго рода молекул и атомов в электронно-возбужденных состояниях с электронами, которые вычислялись на основе принципа детального равновесия;  $N_j$  — концентрации молекул и атомов в электронно-возбужденных состояниях, а также колебательно-возбужденных молекул в электронном состоянии  $X^1\Sigma_g^+$  для колебательных уровней

$1 \leq v \leq 10$ . При расчетах использовался тот же набор сечений, что и в работах [7–9].

Первое слагаемое в левой части уравнения описывает увеличение энергии электронов в поле  $E$ , второе выражает потери энергии при упругих столкновениях электронов с молекулами и атомами, третье описывает потери энергии на возбуждение вращательных уровней молекулы азота электронным ударом. Правая часть описывает неупругие столкновения электрон-тяжелая частица, при которых происходит изменение их энергетического состояния (переход из состояния  $i$  в состояние  $j$  с изменением энергии  $\varepsilon_{ij}$  или  $-\varepsilon_{ij}$  для столкновений второго рода электронов с тяжелыми частицами в возбужденных состояниях). Запись уравнения предполагает, что столкновения между электронами и ионами не учитываются.

Для нормировки ФРЭЭ использовалось условие

$$\int_0^{\infty} \sqrt{\varepsilon} \cdot f(\varepsilon) \cdot d\varepsilon = 1. \quad (4)$$

Уравнение Больцмана для ФРЭЭ решалось методом итераций [9]. В качестве нулевого приближения  $f(\varepsilon)$  использовалась ФРЭЭ, рассчитанная по методике [24].

Константы скоростей возбуждения электронных состояний молекулы азота без разрешения по колебательным уровням с высоких колебательных уровней основного состояния  $X^1\Sigma_g^+$  вычислялись на основе соотношений из работы [25]. Для остальных констант скоростей взаимодействия электрон-тяжелая частица они получались нормированием сечений соответствующих реакций на ФРЭЭ

$$K_i = \sqrt{\frac{2 \cdot e}{m}} \int_0^{\infty} \sigma_{ij}(\varepsilon) \cdot \varepsilon \cdot f(\varepsilon) \cdot d\varepsilon. \quad (5)$$

Значения  $v_{\text{dr}}$  и  $D/\mu$  определялись на основе соотношений [26]

$$D/\mu = \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon}{\sigma_m(\varepsilon)} f(\varepsilon) \cdot d\varepsilon / \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon}{\sigma_m(\varepsilon)} \frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon} d\varepsilon, \quad (6)$$

$$v_{\text{dr}} = 1/3 \sqrt{\frac{2 \cdot e}{m}} E/N \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon}{\sigma_m(\varepsilon)} \left[ -\frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right] \cdot d\varepsilon. \quad (7)$$

## Уравнения баланса для расчета компонентного состава разряда и нагрева газа

Положительный столб тлеющего разряда характеризуется сложным компонентным составом, многочисленными кинетическими процессами и неоднородным распределением параметров (концентраций молекул, атомов и электронов, температуры газа и т. д.) по своему сечению.

При обработке экспериментальных результатов данной работы и работ [14,22,27,28] учитывались следующие сорта частиц: молекулы азота в основном состоянии  $X^1\Sigma_g^+$  (47 колебательных уровней, при этом колебательный уровень  $v = 46$  предполагался уровнем диссоциации молекул азота через колебательное возбуждение) и в электронно-возбужденных состояниях  $A^3\Sigma_u^+$ ,  $B^3\Pi_g$ ,  $C^3\Pi_u$ ,  $B'^3\Sigma_u^-$ ,  $a'^1\Sigma_u^-$ ,  $W^3\Delta_u$ ,  $a^1\Pi_g$ ,  $w^1\Delta_u$ ; атомы азота в основном  $^4S$  и возбужденных состояниях  $^2P$  и  $^2D$ ; электроны  $e$ . В работах [7,25] перечислены процессы и константы скорости, которые учитывались при описании кинетики в плазме тлеющего разряда.

Кроме этого, в уравнениях баланса для частиц и изменения  $T_g$  необходимо рассматривать явления диффузии и переноса, что значительно усложняет решение поставленных выше задач. В работах [29,30] был предложен метод, который позволяет упростить уравнения, содержащие частные производные. В этом подходе система уравнений в частных производных сводится к жесткой системе обыкновенных дифференциальных уравнений, позволяющих описывать изменение параметров плазмы, усредненных по сечению кюветы. В эксперименте измерения параметров разряда, как правило, выполняются вблизи оси разрядной кюветы. Подход, использованный в данной работе, позволяет перейти к жесткой системе обыкновенных дифференциальных уравнений для величин, описывающих состояние плазмы на оси положительного столба плазмы. При этом учитывается отвод тепла и диффузия колебательно-возбужденных молекул и атомов с оси положительного столба с последующей гетерогенной релаксацией молекул и рекомбинацией атомов на стенке кюветы. Подход основывается на предположении, что в процессе формирования параметров разряда радиальные профили поступательной температуры и концентрации частиц будут близки к стационарным; давление  $p$  постоянно вдоль оси положительного столба плазмы; положительный столб характеризуется невысокими значениями скорости потока газа, диссоциации и ионизации газа.

Предполагалось, что в положительном столбе разряда, контролируемого диффузией или рекомбинацией, источники мощности энерговыделения  $V_T(r)$  и изменения концентрации молекул и атомов  $V_{v,at}(r)$  в зависимости от радиуса кюветы имеют вид

$$V_{x,T}(r) = V_{x,T}(0) \cdot (1 - (r/R)^z). \quad (8)$$

Здесь  $z$  является параметром аппроксимации, который определяется из сравнения рассчитанного и измеренного радиального профиля температуры  $T_g(r)$ . Величины  $V_T(0)$  и  $V_{v,at}(0)$  выражают отвод тепла и диффузионный уход с оси разряда колебательно-возбужденных молекул и атомов с последующей гетерогенной релаксацией молекул и рекомбинацией атомов на стенке кюветы.  $V_T(0)$  и  $V_{v,at}(0)$  в зависимости от  $T_g$  и значений концентраций частиц на оси кюветы в соответствии с вышеупомянутыми предположениями находились из решения уравнений

теплопроводности и диффузии с соответствующими граничными условиями [29,30]

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \cdot D_x \frac{\partial N_x}{\partial r} \right) = -V_x(r), \quad (9)$$

$$\frac{\partial N_x}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad D_x \frac{\partial N_x}{\partial r} \Big|_{r=R} = \frac{\gamma_x \cdot \langle v_x \rangle}{4} N_x \Big|_{r=R}, \quad (10)$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \cdot \chi \frac{\partial T_g}{\partial r} \right) = -V_T(r), \quad (11)$$

$$\frac{\partial T_g}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0, \quad T_g \Big|_{r=R} = T_w, \quad \chi = \chi_0 \cdot (T_g/273)^\alpha, \quad (12)$$

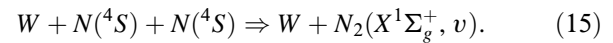
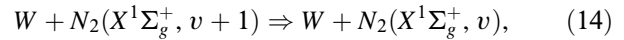
где для молекул азота  $\alpha = 0.84$  и коэффициент теплопроводности  $\chi_0 = 2.3 \cdot 10^{-4} \text{ W}/(\text{K} \cdot \text{cm})$  [31].

Величины  $N_v$  и  $N_{at}$  являются концентрациями колебательно-возбужденных молекул  $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$  и атомов  $N(^4S)$ .  $D_x$  являются коэффициентами диффузии молекул и атомов. Для атомов и молекул (независимо от колебательного уровня  $v$ ) они полагались равными [31]

$$D_v = \frac{136.8}{p} (T_g/273)^{1.5}, \quad D_a = \frac{220.4}{p} (T_g/273)^{1.74}, \quad (13)$$

где  $p$  выражено в Торр,  $\langle v_x \rangle$  — средняя тепловая скорость молекул и атомов,  $\gamma_x$  — вероятность дезактивации молекул и рекомбинация атомов на стенке кюветы.

Для рассматриваемых экспериментальных условий в процессе гетерогенной релаксации молекул преобладает физическая адсорбция [1]



Значение  $\gamma_v$  варьировалось в расчетах от  $10^{-4}$  до  $10^{-3}$  в зависимости от материала кюветы (кварц, стекло либо пирекс). Температура поверхности стенки разрядной кюветы полагалась равной  $T_w = 300 \text{ K}$ . Значение  $\gamma_{at}$  полагалось равным  $10^{-4}$  [1,4]. Как показывают расчеты, дезактивацией электронно-возбужденных молекул и атомов на стенках кюветы для условий данной работы и экспериментов [14,22,27,28] можно пренебречь по сравнению с объемными процессами их тушения.

Измеренный методом оптической интерферометрии профиль поступательной температуры описывается выражением

$$T_g(r) = T_w \left[ 1 + (1 - (r/R)^2) \frac{(0.25 - (r/R)^z / (z + 2)^2)}{(0.25 - 1/(z + 2)^2)} \times ((T_g/T_w)^{\alpha+1} - 1) \right]^{\frac{1}{1+\alpha}}. \quad (16)$$

При таком профиле  $T_g(r)$  для тепловых потерь на оси  $V_T(0)$  (в единицах измерения  $\text{K/s}$ ) получается следующее выражение:

$$V_T(0) = \frac{4 \cdot T_w \cdot \chi_0}{R^2 \cdot (1 + \alpha)} (T_g/T_w)^\alpha \frac{[(T_g/T_w)^{\alpha+1} - 1]}{\left[ 1 - \frac{4}{(z+2)^2} \right]}. \quad (17)$$

Скорости изменения концентрации молекул в состоянии с колебательным квантовым числом  $v = 0$  и атомов (индекс at) за счет диффузионного ухода с оси разряда (в единицах измерения  $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ) записываются в виде

$$V_{0,\text{at}} = \frac{N_{1,\text{at}}}{\tau_y + \tau_D}. \quad (18)$$

Этот член в уравнениях баланса описывает увеличение молекул в состоянии с  $v = 0$  за счет  $VW$ -дезактивации молекул в состоянии с  $v = 1$ . Для атомов он описывает уменьшение их концентрации вследствие их рекомбинации на стенке кюветы. Соответствующее выражение для молекул в состояниях с  $v \geq 1$  имеет вид

$$V_v(0) = \frac{N_{v+1} - N_v}{\tau_y + \tau_D}. \quad (19)$$

Характерные времена  $\tau_D$  и  $\tau_y$  для диффузии и  $VW$ -дезактивации молекул и рекомбинации атомов на стенке в зависимости от поступательной температуры на оси кюветы представляются в виде

$$\tau_D = \frac{R^2 \cdot [0.25 - 1/(z+2)^2] \cdot [(T_g/T_w)^{1+\alpha} - (T_g/T_w)^{\beta_{v,\text{at}}}]}{D_{v,\text{at}} \cdot [1 - \beta_{v,\text{at}}/(1+\alpha)] \cdot [(T_g/T_w)^{1+\alpha} - 1]},$$

$$\tau_y = \frac{4 \cdot R \cdot (0.5 - 1/(z+2))}{\langle v_{v,\text{at}} \rangle \gamma_{v,\text{at}}}. \quad (20)$$

Таким образом, упрощенные уравнения баланса для концентраций возбужденных частиц и изменения поступательной температуры в изобарическом приближении с учетом найденных выражений  $V_{v,\text{at}}(0)$  и  $V_T(0)$  представляют собой систему жестких обыкновенных дифференциальных уравнений вида

$$\frac{dN_i}{dt} = \sum_f \sum_j k_{ji}^f \cdot N_j - \sum_f \sum_j k_{ij}^f \cdot N_i + \sum_f \sum_j k_{ji}^f \cdot N_i \cdot N_j - \sum_f \sum_j k_{ij}^f \cdot N_i \cdot N_j + \sum_f \sum_j \sum_l k_{jil}^f \cdot N_j \cdot N_i \cdot N_l - \sum_f \sum_j \sum_l k_{ijl}^f \cdot N_i \cdot N_j \cdot N_l - \frac{N_i}{T_g} \frac{dT_g}{dt} + V_i(0), \quad (21)$$

$$3.5 \cdot k \cdot N \frac{dT_g}{dt} = \sum_j \Delta \varepsilon_{ij} \frac{dN_i}{dt} V_T(0). \quad (22)$$

Первые два члена в уравнениях баланса для концентраций возбужденных частиц описывают одночастичные процессы, увеличивающие и уменьшающие концентрации частиц сорта  $i$ , в результате которых либо образуется, либо исчезает частица сорта  $j$ . Так описываются радиационные переходы. Третий и четвертый члены описывают соответствующие двухчастичные процессы, которыми являются возбуждение и деовозбуждение молекул и атомов электронным ударом. Так же описывается одноквантовая  $VT$ -релаксация молекул на молекулах и атомах, одноквантовый  $VV$ -обмен, диссоциация молекул, обменные реакции между молекулами и атомами

в основном и в электронно-возбужденных состояниях. Пятый и шестой члены описывают трехчастичные процессы — рекомбинацию атомов азота в основном и электронно-возбужденных состояниях. Суммирование по индексам  $j$  и  $l$  идет по сортам взаимодействующих частиц. Последние два члена описывают изменение частиц в результате теплового расширения элементарного объема газа и диффузии возбужденных молекул и атомов на стенку разрядной кюветы с последующей  $WV$ -гетерогенной релаксацией. Индекс  $f$  относится к типу реакции, протекающей между указанными компонентами, поскольку для одной и той же пары частиц возможны несколько видов реакций.

При численном моделировании ФРК величина константы скорости  $VV$ -обмена  $K_{10}^{01}$  варьировалась до достижения наилучшего согласия с результатами измерений колебательной температуры  $T_v$ .

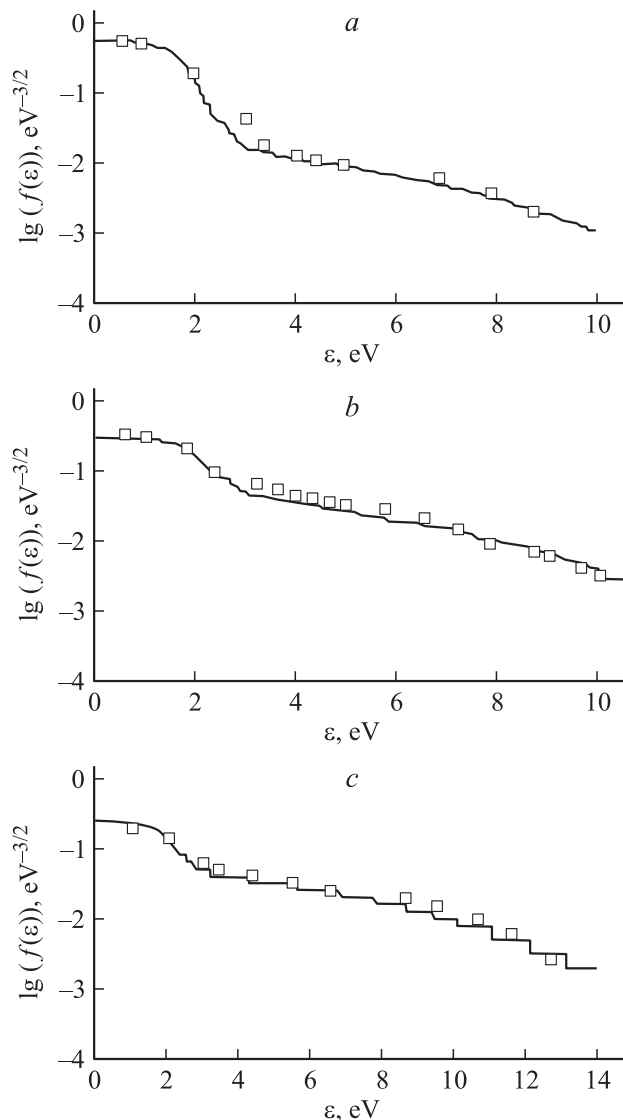
Основными процессами в уравнении для изменения поступательной температуры, отвечающими за нагрев газа в разряде, ограниченном стенками, являются  $VT$ -релаксация возбужденных молекул на молекулах и образующихся атомах, потери колебательной энергии в результате  $VV$ -обмена между молекулами, упругие столкновения электронов с молекулами и атомами, возбуждение вращательных уровней молекул электронным ударом и тепловые потери за счет наличия пространственного градиента поступательной температуры. В предлагаемой модели также учитываются процессы с участием молекул и атомов в возбужденных состояниях, которые могут приводить к заметному изменению заселенностей колебательных уровней при формировании ФРК и тем самым косвенно влиять на динамику нагрева газа. С другой стороны, в связи с неопределенностью величины доли энергии, переходящей непосредственно в тепло при столкновениях молекул основном  $X^1\Sigma_g^+$  и метастабильных состояниях  $A^3\Sigma_u^+$  и  $B^3\Pi_g$  [16,17], прямой вклад в нагрев газа этих процессов подробно не анализировался и является предметом дальнейших исследований. Следует добавить, что влиянием процесса ионизации молекул и атомов на нагрев газа в разряде также пренебрегалось.

Система уравнений решалась численно методом, предложенным в [32]. В начальный момент времени ФРК соответствовала распределению Больцмана при значении  $T_g = 300$  К. Величины концентраций атомов, молекул в электронно-возбужденных состояниях полагались равными нулю. В процессе интегрирования уравнений для концентраций частиц константы скорости колебательного возбуждения молекул пересчитывались в зависимости от изменения колебательной температуры первого уровня ( $300 \leq T_v \leq 6000$  К) и поступательной температуры ( $300 \leq T_g \leq 6000$  К) во времени.

## Результаты и обсуждение

Функция распределения электронов по энергиям. На рис. 3, а–с приведено сравнение результатов расчетов и зондовых измерений ФРЭЭ [10,11], по-





**Рис. 3.** ФРЭЭ в плазме тлеющего разряда в азоте. *a* —  $E/N = 60$  Td,  $T_v = 3800$  K; *b* —  $E/N = 80$  Td,  $T_v = 4000$  K; *c* —  $E/N = 140$  Td,  $T_v = 4000$  K. Сплошные линии — расчет, значки — эксперимент [10,11].

лученных для квазистационарного режима горения тлеющего разряда. Для  $E/N = 60$ – $140$  Td хорошее согласие результатов расчета с экспериментом достигается при значении  $T_v \approx 3800$ – $4000$  K. Именно такие значения колебательной температуры получены для рассматриваемых условий методом спектроскопии КАРС (табл. 1).

В квазистационарном режиме горения плазмы разряда существенную роль в перераспределении заселенностей  $N_0$  и  $N_1$  по колебательным уровням наряду с неупругими столкновениями молекул с электронами играет близкий к резонансному  $VV$ -обмен. Поэтому величина  $T_v$  зависит от значения константы скорости  $VV$ -обмена  $K_{10}^{01}$ . Для того чтобы обеспечить корреляцию между экспериментальными и расчетными данными одновременно для ФРК по нижним уровням и ФРЭЭ, наряду с величиной  $\sigma_\Sigma$  варьировалась

и  $K_{10}^{01}$ . Величина  $\sigma_\Sigma$  варьировалась в пределах  $3$ – $13.3 \text{ \AA}^2$  (см. [5] и цитированную там литературу). Диапазон варьирования  $K_{10}^{01}$ , согласно [6,33–36], составлял  $9 \cdot 10^{-15}$ – $1.5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$ . Наилучшее согласие расчетов ФРЭЭ с измерениями достигается при значении  $\sigma_\Sigma = 9$ – $10.6 \text{ \AA}^2$  и  $K_{10}^{01} = 9 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{s}$ , что практически совпадает с рекомендациями работ [5,6] соответственно.

Таким образом, теория и эксперимент подтверждают наличие дополнительного механизма, связанного с процессом  $VV$ -обмена энергией между молекулами на нижних уровнях, который косвенно влияет на вид ФРЭЭ. Только одновременный учет столкновений первого и второго рода электронов с колебательно-возбужденными молекулами и  $VV$ -обмена на уровнях с квантовыми числами  $v = 0$  и  $1$  позволяет достичь согласованности описания кинетики электронного компонента и колебательной кинетики для условий неравновесной плазмы тлеющего разряда.

Согласно расчетам, для рассматриваемых экспериментальных условий влияние образования атомов на ФРЭЭ незначительно при степени диссоциации молекул  $\leq 10^{-3}$ .  $VV$ -релаксация молекул азота на атомах также не влияет на ФРК первых восьми–десяти колебательных уровней и соответственно на ФРЭЭ.

С увеличением  $E/N > 70$  Td значительная доля энергии электронов затрачивается на возбуждение электронных степеней свободы, диссоциацию и ионизацию молекул. При  $E/N = 80$  и  $140$  Td вариация колебательной температуры не вызывает заметного изменения вида ФРЭЭ. Рис. 3, *b* и *c* показывает, что хорошее согласие между расчетом и экспериментом имеет место при значениях колебательной температуры, не превышающей  $4000$  K.

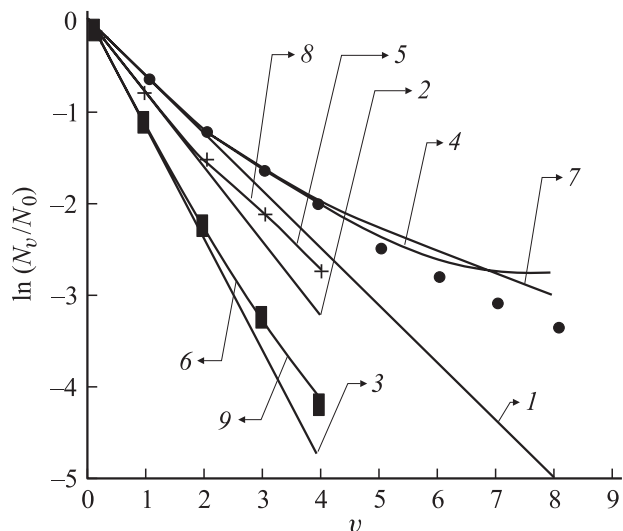
Расчеты дрейфовой скорости  $v_{dr}$  и характеристической температуры  $D/\mu$  электронов хорошо согласуются со справочными данными [26] в диапазоне  $E/N = 10$ – $85$  Td.

Функция распределения молекул по колебательным уровням и нагрев газа. Результаты расчетов  $T_g$  и  $T_v$  и ФРК сравниваются с результатами измерений данной работы и работ [14,22,27,28] в табл. 1 и на рис. 4. Рис. 5 показывает временную эволюцию  $T_g$  от момента иницирования разряда до установления стационарных значений.

Экспериментальные данные, приведенные в табл. 1, были получены на оси разрядной кюветы в положительном столбе плазмы тлеющего разряда. Верхние индексы ОИ и КАРС у значений  $T_g$  и  $T_v$  показывают, что эти величины были измерены методами оптической интерферометрии и спектроскопии КАРС соответственно.

Значения  $T_g^{\text{КАРС}}$  и  $T_v^{\text{КАРС}}$  определялись по заселенностям вращательных и первых двух колебательных уровней, восстановленным из измеренных спектров КАРС. На рис. 4 сплошные линии обозначают расчет ФРК согласно кинетической модели и распределениям Больцмана и Тринора.

Время пребывания молекул азота в разрядной зоне  $t$ , представленное в табл. 1, совпадает с характерным



**Рис. 4.** ФРК в тлеющем разряде. Значки — эксперимент: ■ — [27], + — [22], • — [28]. Сплошные линии — расчет. Больцмановское распределение: 1 —  $T_v = 5300$ , 2 — 4320, 3 — 2850 К. Триноровское распределение: 4 —  $T_v = 5300$  К и  $T_g = 530$  К, 5 —  $T_v = 4320$  К и  $T_g = 530$  К, 6 —  $T_v = 2850$  К и  $T_g = 395$  К. 7–9 — результаты расчета по приведенной модели.  $v$  — колебательное число.

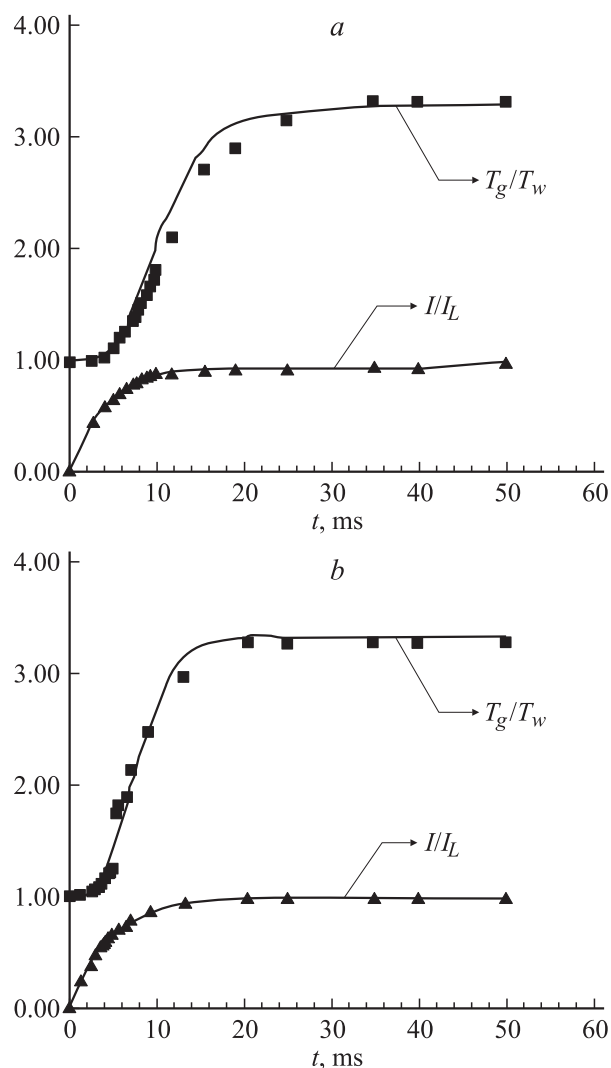
временем установления квазистационарных значений  $T_g$  и  $T_v$ , характеризующих ФРК в положительном столбе. Квазистационарное значение  $T_g$  представлено в табл. 1 и на рис. 5, *a, b* при давлениях 15 и 20 Торр. На этом же рисунке также представлена экспериментальная зависимость изменения силы тока от времени, которая использовалась при расчете  $T_g$ . Расчеты и измерения  $T_g$  и  $T_v$  показывают, что формирование квазистационарной ФРК для первых двух колебательных уровней и установление  $T_g$  в условиях данной работы происходит за время, не превышающее  $\approx 15$ –20 мс.

Время установления значений  $T_g$  и  $T_v$  зависит от условий эксперимента и прямо либо косвенно определяется значениями давления газа  $p$ , температуры стенки разрядной кюветы  $T_w$ , концентрации электронов  $N_e$  и приведенного электрического поля  $E/N$  (характеристиками источника питания, поддерживающего разряд), вероятности гетерогенной дезактивации колебательной энергии молекул  $\gamma_v$ , радиуса разрядной кюветы  $R$ , длины положительного столба плазмы  $L$  и скорости потока газа. Эти исходные параметры представлены в табл. 1. Сюда же следует добавить такие важные характеристики, как константы скорости реакций  $K_i$ , которые определяются ФРЭЭ,  $E/N$ ,  $T_g$  и  $T_v$ , а также сечениями упругих и неупругих процессов.

В скобках рядом с  $T_g$  и  $T_v$  приведены значения вероятности гетерогенной дезактивации колебательной энергии молекул  $\gamma_v$ , при которых они были рассчитаны. Расчеты временной эволюции ФРК и нагрева газа (рис. 4 и 5) были проведены с использованием константы скорости  $VV$ -обмена  $K_{01}^{10}$  из [6,25,33]. Кроме того, была использована предложенная в [37] аппроксимация констант

скоростей  $VV$ -обмена в зависимости от значений  $v$  и  $T_g$ , которая была несколько модифицирована в данной работе. Это позволило получать количественное согласие с экспериментальными данными.

Рис. 6 иллюстрирует результаты расчетов временной эволюции ФРК с целью анализа процесса нагрева газа. На временах  $t \approx 10^{-7}$ – $2.0 \cdot 10^{-3}$  с (сплошные линии 1–5) происходит интенсивная передача энергии электронов в колебательное возбуждение молекул в состоянии с  $v = 1$ –10 ( $eV$ -процессы). Заселенности этих уровней имеют больцмановское распределение с колебательной температурой, которая заметно отличается от значения колебательной температуры первого колебательного уровня  $T_v$ . Наличие излома в форме ФРК свидетельствует о том, что начальная стадия ее эволюции обусловлена главным образом возбуждением и девозбуждением колебательных состояний молекул



**Рис. 5.** Зависимость силы тока  $I/I_L$  и температуры газа  $T_g/T_w$  от времени на стадии формирования разряда: значки — эксперимент, сплошные линии — аппроксимация  $I/I_L$  и расчет  $T_g/T_w$ , *a* —  $p = 20$  Торр и  $I_L = 30$  мА, *b* —  $p = 15$  Торр и  $I_L = 50$  мА.

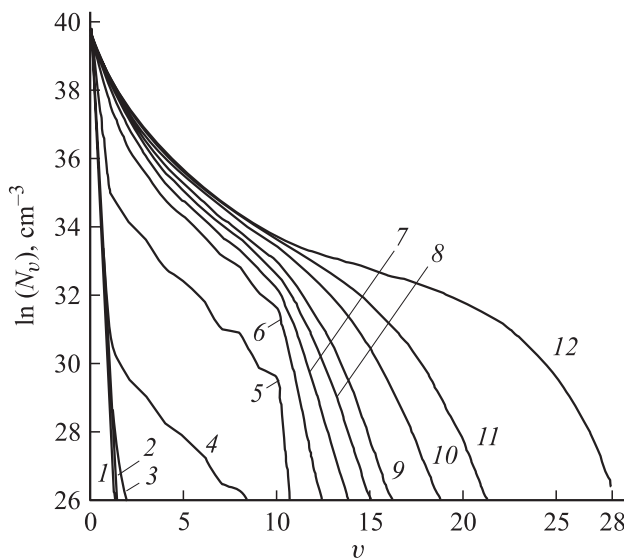
Таблица 2.

Экспериментальные данные		Расчет $T_v, K$ по данным $K_{10}^{01} \cdot 10^{-14}, \text{cm}^3/\text{s}$ из литературы				
		[6,25,33]	[13]	[34]	[35]	[36]
$p, \text{Torr}$	$T_v, K$	0.9	2.6	5.0	10	15
3.5	$3790 \pm 350$	3764	3384	3266	3147	3093
7	$4320 \pm 360$	4230	3642	3495	3356	3278
9.5	$4270 \pm 370$	4183	3578	3451	3330	3266

электронным ударом. Следует отметить, что результаты расчета ФРК на начальной стадии нагрева газа в плазме тлеющего разряда находятся в хорошем качественном согласии с результатами работы [25].

Начиная с момента времени  $t \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ s}$  (сплошная линия б), перераспределение молекул по нижним колебательным уровням обуславливается конкуренцией  $eV$ -процессов и близкого к резонансному  $VV$ -обмена. ФРК нижних уровней  $v = 1-5$  хорошо аппроксимируется распределением Тринора, которому она следует и в последующие моменты времени, с изменением  $T_g$  и  $T_v$ .

Расчеты показывают, что в рамках предлагаемой модели при радиусе газоразрядной кюветы  $R = 1.8 \text{ cm}$  в диапазоне давлений от 3.5 до 9 Torr влияние процессов  $VV$ -деактивации и диффузии молекул на заселенности колебательных уровней  $v = 1-5$  невелико по сравнению с процессами резонансного  $VV$ -обмена и  $eV$ -процессами. При  $t \geq 3 \cdot 10^{-3} \text{ s}$  вид ФРК для невысоких уровней оказывается слабо чувствительным к способу накачки колебательных уровней. Это связано с тем, что характерные времена перераспределения молекул азота по нижним уровням вследствие резонансного  $VV$ -обмена становятся существенно меньше, чем характерное время процессов  $VW$ -деактивации и диффузии молекул, а также



**Рис. 6.** Расчет ФРК на стадии нагрева газа при  $p = 7 \text{ Torr}$ . 1 —  $10^{-7}$ , 2 —  $10^{-6}$ , 3 —  $10^{-4}$ , 4 —  $10^{-3}$ , 5 —  $2 \cdot 10^{-3}$ , 6 —  $3 \cdot 10^{-3}$ , 7 —  $4 \cdot 10^{-3}$ , 8 —  $6 \cdot 10^{-3}$ , 10 —  $8 \cdot 10^{-3}$ , 11 —  $15 \cdot 10^{-3}$ , 12 —  $15.5 \cdot 10^{-3} \text{ s}$ .

процессов возбуждения и девозбуждения колебательно-возбужденных молекул электронным ударом [1]. Прямым свидетельством доминирующей роли процессов  $VV$ -обмена является триноровский вид ФРК, показанной на рис. 6 (сплошные линии 4–6), и слабая зависимость значений колебательной температуры от изменения вероятности дезактивации  $\gamma_v$  молекул в пределах порядка (табл. 1).

В табл. 2 приведены константы скоростей  $K_{10}^{01}$   $VV$ -обмена, при которых проводилось сопоставление измеренных и рассчитанных квазистационарных значений колебательной температуры  $T_v$ . С ростом величины константы скорости  $VV$ -обмена  $K_{10}^{01}$  значение колебательной температуры  $T_v$  заметно уменьшается. Сопоставление экспериментальных и расчетных значений колебательной температуры свидетельствует об их количественном согласии при значении константы скорости  $VV$ -обмена энергией между молекулами азота  $K_{10}^{01} = 9 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{s}$ , что соответствует измерениям и расчетам [6,25,33]. Следует отметить, что использованная здесь модель кинетики, в рамках которой рассчитывается ФРЭЭ, приводит к тем же результатам, которые были получены в работе [6], где ФРЭЭ полагалась максвелловской.

Табл. 1 иллюстрирует возможности кинетической модели. Видно, что рассчитанные значения колебательной температуры  $T_v$  на порядок превосходят значения поступательной температуры  $T_g$ . При увеличении давления от 3 до 10 Torr колебательная температура изменяется в пределах от 3700 до 4400 K.

Для экспериментальных условий [28] значения колебательной температуры превосходят результаты ее измерения, полученные в работе [22]. Это объясняется тем, что величина концентрации электронов в [28] заметно выше, чем ее значение, определенное в эксперименте [22]. Из табл. 1 видно, что вследствие малой величины радиуса разрядной кюветы в работе [28] увеличение вероятности дезактивации  $\gamma_v$  приводит к заметному уменьшению значений  $T_g$  и  $T_v$ . Кроме этого, как видно из рис. 4, для  $v > 6$  измеренная в работе [28] ФРК заметно отличается от распределения Тринора. В этом случае отличить эффекты, обусловленные  $VV$ -обменом и возбуждением и девозбуждением колебательных уровней молекул азота электронным ударом, от эффектов, вызванных процессами на стенке газоразрядной кюветы, становится сложно. Однако с увеличением давления, как показывают расчеты значений  $T_g$  и  $T_v$ , для экспериментальных условий [22], зависимость этих величин от вероятности дезактивации  $\gamma_v$  становится менее очевидной.

Рис. 6 показывает, что для моментов времени, заметно превышающих  $t \approx 3 \cdot 10^{-3}$  s, за счет быстрого VV-обмена молекулы с нижних колебательных уровней переходят на верхние колебательные уровни  $v \geq 10$ , формируя плато ФРК (кривые 6–12). В процессе образования плато на верхних колебательных уровнях ФРК, как видно из рис. 5, наблюдается повышение  $T_g$ . Вид ФРК обусловлен конкуренцией процессов нерезонансного VV-обмена энергией между молекулами и VT-процессами, формирующими хвост функции распределения в области  $v \geq 15$ , которая хорошо аппроксимируется распределением Больцмана с температурой, близкой к поступательной. При этом основную роль в приращении  $T_g$  играет нерезонансный VV-обмен между молекулами, который обуславливает передачу значительной части энергии из колебательных степеней свободы в поступательные вследствие ангармонизма колебаний молекул.

Расчеты показывают, что в интервале времени приблизительно от 4 до 10 ms (сплошные линии 7–10) для экспериментальных условий данной работы при использовании констант скоростей VV-обмена, предложенных в работах [6,25,33] с аппроксимацией [37], рассчитанная и измеренная скорости роста  $T_g$  совпадают и оказываются приблизительно равными  $\approx 50$  K/ms. Скорость роста  $T_g$  связана с процессами нерезонансного VV-обмена между молекулами на нижних и высоколежащих колебательных уровнях  $10 < v < 15$ . В диапазоне изменения  $T_g = 300–500$  K вклад в нагрев процессов VT-релаксации молекул на молекулах и атомах азота составляет менее нескольких процентов от общей мощности энергоклада в поступательно-вращательные степени свободы.

Образование атомов в условиях данной работы происходит главным образом в результате прямой диссоциации электронным ударом, а также через электронные уровни с переходом на отталкивательные термы. Роль реакций диссоциации молекул через колебательное возбуждение и убыль атомов вследствие объемной рекомбинации невелика. Согласно расчетам, степень диссоциации, достигаемая в положительном столбе тлеющего разряда к  $t \propto 10$  ms, не превышала  $10^{-6}–10^{-4}$ . Таким образом, в рамках рассматриваемой модели при полученной степени диссоциации молекул азота значимость каналов VT-релаксации молекул на атомах азота невелика и не оказывает существенного влияния на степень колебательного возбуждения и динамику нагрева газа.

Процессы с участием молекул и атомов азота в электронно-возбужденных состояниях, перечень которых приведен в работе [25], также не вносят существенных изменений в результаты расчета нагрева газа. Так, процесс, описывающий заселение электронно-возбужденного состояния молекулы азота  $B^3\Pi_g$  через столкновения молекул в состояниях  $A^3\Sigma_u^+$  и  $X^1\Sigma_g^+$  ( $3 < v < 15$ ), слабо влияет на динамику нагрева азота. Не играют заметной роли в нагреве газа и реакции с участием атомов в метастабильном состоянии  $^2P$  и

молекул в состояниях  $X^1\Sigma_g^+$  для  $v > 8$ , а также реакции с участием молекул в состоянии  $A^3\Sigma_u^+$ .

Тепловые потери, рассчитанные для экспериментальных условий, реализованных в настоящей работе, достигают к моменту времени 8–10 ms величины, составляющей не более 20% от мощности энерговыделения за счет процессов нерезонансного VV-обмена.

При  $T_g \geq 600–1000$  K вклады процессов VT-релаксации молекул на молекулах и VV-обмена между молекулами становятся соизмеримыми и приблизительно компенсируются тепловыми потерями. С ростом давления от 7 до 30 Torr измеренные и рассчитанные значения  $T_g$ , соответствующие квазистационарному распределению параметров плазмы тлеющего разряда, монотонно увеличиваются от 450 до 1300 K. При  $p > 10$  Torr, несмотря на различие в радиусе разрядных кювет, при одних и тех же значениях силы разрядного тока — 50 mA и  $E/N = 50–60$  Td рассчитанные и измеренные в данной работе и в работе [14] значения  $T_g$  слабо различаются. Это связано с тем, что режим горения разряда является контрагированным. Наблюдения показывают, что при  $p > 15$  Torr в тлеющем разряде область видимого свечения в виде шнура локализуется на оси разрядной кюветы. В этом случае тепловой баланс положительного столба в квазистационарном режиме главным образом определяется релаксационными процессами, происходящими в небольшой области, локализованной вблизи оси разряда, где концентрация электронов максимальна. Тепловой баланс в малой степени зависит от режима охлаждения стенок разрядной кюветы. Как видно из табл. 1, для  $t > 20$  ms наблюдается количественное согласие значений  $T_g$ , измеренных в данной работе и работе [14] и рассчитанных с использованием констант скоростей колебательно-поступательной релаксации из [37].

Надо отметить, что изменение набора констант скоростей и сечений, использовавшихся в кинетической модели, может привести к некоторым расхождениям с результатами данной работы. Особое внимание следует обратить на процессы с высокими порогами возбуждения, корректное описание которых требует исследования высокоэнергетической части ФРЭЭ.

Авторы выражают благодарность Ю.А. Лебеву за поддержку работы и полезные обсуждения.

Работа поддержана грантами РФФИ (№ 02-02-16021), NOW-РФФИ 047.016.019 и программой фундаментальных исследований президиума РАН № 20 „Взаимодействие плазмы с высокоскоростными потоками газа“.

## Список литературы

- [1] Словецкий Д.И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М.: Наука, 1980. 310 с.
- [2] Райзер Ю.Л. Физика газового разряда. М.: Наука, 1987, 592 с.
- [3] Голубовский Ю.Б., Кудрявцев А.А., Порохова И.А. и др. // Энциклопедия низкотемпературной плазмы / Под ред. В.Е. Фортова. М.: Наука, 2000. Вводный том 2. С. 18–43.

- [4] *Неравновесная колебательная кинетика* / Под ред. М. Капителли. М.: Мир, 1989. 392 с.
- [5] Гордеев О.А., Хмара Д.В. // ТВТ. 1994. Т. 32. Вып. 1. С. 133–134.
- [6] Гордеев О.А., Шахатов В.А. // ЖТФ. 1995. Т. 65. Вып. 7. С. 40–51.
- [7] Бодронов А.В., Верещагин К.А., Гордеев О.А. и др. // ТВТ. 1996. Т. 34. № 5. С. 666–675.
- [8] Гордеев О.А. // Энциклопедия низкотемпературной плазмы / Под ред. В.Е. Фортова. М.: Наука, 2000. Вводный том 3. С. 266–272.
- [9] Гордеев О.А., Хмара Д.В. // Математическое моделирование. 2001. Т. 13. № 9. С. 3–22.
- [10] Иванов Ю.А., Лебедев Ю.А., Полак Л.С. Методы контактной диагностики в неравновесной плазмохимии. М.: Наука, 1981. 133 с.
- [11] Иванов Ю.А., Полак Л.С., Словецкий Д.И. // ТВТ. 1971. Т. 9. № 6. С. 1151–1158.
- [12] Косоручника А.Д. // ЖТФ. 1975. Т. 45. Вып. 5. С. 1077–1081.
- [13] Акишев Ю.С., Демьянов А.В., Кочетов И.В. // ТВТ. 1982. Т. 20. № 5. С. 818–827.
- [14] Голубовский Ю.Б., Тележко В.М. // Опт. и спектр. 1983. Т. 54. С. 60–67.
- [15] Brunet H., Rocca-Serra J. // J. Appl. Phys. 1985. Vol. 57. N 5. P. 574–1581.
- [16] Voeuf J.P., Kunhardt E.E. // J. Appl. Phys. 1986. Vol. 60. N 3. P. 915–923.
- [17] Зарин А.С., Кузовников А.А., Шибков В.М. Свободно локализованный СВЧ разряд в воздухе. М.: Нефть и газ, 1996. 204 с.
- [18] Golubovskii Yu.B., Maiorov V.A., Behnke J. et al. // Joint 16<sup>th</sup> Conf. ESCAMPIG and 5<sup>th</sup> ICRP. Grenoble, 2002. Vol. 1. P. 233–234.
- [19] Golubovskii Yu.B., Kozakov R.V., Maiorov V.A. et al. // Ibid. Vol. 2. P. 127–128.
- [20] *Диагностика плазмы* / Под ред. Р. Хадлстоуна, С.М. Леонарда. М.: Мир, 1967. 515 с.
- [21] Островский Ю.И., Бутусов М.М., Островская Г.В. Голографическая интерферометрия. М.: Наука, 1977. 366 с.
- [22] Бодронов А.В., Верещагин К.А., Горшков В.А. и др. // ЖТФ. 1994. Т. 64. Вып. 1. С. 47–55.
- [23] Shakhmatov V.A., De Pascale O., Capitelli M. *Frontiers in Low Temperature Plasma Diagnostics* / Ed. De Benedictis S. Proc. Villaggio Cardigliano Specchia (LE). Italy, 2003. P. 204–207.
- [24] Дынникова Г.Я. // ПМТФ. 1988. № 5. С. 3–9.
- [25] Верещагин К.А., Смирнов В.В., Шахатов В.А. // ЖТФ. 1997. Т. 67. Вып. 5. С. 34–42.
- [26] Хаксли Л., Кромптон Р. Диффузия и дрейф электронов. М.: Мир, 1977. 637 с.
- [27] Смирнов В.В., Фабелинский В.И. // Письма в ЖЭТФ. 1978. Т. 28. Вып. 7. С. 461–465.
- [28] Massabieaux B., Gousset G., Lefebvre M. et al. // J. Physique. 1987. Vol. 48. P. 1939–1949.
- [29] Гершензон Ю.М., Розентейн В.Б., Уманский С.Я. // Химия плазмы. М.: Атомиздат, 1977. Вып. 4. С. 61–67.
- [30] Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967, 491 с.
- [31] *Физические величины. Справочник* / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат. 1991. 1232 с.
- [32] Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А. Вычислительные методы в химической кинетике. М.: Наука, 1984. 280 с.
- [33] Billing G.D., Fisher E.R. // Chem. Phys. 1979. Vol. 43. P. 395–401.
- [34] Девятов А.А., Доленко С.А., Рахимов А.Т. и др. // ЖЭТФ. 1986. Т. 90. Вып. 2. С. 429–436.
- [35] Валянский С.И., Верещагин К.А., Волков А.Ю. и др. // Квантовая электроника. 1984. Т. 11. № 9. С. 1833–1836.
- [36] Валянский С.И., Верещагин К.А., Волков А.Ю. и др. / Препринт ИОФ АН СССР. М.: ИОФ АН, 1984. № 109. 48 с.
- [37] Zhuk Yu.N., Klopovskii K.S. // Chem. Phys. Lett. 1988. Vol. 153. N 2, 3. P. 181–184.