

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА
им. А. В. ТОПЧИЕВА

Д. И. СЛОВЕЦКИЙ

МЕХАНИЗМЫ
ХИМИЧЕСКИХ
РЕАКЦИЙ
В НЕРАВНОВЕСНОЙ
ПЛАЗМЕ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
МОСКВА 1980

Словецкий Д. И. **Механизмы химических реакций в неравновесной плазме.** М.: Наука, 1980.

В книге обобщен и систематизирован обширный экспериментальный и теоретический материал по кинетике и механизмам возбуждения, ионизации и диссоциации молекул, рекомбинации частиц и химическим реакциям в неравновесной низкотемпературной плазме.

Книга рассчитана на преподавателей, аспирантов и студентов старших курсов, научных работников и специалистов, занимающихся вопросами исследования и использования низкотемпературной плазмы для решения разнообразных научных и технических задач, в частности для разработки плазмохимических процессов, газовых лазеров, МГД-генераторов; для разработки моделей физико-химических процессов в верхних слоях атмосферы Земли и в ударных волнах.

Ил. 131. Табл. 32. Библиогр. 652 назв.

Ответственный редактор
доктор физико-математических наук
Л. С. ПОЛАК

ВВЕДЕНИЕ

В последние 10—15 лет низкотемпературная плазма нашла широкое применение в химической технологии и в технологии обработки материалов, в создании газовых лазеров, высокоинтенсивных источников света и других областях науки и техники.

В лабораторных условиях отработаны десятки плазмохимических процессов получения неорганических и органических соединений. В качестве примеров можно привести процессы получения связанного азота из воздуха, HCN — из углеводородного сырья и азота, тугоплавких металлов из руд, карбитов, нитридов, боридов, окислов и т. д. из различных неорганических соединений, получения этилена, ацетиленов и технического водорода из природного газа, сырой нефти и различных углеводородов, получения синтез-газа из углеводородного сырья и отходов хлорорганических производств, процессы тонкого органического синтеза в холодной плазме, нанесения различных покрытий и пленок, получения полимеров и полимерных мембран, процессы модификации поверхности полимеров, металлов — азотирование, силицирование и т. д., легирования полупроводников, очистки образцов, травления поверхностных слоев и снятия фоторезиста, получения радикалов с целью технологического использования и исследования их реакций с различными классами соединений.

Сформировался новый раздел химии и химической технологии — плазмохимия [1—12].

Преимущества плазмохимии как химической технологии нового типа определяются высоким уровнем энергии, вкладываемой в химическую систему. Это приводит к значительному увеличению скоростей химических превращений (типичные времена контакта $1-10^{-5}$ с), уменьшению размеров реакторов, одностадийности многих процессов, снижению капитальных затрат на внедрение процессов и организацию производств, возможности переработки сырья, плохо поддающегося переработке традиционными методами, а также отходов различных производств с целью защиты окружающей среды. В ряде случаев материалы, получаемые плазмохимическим способом, обладают уникальными физическими и химическими свойствами.

Особое место в плазмохимической технологии занимает применение неравновесной «холодной» плазмы, характеризуемой вы-

соким уровнем энергии электронов и концентраций возбужденных и заряженных частиц при низкой температуре газа. Сочетание этих условий позволяет осуществить уникальные процессы синтеза ряда неорганических соединений (озон, фториды благородных металлов и т. д.), тонкого органического синтеза, полимеризации, модификации поверхности: полимеров, натуральных веществ, металлов, диэлектриков, полупроводников и т. д. При этом возможно достижение высокой селективности процессов и чистоты продуктов.

Плазмохимическая обработка материалов холодной плазмой затрагивает лишь тонкий поверхностный слой, не изменяя физико-химических свойств основной массы изделия.

В случае использования квазиравновесной плазмы, генерируемой в дуговых или других типах плазмотронов при атмосферном давлении, набор продуктов и области параметров, оптимальные для их получения, могут быть предсказаны в общих чертах на основании термодинамических расчетов, а оптимизация процессов может приводить, как правило, лишь к уменьшению энергозатрат, повышению выхода целевого продукта и т. д. Для неравновесной плазмы задача оптимизации более сложна и распадается на две отдельные. Первая — определение внутренних параметров плазмы (концентрация заряженных и возбужденных частиц и их распределения по энергиям), напряженности электрического поля в плазме по заданным внешним параметрам (состав сырья, давление, мощность разряда, сила тока и частота электрического поля, геометрия плазмотрона). Вторая — расчет кинетики физико-химических процессов.

Для решения обеих задач необходимо знание механизмов физико-химических и химических процессов в плазме — ионизации, возбуждения, диссоциации и химических превращений. В частности, одним из основных является вопрос о соотношении вклада процессов под действием соударений электронов и тяжелых возбужденных, заряженных частиц и радикалов.

До настоящего времени разработка и оптимизация плазмохимических процессов, особенно в неравновесной плазме, проводилась чисто эмпирическим путем — методом проб и ошибок. В связи со сложностью процессов в неравновесной плазме такой подход является довольно эффективным и необходимым на первом этапе накопления данных. При этом достигается лишь оптимизация процесса на данной экспериментальной установке в сравнительно узком диапазоне изменения параметров. Перенос результатов на другие конструкции с изменением масштабов установок, моделирование процессов вызывают серьезные трудности, особенно в неравновесной плазме, где изменение параметров влечет за собой подчас и изменение направлений химических превращений. Оптимизация процесса в целом эмпирически, как правило, не достигается: имеется в виду оптимальный выбор генератора плаз-

мы, конструкция установки, состава плазмообразующего газа и сырья, диапазона основных параметров плазмы. Даже модельные представления о механизмах химических превращений в плазме существенно облегчают эту задачу, повышают надежность ее решения, сокращают время, необходимое для разработки новых процессов и внедрения их в промышленность.

Знание механизмов физико-химических процессов, особенно возбуждения частиц, необходимо также для обоснования большинства имеющихся методов диагностики неравновесной плазмы — спектральной, зондовой, термозондовой и термопарной и т. д. Поэтому изучение их в неравновесной и квазиравновесной плазме является актуальной задачей, выдвигаемой потребностями теоретической и прикладной плазмохимии, а также других областей научного и технологического использования низкотемпературной плазмы — разработки мощных газоразрядных лазеров, интенсивных источников света, разработки моделей процессов в верхних слоях атмосферы и т. д.

В обычных химических системах при достаточно низких температурах и высоких давлениях (равных или выше атмосферного), которые используются в классической химической технологии, скорости химических реакций много меньше вероятностей переходов между квантовыми уровнями. Поэтому вследствие быстрой физической релаксации может устанавливаться равновесное распределение по уровням, описываемое температурой. В этих условиях выполняется большинство постулатов классической (аррениусовой) химической кинетики, основными величинами в которой являются суммарные коэффициенты (константы) скорости $k(T)$. До тех пор пока химическая технология имела дело с такими сравнительно медленными химическими процессами, аррениусова кинетика ее в основном удовлетворяла.

Переход к плазмохимической технологии означает переход к более высоким уровням температур, а следовательно, более высоким скоростям химических реакций. При этом во многих случаях скорости химических превращений сравниваются со скоростями переходов между уровнями и даже превышают их. Это приводит к нарушению равновесных распределений частиц по уровням, соответствующим различным внутренним степеням свободы, и по скоростям. Кроме того, плазмохимические системы, реализуемые в лабораторных и технологических установках, являются открытыми в термодинамическом смысле. В них происходит интенсивный тепло- и массообмен с окружающей средой и энергообмен с внешними полями (электрическим, полем излучения и т. д.), что приводит к созданию физической неравновесности — градиентов температур, отличию поступательных температур различных частиц, нарушению максвелл-больцмановских распределений по скоростям и уровням внутренних степеней свободы. Например, в плазме электрических разрядов при по-

ниженных давлений или высоких напряженностях электрического поля и малых степенях ионизации (в электрических дугах, тлеющем, высокочастотном и сверхвысокочастотном разрядах при давлениях ниже атмосферного, а также в коронном, барьерном и импульсном разрядах вплоть до атмосферного) средняя энергия электронов превышает средние энергии тяжелых частиц и функция распределения электронов по скоростям отличается от равновесной максвелловской. Наблюдаются неравновесные концентрации заряженных частиц и частиц, возбужденных по различным степеням свободы — вращательным, колебательным и электронным уровням.

Неравновесные концентрации заряженных и возбужденных частиц имеют место и при других методах физического стимулирования химических реакций — радиоллизе [13], фотоллизе [14], лазерной фотохимии [15—17]. Суть их состоит в создании различными способами сверхравновесных концентраций возбужденных или заряженных частиц и радикалов, реакции которых с другими частицами и приводят к тем или иным химическим превращениям. Существенное влияние неравновесных концентраций возбужденных частиц и радикалов обнаруживается при протекании химических реакций в ударных волнах [18—23] и в верхних слоях атмосферы [24, 25]. Имеются многочисленные примеры получения неравновесных концентраций возбужденных частиц в результате протекания химических реакций в классических химических системах при низких температурах и высоких давлениях и их влияния на механизмы и кинетику реакций — так называемая химическая активация [26—28].

Во всех этих случаях применение классической аррениусовой кинетики оказывается невозможным и возникает необходимость в обобщенной (неравновесной) химической кинетике [29], что, естественно, значительно усложняет описание химических реакций. Для этого требуется дополнительная информация об уровнях и потенциальных кривых (поверхностях) молекул, вероятностях спонтанных переходов (радиационных и безрадиационных — преддиссоциации, автоионизации и т. п.) и переходов, индуцированных соударениями с другими частицами (вращательной, колебательной релаксации, переходов между различными электронными состояниями, химических превращений с отдельных квантовых уровней). Существенно усложняется также и решение прямой кинетической задачи — нахождение эволюции во времени рассматриваемой химической системы — ввиду необходимости учета большого числа уровней, параллельных и конкурирующих процессов.

В данной монографии сделана попытка последовательного изложения особенностей механизмов химических реакций в неравновесной плазме, общих подходов к описанию кинетики и исследованию механизмов физико-химических процессов и хими-

ческих реакций в ней при произвольных сколь угодно больших отклонениях от равновесия. Вместе с тем основное внимание уделено практическому использованию этих общих подходов для решения конкретных задач.

Широкий круг вопросов, затрагиваемых при изложении современного состояния такого сложного вопроса, как применение неравновесной кинетики в неравновесной плазме, заставил автора ограничиться в большинстве случаев описанием физического смысла явлений.

Автор выражает большую благодарность за обсуждение книги и полезные замечания профессору Л. С. Полаку, кандидатам физико-математических наук Ю. А. Иванову и Ю. А. Лебедеву, а также доктору химических наук Ю. А. Колбановскому за полезные дискуссии и Н. М. Рытовой — за помощь в подготовке рукописи.

ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЫ

§ 1. НЕРАВНОВЕСНАЯ ПЛАЗМА КАК СТАТИСТИЧЕСКАЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА

Неравновесная низкотемпературная плазма (средние энергии частиц меньше потенциалов ионизации) состоит из атомов, радикалов, молекул, ионов различного сорта и электронов. Все тяжелые частицы могут быть возбуждены по внутренним степеням свободы.

В лабораторных условиях неравновесная плазма в большинстве случаев представляет собой плазму самостоятельных или несамостоятельных (поддерживаемых за счет ионизации внешними потоками ионизирующих частиц или фотонов) электрических разрядов в газе при давлениях ниже или несколько выше атмосферного. Ее можно рассматривать как идеальный газ¹. Стационарное неравновесное состояние таких систем обеспечивается за счет энергии электромагнитных полей, а также ионизирующих частиц или газа, которыми системы обмениваются с внешней средой, а космической (не лабораторной) плазмы — за счет потоков электромагнитного и корпускулярного излучения космических объектов.

Таким образом, *стационарные* неравновесные системы всегда являются *открытыми* в термодинамическом смысле.

Если воздействие внешней системы меняется во времени, плазма оказывается *нестационарной*, т. е. ее параметры также изменяются во времени. Частным случаем нестационарной плазмы является так называемая *релаксирующая* плазма. Она получается, если воздействие внешних сил на стационарную систему изменяется по величине или прекращается. При изменении по величине плазма релаксирует к новому неравновесному стационарному состоянию. Примером может служить плазма стационарных электрических разрядов после изменения силы электрического тока или напряжения источника питания. В случае полного прекращения воздействия внешних сил неравновесная плазма релаксирует к конечному равновесному состоянию, как, например, после свечения электрических разрядов, струи, вытекающие из них, ударные волны. Если не принимаются специальные меры по пре-

¹ Плазму при более высоких давлениях и высоких концентрациях электронов $N_e \geq 10^{21} \text{ T}^3 \text{ см}^{-3}$ ($N_e \geq 10^{20} \text{ см}^{-3}$ при $T_e \geq 10^3 \text{ K}$), когда начинают сказываться эффекты неидеальности, не рассматриваем.

дотращению тепло- и массообмена с окружающей средой, то релаксирующая плазма также является системой, открытой в термодинамическом смысле.

Неодинаковое воздействие внешней среды на разные участки плазмы через геометрические ее границы либо неравномерное распределение внешних полей приводит к *неоднородности* плазмы, т. е. к изменению ее параметров в зависимости от координат.

Поступательные степени свободы частиц разного сорта, а также отдельные внутренние степени свободы (вращательного, колебательного и электронного возбуждения) можно рассматривать как отдельные подсистемы общей статистической и термодинамической системы, какой является плазма в целом.

Параметры этих подсистем как статистических ансамблей частиц можно характеризовать *функциями распределения*² (ФР) [30—34].

ФР частиц сорта A по скоростям характеризует долю частиц, имеющих скорость в интервале $v_A + dv_A$ и находящихся в окрестностях заданной точки пространства $r + dr$ в заданный момент времени t :

$$d[A(v_A, r, t)] = f_A(v_A, r, t) [A(r, t)] dv_A dr \quad (1.1)$$

с нормировкой

$$\int f_A(v_A, r, t) dv_A = [A(r, t)], \quad \int [A(r, t)] dr = N_A, \quad (1.2)$$

где $[A(r, t)]$ — объемная концентрация, N_A — полное число частиц сорта A в системе.

Распределение частиц сорта A по уровням внутреннего возбуждения вследствие их дискретности можно описать функциями, отражающими относительную заселенность уровня i в данной точке пространства r в заданный момент времени t :

$$x_A(i, r, t) = [A(i, r, t)]/[A(r, t)] \quad (1.3)$$

с нормировкой

$$\sum_i x_A(i, r, t) = 1. \quad (1.4)$$

Для краткости мы ввели обозначение набора квантовых чисел i , характеризующего состояние внутреннего возбуждения частицы.

В отсутствие внешних (по отношению к частице) электромагнитных полей для атомов [35—38] имеем

$$\begin{aligned} i &= \{n, L, S\}, & l &- s\text{-связь}, \\ i &= \{n, J, S\}, & j &- j\text{-связь}, \end{aligned} \quad (1.5)$$

² Поскольку мы рассматриваем плазму, являющуюся идеальным газом, и не будем рассматривать коллективных эффектов, то пользуемся одночастичными функциями распределения [30].

где n — главное квантовое число внешней электронной оболочки; L, S, J — квантовые числа, характеризующие полный момент орбитального движения электронов, суммарный спин и полный момент количества движения электронов соответственно.

Для молекул

$$i = \{i, v, j\}. \quad (1.6)$$

Здесь i, v, j — наборы квантовых чисел, характеризующих электронное состояние молекулы [39—46], колебательное и вращательное возбуждение.

Зная ФР, можно вычислить средние статистические значения той или иной величины — ее моментов. Так, средняя (по ансамблю) энергия поступательного движения частицы A -го сорта

$$\bar{E}_A(\mathbf{r}, t) = \frac{M_A v_A^2}{2} = \int \frac{M_A}{2} v_A^2(r, t) f_A(\mathbf{v}_A, \mathbf{r}, t) d\mathbf{v}_A, \quad (1.7)$$

а средняя энергия внутреннего возбуждения, приходящаяся на одну частицу сорта A ,

$$\bar{E}_{A, \text{вн}}(\mathbf{r}, t) = \sum_i E_A(i) x_A(i, \mathbf{r}, t). \quad (1.8)$$

Для стабильных электронных состояний³ молекул энергия внутреннего возбуждения $E_A(i)$ приближенно может быть представлена в виде суммы энергий электронного $E_{\text{эл}}$, колебательного $E_{\text{кол}}$ и вращательного возбуждений $E_{\text{вр}}$:

$$E(i) = E_{\text{эл}}(i) + E_{\text{кол}}(i, v) + E_{\text{вр}}(i, v, j). \quad (1.9)$$

Для атомов второй и третий члены правой части (1.9) отсутствуют.

В свою очередь энергии колебательного и вращательного возбуждений для каждой колебательной моды и вида вращения могут быть представлены в виде сумм по степеням квантовых чисел [39—44]. Например, для двухатомных молекул [44]

$$E_{\text{кол}}(i, v) = \omega_e^{(i)}(v + 1/2) - \omega_e x_e^{(i)}(v + 1/2)^2 + \omega_e y_e^{(i)}(v + 1/2)^3 + \dots, \quad (1.10)$$

$$E_{\text{вр}}(i, v, j) = B_v^{(i)} j(j + 1) - D_v^{(i)} j^2(j + 1)^2 + \dots, \quad (1.11)$$

где

$$B_v^{(i)} = B_e^{(i)} - \alpha_1^{(i)}(v + 1/2) + \alpha_2^{(i)}(v + 1/2)^2 + \dots, \quad (1.12)$$

$$D_v^{(i)} = D_e^{(i)} - \beta_1^{(i)}(v + 1/2) + \beta_2^{(i)}(v + 1/2)^2 - \dots, \quad (1.13)$$

$$B_e^{(i)} = h/8\pi c \mu R_c^2, \quad (1.14)$$

³ Стабильными электронными состояниями условимся называть состояния, потенциальные поверхности (кривые) которых имеют минимум при некотором наборе межъядерных расстояний $R_e^{(m)}$ и углов $\gamma_e^{(m)}$ между составляющими молекулу атомами. Если минимума нет, состояние будем называть нестабильным.

где μ — приведенная масса молекулы, h — постоянная Планка, c — скорость света, $\omega_e^{(i)}$ — энергия колебательного кванта, $\omega_e x_e^{(i)}$, $\omega_e y_e^{(i)}$ — параметры, характеризующие ангармоничность колебаний, $B_e^{(i)}$ — вращательная постоянная молекулы.

Для коэффициентов, входящих в (1.10) — (1.13), выполняются следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \omega_e &\gg \omega_e x_e \gg \omega_e y_e \gg \dots, \\ B_v &\gg D_v \gg \dots, \quad B_e \gg \alpha_1 \gg \alpha_2 \gg \dots, \end{aligned} \quad (1.15)$$

ввиду чего при не слишком больших значениях v и j в этих соотношениях можно ограничиться первыми членами разложения. Наиболее точным и распространенным методом нахождения данных параметров, а также потенциальных кривых и поверхностей молекул (зависимости потенциальной энергии молекулы от координат составляющих ее атомов) является восстановление их из спектроскопических данных [38—47].

Если рассматривать каждую подсистему, соответствующую какой-либо степени свободы частиц A -го сорта единой термодинамической системы, какой является плазма в целом, как изолированную, то легко показать, что в каждой подсистеме должны устанавливаться стационарные равновесные распределения [30—33, 47]⁴.

Для поступательных степеней свободы равновесным является распределение Максвелла

$$f_A^{(M)}(v_A) = \left(\frac{M_A}{2\pi k_B T_A} \right)^{3/2} \exp \left(- \frac{M_A v_A^2}{2k_B T_A} \right), \quad \int f_A(v_A) v_A^2 dv_A = 1 \quad (1.16)$$

или

$$f_A^{(M)}(E_A) = \frac{2}{\pi^{1/2} (k_B T_A)^{3/2}} \exp \left(- \frac{E_A}{k_B T_A} \right), \quad \int f_A(E_A) \sqrt{E_A} dE_A = 1, \quad (1.17)$$

где k_B — постоянная Больцмана.

Для внутренних степеней свободы равновесными будут распределения Больцмана

$$x_A(i) = \frac{[A(i)]}{[A]} = \frac{g_{A, \text{эл}}^{(i)}}{Q_{A, \text{эл}}(T_{A, \text{эл}})} \exp \left(- \frac{E_A(i)}{k_B T_{A, \text{эл}}} \right), \quad (1.18)$$

$$x_{A(i)}(v) = \frac{[A(i, v)]}{[A(i)]} = \frac{g_{A, \text{рол}}^{(i, v)}}{Q_{A, \text{рол}}(i, T_{A, \text{рол}})} \exp \left(- \frac{E_A(i, v)}{k_B T_{A, \text{рол}}} \right), \quad (1.19)$$

$$x_{A(i, v)}(j) = \frac{[A(i, v, j)]}{[A(i, v)]} = \frac{g_{A, \text{вр}}^{(i, v, j)}}{Q_{A, \text{вр}}(i, v, T_{A, \text{вр}})} \exp \left(- \frac{E_A(i, v, j)}{k_B T_{A, \text{вр}}} \right). \quad (1.20)$$

⁴ В стационарных равновесных системах градиенты параметров по пространству должны равняться нулю, т. е. такие системы должны быть однородными.

В (1.18) — (1.20) $g_{A, \text{эл}}(i)$, $g_{A, \text{кол}}(i, v)$, $g_{A, \text{вр}}(i, v, j)$ — соответственно статистические веса i -го электронного состояния, колебательного v и вращательного уровня j . Величина $g_{A, \text{эл}}(i)$ определяется мультиплетностью и орбитальным моментом. Для атомов

$$g_{A, \text{эл}} = (2L + 1)(2S + 1), \quad l - s\text{-связь}, \quad (1.21)$$

$$g_{A, \text{эл}} = (2J + 1), \quad j - j\text{-связь}. \quad (1.22)$$

Для двухатомных и линейных многоатомных молекул

i	1Σ	2Σ	3Σ	1Π	2Π	3Π	1Δ	2Δ
$g_{\text{эл}}(i)$	1	2	3	2	4	6	2	4

Для нелинейных многоатомных молекул

i	$1A_1$	$2A_1$	$3A_1$	$1A_2$	$2A_2$	$3A_2$	$1B_1$	$2B_1$	$3B_1$
$g_{\text{эл}}(i)$	1	2	3	1	2	3	1	2	3

Статистический вес невырожденного колебательного уровня (в том числе для всех двухатомных молекул) равен единице, дважды вырожденного — $v + 1$, трижды — $1/2(v + 1)(v + 2)$. Полный статистический вес колебательного уровня многоатомной молекулы

$$g_{v_1, v_2, v_3, \dots, \text{кол}} = \prod_1^{m=m_{v'}} \frac{(v_m + d_m - 1)}{v_m! (d_m - 1)!}, \quad (1.23)$$

где d_m — параметр, характеризующий вырождение.

Статистический вес вращательных уровней двухатомных и линейных многоатомных молекул

$$g_{A, \text{вр}}(i, v, j) = g_{A, \text{я}}(2j + 1). \quad (1.24)$$

Здесь $g_{A, \text{я}}$ — статистический вес ядер. Для гетероядерных двухатомных и многоатомных молекул

$$g_{A, \text{я}} = \frac{1}{\sigma} \prod_{n=1}^N (2I_n + 1), \quad (1.25)$$

где I_n — спин ядра n -го атома, N — число атомов в молекуле, σ — число симметрии (см. табл. 11 [44]).

Гомоядерные двухатомные молекулы в зависимости от четности и типа симметрии состояний имеют две разные последовательности уровней, соответствующих четным и нечетным j , с разными статистическими весами:

$$g_{A, \text{я}_1} = I(2I + 1), \quad g_{A, \text{я}_2} = (I + 1)(2I + 1) \quad (1.26)$$

(см. табл. 5 [44]).

Вид выражения для статистического веса вращательных уровней многоатомных молекул зависит от типа вращения [44].

В знаменателе формул (1.18) — (1.20) стоят статистические суммы

$$Q_{A, \text{эл}}(T_{A, \text{эл}}) = \sum_i g_{A, \text{эл}}(i) \exp\left(-\frac{E_A(i)}{k_B T_{A, \text{эл}}}\right), \quad (1.27)$$

$$Q_{A, \text{кол}}(T_{A, \text{кол}}) = \sum_\nu g_{A, \text{кол}}(i, \nu) \exp\left(-\frac{E_A(i, \nu)}{k_B T_{A, \text{кол}}}\right), \quad (1.28)$$

$$Q_{A, \text{вр}}(i, \nu, T_{A, \text{вр}}) = \sum_j g_{A, \text{вр}}(i, \nu, j) \exp\left(-\frac{E_A(i, \nu, j)}{k_B T_{A, \text{вр}}}\right). \quad (1.29)$$

Энергия в (1.18) — (1.20), (1.27) — (1.29) отсчитывается от энергии нулевого уровня основного электронного состояния (1.18), (1.27), уровня $\nu_i = 0$ — данного электронного состояния (1.19), (1.28) и $j = 0$ — данного колебательного уровня состояния ν , i (1.20), (1.29).

Если моделировать реальные молекулы набором гармонических осцилляторов и жестких ротаторов, то получаются простые аналитические выражения для статистических сумм.

Так, для двухатомных молекул

$$Q_{A, \text{кол}}^{(\Gamma, 0)}(i, T_{A, \text{кол}}) = [1 - \exp(-hc \nu_e^{(i)} / k_B T_{A, \text{кол}})]^{-1}, \quad (1.30)$$

$$Q_{A, \text{вр}}^{(\text{жк}, \text{р})}(i, \nu, T_{A, \text{вр}}) = \frac{1}{\sigma} \frac{k_B T_{A, \text{вр}}}{hc B_{\nu, A}^{(i)}}, \quad (1.31)$$

где $\sigma = 1$ для гетероядерных и $\sigma = 2$ для гомоядерных молекул.

Для многоатомных молекул [44]

$$Q_{A, \text{кол}}^{\Gamma, 0}(i, T_{A, \text{кол}}) = \prod_m (1 - Z_m)^{-d_m}, \quad Z_m = \exp\left(-\frac{hc \omega_m^{(i)}}{k_B T_{A, \text{кол}}}\right) \quad (1.32)$$

и

$$Q_{A, \text{вр}}^{\text{жк}, \text{р}}(i, \nu, T_{A, \text{вр}}) = \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{\pi}{ABC} \left(\frac{k_B T_{A, \text{вр}}}{hc}\right)^3}, \quad (1.33)$$

где A, B, C — вращательные постоянные.

Более точные выражения для расчета статистических сумм двухатомных и многоатомных молекул приведены, например, в [44].

Для системы из не взаимодействующих подсистем все температуры определяются средними (по подсистемам) энергиями

$$T_A = \frac{3}{2} \frac{E_A}{k_B}, \quad T_{A, \text{эл}} = \frac{E_{A, \text{эл}}}{k_B}, \quad T_{A, \text{кол}} = \frac{E_{A, \text{кол}}}{k_B}, \quad T_{A, \text{вр}} = \frac{E_{A, \text{вр}}}{k_B}$$

и могут быть в принципе различными, т. е.

$$T_{A_1} \neq T_{A_2} \neq \dots \neq T_{A_1, \text{эл}} \neq T_{A_2, \text{эл}} \neq \dots \neq T_{A_1, \text{кол}} \neq T_{A_2, \text{кол}} \neq \dots \\ \dots \neq T_{A_1, \text{вр}} \neq \dots \quad (1.34)$$

Такое положение (невзаимодействующие системы) на практике никогда не реализуется хотя бы уже потому, что между частицами разного сорта и различными степенями свободы происходит обмен энергиями при их столкновениях. В результате этого подсистемы взаимодействуют между собой и в изолированной однородной плазме устанавливается единая равновесная температура. Время установления равновесия между разными подсистемами различно и характеризуется своим характерным временем релаксации, которое зависит от частоты столкновений и доли энергии, передаваемой при каждом столкновении, сопровождающемся релаксацией. Наиболее быстро происходит обмен энергией поступательного движения. Доля энергии, передаваемой при наиболее частых — упругих соударениях двух частиц масс M_1 и M_2 , составляет

$$\delta_{\text{упр}} = 2 [M_1 M_2 / (M_1 + M_2)]. \quad (1.35)$$

Если массы частиц не сильно различаются, то за одно соударение передается энергия, близкая к средней энергии поступательного движения частиц. Релаксация, т. е. выравнивание температуры, при этом происходит за несколько упругих соударений.

Обмен энергией между частицами с сильно различающимися массами затруднен, поскольку доля энергии, передаваемая за одно соударение, уменьшается. Например, при упругом соударении электронов с молекулами азота доля передаваемой энергии составляет примерно $2 \cdot 10^{-5}$ и для выравнивания температур требуется более 10^5 таких соударений.

Обмен энергией между поступательными и внутренними степенями свободы происходит в результате неупругих соударений, частота которых, как правило, существенно меньше частоты упругих соударений. Быстрее всего происходит обмен энергией между поступательной и вращательной степенями свободы.

Скорость обмена вращательной энергией при соударениях различных частиц или частиц одинакового сорта, находящихся в различных квантовых состояниях, приблизительно равна скорости обмена между поступательными и вращательными степенями свободы. Для установления общей температуры $T_A = T_{A, \text{вр}}$ требуется от нескольких единиц до нескольких сотен соударений.

Равновесие между поступательной и колебательной степенями свободы достигается при значительно большем числе соударений — от 10^8 до 10^3 в зависимости от сорта сталкивающихся частиц и температуры. Обмен энергией колебательного возбуждения между различными частицами происходит, как правило, значительно быстрее — за 10^2 — 10^3 соударений, если дефект энергии колебательных квантов мал по сравнению с их величиной: $((\omega_e - \omega_{e_2}) / \omega_{e_1}) \ll 1$. Поэтому вначале устанавливается общая для таких частиц колебательная температура, которая затем релаксирует к температуре газа. Для частиц с сильно различающимися величинами колебательного кванта время установления единой

температуры колебательного возбуждения приближается к времени установления колебательно-поступательного равновесия.

Сложнее обстоит дело с электронным возбуждением и ионизацией. Вероятности электронного возбуждения и ионизации при соударениях тяжелых частиц сильно зависят от типа потенциальных поверхностей и наличия их пересечения, приводящего к соответствующим неадиабатическим переходам (электронное возбуждение, ионизация и т. д.). Существенную роль в процессах возбуждения и ионизации в плазме играют столкновения тяжелых частиц с электронами. Сами электроны обмениваются энергией с тяжелыми частицами в основном в результате неупругих соударений. Поэтому характерные времена достижения равновесия между поступательными степенями свободы частиц и их электронным возбуждением и ионизацией сильно зависят от конкретной системы. Например, в ударных волнах (система наиболее близка к термодинамической изоляции от внешней среды) имеем следующую последовательность возрастания характерных значений времени релаксации [18]:

$$\tau_{\text{пост}} \ll \tau_{\text{вр}} \ll \tau_{\text{кол}} \lesssim \tau_e \lesssim \tau_{\text{эл}} \lesssim \tau_{\text{ион}}. \quad (1.36)$$

В послесвечении сильнонеравновесных электрических разрядов при пониженных давлениях и $T_{\text{пост}} \simeq T_{\text{вр}}$, близких к температуре стенок разрядной трубки (в этом случае после прекращения воздействия внешних электромагнитных полей система также близка к термодинамической изоляции и релаксирует к равновесному состоянию), наблюдается иная последовательность возрастания характерных значений времени релаксации [48] (см. гл. V)

$$\tau_e \lesssim \tau_{\text{эл}} \ll \tau_{\text{ион}} \ll \tau_{\text{кол}} \quad (1.37)$$

на первых этапах, пока средняя энергия электронов не сравнивается с энергией колебательного возбуждения. Затем времена релаксации энергии электронов и колебательного возбуждения становятся одинаковыми и выполняется соотношение

$$\tau_{\text{эл}} \ll \tau_{\text{ион}} \lesssim \tau_e \approx \tau_{\text{кол}}. \quad (1.38)$$

Характерное время химических превращений может изменяться в широких пределах в зависимости от механизма реакции. Так, при реакциях ударного типа (рикошет, срыв, обмен атомами и т.п.) оно может быть близко к характерному времени поступательной релаксации (при малых значениях энергии активации); если же реакции протекают с участием возбужденных или заряженных частиц, то их характерное время может достигать значений времен релаксации заселенности соответствующих частиц, т. е. $\tau_{\text{кол}}$, $\tau_{\text{эл}}$ или $\tau_{\text{ион}}$.

В любом случае наибольшее из них является полным временем релаксации в системе. После завершения релаксации устанавливается единое для всех подсистем значение температуры

$$T_{A_n, \text{эл}} = T_{A_n', \text{эл}} = T_{A_n, \text{кол}} = T_{A_n, \text{вр}} = T, \quad (1.39)$$

описывающее все ФР частиц по скоростям и уровням внутреннего возбуждения (1.17) — (1.20).

Тогда относительная заселенность уровня i частиц сорта A

$$x_A(i) = \frac{g(i)}{Q_{A, \text{вн}}(T)} \exp\left(-\frac{E_A(i) - E_A^{(0)}}{k_B T}\right), \quad (1.40)$$

где $E_A^{(0)}$ — энергия частиц в основном электронном состоянии при $v = 0$, $j = 0$, а полная внутренняя статистическая сумма приближенно может быть выражена в виде

$$Q_{A, \text{вн}}(T) = Q_{A, \text{я}} Q_{A, \text{эл}}(T) Q_{A, \text{кол}}(T) Q_{A, \text{вр}}(T). \quad (1.41)$$

Значение температуры в этом случае позволяет рассчитать равновесный химический состав плазмы.

Пусть в системе протекают химические превращения, брутто-схему которых можно представить системой m -уравнений

$$\sum_r \nu_{rm} A_r \rightleftharpoons \sum_q \nu_{qm} B_q, \quad (1.42)$$

где A_r , B_q — химические символы веществ, участвующих в реакциях (атомы, молекулы, радикалы, ионы и электроны), ν_{rm} , ν_{qm} — стехиометрические коэффициенты, указывающие, сколько частиц данного сорта образуется (ν_{qm}) или расходуется (ν_{rm}) при каждом акте рассматриваемого превращения. Тогда на основании закона действующих масс [30—33, 44, 47, 49—51]

$$\prod_q [B_q]^{\nu_{qm}} \left(\prod_r [A_r]^{-\nu_{rm}} \right) = K_m(T). \quad (1.43)$$

Квадратными скобками обозначена объемная концентрация частиц соответствующего сорта (число частиц в единице объема), $K_m(T)$ — константа равновесия m -й реакции, зависящая только от температуры

$$K_m(T) = \prod_r Q_r^{\nu_r} \left(\prod_q Q_q^{-\nu_q} \right) \exp[\Delta E_m^{(0)}/(k_B T)], \quad (1.44)$$

$$\Delta E_m^{(0)} = \sum_r E_{rm}^{(0)} - E_{qm}^{(0)}.$$

В последнем выражении использованы полные статистические суммы

$$Q_r = Q_{r, \text{пост}} Q_{r, \text{вн}}, \quad (1.45)$$

где

$$Q_{r, \text{пост}} = \frac{(2\pi M_r k_B T)^{3/2}}{h^3} \quad (1.46)$$

— поступательная статистическая сумма, нормированная на единичный объем.

В частности, для реакции диссоциации $AB \rightleftharpoons A + B$ закон действующих масс преобразуется к виду

$$\frac{[A][B]}{[AB]} = K_d(T) = \frac{Q_A Q_B}{Q_{AB}} \exp\left(-\frac{E_{д, AB}}{k_B T}\right) \simeq 1,89 \cdot 10^{20} (\mu_{AB} T)^{3/2} \frac{Q_{A, вн} Q_{B, вн}}{Q_{AB, вн}} \exp\left(-\frac{E_{д, AB}}{k_B T}\right), \quad (1.47)$$

где $Q_{A, вн}$, $Q_{B, вн}$, $Q_{AB, вн}$ — внутренние статистические суммы соответствующих частиц, $E_{д, AB}$ — энергия диссоциации молекулы AB с образованием фрагментов A и B , μ_{AB} — масса в атомных единицах.

Для реакции ионизации $AB \rightleftharpoons AB^+ + e$ имеем

$$\frac{[AB^+] N_e}{[AB]} = K_i(T) = \frac{2Q_{AB^+, вн}}{Q_{AB, вн}} \frac{(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{h^3} \exp\left(-\frac{E_{и, AB}}{k_B T}\right) = 4,7 \cdot 10^{15} T^{3/2} \frac{Q_{AB^+, вн}}{Q_{AB, вн}} \exp\left(-\frac{E_{и, AB}}{k_B T}\right). \quad (1.48)$$

Классическая термодинамика рассматривает только медленные процессы, характерное время которых значительно превышает наибольшее значение характерного времени релаксации системы (например, медленное нагревание или охлаждение). Тогда релаксирующая система проходит ряд последовательных бесконечно близких друг к другу равновесных распределений. Такие процессы обратимы во времени, так как и при обратном процессе система пройдет через ту же последовательность равновесных распределений в обратном порядке. Их принято называть в термодинамике «равновесными и обратимыми». Они характеризуются отсутствием изменения энтропии ($\Delta S = 0$). Поскольку во всех случаях низкотемпературной плазмы (лабораторная или космическая) на нее действуют факторы, приводящие к отклонению от равновесия, такие, как внешние электромагнитные поля, выход излучения плазмы, не компенсируемый его поглощением, диффузия частиц через границы, нестационарность и т. д., то низкотемпературная плазма в принципе всегда является термодинамически неравновесной. Однако в ряде случаев влияние всех этих факторов настолько мало сказывается на ФР всех частиц по скоростям и уровням внутреннего возбуждения, а также на химическом составе плазмы, что отклонения их от равновесных невозможно обнаружить путем самых точных измерений. Для обозначения состояния плазмы в таких случаях вводится понятие локального термодинамического равновесия (ЛТР). Исключение составляет ФР фотонов по энергиям, которая в случае ЛТР может не являться равновесной.

Таким образом, плазма в состоянии ЛТР — это в общем случае неоднородная, оптически прозрачная и не обязательно стационарная плазма, в которой ФР всех частиц (за исключением

фотонов) по скоростям и уровням внутреннего возбуждения и химический состав в каждой точке в любой момент времени с достаточной степенью точности совпадают с ФР и химическим составом однородной равновесной плазмы при тех значениях температуры и давления, которые наблюдаются в соответствующей точке, в соответствующий момент времени.

Кинетику химических реакций при достаточно больших изменениях глубины превращений нельзя представить в виде последовательности равновесных состояний. Поэтому классическая термодинамика ее не рассматривает, как и вопрос о значениях времен релаксации.

Тем не менее термодинамические расчеты химических реакций в плазме играют важную роль, особенно в случае использования квазиравновесной плазмы электрических дуг при атмосферном и более высоких давлениях и истекающих из них струй.

Они дают возможность определить оптимальную область параметров (давлений и температур) для проведения того или иного химического процесса исходя из состава сырья, а также позволяют довольно точно оценить величину выхода продукта и удельных энергозатрат на его получение [1—6, 51].

Расчеты равновесных концентраций заряженных частиц, возбужденных атомов и молекул могут быть использованы для диагностики параметров плазмы в состоянии ЛТР. Они составляют основу большинства разработанных и наиболее широко употребляемых в настоящее время спектральных методов измерения температуры плазмы по абсолютной и относительной интенсивности излучения линий и полос, испускаемых возбужденными атомами и молекулами, интенсивности континуума, излучаемого при торможении электронов на ионах и атомах и их рекомбинации с ионами, а также несектральных методов диагностики [52, 53].

В неравновесной плазме значения $T_{\text{пост}}$, $T_{\text{эл}}$, $T_{\text{кол}}$, $T_{\text{вр}}$, полученные различными методами с использованием равновесных распределений (1.17) — (1.20) и равновесного химического состава (1.43), должны отличаться друг от друга. Измеренные заселенности уровней той или иной степени свободы могут не описываться законом Больцмана. Все это позволяет установить факт неравновесности системы и оценить степень отклонения от ЛТР [54—56].

В основе неравновесной термодинамики, рассматривающей неравновесные термодинамические системы [57—62], лежит постулат о целлулярном равновесии, что эквивалентно предположению о справедливости всех уравнений равновесной термодинамики для бесконечно малых элементов массы неравновесных систем. Этот постулат ограничивает область применимости развиваемой теории и, более того, приводит к тому, что область применимости можно установить, лишь сравнивая выводы теории с экспериментом [61]. Эта принципиальная трудность, а также затруднения математического характера привели к тому, что в большинстве случаев в рамках неравновесной термодинамики вычисляются лишь

неравновесные поправки к равновесным ФР, обусловленные переносом тепла, массы, внешними полями, химическими реакциями. Сейчас нащупываются подходы для общего решения в случае больших отклонений от равновесия, в том числе при протекании быстрых химических реакций [32, 63] с использованием ФР.

В настоящее время неравновесная термодинамика позволяет рассмотреть большой круг практических и научных задач, в частности, в ее рамках сравнительно просто и на основании лишь общих принципов (например, вариационных [61]) выводятся кинетические уравнения для расчета ФР и балансные кинетические уравнения для концентраций частиц [32, 61]. Аналогичные уравнения были получены ранее методами статистической физики, поскольку по существу они являются балансными уравнениями [34, 64—66].

Но уже запись явного вида уравнений для расчета ФР и балансных кинетических уравнений требует знания механизмов химических превращений в системе. Вопрос о механизмах химических превращений в системе в настоящее время не может быть решен теоретически в рамках неравновесной термодинамики. Сама постановка такого вопроса в литературе отсутствует [57—62].

Мы столь подробно остановились на вопросах термодинамики неравновесной плазмы еще и потому, что ряд авторов предлагают приближенный подход к расчету химического состава неравновесной плазмы — так называемая «статистическая теория» [67—70]. В ее основе лежат два предположения: 1) все ФР частиц являются квазиравновесными, максвелловскими и больцмановскими, но с разными температурами для разных подсистем (1.33), т. е. стационарная система в целом неравновесна; 2) подсистемы считаются не взаимодействующими [69].

Расчет химического состава проводится по системе уравнений (1.43) с подстановкой в экспоненциальный множитель температуры тяжелых частиц. Факт различия температур для других подсистем учитывается только при расчете статистических сумм по электронным, колебательным и вращательным уровням. В более последовательном подходе [69, 70] на основании обоих предположений выводятся неравновесные выражения для закона действующих масс.

Анализ стационарных неравновесных систем вскрывает явное противоречие этих предположений: не взаимодействующие друг с другом и с внешней средой стационарные системы не могут быть неравновесными. Неравновесность стационарных систем — следствие незамкнутости в термодинамическом смысле. Мера отклонения от равновесия пропорциональна отношению энергии взаимодействия подсистем к их внутренней энергии. Закон действующих масс (уравнения химического равновесия) в неравновесных системах не выполняется.

Таким образом, термодинамика позволяет рассчитать ФР частиц по скоростям и уровням внутреннего возбуждения и химиче-

ский состав плазмы только при наличии ЛТР. Кинетику химических реакций она не рассматривает.

Для неравновесных систем современная неравновесная термодинамика позволяет лишь вывести общие уравнения, описывающие ФР и концентрации частиц. Решения этих уравнений возможны в настоящее время лишь при небольших отклонениях от равновесия и получены для небольшого круга модельных задач химической кинетики. Весьма существенно, что конкретный вид этих уравнений и их решения зависят от механизмов физических и химических процессов. Вопрос о механизмах неравновесная термодинамика не рассматривает.

Последовательный расчет скоростей химических реакций в неравновесной плазме требует рассмотрения механизмов процессов, определяющихся столкновениями частиц.

§ 2. СТОЛКНОВЕНИЯ ЧАСТИЦ И КЪ ЭТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ГЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЕ

Сече лия столкновений и коэффиценты скорости реакции

Химические реакции и физические процессы возбуждения частиц протекают в результате их столкновений. Макроскопические величины скоростей химических реакций определяются микроскопическими параметрами, характеризующими акт столкновения.

Рассмотрим вопрос о связи этих величин на примере бимолекулярных реакций обмена [71]



где A, B, C, D — атомы, молекулы, ионы и т. д.

Поскольку частицы обладают внутренними степенями свободы, то реакцию (1.49) в действительности следует записать в виде



Каждая из частиц, помимо чисел, описывающих состояние внутреннего возбуждения (в круглых скобках), имеет свою скорость поступательного движения, а столкновение частиц A и B нужно еще характеризовать определенным прицельным параметром (или орбитальным моментом количества движения в системе их центра масс). Эти величины можно заменить углом рассеяния Ω частиц после соударения.

Вероятность протекания реакции характеризуется дифференциальным сечением, которое равно отношению числа актов рассеяния на определенный угол Ω в единицу времени в единице объема к потоку реагирующих частиц, имеющих до столкновения

скорости \mathbf{v}_A , \mathbf{v}_B и относительную скорость $v_{AB} = |\mathbf{v}_A - \mathbf{v}_B|$:

$$\frac{d[C(l, i, n; \mathbf{v}_A, \mathbf{v}_B, \Omega)]}{dt} = \frac{d[D(m, i, n; \mathbf{v}_A, \mathbf{v}_B, \Omega)]}{dt} =$$

$$= [A(i)][B(n)]\sigma(C, D; l, m | A, B; i, n; v_{A, B}, \Omega) v_{A, B} \times \quad (1.51)$$

$$\times f_{A(i)}(\mathbf{v}_A) f_{B(n)}(\mathbf{v}_B) d\Omega d\mathbf{v}_A d\mathbf{v}_B.$$

Полное сечение реакции определяется соотношением

$$\sigma(C, D; l, m | A, B, i, n; v_{A, B}) = \int \sigma(C, D; l, m | A, B; i, n; v_{A, B}, \Omega) d\Omega. \quad (1.52)$$

В классической механике полное сечение можно выразить через прицельный параметр b :

$$\sigma(C, D; l, m | A, B; i, n; v_{A, B}) =$$

$$= 2\pi \int P(C, D; l, m | A, B; i, n; v_{A, B}, b) b db, \quad (1.53)$$

где P — вероятность реакции при соответствующем наборе переменных.

Величина эффективного сечения реакции определяется потенциалом взаимодействия частиц. В квантовомеханической теории рассеяния она выражается через волновые функции системы, определяемые из решения уравнения Шредингера с соответствующим потенциалом взаимодействия. В классическом приближении сечение реакции находится из решения уравнений Лиувилля для движения частиц при заданном потенциале взаимодействия [72—78]. Сечение реакции может быть измерено в экспериментах с пересекающимися пучками частиц [79, 80].

Для нахождения скорости реакции необходимо усреднить полученное выражение (1.51) по ФР сталкивающихся частиц по скоростям. В результате интегрирования (1.51) по углу и скоростям частиц получаем выражение для скорости реакции

$$\frac{d[C(l, m | i, n)]}{dt} = k(C, D; l, m | A, B; i, n) [A(i)][B(n)], \quad (1.54)$$

где

$$k(C, D; l, m | A, B; i, n) = \int \sigma(C, D; l, m | A, B; i, n; v_{A, B}) v_{A, B} \times$$

$$\times f_{A(i)}(\mathbf{v}_A) f_{B(n)}(\mathbf{v}_B) d\mathbf{v}_A d\mathbf{v}_B \quad (1.55)$$

— *уровневый коэффициент скорости реакции*⁵, не зависящий явно от концентрации компонентов.

⁵ Эту величину иногда называют *микроскопической константой скорости реакции* [71, 81] по аналогии с константами скорости химических реакций в классической химической кинетике [81—83]. В действительности она неявно (через ФР) может зависеть от концентраций и времени, т. е. не является по смыслу константой реакции (даже при постоянной температуре). По структуре выражение (1.55) аналогично выражениям для коэффициентов переноса — первый момент ФР. Поэтому дальше будем использовать термин *коэффициент скорости*.

Таблица 1. 1. Уровневые коэффициенты скорости реакции атомов азота с молекулами кислорода ($T_N = T_{O_2} = 300 \text{ K}$)

№ п п	Реакция	$k(NO, O N; O_2, i, n), \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	Источник данных
1	$N(^4S) + O_2(X^3\Sigma_u^-, v=0) \rightarrow NO + O$	$8,6 \cdot 10^{-17}$	[84]
2	$N(^2D) + O_2(X^3\Sigma_u^-, v=0) \rightarrow NO + O$	$(6 \pm 2) \cdot 10^{-12}$	[85]
3	$N(^2P) + O_2(X^3\Sigma_u^-, v=0) \left\{ \begin{array}{l} \xrightarrow{\quad} NO + O \\ \xleftarrow{\quad} N + O_2 \end{array} \right\}$	$\leq 2 \cdot 10^{-12}$	[86]
4	$N(^4S) + O_2(X^3\Sigma_u^-, v) \rightarrow NO + O$	$5,4 \cdot 10^{-13} (v=5)$ $1,5 \cdot 10^{-11} (v=7)$	[87]

Скорость реакции (1.49) без учета обратной реакции получается усреднением выражений (1.54), (1.55) по всем состояниям внутреннего возбуждения реагентов и суммированием по всем состояниям продуктов реакции

$$\frac{d[C]}{dt} = k(C, D | A, B) [A] [B]. \quad (1.56)$$

Здесь

$$[A] = \sum_i [A(i)], \quad [B] = \sum_n B(n), \quad x_{A(i)} = \frac{[A(i)]}{[A]},$$

$$x_{B(n)} = \frac{[B(n)]}{[B]},$$

$$k(C, D | A, B) = \sum_{\substack{i, n \\ l, m}} x_A(i) x_B(n) k(C, D, l, m | A, B, i, n). \quad (1.57)$$

Коэффициент $k(C, D | A, B)$ не зависит явно от концентраций и называется *полным коэффициентом (константой) скорости реакции*. Он зависит неявно от ФР частиц по скоростям и по уровням внутреннего возбуждения.

Чувствительность этих коэффициентов к ФР видна на примере реакции атомов азота с молекулами кислорода, приводящей к образованию окиси азота.

Данные табл. 1.1 показывают, что при комнатной температуре k настолько мал, что реакция с участием невозбужденных частиц (№ 1) практически не идет. Наличие в смеси возбужденных атомов $N(^2D)$ хотя бы в количестве 1% от полной концентрации атомарного азота увеличивает k почти на два порядка величины. К сильному ускорению реакции должно привести также колебательное возбуждение молекул кислорода и наличие атомов $N(^2P)$.

Не всякое столкновение частиц приводит к химической реакции. Часть их сопровождается изменением внутренней энергии

без изменения химической природы частиц:

$$A(i) + B(n) \rightleftharpoons A(l) + B(m). \quad (1.58)$$

Выражение для k этого неупругого процесса (или вероятности перехода, индуцированного столкновением частиц) можно получить из (1.55) простой заменой $C \rightarrow A$, $D \rightarrow B$:

$$k(A, B; l, m | A, B; i, n) = \int \sigma(A, B; l, m | A, B; i, n, v_A, v_B) \times \\ \times f_{A(i)}(v_A) f_{B(n)}(v_B) v_{AB} dv_A dv_B. \quad (1.59)$$

Выражения для уровневых и полных коэффициентов скорости реакций обмена в виде формул (1.55), (1.57) легко обобщаются на случай реакций с размножением частиц. Например, для реакции диссоциации



они имеют вид

$$k(A, C, B; r, l, m | AC, B; i, n) = \\ = \int \sigma(A, B, C; r, l, m | AC, B; i, n) \times \\ \times v_{AC} v_{f_{AC(i)}(v_A, C)} f_{B(n)}(v_B) dv_{AC} dv_B, \quad (1.61)$$

$$k(A, C, B | AC; B) = \\ = \sum_{i, n} \sum_{r, l, m} x_{AC}(i) x_B(n) k(A, C, B; r, l, m | AC, B; i, n). \quad (1.62)$$

Если одной из сталкивающихся частиц B является электрон, не имеющий уровней внутреннего возбуждения, то в соответствующих выражениях необходимо опустить квантовые числа n и m и выполнить интегрирование по скоростям тяжелых частиц, так как $v_{AC, e} \simeq v_e$. Например, выражение для уровневого коэффициента скорости диссоциации молекул электронным ударом примет вид

$$k(AC, e; l, r | AC, e; i) = \\ = \int \sigma(A, C, e; l, r | AC, e, i, E_e) v_e f_e(v_e) dv_e. \quad (1.63)$$

Наряду с процессами, вызванными столкновениями двух частиц, возможны спонтанные процессы, приводящие к изменениям энергии внутреннего возбуждения (радиационные и безрадиационные внутримолекулярные переходы), взаимного расположения атомов в молекуле (изомеризация) или распаду:

$$AB(i) \rightleftharpoons AB(n) + h\nu, \quad (1.64)$$

$$AB(i) \rightleftharpoons AB(n), \quad (1.65)$$

$$AB(i) \rightleftharpoons BA(n), \quad (1.66)$$

$$AB(i) \rightleftharpoons A(n) + B(m). \quad (1.67)$$

Эти реакции являются мономолекулярными и имеют место только для возбужденных частиц. Уровневые коэффициенты скорости таких реакций определяются волновыми функциями молекул и потенциалами взаимодействия между различными их состояниями и не зависят от ФР частиц по скоростям и уровням внутреннего возбуждения. Поэтому их чаще называют *вероятностями внутримолекулярных переходов* или *распада* (P).

Полные коэффициенты скорости мономолекулярных реакций изомеризации и мономолекулярного распада

$$AB \rightarrow BA, \quad (1.68)$$

$$AB \rightarrow A + B \quad (1.69)$$

зависят от ФР молекул по уровням внутреннего возбуждения

$$k(BA | AB) = \sum_{i, n} x_{AB}(i) P(B, A; n | AB, i), \quad (1.70)$$

$$k(A, B | AB) = \sum_{i, n, m} x_{AB}(i) P(A, B; n, m | AB, i). \quad (1.71)$$

Существенную роль в кинетике химических реакций в неравновесной плазме могут играть тройные столкновения частиц или *тримолекулярные реакции*, например обратная реакция (1.60), уровеньный коэффициент скорости которой можно выразить [88] через сечение и ФР:

$$\begin{aligned} k(AC, B; i, n | A, B, C; \mathbf{r}, \mathbf{l}, \mathbf{m}) = \\ = \int \sigma(AB, B; i, n | A, B, C; \mathbf{r}, \mathbf{l}, \mathbf{m}, E) \times \\ \times v_{A, B, C} f_A(\mathbf{r}) f_B(\mathbf{m}) f_C(\mathbf{l}) f_C(v_C) dv_A dv_B dv_C, \end{aligned} \quad (1.72)$$

где $v_{A, B, C} = \sqrt{2E/\mu}$, E — энергия движения трех частиц в системе центра масс, $\mu = \sqrt{M_A M_B M_C / (M_A + M_B + M_C)}$ — приведенная масса частиц.

Полный коэффициент скорости реакции $A + B + C \rightleftharpoons AC + A + B$ зависит от ФР частиц по скоростям и уровням внутреннего возбуждения:

$$\begin{aligned} k(AC, B | A, B, C) = \sum_{r, l, m} \sum_{i, n} x_A(\mathbf{r}) x_B(\mathbf{l}) x_C(\mathbf{m}) \times \\ \times k(AB, B; i, n | A, C, B; \mathbf{r}, \mathbf{l}, \mathbf{m}). \end{aligned} \quad (1.73)$$

Таким образом, расчет уровневых коэффициентов скорости химических реакций в неравновесной плазме требует знания сечений и ФР частиц по скоростям, а для расчета полных коэффициентов скорости дополнительно необходимо знать ФР реагентов по уровням внутреннего возбуждения.

Не зависят от ФР только вероятности внутримолекулярных переходов и уровневые сечения столкновительных процессов.

**Микроскопическая обратимость
прямых и обратных реакций.
Детальный баланс**

Рассмотрим вопрос взаимосвязи сечений и коэффициентов скорости прямых и обратных реакций. Наличие такой связи позволяет найти сечение обратной реакции по известному сечению прямой реакции, и наоборот.

Благодаря симметрии уравнений движения частиц (Шредингера или Лиувилля) относительно обращения времени между сечениями прямой и обратной реакций выполняются определенные соотношения микроскопической обратимости. Например, для обменной реакции (1.50) [71]

$$g_{A(i)}g_{B(n)}(\mu_{A, B}v_{A, B}^2) \sigma(C, D; \mathbf{l}, \mathbf{m} | A, B; \mathbf{i}, \mathbf{n}, v_{A, B}) = \\ = g_{C(l)}g_{D(m)}(\mu_{C, D}v_{C, D}^2) \sigma(A, B; \mathbf{i}, \mathbf{n} | C, D; \mathbf{l}, \mathbf{m}, v_{C, D}). \quad (1.74)$$

С учетом сохранения энергии

$$\frac{1}{2} \mu_{A, B} v_{A, B}^2 = \frac{1}{2} \mu_{C, D} v_{C, D}^2 + \Delta E, \quad (1.75)$$

где ΔE — изменение внутренней энергии в реакции, получаем соотношение микроскопической обратимости

$$g_{A(i)}g_{B(n)}\sigma(C, D; \mathbf{l}, \mathbf{m} | A, B; \mathbf{i}, \mathbf{n}; v_{A, B}) = g_{C(l)}g_{D(m)} \times \\ \times \sigma(A, B; \mathbf{i}, \mathbf{n} | C, D; \mathbf{l}, \mathbf{m}; v_{C, D}) (\mu_{A, B}/\mu_{C, D}) \times \\ \times [\mu_{A, B}v_{A, B}^2/(\mu_{A, B}v_{A, B}^2 - 2\Delta E)]. \quad (1.76)$$

В мономолекулярных реакциях (1.64) — (1.67) для излучательных переходов

$$P(h\nu; AB, \mathbf{n} | AB, \mathbf{i}) = 1,67 \cdot 10^{-25} \lambda^{-3} (g_{AB(i)}/g_{AB(n)}) P(AB, \mathbf{i} | AB, h\nu; \mathbf{n}), \quad (1.77)$$

где λ — длина волны излучения [53], а коэффициенты переходов проинтегрированы по контуру линии (предполагается, что контуры в излучении и поглощении одинаковы).

При внутренней конверсии

$$P(AB, \mathbf{n} | AB, \mathbf{i}) = (g_{AB(n)}/g_{AB(i)}) P(AB; \mathbf{i} | AB; \mathbf{n}), \quad (1.78)$$

изомеризации

$$P(BA, \mathbf{n} | AB, \mathbf{i}) = (g_{BA(n)}/g_{AB(i)}) P(AB; \mathbf{i} | BA; \mathbf{n}) \quad (1.79)$$

и мономолекулярном распаде

$$g_{A(n)}g_{B(m)}\sigma(A, B; \mathbf{i} | A, B; \mathbf{n}, \mathbf{m}, E_{A, B}) \delta(E_{A, B} - \Delta E) \times \\ \times \frac{8\pi}{h^3} \mu_{A, B} E_{A, B} = g_{AB(i)} P(A, B; \mathbf{n}, \mathbf{m} | AB; \mathbf{i}). \quad (1.80)$$

Здесь $\Delta E = AB(i) - E_{A(n)} - E_{B(m)}$ — изменение внутренней

энергии частиц, $\delta(x)$ — символ Кронекера ($\delta(x) = 1$ при $x = 0$ и $\delta(x) = 0$ при $x \neq 0$).

Более громоздким получается выражение в случае реакций (1.60) с разноможением частиц, которое вытекает из формул (9.119), (9.120) работы [88]:

$$g_{A(n)}g_{C(l)}g_{B(m)}\sigma(AC; \mathbf{i}, \mathbf{n} | A, C, B; \mathbf{r}, \mathbf{l}, \mathbf{m}; E_{A, B, C}) = g_{AC(l)}g_{B(n)} \times \\ \times \sigma(A, C, B; \mathbf{r}, \mathbf{l}, \mathbf{m} | AC, B; \mathbf{i}, \mathbf{n}; E_{AC, B}) \frac{1}{6\pi^3} \times \\ \times [h^2/(2\mu_{A, B} c E_{A, B, C})] \mu_{AC, B} E_{AC, B}. \quad (1.81)$$

С учетом закона сохранения

$$E_{AC, B} = E_{A, B, C} + \Delta E, \quad \Delta E = E_{A(r)} + E_{B(m)} + E_{C(l)} - \\ - E_{AC(l)} - E_{B(n)}, \quad \mu_{AC, B} = M_{AC}M_B/(M_{AC} + M_B), \\ \mu_{A, B, C} = \sqrt{M_A M_B M_C / (M_A + M_B + M_C)}. \quad (1.82)$$

$E_{AC, B}$ и $E_{A, B, C}$ — энергии относительного движения соответствующих частиц в системе центра масс.

Соотношения микроскопической обратимости позволяют установить связь между коэффициентами скорости прямых и обратных реакций, известные как соотношения детального баланса. Обычно их получают как следствие равенства скоростей прямой и обратной реакций при равновесии [81—83]. В таком случае возникает вопрос о границах их применимости в неравновесных условиях, вызвавший в свое время оживленную дискуссию в литературе. Вывод соотношений детального баланса из принципа микроскопической обратимости позволяет установить границы их применимости в неравновесных условиях [77, 88].

Рассмотрим этот вывод применительно к бимолекулярной реакции обмена (1.49), (1.50).

Используя выражения для уровневых коэффициентов скорости прямой и обратной реакции (1.50), имеющие вид (1.55) и соотношение микроскопической обратимости (1.76) для сечений, после интегрирования по максвелловской функции распределения частиц по скоростям с температурой, одинаковой для всех частиц A, B, C, D, участвующих в реакции, получаем

$$\frac{k(CD, \mathbf{l}, \mathbf{m} | A, B, \mathbf{i}, \mathbf{n}, T)}{k(A, B, \mathbf{i}, \mathbf{n} | C, D, \mathbf{l}, \mathbf{m}, T)} = \frac{g_{C(l)}g_{D(m)}}{g_{A(l)}g_{B(n)}} \frac{(2\pi\mu_{C, D} h_B T)^{3/2}}{(2\pi\mu_{A, B} h_B T)^{3/2}} \times \\ \times \exp\left(\frac{\Delta E(\mathbf{l}, \mathbf{m} | \mathbf{i}, \mathbf{n})}{k_B T}\right) = K(C, D, \mathbf{m}, \mathbf{l} | A, B; \mathbf{i}, \mathbf{n}; T). \quad (1.83)$$

Отношение уровневых коэффициентов скоростей прямой и обратной реакции равно уровневой константе равновесия. Это и есть соотношение детального баланса для реакций (1.50).

При выводе (1.83) не было сделано никаких предположений о ФР частиц по уровням внутреннего возбуждения. Следовательно, оно справедливо при любом неравновесном распределении реагентов и продуктов реакции по уровням внутреннего возбуждения. Единственным необходимым условием его справедливости является равновесное распределение всех частиц по скоростям с общей температурой T . Различие температур частиц (например, электронов и молекул $T_e \neq T_M$) или отклонение ФР хотя бы одной из частиц по скоростям от равновесной приводит к нарушению соотношения детального баланса для уровневых коэффициентов скорости.

Заменяя в выражении (1.57) для полного коэффициента скорости прямой реакции (1.49) уровневые коэффициенты скорости обратной реакции на уровневые коэффициенты скорости прямой реакции, согласно (1.83) получаем

$$k(C, D | A, B) = \sum_{\mathbf{i}, \mathbf{n}} \sum_{\mathbf{l}, \mathbf{m}} x_A(\mathbf{i}) x_B(\mathbf{n}) k(A, B; \mathbf{i}, \mathbf{n} | C, D; \mathbf{l}, \mathbf{m}) \times \\ \times (\mu_{C, D} / \mu_{A, B})^{3/2} [g_{C(\mathbf{l})} g_{D(\mathbf{m})} / (g_{A(\mathbf{i})} g_{B(\mathbf{n})})] \exp[-\Delta E(\mathbf{i}, \mathbf{n} | \mathbf{l}, \mathbf{m}) / k_B T]. \quad (1.84)$$

При равновесных ФР всех частиц по уровням внутреннего возбуждения (1.40) с учетом выражения для полного коэффициента скорости обратной реакции, аналогичного (1.57), выражение (1.84) легко преобразуется к виду

$$\frac{k(C, D | A, B)}{k(A, B | C, D)} = (\mu_{C, D} / \mu_{A, B})^{3/2} (Q_C Q_D / Q_A Q_B) \exp\left(-\frac{\Delta E^{(0)}}{k_B T}\right) = \\ = K(C, D | A, B; T), \quad (1.85)$$

где $\Delta E^{(0)} = E_A^{(0)} + E_B^{(0)} - E_C^{(0)} - E_D^{(0)}$ — разность энергий частиц в основном состоянии, $K(C, D | A, B, T)$ — константа равновесия реакции (1.49).

Таким образом, соотношение детального баланса получается для полных коэффициентов скоростей прямой и обратной реакций только в случае равновесных ФР частиц по уровням внутреннего возбуждения и по скоростям с единой температурой T . При этом плазма не обязательно должна находиться в состоянии ЛТР, так как равновесия по химическому составу не требуется.

Аналогично можно получить соотношение детального баланса и для мономолекулярных и тримолекулярных реакций. Во всех случаях использование соотношений детального баланса для нахождения полных коэффициентов скорости обратных по известным значениям коэффициентов скорости прямых реакций возможно только при наличии равновесных максвелл-больцмановских распределений всех частиц по скоростям и уровням внутреннего возбуждения с единой температурой T . Для детального баланса между уровневыми коэффициентами скорости прямых и обратных

реакций достаточно и необходимо наличие максвелловских распределений частиц по скоростям с единой температурой.

При отклонении ФР хотя бы одного сорта частиц, участвующих в реакции, по скоростям от равновесного максвелловского распределения необходимо пользоваться соотношениями микроскопического детального баланса для сечений (1.76) — (1.82).

Таким образом, от ФР частиц не зависят только вероятности внутримолекулярных переходов и уровневые сечения остальных процессов.

Расчет уровневых коэффициентов скорости прямых и обратных химических реакций в неравновесной плазме, помимо сечений, требует знания ФР частиц по скоростям.

Для расчета полных коэффициентов скорости дополнительно необходимо знать ФР реагентов по уровням внутреннего возбуждения.

Кинетические уравнения и неравновесная химическая кинетика

Воспользуемся кинетическим уравнением Больцмана для нахождения обобщенных ФР частиц сорта A на уровне i — $[A(i)]f_{A(i)} \times (\mathbf{v}_A, \mathbf{r}, t)$. С учетом химических реакций в неоднородной плазме, находящейся в поле действия внешних сил (F_A), оно имеет вид [34, 89, 90]

$$\frac{\partial [A(i)] f_{A(i)}}{\partial t} + \frac{F_A}{M_A} \frac{\partial [A(i)] f_{A(i)}}{\partial v_A} + v_A \frac{\partial [A(i)] f_{A(i)}}{\partial \mathbf{r}} = \sum_{S, n} I(A, i | S, n), \quad (1.86)$$

где индексом S обозначены все компоненты, включая реагенты, продукты реакции и частицы, не участвующие в реакциях. Интегрирование ФР по скоростям в каждой точке пространства в любой момент времени дает вследствие нормировки (1.2) концентрации молекул $[A(i, \mathbf{r}, t)]$, а с их помощью можно найти ФР частиц по уровням внутреннего возбуждения $x_A(i, \mathbf{r}, t)$.

Правая часть этого уравнения представляет сумму интегралов столкновений, характеризующих изменение числа частиц сорта A на квантовом уровне i , имеющих скорость $\mathbf{v}_A + d\mathbf{v}_A$ вблизи заданной точки пространства $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$, за счет упругих и неупругих столкновений с частицами всех сортов, включая столкновения, приводящие к химическим реакциям.

В случае только бинарных соударений (1.50), (1.58) сумма интегралов столкновений [71]

$$\begin{aligned} \sum_{S, n} I(A, i | S, n) = \\ = \sum_{S, n} [A(i)] [S(n)] \int v_{A, S} \sigma(A, S; i, n | A, S; i, n; v_{A, S}, \Omega) \times \\ \times [f_{A(i)}(\mathbf{v}'_A) f_{S(n)}(\mathbf{v}'_S) - f_{A(i)}(\mathbf{v}_A) f_{S(n)}(\mathbf{v}_S)] d\mathbf{v}_S d\Omega + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{n, \mathbf{l}, \mathbf{m}, \mathbf{s}} \int v_{A, \mathbf{s}} \sigma(A, B; \mathbf{l}, \mathbf{m} | A, B; \mathbf{n}; v_{A, \mathbf{s}} \Omega) \times \\
& \times \{ [A(\mathbf{l})] [S(\mathbf{m})] f_{A(\mathbf{l})}(v'_A) f_{S(\mathbf{m})}(v'_S) - \\
& - [A(\mathbf{i})] [S(\mathbf{n})] f_{A(\mathbf{i})}(v_A) f_{S(\mathbf{n})}(v_S) \} dv_S d\Omega + \sum_{n, \mathbf{l}, \mathbf{m}} \int v_{A, B} \times \\
& \times \sigma(C, D; \mathbf{l}, \mathbf{m} | A, B; \mathbf{i}, \mathbf{n}; v_{A, B} \Omega) \{ [C(\mathbf{l})] [D(\mathbf{m})] f_{C(\mathbf{l})}(v'_C) f_{D(\mathbf{m})}(v'_D) - \\
& - [A(\mathbf{i})] [B(\mathbf{n})] f_{A(\mathbf{i})}(v_A) f_{B(\mathbf{n})}(v_B) \} dv_B d\Omega.
\end{aligned} \tag{1.87}$$

Первый член правой части описывает упругие, второй — неупругие, а третий — столкновения, приводящие к химическим реакциям⁶.

Уравнение (1.86) может быть получено как балансное из молекулярной теории газов (из уравнений движения типа Лиувилля [34] либо с помощью неравновесной термодинамики [32, 33, 57—61]) в следующих предположениях: столкновения частиц являются независимыми⁷ (гипотеза о молекулярном хаосе), а время столкновения мало по сравнению с рассматриваемыми характерными значениями времени переходов. Кроме того, кинетическое уравнение в виде (1.86), (1.87) получается при учете только бинарных столкновений без размножения частиц.

В принципе для трехчастичных соударений интеграл столкновения может быть сведен к той же форме, какая получается для бинарных столкновений [91]. Не представляет труда и учет мономолекулярных переходов. Получены кинетические уравнения и с учетом коллективных взаимодействий [33].

Решение уравнений (1.86), (1.87) позволяет в принципе найти самосогласованные ФР частиц по скоростям и уровням внутреннего возбуждения, а с их помощью — уровневые и полные коэффициенты скоростей химических реакций (1.55), (1.57). Однако для реальных систем это сопряжено с громадными трудностями математического характера, так как необходимо решать системы из большого числа зацепляющихся нелинейных интегродифференциальных уравнений.

Такое обстоятельство привело к тому, что до настоящего времени в литературе описаны решения простейших модельных задач, например при учете только одной реакции типа (1.50) [93—108], и, как правило, при условии малости отклонений от равновесных распределений частиц по скоростям [93—102] в однородном газе при отсутствии внешних сил (см. гл. III, § 4).

⁶ v_A и v'_A — скорости частиц данного сорта А до и после столкновения соответственно.

⁷ Это предположение справедливо при $a/\lambda \ll 1$ (a — радиус сферы столкновения, λ — длина свободного пробега частиц). Для столкновений незаряженных частиц, а также ион-молекулярных и электрон-молекулярных столкновений $a \leq 5 \cdot 10^{-8}$ см, $\sigma \leq 10^{-14}$ см² — это выполняется при $N \ll 10^{21}$ см⁻³. Столкновения заряженных частиц можно представить как парные при соответствующем подборе параметра экранирования поля, например сферы Дебая [65, 66, 92].

Значительное число работ посвящено решению уравнения Больцмана для частиц, не имеющих внутренних степеней свободы. В частности, большинство работ по расчету коэффициентов переноса диффузии, вязкости, теплопроводности, электропроводности газов выполнено в этом приближении [5, 39—41, 75]. В ряде случаев делаются попытки учета влияния неупругих соударений, для чего записываются соответствующие интегралы в правой части. Легко показать, что уравнения такого типа являются приближенными. Они получаются из уравнения (1.86) путем суммирования по всем квантовым уровням частиц в предположении

$$[A(\mathbf{i})] f_{A(i)}(\mathbf{v}_A) \approx f_A(\mathbf{v}_A) x_A(\mathbf{i}). \quad (1.88)$$

Тогда

$$\frac{\partial f_A}{\partial t} + \frac{F_A}{M_A} \frac{\partial f_A}{\partial v_A} + \mathbf{v}_A \frac{\partial f_A}{\partial \mathbf{r}} = \sum_S \sum_{\mathbf{l}, \mathbf{n}} I(A, \mathbf{i} | S, \mathbf{n}). \quad (1.89)$$

Выражение для интеграла столкновений также получается суммированием выражений вида (1.87) с учетом соотношений, аналогичных (1.88), для ФР всех частиц S , с которыми сталкиваются рассматриваемые частицы A . Такое преобразование существенно сокращает число уравнений, систему которых необходимо решать для реальных систем.

С другой стороны, интегрируя (1.86) и (1.87) по скоростям частицы A с учетом (1.55) и нормировки (1.2), получаем балансное кинетическое уравнение для нахождения концентрации частиц сорта A на уровне \mathbf{i} . При отсутствии внешних сил оно имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial [A(\mathbf{i})]}{\partial t} + \mathbf{v}_A \frac{\partial [A(\mathbf{i})]}{\partial \mathbf{r}} = & \sum_{S, \mathbf{n}, \mathbf{l}, \mathbf{m}} \{k(A, S; \mathbf{l}, \mathbf{m} | A, S; \mathbf{i}, \mathbf{n}) [A(\mathbf{i})] [S(\mathbf{n})] - \\ & - k(A, S; \mathbf{i}, \mathbf{n} | A, S; \mathbf{l}, \mathbf{m}) [A(\mathbf{l})] [S(\mathbf{m})]\} + \\ & + \sum_{\mathbf{n}, \mathbf{l}, \mathbf{m} \in C, D} \{k(A, B; \mathbf{i}, \mathbf{n} | C, D; \mathbf{l}, \mathbf{m}) [C(\mathbf{l})] [D(\mathbf{m})] - \\ & - k(C, D; \mathbf{l}, \mathbf{m} | A, B; \mathbf{i}, \mathbf{n}) [A(\mathbf{i})] [B(\mathbf{n})]\}. \end{aligned} \quad (1.90)$$

Первые два члена правой части этого уравнения описывают возбуждение и дезактивацию частиц за счет неупругих соударений, а третий и четвертый — образование и гибель частиц $A(\mathbf{i})$ за счет химических реакций.

Аналогично балансные кинетические уравнения можно получить и при других механизмах химических реакций и физических процессов — мономолекулярных, тримолекулярных, бимолекулярных с разномножением частиц, а также с учетом воздействия внешних источников возбуждения [109]⁸.

⁸ Эти уравнения можно получить и другими способами, например рассматривая баланс частиц в заданной точке пространства [30—34], с помощью неравновесной термодинамики [32, 57—61] или уравнения Паули для крупноструктурной матрицы плотности вероятности нахождения слабо взаимо-

Заметим, что решение уравнения (1.89) зависит от ФР частиц по уровням внутреннего возбуждения, входящей в выражение для интегралов столкновений. В свою очередь коэффициенты скоростей переходов и химических реакций, входящие в балансные кинетические уравнения, зависят от ФР частиц по скоростям (1.55).

Балансные кинетические уравнения типа (1.90) и уравнения Больцмана (1.86), (1.89) в настоящее время положены в основу *неравновесной химической кинетики* [2—4, 29].

Использование этих уравнений означает разбиение задачи нахождения самосогласованных ФР по скоростям и уровням внутреннего возбуждения на две отдельные: 1) нахождение ФР частиц различного химического сорта по скоростям методом решения уравнения Больцмана при известном распределении частиц по уровням внутреннего возбуждения или из экспериментов [92, 110—114]; 2) нахождение концентрации частиц на разных уровнях $A(i)$ при известных ФР частиц по скоростям из решения балансных кинетических уравнений [4, 18, 77, 115—127] или эксперимента.

Границы применимости такого приближения не удается установить с помощью теории. Они могут быть проанализированы путем решения модельных задач либо с помощью специальных экспериментов и будут обсуждаться нами на конкретных примерах.

Таким образом, основным объектом неравновесной химической кинетики являются частицы (атомы, молекулы, ионы) на определенных квантовых уровнях (1.90). Учитывается реальная структура уровней внутреннего возбуждения, конкуренция процессов образования и гибели возбужденных частиц в результате физических процессов и химических реакций, протекание реакций по большому числу параллельных каналов. Имеется возможность использования реальных зависимостей сечений процессов от энергии [5, 29, 71, 81].

Классическая химическая или феноменологическая кинетика [81—83] в отличие от неравновесной имела дело с суммарными концентрациями частиц определенного химического сорта. Уравнения, аналогичные уравнениям классической кинетики, можно получить из балансных кинетических уравнений при некоторых дополнительных предположениях. Например, суммируя (1.90) по уровням с учетом (1.57) для полных коэффициентов скорости в однородном газе, получаем

$$-\frac{d[A]}{dt} = k(C, D | A, B) [A][B] - k(A, B | C, D) [C][D] \quad (1.91)$$

действующих частиц в данном квантовом состоянии [5] и т. д. Приведенный выше вывод из обобщенного уравнения Больцмана, помимо его наглядности, позволяет подчеркнуть основные приближения и взаимосвязь уравнений (1.86) и (1.90).

— кинетическое уравнение для реакции (1.49) такого же вида, как и уравнение классической кинетики для этой реакции. В общем случае коэффициенты скорости зависят от концентраций частиц (1.57). Если предположить дополнительно, что ФР частиц по скоростям и уровням внутреннего возбуждения являются равновесными (1.16), (1.40) и что справедлива модель твердых сфер для столкновения частиц, т. е. сечение реакции имеет вид

$$\sigma(C, D | A, B) = \begin{cases} 0 & \text{при } E < E_{\text{п}}, \\ \frac{1}{4}\pi d^2 (1 - E_{\text{п}}/E), & \text{если } E \geq E_{\text{п}}, \end{cases} \quad (1.92)$$

где $E_{\text{п}}$ — энергия порога реакции, то из формулы (1.57) получаем

$$k^{(0)}(C, D | A, B; T) = \frac{1}{4} \pi d^2 \left(\frac{8k_{\text{B}}T}{\pi\mu_{\text{A, B}}} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_{\text{п}}}{k_{\text{B}}T}\right). \quad (1.93)$$

Выражение (1.93) соответствует закону Аррениуса, применяемому для расчета констант (коэффициентов) скоростей реакций в равновесной кинетике [81]. Для равновесных значений констант (коэффициентов) скоростей прямой и обратной реакций выполняется соотношение детального баланса (1.85).

Таким образом, классическая химическая кинетика является частным (равновесным) случаем более общей теории — неравновесной химической кинетики [29, 71, 81, 128, 129].

В том случае, если химические реакции медленны настолько, что успевают установиться равновесные распределения частиц по скоростям и уровням внутреннего возбуждения, которые не сильно возмущаются воздействием внешних полей или взаимодействием с внешними системами, коэффициенты скорости реакций становятся равными своим равновесным значениям $k^{(0)}$ и не зависят от концентраций частиц и времени. В таких условиях применима классическая кинетика.

По мере увеличения отклонения ФР частиц по скоростям и уровням внутреннего возбуждения от равновесных возрастает отличие коэффициентов (констант) скоростей химических реакций от их равновесных значений. Для неравновесной плазмы это отличие может достигать многих порядков величины, как мы видели ранее на примере реакции образования окислов азота (см. табл. 1.1), и скоростей пороговых процессов при электронном ударе [114].

Перенос равновесных значений коэффициентов скоростей на неравновесные системы невозможен. Для описания кинетики химических реакций в неравновесной плазме необходимо использовать неравновесную химическую кинетику.

В основе описания химических реакций в неравновесной плазме должны лежать уровневые сечения гомогенных и гетерогенных

(на стенках, ограничивающих плазму, или на поверхности твердых частиц в ее объеме) процессов и вероятности внутримолекулярных переходов, не зависящие от ФР частиц по скоростям и уровням внутреннего возбуждения, т. е. являющиеся инвариантами по отношению к неравновесным системам.

ФР можно находить либо решением соответствующих уравнений (1.86), (1.89), (1.90), либо из эксперимента.

Только такой подход позволяет корректно рассчитать кинетику процессов в неравновесной плазме и перенести результаты исследований с одних неравновесных систем на другие.

Расчет скоростей и направлений химических реакций в неравновесной плазме невозможен без знания механизмов физико-химических процессов и химических реакций. Без этого невозможно даже записать в явном виде уравнения неравновесной кинетики (1.87), (1.89), (1.90).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМОВ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЕ

§ 1. ПОНЯТИЕ МЕХАНИЗМА НЕРАВНОВЕСНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Механизмом образования и гибели частицы заданного сорта A на определенном квантовом уровне i условимся называть набор элементарных актов столкновений частиц или внутримолекулярных переходов, определяющих концентрацию $A(i, t)$ в рассматриваемой системе.

Механизм физико-химических процессов, протекающих в рассматриваемой системе, складывается из механизмов образования или гибели частиц сортов A на квантовых уровнях i , концентрации которых существенно влияют на ФР частиц по скоростям и уровням внутреннего возбуждения, скорости химических реакций, а также на макроскопические параметры плазмы.

Такое понятие механизма и элементарного акта неравновесных процессов отличается от соответствующих понятий в классической кинетике именно детальностью картины. Элементарным актом в классической кинетике считается столкновение частиц данного химического сорта, приводящее к образованию продуктов. Так, например, обменная реакция (1.49) в классической химической кинетике считается элементарным актом, а в неравновесной кинетике она состоит из большого числа параллельных элементарных стадий (1.50), к которым добавляются стадии возбуждения и дезактивации частиц (1.58).

Совершенно очевидно, что полная детализация механизмов физико-химических процессов, когда каждый вращательный уровень каждого электронно-колебательного состояния частицы сорта A учитывается отдельно, в общем случае должна приводить к большому числу уравнений ((1.86), (1.89), (1.90)) с таким количеством членов, что трудности их решения становятся непреодолимыми при современном состоянии вычислительной техники.

Например, для такой двухатомной молекулы, как азот, необходимо рассмотреть более полутора десятков электронных состояний, в каждом из которых от десяти до пятидесяти колебательных уровней, а число вращательных уровней может достигать сотни для каждого электронно-колебательного уровня. Полное число уровней, таким образом, превышает $5 \cdot 10^4$.

Поэтому одной из первых задач, которую необходимо решать в неравновесной кинетике при рассмотрении тех или иных реаль-

ных систем, является выбор степени детализации механизмов, зависящей от типов системы и решаемой проблемы.

Цель этого этапа — сокращение числа уровней и сортов частиц, учитываемых отдельно. В случае максвелловского распределения тяжелых незаряженных частиц по скоростям и больцмановского распределения молекул по вращательным уровням можно просуммировать балансные кинетические уравнения по вращательным уровням. Это сокращает число уравнений по крайней мере на два порядка величины. Такая операция может быть проделана для широкого круга неравновесных систем (см. гл. III, IV).

Если же нас интересуют именно отклонения от равновесного распределения молекул по вращательным уровням, то суммирование недопустимо. В этом случае решение возможно лишь при ограничении числа учитываемых электронно-колебательных и колебательных уровней [130].

Даже после существенного сокращения числа уравнений задача отыскания механизмов физико-химических процессов в реальных неравновесных системах в настоящее время, как правило, не может быть решена теоретически. Это связано с тем, что априори трудно, а зачастую и невозможно определить скорости тех или иных реакций, которые дают существенный вклад в механизм рассматриваемых процессов. Теоретические основы методов расчета уровней сечений и коэффициентов скоростей широкого круга процессов столкновений частиц и вероятностей внутримолекулярных переходов в общем виде разработаны [72—78, 81, 125, 131—134]. Однако отсутствие сведений о виде потенциальных кривых и потенциальных поверхностей ряда двухатомных и многоатомных молекул, о потенциалах взаимодействия частиц, особенно возбужденных по внутренним степеням свободы, делает применение их к реальным системам весьма проблематичным.

Типичным примером такой ситуации является расчет вероятностей радиационных переходов в атомах и молекулах [36, 131—133]. До настоящего времени в большинстве случаев необходимо использовать результаты экспериментов [132], хотя методы расчетов разработаны.

Перенос результатов экспериментального исследования соответствующих процессов, в особенности соударений частиц в газовой фазе и с поверхностями твердых тел, полученных в модельных системах (электронные и молекулярные пучки, дрейфовые трубки, масс-спектрометры, ударные волны и т. д.), на реальные плазмохимические системы и другие случаи неравновесной плазмы затруднен.

В таких модельных системах, как скрещенные пучки, измеряются обычно не уровневые, а полные сечения процессов при столкновениях, как правило, невозбужденных частиц. В других модельных системах вообще измеряются не сечения, а коэффициенты скоростей процессов. ФР частиц по скоростям и уровням

внутреннего возбуждения в реальных плазмохимических системах отличаются от таковых в модельных системах. Поэтому непосредственное использование этих результатов некорректно. В таких случаях необходимо решить обратную задачу — определить уровневые сечения процессов и вероятности внутримолекулярных переходов по измеренным значениям коэффициентов скоростей или полных сечений. Эти сечения и вероятности могут быть использованы для разработки полуэмпирических методов расчета сечений и скоростей, сложных процессов в условиях произвольных неравновесных систем. При этом можно эффективно использовать и богатый экспериментальный материал по вероятностям внутримолекулярных процессов (радиационных переходов, преддиссоциации, автоионизации и т. д.), полученный независимым способом

Разработка таких полуэмпирических методов расчета скоростей ряда важных процессов (возбуждения и диссоциации молекул электронным ударом [135, 136], диссоциативной электрон-ионной рекомбинации и ассоциативной ионизации [127], ударно-радиационной рекомбинации атомов и фрагментов молекул [126, 137], колебательной релаксации [77], термической диссоциации молекул [77, 121, 122], передачи энергии электронного возбуждения при столкновениях [77], ступенчатого возбуждения и ионизации атомов и ударно-радиационной ион-электронной рекомбинации при столкновениях с электронами [124] и с учетом столкновений тяжелых частиц [137], бимолекулярных [78, 81] и мономолекулярных химических реакций [77, 134] и т. д.) показала реальность такого подхода.

Тем не менее даже корректный перенос экспериментальных данных из модельных систем на неравновесную плазму не решает вопроса о механизме процессов в последней. Вследствие более высоких концентраций возбужденных, заряженных частиц и радикалов в неравновесной плазме возможно появление новых процессов, ранее не наблюдавшихся в модельных системах. В частности, существенную роль в неравновесной плазме могут играть обратные реакции.

Все это приводит к необходимости экспериментального исследования механизмов физико-химических процессов и химических реакций в неравновесной плазме, и в частности в неравновесных плазмохимических системах.

§ 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМОВ ПРОЦЕССОВ

Несмотря на различия в толковании механизмов химических реакций в неравновесной и равновесной кинетике, для экспериментального исследования необходим богатый опыт и арсенал методов, применяемых при изучении механизмов сложных хими-

ческих реакций в равновесной кинетике [81—83], включая вычислительную технику и математические методы [138]. С учетом всего этого и особенностей неравновесной плазмы (гл. I, § 2) изучение механизма физико-химических процессов в ней должно начинаться с определения степени детализации механизма (гл. I, § 2) и разбиения общего механизма на механизмы образования и гибели частиц различной химической природы в различных квантовых состояниях $A(i)$.

Методика изучения механизмов образования и гибели частиц данного сорта $A(i)$ должна включать следующие этапы [139].

1. Запись всех энергетически возможных элементарных стадий образования и гибели частиц $A(i)$ с учетом законов сохранения энергии, массы, элементного состава.

2. Предварительный расчет и оценка скоростей отдельных стадий с использованием экспериментальных данных по параметрам плазмы и концентрациям частиц, а также литературных данных по сечениям и коэффициентам скоростей отдельных стадий. Сравнение результатов расчета со скоростью одной выбранной стадии, которая либо измеряется экспериментально, либо рассчитывается наиболее надежно (если есть основания считать выбранную стадию одной из обязательных стадий механизма). Исключение из списка стадий тех, скорости которых значительно меньше¹ скорости протекания избранной стадии. Те стадии, скорости которых не удастся оценить ввиду отсутствия сведений о коэффициентах скоростей или концентрациях участвующих в них частиц, должны анализироваться далее.

3. Составление из выбранных стадий различных вариантов² механизма, расчет по ним концентраций частиц $A(i)$ и сравнение с экспериментально измеренными концентрациями с одновременным подбором коэффициентов скоростей отдельных стадий с целью наилучшего описания экспериментальных данных³.

Вариант механизма считается вероятным, если он в пределах суммарной погрешности эксперимента и расчета⁴ описывает экс-

¹ Величина отношения скоростей отбрасываемых стадий и скорости выбранной стадии определяется потребной степенью точности определения концентраций частиц сорта $A(i)$.

² Исключение или добавление хотя бы одной стадии, влияющей на концентрацию $A(i)$, равносильно новому варианту механизма.

³ Вопросы о критериях наилучшего описания экспериментальных данных в рамках того или иного варианта механизма, о математических методах расчета кинетики с одновременным подбором коэффициентов скоростей отдельных стадий аналогичны соответствующим вопросам при поиске механизмов сложных химических реакций и освещены подробно, например, в работе [138]. Поэтому здесь мы останавливаться на них не будем.

⁴ В общем случае в неравновесной системе нельзя требовать согласия расчетных концентраций с экспериментальными только в пределах погрешностей эксперимента, как это имеет место в изотермическом случае в классической кинетике [137]. В неравновесных системах необходимо учитывать возможные изменения коэффициентов скоростей со временем или с изменением концентраций компонентов вследствие изменений функций распределения.

периментальные данные во всем исследованном диапазоне параметров.

4. Выбор из вероятных механизмов, которых может быть несколько, наиболее вероятного путем сопоставления полученных в процессе выбора механизмов значений коэффициентов скоростей с наиболее надежными известными данными либо путем сопоставления вероятных вариантов механизма образования и гибели частиц $A(i)$ с механизмами образования и гибели частиц других сортов, в которых существенную роль играют частицы $A(i)$.

Если такой механизм выбрать не удастся, то возможно планирование дальнейших экспериментов либо с изменением диапазона параметров плазмы, либо с применением различных методов исследования, применявшихся и в классической кинетике: метод малых добавок, влияющих избирательно на концентрации тех или иных компонентов (метод акцептирования или ингибирования реакций) [83], применение стабильных и нестабильных изотопов [81].

Однако надо учитывать, что применение таких методов в плазменных системах приводит к своим особенностям. Например, малые добавки могут существенно повлиять на макроскопические параметры плазмы, а через них и на исследуемые механизмы процессов [140, 141]. С другой стороны, в неравновесных системах появляются новые возможности влияния на скорости процессов — независимое возбуждение отдельных уровней атомов или молекул внешними источниками [142—144], релаксационные методы, связанные со скачкообразным изменением энергии, вкладываемой в плазму [48, 145—147] и т. д.

Для повышения надежности выбора наиболее вероятного механизма необходимо проводить экспериментальные исследования в широком диапазоне изменения параметров плазмы и концентраций частиц, влияющих на скорости различных стадий (температура тяжелых частиц, ФР по энергиям и концентрации электронов, концентрации тяжелых частиц, ионов, возбужденных частиц, связанные с изменением давления газа, плотности тока и т. д.). В отличие от классических химических систем возможный диапазон параметров плазмы ограничивается ее неустойчивостью. Существенные ограничения накладываются областями применимости различных методов диагностики плазмы. Это часто приводит к дополнительным трудностям при исследовании неравновесной плазмы.

Для экспериментального исследования механизмов физико-химических процессов в низкотемпературной плазме наиболее часто используются методы стационарных концентраций и релаксационный. Первый основан на измерении стационарных концентраций частиц (возбужденных атомов, молекул, радикалов,

Это может привести к дополнительным погрешностям расчета, которые необходимо учитывать при решении вопроса о вероятности или невероятности данного варианта механизма.

ионов различного сорта и т. д.) и их зависимости от параметров плазмы стационарных разрядов без протока или с протоком газа [148—165]; второй — на измерении спада концентраций после включения или выключения разряда или после выхода газа из разряда [48, 145—148, 166—173].

Оба метода используются для измерения коэффициентов скоростей различных процессов возбуждения и девозбуждения атомов и молекул [148, 166, 174—178], передачи возбуждения при столкновениях тяжелых частиц [148, 164, 171, 172, 179—181], перезарядки и ионной конверсии [182—184], ион-электронной рекомбинации [145, 182—187]. Надежность получаемых при этом значений коэффициентов определяется надежностью выбора механизмов физико-химических процессов.

Для изучения кинетики и механизмов химических реакций в плазме чаще всего используется метод измерения кинетических кривых: зависимости накопления продуктов или разложения исходных веществ от времени пребывания газа в стационарных проточных разрядах [139, 188—202] либо в беспроточных разрядах в зависимости от времени горения [203, 204].

Для использования рассмотренной выше методики выбора наиболее вероятных механизмов химических реакций и физико-химических процессов в неравновесной плазме необходимо измерение достаточно полного набора параметров плазмы, влияющих на скорости тех или иных элементарных стадий, и концентраций возбужденных, заряженных частиц и радикалов.

Поэтому далее мы коротко рассмотрим методы диагностики, границы их применимости и экспериментальные установки, необходимые для исследования механизмов процессов.

§ 3. О МЕТОДАХ ДИАГНОСТИКИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЫ

С точки зрения изучения механизмов физико-химических процессов и химических реакций нас будут интересовать методы диагностики стационарной неравновесной плазмы электрических разрядов⁵ (для реализации метода стационарных концентраций и снятия кинетических кривых в стационарных проточных системах), а также плазмы, релаксирующей из стационарных неравновесных состояний или к стационарным неравновесным состояниям (для реализации релаксационных методов прерывания тока или импульсного зажигания разрядов).

Режимы горения разрядов определяются заданием ряда внешних параметров: давления и начального химического состава газа, частоты и силы электрического тока (в высокочастотных (ВЧ)

⁵ Методы диагностики плазмы самостоятельных и несамостоятельных разрядов одни и те же. Поэтому не будем делать различий между ними, хотя работ, посвященных диагностике плазмы несамостоятельных разрядов, существенно меньше, чем по диагностике самостоятельных разрядов.

и сверхвысококачественных (СВЧ) разрядах — мощности генератора и величины его согласования с плазмой), геометрии разрядной камеры и электродов, а также качества их поверхности (предварительная обработка стенок камеры и электродов).

От этих внешних параметров зависит тип электрического разряда и внутренние параметры плазмы: распределение электрических полей в плазме, концентрация и ФР по скоростям электронов, ФР тяжелых частиц по скоростям (температуры) и уровням внутреннего возбуждения. В результате химических реакций меняется состав нейтральной и ионной компонентов плазмы, что также требует своих измерений.

Отсутствие воспроизводимости значений внутренних параметров плазмы в ряде случаев объясняется неучтенным воздействием малых неконтролируемых примесей в рабочем газе и изменением свойств поверхности разрядной трубки и электродов. Зачастую появление примесей определяется обезгаживанием этих поверхностей. Методами борьбы с невоспроизводимостью параметров являются очистка рабочих газов (как правило, требуется чистота не хуже 99,99%) и стандартные методы тренировки разрядных устройств. В разных случаях они могут быть различны: при зажигании разрядов без протока газа это длительный прогрев с откачкой [205], в разрядах с протоком — горение разряда в течение длительного времени на режиме при достаточной мощности [139] и т. п.

Измерение внешних параметров

Измерение внешних параметров, как правило, не представляет особого труда и выполняется стандартными измерительными приборами.

Методы измерения давления газа весьма разнообразны: это различные жидкостные манометры, тепловые и ионизационные манометры и приборы, основанные на измерении малых перемещений мембран и сильфонов, вызванных изменением давления [206—208]. Недостатком жидкостных манометров, в том числе и манометра Мак-Леода (пределы измерений $p \geq 10^{-3} - 10^{-4}$ Тор), является взаимодействие продуктов разложения и газов, поступающих из разряда, с рабочей жидкостью, а также поступление паров (особенно ртути) в рабочий газ. Методы борьбы с этим — использование инертных жидкостей с малой упругостью пара.

При исследовании химических реакций в плазме наибольшими недостатками обладают, на наш взгляд, тепловые и ионизационные манометры, так как их показания существенно зависят от состава рабочего газа. Изменение состава газа вследствие химических реакций может привести к большим погрешностям измерения давления.

В этом отношении наиболее оптимальными являются манометры, действие которых основано на измерении с помощью электрических методов малых перемещений сильфонов и мембран под дей-

ствием давления [208]. Рабочий диапазон современных датчиков этого типа ($p \geq 10^{-3}$ Тор) при широкой области линейности зависимости выходного сигнала от давления и отсутствие зависимости выходного сигнала от состава газа делают эти приборы незаменимыми при измерении давления в плазме с химическими реакциями. Эти датчики позволяют измерять и давления, изменяющиеся со временем (их постоянная времени до 10^{-4} с). На этом вопросе останавливаться не будем, поскольку быстрые изменения давления и вследствие этого появление нестационарных конвективных потоков газа и плазмы существенно осложняют картину протекания физико-химических процессов в плазме и делают такие экспериментальные устройства, по нашему мнению, бесперспективными для исследования механизмов процессов⁶.

Измерение силы постоянного или переменного токов разрядов и полного падения напряжения на разрядном промежутке осуществляется стандартными приборами [210]. Более сложной является задача согласования генераторов ВЧ- [211, 212] и СВЧ-диапазона с плазмой и измерение мощности электрического поля, рассеиваемой в плазме, поскольку значительная часть мощности генератора в этих случаях может отражаться от плазмы или излучаться [212—216].

Измерение химического состава нейтрального газа до зажигания разряда, как и стабильных продуктов реакции на выходе из разряда, также осуществляется стандартными приборами — с помощью масс-спектрометрии [217] или хроматографии [218, 219]. Оба метода в принципе обеспечивают требуемую точность измерения и контроль малых примесей (на уровне $10^{-2}\%$).

Распределение электрических полей в плазме

Оно определяется распределением пространственных зарядов и существенно для понимания процессов в плазме и механизма разряда.

В большинстве случаев измерение осуществляется электрическими зондами, помещенными в плазму. Изолированное тело, помещенное в плазму, приобретает так называемый плавающий потенциал, отличающийся от потенциала плазмы на величину порядка двух-трех средних энергий электронов. Если параметры плазмы в окрестностях двух зондов, помещенных в разные точки плазмы, одинаковы (концентрации и средние энергии электронов), то плавающие потенциалы равны и разность потенциалов зондов

⁶ Исключение составляют импульсные квазистационарные процессы с длительностью, превышающей характерные времена установления гидродинамических характеристик потока, как, например, в ударных волнах. Исследованию механизмов реакции в ударных волнах посвящен ряд монографий и обзоров [18, 209].

равна разности потенциалов плазмы. Если плазма не однородна, то для определения истинного потенциала плазмы необходимо снятие зондовых характеристик [53, 212, 220, 224].

Наиболее надежные данные по распределению электрических полей получаются для плазмы положительного столба тлеющего разряда постоянного тока и переменного тока низкой частоты [222, 223].

Измерение напряженности электрического поля \mathcal{E} (продольного градиента потенциала) в положительном столбе тлеющего разряда позволяет рассчитать удельную мощность, рассеиваемую в плазме на единицу длины столба, а при знании распределения плотности тока по радиусу — и удельную мощность, рассеиваемую в единице объема.

Наличие однородного (по оси) положительного столба разряда с постоянной напряженностью продольного поля позволяет применить для измерения \mathcal{E} метод изменения длины разряда при прочих постоянных внешних параметрах плазмы. Этот метод чаще применяется для электрических дуг [55, 141].

Измерения электрических полей в плазме ВЧ- и СВЧ-разрядов настолько осложняются неоднородностью плазмы (вследствие скин-эффекта) и влиянием переменной составляющей полей на электрический зонд [216, 221, 224], что в настоящее время надежные данные для этих типов разрядов в молекулярных газах отсутствуют.

Функция распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ)

В иницировании большинства физико-химических пороговых процессов и химических реакций в низкотемпературной неравновесной плазме существенную, а иногда и определяющую роль играют электроны. Они получают основную долю энергии электрического поля вследствие большей подвижности по сравнению с ионами и рассеивают ее при соударениях с тяжелыми частицами.

Скорости пороговых процессов определяются ФРЭЭ и концентрацией электронов. Основная часть количественных экспериментальных данных о ФРЭЭ получена в настоящее время с помощью зондов Ленгмюра. Описание разновидностей этого метода и условия применимости можно найти в обзорах и монографиях [53, 114, 212, 220, 225, 226]. Теория, описывающая работу зондов при низком давлении, согласно которой возможно определение ФРЭЭ (или изотропной части ФР электронов по скоростям), неприменима, если не выполняется хотя бы одно из условий

$$\lambda_D \ll \lambda_e, \lambda_{i+}, \lambda_{i-}; \quad R_3 \ll R_e, \quad (2.1)$$

где λ_D — характерная длина экранирования электрического поля плазмой (радиус сферы Дебая), $\lambda_e, \lambda_{i+}, \lambda_{i-}$ — длины свободного пробега электронов, положительных и отрицательных ионов, R_3 —

радиус зонда. Первое условие соответствует бесстолкновительному режиму движения заряженных частиц в слое пространственного заряда вокруг зонда. Оно выполняется при

$$N_e \gg 30 \bar{E}_e [N_0 \sigma_{\text{см}}^* (\bar{E}_e)]^2, \quad (2.2)$$

где N_0 — полное число тяжелых частиц, $\sigma_{\text{см}}^* (\bar{E}_e)$ — сечение упругого рассеяния электронов на них.

Например, для азота, если $\bar{E}_e \simeq 1$ эВ и $p = 1$ Тор, соотношение (2.2) справедливо при $N_e \gg 10^7 \text{ см}^{-3}$ [114]. Второе неравенство (2.1) является условием малости возмущений, вносимых зондом в плазму. Так как длина свободного пробега электронов в слабоионизированной молекулярной плазме при $p = 1$ Тор составляет $\sim 10^{-2}$ см, а изготовление зондов диаметром, меньшим 10^{-3} см, технически трудно осуществимо, то верхний предел применимости зондов Ленгмюра для измерения ФРЭЭ составляет примерно 1 Тор [53, 114].

Однако и в той области давлений, где справедлива зондовая теория ($p \lesssim 1$ Тор), внесение зонда в плазму вызывает ее возмущение, существенно искажающее результаты определения ФРЭЭ. Сюда относятся: сток медленных электронов на зонд и обеднение плазмы [114, 226, 227], тепловые возмущения плазмы зондом и держателем (их можно свести к минимуму, вводя зонд на большую глубину по оси разрядной трубки, где температура постоянна, или используя зонды, нагретые до температуры газа в плазме). Необходимо учитывать конечность сопротивления плазмы между зондом и опорным электродом (в теории полагается, что оно равно нулю) [114], изменение потенциала плазмы вдоль зонда, загрязнение поверхности зондов, в частности, из-за отложения на ней пленок из органических и неорганических материалов. Последний эффект уменьшается путем очистки зондов электронной или ионной бомбардировкой, а также нагревом от независимого источника. Тем не менее в ряде случаев, например в плазме с углеводородными газами, влияние пленки настолько велико, что делает измерения ФРЭЭ практически неосуществимыми. В работе [228] предложено использовать это явление для определения скорости роста полимерной пленки, а в [229] и для исследования ряда ее свойств.

В случае ВЧ- и СВЧ-плазмы возникают дополнительные источники погрешностей измерения ФРЭЭ [221]. Вследствие этого количество надежных измерений ФРЭЭ в таких разрядах в молекулярных газах крайне ограничено [48, 216, 221].

В методе томпсоновского рассеяния лазерного излучения на электронах [53, 230, 231] все эти недостатки отсутствуют. Однако сложность практического осуществления метода и ограничения, связанные с паразитной интенсивностью рассеянного света и собственного излучения плазмы, таковы, что в настоящее время имеется весьма ограниченное число работ, выполненных этим мето-

дом. Хорошие результаты получены в разряде типа Пеннинга в водороде при концентрациях электронов примерно $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Надежно удается зарегистрировать спад концентрации электронов на порядок величины от концентрации, соответствующей максимуму ФРЭЭ. Погрешность измерения в области потенциала ионизации превышает 100% [231]. Метод дает возможность измерить анизотропию ФР и практически является невозмущающим. Все это делает перспективу его применения весьма заманчивой.

ФРЭЭ может быть определена из спада интенсивности тормозного и рекомбинационного континуума электронов в области ближнего ультрафиолета. Этот метод часто используется для измерения температуры электронов в электрических дугах при максвелловской ФРЭЭ [52, 53, 55]. Он применим и при неравновесных ФР [232], но измерить их не удается, поскольку при таких концентрациях электронов, когда можно надежно зарегистрировать интенсивность электронного континуума, отклонения от равновесных ФРЭЭ оказываются, как правило, невелики из-за влияния межэлектронных соударений. Диапазон энергий электронов, регистрируемых этим методом, весьма ограничен — от нуля до 3—4 эВ, т. е. областью, недостаточной для изучения большинства пороговых процессов.

Можно сделать некоторые заключения о виде ФРЭЭ, измерив собственное излучение плазмы в СВЧ-диапазоне [233—235]. Следует отметить, что результаты измерений ФРЭЭ этим методом в послесвечении плазмы тлеющего разряда в азоте существенно отличаются как от результатов зондовых измерений, так и от результатов расчета. Теория [233] не дает надежного обоснования метода измерения ФРЭЭ по СВЧ-излучению плазмы.

Таким образом, в настоящее время зонды Ленгмюра являются практически единственным доступным методом измерения ФРЭЭ в неравновесной низкотемпературной плазме. Применимость их ограничена сверху давлениями $p \leq 1 - 3 \text{ Тор}$, а снизу — концентрациями электронов $N_e \geq 10^6 - 10^7 \text{ см}^3$.

Функции распределения тяжелых частиц по скоростям

В настоящее время единственным известным и применяемым на практике методом измерения ФР по скоростям тяжелых частиц является метод доплеровского уширения и сдвига спектральных линий [52, 53, 236].

Для его осуществления необходимо, чтобы уширение за счет эффекта Доплера преобладало над уширением за счет столкновений частиц и эффекта Штарка. Поэтому область применимости ограничена в основном низкими давлениями (давление тем выше, чем выше температура газа) и малыми концентрациями электронов ($N_e < 10^{13} \text{ см}^3$). Для исключения эффекта Штарка при более высоких концентрациях электронов используют излучение при пе-

реходах с экранированных внутренних оболочек атомов [54, 237]. Но при этом приходится решать обратную задачу нахождения ФР из свертки доплеровского и фойгтовского контуров спектральных линий [52, 53]. Точность определения температуры газа таким способом невелика ($\sim 10\%$), а определение ФР по скоростям, по-видимому, просто невозможно. Использование собственного излучения плазмы позволяет измерить распределение по скоростям излучающих возбужденных частиц, которое может отличаться от равновесного [238].

Зондирование плазмы пучками света позволяет получить контуры спектральных линий в поглощении. Таким образом, можно измерить ФР невозбужденных или долгоживущих метастабильных возбужденных частиц по скоростям.

Метод доплеровского уширения и сдвига спектральных линий широко применяется для измерения температуры и скорости потоков газа. Особенно перспективны методы рассеяния лазерного излучения [239]. Применение их в плазме для измерения ФР тяжелых частиц по скоростям ограничивается эффективным рассеянием на свободных электронах.

В связи с трудностями решения уравнений Больцмана для нахождения ФР частиц по скоростям (см. гл. I, § 2) разработка экспериментальных методов измерения ФР тяжелых незаряженных частиц по скоростям при протекании быстрых химических реакций представляет особый интерес. Тем не менее работы такого рода нам неизвестны.

Что касается ФР ионов по скоростям, то здесь используются в основном методы электростатических анализаторов.

Температура газа

Для измерения температуры газа в неравновесной плазме, кроме метода доплеровского уширения линий, используются термомпары⁷ [240, 241] и нагреваемые проволочки-термозонды [221]. Простота таких измерений сопровождается сложностью интерпретации результатов. Ввиду недостаточного освещения этого вопроса в обзорах и важности подобных измерений для неравновесной плазмы остановимся на этом подробнее.

Для того чтобы возмущения, вносимые в плазму термомпарами и термозондами за счет искажения распределения электрических токов и теплоотвода, были минимальны, должно выполняться соотношение

$$d_t \ll R, \quad (2.3)$$

где d_t — диаметр термомпары (термозонда), R — радиус разрядной трубки [242]. Теплоотвод через контакты можно свести к ми-

⁷ При этом предполагается существование максвелловского распределения всех нейтральных частиц по скоростям с общей температурой. Обсуждение границ применимости этого предположения дано в гл. IV, § 1.

нимому, вводя термодпары на большую глубину в плазму по линии постоянной температуры (например, параллельно оси цилиндрической разрядной трубки) или используя термозонд, температура которого близка к температуре газа. Тогда баланс тепла, например на термодпаре, можно записать в виде

$$Nu \frac{\kappa}{d_T} (T_\Gamma - T_T) = \varepsilon_T \sigma T_T^4 - q_{\text{гет}}, \quad (2.4)$$

где $Nu = 1,96 = \text{const}$ [243] — число Нуссельта (при числах Рейнольдса $Re < 10^2$), κ — коэффициент теплопроводности газа, ε_T — коэффициент черноты излучения, σ — радиационная постоянная Больцмана, T_T — температура поверхности термодпары, $q_{\text{гет}}$ — удельный тепловой поток на единицу поверхности за счет гетерогенных процессов дезактивации возбужденных частиц, ион-электронной рекомбинации, рекомбинации радикалов (атомов) и других химических реакций. Аналогичное соотношение можно записать и для нагреваемых проволочек [221].

Из соотношения (2.4) следует, что температура термодпары равна газовой, если можно пренебречь нагревом за счет гетерогенных процессов⁸ и потерями на излучение.

Для оценки роли гетерогенных процессов необходимо знать их механизм. Скорости гетерогенных химических процессов и дезактивации максимальны на поверхности металлов, как правило, используемых для изготовления термодпар и термозондов, но их можно уменьшить на несколько порядков величины соответствующим подбором покрытия термодпары (например, используя тефлон, кварц, стекло) (см. гл. IV, § 2).

Для введения поправок на собственное излучение термодпары и гетерогенные процессы было предложено одновременное измерение двумя термодпарами разных диаметров⁹ (имеется в виду диаметр покрытия) [245].

Если температуры термодпар равны T_{T_1} и T_{T_2} при d_1 и d_2 ($d_1 < d_2$) соответственно, то для температуры газа из (2.4) имеем

$$T_\Gamma = T_{T_1} + \frac{T_{T_1} - T_{T_2}}{\{d_2 (T_{T_2})^4 \chi_2 / [d_1 (T_{T_1})^4 \chi_1]\} - 1}, \quad (2.5)$$

где

$$\chi_i = 1 - q_{\text{гет}, i} / (\varepsilon_T \sigma T_{T_i}^4).$$

Если $1 - \chi_i \ll 1$ (можно пренебречь потоками тепла за счет гетерогенных процессов по сравнению с потерями на излучение) или $\chi_1 / \chi_2 \neq \varphi(T)$ (при $\chi_i \sim T_{T_i}^4$), то из (2.5) можно определить

⁸ Термодпары и термозонды часто используются для измерения скорости гетерогенных процессов и концентраций радикалов и возбужденных частиц (каталитические зонды) [81, 244].

⁹ Более общим случаем является экстраполяция к нулевому диаметру термодпары.

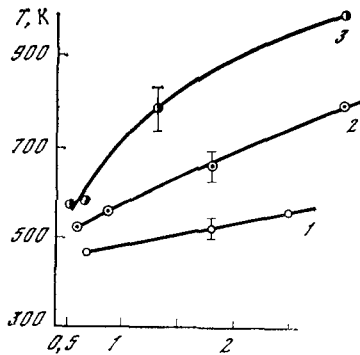
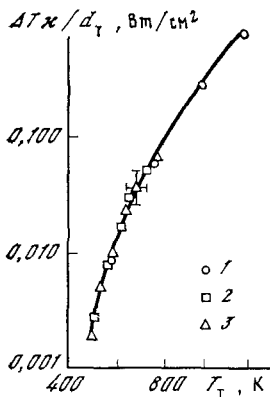


Рис. 2.1. Зависимость величины поправки на излучение термопары, покрытой молибденовым стеклом, в неравновесной плазме тлеющего разряда от температуры

1 — в неоне, $d_T = 0,5$ мм; 2, 3 — в азоте, $d_T = 0,6$ и $d_T = 1,30$ мм соответственно

Здесь и далее горизонтальные и вертикальные отрезки показывают пределы погрешности измерений

Рис. 2.2. Результаты измерений температуры различными методами на оси тлеющего разряда в азоте ($p = 1$ Тор, $j = 10$ МА/см²)

1 — остеклованная термопара $d_T = 0,6$ мм (с поправкой на излучение), 2 — нагретая проволочка (металлическая поверхность), 3 — температура заселения вращательных уровней N_2 ($C^3\Pi_u, v = 0$)

температуру газа в окрестности термопары (за пределами теплового пограничного слоя на термопаре) [245].

В частности, оценки показали, что в плазме тлеющего разряда в азоте основной вклад в нагрев термопары из всех гетерогенных процессов дает дезактивация колебательно-возбужденных молекул.

Согласно данным [246], в области температур $T_T < 800$ К выполняется соотношение $q_{\text{гет}} \sim T_T^4$. Измеренные двумя термопарами со стеклянным покрытием $d_1 = 0,6$ мм, $d_2 = 1,2$ мм температуры позволили определить истинную температуру газа и поправку на излучение и гетерогенные процессы. Дополнительное покрытие стекла борной кислотой, вызывающее дальнейшее снижение коэффициента гетерогенной дезактивации, не повлияло на показания термопар. Это свидетельствует об отсутствии влияния гетерогенных процессов. Тогда поправка обусловлена только потерями на излучение. В безразмерном виде поправка приведена на рис. 2.1, где помещены также точки, полученные в неоне ($d_T = 0,6$ мм), с измерением истинной температуры газа по доплеровскому контуру спектральных линий [247]. В пределах погрешности эти данные совпадают.

Введение поправки на излучение позволяет использовать единичную термопару, покрытую стеклом или кварцем. Для измере-

ний в других газах необходимо убедиться в отсутствии влияния гетерогенных процессов.

Следует иметь в виду, что термопарой измеряется температура газа в разряде за пределами теплового пограничного слоя, образующегося на термопаре, но в разряде, возмущенном присутствием термопары. Это возмущение приводит к изменению вкладываемой в разряд мощности ($\mathcal{E}I$) на тех участках столба, где присутствует термопара и держатель. Например, при использованных диаметрах введение термопары в тлеющий разряд в азоте сопровождалось увеличением напряженности продольного электрического поля до 10%. Это учитывалось при интерпретации результатов измерений.

Все сказанное выше относится и к методу нагреваемых проводочек. В той же азотной плазме измерение термозондами с металлической поверхностью (без покрытия) привело к существенному завышению температур, обусловленному дезактивацией колебательно-возбужденных молекул (рис. 2.2). Комбинирование измерений термозондом с измерениями остеклованными термопарами позволяет определить тепловой эффект и коэффициент аккомодаций колебательно-возбужденных молекул (или гетерогенных реакций) на поверхности непосредственно в неравновесной плазме [221].

Термопары, термозонды и метод доплеровского уширения линий являются прямыми методами измерения температуры газа. Все остальные, используемые для измерений в низкотемпературной плазме, являются косвенными (по вращательной структуре полос, интерферометрический и т. д.) и будут рассмотрены в следующих разделах.

Распределение по вращательным уровням

Распределение молекул и ионов по вращательным уровням, как правило, определяется из оптических спектров по вращательной структуре полос, соответствующих электронно-колебательным или чисто колебательным переходам [52—54].

В излучении плазмы регистрируются распределения по вращательным уровням, как правило, короткоживущих возбужденных электронно-колебательных или колебательных состояний молекул. В спектрах поглощения регистрируется распределение для невозбужденных или долгоживущих метастабильных молекул. Интересной модификацией этих методов является метод усиления сигнала в лазерных смесях [248].

Часто температуру заселения вращательных уровней отождествляют с температурой газа [54, 249—251]. Это равносильно предположению о максвелл-больцмановских распределениях по вращательным уровням и скоростям с единой температурой газа. Границы, в которых справедливо это предположение, обсудим в гл. III. Отметим лишь, что часто это предположение в неравно-

весной плазме не выполняется, особенно для электронно-возбужденных состояний. Для решения вопроса в этом случае необходимо знать дополнительно механизмы возбуждения электронно-колебательных уровней [139, 252, 253], так как некоторые процессы возбуждения существенно возмущают распределение по вращательным уровням молекул и ионов. Примером такого несовпадения температур является различие результатов измерения T_r и $T_{вр}$ ($C^3\pi_u$, $v = 0$) молекул азота в тлеющем разряде, приведенных на рисунке (см. рис. 2.2).

Распределение по колебательным уровням

Для измерения этой ФР также наиболее часто используются спектральные методы: по излучению электронно-колебательных полос [52—54], чисто колебательных полос [54, 254—257]. Обобщением метода испускания и поглощения излучения плазмой является метод обращения для колебательных переходов [258].

Из чисто колебательных спектров испускания (только для гетероядерных молекул) определяется ФР по колебательным уровням основного, а из электронно-колебательных — электронно-возбужденных электронных состояний. Распределение по колебательным уровням в электронно-возбужденных состояниях целиком зависит от механизмов заселения этих состояний (гл. IV, § 2). Простая связь с ФР молекул по колебательным уровням в основном электронном состоянии может быть установлена только при заселении путем возбуждения молекул электронным ударом из основного состояния и дезактивации излучением (корональная модель) [259—262] или при полной завершенности колебательной релаксации за время жизни возбужденных частиц [262].

Для измерения распределения по колебательным уровням основного состояния молекул используются также методы активной диагностики, фотовозбуждение и фотоионизация [263—265], а также ионизационное возбуждение электронным пучком [266—268]. Последняя группа методов чаще всего используется в послесвечении разрядов.

Для измерения концентрации колебательно-возбужденных гомоядерных молекул используется квазирезонансная передача возбуждения на колебательные уровни излучающих гетероядерных молекул, так называемый метод вибрлюминесценции [246, 269]. Недостатком этого метода является то, что измеряется величина, близкая к полной концентрации колебательно-возбужденных молекул. Измерения возможны только в далеком послесвечении разряда, поскольку попадание излучающих молекул в разряд приводит к появлению излучения, связанного с возбуждением их в разряде за счет электронного удара.

К сожалению, большинство перечисленных методов дает ФР молекул в основном электронном состоянии только на нижних, наиболее заселенных колебательных уровнях. Заселенности более

высоких колебательных уровней (до $v \approx 35$) удалось измерить в тлеющем разряде в лазерной смеси на основе окиси углерода по спектрам излучения [257], лазерной генерации [270].

Весьма перспективным является метод комбинационного рассеяния лазерного излучения. С его помощью были измерены заселенности колебательных уровней $v \leq 16$ молекул азота $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ в послесвечении мощного импульсного разряда при $p = 100$ Тор, [271—273].

Концентрации электронно-возбужденных частиц

Концентрации электронно-возбужденных частиц измеряются по интенсивности спектров их излучения в видимой, ультрафиолетовой (УФ) и ближней инфракрасной (ИК) областях спектра [52—55]. Наибольшие затруднения вызывает измерение концентраций метастабильных частиц вследствие малости вероятностей радиационных переходов с них, а также концентрации атомов на нижних возбужденных уровнях, поскольку линии излучения (резонансные) лежат, как правило, в области вакуумного ультрафиолета и реабсорбируются. Для их регистрации используются спектральные методы поглощения излучения [51—53, 148], которые хороши при концентрациях поглощающих возбужденных молекул выше 10^{11} — 10^{12} см⁻³ [148]. Для атомов предельные концентрации несколько ниже, так как вся энергия перехода сосредоточена в одной узкой линии [274]. В послесвечении разрядов возможно детектирование с помощью детекторов вторичной электронной эмиссии [275] либо косвенные методы — передача возбуждения на излучающие состояния малой примеси, например ртути [276—278]. Использование косвенных методов в разрядах затруднено, поскольку возможно влияние на сигнал других возбужденных частиц, ионов и электронов. Тем не менее метод малой излучающей добавки может быть весьма эффективным, и для его осуществления в плазме требуется специальное исследование механизма возбуждения регистрируемого излучения [139].

Концентрации заряженных частиц

Для измерения концентраций заряженных частиц в неравновесной низкотемпературной плазме используются зоны Ленгмюра [53, 114, 220, 225, 226], СВЧ-зондирование плазмы [53, 212, 213, 233], спектроскопические методы штарковского уширения спектральных линий и абсолютной интенсивности тормозного и комбинационного электронного континуума [52—55]. Они перекрывают практически весь необходимый диапазон концентраций электронов, т. е. $N_e > 10^{13}$ см⁻³ — спектроскопические методы, $N_e > 10^6$ — 10^7 см⁻³ — зондовые; $N_e > 10^7$ — метод СВЧ-резонатора, $N_e > 10^{13}$ см⁻³ — метод отсечки СВЧ-волны либо метод отражения.

Но применимость ряда из них зависит от давления. В частности, зондовые методы хорошо работают при низких давлениях ($p \leq 1-3$ Тор). С повышением давления применимость различных модификаций теории работы зондов зависит от конкретной ситуации, а погрешности измерений в общем растут. Метод СВЧ-резонатора применим при давлениях $p \leq 5-10$ Тор. С повышением давления рост частоты соударений электронов с молекулами приводит к такому ухудшению добротности резонатора, что точность метода оказывается недостаточной. Применимость спектроскопических методов целиком определяется химическим составом плазмы, а не давлением газа.

Вдали от электродов и поверхности стенок разрядного устройства плазма квазинейтральна:

$$N_e + N_{i-} = N_{i+}, \quad (2.6)$$

где N_{i-} , N_{i+} — суммарные концентрации отрицательных и положительных ионов. Это соотношение часто используется для определения концентраций заряженных частиц, например положительных ионов по измеренным концентрациям электронов, если плазма не содержит отрицательных ионов, либо отрицательных ионов по измеренным концентрациям электронов и положительных ионов. Нередко полезной для определения концентрации электронов оказывается связь их с плотностью электрического тока [139]

$$\mathbf{j}(r) = eN_e \mathbf{v}_{e,др}, \quad (2.7)$$

где e — заряд электрона, $\mathbf{v}_{e,др}$ — скорость дрейфа электронов в электрическом поле [279].

Концентрации ионов можно измерять также с помощью электростатических анализаторов [226].

Ионный состав плазмы определяется исключительно с помощью масс-спектрометров [217]. Для этого используются диафрагмы с отверстиями, устанавливаемые на стенках разрядной камеры или электродах, либо на специальных зондах, помещаемых в плазму. Состав ионов существенно зависит от потенциала вытягивающей диафрагмы и режима течения газа в отверстии, что обусловлено ион-молекулярными реакциями. Наибольшие трудности вызывает анализ состава отрицательных ионов. Работы по изучению отрицательных ионов в послесвечении плазмы тлеющего разряда в лазерной смеси на основе углекислого газа уникальны [280, 281].

Концентрации незаряженных частиц

Одним из немногих прямых методов измерения концентраций незаряженных частиц в низкотемпературной плазме является интерферометрический метод, основанный на измерении зависимости показателя преломления света от полного числа частиц [282, 283]. Он широко используется для анализа течений и потоков газа и плазмы, особенно в ударных трубах и газодинамических уста-

новках, в том числе и имеющих в качестве подогревателей различные генераторы плазмы.

Для исследования плазмы тлеющего разряда этот метод также используется [284]. Техника интерферометрических измерений довольно сложна. К числу существенных его недостатков относится определение полной концентрации частиц независимо от их химического сорта. Поэтому при исследовании плазмы к нему прибегают лишь в случае крайней необходимости.

Чаще полную концентрацию тяжелых частиц определяют из уравнения состояния идеального газа и закона Дальтона

$$p = \sum_A p_A = N_0 k_B T_r + N_H k_B T_H + N_e^2 / 3 \bar{E}_e, \quad (2.8)$$

где N_0 — полная концентрация тяжелых частиц.

При малых степенях ионизации

$$y_e \frac{\bar{E}_e}{k_B T_r} \ll 1, \quad (2.9)$$

характерных для большинства случаев неравновесной плазмы, получаем

$$p \simeq N_0 k_B T_r, \quad (2.10)$$

где в случае химически реагирующих газов (гл. III, § 1) T_r — температура смеси.

Полная концентрация тяжелых частиц рассчитывается по уравнению (2.10) с использованием измеренных значений давления и температуры газа. При наличии известных профилей температуры и давления концентрация рассчитывается для каждой точки плазмы.

Для изучения механизмов физико-химических процессов и химических реакций в неравновесной плазме необходимо определять химический состав нейтральной компоненты, включая и концентрации химически нестабильных частиц-радикалов. Концентрации их, как правило, невелики из-за большой химической активности, а роль в кинетике реакций может быть определяющей [81, 285].

Измерение концентраций стабильных продуктов химических реакций сравнительно просто осуществляется после выхода газа из разрядов небольшой мощности при пониженных давлениях с помощью хроматографии [218, 286], масс-спектрометрии [217], поглощения ИК-излучения [287], по падению давления после смораживания продуктов в жидком азоте [204].

Наиболее общими и информативными методами являются масс-спектрометрия и особенно хромато-масс-спектрометрия [219], которая сочетает универсальность масс-спектрометров с избирательностью хроматографии.

Однако анализ состава стабильных продуктов, осуществляемый, как правило, через значительные промежутки времени после

выхода газа из разряда, не дает в общем случае достоверной информации о составе газа в разряде, поскольку все химически нестабильные частицы, возбужденные молекулы и в особенности ионы и радикалы после выхода из зоны разряда продолжают участвовать в химических реакциях, изменяя концентрации стабильных продуктов.

Более сложной задачей является регистрация радикалов. Для регистрации их в послесвечении (после выхода газа из разряда или прекращения тока) используется большое число разнообразных методов: масс-спектрометрия [214]; метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [288, 289]; каталитические зонды [244, 289]; пленочные полупроводниковые зонды, сопротивление которых меняется при адсорбции атомов и радикалов [290]; поглощение УФ-излучения атомами или радикалами [52, 53, 85, 291]; химическое титрование путем добавки газов, реакции которых с радикалами дают хемилюминесценцию в видимой области спектра [244, 292]; рекомбинационная хемилюминесценция [244, 292, 293, 295]; изменение давления газа в статической системе после избирательного поглощения атомов или радикалов металлическими пленками [203, 296]; путем замораживания в матрицах инертного газа с последующим анализом с помощью ЭПР-спектрометра [285].

В последнее время появилась новая разновидность метода, так называемые спиновые ловушки — специально синтезированные стабильные молекулы, которые захватывают радикалы и переходят в стабильные молекулы, дающие сигнал на ЭПР-спектрометрах [297—299]. Однако большинство этих методов неприменимо для измерения концентрации непосредственно в зоне горения разряда и вблизи нее, когда еще велики концентрации заряженных и возбужденных частиц, генерируемых разрядом.

В ряде работ для измерения непосредственно в разрядах используются манометры (щели) В ряде — полости, в которые через узкую щель или отверстие в стенке трубки поступают радикалы (атомы). Измеряется изменение давления вследствие поглощения атомов металлическими пленками, нанесенными на поверхность. Но этим способом невозможно не только определить химическую природу радикалов, но и отделить их эффект от эффекта гибели возбужденных частиц и ионов.

Для измерения состава газа путем вытягивания его из разряда заманчивым является использование масс-спектрометров, которые позволяют идентифицировать химический состав и применимы для широкого круга объектов. Но при этом необходимо организовать свободномолекулярное течение газа через заборное отверстие и по возможности снизить каталитическое действие диафрагмы с заборным отверстием. Возникают трудности в абсолютной градуировке чувствительности масс-спектрометра к радикалам [217], связанные отчасти и с образованием осколочных ионов.

Попадание возбужденных частиц в масс-спектрометр может изменить соотношение сигналов от ионов стабильных продуктов и осколочных ионов. Мерой борьбы с осколочными ионами может служить снижение энергии ионизирующего пучка до потенциала появления осколочных ионов. При этом снижается чувствительность прибора.

Существенным недостатком большинства перечисленных методов регистрации, в том числе масс-спектрометрического, являются технические трудности при попытках измерить пространственное распределение компонентов, получить кинетические кривые накопления или расходования веществ во времени или в стационарных проточных системах.

Этот недостаток не характерен для использования хемилюминесцентных методов. Так, рекомбинационная хемилюминесценция атомов азота широко используется для анализа кинетики рекомбинации атомов [244, 293]. С ее помощью разработан метод регистрации атомов азота непосредственно на выходе из разряда [273, 294, 295]. Еще большие преимущества дает использование для регистрации реагентов и продуктов химических реакций собственного излучения плазмы.

Но интенсивность излучения пропорциональна концентрациям возбужденных частиц. Связь их с концентрациями невозбужденных частиц, которые необходимо измерить, довольно проста в равновесной плазме при наличии ЛТР (1.40), (1.43) — (1.47).

В неравновесной плазме такой простой связи не существует, и требуется специальное исследование механизмов возбуждения частиц.

Удачным примером такого рода является использование отношения интенсивности линий кислорода $O(5P - 5S)$ и полос окиси углерода $CO(B\ 1\Sigma^+, v = 0 \rightarrow A\ 1\Pi, v')$ для измерения отношения концентраций невозбужденных атомов кислорода и молекул CO в плазме тлеющего разряда постоянного тока в углекислом газе [139, 300]. Этот метод позволил измерить профили концентраций по всей разрядной трубке и обнаружить ряд интересных явлений.

В слабонеравновесной плазме электрических разрядов при атмосферном давлении и до давлений в несколько сотен и даже десятков Тор (электрические дуги, ВЧ- и СВЧ-разряды) использование оптического излучения плазмы является, вероятно, единственным доступным способом исследования химического состава с учетом радикалов. Осуществление таких измерений требует и в этом случае знания механизмов возбуждения излучающих частиц, так как плазма не находится в состоянии ЛТР.

Заключение

Таким образом, даже приведенный выше краткий перечень и анализ существующих методов диагностики неравновесной плазмы показывают, что большинство их применимо и наиболее

просто осуществимо в положительном столбе тлеющих разрядов постоянного тока при пониженных давлениях ($p \leq 5-10$ Тор) и их послесвечении. Поэтому не случайно большинство наиболее достоверных сведений, касающихся механизмов физико-химических процессов и химических реакций в неравновесной плазме, получено именно в тлеющих разрядах и их послесвечении.

Для них характерны неравновесные ФР частиц по скоростям и уровням внутреннего возбуждения, существенная разница средних энергий электронов и тяжелых частиц ($\bar{E}_e \gg \bar{E}_и \geq \bar{E}_г$). Такие отклонения от равновесия наблюдаются и в большинстве других типов разрядов при пониженных давлениях, слаботочных разрядах при атмосферном давлении (СВЧ-, ВЧ-, коронный, барьерный, факельный разряды), а также в несамостоятельных объемных разрядах, иницируемых электронными пучками, УФ-излучением и т. д. [301, 302]. Именно это сочетание условий делает такую неравновесную плазму привлекательной для решения различных научных и практических задач: разработки неравновесных плазмохимических процессов, активных сред газовых лазеров и т. д.

Поэтому в последующих главах основное внимание будет уделено механизмам физико-химических процессов и химических реакций в положительном столбе тлеющего разряда постоянного тока при пониженных давлениях. Полученные данные о механизмах процессов в этих разрядах будут использованы для выводов о возможных механизмах процессов в разрядах других типов. Трудности с переносом результатов на другие типы разрядов в основном связаны именно с отсутствием надежных сведений о важнейших параметрах плазмы, таких, как распределение электрических полей и мощности, ФР частиц по скоростям (в первую очередь электронов) и уровням внутреннего возбуждения.

Диагностика слабонеравновесной плазмы мощных электрических разрядов при повышенных давлениях (вплоть до атмосферного и выше) требует исследования механизмов возбуждения частиц, поскольку спектральные методы являются основными для таких систем.

Изучение их также предполагает использование данных о механизмах и скоростях физико-химических процессов и химических реакций, которые могут быть получены в неравновесной плазме тлеющего разряда при пониженных давлениях.

§ 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМОВ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Типичная схема экспериментальной установки для исследования механизмов физико-химических процессов и химических реакций в неравновесной плазме положительного столба тлеющего разряда [111, 118, 234] приведена на рис. 2.3. Все основные

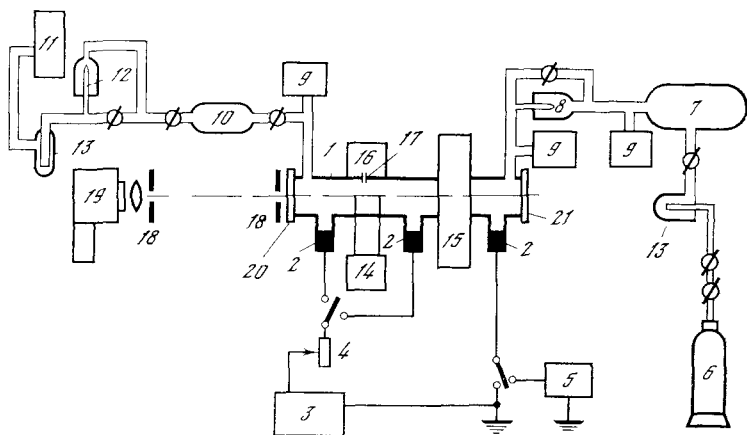


Рис. 2.3. Схема экспериментальной установки для исследования механизмов физико-химических процессов и химических реакций в тлеющем [разряде] [139]

1 — разрядная трубка, 2 — электроды, 3 — источник питания, 4 — балластное сопротивление, 5 — схема модуляции напряжения, 6 — баллон с рабочим газом, 7 — балластный объем, 8 — капилляр для измерения расхода газа, 9 — манометры, 10 — баллон для отбора пробы на хроматограф, 11 — форвакуумный насос, 12 — сменный капилляр для изменения расхода газа, 13 — ловушки, охлаждаемые жидким азотом, 14 — зонды Ленгмюра и схема зондовых измерений, 15 — СВЧ-резонатор для измерения концентрации электронов, 16 — масс-спектрометр, 17 — отверстие для отбора пробы, 18 — диафрагма оптической системы, 19 — монохроматор с фотоэлектрической регистрацией спектра, 20 — окно для спектральных измерений, 21 — плоское окно или шлиф для установки термометра или зондов по оси разряда

элементы схемы характерны для установок, использованных в других работах при изучении параметров плазмы и механизмов процессов, но она отличается от большинства таких установок наиболее полным набором методов измерения параметров плазмы и концентрации частиц. Наличие протока газа существенно при исследовании химических реакций, так как позволяет получить кинетические кривые накопления продуктов и расходования веществ в условиях стационарного потока. Кроме того, проток газа способствует уменьшению влияния отгаживания стенок на чистоту рабочего газа. Разряд зажигается в трубке 1 (диаметром 3 см и длиной 60 см) из молибденового стекла или кварца от источника питания ($U = 10$ кВ, $i \leq 100$ мА) через балластное сопротивление. Схема модуляции позволяет модулировать постоянное напряжение на трубке импульсами длительностью 1 мкс — 100 мс с частотой повторения 1—70 Гц (длительность фронтов импульса тока $\leq 1-3$ мкс).

Электроды 2 вынесены в боковые отростки трубки, чтобы приэлектродные области не влияли на результаты измерений и скорости изучаемых процессов. Для выяснения остаточного влияния

Таблица 2.1. Измеряемые параметры плазмы тлеющего разряда в азоте и углекислом газе [139]

Параметр	Диапазон измерения	Погрешность, %	Источник данных
Ток разряда i , мА	5—100	0,4	
Давление газа p , Тор	0,7—10	5—0,5	
Расход газа G , г/с	10^{-4} — 10^{-3}	5	[293, 303]
Температура газа на оси $T_{г(0)}$, К	300—850	0,5—12	[221, 245]
Температура стенки $T_{ст}(R)$, К	300—380	0,5	
Вращательная температура $T_{вр}(N_2; C^3\Pi_u)$, К;	300—1000,	10—15	[304, 305]
$T_{вр}(CO; B^1\Sigma^+)$, К	300—1000	10	[242, 303]
Колебательная температура $T_{кол}(N_2, C^3\Pi_u)$, К	3000—8000	15	[139, 147]
Концентрация электронов на оси $N_e(0)$, см $^{-3}$	10^9 — $4 \cdot 10^{10}$	15—20	[303, 306, 307]
Напряженность электрического поля \mathcal{E} , В/см	8—70	3	[303, 306, 308, 309]
Концентрация тяжелых частиц на оси $N_0(0)$, см $^{-3}$	10^{16} — 10^{17}	12—5	[303]
Энергетическое распределение электронов $F_e(E_e)$, эВ $^{-3/2}$	При $E_e = 0,5$ — 18 эВ	10—50	[306, 308, 310]
Состав стабильных продуктов после разряда CO_2, O_2, CO, H_2, N_2 , отн. мол. доли	10^{-4} —1,0	10—30	[286, 303]
Концентрация атомов $[N(S)]$, см $^{-3}$	10^{14} — 10^{15}	35	[294, 295]
Ионный состав ($[N^+]/[N_2^+]$, $[N_3^+]/[N_2^+]$, $[N_4^+]/[N_2^+]$)	10^{-3} — 10^2	20	[205, 311, 312]
Концентрации частиц в разряде, см $^{-3}$			
$[CO(X^1\Sigma^+)]$	$2 \cdot 10^{15}$ — $1,3 \cdot 10^{16}$	5—20	[139, 300]
$[CO_2(X^1\Sigma_g^+)]$	$3 \cdot 10^{15}$ — $4 \cdot 10^{16}$	5—20	[139, 300]
$[O_2(X^3\Sigma_u^-)]$	10^{15} — $5 \cdot 10^{15}$	20	[139, 300]
$[O(^3P)]$	$1,2 \cdot 10^{14}$ — $1,6 \cdot 10^{15}$	50	[139, 300]
Концентрации возбужденных частиц, см $^{-3}$			
$[N_2'(B^3\Pi_g, v = 1-18)]$	10^5 — 10^{11}	30($v = 1-12$) 50($v = 13-15$) 30($v = 16-18$)	[147, 309, 313]
$[N_2(C^3\Pi_u, v = 0-4)]$	10^5 — 10^7	30	[300, 309]
$[N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v = 0-4)]$	10^5 — 10^7	30	[139, 309]
$[CO(B^1\Sigma^+, v = 0)]$	10^5 — 10^8	30	[139, 300, 303, 314]
$[O(^3p^5P)]$	$3 \cdot 10^3$ — $3 \cdot 10^6$	50	[139, 300, 303, 314]

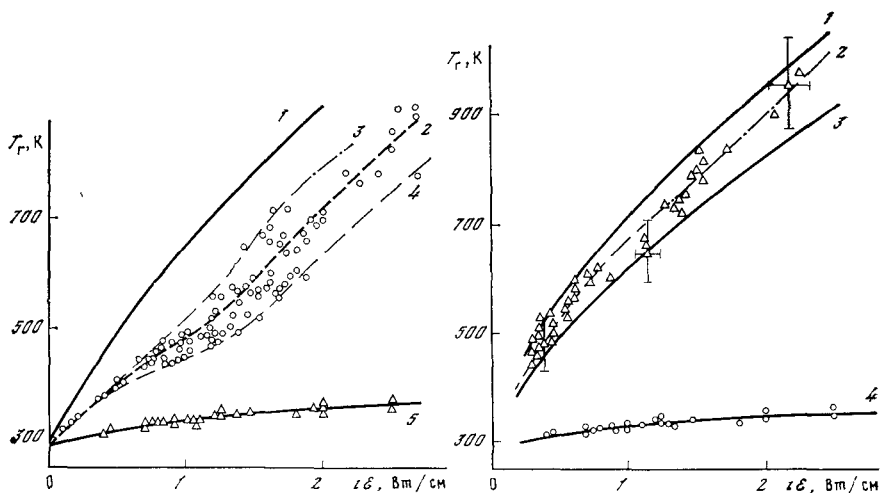


Рис. 2.4. Зависимость температуры газа на оси разряда (1—4) и вблизи стенок (5) от удельной мощности тлеющего разряда в азоте

1 — расчет, 2 — среднее значение из эксперимента, 3, 4 — границы погрешности эксперимента

Точки — эксперимент [139]

Рис. 2.5. Изменение температуры газа на оси (1—3) и вблизи стенок разряда (4) с удельной мощностью тлеющего разряда в углекислом газе

1 — расчет в отсутствие диссоциации, 2 — среднее значение из экспериментальных данных, 3 — расчет при полной диссоциации

Точки — эксперимент [139]

на химические процессы (вследствие диффузии частиц из приэлектродных областей) предусмотрено изменение длины столба (L_1, L_2).

Установка оснащена аппаратурой для спектральных (18—20), зондовых (14) измерений, СВЧ-диагностики (15). Спектры регистрируются не только с оси разряда. Измеряются также радиальные и продольные профили интенсивности. Предусмотрен вариант разрядной трубки, в котором по оси через шлиф, установленный вместо окна 21, вводятся зонд Ленгмюра, термопары или термозонды.

Измеряемые параметры плазмы с диапазоном и погрешностями измерений приведены для примера в табл. 2.1 для тлеющего разряда в азоте и углекислом газе.

В дальнейшем установка была оснащена дополнительно монополярным масс-спектрометром АПДМ-1, проба газа в который поступала через отверстие диаметром 20—30 мкм в стеклянной диафрагме толщиной 10 мкм, что обеспечивало свободномолекулярное течение пробы газа [315]. Для проведения экспериментов по

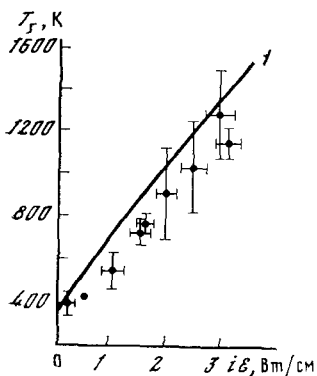


Рис. 2.6. Зависимость температуры газа на оси разряда от мощности тлеющего разряда в окиси углерода

1 — расчет

Точки — эксперимент [242]

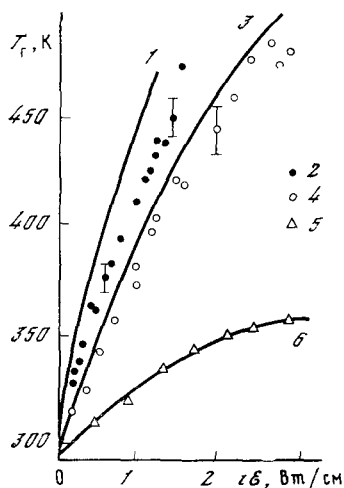


Рис. 2.7. Зависимость температуры газа на оси (1—4) и вблизи стенки (5, 6) тлеющего разряда в смеси азота с водородом (1 : 1) (1, 2) и в чистом водороде (3, 4) от удельной мощности разряда

1, 3 — расчет, 2, 4, 5 — эксперимент [315]

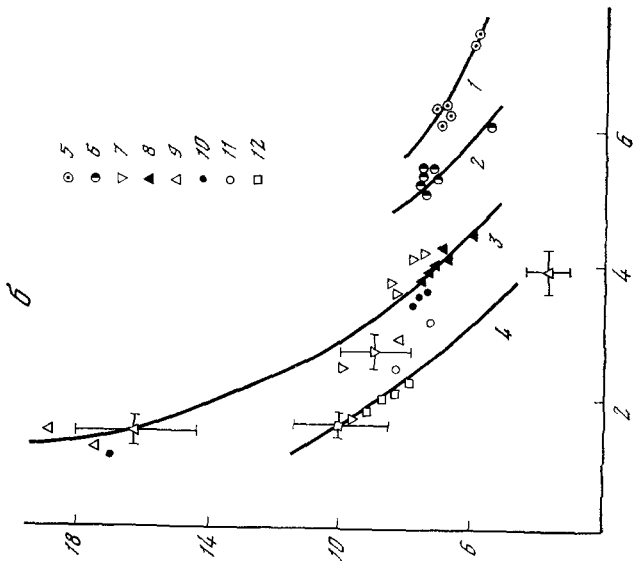
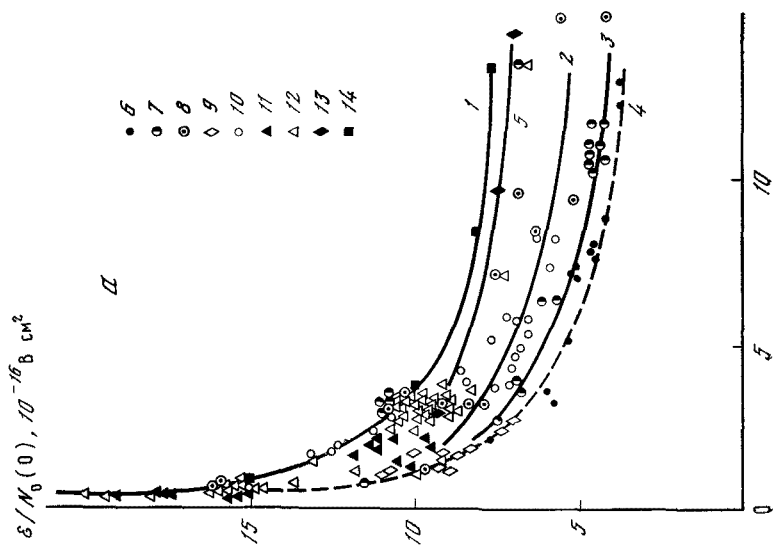
поглощению света дополнительный источник располагался за окном 21 на продолжении оси трубки.

При исследованиях стационарного длительного послесвечения использовались различные варианты трубок послесвечения, соединенных с основной разрядной трубкой и снабженных рогами Вуда для уменьшения влияния рассеянного света [273, 294, 295].

Различные варианты установок, использованных для исследования механизмов процессов, отличаются в основном размерами трубок (диаметр 1—4 см, длина 10—150 см), схемами питания и модуляции.

К сожалению, как правило, ограничен набор методов диагностики: масс-спектральные измерения [185, 312, 313, 316]; масс-спектральные и зондовые [205]; спектральные и зондовые [48, 153, 154—165, 182—186]; спектральные [150, 166—169, 170—181]; зондовые, спектральные и СВЧ-измерения [317]; химический состав и отдельные спектральные измерения [189—197].

Наиболее распространенным недостатком является отсутствие измерений температуры газа. На рис. 2.4—2.7 приведены зависимости температуры газа на оси разрядов в различных газах от мощности, рассеиваемой на единицу длины столба.



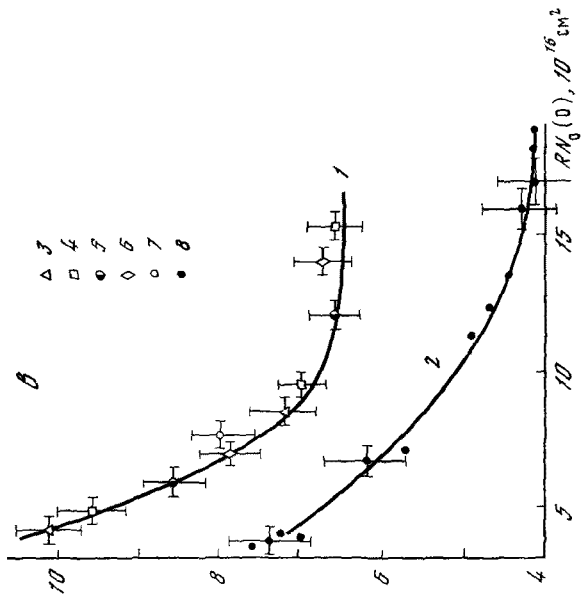


Рис. 2.8. Зависимость параметра $\theta/N_p(0)$ от величины $RN_0(0)$ на оси тлеющего разряда в азоте (а), углекислом газе (б) и смеси азота с водородом (1 : 4) (1) и в водороде (2) [315] (6)

а 1 — расчет в предположении прямой ионизации молекул электронным ударом, 2—5 — средние значения по экспериментальным данным 6—8 и 13 соответственно. Экспериментальные данные при плотностях тока 10 мА/см² [139] (6), 3,9 [139] (7), 1,3 [139] (8), 3—20 [205] (9), 4,8—25 [317] (10), 5,0—28 [319] (11), 1—5 [319] (12), 0,26 [139] (13), 0,2 [319] (14)

б 1—4 — средние значения по экспериментальным данным при радиусе $R = 1,6$ см и плотности тока разряда $j = 1,9—0,6$ мА/см² [139] (5), 1,6 и 3,9 [139] (6), 1,6 и 9,5 [139] (7), 1,0 и 9,5 [317] (8), 0,55 и 9,5 [317] (9), 0,55 и 19 ± 3 [317] (10), 1 и 19 ± 3 [317] (11), 0,55 и 65 ± 1 [317] (12)

в — экспериментальные данные при плотностях тока 9,8 мА/см² (3), 5,7 (4), 2,8 (5), 1,4 (6), 0,7 (7), 4—7 (8)

Отличие измеренных на оси разряда температур от значений, полученных расчетом [318] для ряда газов, обусловлено тем, что не вся мощность электрического поля расходуется на нагрев газа, как предполагалось в расчетах.

Эти данные позволяют построить зависимости величин \mathcal{E}/N_0 от RN_0 для различных газов, которые показаны на рис. 2.8, *a—в*. В основном наблюдается согласие результатов работ различных авторов в пределах погрешностей измерений и воспроизводимости результатов. Вместе с тем эти зависимости не описываются едиными кривыми при разных силах тока, что свидетельствует о неприменимости приближенных критериев подобия для этих разрядов [220, 319]. Причины этого кроются в механизмах физико-химических процессов.

Установки для исследования физико-химических процессов в слабонеровновесной электродуговой плазме при атмосферном давлении состоят из генераторов плазмы (дуги) и спектральной аппаратуры. Они отличаются только деталями этих частей и подробно описаны в работах [50, 56, 141, 145].

ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ ПО СКОРОСТЯМ

§ 1. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НЕЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ ПО СКОРОСТЯМ

Действием электромагнитных полей на незаряженные частицы в плазме можно пренебречь¹. Если не рассматривать больших градиентов давления и турбулентных пульсаций потоков, то заметные отклонения от равновесных ФР нейтральных частиц по скоростям могут быть вызваны только неупругими столкновениями и, в частности, химическими реакциями². Неупругие столкновения и химические реакции приводят к обеднению ФР частицами соответствующих, как правило, высоких энергий, а упругие столкновения восстанавливают нарушенное равновесие. Заметные нарушения максвелловских распределений и, как следствие, заметные изменения скоростей неупругих процессов и химических реакций возможно только в том случае, если сечения их достигают величины, близкой к величине сечения упругого рассеяния.

В настоящее время большинство расчетов нарушения максвелловских распределений выполнено для упрощенных моделей. Одной из них является бимолекулярная реакция



без учета влияния продуктов на ФР [51, 90, 99, 93—105, 107].

Уравнение Больцмана решается методом возмущения путем разложения ФР в ряд по полиномам Сонина [64]. Учитывается от одного [89, 90], двух-трех [94, 106] до четырнадцати членов разложения [100] и исследуется сходимость соответствующих приближений [100, 320]. Решение зависит от модели столкновений. В большинстве работ упругие столкновения моделируются столкновениями твердых шаров с $\sigma_y = \pi d^2/4$, а сечение неупругих столкновений выбирается в виде (1.92). При этом в районе максимума сечения неупругого рассеяния полагается, что $\sigma_{ny} = \sigma_y$.

Это соответствует физически обоснованному предположению о том, что эффективной в преодолении барьера E_n реакции считается компонента скорости относительного движения по линии удара.

¹ В данном случае не рассматриваем влияние электромагнитных полей на энергию квантовых уровней.

² Неоднородность плазмы и силы тяжести настолько мало возмущают ФР, что это возмущение практически не сказывается при расчете скоростей химических реакций.

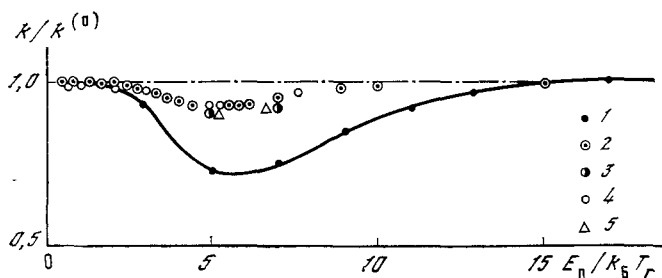


Рис. 3.1. Зависимость отношения коэффициентов скорости бимолекулярных химических реакций типа $A + A \rightarrow \text{продукты}$ при равновесной и неравновесной ФР по скоростям от относительной величины порога реакции

Расчеты по обобщенному методу Пригожина с учетом двух или трех членов разложения [320] (1), по обобщенному методу Энскога [320] (2) и [102, 107] (3), с учетом до 16 членов разложения [100] (4) и методом Монте-Карло [107] (5)

Результаты расчетов для реакции (3.1) при $A = B$ (однокомпонентный газ) приведены на рис. 3.1 в виде зависимости отношения коэффициентов скорости реакции при неравновесной k и равновесной ($k^{(0)}$) ФР от относительной величины порога реакции $E_n/k_B T_r$. Наибольшие отклонения от равновесных значений достигаются в области $E_n/k_B T_r \simeq 4,4-5,5$. По абсолютной величине отклонения максимальны в случае использования обобщенного метода Пригожина [320] (кривая 1).

Сходимость разложения во всех случаях достигается [100]. Причина некоторого различия результатов использования разных методов в настоящее время не ясна. Она могла бы заключаться в самом использовании метода возмущений. Однако решение задачи путем математического моделирования методом Монте-Карло на ЭВМ [107] подтвердило результаты, полученные обобщенным методом Энскога в области максимальных отклонений (см. рис. 3.1, точки 5).

Величина поправки $(1 - k/k^{(0)})$ линейно зависит от отношения сечения $\frac{\sigma_{ny}}{\sigma_y}(E_{\max})$ в максимуме сечения неупругого процесса [100]. Это подтвердили и расчеты методом Монте-Карло [104, 108], в которых при использовании значений $\frac{\sigma_{ny}}{\sigma_y}(E_{\max}) \gg 1$ были получены большие отклонения. Уменьшение их до $\frac{\sigma_{ny}}{\sigma_y}(E_{\max}) \simeq 0,1$ приводило к пренебрежимо малым отклонениям ФР от равновесных [104]. Величина поправки сравнительно слабо зависит от формы зависимости $\sigma_{ny}(E)$. Чем слабее зависит произведение $\sigma_{ny}v$ от скорости частиц, тем менее влияют отклонения ФР от равновесия на коэффициенты скорости.

В частности, для максвелловских частиц

$$\sigma_{\text{из}}v = \text{const} \quad (k/k^{\circ}) = 1 \quad (3.2)$$

при любых отклонениях ФР от равновесных. Этот результат непосредственно следует из структуры формулы (1.55) и нормировки ФР (1.2). Отметим, что величина поправки всегда меньше, чем сами отклонения ФР от равновесных, поскольку значения k являются интегральными.

Расчеты поправок на неравновесность ФР за счет различных бимолекулярных реакций с участием молекул и радикалов ($D + H_2$, $HI + HI$, $CH_3 + CH_3$ [100], в том числе и рекомбинация $(A + B + M \rightarrow AB + M$ [99]), с использованием реальных сечений реакций показали, что эффект неравновесности для них в действительности существенно меньше ($< 1\%$), чем в случае модельных сечений.

Значительные отклонения от равновесия могут наблюдаться в случае, если одна из реагирующих частиц имеет малую массу по сравнению с массой других компонентов (например, $H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$ в термостате из атомов ксенона). Отклонения ФР атомов H велики.

Задача о влиянии бимолекулярных химических реакций на отклонения от равновесия по поступательным степеням свободы с учетом внутреннего возбуждения в общем виде решена в работе [320] обобщенным методом Пригожина. При этом оказалось, что более существенное влияние на скорости реакций оказывает не отклонение ФР от равновесных, а различие поступательных температур различных компонентов. Оно обусловлено потоками тепла за счет химических реакций и неупругих процессов: уход быстрых частиц, вступающих в эндотермическую реакцию, охлаждает частицы этого сорта, а образование продуктов с избытком энергии нагревает частицы-продукты.

Если упругие соударения не успевают выравнивать температуры компонентов, то наблюдаются различные температуры для каждой из них. Если определить температуру компоненты A на уровне i обычным образом

$$T_{A(i)} = \frac{1}{3k_B} \int M_{AV}^2 f_{A(i)}(v_A) dv_A, \quad (3.3)$$

тогда температура смеси

$$T_r = \left(\sum_{A,i} [A(i)] T_{A(i)} \right) / \sum_{A,i} [A(i)]. \quad (3.4)$$

Расчет температуры компонентов по (3.3) с учетом отклонений ФР от равновесия дает в первом приближении

$$T_{A(i)} = T_r (1 - t_{A(i)}), \quad (3.5)$$

где $t_{A(i)}$ — неравновесная поправка за счет химических реакций и других неупругих процессов.

Закон Дальтона имеет вид

$$p = \sum_{A,1} [A(i)] k_B T_{A(i)}. \quad (3.6)$$

В частности, для данных, соответствующих точкам 1 (см. рис. 3.1), величина t_A монотонно уменьшается от 0,14 (при $E_{\text{п}}/k_B T_{\text{г}} = 3$) до $2 \cdot 10^{-5}$ (если $E_{\text{п}}/k_B T_{\text{г}} = 17$). Аналогичный качественный результат — отличие $T_{A(i)}$ от $T_{\text{г}}$ — получен и в других работах [77, 100, 102, 108].

Уменьшение скорости химических реакций и неупругих процессов по сравнению со скоростями упругих соударений приводит к уменьшению величины поправок $t_{A(i)}$, так же как и поправок на неравновесность ФР.

В частности, если реагирующая компонента является малой примесью к основному газу $[A] \ll [B]$, то нарушением ФР частиц сорта В за счет соударений с частицами сорта А можно пренебречь, так как

$$\frac{j_B}{f_B^{(0)}} (E > E_{\text{п}}) \ll \frac{\sigma_{\text{нУ}}}{\sigma_{\text{у}}} \frac{[A]}{[B]} \frac{v_A}{v_B} \frac{M_A + M_B}{M_A M_B}. \quad (3.7)$$

В то же время величина поправки за счет той же реакции к ФР частиц сорта А будет соответствовать данным, приведенным на рис. 3.1, и может оказаться заметной.

Во всех описанных выше расчетах не учитывались продукты реакции, а рассматривались начальные стадии реакции, когда влиянием продуктов еще можно пренебречь. Однако следует иметь в виду, что при экзотермических реакциях часть выделяемой энергии может переходить на поступательные степени свободы продуктов [26, 27, 77, 134, 321, 322]. Время, необходимое для релаксации ФР частиц массой M_A при столкновениях с частицами термостата M_B [101]

$$\tau_{\text{п рел}} = \frac{3}{4} \frac{(M_A + M_B)^2}{4M_A M_B Z_{\text{AB}}}, \quad (3.8)$$

где Z_{AB} — число упругих (газокинетических) столкновений в единицу времени.

Если частицы вступают в реакцию раньше, чем их ФР успеет срелаксировать до равновесной ФР с температурой смеси, то скорость реакции будет определяться неравновесной ФР этих частиц.

Неравновесные ФР частиц по скоростям наблюдались экспериментально, в частности, для продуктов диссоциативной рекомбинации молекулярных ионов инертных газов с электронами [238]. Часть энергии рекомбинации переходит в энергию электронного возбуждения атомов, а часть — в энергию их поступательного движения. Время жизни (10^{-7} – 10^{-8} с) возбужденных атомов Ne ($3p'$, $3p$) и Ar ($4p'$, $4p$) было много меньше времени между их

соударениями с окружающими частицами ($p \simeq 10$ Тор). Доплеровское уширение линий излучения этих атомов точно соответствовало разности энергии, выделившейся при рекомбинации, и энергии, затраченной на электронное возбуждение атомов. ФР атомов по скорости имела вид суммы нескольких δ -функций, так как в рекомбинации участвовали ионы с разными энергиями внутреннего возбуждения.

Учитывая эти результаты, рассмотрим процессы, происходящие в электрических разрядах, с целью выяснения, на какие из них могут повлиять отклонения ФР нейтральных частиц по скоростям от равновесных.

Электроны, получающие энергию от электрического поля, передают ее при столкновениях молекулам и ионам. Основная доля энергии в молекулярной неравновесной слабоионизованной плазме передается на возбуждение колебательных и электронных уровней. Тушение электронных уровней приводит к передаче энергии на колебательные уровни и на поступательное движение. За счет столкновений колебательно-возбужденных молекул с невозбужденными энергия затем передается на поступательные степени свободы в результате колебательно-поступательных переходов ($T_r \ll \omega_c$) или нерезонансного обмена квантами [323, 324]. Например, в тлеющем разряде на поступательное движение молекул передается от половины (в азоте) до 90% (в водороде) всей энергии электрического поля, что следует из сравнения рассчитанных и измеренных температур газа (см. рис. 2.4—2.7). Остальная часть уносится излучением (особенно для дипольных молекул), передается стенкам в результате гетерогенных процессов (деактивации, химических реакций) либо расходуется на химические реакции, продукты которых уносятся потоком.

Столкновения незаряженных частиц с электронно-возбужденными частицами не должны приводить к существенным отклонениям ФР молекул от равновесия ввиду малости их концентраций по сравнению с концентрациями невозбужденных частиц (3.7). Столкновения с электронами также несущественны ввиду малости масс последних, а столкновения с ионами могут оказать существенное влияние лишь при достаточно высоких степенях ионизации ($[A^+]/[A] \geq 10^{-2}$, если $\sigma_{\text{им}}/\sigma_y \simeq 10^{-1}$, где $\sigma_{\text{им}}$ — сечение ион-молекулярных реакций).

Концентрации колебательно-возбужденных и невозбужденных молекул могут быть сравнимы лишь на нескольких нижних колебательных уровнях и уменьшаются по мере увеличения номера колебательного уровня даже при сильных отклонениях ФР по уровням от больцмановского закона (см. гл. IV). Вероятности колебательно-поступательных переходов и колебательного обмена для нижних уровней, как правило, существенно меньше единицы. Они могут приближаться к единице только для высоких колебательных уровней, но там условие (3.7) выполняется за счет малости концентраций.

Отклонения от ФР по скоростям самих колебательно-возбужденных молекул могли бы быть более существенными для высоких колебательных уровней, где вероятности неупругих процессов приближаются к единице. Однако это наблюдается для таких колебательных уровней, энергия диссоциации с которых близка к $k_B T_r$, т. е. где всегда выполняется соотношение $E_n/k_B T_r \sim 1$. В этом случае (см. рис. 3.1) отклонения ФР по скоростям от равновесных несущественны.

По этой причине нет оснований ожидать значительных отклонений ФР молекул по скоростям при диссоциации и рекомбинации нейтральных частиц путем ступенчатого возбуждения и девозбуждения колебательных уровней основного электронного состояния (термическая диссоциация и рекомбинация).

Условие малости искажения ФР по скоростям (3.7) не выполняется при столкновениях с вращательно-возбужденными молекулами или при неупругих столкновениях невозбужденных молекул, сопровождающихся возбуждением вращательных уровней³ ($\sigma_{вр} \simeq \sigma_y$). Однако порог таких неупругих процессов либо равен нулю — при девозбуждении, либо мал — при возбуждении. Он сравним с $k_B T_r$ для большинства молекул. Исключение составляет вращательное возбуждение легких молекул (H_2) при криогенных температурах $k_B T_r \lesssim B_v$, для которых $E_n/k_B T_r$ может существенно превышать единицу. Отклонения в этом случае можно оценить с помощью данных, приведенных на рис. 3.1.

Если возбуждение незаряженных частиц по колебательным или электронным уровням не меняет ФР молекул по скоростям, то единственной дополнительной причиной отклонения их ФР по скоростям от равновесных могут являться пороговые химические реакции и неупругие процессы при их столкновениях с другими частицами (см. рис. 3.1).

С другой стороны, ФР возбужденных частиц по скоростям могут сколь угодно сильно отличаться от равновесной, если возбужденные частицы образуются в результате экзотермических процессов, а время их жизни мало по сравнению с временем релаксации ФР (3.8). Такая ситуация наиболее типична для короткоживущих электронно-возбужденных молекул и атомов, если время их жизни относительно радиационных переходов мало по сравнению с временем релаксации или последующие химические реакции (тушение) происходят столь быстро, что их характерное время меньше времени поступательной релаксации (см. гл. V).

Таким образом, в низкотемпературной плазме неупругие процессы возбуждения и ионизации, а также столкновения с возбужденными и заряженными частицами не должны приводить к заметным отклонениям ФР тяжелых незаряженных частиц по скоростям от равновесных.

³ Сечения возбуждения колебательных, электронных уровней и ионизации при столкновениях тяжелых частиц малы по сравнению с сечениями упругих столкновений.

Единственной причиной отклонения ФР по скоростям от равновесных могут являться химические реакции: эндотермические (пороговые) реакции приводят к отклонению от равновесных ФР реагентов, а экзотермические — продуктов реакций.

Эти отклонения, как правило, невелики для частиц одинаковой массы (см. рис. 3.1) и несколько увеличиваются для частиц малой массы, составляющих малую примесь в термостате тяжелых частиц [95]. Большие отклонения от равновесных ФР по скоростям могут наблюдаться лишь для продуктов экзотермических реакций (возбужденных или невозбужденных по внутренним уровням), если характерное время релаксации ФР по скоростям для них (3.5) больше или сравнимо с временем жизни частиц относительно радиационных переходов или последующих химических реакций с их участием («горячие» частицы).

Существенно большее влияние на скорости химических реакций в плазме, чем отклонение от равновесных ФР по скоростям при $(E_{\text{п}}/k_{\text{B}}T_{\text{r}}) \leq 7$, может оказать различие поступательных температур реагентов и продуктов реакции, являющееся следствием протекания реакций [320].

§ 2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ПО СКОРОСТЯМ

В отсутствие внешних электромагнитных полей уравнение Больцмана для ионов не отличается от соответствующего уравнения для незаряженных частиц. Поэтому для ионов в этом случае применимо все, что написано в предыдущем параграфе о решении уравнений Больцмана и отличии ФР от равновесных для незаряженных частиц.

Отличительной чертой столкновений ионов с другими частицами является дальнодействие потенциалов — кулоновского (при столкновениях ионов с заряженными частицами [65, 66]) и поляризованного (при взаимодействии с нейтральными частицами): поле иона вызывает поляризацию электронного облака частицы, которое взаимодействует с ионом. Кулоновское взаимодействие на больших расстояниях приводит в основном к упругому рассеянию частиц, а если взаимодействующие частицы имеют заряд разного знака, происходит их сближение на малые расстояния и рекомбинация — нейтрализация заряда.

Сечение кулоновского рассеяния при столкновении частиц A^+ и B^-

$$\sigma_{\text{кул}}(v) = 2\pi \frac{e^4}{v_{A,B}^2 v^4} \ln \left(1 + \text{ctg}^2 \frac{\theta_{\text{min}}}{2} \right), \quad (3.9)$$

где θ_{min} — минимальный угол рассеяния, e — заряд электрона. В слабоионизованной плазме оно может достигать 10^{-14} см².

Сечения неупругих соударений, приводящих к возбуждению и ионизации, фактически не отличаются от сечений при столкнове-

ниях нейтральных частиц того же сорта. Однако роль их мала из-за большего сечения упругого рассеяния [92, 325].

Вследствие поляризационного взаимодействия ион и нейтральная частица сближаются на расстоянии, при которых становятся возможны различные неупругие процессы — перезарядка, диссоциативная перезарядка и другие ион-молекулярные реакции, сопровождающиеся переходом тяжелых частиц от одной частицы к другой.

При относительных энергиях столкновения, малых по сравнению с энергией диссоциации промежуточного составного иона, сечение неупругих процессов

$$\sigma_{\text{ну}, n} = \sigma_{\text{захв}} P_{\text{ну}, n}, \quad \sum_n P_{\text{ну}, n} \leq 1, \quad (3.10)$$

где

$$\sigma_{\text{захв}} = 2\pi \sqrt{\beta e^2 / \mu} / v, \quad (3.11)$$

β — поляризуемость нейтральной частицы [75], μ — приведенная масса, v — относительная скорость сталкивающихся частиц, $P_{\text{ну}, n}$ — вероятность распада комплекса по n -му неупругому каналу [125]. Сечение упругого рассеяния при поляризационном взаимодействии

$$\sigma_{\text{у}} \simeq 1,105 \sigma_{\text{захв}}. \quad (3.12)$$

Если энергия относительного движения иона и незаряженной частицы велика (сравнима с энергией диссоциации составного иона или любой из сталкивающихся частиц или превышает ее), вероятность распада по неупругим каналам резко уменьшается, поскольку за время столкновения тяжелые частицы не успевают перестроиться. Исключение составляет процесс перезарядки с переходом только одного электрона. Сечение этого процесса остается близким к сечению поляризационного захвата.

Если ион A^+ сталкивается с незаряженной частицей A , наблюдается резонансная перезарядка, сечение которой достигает $5 \cdot 10^{-14} - 5 \cdot 10^{-15}$ см² для разных частиц при тепловых энергиях примерно 0,1 эВ и слабо уменьшается в зависимости от энергии относительного движения частиц [75, 110, 125]:

$$\sigma_{\text{рез. пер}} \sim \frac{\pi}{2\gamma^2} \ln^2(\bar{v}/v), \quad (3.13)$$

где $h\nu^2/4\pi M$ равно энергии связи электрона, совершающего переход в нейтральной частице, \bar{v} — некоторая характерная скорость относительного движения иона и частицы.

Если ион A^+ сталкивается с частицей B , энергия ионизации которой близка к энергии ионизации частицы A , то имеет место квазирезонансная перезарядка, сечение которой близко к сечению резонансной при малом дефекте энергии и монотонно падает по мере увеличения дефекта. Сечение нерезонансной перезарядки

много меньше сечения резонансной [125, 326]. В этом случае преобладающим может стать упругое рассеяние.

Процесс перезарядки с переходом электрона, как и упругое рассеяние ионов на нейтральных частицах и ионах, приводит к релаксации ФР ионов по скоростям к ФР нейтральных частиц по скоростям, которая, как правило, близка к равновесной максвелловской ФР (см. гл. III, § 1). Остальные неупругие процессы и ион-молекулярные реакции приводят к отклонению ФР ионов от равновесных. Поскольку сечение их всегда меньше суммарных сечений упругого рассеяния и перезарядки с переходом только электрона (3.9)—(3.13), то отклонениями ФР ионов по скоростям от ФР незаряженных частиц при отсутствии внешних полей можно пренебречь. Тримолекулярные реакции с участием ионов (ион-электронная рекомбинация, образование комплексных ионов) также не должны приводить к отклонениям ФР ионов по скоростям от равновесных [99, 100].

Единственной реакцией, которая могла бы привести к существенным отклонениям от равновесия, является рекомбинация положительных и отрицательных ионов [100]



Однако в слабоионизованной плазме, где концентрации отрицательных ионов могут быть сравнимы и даже превышать концентрации положительных ионов, степень ионизации обычно невелика и частота актов рекомбинации (3.14) много меньше частоты упругих соударений и перезарядки. Поэтому и реакция (3.14), как правило, не приводит к заметным отклонениям ФР ионов по скоростям от равновесных.

Все это относится к невозбужденным или возбужденным, но долгоживущим ионам. Для возбужденных короткоживущих ионов, как и в случае короткоживущих незаряженных частиц (гл. III, § 1), ФР по скоростям могут значительно отличаться от равновесных, если возбуждение происходит в результате экзотермических реакций, часть теплоты которых передается на поступательное движение продуктов, а время жизни возбужденного иона (вследствие спонтанной дезактивации или столкновений, приводящих к реакциям) мало по сравнению с характерным временем поступательной релаксации (3.8). Столкновения невозбужденных или долгоживущих возбужденных ионов с короткоживущими не искажают ФР первых по скоростям вследствие малости концентраций возбужденных короткоживущих ионов. Поэтому для ионов справедливо уравнение Больцмана (1.8^с).

Наличие электрического поля приводит к появлению анизотропии ФР ионов по скоростям. В направлении поля появляется составляющая — скорость дрейфа

$$v_{л, A^+} = b_{A^+} \mathcal{E}, \quad (3.15)$$

где b_{A^+} — подвижность иона.

ФР ионов по скоростям и скорость дрейфа определяются из уравнения Больцмана, которое в однородной плазме при малых степенях ионизации имеет вид

$$\frac{e\mathcal{E}}{M_{A^+}N_0} \frac{df_{A^+}(v_{A^+})}{dv_{A^+}} = \sum_B \left\{ \frac{[B]}{N_0} [f_{A^+}(v'_{A^+}) f_B(v'_B) - f_{A^+}(v_{A^+}) f_B(v_B)] v_{A^+,B} \sigma_{A^+,B}(v_{A^+,B}) dv_B \right\}. \quad (3.16)$$

Здесь $\sigma_{A^+,B}(v_{A^+,B})$ — сумма сечений упругого рассеяния, перезарядки и ион-молекулярных реакций, а $N_0 = \sum_B [B]$. Суммирование ведется по всем сортам незаряженных частиц.

Из (3.16) следует, что ФР ионов по скоростям в электрическом поле в стационарной и квазистационарной ⁴ плазме зависит только от массы иона, химического состава газа и величины приведенного поля \mathcal{E}/N_0 .

Подвижность иона определяется выражением

$$b_{A^+} = (e/3M_{A^+}) \int \left\{ \frac{1}{v_{A^+}^2} \frac{d}{dv_{A^+}} (v_{A^+}^3 + v) \right\} f_{A^+}(v_{A^+}) dv_{A^+}, \quad (3.17)$$

где $\nu = \sum_B [B] v_{A^+,B} \sigma_{A^+,B}(v_{A^+,B})$ — частота столкновений.

Уравнение Больцмана для ионов в электрическом поле решается, как правило, либо с учетом только перезарядки (движение в собственном газе) [110, 125, 327, 328], либо упругого рассеяния (движение в чужом газе) [125, 327, 329].

Приближенно подвижность ионов при движении в чужом газе и поляризованном взаимодействии можно рассчитать по формуле [125]

$$b_{A^+} = 36 \sqrt{\beta_B/\mu_{A^+,B}}, \quad \text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с}), \quad (3.18)$$

а в собственном газе (при резонансной перезарядке и упругом рассеянии) [125]

$$b_{A^+} = 1342/(\sqrt{M_{A^+}T_{A^+}\sigma_{\text{рез}}}), \quad \text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с}). \quad (3.19)$$

В этих формулах M_{A^+} , $\mu_{A^+,B}$ выражены в атомных единицах, T_{A^+} — в градусах Кельвина, сечение перезарядки — в единицах 10^{-15} см^2 .

Экспериментальные данные по скоростям дрейфа и диффузии ионов в плазме различного состава и результаты теоретических расчетов обобщены в монографиях [125, 327].

Наличие электрического поля приводит к дополнительному нагреву ионов, так что их средняя энергия начинает превышать среднюю энергию движения незаряженных частиц. В слабых элек-

⁴ Плазма является квазистационарной для ионов, если характерное время изменения электрических полей много больше характерного времени релаксации ФР ионов по скоростям.

трических полях скорость дрейфа меньше скорости теплового движения ионов и анизотропия ФР ионов невелика. В сильных полях, когда скорость дрейфа сравнима или превышает скорость теплового движения, анизотропия может быть достаточно велика. Так, например, отношение компонентов скоростей ионов в направлении электрического поля и перпендикулярно ему при движении ионов в газе с частицами равной массы достигает $\sim 2,5$ [125, 329].

Средняя энергия ионов, движущихся в электрическом поле в газе с температурой T_r ,

$$\bar{E}_{A^+} = \frac{3}{2} k_B T_r + \frac{(M_B + M_{A^+}) v_{д, A^+}^2}{2}. \quad (3.20)$$

Эта формула точна, если частота соударений не зависит от скорости. Погрешность формулы (3.20) максимальна в случае движения иона в собственном газе в сильных электрических полях, но и здесь она не превышает 25%.

Эффективная температура ионов, характеризующая среднюю относительную энергию столкновения с незаряженными частицами, при справедливости формулы (3.20) [71, 330]

$$T_{A^+} = T_r + \frac{M_B v_{д, A^+}^2}{3k_B}. \quad (3.21)$$

Это значение эффективной температуры может быть использовано для приближенного расчета коэффициентов скорости пороговых реакций ионов с молекулами в плазме в электрическом поле.

Для ион-молекулярных реакций, сечение которых определяется поляризационным взаимодействием (3.10), (3.11), коэффициент скорости не зависит от ФР частиц по скоростям и равен [125]

$$k_n(A^+, B) = k_{r, \text{авв}} P_n = 9 \cdot 10^{-10} \sqrt{\beta_B / \mu_{A^+, B}} P_n. \quad (3.22)$$

Величины β и μ выражены в атомных единицах, $P_n \leq 1$ — вероятность распада комплекса по данному каналу n .

§ 3. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПО СКОРОСТЯМ

Электроны получают практически всю энергию электрического поля, рассеиваемую в плазме. Передача ее тяжелым частицам при наиболее частых упругих соударениях затруднена вследствие малости массы электрона и доли (δ_y) передаваемой при этом энергии (1.35).

Сечения неупругих процессов в некоторых случаях могут достигать величины, близкой к значению сечения упругого рассеяния. При каждом неупругом соударении электрон может терять значительную часть своей энергии, что значительно увеличивает $\delta_{эф}$. Нагрев в электрическом поле и столкновения с молекулами

приводят к отклонению ФР электронов от равновесных максвелловских. Частота столкновений электронов друг с другом, приводящих к максвеллизации ФР, часто бывает мала по сравнению с частотой соударений с тяжелыми частицами v_{eM} , а скорость обмена энергией $\delta_{ee}v_{ee} \simeq v_{ee} \ll v_{eM}\delta_{eM,эф}$.

Поэтому в плазме электрических разрядов при малых степенях ионизации ($v_{eM}\delta_{eM,эф} \gg v_{ee}$) наблюдаются существенные отклонения ФР электронов по скоростям от равновесной ФР и значительное превышение средней энергии электронов над средней энергией тяжелых частиц. В сильноионизованной плазме ($v_{eM}\delta_{eM,эф} \ll v_{ee}$) устанавливается равновесное максвелловское распределение, но температура электронов превышает температуру тяжелых частиц ($T_e > T_T$).

Слабоионизованная плазма ($v_{eM}\delta_{eM,эф} \gg v_{ee}$)

Решение кинетического уравнения для ФР электронов по скоростям (1.86) находится в большинстве работ в виде разложения по сферическим функциям с учетом двух членов разложения:

$$f_e(v_e, t) = f_e^{(0)}(v_e, t) + f_e^{(1)}(v_e, t) \cos \vartheta, \quad (3.23)$$

где ϑ — угол между направлениями скорости электрона и напряженности электрического поля \mathcal{E} . Условия применимости разложения (3.23) и вывод уравнений для $f_e^{(0)}$ и $f_e^{(1)}$ изложены подробно в монографиях и обзорах [92, 279, 325, 331].

Решение уравнения Больцмана одновременно методом сферических гармоник и методом Монте-Карло [332] подтвердило справедливость приближения (3.23).

В слабоионизованной плазме

$$f_e^{(1)} = \mathbf{u} \frac{\partial f_e^{(0)}}{\partial v_e}, \quad (3.24)$$

где $\mathbf{u}(v_e)$ — направленная скорость электронов, определяемая из уравнения

$$\frac{c\mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{v}_{\text{тр}}(v_e)\mathbf{u} = \frac{e\mathcal{E}}{m_e} + \frac{e}{m_e c} [\mathbf{u}H_0], \quad (3.25)$$

где H_0 — напряженность внешнего магнитного поля,

$$\mathbf{v}_{\text{тр}} = N_0 \sum_A \sigma_{\text{тр}, A} v_e \mathbf{u}_A \quad (3.26)$$

— частота соударений с частицами A , приводящих к изменению импульса электрона, $y_A = [A]/N_0$ — относительная концентрация частиц сорта A в плазме. Для изотропной части ФР $f_e^{(0)}$ имеем

$$\frac{\partial f_e^{(0)}}{\partial t} - \frac{1}{v_e^2} \frac{\partial}{\partial v_e} \left(v_e^3 \frac{e\mathcal{E}\mathbf{u}}{3m_e} \frac{\partial f_0}{\partial v_e} \right) = I_y^{(0)} + I_{\text{ну}}^{(0)}. \quad (3.27)$$

В правой части стоят члены разложения соответствующих интегралов столкновений по сферическим гармоникам. Отметим, что они зависят от химического состава смеси y_A , сечений и пороговых энергий неупругих процессов, а также ФР тяжелых частиц по уровням внутреннего возбуждения (1.87).

Всегда при расчете ФР электронов по энергиям ФР тяжелых частиц по скоростям предполагаются максвелловскими, а распределения по уровням внутреннего возбуждения — квазибольцмановскими. При этом в большинстве работ принимается, что $T_{\Gamma} = T_{\text{вр}} = T_{\text{кол}}$ [111, 279, 331—342] либо $T_{\Gamma} = T_{\text{вр}} \leq T_{\text{кол}}$ [112, 113, 343, 344]. Деактивация электронно-возбужденных частиц учитывается только в ряде работ [345, 346] в атомарной плазме.

Предположения о максвелловской ФР молекул по скоростям и квазибольцмановской заселенности вращательных уровней ($T_{\Gamma} = T_{\text{вр}}$) в большинстве случаев являются достаточно обоснованными (см. гл. III, § 1; гл. IV, § 1). Распределение по колебательным уровням в слабоионизованной плазме не является, как правило, квазибольцмановским (см. гл. IV, § 2). Поэтому такое решение можно рассматривать лишь как модельное, позволяющее оценить влияние деактивации колебательных уровней на ФР электронов по скоростям.

В электрическом поле напряженностью \mathcal{E} приближенное решение уравнения (3.27) имеет вид

$$f_e^{(0)}(v_e) = C \exp \left\{ - \int_0^{v_e} \frac{m_e v_e dv_e}{k_B T_{\Gamma} + [2e^2 \mathcal{E}^2 / (3m_e \delta v^2)] \varphi(\omega, \nu)} \right\}, \quad (3.28)$$

где C — нормировочный множитель,

$$\varphi(\omega, \nu) = \begin{cases} 1 & \text{при } \omega = 0 \text{ — постоянное поле,} \\ \frac{1}{2} [\omega^2 + \nu^2(v_e)]^{-1} & \text{— в переменном поле частотой } \omega \\ & \text{и амплитудой } \mathcal{E}. \end{cases}$$

В скрещенных электромагнитных полях при высокой частоте $\omega \gg \delta v$ получается более громоздкое выражение $\varphi(\omega, \nu)$ [92].

Решение (3.28) справедливо, если в балансе энергии электронов основную роль играют упругие столкновения или такие неупругие, при которых теряется малая доля энергии электрона. Это справедливо для атомарных газов при энергиях электронов ниже порога возбуждения атомов, а для молекулярных — при таких энергиях электронов, когда возбуждаются в основном вращательные уровни или вращательные и колебательные уровни, то средняя энергия электронов больше энергии колебательных квантов $E_e \gg \omega_e$, либо при $\sigma_{\text{ну}} \ll \sigma_y$.

Это предположение не выполняется при возбуждении электронных уровней и ионизации, т. е. при таких пороговых процессах, в которых участвуют быстрые электроны из высокоэнергетиче

ского «хвоста» ФР. Для этой части ФР имеем приближенное выражение (при $\sigma_{ny} \ll \sigma_y$) [347]

$$f_e^{(0)}(v_e) = C_1 \exp \left[- \int_{v_{e,п}}^{v_e} (N_0/\mathcal{E}) \sqrt{\sigma_y(v_e) \sigma_{ny}(v_e)} v_e dv_e \right], \quad (3.29)$$

где C_1 определяется из условия сшивки решений в районе $E_e \simeq E_{п}$, $v_{e,п}$ — скорость электронов, соответствующая пороговой энергии электронного возбуждения частиц.

Несмотря на приближенный характер полученных выражений, они позволяют качественно проанализировать отклонения ФР от равновесных и зависимость их от параметров плазмы.

В частности, из формулы (3.28) следует, что ФР электронов по скоростям близки к максвелловским с $T_e = T_\Gamma$ в очень слабых электрических полях ($\mathcal{E}/N_0 \ll 10^{-19}$ В·см²). В плазме электрических разрядов значения приведенных электрических полей значительно выше (см. рис. 2.8, *a—e*) и средняя энергия электронов существенно превышает среднюю энергию тяжелых частиц. ФР также отличается от равновесной.

Характер отклонений определяется законом изменения частоты столкновений электронов с незаряженными частицами в зависимости от скорости. Если $v = \text{const} \neq \varphi(v_e)$ ($\sigma = \sigma_0 v_e^{-1}$), из (3.28) следует распределение Дрюестейна для низкоэнергетической части ФР, т. е.

$$f_e^{(0)} = C \exp \left[- \frac{3\delta_{yп}\sigma_0^2}{2e^2} \left(\frac{N_0}{\mathcal{E}} \right)^2 E_e^2 \right]. \quad (3.30)$$

Для $\sigma_y \sigma_{ny} = \text{const} \neq \varphi(E_e)$ спад концентрации быстрых электронов при $E_e > E_{п}$ приближается к спаду максвелловской функции с эффективной температурой электронов T_e (\mathcal{E}/N_0). Как следует из формулы (3.29), в этом случае

$$f_e^{(0)}(v_e) = C_1 \exp \left(- \frac{m_e v_e^3}{2k_B T_{e,эф}} \right). \quad (3.31)$$

Отношение анизотропной составляющей ФР $f_e^{(1)}$ к изотропной $f_e^{(0)}$ по порядку величины близко к отношению скорости дрейфа и средней скорости электронов. Как правило, в слабоионизованной плазме при не очень сильных полях $v_{e,др} \ll \bar{v}_e$ и влиянием $f_e^{(1)}$ можно пренебречь.

Поскольку реальные зависимости сечений упругих и неупругих процессов для разных газов (как инертных, так и молекулярных) являются немонотонными, то достаточно точные ФР могут быть получены либо путем численных расчетов с помощью ЭВМ, либо из эксперимента.

Результаты таких расчетов для аргона и азота при $y_e = 0$, $T_{\text{кол}} = 300$ К приведены на рис. 3.2, *a—e*. Аналогичные расчеты

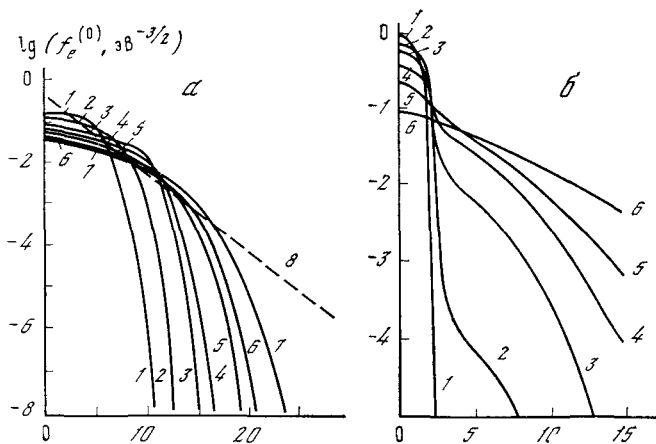
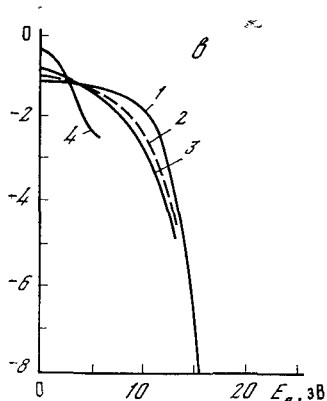


Рис. 3.2. ФР электронов по энергиям в плазме аргона [338] (а), азота [113] (б) и смеси аргона с воздухом (в) при малых степенях ионизации и различных величинах приведенного электрического поля

а: $\mathcal{E}/N_0 \cdot 10^{16} = 0,17 \text{ В} \cdot \text{см}^2$ и $y_e \ll 10^{-7}$ ($\bar{E}_e = 3,2 \text{ эВ}$) (1); $0,285 \text{ В} \cdot \text{см}^2$ и $y_e \leq 10^{-7}$ (2); $0,85$ и $y_e \leq 10^{-8}$ (3); $1,7$ и $y_e < 10^{-6}$ (4); $2,85$ и $y_e \leq 5 \cdot 10^{-6}$ (5); $3,7$ и $y_e \leq 10^{-5}$ (6); $5,7$ и $y_e \leq 1,5 \cdot 10^{-5}$ (7) и максвелловская ФР при $\bar{E}_e = 3,2 \text{ эВ}$ (8)

б: $T_{\text{кол}} = 300 \text{ К}$, $y_e < 10^{-5}$ и $\mathcal{E}/N_0 = 10^{-16} \text{ В} \cdot \text{см}^2$ (1); $3 \cdot 10^{-16} \text{ В} \cdot \text{см}^2$ (2); $6 \cdot 10^{-16}$ (3); 10^{-15} (4), $1,5 \cdot 10^{-15}$ (5) и $3 \cdot 10^{-15}$ (6)

в: $\mathcal{E}/N_0 = 10^{-16} \text{ В} \cdot \text{см}^2$ в чистом аргене [338] (1) и с добавками воздуха [343] 1% (2), 2% (3) и 10% (4)



выполнены в широком диапазоне изменения параметра \mathcal{E}/N_0 для инертных газов [334, 338], азота [111, 334—337, 340, 344], углекислого газа [331, 336], кислорода [334, 342], окиси углерода [335, 336, 343] и смесей: воздуха [334], аргона с воздухом [343], смесей $\text{CO}_2 : \text{N}_2 : \text{He}$ и $\text{CO} : \text{N}_2 : \text{He}$, используемых для создания рабочих сред газовых лазеров [335, 343, 344], H_2 [111] и ряда других.

Различные варианты расчетов отличаются в основном набором использованных сечений. В связи с этим более поздние расчеты точнее, так как используют более надежные сечения [348].

Экспериментальные данные получены из измерений зондами Ленгмюра для тех же газов, а также смесей паров металлов с инертными газами [114].

Большинство измерений проведено в положительном столбе тлеющего разряда, но имеются данные и для других типов разрядов: полого катода, ВЧ- и СВЧ-разрядов при пониженных давлениях ($p < 1-10$ Тор).

При анализе экспериментальных данных не всегда удается оценить погрешности проведенных измерений [114], так что набор надежных результатов измерений в настоящее время явно недостаточен даже для проверки результатов расчетов, которые основаны на ряде допущений.

Тем не менее из вида уравнений (1.87), (3.27), аналитического (3.28) и численных решений следует, что ФР электронов по энергиям определяется составом газа и величиной параметра \mathcal{E}/N_0 , если не учитывать электрон-электронных соударений ($y_e \rightarrow 0$) и дезактивации возбужденных частиц ($T_{\text{кол}} = 300$ К, $T_{\text{эл}} = 300$ К). Малые добавки посторонних газов не влияют на ФР, если вкладом соударений электронов с молекулами примеси можно пренебречь. Наибольшее влияние будут оказывать примеси молекулярных газов в инертных, особенно при малых значениях параметра \mathcal{E}/N_0 . Это связано с малой величиной сечения упругого рассеяния в области эффекта Рамзауэра для электронов на атомах инертных газов. Например, ФР существенно изменяется уже при добавке 1—2% воздуха в аргон (см. рис. 3.2, *в*), а при 10% воздуха ее форма приближается к форме, характерной для плазмы в молекулярных газах. Влияние добавок в молекулярные газы менее существенно: например, изменения ФР невелики даже при добавке 10% кислорода в азот [308].

В инертных газах неравновесная ФР электронов близка к древестейновской и сильно отличается от максвелловской при больших энергиях электронов ($E_e/\bar{E}_e > 2-3$). Отличие может достигать многих порядков величины, особенно для электронов, способных вызвать ионизацию и возбуждение ($E_e > 12-15$ эВ) (см. рис. 3.2, *а*, кривые 1 и 8).

В молекулярных газах неравновесная ФР оказывается существенно ближе к максвелловской при тех же средних энергиях, чем в инертном газе (см. рис. 3.2, *б*). Анализ расчетных и экспериментально измеренных ФР показал, что отличие их от максвелловских в молекулярных газах не превышает коэффициента 2 в области $E_e/\bar{E}_e \leq 3-4$. В высокоэнергетических «хвостах» ФР оно может быть существенно больше, особенно при малых значениях параметра \mathcal{E}/N_0 и средних энергиях электронов ($E_e \leq 1,5$ эВ).

По мере увеличения концентрации возбужденных частиц (для атомарных газов — электронно-возбужденных атомов, а для молекулярных — в первую очередь колебательно-возбужденных молекул) на вид ФР начинают влиять обратные процессы — де-возбуждение частиц электронами. Численные расчеты [112, 113, 348] показали, что колебательное возбуждение азота приводит к увеличению доли быстрых электронов по сравнению с ФР при $T_{\text{кол}} = 300$ К (рис. 3.3, кривые 2, 3, 7 и 8). Эффект увеличивается

по мере снижения величины параметра \mathcal{E}/N_0 , а при $\mathcal{E}/N_0 > > 10^{-15}$ В·см² влияние девозбуждения колебательных уровней оказывается несущественным. При малых же $\mathcal{E}/N_0 < 6 \cdot 10^{-16}$ В·см² изменение концентрации быстрых электронов может достигать двух-пяти раз.

Результаты расчетов удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, полученными в положительном столбе тлеющего разряда постоянного тока только при учете колебательного возбуждения (см. рис. 3.3). Отличие ФР молекул по колебательным уровням от задаваемого в расчетах больцмановского распределения (см. гл. IV, § 2), по-видимому, мало сказывается на результатах расчета, так как основной вклад дает дезактивация наиболее заселенных нижних уровней, где отличие от больцмановского распределения невелико.

Все рассмотренные результаты были получены для стационарной или квазистационарной плазмы ($\omega \ll v_{eM}$). В другом предельном случае $\omega \gg v_{eM}$ (высокочастотное поле) вид ФР существенно зависит и от частоты электрического поля. При этом в зависимости от закона изменения сечений столкновения электронов с молекулами при изменении скорости электронов влияние высокой частоты может приводить как к увеличению доли быстрых электронов (N_2 , CO_2), так и не влиять на ФР электронов (Ar, He) [216, 221].

Существенное влияние на вид ФР электронов по энергиям по мере увеличения степени ионизации начинают оказывать и электрон-электронные столкновения ($e - e$), не учтенные в формулах (3.27)–(3.29) и приводящие к максвеллизации ФР (рис. 3.4, а, б). Влияние их в плазме аргона при $\mathcal{E}/N_0 \approx 10^{-16}$ В·см² начинает сказываться уже при достаточно малых степенях ионизации ($y_e \approx 10^{-7} - 10^{-6}$), которые могут достигаться в слаботочных электрических разрядах при пониженных давлениях (тлеющем, ВЧ- и СВЧ-разрядах).

В плазме молекулярных газов влияние $e - e$ столкновений заметно при больших степенях ионизации, чем в инертных (см. рис. 3.4, б), при тех же значениях \mathcal{E}/N_0 . При степенях ионизации $y_e < 10^{-4}$ отклонения ФР от равновесных максвелловских еще весьма велики. По мере увеличения степени ионизации вначале происходит максвеллизация медленных электронов, а затем — быстрых.

Следует иметь в виду, что для расчета неравновесных ФР электронов по скоростям необходимо знать полный набор сечений упругих и неупругих столкновений электронов со всеми компонентами рабочего газа. В настоящее время число газов (особенно молекулярных), для которых сечения известны со степенью точности, достаточной для расчета ФР, весьма ограничено: азот, углекислый газ, водород, окись углерода, кислород, инертные газы. Но и для них с достоверностью определены сечения не всех процессов столкновений.

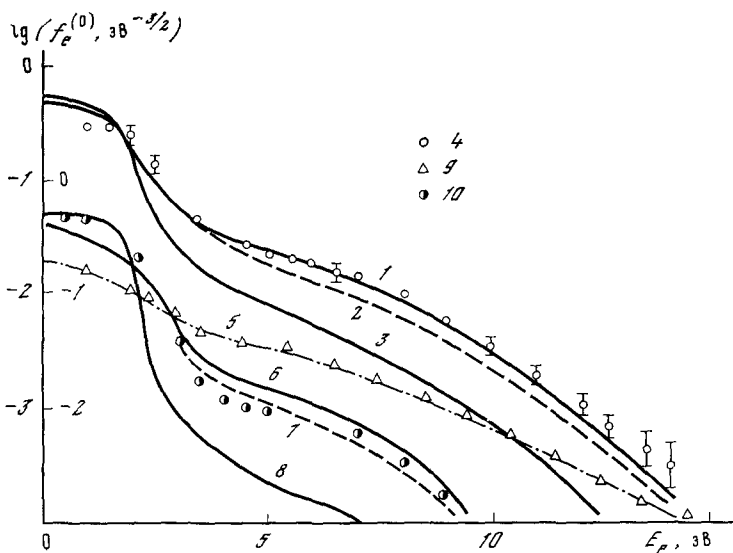


Рис. 3.3. Расчетные и измеренные ФР электронов по энергиям в плазме тлеющего разряда в азоте при различных значениях приведенного электрического поля и колебательной температуры молекул

1 — $\mathcal{E}/N_0 = 9 \cdot 10^{-16}$ В·см², $T_{\text{РОД}} = 8000$ К; 2 — $8 \cdot 10^{-16}$, 8000; 3 — $8 \cdot 10^{-16}$, 300; 4 — $(8 \pm 1) \cdot 10^{-16}$, 7800 ± 1600 [139, 310]; 5 — $1,4 \cdot 10^{-15}$, 8000; 6 — $6 \cdot 10^{-16}$, 8000; 7 — $6 \cdot 10^{-16}$, 6000; 8 — $6 \cdot 10^{-16}$, 300; 9 — $1,4 \cdot 10^{-15}$, 6000—8000 [337, 139]; 10 — $6 \cdot 10^{-16}$, 6000—8000 [337, 139] Линии — расчет [348], точки — эксперимент

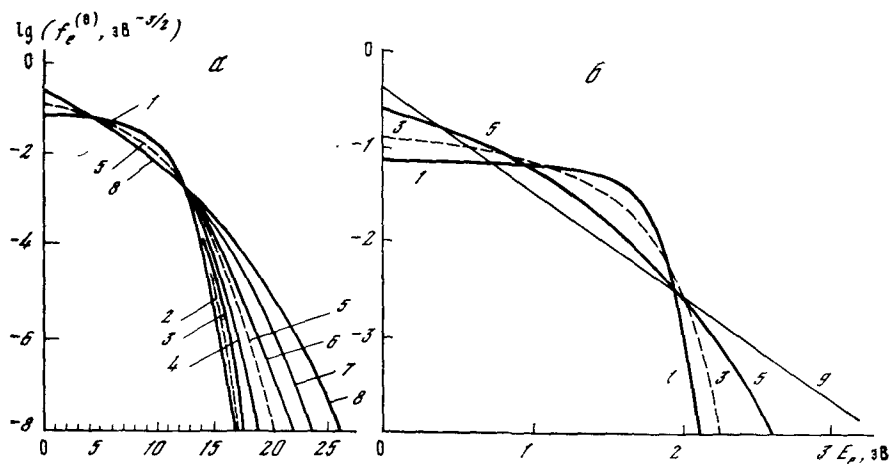


Рис. 3.4. ФР электронов по энергиям при различных степенях ионизации в плазме аргона [338] (а) и азота [348] (б) при $\mathcal{E}/N_0 = 1,7 \cdot 10^{-16}$ В·см²

1 — $y_e = 0$; 2 — $2,25 \cdot 10^{-8}$; 3 — 10^{-8} ; 4 — $4,5 \cdot 10^{-8}$; 5 — 10^{-4} ; 6 — $2,25 \cdot 10^{-4}$; 7 — $4,5 \cdot 10^{-4}$; 8 — 10^{-8} ; 9 — $y_e \rightarrow 1$ (максвелловская ФР)

Поэтому еще в работах [111, 334] предлагалось находить сечения методом последовательных приближений. Вначале выбирается набор сечений в нулевом приближении. С помощью этого набора сечений численным интегрированием уравнения Больцмана находятя ФР электронов по скоростям, по которым рассчитываются коэффициенты диффузии и скорости дрейфа электронов в электрическом поле. Полученные значения сравниваются с результатами измерений в широком диапазоне изменения параметра \mathcal{E}/N_0 в электронных роях. В случае расхождения расчетных и экспериментальных значений вносятся поправки в исходный набор сечений. Вся процедура повторяется до тех пор, пока не достигается согласие расчетных и экспериментальных значений коэффициентов диффузии и скоростей дрейфа электронов во всем диапазоне. Расчеты показали, что использованные транспортные коэффициенты определяются низкоэнергетической частью ФР, так что по ним можно уточнить только транспортные сечения и сечения вращательного и колебательного возбуждения. Для подбора сечений электронного возбуждения молекул предлагалось использовать измеренные экспериментально коэффициенты скорости ионизации и неупругих процессов возбуждения (если такие данные имеются). Но сравнение результатов такого подбора сечений с результатами прямых экспериментов с пересекающимися пучками показало, что такая процедура (по существу, решение обратной математической задачи) является неоднозначной. Она дает хорошие результаты только в том случае, когда форма зависимости сечения от энергии достаточно хорошо известна. Например, было уточнено абсолютное значение сечения колебательного возбуждения молекул азота [349], впоследствии подтвердившееся прямыми измерениями. В то же время попытка подобрать сечения электронного возбуждения оказалась весьма неудачной [350, 351].

Тем не менее и в настоящее время такой метод подбора сечений вращательного и колебательного возбуждения является весьма эффективным и едва ли не единственным методом определения величины сечений вращательного возбуждения молекул [352].

Часто для оценки концентрации быстрых электронов в слабоионизованной плазме используют либо максвелловское, либо дрювестейновское распределения, а среднюю энергию электронов полагают равной

$$\bar{E}_e = \frac{3}{2}E_x = eb_e/D_e. \quad (3.32)$$

Величина E_x определяется по измеренным значениям подвижности b_e и диффузии D_e электронов в зависимости от величины параметра \mathcal{E}/N_0 и приведена для ряда газов в монографии [279]. В более ранних работах, например [353], прямо полагается $E_x = k_B T_e$. Следует иметь в виду, что формула (3.32) справедлива только для максвелловского распределения. Для других типов ФР отношение \bar{E}_e/E_x может изменяться в широких пределах (рис. 3.5).

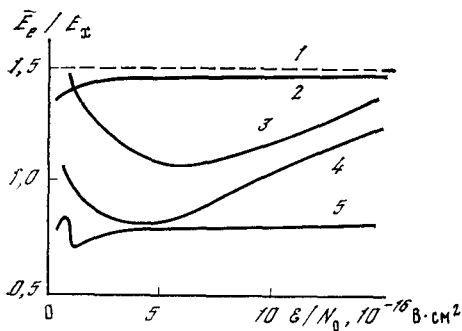


Рис. 3.5. Отношение средней энергии электронов к характеристической в зависимости от величины параметра \mathcal{E}/N_0 для максвелловской ФР в плазме любых газов (1) и для неравновесных ФР в плазме гелия (2), углекислого газа (3), азота (4) и аргона (5)

степени ионизации влияет на низкоэнергетическую часть ФР и, следовательно, должно приводить к искажению зависимости $E_x = \varphi(\mathcal{E}/N_0)$, полученной в электронных роях.

По этим причинам погрешность определения концентрации быстрых электронов с использованием максвелловской (для молекулярных газов) или дрювестейновской (для атомарных газов) ФР и средней энергии электронов по зависимости $E_x = \varphi(\mathcal{E}/N_0)$ может быть весьма велика. Причем основное влияние на погрешность может оказать не отклонение ФР от того или иного закона (при $E_{e,п}/\bar{E}_e < 2-3$ отклонение от максвелловской ФР составляет не более 200% для всех газов [114]), а определение величины средней энергии электронов.

Основная часть экспериментов по определению ФР электронов и все расчеты выполнены для стационарной или квазистационарной плазмы разрядов постоянного тока. Характерное время релаксации ФР электронов по скоростям [92]

$$\tau_{e, \text{рел}} \simeq \delta_e \cdot \text{эф} \nu_{e, \text{эф}} \quad (3.33)$$

Наибольшее время релаксации получается при упругих соударениях в плазме тяжелых инертных газов. Например, в ксеноне при давлении $p = 1$ Тор $\tau_{e, \text{рел}} \approx 10^{-4}$ с. В молекулярных газах за счет неупругих процессов оно значительно уменьшается. Например, в азоте при том же давлении $\tau_{e, \text{рел}} \leq 10^{-7}$ с.

После выключения разряда (снятия электрического поля) существенную роль в установлении ФР начинают играть столкновения электронов с возбужденными частицами, время релаксации концентрации которых может быть существенно больше, чем время

Кроме того, значения $E_x = b_e/D_e = \varphi(\mathcal{E}/N_0)$ получаются из экспериментов в электронных роях при малых степенях ионизации и возбуждения. В плазме электрических разрядов степени возбуждения и ионизации существенно выше и могут повлиять на зависимость $E_x = \varphi(\mathcal{E}/N_0)$, поскольку возможно изменение ФР электронов. Расчеты для плазмы азота показали, что учет влияния колебательного возбуждения молекул не меняет существенно низкоэнергетическую часть ФР (см. рис. 3.3) и не влияет на величины скорости дрейфа и характеристической энергии [112, 113, 348]. Увеличение

релаксации ФР. Это приводит к нагреву электронов, существенному изменению их ФР по скоростям и значительному замедлению релаксации ФР к равновесию с ФР по скоростям тяжелых частиц [234, 235, 345, 346, 354].

Сильноионизованная плазма

В случае $v_{ee} \gg \delta v_{eM}$ электрон-электронные столкновения приводят к максвеллизации ФР электронов по скоростям. Переход от неравновесной ФР к равновесной максвелловской происходит в довольно широком диапазоне изменения степени ионизации. Если ввести параметр

$$a = \frac{v_{ee}(\bar{v}_e)}{\delta v_{eM}(\bar{v}_e)} \simeq 10^8 y_e \left(\frac{1 \text{ эВ}}{E_e} \right)^2 \left(\frac{10^{-16} \text{ см}^2}{\sigma_{eM}} \right) \left(\frac{10^{-4}}{\delta} \right), \quad (3.34)$$

то плазму можно считать сильноионизованной, а ФР — максвелловской в инертных газах лишь при $a \geq 50$. При $a \leq 5$ она является слабоионизованной. Особенно сильно растянута область перехода для быстрых электронов. Максвелловское распределение в хвосте ФР при энергии электронов $E_e > \bar{E}_e$ устанавливается при выполнении соотношения [92]

$$a \geq (E_e/k_B T_e)^2. \quad (3.35)$$

Например, в электрических дугах при атмосферном давлении в аргоне и в аргоне с малыми добавками молекулярных газов ($k_B T_e \simeq 1$ эВ) для электронов, столкновения с которыми приводят к возбуждению атомов ($E_e \geq 12$ эВ), ФР можно считать максвелловской при $y_e > 10^{-6}$, т. е. практически во всей зоне токопроводящего канала [141]. Однако температура электронов в электрическом поле всегда превышает температуру тяжелых частиц. Разность температур можно оценить из соотношения [92, 139]

$$\Delta T = T_e - T_r = \frac{2\mathcal{E}^2 e^2 \mathcal{K}_\sigma (\omega/v_{эф})}{3k_B m_e \delta_e (T_e) [v_{эф}^2 (T_e, T_r) + \omega^2]}, \quad (3.36)$$

где \mathcal{K}_σ — кинетический коэффициент, зависящий от закона изменения сечения со скоростью электронов, $v_{эф}$ и $\delta_{эф}$ — эффективные частота соударений, сопровождающаяся потерей энергии, и доля теряемой энергии. Эти величины усреднены по всем процессам и ФР электронов по скоростям [92, 355].

ФР электронов по скоростям и исследование механизмов физико-химических процессов

Для исследования механизмов физико-химических процессов и химических реакций в неравновесной плазме необходимо иметь данные о высокоэнергетических хвостах ФР электронов по энергиям, поскольку именно эти быстрые электроны инициируют возбуждение, ионизацию и химические реакции в смеси.

В слабоионизованной плазме (к этому случаю относится плазма слаботочных электрических разрядов при пониженных давлениях $p < 10$ Тор, $j \leq 100$ мА/см²) ФР электронов существенно отличаются от равновесных максвелловских.

Несмотря на растущее с каждым годом количество экспериментальных и теоретических работ, сведения о ФР электронов и особенно об их высокоэнергетических хвостах являются явно недостаточными с точки зрения исследования механизмов физико-химических процессов. Это обусловлено большими погрешностями зондового метода в хвостах ФР, отсутствием надежной теории зондов при давлении газа $p \geq 1-3$ Тор, а также в плазме сложного химического состава, в которой может образовываться большое количество отрицательных и комплексных ионов, возможно образование твердой фазы и пленок на поверхности зонда. Существенные погрешности измерений могут быть связаны с неустойчивостью разрядов, с наличием стоячих или бегущих страт.

Часто встречаются попытки измерить «температуру» электронов с помощью одиночного или двойных зондов Ленгмюра в таких условиях, когда ФР электронов заведомо неравновесна. Такие измерения в лучшем случае дают сведения о ФР в узком диапазоне малых энергий электронов ($E_e/\bar{E}_e \simeq 1$) и не могут быть использованы для анализа механизмов процессов.

Существенные трудности возникают при измерениях ФР электронов в ВЧ- и СВЧ-разрядах. Данные о высокоэнергетических хвостах ФР в них практически отсутствуют.

Наибольшее количество экспериментальных данных о ФР электронов накоплено к настоящему времени для стационарной, квазиоднородной плазмы слаботочных тлеющих разрядов постоянного тока.

Существенные трудности, связанные с измерением ФР электронов по скоростям, заставляют обращаться к расчету. Но для использования расчетных данных необходимо убедиться, насколько предположения, сделанные при расчете, соответствуют условиям эксперимента, а также определить макроскопические параметры плазмы, влияющие на ФР электронов: величину параметра \mathcal{E}/N_0 , состав нейтральной компоненты плазмы, степень ионизации и возбуждения по внутренним степеням свободы. В связи с этим наибольшие трудности возникают при переносе результатов расчета ФР в условия ВЧ- и СВЧ-разрядов, поскольку измерения макроскопических параметров плазмы для них затруднены (см. гл. II, § 3).

Перенос результатов расчета ФР на условия разрядов постоянного тока также не является простой задачей. Прежде всего надо помнить, что расчеты проводятся для однородной плазмы. Влиянием пространственной неоднородности на ФР можно пренебречь, если

$$\frac{\partial f_e}{\partial r} \lambda_e \ll f_e. \quad (3.37)$$

Это условие не выполняется при малых давлениях, когда размеры сосуда близки или превышают длину свободного пробега электронов ($R \lesssim \lambda_e$).

При радиусе трубки в несколько сантиметров условие (3.37) нарушается уже при давлениях $p \leq 0,1$ Тор. В этом случае ФР уже не определяется величиной параметра \mathcal{E}/N_0 , составом газа, степенями ионизации и возбуждения газа. Экспериментально в таких условиях для ряда газов было показано, что ФР близка к максвелловской — так называемый «парадокс Ленгмюра». Это явление объясняется в настоящее время влиянием столкновений электронов со стенками разрядной трубки.

Условие (3.37) может нарушаться и при наличии неустойчивостей — бегущих и стоячих страт, возникновение которых зависит от многих параметров, и его трудно предсказать априори [114]. Поэтому прежде чем переносить результаты расчетов ФР на те или иные условия, необходимо убедиться в отсутствии страт. Экспериментально это делается либо с помощью регистрации шумов плазмы плавающим зондом, либо регистрации флуктуаций излучения плазмы с помощью фотоумножителя с выходом на осциллограф с широкополосным усилителем — в случае бегущих страт. Наличие же стоячих легко определяется визуально. Сильная пространственная неоднородность плазмы в стратах делает исследование механизмов процессов при их наличии в настоящее время невозможным.

Наконец, даже в пространственно-однородной плазме положительного столба постоянного тока в молекулярных газах возможно изменение ФР электронов по скоростям, обусловленное изменением состава нейтральной компоненты плазмы вследствие протекающих в плазме химических реакций. Это существенно усложняет задачу изучения механизмов физико-химических процессов и химических реакций в неравновесной плазме и делает необходимым изменение градиентов параметров плазмы, в первую очередь изменения ФР электронов по длине и радиусу столба.

Значительно упрощается задача нахождения ФР электронов по скоростям в сильноионизованной плазме. Однако увеличение степени ионизации достигается, как правило, значительным увеличением плотности тока и вкладываемой мощности электрического поля, что приводит к существенному увеличению нагрева газа, контрагированию столба разряда, переходу к дуговому разряду. В иницировании физико-химических процессов в такой плазме существенную роль начинают играть столкновения тяжелых частиц, различные ступенчатые процессы. Становится трудно разделить их влияние и влияние столкновений с электронами. Изучение механизмов процессов в таких условиях существенно облегчается, если известны коэффициенты скорости процессов, иницируемых заряженными или метастабильными частицами, которые могут быть надежно измерены в условиях слабоионизованной плазмы сильнонеравновесных разрядов при пониженных давлениях.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЧАСТИЦ ПО УРОВНЯМ ВНУТРЕННЕГО ВОЗБУЖДЕНИЯ

§ 1. ВРАЩАТЕЛЬНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Молекулы в основном электронном состоянии

При столкновениях электронов с молекулами прямое возбуждение вращательных уровней, связанное с передачей энергии электрона на вращение, малоэффективно ввиду малости массы электрона. Поэтому величины сечений вращательного возбуждения в области энергий от пороговых ($E_{ц,вр} = 3 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-3}$ эВ) до $E_e = 10^{-2} - 10^{-1}$ эВ и для гомоядерных молекул (N_2 , H_2 , D_2 , O_2 , . . .) достигают 10^{-17} см². В случае гетероядерных молекул, взаимодействие которых с электронами обусловлено дипольным моментом, сечение несколько выше и может достигать 10^{-16} см².

Кроме того, вращательное возбуждение молекул может происходить в процессе резонансного захвата электрона с образованием промежуточного нестабильного отрицательного молекулярного иона с его последующим распадом. В этом случае сечения вращательного возбуждения могут достигать значений порядка 10^{-15} см² [356—363]. Однако резонансное возбуждение имеет место при сравнительно больших энергиях электронов (несколько электронвольт), при которых более существенную роль в передаче энергии играет колебательное и даже электронное возбуждение молекул. Сечения девозбуждения вращательных уровней молекул электронами достигают такой же величины.

Более эффективно возбуждение и девозбуждение вращательных уровней при столкновениях молекул с тяжелыми частицами. В этом случае при любом столкновении в направлении, не совпадающем с осью молекулы, возможна передача большой доли поступательной энергии тяжелых частиц на вращение.

Число столкновений $Z_{вр} = (\tau_{вр}/\tau_{ц,рел})$ (где $\tau_{ц,рел}$ — время поступательной релаксации (3.8), $\tau_{вр}$ — вращательной), необходимое для полного обмена энергией между поступательной и вращательной степенями свободы тяжелых частиц, описывается выражением

$$Z_{вр} = \frac{3}{8} \frac{M_1 + M_2}{M_1} \frac{(1+b)^2}{b}. \quad (4.1)$$

Здесь $b = 4I/\mu d^2$. Величины $d = d_1 + d_2$, M_i , d_i — массы и диаметры сталкивающихся частиц, I — момент инерции относительно оси, проходящей через центр масс.

Таблица 4. 1. Число соударений молекул M_1 и M_2 , необходимое для вращательной релаксации при $T_{\Gamma} = 300$ К [18]

M_1	M_2						M_1	$M_2 = M_1$
	He	Ne	Ar	Kr	Xe	$M_2 = M_1$		
CH_4	8	34	77	169	302	14—17	N_2	4—13
CD_4	4	18	39	29	159	12	O_2	2—30
$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	2	3	5	11	17	7	H_2	350—520
SF_6	2	2	3	6	10	7	D_2	200
CCl_4	2	2	3	5	7	6	SiBr_4	5
CF_4	2	2	4	8	15	6	SiH_4	28

В чистом двухатомном газе

$$Z_{\text{вр}} = \frac{3}{8} \frac{(1 + 2b_1)^2}{b_1}, \quad (4.2)$$

где $b_1 = 2I/\mu d_1$. Результаты расчетов по этим формулам удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными табл. 4.1, полученными ультразвуковыми методами или из измеренных коэффициентов переноса — диффузии, вязкости, теплопроводности.

Для всех молекулярных газов $Z_{\text{вр}}$ колеблется от нескольких единиц до нескольких десятков. Увеличение массы партнера по столкновению приводит к замедлению вращательной релаксации, что связано с уменьшением эффективности передачи энергии (сравните с δ_{y}).

С ростом температуры число столкновений $Z_{\text{вр}}$ увеличивается:

$$Z_{\text{вр}} = \frac{Z_{\text{вр}}^{\infty}}{1 + (\pi/2)^{3/2} (T^*/T_{\Gamma})^{1/2} + (\pi^2/4 + \pi) (T^*/T_{\Gamma})}, \quad (4.3)$$

где $T^* = \varepsilon^*/k_{\text{B}}$ — величина, характеризующая глубину потенциальной ямы межмолекулярного потенциала [34]. Значение $Z_{\text{вр}}^{\infty}$ может быть определено из экспериментальных данных, полученных при комнатной температуре.

Исключением является вращательная релаксация в водороде и дейтерии ($Z_{\text{вр}} = 200—500$) при $T_{\Gamma} = 300$ К, что связано с большой величиной вращательного кванта. Для столкновений этих молекул имеются квантовомеханические расчеты $Z_{\text{вр}}$ [18].

Большая эффективность вращательной релаксации объясняется, по-видимому, тем, что существенную роль в ней играют многоквантовые переходы ($\Delta j > 1$), а также эффективный нерезонансный обмен вращательной энергией.

Вращательная релаксация эффективна и при соударениях возбужденных молекул со стенками или твердыми частицами.

Коэффициенты аккомодации вращательной и поступательной энергий близки и не сильно отличаются от единицы [221, 364, 365].

Для оценки возможных отклонений распределения молекул по вращательным уровням основного состояния рассмотрим модельную задачу: система ротаторов А помещена в термостат атомов В с поступательной температурой $T_A = T_B = T_r$ [130]. Балансные кинетические уравнения (1.90) для заселенностей вращательных уровней $[A(j)]$ молекул в этом случае принимают вид

$$\frac{d[A(j)]}{dt} = \sum_{j_1} [k(j, j_1)[A(j_1)] - k(j_1, j)[A(j)]] + Q_j, \quad (4.4)$$

где $k(j_1, j)$ — коэффициенты скорости вращательных переходов между уровнями j_1 и j при столкновениях с частицами термостата, Q_j — мощность посторонних источников заселения уровня j . Посторонними источниками заселения могут служить столкновения молекул с электронами, дезактивация колебательных или электронных уровней, экзотермические химические реакции.

Поскольку ФР частиц по скоростям в этом случае являются максвелловскими (см. гл. III, § 1) и для коэффициентов скорости прямых и обратных вращательных переходов между уровнями j_1 и j выполняются соотношения детального баланса (см. гл. I, § 2), при $Q_j = 0$ установится равновесное больцмановское заселение вращательных уровней с $T_{вр} = T_r$. Отклонениями от равновесного распределения можно пренебречь, если

$$(Q_j/k(j_1, j)[A(j)] \ll 1. \quad (4.5)$$

В случае дополнительного заселения за счет соударений с электронами

$$\begin{aligned} \frac{Q_j}{k(j_1, j)[A(j)]} &\leq k(A, e; j_1 | A, e; j_0) \sigma_{вр} \frac{N_e}{N_0} = \\ &= \frac{k(A, e; j_1 | A, e; j_0)}{Z_0} y_e Z_{вр} \frac{3}{16} \frac{(M_A + M_B)^2}{M_A M_B}, \end{aligned} \quad (4.6)$$

где $k(A, e; j_1 | A, e; j_0)$ — коэффициент скорости возбуждения вращательных уровней (рис. 4.1); $Z_0 = (\pi k_B T / M_B) \sigma_{A, B}^2$ — частота газокинетических столкновений в расчете на одну молекулу В [18]; M_A, M_B — массы молекул и частиц термостата ($M_A = M_B$, если молекулы находятся в собственном газе).

В (4.6) использован тот факт, что время вращательной релаксации больше всех характерных значений времени релаксации отдельных вращательных уровней.

Соотношение (4.6) позволяет оценить соотношение (4.5) для различных случаев. В частности, в холодной молекулярной плазме ($T_r < 10^3$ К, $\bar{E}_e > 1-2$ эВ) отклонением ФР по вращательным уровням за счет электронного удара от равновесных ($T_{вр} = T_r$) можно пренебречь при $y_e \ll 10^{-4}$.

По мере увеличения степени ионизации плазмы наблюдается снижение величины средней энергии электронов, что приводит к уменьшению сечения вращательного возбуждения электронным ударом (меньше вклад резонансного рассеяния), но увеличивается число столкновений, необходимых для вращательной релаксации $Z_{вр}$. Поэтому, например, в дуговой плазме при атмосферном давлении, горящей в газе гомоядерных молекул (O_2 , N_2 , воздух, их смеси с аргоном и т. д.), влиянием электронного удара на заселение вращательных уровней можно пренебречь лишь при $y_e \ll 10^{-3}$, а в газе гетероядерных молекул (например, CO) это возможно лишь при $y_e \ll \ll 10^{-4}$. При более высоких степенях ионизации возможно увеличение $T_{вр}$ по сравнению с T_r . Отличие $T_e \gg T_r$ в этих условиях, как правило, невелико, так что электронный удар не будет приводить к существенным отклонениям ФР по вращательным уровням от равновесных в дуговой плазме.

Соотношения (4.5), (4.6) позволяют оценить максимально возможные отклонения от равновесных ФР по вращательным уровням и за счет дезактивации колебательных или электронных уровней. Только в этом случае вместо $k(e, A; j_1 | j_0; e, A)$ необходимо подставить коэффициенты скорости колебательного или электронного возбуждения молекул (см. гл. IV, § 2; гл. V, § 1). Они, как правило, не превышают максимальных значений коэффициентов скорости вращательного возбуждения, использованных для приведенных выше оценок (см. рис. 4.1). Поэтому влиянием дезактивации колебательно- или электронно-возбужденных молекул на заселение вращательных уровней можно заведомо пренебречь при малых степенях ионизации ($y_e \ll 10^{-4}$ для азота в холодной плазме).

Быстрые химические реакции, приводящие к избирательному заселению возбужденных вращательных уровней, также могут вызвать отклонение ФР по вращательным уровням от равновесных с $T_{вр} = T_r$. Для этого необходимо, чтобы было нарушено условие (4.5). При этом можно достичь даже инверсной заселенности вращательных уровней. Условия возникновения инверсии детально рассмотрены в работе [130] и показано, что для ее реализации

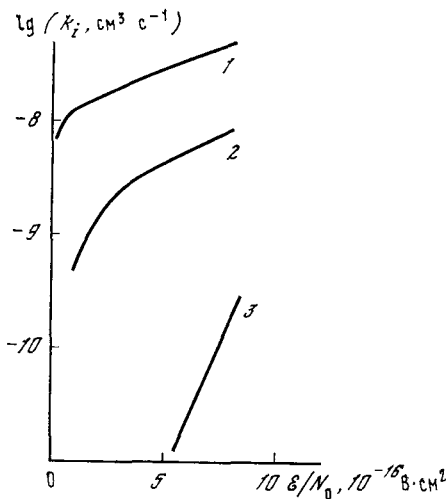


Рис. 4.1. Зависимость суммарных коэффициентов скорости вращательного (1), колебательного (2) и электронного (3) возбуждения молекулы азота электронами от величины параметра E/N_0 ($T_{вр} = T_{кол} = T_{эл} = 300K$) [344, 348]

необходима накачка на отдельные высокорасположенные вращательные уровни $j \geq 10-15$ с достаточно высокой пороговой мощностью.

Возникновение инверсии возможно и при быстром охлаждении молекулярного газа, например в сопле Лавая [130, 366].

В настоящее время лазерная генерация на вращательных переходах, обусловленная инверсией заселенности вращательных уровней, получена на большом числе переходов целого ряда молекул (H_2O , D_2O , HCN , $BrCN$, ICH , H_2CO , H_2S , SO_2 , COS , CH_3F , CH_3OH). Но достигнутые уровни генерации в непрерывном и импульсном режимах незначительны. Это связано, с одной стороны, с высоким требованием, предъявляемым к скоростям накачки, а с другой — с высокими скоростями вращательной релаксации, разрушающей инверсию.

Молекулы в возбужденных состояниях

Все что было изложено в предыдущем разделе, касалось вращательного возбуждения молекул в основном электронном состоянии и в возбужденных состояниях, время жизни которых (относительно радиационных переходов и дезактивации за счет столкновений с другими частицами, в том числе и химических реакций) достаточно велико по сравнению с характерным временем вращательной релаксации. ФР по вращательным уровням молекул, находящихся в короткоживущих электронных состояниях ($\tau_{эл} \ll \tau_{вр\text{ рел}}$), целиком определяются механизмом возбуждения и могут значительно отличаться от равновесных с $T_{вр} = T_r$.

Принято считать, что возбуждение электронных состояний в результате столкновений молекул в основном электронном состоянии с электронами не приводит к существенному искажению распределения заселенностей вращательных уровней, что связано с правилами отбора для электронных переходов

$$\Delta j = \pm 1. \quad (4.7)$$

Однако детальное исследование этого вопроса [253] показало, что правила отбора (4.7) не являются строгими, что приводит к заметному искажению распределения (рис. 4.2) при

$$k_B T_{вр} \ll (hB_e/c). \quad (4.8)$$

В противоположном случае ($k_B T_{вр} \gg (hB_e/c)$) нарушение правил отбора не приводит к заметным отклонениям от равновесного распределения по вращательным уровням и в короткоживущих возбужденных состояниях.

Значительные отклонения от равновесных распределений получаются при заселении короткоживущих электронных состояний в результате экзотермических реакций при соударениях тяжелых частиц [179—181].

Мономолекулярный распад электронно-возбужденных молекул (преддиссоциация вращением) также приводит к значительным

искажениям распределений по вращательным уровням — хорошо известному явлению обрыва или ослабления вращательной структуры полос при любых распределениях скоростей заселения различных вращательных уровней [41, 42, 367—369]. Аналогичное искажение заселенности вращательных уровней должно наблюдаться и в случае химических реакций при столкновении возбужденных молекул с другими частицами, если коэффициенты скорости реакции не монотонно зависят от номера вращательного уровня (например, преддиссоциация с $j > j_{п}$ возбужденного состояния, индуцированная столкновениями).

Отклонения ФР короткоживущих электронно-возбужденных молекул по вращательным уровням от равновесной Больцмановской с $T_{вр} = T_{г}$ требуют тщательного анализа механизмов возбуждения при попытках измерения $T_{г}$ методом относительной интенсивности во вращательной структуре электронно-колебательных полос, излучаемых плазмой (см. гл. II, § 3). Если температура заселения вращательных уровней в возбужденных состояниях не отличается от вращательной температуры молекул в основном состоянии, не всегда можно считать $T_{г} = T_{вр}$. Отличие этих температур может быть обусловлено возбуждением молекул электронным ударом (при достаточно больших степенях ионизации $y_e \gg 10^{-3}$ и $T_e > T_{г}$) либо наличием источников избирательного заселения вращательных уровней за счет быстрых химических реакций, дезактивации электронно-возбужденных молекул и т. д. при нарушении условия (4.5).

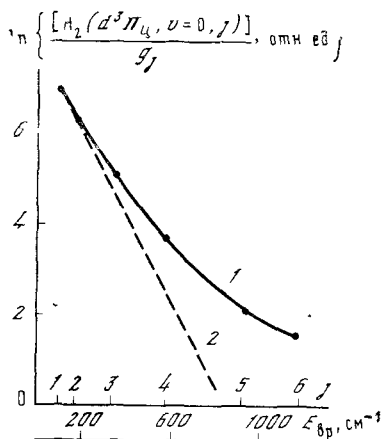


Рис. 4.2. ФР по вращательным уровням возбужденного электронного состояния $d^3\Pi_u$ молекулы водорода в тлеющем разряде [253]

1 — эксперимент, 2 — Больцмановская ФР при $T_{вр} = T_{г}$

§ 2. КОЛЕБАТЕЛЬНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ МОЛЕКУЛ

Распределение по колебательным уровням основного электронного состояния

Процесс прямого колебательного возбуждения молекул электронным ударом также является малоэффективным, сечения его не превышают 10^{-17} — 10^{-16} см² [352, 370, 371]. Они ниже значений, зарегистрированных экспериментально для большинства двух- и многоатомных молекул. Кроме того, практически для всех исследованных молекул в сечениях колебательного возбуждения

наблюдается резонансная структура, обусловленная образованием промежуточного нестабильного отрицательного иона:

$$AB(i, v_0) + e \frac{\Gamma(n, \bar{v}_n | i, v_i)}{\Gamma(i, v_0 | n, \bar{v}_n)} AB^-(n, v_n) \frac{\Gamma(i, v_i | n, v_n)}{\Gamma(n, v_n | i, v_i)} AB(i, v_i) + e. \quad (4.9)$$

В квазистационарном приближении сечение возбуждения колебательного уровня v_1 состояния i с уровня v_0 этого же состояния через колебательный уровень промежуточного состояния v_n отрицательного иона равно [137]

$$\sigma(i, v_i | n, v_n | i, v_0; E_e) = \frac{\hbar\pi}{2m_e E_e} \frac{g_n}{g_e g_i} \frac{\Gamma(n, v_n | i, v_0) \Gamma(i, v_i | n, v_n)}{(E_e - \Delta E_{i, n}^{v_0, v_n})^2 / \hbar^2 + \frac{\Gamma(n)^2}{4}}. \quad (4.10)$$

Здесь $\Gamma(\mathbf{i} | \mathbf{n})$ — вероятность перехода, с^{-1} .

Отсюда следует, что ширина резонансных пиков в сечениях колебательного возбуждения равна величине $\hbar\Gamma(\mathbf{n})$, где $\Gamma(\mathbf{n})$ — полная вероятность распада уровня \mathbf{n} иона по всем каналам. После интегрирования (4.10) по энергии электронов получаем полную площадь пика

$$\int \sigma(i, v_i | n, v_n | i, v_0; E_e) E_e dE_e = \frac{\pi^2 \hbar^3}{m_e} \frac{g_n}{g_e g_i} \frac{\Gamma(\mathbf{n} | \mathbf{i}) \Gamma(i, v_i | n, v_n)}{\Gamma(\mathbf{n})}. \quad (4.11)$$

Комбинирование (4.10) и (4.11) позволяет получить из экспериментальных данных информацию о вероятности распада $\Gamma(\mathbf{n})$ и положении потенциальной кривой отрицательного иона [366].

Различные пики в сечениях возбуждения, показанные на рис. 4.3, соответствуют образованию иона на различных колебательных уровнях v_n . Суммирование (4.10) по всем v_n дает полное сечение возбуждения уровня i, v_i .

Если время жизни промежуточного иона $\Gamma(\mathbf{n})^{-1}$ больше характерного времени колебаний ядер в ионе, то вероятность распада

$$\Gamma(n, v_n | i, v_i) = \Gamma_e(i | n, \overline{R_{i, n}^{v_i v_n}}) q_{i, n}^{v_i v_n}, \quad (4.12)$$

$$\Gamma(\mathbf{n}) = \Gamma(n, v_n) = \sum_{i, v_i} \Gamma(n, v_n | i, v_i),$$

где R — среднее межъядерное расстояние, $\Gamma_e(i | n)$ вероятность электронного перехода.

Такой случай реализуется для всех исследованных молекул, кроме водорода. Для азота и окиси углерода эти времена сравнимы между собой при малых межъядерных расстояниях, так что (4.12) там не выполняется; оно применимо при больших межъядерных расстояниях. Использование (4.12) не приводит к существенным

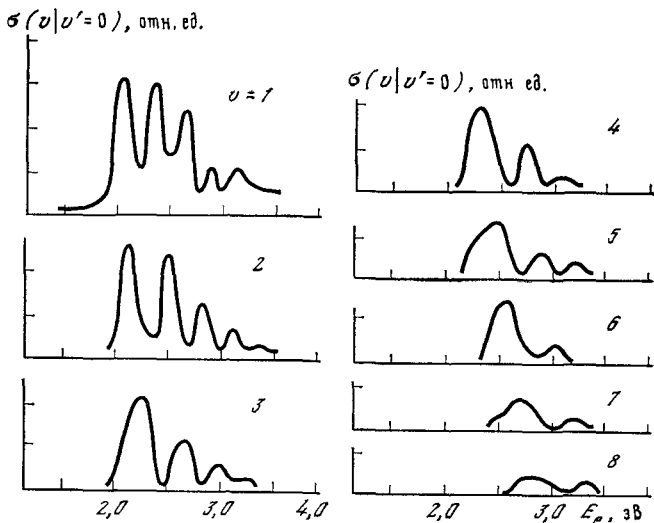
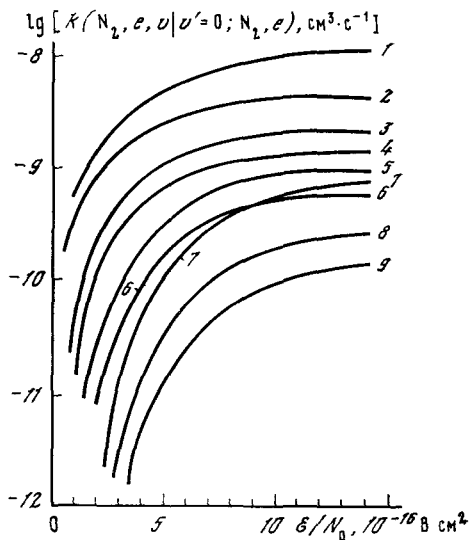


Рис. 4.3. Сечения возбуждения колебательных уровней ($v = 1-8$) молекулы азота $N_2(X^1\Sigma_g^+, v' = 0)$ электронами (при $E_e = 2,3$ эВ, сумма сечений равна $5 \cdot 10^{-16}$ см²)

Рис. 4.4. Зависимость коэффициентов скорости колебательного возбуждения молекул азота электронами от величины параметра \mathcal{E}/N_0 ($T_{\text{кол}} = T_{\text{вр}} = 300\text{K}$, $u_e < < 10^{-6}$) [348]

1 — суммарный коэффициент для уровней $v = 1-8$, 2 — для $v = 1$, 3 — 2, 4 — 3, 5 — 4, 6 — 5, 7 — 6, 8 — 7, 9 — 8



погрешностям в первых пиках сечений (см. рис. 4.3), определяющих в основном величину коэффициентов скорости возбуждения. В случае неприменимости этого выражения разработаны методы расчета в импульсном приближении [371].

Величины $\Gamma_e(i|n)$ для ряда молекул достигают $10^{14}-10^{15}$ с⁻¹, что соответствует сечениям в максимумах примерно $10^{-14}-10^{-15}$ см². Выражения (4.10)–(4.12) можно использовать для нахождения сечений резонансного возбуждения молекул с возбуж-

денных колебательных уровней $v_i > 0$ по измеренным сечениям колебательного возбуждения с уровней $v_i = 0$ [112, 113, 371].

Необходимо отметить, что $\Gamma_e(n)$ и $q_{v_i, v_n}^{1, n}$ в принципе могут зависеть от номера вращательного уровня. Специального исследования этого вопроса, к сожалению, не проводилось. В этом случае в (4.10)—(4.12) все вероятности необходимо усреднить по вращательной структуре. Наличие такой зависимости может существенно повлиять на величину сечений колебательного возбуждения при повышении температуры заселения вращательных уровней.

Уровневые коэффициенты скорости возбуждения колебательных уровней получаются усреднением сечений по ФР электронов по энергиям. Результаты расчетов для ряда молекул приведены на рис. 4.4—4.6 в виде зависимостей от параметра \mathcal{E}/N_0 , определяющего вид ФР электронов по энергиям при малых степенях ионизации $y_e \rightarrow 0$, или T_e .

Для нахождения коэффициентов скорости обратных процессов (девозбуждения колебательных уровней при неравновесных ФР электронов) необходимо использовать соотношение микроскопической обратимости для сечений (см. гл. I, § 2) с последующим усреднением по ФР.

Резонансное возбуждение колебательных уровней приводит к большой вероятности обмена энергией между электронами и колебательными степенями свободы молекул [352, 372].

Возбуждение колебательных уровней при соударениях молекул с тяжелыми частицами исследовалось во многих теоретических и экспериментальных работах, а результаты подробно изложены в [18, 77, 373—378]. Теоретические расчеты в большинстве случаев позволяют получить температурную зависимость вероятностей переходов в предположении $T_{вр} = T_r$, а абсолютные значения необходимо уточнять путем сравнения результатов с экспериментальными данными.

До недавнего времени экспериментальные исследования колебательной релаксации осуществлялись либо в ударных волнах, либо по поглощению и дисперсии ультразвука. Результатом измерений в обоих случаях является время релаксации колебательной энергии молекул [18, 77, 379, 380]. С созданием лазеров появилась возможность исследования вероятности переходов между отдельными уровнями методом лазерной флуоресценции [381—386].

Типичная зависимость вероятностей поступательно-колебательных $V-T$ -переходов и обмена колебательными квантами $V-V$ от номера колебательного уровня при столкновениях с невозбужденными молекулами азота изображена на рис. 4.7. Вероятности $V-T$ -переходов составляют $< 10^{-6}$ на одно столкновение при низких температурах газа для нижних уровней $v < 25$, но монотонно увеличиваются с температурой и номером колебательного уровня. Вероятности обмена $V-V$ существенно выше. Наиболее велики вероятности резонансного и квазирезонансного обмена

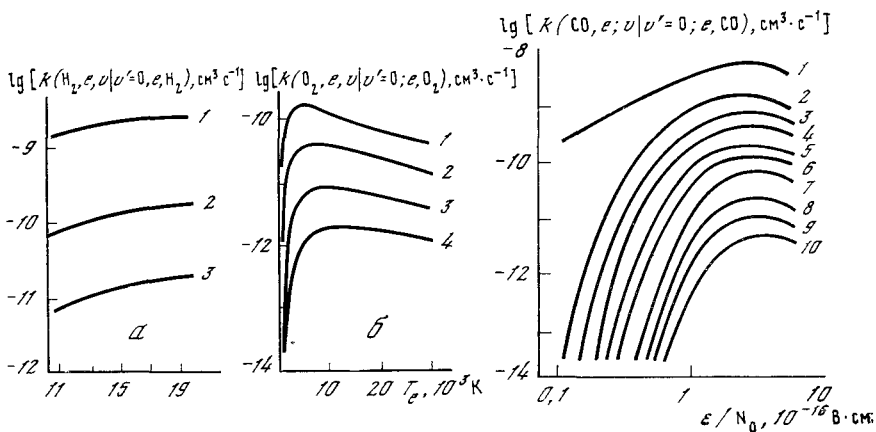


Рис. 4.5. Зависимость коэффициентов скорости колебательного возбуждения молекул водорода [404] (а) и молекул кислорода [405] (б) электронным ударом от температуры электронов

1 — $\nu = 1$, 2 — 2, 3 — 3, 4 — 4

Рис. 4.6. Коэффициенты скорости колебательного возбуждения молекул окиси углерода электронным ударом в зависимости от величины параметра ϵ/N_0 в смеси $\text{CO} : \text{He} = 1 : 10$ [402]

Номера кривых соответствуют номеру возбуждаемого уровня ν ($T_{\text{вр}} = T_{\text{кол}} = 300 \text{ K}$, $\nu_e < 10^{-6}$)

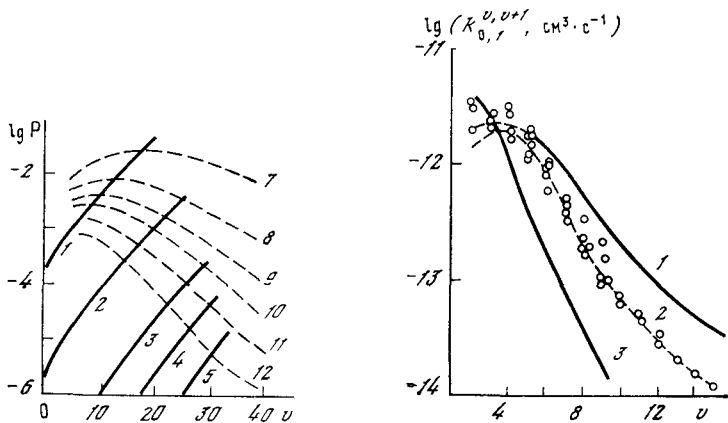


Рис. 4.7. Зависимость вероятностей $V-T$ -переходов $P_{v, v+1}$ (1-6) и $V-V$ -переходов $P_{1,0}^{v, v+1}$ (7-12) при столкновениях молекул азота от номера колебательного уровня основного электронного состояния при разных температурах ($T_{\text{r}} - T_{\text{вр}}$) [118]

1, 7 — $T_{\text{r}} = 3340 \text{ K}$; 2, 8 — 1500; 3, 9 — 1000; 4, 10 — 750; 5, 11 — 500; 6, 12 — 334

Рис. 4.8. Коэффициенты скорости $V-V$ -обмена при столкновениях молекул окиси углерода в зависимости от номера уровня и температуры ($T_{\text{r}} = T_{\text{вр}} = T$) [402]

1 — $T = 500 \text{ K}$; 2 — 300, 3 — 100. Точки — эксперимент ($T = 300 \text{ K}$)

($\sim 10^{-3}$ при 300 К), но они резко уменьшаются по мере увеличения дефекта энергии. Рост вероятностей квазирезонансного обмена с температурой меньше, чем для вероятностей $V-T$ -процессов и нерезонансного $V-V$ -обмена.

Наибольшую величину имеют вероятности одноквантовых переходов. Многоквантовые переходы обусловлены неадиабатическими столкновениями и существенны лишь для верхних уровней, где

$$E_{\text{кол}}(v) - E_{\text{кол}}(v-1) \simeq k_B T_g.$$

Для дипольных молекул вероятности $V-T$ - и нерезонансных $V-V$ -переходов выше, чем для гомоядерных за счет более дальнего действующего дипольного взаимодействия (рис. 4.8).

При низких давлениях газа существенную роль в дезактивации колебательно-возбужденных молекул может играть гетерогенная релаксация ($V-W$). Вероятность дезактивации на стенке или коэффициент аккомодации (γ) для разных молекул меняется в широких пределах (от 10^{-4} до единицы) и зависит также от типа поверхности, способа ее обработки и температуры (см. табл. 4.2).

При изучении гетерогенной релаксации молекул азота в широком интервале температур поверхности и давления газа было обнаружено два типа центров, на которых происходит колебательная релаксация. Первый тип соответствует физической адсорбции, второй — химической адсорбции на поверхностных центрах. При физической адсорбции вероятность дезактивации не зависит от давления и уменьшается с ростом температуры, при химической — уменьшается с давлением газа и растет с увеличением температуры стенки $T_{\text{ст}}$:

$$\begin{aligned} \gamma &= \gamma_{\text{физ}} + \gamma_{\text{хим}} = 3,9 \cdot 10^{-4} \exp(500/T_{\text{ст}}) + \\ &+ (0,145/p) \exp(-3000/T_{\text{ст}}), \\ \gamma &= k_g d / \bar{v}_M, \end{aligned} \quad (4.13)$$

где k_g — коэффициент скорости дезактивации, $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; d — диаметр трубки, \bar{v}_M — средняя скорость молекул, p — давление (Тор).

По современным представлениям, релаксация на центрах физической адсорбции приводит к преимущественной потере одного колебательного кванта, а на центрах химической адсорбции — к потере всей колебательной энергии [387, 388].

Несмотря на то, что сечения колебательного возбуждения молекул электронами ($e-V$) не очень сильно превышают сечения вращательного возбуждения, роль электронного удара в колебательном возбуждении оказывается более существенной, чем в случае вращательного возбуждения (см. гл. IV, § 1). Это обусловлено малой вероятностью $V-T$ - и $V-W$ -дезактивации по сравнению с вероятностями $V-V$ - и $e-V$ -процессов.

Таблица 4.2. Экспериментальные значения коэффициента аккомодации колебательной энергии молекул γ [387, 388]

Молекула	Материал поверхности	$T_{ст}, K$	γ
N_2	Пирекс	300—350	$(2-10) \cdot 10^{-4}$
	Молибденовое стекло	280—600	$(1-3) \cdot 10^{-3}$
	Кварц	300—700	$(6,18-3,4) \cdot 10^{-3}$
	Борная кислота	300—600	$2,5 \cdot 10^{-3}-10^{-4}$
	Серебро	300	$1,4 \cdot 10^{-2}$
H_2	Пирекс	300	10^{-4}
	Молибденовое стекло	300	$1,3 \cdot 10^{-3}$
	Кварц	300	$5,1 \cdot 10^{-4}$
D_2	Молибденовое стекло	77—275	$(0,18-8,0) \cdot 10^{-2}$
	Кварц	300	$9,5 \cdot 10^{-5}$
CO	Пирекс	300	$1,86 \cdot 10^{-2}$
HCl	Пирекс	300	0,45
$CO_2 (v_3 = 1)$	Молибденовое стекло	300—560	$0,45-4 \cdot 10^{-2}$
$N_2O (v_3 = 1)$	Молибденовое стекло	300—560	0,03—0,01

Суммируя кинетические балансные уравнения по вращательным уровням, получаем следующую систему уравнений для заселенностей колебательных уровней основного электронного состояния молекул А (v):

$$\begin{aligned}
 \frac{d[A(v)]}{dt} = & N_0 \sum_B \{k_{v+1,v}^{(B)} [A(v+1)] - k_{v,v+1}^{(B)} [A(v)] + \\
 & + k_{v-1,v}^{(B)} [A(v-1)] - k_{v,v-1}^{(B)} [A(v)]\} + \left\{ \sum_{s=1}^{v^*} k_{v+1,v}^{s-1,s} \times \right. \\
 & \times [A(s-1)][A(v+1)] - \sum_{s=1}^{v^*} k_{v,v+1}^{s,s-1} [A(s)][A(v)] + \\
 & + \sum_{s=0}^{v^*-1} k_{v-1,v}^{s+1,s} [A(s+1)][A(v-1)] - \sum_{s=0}^{v^*-1} k_{v,v-1}^{s,s+1} [A(s)] \times \\
 & \times [A(v)] \left. \right\} + N_e \{k_e(v|s; \bar{E}_e)[A(s)] - k_e(s|v; \bar{E}_e)[A(v)]\} + \\
 & + \left\{ \sum_{l=1}^v P(hv; v|v+l)[A(v+l)] - \sum_{l=1}^{v-1} P(hv, v|v-l) \times \right. \\
 & \times [A(v)] \left. \right\} - \{k_{\Gamma_d}^{3\Phi} [A(v)] - k_{\Gamma_d}^{3\Phi} [A(v+1)]\} + Q_v. \quad (4.14)
 \end{aligned}$$

Члены, стоящие в фигурных скобках в правой части, описывают соответственно $V-T$ -переходы при столкновениях со всеми компонентами смеси, $V-V$ -обмен с молекулами того же сорта A , возбуждение и девозбуждение электронным ударом, радиационные переходы (этот член равен нулю для гомоядерных двухатомных молекул), гетерогенную дезактивацию. Эффективный коэффициент скорости гетерогенной дезактивации

$$(k_{г. д}^{эф})^{-1} = k_D^{-1} + k_{г. д}^{-1}, \quad (4.15)$$

где $k_1^{-1} = R^2/(5,86 D)$ — характерное время диффузии, D — коэффициент диффузии, $R = d/2$ [387, 388].

Уравнения (4.14) записаны с учетом только одноквантовых $V-T$ - и $V-V$ -переходов. Многоквантовые переходы и обмен с другими компонентами смеси не меняют вида уравнений, но делают их более громоздкими.

Последний член Q_v правой части описывает дополнительные процессы заселения или девозбуждения колебательных уровней за счет химических реакций, дезактивации электронно-возбужденных молекул и т. д.

Коэффициенты скоростей прямых и обратных $V-T$ - и $V-V$ -переходов связаны соотношением детального баланса (1.83), так как ФР тяжелых частиц по скоростям равновесны (см. гл. III, § 1).

Аналитическое решение этой системы, состоящей из большого числа нелинейных дифференциальных уравнений, удастся получить лишь при существенных упрощениях за счет пренебрежения отдельными членами [15—17, 118, 123, 389—394], т. е. для различных модельных задач. Для решения полной системы, которое необходимо, в частности, и для проверки справедливости различных моделей, необходимо использовать численные методы и ЭВМ [119, 120, 343, 377, 395—405].

Начало исследованию неравновесной колебательной релаксации было положено работой [118], авторы которой впервые показали, что быстрый обмен колебательными квантами при сверхравновесной концентрации колебательно-возбужденных молекул приводит не к установлению квазиравновесного больцмановского распределения, а дает увеличение заселенности верхних уровней и даже инверсию, так называемое триноровское распределение. Это связано с тем, что более вероятными являются $V-V$ -переходы с передачей максимальной доли энергии на поступательные степени свободы. Обратные же переходы затруднены. Поэтому $V-V$ -обмен приводит к преимущественному заселению верхних колебательных уровней, колебательный квант для которых меньше, чем для нижних (рис. 4.9).

В дальнейшем было показано, что на практике триноровское распределение реализуется лишь в некоторых случаях для нижних уровней. Заселенности верхних уровней существенно снижают-

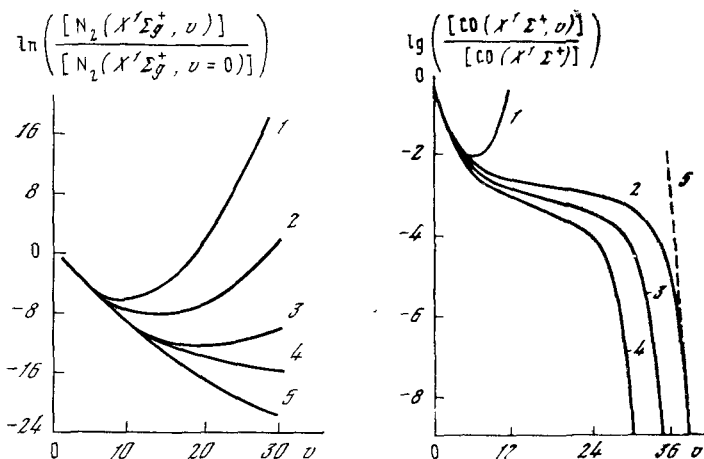


Рис. 4.9. Неравновесные ФР молекул азота по колебательным уровням основного электронного состояния при температуре заселения первого уровня $T_{\text{кол}}(\nu_1) = 3000\text{K}$ и учете только $V - V$ -обмена при различных температурах газа [118] (триноровское распределение)

1 — $T_T = 334\text{K}$, 2 — 500, 3 — 750, 4 — 1000, 5 — 1500

Рис. 4.10. ФР молекул окиси углерода по колебательным уровням в смеси $\text{CO} : \text{He} = 1 : 10$ ($N_0 = 1,1 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$, $\nu_e = 2,7 \cdot 10^{-8}$, $T_T = 175\text{K}$, $R = 1,5\text{ см}$)

1 — триноровское распределение ($V - V$ - и $e - V$ -процессы), 2 — с учетом $V - T$ -дезактиваляции, 3 — с учетом $V - T$ - и гетерогенной дезактивации, 4 — с учетом $V - T$ - и гетерогенной дезактивации и излучения, 5 — участок распределения Больцмана с $T_{\text{кол}} = T_T$ (для верхних уровней)

ся за счет $V - T$ -переходов, так что начиная с некоторого уровня ν (для которого $k_{V-T} \sim k_{V-V}$) устанавливается больцмановское распределение с $T_{\text{кол}} = T_T$ (рис. 4.10, кривая 2). Для дипольных молекул при малых давлениях существенное обеднение верхних уровней по сравнению с триноровским распределением обусловлено радиационными переходами и для всех молекул — гетерогенной дезактивацией молекул на стенках (см. рис. 4.10).

Распределение молекул по колебательным уровням оказывается малочувствительным к способу накачки колебательных уровней. В неравновесной плазме накачка обусловлена столкновениями молекул с электронами. Накачка за счет других процессов (возбуждение светом лазера, в результате химических реакций и т. д.) также приводит к похожим неравновесным распределениям по колебательным уровням [15—17, 378]. Это связано с тем, что характерные значения времени перераспределения молекул по уровням вследствие $V - V$ -обмена, как правило, существенно меньше характерного времени других процессов, особенно для нижних уровней, на которые происходит накачка. Поэтому ФР

Таблица 4.3. Результаты расчета эффективной температуры заселения нижних колебательных уровней молекулы азота $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ — $T_{\text{кол}}^{\text{эф}}$ и ее экспериментальные значения, полученные в тлеющем разряде в азоте [139, 401] ($R = 1,6$ см)

p, Тор	j, МА/см ²	$T_{\text{кол}}^{\text{эф}} (v=0-4)$		p, Тор	j, МА/см ²	$T_{\text{кол}}^{\text{эф}} (v=0-4)$	
		Расчет	Эксперимент			Расчет	Эксперимент
0,67	9,5	6500	6500±1000	2,0	1,3	4200	3950±400
	3,8	5250	5200±600	4,0	9,5	5250	6200±900
	1,3	4400	4200±400		3,8	4400	4700±600
2,0	9,5	5300	—		1,3	4000	3300±300
	3,8	5250	4900±600				

по колебательным уровням слабо меняется при изменении закона распределения накачки на нижние колебательные уровни. Сравнительно слаба чувствительность ФР для нижних уровней и к вероятностям процессов: изменение k_{V-V} и k_{V-T} на несколько порядков величины приводит к изменению заселенности только верхних уровней [377, 399—401]. Сравнительно слабая зависимость результатов расчета от значений вероятностей процессов повышает надежность рассчитанных ФР по колебательным уровням. В тех немногих случаях, когда результаты расчетов можно сравнить с экспериментальными данными, согласие оказывается удовлетворительным (рис. 4.11, табл. 4.3).

В результате систематических расчетов, проведенных для неравновесной плазмы в азоте [340, 398—401, 405], лазерных смесях на основе окиси углерода [343, 377, 395—397], в водороде [403, 404] и кислороде [403, 404], было показано, что для всех без исключения газов ФР молекул по колебательным уровням основного электронного состояния являются неравновесными. Релаксация к стационарным неравновесным ФР также протекает через последовательность неравновесных ФР [400—404].

Параметры плазмы по-разному влияют на ФР по колебательным уровням.

Наибольшее влияние на вид ФР и концентрации возбужденных молекул оказывает степень ионизации плазмы [401] (рис. 4.12). Это следует и непосредственно из (4.14).

По мере ее повышения концентрации колебательно-возбужденных молекул увеличиваются монотонно до тех пор, пока распределение не станет бoльцмановским с $T_{\text{кол}} = T_{\text{г}}$. Для азота это достигается при $y_e \geq 10^{-4}$ [401].

Отклонения ФР электронов по скоростям от максвелловской слабо влияют на скорости заселения колебательных уровней электронным ударом и на ФР молекул по колебательным уровням [397, 399—401]. Влияние величины средней энергии (температуры)

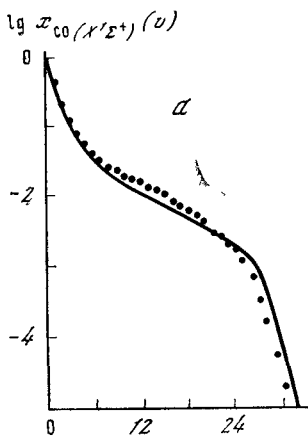
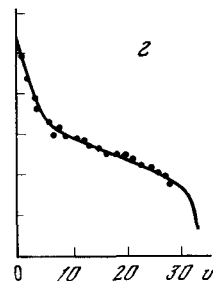
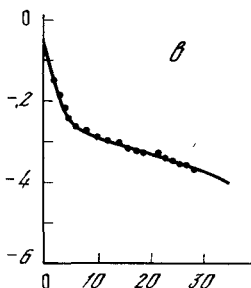
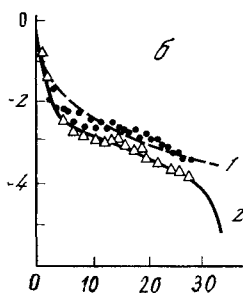


Рис. 4.11. Расчетные ФР молекул окиси углерода по колебательным уровням и результаты измерений в тлеющем разряде

a: $T_{\Gamma} = 230$ К, $[CO] = 3,44 \cdot 10^{15}$ см $^{-3}$, $[He] = 7,39 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$, $\mathcal{E}/N_0 = 0,51 \cdot 10^{-16}$ В·см 2 , $\nu_e = 2,1 \cdot 10^{-8}$ [402]; *б:* $T_{\Gamma} = 155$ К, $p = 14$ Тор, $[CO]: [He] = 1$ 8,3; *1* — $\mathcal{E}/N_0 = 1,68 \cdot 10^{-16}$ В·см 2 , $\nu_e = 1,1 \cdot 10^{-8}$; *2* — $1,02 \cdot 10^{-16}$, $2,3 \cdot 10^{-7}$ с добавкой 0,1 Тор кислорода [257]; *в:* $T_{\Gamma} = 155$ К, $[CO]: [He] = 1:4$, $\mathcal{E}/N_0 = 2,7 \cdot 10^{-16}$ В·см 2 , $N_e = 5,8 \cdot 10^9$ см $^{-3}$; *г:* $T_{\Gamma} = 135$ К, $[CO]: [He] = 1:16$, $\mathcal{E}/N_0 = 1,4 \cdot 10^{-16}$ В·см 2 , $N_e = 8,9 \cdot 10^9$ см $^{-3}$ [257]
 Линии — расчет, точки — эксперимент



электронов также слабо сказывается на заселенностях колебательных уровней при $\bar{E}_e \geq 1,5 \text{ эВ} \gg \omega_e$. При дальнейшем уменьшении средней энергии электронов скорость возбуждения уменьшается, что приводит к значительным изменениям ФР по колебательным уровням [397, 398].

Изменение давления газа в общем слабо влияет на колебательное возбуждение. При низких давлениях ($p < 5-10$ Тор) существенно влияние гетерогенной дезактивации и излучения (для дипольных молекул). Увеличение давления приводит к снижению этого влияния. Увеличение давления инертного газа уменьшает неравновесность заселения колебательных уровней молекул из-за увеличения роли $V-T$ -переходов.

Температура газа более сильно влияет на вид ФР. Увеличение температуры при неизменных прочих параметрах приводит к увеличению роли $V-T$ -переходов, что в общем уменьшает неравновесность заселения верхних уровней. Однако и при высоких температурах газа (например, в плазме дуги при атмосферном давлении) влияние электронного удара приводит к сверхравновесному заселению нижних колебательных уровней $T_{\text{кол}} \approx T_e \geq T_{\Gamma}$ (рис. 4.13).

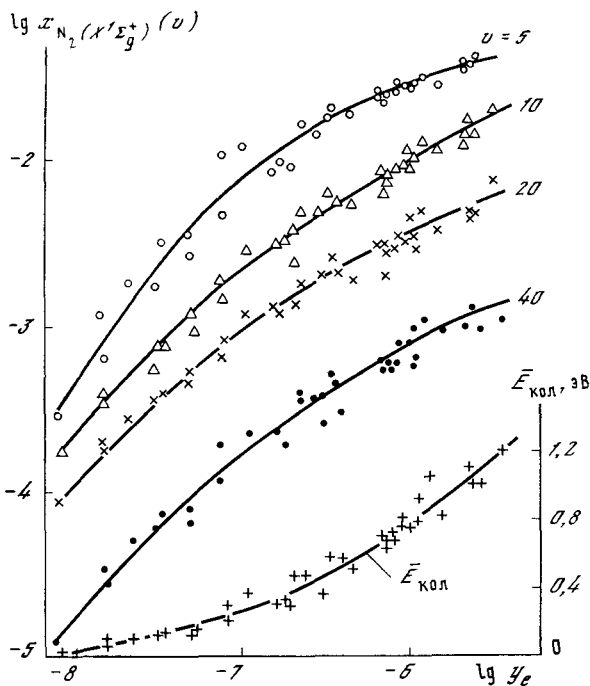


Рис. 4.12. Зависимость относительной заселенности колебательных уровней основного электронного состояния молекул азота и средней энергии колебательного возбуждения $\bar{E}_{\text{кол}}$ от степени ионизации плазмы

Точки — расчет при $p = 0,1-4$ Тор, $T_{\Gamma} = 300-900$ К, $R = 0,75-1,6$ см, $\mathcal{E}/N_0(0) = (2-20) \cdot 10^{-16}$ В см²; линии — средние значения по точкам [401]

Результаты расчетов в неравновесной плазме тлеющего разряда в азоте в широком диапазоне изменения параметров разряда удовлетворительно описываются единой зависимостью от степени ионизации плазмы, что подтверждает преобладающее влияние этого параметра на вид ФР по колебательным уровням (рис. 4.12).

Абсолютные значения неравновесных концентраций колебательно-возбужденных молекул при одинаковых параметрах плазмы зависят от их сорта (рис. 4.14).

Они максимальны для азота и уменьшаются в ряду окись углерода, водород, кислород. Это объясняется двумя причинами: уменьшением коэффициентов скорости колебательного возбуждения (см. рис. 4.4 и 4.5) и увеличением роли процессов $V-T$ -деактивации (ср. N_2 и CO , см. рис. 4.7 и 4.8). Следует также иметь в виду, что в реальных условиях колебательная релаксация молекул может существенно ускориться за счет столкновений с атомами, образующимися при их диссоциации (табл. 4.4). В случае

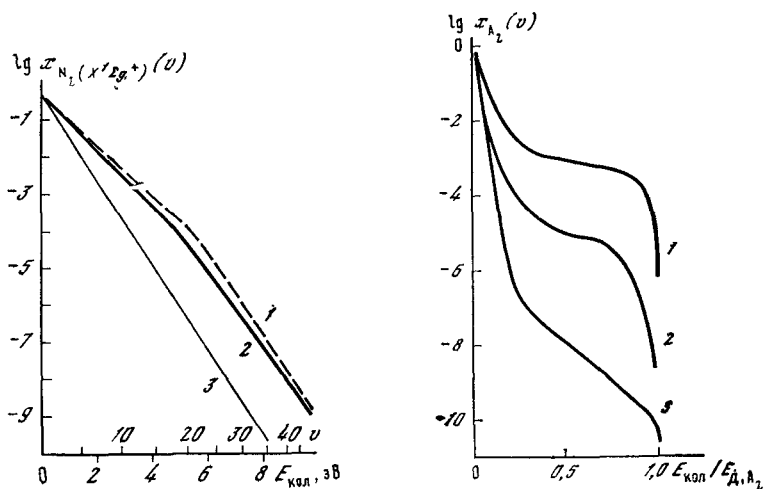


Рис. 4.13. ФР молекул азота по колебательным уровням в электрической дуге при $T_e = 8000\text{K}$, $T_r = 5000\text{K}$, $p = 1$ ата в аргоне с небольшими добавками азота ($y_{N_2} = 10^{-3}$)

1 — расчет приближенным методом [22]; 2 — численный расчет на ЭВМ [139], 3 — больцмановское распределение для $T_{\text{кол}} = T_r$

Рис. 4.14. ФР молекул по колебательным уровням при $T_r = 750\text{K}$, $y_e = 10^{-6}$, $T_e = 1$ эВ [403] основного электронного состояния молекул азота (1), водорода (2), кислорода (3)

азота влиянием атомов можно пренебречь, но образование атомов водорода (дейтерия) может существенно уменьшить концентрации колебательно-возбужденных молекул [388, 406].

Тем не менее во всех газах в неравновесной плазме образуются сверхравновесные концентрации колебательно-возбужденных молекул, зачастую на много порядков величины превышающие равновесные концентрации с $T_{\text{кол}} = T_r$. Это приводит к существенному усилению роли колебательно-возбужденных молекул в различных физико-химических процессах: диссоциации (см. гл. VII), возбуждении электронно-колебательных уровней (см. гл. V), ионизации и ионной конверсии (см. гл. VI), в химических реакциях [26—28, 321, 322]. Так, например, скорость диссоциации молекул азота в тлеющем разряде в азоте при $T_r < 10^3\text{K}$ вследствие сверхравновесного заселения верхних колебательных уровней основного состояния увеличивается более чем на тридцать десятичных порядков величины (10^{30} раз!) по сравнению с равновесной скоростью термической диссоциации. Эксперименты подтверждают это (см. гл. IX, § 2).

Протекание физико-химических процессов с участием колебательно-возбужденных молекул, приводящих к их гибели, либо

Таблица 4.4. Коэффициенты скорости дезактивации колебательно-возбужденных молекул при столкновении с атомами [406]

Процесс	$k_2, \text{см}^3 \text{с}^{-1}$	Температура, К
$\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+, v=1) + \text{N}(^4S) \rightarrow \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+, v=0) +$ $+ \text{N}(^4S) \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+, v=1) + \text{H}(^2S) \rightarrow$ $\rightarrow \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+, v=0) + \text{H}(^2S)$	$< 3 \cdot 10^{-15}$ $< (3-5) \cdot 10^{-15}$	300 300
$\text{D}_2(X^1\Sigma_g^+, v=1) + \text{D}(^2S) \rightarrow$ $\rightarrow \text{D}_2(X^1\Sigma_g^+, v=0) + \text{D}(^2S)$	$10^{(-12, 2 \pm 0, 2)} \times$ $\times \exp [(400 \pm 100)/T_r]$	300—520
$\text{N}_2\text{O}(X^1\Sigma^+, v_1=v_2=0, v_3=1) + \text{H}(^2S) \rightarrow$ $\rightarrow \text{N}_2\text{O}(X^1\Sigma^+, v_1, v_2; v_3=0) + \text{H}(^2S)$	$< 10^{-13}$	300
$\text{N}_2\text{O}(X^1\Sigma^+, v_1=v_2=0, v_3=2) + \text{H}(^2S) \rightarrow$ $\rightarrow \text{N}_2 + \text{OH}$	$< 10^{-15} - 10^{-11}$	300

процессов, приводящих к образованию колебательно-возбужденных молекул (например, в экзотермических реакциях рекомбинации частиц, диспропорционирования, обмена и др.) [77, 81, 87, 407], может существенно влиять в свою очередь на ФР молекул по колебательным уровням. Для оценки влияния источников и стоков Q_v умножим обе части уравнений (4.14) на $E_{\text{кол}}(v)$ и, суммируя по всем колебательным уровням, получим (пренебрегая радиационными переходами, гетерогенными процессами и возбуждением молекул при соударении с тяжелыми частицами)

$$\sum_v Q_v E_{\text{кол}}(v) \geq N_e \sum_{s=0} E_{\text{кол}}(v) \{k_e(v|s; \bar{E}_e)[A(s)] - k_e(s|v; \bar{E}_e)[A(v)]\} \leq N_e [A] \sum_v k_e(v|s=0; \bar{E}_e) E_{\text{кол}}(v). \quad (4.16)$$

Это соотношение позволяет оценить возможное влияние посторонних источников на ФР молекул по колебательным уровням в неравновесной плазме при $k_B T_e \ll \omega_e$, $\bar{E}_e \gg \omega_e$ (влияние их существенно, если суммарная мощность превышает мощность источников колебательного возбуждения с электронным ударом).

Так, например, поток энергии за счет диссоциации молекул азота и водорода оказывается сравнимым с потоком энергии возбуждения колебательных уровней электронным ударом в неравновесной плазме электрических разрядов. Это приводит к существенному искажению ФР на верхних колебательных уровнях [20—22, 378, 389, 399—405] (см. гл. VII, § 1), так же как и двухквантовый обмен $V-V$ [408].

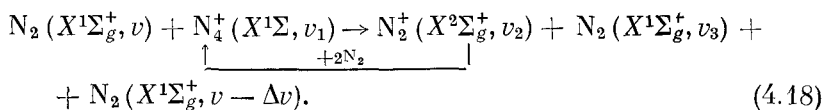
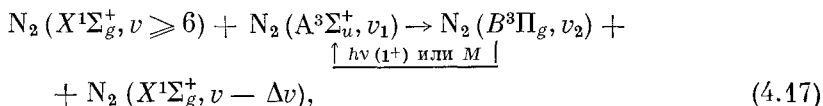
Соотношение (4.16) позволяет оценить влияние потока дезактивации электронных уровней молекул или ион-электронной ре-

комбинации на ФР по колебательным уровням основного состояния (оно существенно, если поток энергии за их счет превышает поток энергии за счет возбуждения электронами).

Например, для молекул азота доля энергии электрического поля, затрачиваемая на возбуждение электронных уровней, сравнивается с долей энергии, идущей на колебательное возбуждение молекул, только при больших значениях параметра $\mathcal{E}/N_0 \geq 10^{-15}$ В·см², а энергия, идущая на ионизацию, — при $\mathcal{E}/N_0 \geq 3 \cdot 10^{-15}$ В·см² [344]. Такие значения параметра \mathcal{E}/N_0 в положительном столбе тлеющего разряда постоянного тока достигаются в азоте лишь при сравнительно малых давлениях $p < 1$ Тор (см. рис. 2.8, а). При этом основная часть энергии электронного возбуждения расходуется на излучение, а также на гетерогенную дезактивацию молекул N_2 ($A^3\Sigma_u^+$) и атомов N (2P) на стенках (см. гл. V, § 2), а ионизации — на гетерогенную рекомбинацию (см. гл. VI, § 3). Поэтому практически во всем диапазоне режимов тлеющего разряда в азоте влиянием потока дезактивации электронно-возбужденных молекул и ион-электронной рекомбинации на ФР по колебательным уровням можно пренебречь. Мало влияние и рекомбинации атомов азота при $p < 5$ Тор, поскольку основная доля их гибнет на стенке (см. гл. IX, § 2).

Несколько труднее оценить влияние цепных процессов с участием электронно-возбужденных частиц и ионов, приводящих к гибели колебательно-возбужденных молекул.

Примером таких процессов в разряде могут служить (см. гл. V, § 4; гл. VI, § 4)

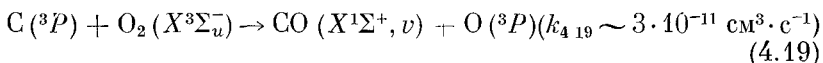


В этом случае поток дезактивации колебательно-возбужденных молекул не лимитируется скоростями возбуждения или ионизации, поскольку активные частицы-партнеры по столкновениям регенерируются в результате последующих процессов.

В условиях неравновесной плазмы при больших температурах газа ($k_B T_T \geq \omega_e$) существенный поток колебательного возбуждения может возникать за счет столкновения тяжелых частиц. Тогда в правой части соотношения (4.16) должна стоять соответствующая сумма двух членов — возбуждения за счет электронного удара и за счет столкновений тяжелых частиц. И в этом случае сток энергии за счет диссоциации может превышать поток возбуждения и диссоциация будет влиять на заселенности колебательных уровней [18, 121, 122, 404] (см. рис. 4.13).

В настоящее время экспериментально исследовано несколько типов химических экзотермических реакций, значительная доля энергии которых идет на колебательное возбуждение продуктов. Протекание таких реакций приводит к неравновесным распределениям молекул по колебательным уровням вплоть до абсолютной инверсии, которая используется для создания химических лазеров [409].

Быстрые химические реакции в неравновесной плазме при $k_B T_g \ll \omega_e$, $\bar{E}_e \gg \omega_e$ также могут исказить ФР, если выполняется соотношение (4.16). Так, например, в условиях тлеющего разряда в смесях, содержащих окись углерода, добавка кислорода улучшает характеристики газового лазера. Это происходит отчасти из-за увеличения инверсии в заселении колебательно-вращательных уровней за счет протекания быстрой реакции [316]



(атомы углерода образуются за счет диссоциации молекул окиси углерода в разряде).

В тех случаях, когда роль цепных реакций типа (4.17), (4.18) и химических реакций невелика, задачу возбуждения колебательных уровней основного электронного состояния молекул в плазме можно рассматривать без учета химических реакций, электронного возбуждения и ионизации.

ФР по колебательным уровням, сформировавшуюся в результате $e-V$ -, $V-V$ -, $V-T$ - и $V-W$ -процессов и диссоциации, необходимо использовать при расчете скоростей и анализе механизмов возбуждения электронных уровней, ионизации, ионной конверсии и химических реакций в плазме.

В противном случае, если выполняется соотношение (4.16) и мощность источников сравнима со скоростью возбуждения в балансных кинетических уравнениях (4.14), источники Q_v необходимо учитывать в явном виде. В настоящее время имеются лишь модельные расчеты с учетом влияния химических реакций [378, 410—412].

До сих пор мы рассматривали стационарные неравновесные распределения. Релаксация колебательного возбуждения при включении и выключении разрядов также протекает через последовательность неравновесных ФР, что объясняется различным вкладом $e-V$ -, $V-V$ - и $V-T$ -процессов на разных стадиях релаксации. При включении разряда вначале заселение обусловлено только электронным ударом (рис. 4.15, кривые 1—3), затем по мере увеличения заселенности колебательных уровней включаются $V-V$ -процессы (кривые 4, 5) и, наконец, процессы $V-T$ -деактивации и диссоциации, которые завершают формирование стационарной неравновесной ФР. Скорость заселения верхних колебательных уровней в процессе релаксации изменяется немонотонно (рис. 4.16). Вначале наблюдаются сравнительно

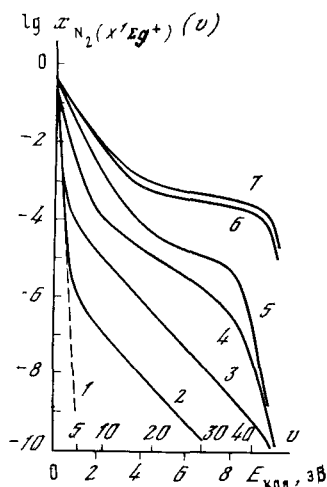


Рис. 4.15. Изменение ФР молекул азота по колебательным уровням в процессе релаксации q течением времени при $y_e = 10^{-6}$, $T_r = 750\text{K}$, $T_e = 1\text{эВ}$ [400]

1 — $t = 0$, $T_{\text{кол}} = T_r$, 2 — $t = 10^{-7}$ с, 3 — 10^{-5} , 4 — 10^{-3} , 5 — $4 \cdot 10^{-3}$, 6 — $8 \cdot 10^{-3}$, 7 — $2 \cdot 10^{-2}$

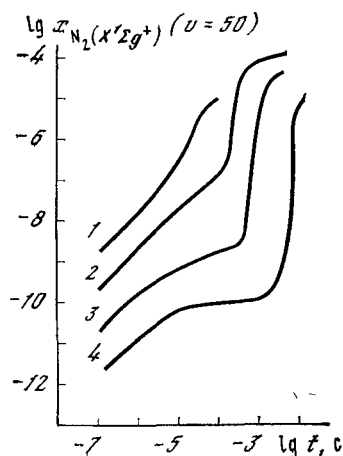


Рис. 4.16. Заселенность колебательного уровня $v = 50$ основного электронного состояния молекулы азота в процессе релаксации ФР при $[N_2] = 10^{16}\text{см}^{-3}$, $T_r = 750\text{K}$, $T_e = 1\text{эВ}$ и различных степенях ионизации

1 — $y_e = 10^{-3}$, 2 — 10^{-4} , 3 — 10^{-5} , 4 — 10^{-6}

медленные изменения, затем по мере включения $V-V$ -процессов наблюдается резкое увеличение скорости возбуждения и выход на квазистационарный режим. По-другому протекает релаксация после выключения разряда. Вначале происходит уменьшение заселенностей верхних уровней за счет сравнительно быстрых $V-T$ -процессов и диссоциации, а затем сказывается дезактивация нижних уровней за счет гетерогенных или $V-T$ -процессов, характерные времена которых значительно больше. В результате релаксация ФР по колебательным уровням может протекать немонотонно с образованием локальных или даже абсолютных максимумов заселения отдельных групп колебательных уровней [413].

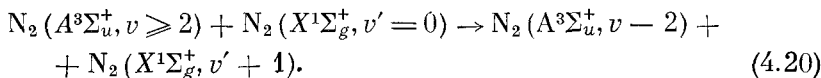
Распределение по колебательным уровням электронно-возбужденных состояний

Особенности релаксации молекул по колебательным уровням в электронно-возбужденных состояниях обусловлены следующим: концентрация их, как правило, значительно меньше концентрации невозбужденных молекул; колебательный квант существенно от-

личается от колебательного кванта наиболее заселенных нижних уровней основного электронного состояния [38—46]; вероятности многоквантовых процессов релаксации могут быть сравнимы с вероятностями одноквантовых, если релаксация протекает в результате неадиабатических переходов на другие близко расположенные электронные термы [496]; время жизни частиц относительно дезактивации электронного состояния (радиационной, индуцированной соударениями с другими частицами или вследствие других спонтанных внутримолекулярных процессов) может быть мало.

Поэтому колебательная релаксация молекул в электронно-возбужденных состояниях i может рассматриваться как релаксация малой примеси постороннего газа $\omega_e^{(i)} \neq \omega_e^{(0)}$ со своими посторонними источниками возбуждения $Q_v^{(i)}$, распределение которых по уровням целиком определяется механизмами образования и гибели электронно-возбужденных молекул (см. гл. V, § 4—7), в термостате из молекул в основном состоянии с их ФР по колебательным уровням, сформированной за счет $e-V$ -, $V-V$ -, $V-T$ -, $V-W$ - процессов и своих источников Q_v .

При отсутствии $V-V$ - и многоквантовых $V-T$ -процессов в релаксации возбужденных молекул, время жизни которых превышает характерное время релаксации, никаких отличий от релаксации примеси не возникает [414, 415]. Заметное влияние может оказать квазирезонансный $V-V$ -обмен, если энергия одного или нескольких колебательных квантов в возбужденном электронном состоянии близка к энергии кванта в основном состоянии. Если дефект энергии отрицателен ($n\omega_e^{(i)} \lesssim \omega_e^{(0)}$, $n = 1, 2, \dots$), то этот процесс будет способствовать перекачке энергии колебательного возбуждения из основного в возбужденное состояние. При положительном дефекте ($n\omega_e^{(i)} \gtrsim \omega_e^{(0)}$) будет наблюдаться перекачка колебательной энергии в основное электронное состояние и быстрая релаксация в возбужденном состоянии. Такой нерезонансный обмен, в частности, наблюдался для метастабильных молекул азота (табл. 4.5) [146].



Коэффициенты скорости колебательного возбуждения молекул, находящихся в электронно-возбужденных состояниях, электронным ударом должны быть существенно меньше, чем в случае основного электронного состояния, так как в этом случае вклад резонансных процессов с образованием отрицательных молекулярных ионов, по-видимому, мал. Поэтому скорости колебательного возбуждения электронами внутри данного возбужденного состояния малы по сравнению со скоростями дезактивации электронно-

Таблица 4.5. Коэффициенты скорости дезактивации колебательных уровней $N_2(A^3\Sigma_u^+, v)$ невозбужденными молекулами и атомами азота

v	$\Delta E_{\text{КОЛ}}, \text{ см}^{-1}$	$k_i, \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	Примечание
7	+259	$(2,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-12}$	V - V-обмен (4.20) [416]
6	+314,5	$(5,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-13}$	То же
5	+369	$(2,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-13}$	»
4	+425	$(1,28 \pm 0,09) \cdot 10^{-13}$	»
3	+480	$(3,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-14}$	»
2	+535	$(5,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-15}$	»
1	-897,5	$(3,4 \pm 1,0) \cdot 10^{-16}$	Одноквантовый V - T-или V - V-процесс и дезактивация электронного состояния [416]
0		$(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-16}$	Одноквантовый V - T- и V - V-процесс [139, с. 348-349; 417]
		$(3,7 \pm 1) \cdot 10^{-13}$	Дезактивация электронного состояния молекулами и атомами азота [416]
		$(0,5 \pm 0,9) \cdot 10^{-13}$	Дезактивация электронного состояния $N_2(A^3\Sigma_u^+, v=0)$ молекулами азота + [139, с. 348-349; 417]
		$4,3 \cdot 10^{-11}$	Дезактивация $N_2(A^3\Sigma_u^+, v=0)$ атомами азота [418]
		$5,7 \cdot 10^{-11}$	Дезактивация $N_2(A^3\Sigma_u^+, v=1)$ атомами азота [418]

* Концентрация атомов азота неизвестна и вклад тушения атомами не учитывался.

го состояния молекул электронами (см. гл. V, § 1) и их можно не учитывать.

Если время жизни молекул в данном электронном состоянии много меньше времени колебательной релаксации, то ФР по колебательным уровням этого состояния целиком определяется механизмами заселения и девозбуждения электронно-колебательных уровней, а колебательной релаксацией можно пренебречь. ФР при этом могут сколь угодно сильно отличаться от Больцмановских с какой-либо эффективной температурой $T_{\text{кол}}$ и от ФР молекул по колебательным уровням основного электронного состояния (рис. 4.17). При этом возможна даже абсолютная инверсия, если источник возбуждения действует в основном на высокие колебательные уровни, что наблюдается при рекомбинации атомов (см. рис. 4.17, кривая I).

Довольно часто время жизни молекулы в данном возбужденном электронном состоянии определяется тушением при столкновениях с невозбужденными молекулами. Это наблюдается в тех случаях, когда вероятность тушения близка к единице, что характерно для переходов с образованием промежуточных комплексов. В таких случаях коэффициенты скорости колебательной дезактива-

Рис. 4.17. ФР молекул азота по колебательным уровням возбужденного состояния $B^3\Pi_g$ в послесвечении тлеющего разряда при $p = 1,2-20$ Тор, $T_r = 300$ К через 2—3 с после выхода газа из разряда [417] (1) и в тлеющем разряде при $p = 4$ Тор, $j = 10$ мА/см² (2) [439]

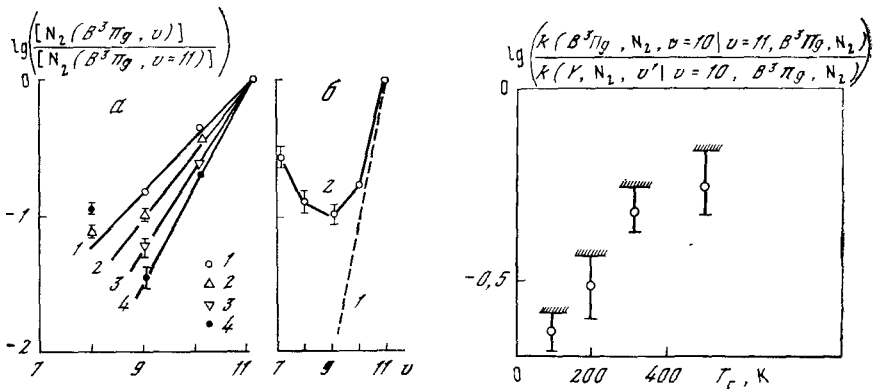
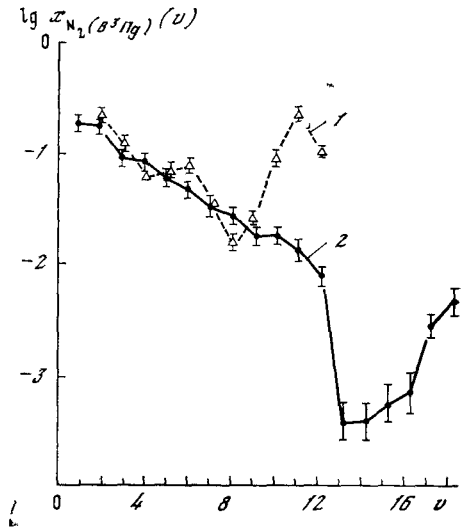


Рис. 4.18. Отношение заселенностей уровней состояния $B^3\Pi_g$ в зависимости от номера колебательного уровня в процессе рекомбинации атомов азота при различных значениях температуры и давления [439]

a — 1 — $T_r = 500$ К; $p = 2-30$ Тор, 2 — 300; 1, 2 — 2,0; 3 — 196, 0,5—15, 4 — 80, 0,7—8
 Линии — расчет по теории [414], точки — эксперимент [417]

б — расчет при $T = 300$ К и $p = 0,3$ Тор (1) и эксперимент при тех же условиях (2)

Рис. 4.19. Отношение коэффициентов скорости колебательной релаксации уровня $v = 11$ и тушения уровня $v = 10$ состояния $B^3\Pi_g$ молекулы азота в зависимости от температуры газа [439]

ции могут быть сравнимы по порядку величины с коэффициентами скорости тушения и процесс релаксации может влиять на распределение по колебательным уровням.

В частности, в ряде работ [244, 419, 420] предполагалось, что такой случай имеет место при образовании молекул $N_2(B^3\Pi_g)$,

$\nu \leq 12$) вследствие рекомбинации атомов азота. В процессе рекомбинации наблюдается источник заселения уровней $\nu = 10-12$ $B^3\Pi_g$ (см. рис. 4.17). Более низкие уровни могли бы частично заселяться за счет колебательной релаксации. Сравнение экспериментальных данных с результатами расчета по теории [414, 415] в предположении, что положительные источники на уровнях $\nu \leq 10$ отсутствуют (рис. 4.18) позволяет оценить отношение коэффициентов скорости тушения и колебательной дезактивации (рис. 4.19).

Но, как показывает сравнение результатов теории с экспериментом при давлении $p = 0,3$ Тор (см. рис. 4.19), уровни $\nu \leq 10$ должны заселяться не только за счет колебательной релаксации. Поэтому полученные значения коэффициентов колебательной релаксации (см. рис. 4.19) можно рассматривать как верхний возможный предел их значений. Как следует из приведенных данных, вкладом колебательной релаксации молекул N_2 ($B^3\Pi_g, \nu$) в процессе рекомбинации атомов (в послесвечении разрядов) можно пренебречь.

Таким образом, ФР молекул по колебательным уровням в возбужденных электронных состояниях приближаются к равновесным больцмановским с $T_{i, \text{кол}} = T_{0, \text{кол}}$ («0» означает основное электронное состояние) только в тех случаях, когда характерное время колебательной релаксации значительно меньше времени жизни возбужденных молекул. В противном случае отклонения от равновесных ФР могут быть сколь угодно велики.

§ 3. ЭЛЕКТРОННОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

ФР частиц по возбужденным электронным уровням целиком определяются механизмами образования и дезактивации возбужденных частиц. Они являются равновесными больцмановскими только в тех случаях, когда скорости возбуждения и дезактивации уровней либо только электронным ударом, либо только при соударениях с тяжелыми частицами значительно превышают скорости других процессов, а ФР возбуждающих частиц (электронов или тяжелых частиц соответственно) являются максвелловскими. При этом $T_{э1} = T_e$ или $T_{э1} = T_\Gamma$ соответственно [124]. Первый случай реализуется при больших степенях ионизации $y_e > 10^{-3}$ [137], если можно пренебречь столкновениями тяжелых частиц, приводящих к ассоциативной ионизации, ионной конверсии с последующей диссоциативной ион-электронной рекомбинацией.

Если $T_e = T_\Gamma$, то соударения тяжелых частиц также не вызывают отклонений ФР по электронным уровням от равновесных.

Все эти случаи могут реализоваться только в квазиравновесной плазме сильноточных (электродуговых и др.) разрядов при высоких давлениях (порядка атмосферного и выше) в атомарных газах.

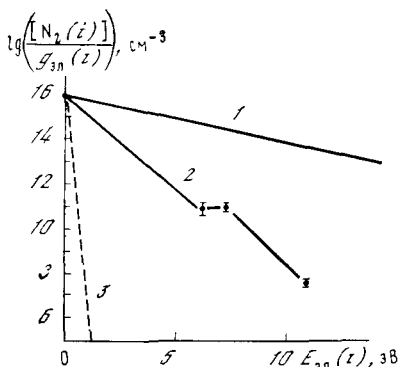


Рис. 4.20. Заселенности различных электронных состояний молекулы азота ($X^1\Sigma_g^+$, $A^3\Sigma_u^+$, $B^3\Pi_g$, $C^3\Pi_u$) в тлеющем разряде при $p = 0,7$ Тор и $j = 10$ МА/СМ²

1 — бoльцмановское распределение ($T_{эл} = \frac{2}{3}\bar{E}_e = T_e$, эф), 2 — эксперимент [139], 3 — бoльцмановское распределение ($T_{эл} = T_g$)

ростом становится неравновесной (см. гл. III, § 3), существенную роль в образовании и гибели ли возбужденных частиц начинают играть столкновения тяжелых частиц, в том числе метастабильных. При уменьшении давления ($p < 0,1-100$ Тор в зависимости от сорта частицы и типа состояния) существенную роль начинает играть дезактивация за счет радиационных переходов, спонтанной запрещенной преддиссоциации.

Поскольку инициирование процессов возбуждения атомов и молекул в неравновесной плазме обусловлено электронным ударом, концентрации электронно-возбужденных частиц всегда ближе к равновесным, определяемым бoльцмановским законом с $T_{эл} = T_e$, чем с $T_{эл} = T_g$ (рис. 4.20), хотя отличие может быть весьма большим.

Например, заселенности нижних триплетных уровней молекулы азота в тлеющем разряде ниже равновесных бoльцмановских с $T_{эл} = \frac{2}{3}\bar{E}_e$ в $3 \cdot 10^3 - 3 \cdot 10^6$ раз, но выше бoльцмановских с $T_{эл} = T_g$ в $10^{50} - 10^{77}$ раз. ФР по электронным уровням немонотонна, не имеет бoльцмановской формы и целиком зависит от механизмов заселения, которые различны для разных электронных состояний.

Таким образом, в неравновесной низкотемпературной плазме наиболее значительные отличия от равновесных значений могут наблюдаться для концентраций электронно- и колебательно-возбужденных частиц. Они могут достигать многих десятичных порядков и даже многих десятков десятичных порядков величины. Несколько порядков величины могут достигать отклонения от

Для молекул существенное влияние на отклонение ФР по электронным уровням от равновесной с $T_{эл} = T_e$ (или $T_{эл} = T_g$) должен оказывать сдвиг равновесия процесса преддиссоциации из возбужденных состояний и обратного ему процесса рекомбинации фрагментов [137, с. 154—166]. При отсутствии химического равновесия заселенности преддиссоциирующих электронно-колебательных уровней также будут отличаться от равновесных и в случае $T_e = T_g$ и сколь угодно больших степеней ионизации [137, с. 150—152].

По мере уменьшения степени ионизации в неравновесной плазме ФР по электронным уровням все более отклоняются от равновесных с $T_{эл} = T_e$, поскольку ФР электронов по скоростям становится неравновесной (см. гл. III, § 3), существенную

равновесных значений концентраций быстрых электронов вследствие неравновесности их ФР по скоростям.

Отличие концентраций быстрых ионов от равновесных лежит, по-видимому, в пределах порядка величины. Все эти неравновесные ФР приводят к соответствующим изменениям скоростей физико-химических процессов и химических реакций с участием этих частиц.

Неравновесность ФР по скоростям тяжелых незаряженных частиц, обусловленная только протеканием быстрых химических реакций, существенно меньше. Изменение скоростей химических реакций из-за неравновесности ФР редко превышает несколько десятков процентов.

Отсюда ясно, какое большое значение приобретает исследование механизмов образования и гибели возбужденных и заряженных частиц и их влияния на кинетику и скорости химических реакций в неравновесной плазме.

МЕХАНИЗМЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ
ЭЛЕКТРОННЫХ УРОВНЕЙ
В НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЕ

Как следует из результатов, изложенных в гл. IV, ФР молекул по электронным состояниям и колебательным уровням возбужденных электронных состояний целиком определяются механизмами возбуждения, которые могут быть различны для разных электронных состояний и разных колебательных уровней одного состояния. Поэтому в принципе необходимо рассматривать механизмы заселения и девозбуждения каждого электронно-колебательного уровня данного возбужденного состояния молекул отдельно.

ФР по колебательным и вращательным уровням молекул в основном электронном состоянии, участвующих в большинстве процессов столкновений, приводящих к заселению или девозбуждению электронно-колебательных уровней, можно считать независимыми от возбуждения электронно-колебательных уровней. Поэтому система балансных кинетических уравнений (1.90) сводится к системе уравнений для отдельных возбужденных электронно-колебательных уровней. Число уравнений в ней равно числу рассматриваемых электронно-колебательных уровней. Коэффициенты скорости процессов возбуждения и девозбуждения должны быть осреднены по ФР молекул по колебательным и вращательным уровням.

В случае возбуждения атомов число уравнений еще больше сокращается из-за отсутствия колебательного возбуждения. Близкие по энергиям уровни, как правило, объединяются в один. Иногда близкие по энергиям, но разные по типу уровни (синглетные и триплетные) также объединяются в отдельные группы [137, 123, 124].

§ 1. ВОЗМОЖНЫЕ ПРОЦЕССЫ ЗАСЕЛЕНИЯ
УРОВНЕЙ

Энергия возбуждения электронных уровней атомов и молекул изменяется от нескольких единиц до нескольких десятков электронвольт. Для возбуждения этих уровней необходимо передать на данную степень свободы энергию сталкивающихся частиц.

К возбуждению электронных уровней молекул АВ (Y, v) могут приводить следующие процессы:

1. Столкновения молекул в основном электронном состоянии АВ (X, v) с быстрыми электронами или тяжелыми частицами — прямое возбуждение. Энергия передается с поступательной степени свободы частиц.

2. Столкновения молекул в другом возбужденном электронном состоянии АВ (Z, v) с электронами и тяжелыми частицами. Если $E_{AB}(Z, v) \leq E_{AB}(Y, v)$, то недостающая энергия переходит с поступательной степени свободы — ступенчатое возбуждение. Если $E_{AB}(Z, v) > E_{AB}(Y, v)$, то возбуждение происходит за счет энергии электронного возбуждения, часть которой может переходить в другие степени свободы — каскадное заселение.

3. Столкновения с колебательно-возбужденными молекулами с переходом всей или части энергии колебательного возбуждения на электронное возбуждение.

4. Столкновения с электронно-возбужденными частицами, в результате которых происходит передача энергии электронного возбуждения.

5. Заселение в результате экзотермических процессов и химических реакций, часть энергии которых может переходить в энергию электронного возбуждения продуктов [26—28]: ион-электронная рекомбинация (диссоциативная или трехчастичная) [72, 74, 75, 78, 127, 137], рекомбинация незаряженных частиц (трехтельная [125] и бинарная — в результате процесса, обратного преддиссоциации [126, 137]); обменные реакции; реакции присоединения [26—28, 321, 322].

6. Спонтанные процессы излучения либо внутримолекулярной конверсии (для многоатомных молекул [14]) из состояний с большей энергией возбуждения.

7. Поглощение излучения из других областей плазмы или самопоглощение — поглощение соседними частицами излучения атомов и молекул, находящихся в данной области плазмы.

Первые четыре процесса происходят при бинарных и трехчастичных столкновениях.

В случае атомарной плазмы число процессов несколько сокращается вследствие отсутствия колебательных степеней свободы [148].

Для девозбуждения электронно-колебательных уровней энергетических ограничений нет. Необходимо рассматривать наряду со спонтанными процессами (излучение, преддиссоциация, безрадиационная внутримолекулярная конверсия для сложных многоатомных молекул) и столкновения со всеми типами частиц как бинарные, так и трехчастичные.

Из этого краткого перечня видно, что число процессов заселения и девозбуждения электронных уровней весьма велико. Не все они могут давать существенный вклад. Чтобы выбрать наиболее существенные для каждого конкретного случая, необходимо провести предварительные оценки их скоростей (гл. II, § 2).

§ 2. ВОЗБУЖДЕНИЕ
ЭЛЕКТРОННЫХ УРОВНЕЙ МОЛЕКУЛ И АТОМОВ
ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ

Сечения возбуждения уровня $n = \{n, v_n\}$ с уровня $i = \{i, v_i\}$ электронным ударом, как показано в работе [135], в приближениях Борна—Оппенгеймера и R -центроиды можно представить в виде

$$\sigma(n, v_n | i, v_i; E_e) = |M_e(\Delta E_{v_n v_i}^{ni})|^2 \varphi(E_e/\Delta E_{v_n v_i}^{ni}) q_{v_n v_i}^{ni}, \quad (5.1)$$

где M_e^2 определяет величину сечения в максимуме функции, $\varphi(E_e/\Delta E)$ описывает относительную зависимость сечения от энергии налетающих электронов E_e , $\Delta E_{v_n v_i}^{ni}$ — энергия перехода. В частности, для оптически разрешенных переходов в приближении Бете—Борна для возбуждения стабильных уровней

$$|M_e(\Delta E_{v_n v_i}^{ni})|^2 = 1,48\pi a_0^2 f_{in}^{(e)}(\Delta E_{v_n v_i}^{ni})(R_y/\Delta E_{v_n v_i}^{ni})^2, \quad (5.2)$$

для нестабильных уровней молекул

$$\frac{d}{d(\Delta E)}(|M_e^{ni}(\Delta E)|^2) = 1,48\pi a_0^2 [df_{in}^{(e)}(\Delta E)/d(\Delta E)](R_y/\Delta E_{v_n v_i}^{ni})^2, \quad (5.3)$$

для атомов

$$|M_e^{ni}|^2 = 1,48\pi a_0^2 f_{in}^{(e)}(R_y/\Delta E^{ni})^2. \quad (5.4)$$

Здесь R_y — энергия ионизации атома водорода; a_0 — радиус Бора; $f_{in}^{(e)}$ — сила осциллятора для данного электронного перехода; $df_{in}^{(e)}/d(\Delta E)$ — дифференциальная сила осциллятора, приходящаяся на данный энергетический интервал ΔE .

Функция $\varphi(E_e/\Delta E)$ в этом приближении имеет вид

$$\varphi(E_e/\Delta E) = 2,7(\Delta E/E_e) \ln(E_e/\Delta E). \quad (5.5)$$

Все имеющиеся в настоящее время расчеты сечений возбуждения электронных переходов в молекулах в результате соударений с электронами выполнены в приближении Борна—Оппенгеймера [135, 370, 421—423] и R -центроиды. Экспериментально измерены только сечения возбуждения с нулевого колебательного уровня основного электронного состояния N_2 [350, 424—434]¹, CO [435—438], NO [439—441], O_2 [442, 443], H_2 [423].

¹ Относительные зависимости сечений возбуждения ряда электронных переходов N_2 ($X^1\Sigma_g^+, v=0 \rightarrow A^3\Sigma_4^+, B^3\Pi_g, E^3\Sigma_g^+, a''^1\Sigma_g^+$), полученные в работе [426] методом электронного спектрометра, вблизи порога возбуждения заметно отличаются от полученных другими методами [424—425, 428—434]. Это не может объясняться вкладом каскадных переходов, и, по-видимому, целиком связано с погрешностями измерения $\varphi(E_e/\Delta E)$ методом электронного спектрометра [350].

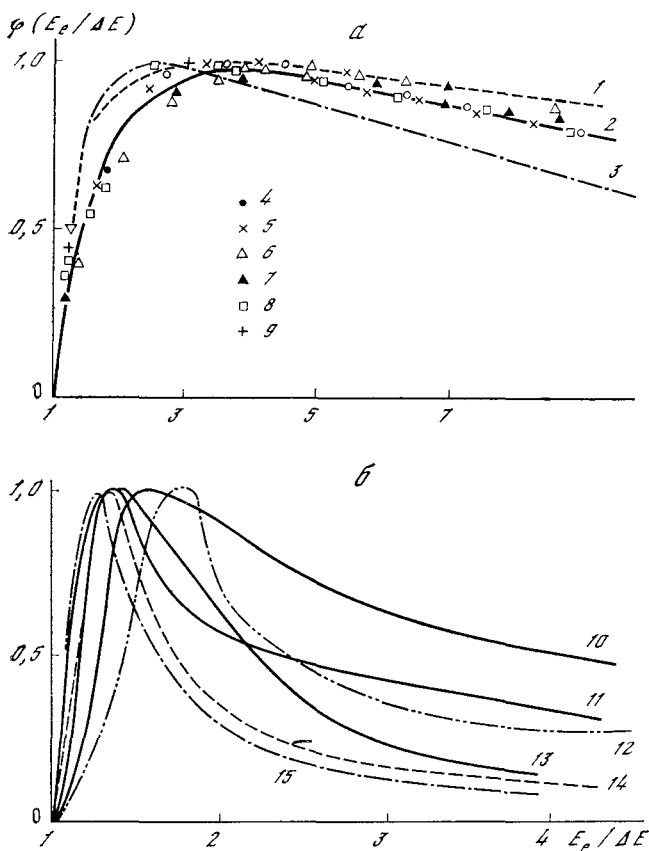


Рис. 5.1. Относительная зависимость сечения возбуждения электронных переходов молекул электронным ударом от отношения энергии электронов к порогу возбуждения [139] для оптически разрешенных (а) и оптически запрещенных переходов (б)

Расчет [75] (1), среднее значение для разных переходов (4—9) (2), расчет по формулам (5.2), (5.4) (3) и данные для различных переходов: Н ($1S - 2P$) (4), $H_2 (X^1\Sigma_g^+ - B^1\Sigma_u^+)$ (5), $H_2 (X^1\Sigma_g^+ - C^1\Pi_u)$ (6), $H_2 (X^1\Sigma_g^+ - D^1\Pi_u)$ (7), $CO (X^1\Sigma^+ - A^1\Pi)$ (8), $N_2 (X^1\Sigma_g^+ - b^1\Pi_u)$ (9), $N_2 (X^1\Sigma_g^+ - a^1\Pi_g)$ (10), $N_2 (X^1\Sigma_g^+ - B^3\Pi_g)$ (11), $CO (X^1\Sigma^+ - a^3\Pi)$ (12), $H_2 (X^1\Sigma_g^+ - b^3\Sigma_u^+)$ (13), $N_2 (X^1\Sigma_g^+ - A^3\Sigma_u^+)$ (14), $N_2 (X^1\Sigma_g^+ - C^3\Pi_u)$ (15)

Сравнение выражения (5.1) с экспериментальными данными показывает, что в случае возбуждения разрешенных переходов функция $\phi(E_e/\Delta E)$ оказывается универсальной, т. е. в пределах погрешностей она не зависит от типа состояний i, n и сорта молекулы или атома. В этом случае наблюдается быстрый и плавный рост сечения к максимуму, который достигается при $E_e/\Delta E \simeq 4$, и медленный спад при дальнейшем увеличении $E_e/\Delta E$ (рис. 5.1, а).

В случае возбуждения уровня n , оптические переходы с которого на уровень i запрещены правилами отбора [37—42], вид $\Phi(E_e/\Delta E)$ сильно изменяется для разных переходов даже в одной и той же молекуле (рис. 5.1, б). Это связано, по-видимому, с большим вкладом обменного взаимодействия (в случае разрешенных переходов численные расчеты показывают, что вклад его в сечения мал) [421—423], на которое сильнее влияют детали строения электронных оболочек молекул. В целом сечения возбуждения запрещенных переходов достигают максимума ближе к порогу перехода $(E_e^{\max}/\Delta E) = 1,25 \div 1,6$, а значения сечений в максимумах не уступают соответствующим значениям для разрешенных переходов.

Величины сечений возбуждения разрешенных переходов в максимумах M_e^2 , рассчитанные по формулам (5.2), (5.3) для молекул с использованием сил осцилляторов, измеренных независимыми способами, удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными [135]. Для атомов различие достигает четырех-пяти раз. Результаты более точных расчетов сечений возбуждения атомов и ионов в различных приближениях представлены в виде таблиц в работе [444].

Необходимо отметить, что на сечениях возбуждения ряда электронных состояний $N_2 (E^3\Sigma_g^+, a''^1\Sigma_g^+, A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g)$; $CO (b^3.\Sigma^+)$, а также в сечениях упругого рассеяния электронов на большинстве исследованных молекул [371] наблюдались резонансы, обусловленные образованием промежуточных отрицательных молекулярных ионов в различных электронных состояниях.

При расчетах сечений возбуждения электронных уровней эти резонансы не учитываются, хотя в некоторых случаях они могут давать существенное увеличение коэффициентов скорости возбуждения. Кроме того, не учитывается экспериментально наблюдавшийся факт зависимости величины M_e^2 от $\Delta E_{v_n v_i}^{ni}$.

Поэтому для расчета сечений и вероятностей переходов между электронно-колебательными уровнями молекул под действием электронного удара в настоящее время наилучшие результаты могут быть получены при использовании экспериментальных данных, представленных в виде (5.1). Это позволяет экстраполировать экспериментальные результаты, полученные для возбуждения молекул на нулевом колебательном уровне основного электронного состояния, на переходы с возбужденных колебательных уровней. В большинстве случаев погрешность такого расчета не должна превышать примерно 20%.

Для возбуждения разрешенных переходов можно рекомендовать использование формул (5.3), (5.4). Значения сил осцилляторов могут быть получены из оптических спектров и спектров потерь энергии электронов при больших энергиях налетающих электронов, которые исследованы для большого набора молекул [445]. Погрешности расчета при этом не превышают 100%. В случае

запрещенных переходов можно воспользоваться тем обстоятельством, что сечения по порядку величины не отличаются от сечений возбуждения разрешенных переходов. При этом необходимо принять во внимание существование приближенных правил отбора для переходов под действием электронного удара, вытекающих из теории симметрии и подтверждающихся результатами экспериментальных исследований [36—42, 368, 446].

Коэффициент скорости перехода $i, v_i \rightarrow n, v_n$ под действием электронного удара получается усреднением сечения по ФР электронов по энергиям (гл. I, III), т. е.

$$k(n, v_n | i, v_i; f_e(E_e)) = |M_{ev_n v_i}^{ni}|^2 q_{v_n v_i}^{ni} J(\Delta E_{v_n v_i}^{ni}), \quad (5.6)$$

где

$$J(\Delta E_{v_n v_i}^{ni}) = \frac{\int \Phi(E_e / \Delta E_{v_n v_i}^{ni}) E_e f(E_e) dE_e}{\int \sqrt{E_e} f(E_e) dE_e}.$$

Для нахождения коэффициента скорости возбуждения данного электронно-колебательного уровня из состояния i необходимо усреднить выражение (5.6) по ФР молекул по колебательным уровням

$$\begin{aligned} k(n, v_n | i; f_e(E_e)) &= \sum_{v_i} x(i, v_i) k(n, v_n | i, v_i; f_e(E_e)) = \\ &= \sum_{v_i} x(i, v_i) |M_{ev_n v_i}^{ni}|^2 q_{v_n v_i}^{ni} J_{v_n v_i}^{ni}. \end{aligned} \quad (5.7)$$

Полный коэффициент скорости перехода $i \rightarrow n$ получается суммированием по v_n

$$k(n | i, f_e(E_e)) = \sum_{v_n v_i} x(i, v_i) |M_{ev_n v_i}^{ni}|^2 q_{v_n v_i}^{ni} J_{v_n v_i}^{ni}. \quad (5.8)$$

Из выражений (5.7), (5.8) следует, что для расчета коэффициентов скорости переходов $i \rightarrow n$ нельзя непосредственно использовать полное сечение возбуждения уровня n , измеряемое в эксперименте. Его надо вначале представить в виде (5.1). Выражения для этих коэффициентов при максвелл-больцмановских ФР электронов (T_e) и молекул по колебательным уровням ($T_{\text{кол}}$) получены в [137, с. 128—129]. Приближенный способ учета влияния колебательного возбуждения предложен в работе [447].

Типичные результаты численных расчетов коэффициентов скорости возбуждения электронных уровней молекулы азота, находящейся первоначально на уровне $v = 0$ основного электронного состояния, приведены на рис. 5.2 в виде зависимости от величины параметра \mathcal{E}/N_0 . Колебательное возбуждение молекул приводит к изменению ФР электронов по скоростям (см. гл. III, § 3), что вызывает значительное увеличение коэффициентов скорости возбуждения (рис. 5.3). Особенно сильна эта зависимость для коэф-

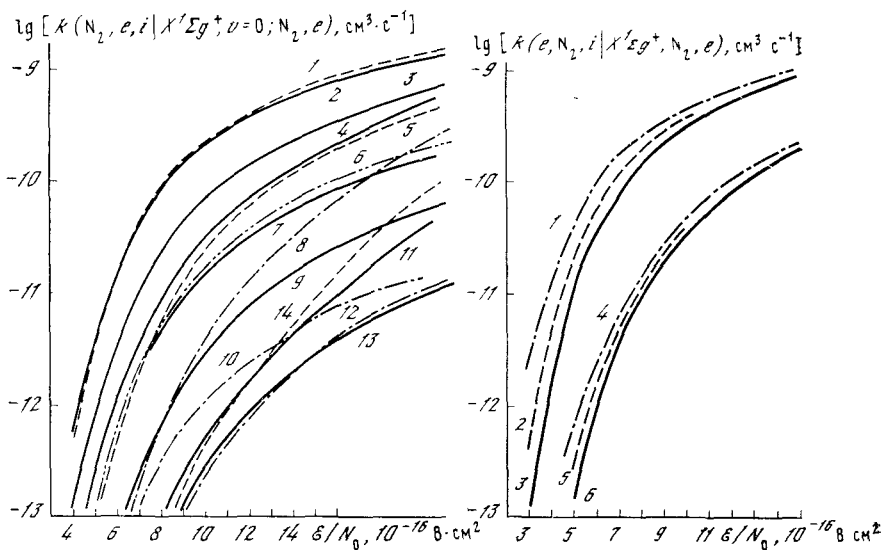


Рис. 5.2. Коэффициенты скорости возбуждения различных электронных состояний (1—13) и ионизации (14) молекул азота электронным ударом в зависимости от величины \mathcal{E}/N_0 [348] ($T_{\text{кол}} = T_{\text{вр}} = T_{\text{r}} = 300\text{K}$)

1 — $V^3\Pi_g$, 2 — $A^3\Sigma_u^+$, 3 — $W^3\Delta$, 4 — $a^1\Pi_g$, 5 — $C^3\Pi_u$, 6 — $w^3\Delta$, 7 — $a'^1\Sigma_u^-$, 8 — сумма состояний с $\Delta E > 12,1$ эВ, 9 — $a''^1\Sigma_g^+$, 10 — $E^3\Sigma_g^+$, 11 — $C'^3\Pi_u$, 12 — $D^3\Sigma_u^+$, 13 — $F^3\Pi$

Рис. 5.3. Влияние колебательного возбуждения молекул азота $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$ на коэффициенты скорости возбуждения электронных состояний $A^3\Sigma_u^+$ (1—3) и $C^3\Pi_u$ (4—6) [113]

1, 4 — $T_{\text{кол}} = 5000\text{ K}$; 2, 5 — 2000; 3, 6 — 300

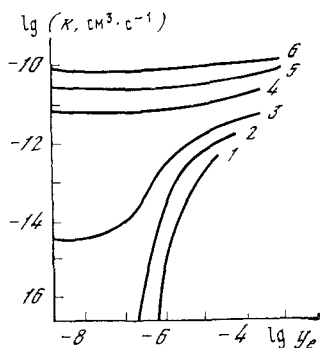


Рис. 5.4. Влияние степени ионизации плазмы на коэффициент скорости возбуждения аргона электронным ударом [338] при различных значениях приведенного электрического поля

1 — $\mathcal{E}/N_0 = 10^{-16}$ В·см², 2 — $2 \cdot 10^{-16}$, 3 — $3,5 \cdot 10^{-16}$, 4 — 10^{-15} , 5 — $2 \cdot 10^{-15}$, 6 — $3 \cdot 10^{-15}$

коэффициентов скорости возбуждения отдельных колебательных уровней n , v_n , если $q_{v_n v_i}^{ni} \ll 1$.

Все факторы, влияющие на ФР электронов по энергиям (увеличение степени ионизации $y_e > 10^{-5} - 10^{-4}$ для молекулярной и $y_e \geq 10^{-6}$ атомарной плазмы [337, 338], увеличение концентраций электронно-возбужденных частиц [345, 346], изменение химического состава плазмы вследствие химических реакций) сказываются на величине коэффициентов скорости возбуждения электронным ударом (рис. 5.4).

Таким образом, коэффициенты скорости возбуждения электронно-колебательных уровней в плазме зависят не только от величины параметра \mathcal{E}/N_0 , но и от степени ионизации и возбуждения плазмы.

Для нахождения коэффициентов скоростей обратных процессов (девозбуждения) необходимо использовать соотношение микроскопической обратимости для сечений (1.78), поскольку ФР электронов по энергиям, как правило, не являются максвелловскими.

§ 3. ВОЗБУЖДЕНИЕ И ДЕЗАКТИВАЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ УРОВНЕЙ ПРИ СТОЛКНОВЕНИЯХ ТЯЖЕЛЫХ ЧАСТИЦ

Максимум сечения возбуждения электронного перехода $i \rightarrow n$ в результате столкновения атома или молекулы АВ с другой тяжелой частицей М за счет передачи энергии относительного движения достигается при энергиях $E_{AB, M} \simeq 10^3 - 10^4$ эВ и приблизительно в m_e/M_{AB} раз меньше, чем при возбуждении электронами [448].

Усреднение его по максвелловской ФР дает

$$k(AB, M; n | i; AB, M; T_r) = 32\pi a_0^2 \left(\frac{R_y}{\Delta E^{in}} \right)^2 f_{in} \left(\frac{k_B T_r}{\pi M} \right)^{1/2} \times \\ \times \frac{m_e}{M_{AB}} \left(1 + \frac{2k_B T_r}{\Delta E^{in}} \right) \exp \left(- \frac{\Delta E^{in}}{k_B T_r} \right). \quad (5.9)$$

Для обратного процесса девозбуждения

$$k(AB, M; i | n; AB, M; T_r) = 32\pi a_0^2 \left(\frac{R_y}{\Delta E^{in}} \right)^2 f_{in} \left(\frac{k_B T_r}{\pi M} \right)^{1/2} \times \\ \times \frac{m_e}{M_{AB}} \left(1 + \frac{2k_B T_r}{\Delta E^{in}} \right). \quad (5.10)$$

По порядку величины коэффициенты скорости процессов тушения составляют примерно $10^{-16} - 10^{-18}$ см² при $\Delta E \approx 10$ эВ.

Поскольку в низкотемпературной плазме энергия тяжелых частиц, как правило, ниже энергии электронов или одного порядка с ней, то роль возбуждения электронных уровней вследствие столкновений тяжелых частиц мала. Исключение составляют, по видимому, лишь специальные случаи, когда степень ионизации

слишком мала, а температура газа достаточно велика. Это имеет место, например, за сильными ударными волнами в атомарных газах на ранних стадиях релаксации.

Сечения возбуждения получено в [448] классическим методом Томсона. Поэтому формулы (5.9), (5.10) справедливы для $\Delta E^{in} \gg \gg k_B T_r$. Квантовомеханические расчеты коэффициентов возбуждения атома водорода [450] дают при $T_r = 300$ К для $n \geq 10$ ($\Delta E_{n, n+1} \leq 0,023$ эВ) величину 10^{-9} см³·с⁻¹. Это значение справедливо и для других атомов, так как верхние уровни их являются водородоподобными.

Все это относится к столкновениям бесструктурных частиц. Но существенную роль в процессах тушения возбужденных атомов и молекул играют переходы энергии между внутренними степенями свободы сталкивающихся частиц. При столкновении атомов наблюдаются переходы между компонентами тонкой структуры уровней. Сечения таких процессов при комнатной температуре достигают 10^{-14} см² при малых дефектах энергии (\sim десятков см⁻¹) и уменьшаются до 10^{-18} см² при дефектах энергии в сотни см⁻¹ [77; 137, рис. 3.11]. Такие переходы наблюдаются как в чистых атомарных газах, так и в их смесях с другими атомарными и молекулярными газами.

Переходы между компонентами тонкой структуры уровней приводят к тушению не всей энергии возбуждения, а лишь ее малой части. Они устанавливают квазиравновесное распределение заселенностей подуровней атомов с близкими энергиями возбуждения. Если все подуровни имеют близкое время жизни, то устанавливается больцмановское распределение с $T = T_r$ [451]. Если один из уровней тонкой структуры является короткоживущим (например, за счет радиационных переходов), то этот процесс может приводить к эффективному тушению атомов.

Также велики ($\sim 10^{-14}$ см²) сечения процессов квазирезонансной передачи энергии при соударениях частиц разного сорта [77] при $\Delta E \approx 10$ см⁻¹. Они монотонно уменьшаются по мере увеличения дефекта энергии. Если энергия возбужденного атома больше энергии ионизации партнера, то дезактивация может сопровождаться ионизацией партнера (пеннинговская ионизация) [28, 77, 125, 452].

Сечения и коэффициенты скорости тушения атомов и молекул собственными и чужими атомами и молекулами изменяются в очень широких пределах — от значений, характерных для столкновения бесструктурных частиц, до величин, близких к газокинетическим ($k \approx 10^{-10}$ см³ с⁻¹, табл. 5.1, 5.2). При этом, как правило, происходят нерезонансные процессы. Часть энергии расходуется на электронное, колебательное и вращательное возбуждение продуктов, диссоциацию и даже ионизацию фрагментов, если энергии частицы достаточно для этого [125, 453, 454]. Величина сечения, как правило, не коррелирует с величиной дефекта энергии процесса.

Таблица 5.1. Коэффициенты скорости тушения возбужденных атомов A^* невозбужденными молекулами и атомами M при $T_T = 300 \text{ K}$ (k (AB, M; n | i ; AB; M; T_T), $10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ [137, с. 132; 453])

Невозбужденные молекулы и атомы	Возбужденные атомы										
	He(2^1S)	He(2^3S)	Ar($3P_2$)	Ar($3P_0$)	Hg($3P_1$)	Hg($3P_0$)	O($1D$)	O($1S$)	O($3S$)	N($2D$)	N($2P$)
He	—	—	—	—	—	—	—	—	$< 5 \cdot 10^{-5}$	—	—
Ne	6,4	0,39	—	—	—	—	$< 1,3 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—
Ar	22	7,04	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kr	36	9,9	3,40 $^{-4}$	0,23	—	—	—	—	—	—	710 $^{-5}$
Xe	46	42	18	30	—	—	—	—	—	—	—
H ₂	4,9	3,2	6,6	7,8	10	0,03	43	1,4 · 10 $^{-1}$ [125]	1,3	0,5	3,10 $^{-1}$
N ₂	16,7	7	3,6	1,6	0,24	4,5 · 10 $^{-6}$	3,0	$< 10^{-6}$ [125]	2,4	—	240 $^{-7}$
O ₂	58	21	21	24	6,7	4,5 · 10 $^{-2}$	4,4	4,9 · 10 $^{-12}$ × × exp($-860/T_T$) [455]	14	0,6	0,46
CO	9,9—17,5	3,2	1,4	1,3	0,65	0,13—4,5 · · 10 $^{-2}$	< 5 [309]	5 · 10 $^{-2}$ —5 · 10 $^{-3}$ [309]	4,8	0,6	—
NO	43	24	22	2,5	0,5—7,5	2 · 10 $^{-2}$ —0,5	—	55—8 [309]	11	7	3,4
CO ₂	440	58	53	59	16	5 · 10 $^{-3}$	12	40 $^{-11}$, exp × × ($-1385/T_T$) [455]	48	540 $^{-3}$	610 $^{-2}$
CH ₄	38	4	33	55	0,06	440 $^{-3}$	13	—	—	0,3	—
NH ₃	258	158	—	—	—	—	34	—	—	—	—
H ₂ O	—	—	40	40	—	—	21	40—7 [125]	70	—	—
C ₂ H ₄	—	—	70	70 [456]	12—24 [457]	—	—	—	—	—	—

Таблица 5.2. Коэффициенты скорости тушения возбужденных молекул невозбужденными молекулами и атомами k , 10^{-11} см³.с⁻¹

Возбужденные молекулы	Невозбужденные молекулы и атомы				
	He	Ne	Ar	Xe	H ₂
N ₂ ($A^2\Sigma_u^+$, $v = 1 - 8$) [137, 453, 458, 459]	2.10 ⁻³ — —6,3.10 ⁻⁵	2,5.10 ⁻² — —6,3.10 ⁻⁵	2,1.10 ⁻⁵ — —4,1.10 ⁻³	4,2.10 ⁻⁴ — —4,4.10 ⁻²	3.10 ⁻⁴
N ₂ ($B^3\Pi_g$, $v = 1 - 18$) [139, 460, 461]	0,24—1,7	0,2—2,3	2,2—4	—	2,1—6,3
N ₂ ($C^3\Pi_u$, $v = 0$)	—	—	—	—	—
CO ($a^3\Pi$) [461, 462]	10 ⁻³	—	—	—	14
CO ($B^1\Sigma^+$, $v = 0$) [463]	0,5	0,3	13	—	16
NO ($B^2\Pi$, $v = 0 - 4$) [137, 464]	—	—	—	—	2,0
NO ($A^2\Sigma$)	—	—	—	—	—
He ₂ ($^3\Sigma_u$)	—	4,4	—	—	—
He ₂ * [465]	—	—	—	3,3.10 ⁻⁷	—

Большая вероятность протекания процессов и отсутствие корреляции с дефектом объясняется пересечением и квазипересечением различных термов молекул, составленных из партнеров по соударениям.

Данные по скоростям передачи колебательной энергии на возбуждение электронных уровней весьма немногочисленны. По порядку величины коэффициенты скорости таких процессов могут достигать газокинетических значений как, например, при столкновениях двухатомных молекул со щелочными атомами [77, 466]. Процессы столкновений электронно- и колебательно-возбужденных молекул в настоящее время практически не исследованы. Для оценки верхнего предела скоростей таких процессов можно использовать газокинетические значения.

При увеличении температуры газа коэффициенты скорости тушения электронного возбуждения, как правило, медленно уменьшаются. В большинстве случаев $k \sim (T_r/300)^{-\nu}$, где $\nu = 0 \div 0,16$ [77, 466—470]. Однако возможно и увеличение, как, например, в случае тушения атомов O (1S) молекулами O₂ и CO₂ (см. табл. 5.1), что связано, по-видимому, с протеканием реакций.

Невозбужденные молекулы и атомы

N ₂	O ₂	CO	NO	CO ₂	H ₂ O	C ₂ H ₄	NH ₃
4,5·10 ⁻⁶ — —1,9·10 ⁻⁷	0,36— —0,65	2,2—2,4	8,5	0,2	—	11—6,4	20
0,5—7,5	30	—	3,7—17	5,5—33	10—50	—	—
1—2 [137]	30 [462]	—	—	—	—	—	—
3,8—7,3	11	14	1,8—3,2	3,4	10	39	18
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	8—10	1,0	—50	—	—
—	—	—	12,5	—	—	—	—
—	—	—	—	95	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—

Из формулы (5.10) следует, что величина коэффициента скорости девозбуждения максимальна для переходов на близлежащий уровень. В случае неадиабатических переходов это также справедливо, так как наиболее вероятно пересечение близких по энергии термов. Но это не всегда справедливо, и вопрос о превращении энергии и типе продуктов (наличие химических превращений) требует специального исследования [26, 28, 453].

Коэффициент скорости образования возбужденных молекул при тройных столкновениях возбужденных и невозбужденных атомов колеблется от $2 \cdot 10^{-34} \text{ см}^{-6} \cdot \text{с}^{-1}$ для $\text{He}_2(3\Sigma_u^+)$, $4 \cdot 10^{-32} - \text{Kr}_2^*$, $2,5 \cdot 10^{-32} - \text{Xe}_2^*$ и $(2-3) \cdot 10^{-31} - \text{Hg}_2(3\Sigma_u^+)$ при комнатной температуре [125]. Таким образом, вероятность конверсии возбужденных атомов также может достигать единицы, поскольку газокинетическое сечение тройного столкновения достигает примерно $10^{-32} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$ [88].

Коэффициенты скорости ассоциативной ионизации при столкновениях атомов и молекул

$$k(\text{AB}^+; n | l, m; \text{A}, \text{B}) \simeq (10^{-10} - 2 \cdot 10^{-13}) \cdot \exp[-\Delta E / (k_B T_T)], (5.11)$$

где ΔE — энергия порога реакции, который необходимо преодолеть за счет поступательной энергии сталкивающихся частиц (см. гл. VI, § 2).

Коэффициенты скорости возбуждения молекул в результате рекомбинации тяжелых частиц, экзотермических химических реакций, ион-электронной рекомбинации не могут превышать значений полных коэффициентов скорости соответствующих процессов, но могут быть весьма близки к ним. Это также позволяет оценить верхний предел скорости и вклад этих реакций в возбуждение молекул [139].

§ 4. МЕХАНИЗМ ВОЗБУЖДЕНИЯ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ УРОВНЕЙ МОЛЕКУЛ АЗОТА В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ И ЕГО ПОСЛЕСВЕЧЕНИИ

Исследованию спектра излучения молекулярного азота в стационарных электрических разрядах и послесвечении посвящено много работ, так или иначе касающихся механизмов возбуждения молекул [147, 150—153, 157—161, 165, 174—178, 244, 317, 471—490]. В большинстве ранних работ делается вывод о преобладании прямого возбуждения молекул электронным ударом в плазме положительного столба разряда при $p = 0,1 \div 6$ Тор, $j = 1 \div 100$ мА/см². Но в ряде работ отмечались аномалии в распределении интенсивностей колебательных и вращательных уровней $N_2(C^3\Pi_u, v)$, для объяснения которых привлекался процесс рекомбинации с участием атомов $N(^2D)$ [152, 481—483]. В работе [479] предложен ступенчатый механизм возбуждения.

В коротком послесвечении ($t < 1$ мс) разрядов в азоте в том же диапазоне параметров наблюдалось затягивание спада интенсивности свечения молекул и ионов, что объяснялось вторичными процессами возбуждения и ионизации с участием метастабильных электронно-возбужденных частиц [167, 178, 482, 488—490] или комплексных и возбужденных ионов [167—169]. Детальный анализ механизма возбуждения во всех этих работах не был проведен из-за отсутствия сведений о концентрациях колебательно-возбужденных молекул, метастабильных молекул $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, атомов азота и ряда параметров плазмы, особенно в послесвечении разряда (ФР электронов по энергиям, температура газа и др.). Кроме того, методика исследования механизмов процессов не была достаточно разработана.

Анализ механизмов возбуждения азота с помощью методики поиска наиболее вероятных механизмов физико-химических процессов (см. гл. II, § 2) выполнен лишь в работах [139, 147] с использованием экспериментально измеренных параметров разряда, концентраций электронно- $N_2(C^3\Pi_u, B^3\Pi_g, A^3\Sigma_u^+)$ — и колебательно-возбужденных молекул $N_2(X^1\Sigma_g^+, v)$, атомов азота, ионного состава плазмы и концентраций заряженных частиц (см. гл. II, табл. 2.1) при $p = 0,6-4$ Тор, $j = 1-1,0$ мА/см², $R = 1,6$ см.

Для определения концентраций метастабильных молекул $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, которые могут играть существенную роль во вторичных процессах, использовался косвенный метод возбуждения резонансной линии ртути (253,7 нм). Добавка ртути ($<10^{12}$ см $^{-3}$) не влияла на параметры разряда и механизмы процессов.

Использование собственного излучения полос $N_2(A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+)$ или поглощения $N_2(A^3\Sigma_u^+, v \rightarrow B^3\Pi_g, v')$ в разряде оказалось невозможным из-за низкой концентрации молекул $N_2(A^3\Sigma_u^+, v)$.

Для обоснования этого метода был проведен анализ механизма возбуждения ртути в разряде. Согласно предварительным оценкам, это возбуждение могло быть обусловлено четырьмя процессами (5.12) — (5.15) (см. далее табл. 5.3). Весь поток возбуждения Hg (6^3P_2) тушится молекулами с переходом на уровень 3P_1 , так что скорость возбуждения резонансной линии равна суммарной скорости возбуждения обеих уровней. Деактивация обусловлена целиком излучением (5.17). Остальные процессы дают вклад менее 1% от скорости прямого возбуждения (5.12) или излучения (5.17).

Для определения относительного вклада процессов (5.12) — (5.15) использовались результаты релаксационных измерений (рис. 5.5) и измерения интенсивности линии в зависимости от тока разряда и давления газа (рис. 5.6).

Осциллограммы свечения линии ртути после прерывания разряда подобны осциллограммам свечения 1^+ -системы $N_2(B^3\Pi_g, v \rightarrow A^3\Sigma_u^+, v')$, что могло бы свидетельствовать в пользу возбуждения ртути за счет процесса (5.14). Однако при зажигании разряда они ведут себя совершенно по-разному. Относительное изменение интенсивности линии ртути с током разряда также не согласуется с возбуждением вследствие этого процесса. Острый максимум интенсивности ртути при $t \approx 1$ мс после включения разряда и относительный ход измерения интенсивности с током разряда (см. рис. 5.6) исключает возможность существенного вклада соударений с колебательно-возбужденными молекулами. Характерное время возбуждения и деактивации колебательных уровней азота составляет (согласно расчетам) ~ 50 — 70 мс. При таких временах после выключения разряда интенсивность линии ртути спадает до нуля. Отсутствие вклада процессов (5.14), (5.15) в возбуждение ртути позволяет уточнить соответствующие коэффициенты скорости (табл. 5.3). Сравнение полученного значения $k_{5,15}$ с коэффициентом скорости тушения атомов Hg (6^3P_1) молекулами азота [492] свидетельствует о том, что эти процессы не являются детально-обратными и, следовательно, при тушении атомов ртути значительная доля энергии расходуется не на колебательное возбуждение, т. е. процесс не является резонансным.

Аналогичная картина распределения энергии в продуктах наблюдалась при тушении ртути и другими молекулами, в частности CO [28].

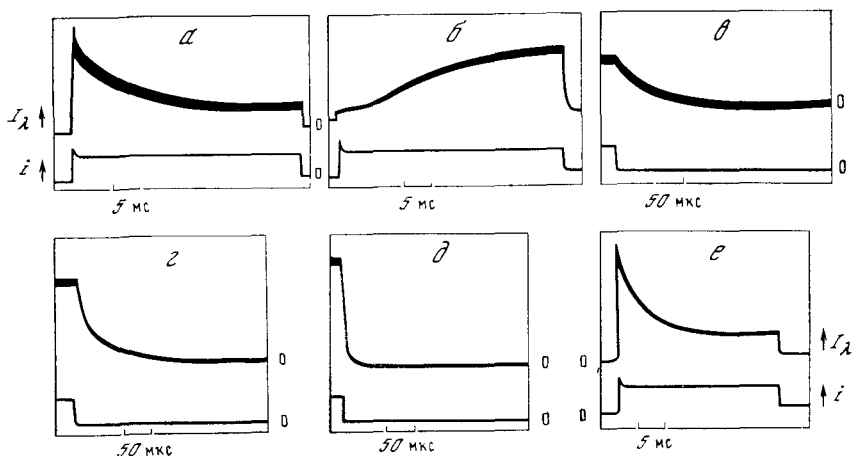
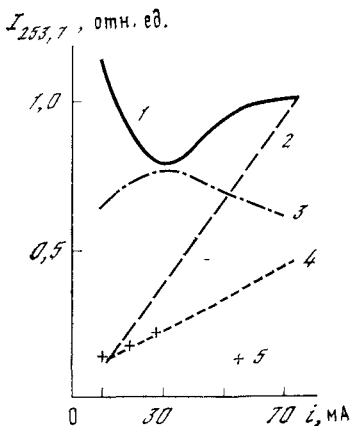


Рис.5.5. Схематическое изображение осциллограмм изменения интенсивности излучения (верхний луч) и силы тока разряда (нижний луч) при включении (*a*, *б*, *в*) и выключении тока (*г* — *д*) ($p = 2$ Тор, $i = 40$ мА)

a, *в* — осциллограммы излучения резонансной линии ртути ($\lambda = 253,7$ нм); *б*, *г* — полосы (12—8) 1⁺-системы; *д*, *е*, — полосы (0—0) 2⁺-системы излучения молекул азота

Рис. 5.6. Зависимость интенсивности резонансной линии ртути ($\lambda = 253,7$ нм) от силы тока стационарного тлеющего разряда в азоте ($p = 4$ Тор, $R = 1,6$ см)

1 — эксперимент, 2—4 — расчет при возбуждении атомов ртути молекулами $N_2(B^3\Pi_g)$ (5.14) (2), колебательно-возбужденными молекулами азота (5.15) (3), электронным ударом (4), 5 — вклад возбуждения электронным ударом, определенный из релаксационных измерений



Анализ данных [277] с учетом этих результатов показал, что процессы (5.14), (5.15), не принятые во внимание авторами при анализе их результатов, действительно не играют роли в наблюдавшемся возбуждении ртути. Поэтому полученное ими значение коэффициента скорости процесса (5.13) можно использовать для определения концентрации молекул $N_2(A^3\Sigma_u^+)$. Скорость возбуждения электронным ударом рассчитывалась по сечению возбуждения и функции энергетического распределения электронов, а отношение потоков возбуждения (5.12), (5.13) — из осциллограмм. Вклад прямого возбуждения не превышал 25% в чистом азоте и 60% — при добавке 0,3% кислорода. Уменьшение вклада процесса (5.13) обусловлено в этом случае тушением $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ кислородом.

Таблица 5.3. Возможные процессы заселения и девозбуждения атома Hg (6^3P_1) в тлеющем разряде в азоте ($p = 0,6-4$ Тор, $I = 1-10$ мА/см² [139, 147]).

Процесс	k_i , см ³ ·с ⁻¹		Применение	Порядковый номер процесса
	Предварительный расчет	Уточненное значение		
$Hg(6^1S_0) + e \rightarrow Hg(6^3P_{1,2}) + e$	$3 \cdot 10^{-10} - 4 \cdot 10^{-9}$	—	Расчет по σ [491] и $I_e(E_e)$ [412, 413]	(5.12)
$Hg(6^1S_0) + N_2(A^*) \rightarrow Hg(6^3P_{1,2}) + N_2(X)$	$7,6 \cdot 10^{-11}$ ($T_r = 300-4000$ К)	—	[276-278, 470]	(5.13)
$Hg(6^1S_0) + N_2(B) \rightarrow Hg(6^3P_{1,2}) + N_2(X)$	$3 \cdot 10^{-10}$	$\ll 3 \cdot 10^{-10}$	Оценка сверху	(5.14)
$Hg(6^1S_0) + N_2(X, v \geq 24) \rightarrow Hg(6^3P_{1,2}) + N_2(X, v - \Delta v)$	$2 \cdot 10^{-11}$	$\ll 6 \cdot 10^{-15}$	Оценка сверху по данным [492] для обратного процесса и детального баланса	(5.15)
$Hg(6^3P_2) + N_2(X, v) \rightarrow Hg(6^3P_1) + N_2(X, v)$	$3 \cdot 10^{-10}$	—	[492]	(5.16)
$Hg(6^3P_1) \rightarrow Hg(6^1S_0) + 253,7$ мм	$1,3 \cdot 10^7$ с ⁻¹	—	[493]	(5.17)

Примечание. В данной и всех последующих таблицах для сокращения записи электронное состояние молекул будем обозначать одной буквой, например $N_2(A^3\Sigma_{u, v}^+)$ $\equiv N_2(A, v)$; $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ $\equiv N_2(X, v)$. Отсутствие уточненных значений k_i этой и последующих таблиц означает, что предварительные значения остались неизменными.

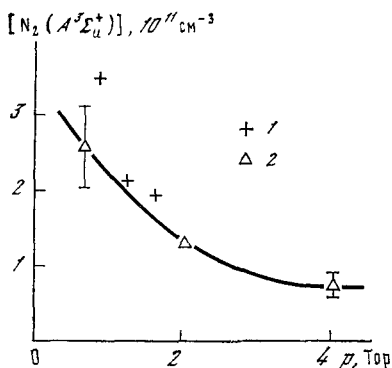


Рис. 5.7. Концентрации метастабильных молекул в зависимости от давления в тлеющем разряде в азоте ($i = 30$ мА, $R = 1,6$ см), измеренные методом поглощения [494] (1) и излучения ртути [147] (2)

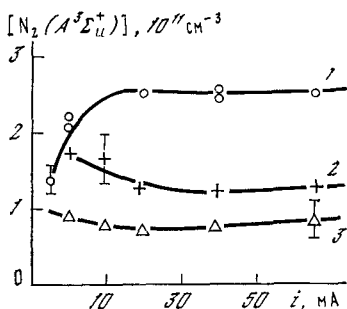


Рис. 5.8. Концентрация метастабильных молекул в зависимости от силы тока тлеющего разряда в азоте

1 — $p = 0,65$ Торр; 2 — 2,0; 3 — 4,0 [147]

Зависимость концентрации молекул $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ от параметров разряда изображена на рис. 5.7 и 5.8 (указана относительная погрешность измерений, абсолютная достигает 100%). Относительный ход и абсолютные значения концентраций $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, определенные таким образом, в пределах погрешности совпадают с данными [494], если учесть распределение заселенностей колебательных уровней $N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0, 1, 2)$ (100 : 150 : 80) [178]. Измерения косвенным методом дают полную концентрацию молекул $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, поскольку коэффициент скорости возбуждения (5.13) слабо зависит от номера колебательного уровня $v \leq 2$ [276], а уровни $v > 2$ слабо заселены по сравнению с уровнями $v = 0-2$ [276, 416]. Полученные концентрации (см. рис. 5.7 и 5.8) были использованы при анализе механизмов возбуждения других электронных уровней азота. Механизм возбуждения $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ будет рассматриваться после $N_2(C^3\Pi_u, B^3\Pi_g)$ ввиду их сильной связи, обнаруженной при анализе этих механизмов.

$N_2(C^3\Pi_u, v)$. Предварительный анализ энергетически возможных процессов возбуждения и девозбуждения этого состояния в разряде показал, что существенный вклад по сравнению со скоростью радиационной дезактивации (5.26), измеряемой экспериментально, могут давать процессы возбуждения с участием колебательно и электронно-возбужденных частиц (табл. 5.4). Скорость колебательной релаксации (5.27) и тушения (5.28) молекулами не превышает при $p \leq 4$ Торр 10 и 5% соответственно от скорости радиационной дезактивации (5.26).

Скорость ступенчатого возбуждения электронами (5.19) в исследованном диапазоне режимов не превышает 5% от скорости прямого возбуждения (5.18). Поэтому экспериментально измерить вклад этих процессов при достигнутой точности измерений не представляется возможным.

Значения эффективного коэффициента скорости возбуждения уровня $C^3\Pi_u$ на оси разряда, рассчитанные из экспериментальных данных по формуле

$$k_{эф}(C^3\Pi_u) = \frac{\sum_v [N_2(C^3\Pi_u, v)] k_{5.26}(v)}{N_e(0)[N_2(0)]},$$

в пределах погрешности совпадают с результатами расчета $k_{5.18}$ (рис. 5.9). Но относительный ход зависимости свидетельствует о возможности заметного вклада вторичных процессов при $(\mathcal{E}/N_0) < 7 \cdot 10^{-16}$ В·см². Релаксационные измерения также подтвердили, что основной вклад в заселение $C^3\Pi_u$, $v = 0$ на всех режимах ($p = 0,6-4$ Тор, $j = 1-10$ мА/см², $R = 1,6$ см) дает электронный удар — наблюдается быстрый спад интенсивности за время 1—4 мкс после выключения разряда. Однако вслед за этим наблюдается более медленный экспоненциальный спад с постоянной времени $\tau_2^C = 50-150$ мкс, обусловленный вторичными процессами возбуждения. Вклад их несколько увеличивается при уменьшении тока разряда и увеличении давления.

Наименьший вклад вторичные процессы дают в заселение нулевого колебательного уровня. С увеличением номера колебательного и вращательных уровней вклад вторичных процессов увеличивается (рис. 5.10, а, б). Этим объясняется различие температур заселения вращательных уровней $N_2(C^3\Pi_u, v)$ и газа, измеренных термометрическим методом (см. рис. 2.2). Кроме того, изменение вклада вторичных процессов в зависимости от номера колебательного уровня приводит к увеличению значений температур $T_{эф, кол}(X^1\Sigma_g^+, v = 0 \div 4)$, полученных из измеренных значений $T_{кол}(C^3\Pi_u, v)$ в разряде в предположении прямого возбуждения состояния $C^3\Pi_u$ электронным ударом [139, 147].

Полученные данные весьма важны, поскольку излучение $N_2(C^3\Pi_u, v \rightarrow B^3\Pi_g, v')$ наиболее часто используется для диагностики параметров неравновесной плазмы без обсуждения механизмов заселения уровня (см. гл. II, § 3; гл. IV, § 1).

Постоянная времени спада интенсивности после выключения разряда за счет вторичных процессов τ_2^C в пределах погрешности измерений равна половине постоянной времени спада концентраций молекул $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ и $N_2(B^3\Pi_g)$ (рис. 5.11). Следовательно, дополнительное заселение $C^3\Pi_u$ может быть обусловлено процессами (5.21), (5.22) или (5.20) при условии, что постоянная времени спада концентрации $N_2(Y)$ равна τ_2^C . Выбор между ними, измеряя

Таблица 5.4. Возможные процессы заселения и дезактивации уровней $S^2\Pi_u$, v молекулы азота в глеющем разряде ($R = 1,6$ см, $p = 0,6-4$ Тор, $j = 1-10$ МА/см² [139, 147])

Процесс	k_i , см ⁶ ·с ⁻¹		Уточненное значение	Примечание	Порядковый номер процесса
	Предварительный расчет	—			
$N_2(X, v_1) + e \rightarrow N_2(C, v) + e$	$10^{-13} - 2 \cdot 10^{-11}$	—	—	Расчет по σ [112, 113] и $f_e (F_e^2)$	(5.18)
$N_2(Y) + e \rightarrow N_2(C, v) + e$	$< 2 \cdot 10^{-13}$ ($Y=A$) $< 1,3 \cdot 10^{-10}$ ($Y=B$)	—	—	Расчет по σ [137] и $f_e (F_e^2)$ [112, 113] $M \approx N_2$	(5.19)
$N_2(Y) + M \rightarrow N_2(C, v) + M$ ($EY > 11,03$ эВ)	—	10^{-27} [M]	10^{-27} [M]	$M = CO$ N_2 $He = 1$ 2, 5 10	(5.20)
$2N_2(A) \rightarrow N_2(C, v) + N_2(X, v)$	$2,6 \pm 2,4 \cdot 10^{-10}$ [178] $2 \cdot 10^{-11}$ [489]	$7, 2 \cdot 10^{-27}$ [M]	$\ll 2 \cdot 10^{-11}$	$M = CO$ N_2 $He = 1$ 2, 5 10	(5.21)
$N_2(A, v) + N_2(B, v) \rightarrow N_2(C, v) + N_2(X, v)$	$4, 6 \cdot 10^{-10}$ $+2$	$< 10^{-11}$	$< 10^{-11}$	Оценка сверху	(5.22)
$N_2(A) + N_2(X, v > 19) \rightarrow N_2(C, v) + N_2(X, v - \Delta v)$	$3 \cdot 10^{-10}$	$< 1,5 \cdot 10^{-14}$	$< 1,5 \cdot 10^{-14}$	То же	(5.23)
$N_2(B) + N_2(X, v > 12) \rightarrow N_2(C, v) + N_2(X, v - \Delta v)$	$3 \cdot 10^{-10}$	$< 10^{-13}$	$< 10^{-13}$	»	(5.25)
$2N_2(X, v > 24) \rightarrow N_2(C, v) + N_2(X, v - \Delta v)$	$3 \cdot 10^{-10}$	$< 6,5 \cdot 10^{-17}$	$< 6,5 \cdot 10^{-17}$	»	(5.26)
$N_2(C, v) \rightarrow N_2(B, v') + h\nu(2+)$	$2, 2 \cdot 10^7 \cdot c^{-1}$ [495]	—	—	—	(5.27)
$N_2(C, v) + N_2(X, v') \rightarrow N_2(C, v \pm \Delta v) + N_2(X, v' \pm \Delta v)$	$(1-2) \cdot 10^{-11}$ [496]	—	—	—	(5.27)
$N_2(C, v) + N_2(X, v') \rightarrow N_2(B, A, X) + N_2(X, v')$	10^{-11} [496]	—	—	—	(5.28)

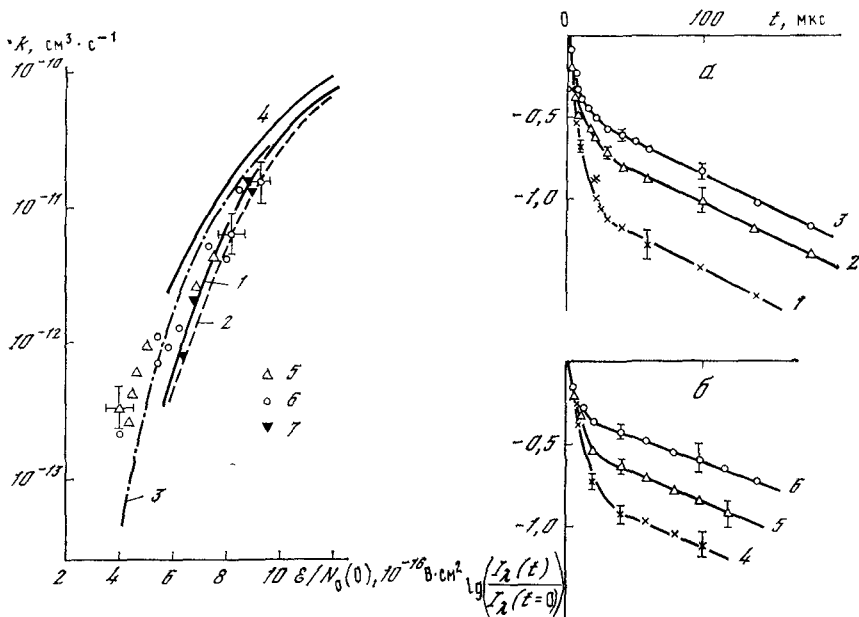


Рис. 5.9. Коэффициент скорости заселения состояния $C^3\Pi_u$ молекулы азота в зависимости от величины параметра E/N_0

1 — $T_{\text{кол}} = 300$ К [112], 2 — 300 К [337], 3 — 5000 К [112, 337], 4 — 8000 К [112]
 Линии — результат расчета коэффициента скорости возбуждения электронным ударом (5.18) с использованием сечения и ФР электронов по энергиям
 Точки — значения эффективного коэффициента скорости возбуждения, рассчитанного из экспериментальных данных, полученных в тлеющем разряде при $j = 9,5$ мА/см² (5), 6—1,3 (6) и 0,6 (7)

Рис. 5.10. Относительный спад интенсивности различных полос 2^+ -системы азота (а) и участков полосы (0—0) ($\lambda = 337$, 1 нм) — 2^+ -системы (б) после выключения ($t = 0$) разряда ($p = 2$ Тор, $i = 40$ мА)

1 — полоса (0—0), 2 — (2—0), 3 — (4—2), 4 — $\lambda = 337$, 1 нм, 5 — 334, 1 нм, 6 — 332,6 нм
 Уменьшение длины волны соответствует увеличению номера вращательного уровня

только спад интенсивности после выключения, сделать нельзя, хотя в работах [178, 490] без обсуждения был сделан вывод о заселении только за счет процесса (5.21). Из сравнения изменения интенсивности полос при включении разряда (см. рис. 5.5, б, е): увеличение концентрации молекул N_2 ($B^3\Pi_g$) при $t > 10$ мс не вызывает соответствующего увеличения концентрации молекул N_2 ($C^3\Pi_u$, ν) — можно исключить возможность вклада процесса (5.22).

Малое значение τ_2^C исключает возможность заселения $C^3\Pi_u$ вследствие столкновений колебательно-возбужденных молекул между собой (5.25) или с электронно-возбужденными молекулами

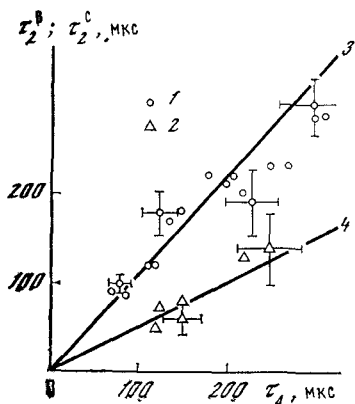


Рис. 5.11. Зависимость характерных значений времени спада интенсивности 1^+ - и 2^+ -систем полос (τ_2^B и τ_2^C) от характерного времени спада концентрации молекул $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ после выключения разряда

1 — τ_2^B , 2 — τ_2^C , 3 — $\tau_2^B = \tau_A$, 4 — $\tau_2^C = 1/2 \tau_A$

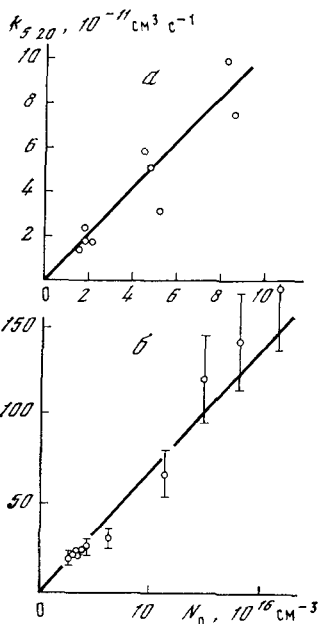
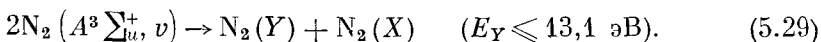


Рис. 5.12. Изменение величины эффективного коэффициента скорости вторичного процесса заселения состояния $C^3\Pi_u(k_{5,20})$ в зависимости от концентрации невозбужденных молекул

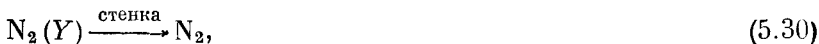
а — данные [139], $[M = N_2]$, б — [497], $[M = CO : N_2 : He = 1 : 2,5 : 10]$

(5.23), (5.24). Это дает основание уточнить верхние возможные значения коэффициентов скорости соответствующих процессов (см. табл. 5.4) в предположении, что в них принимают участие все молекулы, энергия колебательного возбуждения которых превышает пороговое значение.

Каскадное заселение $C^3\Pi_u$ с вышележащих уровней молекулы азота (5.20) исключено, если они заселяются в результате столкновения электронов с невозбужденными и возбужденными молекулами (процессы, аналогичные (5.18), (5.19), так как соответствующие скорости возбуждения меньше, чем для прямого возбуждения $C^3\Pi_u$ ((5.18), (5.19)). Однако уровни Y могут заселяться в результате столкновений метастабильных молекул



Скорость заселения $C^3\Pi_u$ в результате последующих столкновений может определяться не только скоростью возбуждения (5.29), но и конкуренцией процесса (5.20) с другими процессами дезактивации



и может зависеть от давления.

Расчет эффективного коэффициента скорости вторичного заселения из экспериментальных данных путем деления скорости процесса на квадрат концентрации молекул N_2 ($A^3\Sigma_u^+$) показал, что в исследованном диапазоне параметров он меняется в широких пределах $(1,3-10) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, что далеко выходит за границы погрешности. Он не зависит от температуры газа, но увеличивается пропорционально концентрации молекул и зависит от их типа (рис. 5.12). Большой разброс значений, полученных в работах [178, 489], также можно объяснить неучтенной зависимостью от концентрации и природы молекул газа. Такую зависимость можно было бы объяснить, если возбуждение было бы обусловлено трехчастичными столкновениями (5.24). Но тогда получаются значения коэффициентов скорости $\sim 10^{-26}-10^{-27} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$, на несколько порядков величины превышающие газокинетические коэффициенты скорости тройных столкновений, которые равны $\sim 10^{-31}-10^{-32} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$ [88]. Следовательно, этот процесс маловероятен. Более вероятна возможность заселения через вышерасположенные состояния Y (5.20), (5.29) — (5.32).

$$k_{\text{эф}} = k_{5.29} \frac{k_{5.20} [M] + k_{5.31} \eta}{k_{5.20} [M] + k_{5.30} + k_{5.31} + k_{5.32}}, \quad (5.33)$$

где η — доля излучения с уровня Y на $C^3\Pi_u$.

Из линейной зависимости $k_{\text{эф}}$ от концентрации M ($p = 0,5$ — 5 Тор) следует, что

$$k_{5.30} + k_{5.31} + k_{5.32} \gg k_{5.20} [M], \quad \eta \ll 1, \quad (5.34)$$

$$k_{\text{эф}} = k_{5.35} = k_{5.29} \frac{k_{5.20} [M]}{k_{5.30} + k_{5.31} + k_{5.32}}, \quad (5.35)$$

а в результате излучения (5.31) не происходит заселения уровня $C^3\Pi_u$. Поэтому в качестве предшественников в принципе могут рассматриваться только четыре состояния: $c'^3\Pi_u$, $E^3\Sigma_g^+$ ($k_{5.31} = (3,7 \pm 1) \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ [498]), $D^3\Sigma_u^+$ ($k_{5.31} = 7 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ [499]), $a''^1\Sigma_g^+$ ($k_{5.31} < k_{5.30}$), а $k_{5.30} = 10^2-10^3 \text{ с}^{-1}$ (см. гл. VI, § 3). Для остальных уровней, лежащих выше $C^3\Pi_u$, наблюдается быстрая преддиссоциация ($k_{5.32} \gg 10^8 \text{ с}^{-1}$ [369]). Это должно приводить к значениям $k_{5.29} \gg 10^{-9} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, существенно превышающим газокинетические значения, что маловероятно.

Если предположить, что предшественником является состояние $a''^1\Sigma_g^+$, то из (5.34), (5.35) следует $k_{5\ 20} \ll 3 \cdot 10^{-19} \text{ с}^{-1}$. Такое значение существенно меньше коэффициента скорости тушения электронных уровней бесструктурными частицами (5.10). Поэтому такое предположение также следует считать маловероятным.

Из состояния $E^3\Sigma_g^+$ наблюдаются радиационные переходы не только в состояния $A^3\Sigma^+$ и $B^3\Pi_g$, но и прямо в состояние $C^3\Pi_u$, причем вероятность этих переходов составляет около 35% $k_{5\ 31} \cdot (1,3 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1})$. Поэтому для $E^3\Sigma_g^+$ соотношения (5.34), (5.35) не выполняются и это состояние не может быть предшественником заселения $C^3\Pi_u$ вследствие процессов (5.29), (5.20).

Радиационные переходы из оставшихся состояний $D^3\Sigma_u^+$ и $C^3\Pi_u$ в состояние $C^3\Pi_u$ запрещены правилами отбора и происходят в состояние $B^3\Pi_g$ ($\eta_{5\ 31} \ll 1$).

Следует заметить, что излучение N_2 ($D^3\Sigma_u^+ - B^3\Pi_g$) в разряде составляет не менее нескольких процентов (примерно до 10%) от излучения 2^+ -системы. Согласно расчетам коэффициентов скорости (см. рис. 5.2), при прямом возбуждении этих состояний поток излучения с $D^3\Sigma_u^+$ не может превышать 0,5% от интенсивности 2^+ -системы. Следовательно, имеют место вторичные процессы заселения этого состояния, и таким процессом может быть (5.29).

Заселение $C^3\Pi_u$ вследствие процесса (5.29) также наблюдалось в работе [178] в послесвечении разряда. Так что оба эти состояния могли быть предшественниками заселения $C^3\Pi_u$. Но имеющихся данных в настоящее время недостаточно для однозначного выбора между ними. Тем не менее на основании имеющихся данных можно утверждать, что заселение уровня $C^3\Pi_u$ протекает либо путем столкновения трех частиц (что маловероятно из-за большого значения коэффициента скорости), либо в результате последовательности реакций (5.29) — (5.31), (5.20), где $Y = D^3\Sigma_u^+$ или $Y = C^3\Pi_u$. Эффективное значение k для этой реакции

$$k_{3\text{ф}} = k_{5\ 35} = \begin{cases} (1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-27} [\text{M}], & [\text{M} = N_2], \\ \left(\begin{matrix} 7,2 & + & 2,9 \\ & & - & 1,2 \end{matrix} \right) \cdot 10^{-27} [\text{M}], & [\text{M} = \text{CO:N}_2:\text{He} = 1:2,5:10]. \end{cases} \quad (5.36)$$

В случае $\text{M} = N_2$ здесь указана относительная погрешность определения $k_{5\ 35}$ на разных режимах разряда, которая характеризует точность совпадения расчетных значений скорости вторичных процессов с экспериментальными данными. Она не выходит за пределы относительной погрешности экспериментальных данных во всем исследованном диапазоне параметров. Однако абсолютные значения $k_{3\text{ф}}$ определены с точностью до коэффициента два или три, что свя-

зано с погрешностями измерения абсолютных значений концентрации молекул $N_2 (A^3\Sigma_u^+)$.

Механизм возбуждения состояния $C^3\Pi_u$ молекулы азота с достаточной убедительностью свидетельствует о том, что без использования общей методики поиска (см. гл. II, § 2) наиболее вероятных механизмов физико-химических процессов задача невыполнима. Доказательством является большое количество работ, посвященных безуспешным попыткам исследовать механизм возбуждения этого состояния на протяжении более двух десятилетий [150—153, 157—159, 165, 167—169, 244, 471—497]. Предлагались самые разнообразные вторичные процессы, среди которых встречались весьма правдоподобные [489, 490]. В то же время наиболее вероятный механизм заселения (5.18), (5.20), (5.29) — (5.31) содержит набор вторичных процессов, ранее не обсуждавшихся в литературе. Кроме того, использование данной методики (гл. II, § 2) позволяет определить или оценить сверху значение коэффициентов скорости ряда стадий. Некоторые из них не дают заметного вклада в заселение данного состояния в исследованных режимах, но могут давать вклад при других параметрах плазмы.

$N_2 (B^3\Pi_g, v)$. Энергетически возможные процессы заселения и девозбуждения данных электронно-колебательных уровней в тлеющем разряде при пониженных давлениях приведены в табл. 5.5, 5.6. Следует иметь в виду, что ряд процессов заселения (5.37) — (5.45) может идти с участием третьей частицы. Но в условиях тлеющего разряда вклад таких процессов, за исключением (5.45), должен быть мал согласно предварительной оценке.

Эти оценки показали, что вклад ряда процессов (5.42), (5.44), (5.45) может существенно превосходить скорость радиационных переходов (5.50), измеряемую экспериментально. Она в свою очередь превышает скорость возбуждения молекул электронным ударом (5.37). Следовательно, вклад вторичных процессов заселения этого состояния должен быть основным.

Измерение интенсивности полос 1^+ -системы при включении и выключении разряда (см. рис. 5.5) подтвердило этот вывод.

Из сравнения временного хода интенсивности на осциллограммах с характерными значениями времени изменения концентраций частиц был сделан вывод, что основным процессом заселения является столкновение метастабильных электронно- и колебательно-возбужденных молекул (5.44). При включении разряда наблюдается небольшой скачок интенсивности, соответствующий вкладу прямого возбуждения (5.37). Вклад вторичных процессов мал, несмотря на максимум концентрации молекул $N_2 (A^3\Sigma_u^+)$ (см. рис. 5.5, а, б), поскольку колебательные уровни еще не успевают возбудиться. По мере возбуждения колебательных уровней концентрация $N_2 (B^3\Pi_g, v)$ увеличивается, хотя при этом наблюдается медленный спад концентрации $N_2 (A^3\Sigma_u^+)$. После выключения разряда спад описывается суммой трех экспонент, т. е. в заселении

Таблица 5.5. Возможные процессы заселения состояния $B^3\Pi_g, v$ молекулы азота в глеющем разряде

Процесс	$k, \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$	Примечание	Порядковый номер процесса
$N_2(X, v) + e \rightarrow N_2(B, v) + e$	$(0, 3-7) \cdot 10^{-11}$ $4 \cdot 10^{-9}$ $4 \cdot 10^{-10}$ $< 2 \cdot 10^{-9}$ ($Y = A; M = N_2$); $3 \cdot 3 \cdot 10^{-11}$ $(Y = a, w, C, E; M = N)$ 10^{-10} ($Y = a', B'; M = N$) $2, 2 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ ($Y = D$); $0, 4 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ $(Y = E)$ $2, 2 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ ($Y = D$) $< 2 \cdot 10^{-9}$ $< 1, 2 \cdot 10^{-9}$ $\sim 10^{-10}$ $< 10^{-15}$ $< 3 \cdot 10^{-33} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$ $\frac{2, 2 \cdot 10^{-17} [M] \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}}{[M] + 0, 6 \cdot 10^{16}}$ $1, 4 \cdot 10^{-19} (300/T_p)^{1/2}$ $< 2 \cdot 10^{-6}$ $< 2 \cdot 10^{-6}$	<p>Рис 5.3, 5.4 Расчет по σ [137, 139] и $f_e(B, v)$ То же [498, 500-503]</p> <p>См текст и табл 5.7 То же Табл 5.7 Для бинарного процесса При условии участия третьей частицы M [139]</p> <p>[126, 1.9] Меньше полного коэффициента рекомбинации [125, 127]</p>	<p>(5.37) (5.38) (5.39) (5.40) (5.41) (5.42) (5.43) (5.44) (5.45) (5.46) (5.47) (5.48) (5.49)</p>
$N_2(A) + e \rightarrow N_2(B, v) + e$			
$N_2(Y) + e \rightarrow N_2(B, v) + e$			
$N_2(Y) + M \rightarrow N_2(B, v) + M$			
$N_2(Y) \rightarrow N_2(B, v) + hv$			
$2N_2(A) \rightarrow N_2(B, v) + N_2(X, v)$			
$N_2(A) + N_2(Y) \rightarrow N_2(B, v) + N_2(X, v)$			
$N_2(A) + N_2(X, v) \rightarrow N_2(B, v) + N_2(X, v - \Delta v)$			
$N_2(X, v') + N_2(X, v'') \rightarrow N_2(B, v) + N_2(X, v - \Delta v)$			
$2N(^4S) + M \rightarrow N_2(B, v) + M$			
$2N(^4S) \rightarrow N_2(B, v \geq 12)$			
$N^+ + e \rightarrow N_2(B, v) + N_2(X, v)$			
$N^+ + e \rightarrow N_2(B, v) + N$			

Таблица 5.6. Возможные процессы дезактивации уровней $B^3\Pi_g$, v в тлеющем разряде

Процесс	k_i , см ³ с ⁻¹	Примечание	Порядковый номер процесса
$N_2(B, v) \rightarrow N_2(A, v') + hv(1^+)$	$(1-2) \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$	[495]	(5.50)
$N_2(B, v) + N_2(X, v') \rightarrow N_2(A, v'') + N_2(X, v')$	$(1, 3-7) \cdot 10^{-11}$	Табл. 5.7	(5.51)
$N_2(B, v) + N(4S) \rightarrow N_2(Y) + N(4S)$	$3, 3 \cdot 10^{-11} (Y=a')$ $< 10^{-10} (Y=a)$	[501, 502] [500, 503]	(5.52)
$N_2(B, v) + e \rightarrow N_2(A) + e$ $\quad \quad \quad \rightarrow N_2(X) + e$	$3 \cdot 10^{-9}$ 10^{-9}	Расчет по σ_e , $f_e(E)_e$	(5.53)
$N_2(B, v \geq 12) \rightarrow 2N(4S)$	$(3 \cdot 10^b - 4 \cdot 10^8) T_{\text{врс}}^{-1}$	Табл. 5.7	(5.54)
$N_2(B, v) + N_2(X, v') \rightarrow N_2(B, v \mp \Delta v) + N_2(X, v' \pm \Delta v')$	$< 2 \cdot 10^{-11} (v=11, \Delta v=1)$	Для других уровней $k(v) \sim v(\text{см. гл IV, §2})$	(5.55)

участвует не менее трех процессов. Характерное время самого длительного процесса τ_2^B совпадает с характерным временем спада концентрации $N_2(A^3\Sigma_u^+)$. Концентрация колебательно-возбужденных молекул в это время еще не успевает измениться. Вклад этого процесса максимален. Первый быстрый спад обусловлен уменьшением скорости прямого возбуждения вследствие остывания электронов.

Надежно отождествить процесс, ответственный за участок спада с характерным временем 100—150 мкс в экспериментах [139, 147], не удалось. Согласно данным [178, 490], это может быть процесс (5.42)², что не противоречит и [139, 147]. Но нельзя исключить и влияния процессов заселения тушением состояний $W^3\Delta_u$, $B^3\Sigma_u^-$ (полоса излучения из этого состояния на ряде режимов наблюдалась в спектре излучения разряда, но была слаба), $w^1\Delta_u$.

В более позднем послесвечении ($t > 1$ мс и до нескольких десятков секунд после выключения разряда или выхода газа из разряда в проточной системе) основным становится вклад заселения уровней вследствие рекомбинации атомов азота (5.46), (5.47). Это легко идентифицируется по характерному виду спектра излучения, соответствующему значительному перезаселению уровней $v = 10 - 12 B^3\Pi_g$ [139, 244, 293, 460].

² В работах [178, 490] использовалось импульсное возбуждение разряда длительностью 0,01—2 мкс. Стенки трубки были покрыты распыленными атомами молибдена. Все это приводило к уменьшению концентраций атомов азота и колебательно-возбужденных молекул. В результате интенсивность полос Вегарда-Каплана возросла по сравнению с интенсивностью других полос, что позволило зарегистрировать концентрации $N_2(A^3\Sigma_u^+, v)$ по ее излучению. Принятые меры привели и к относительному увеличению вклада процессов с участием молекул $N_2(A^3\Sigma_u)$ в заселение других состояний $N_2(B^3\Pi_g)$, $N_2(C^3\Pi_u)$.

Таблица 5.7. Уровневые коэффициенты скорости ряда процессов заселения и девозбуждения уровней v состояния $B^3\Pi_g$

v	$k_{5,41}, 10^{-11}\text{см}^3\cdot\text{с}^{-1}$		$k_{5,54}/T_{\text{ВР}}, 10^4\text{с}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	$k_{5,44}^*$			$k_{5,42}, 10^{-10}\text{см}^3\cdot\text{с}^{-1}$
	Без учета (5.5)	С учетом (5.5)		v_{Π}	$k_{5,44}^{(0)}, 10^{-9}\text{см}^3\cdot\text{с}^{-1}$	$E_{5,44}, \text{эВ}$	
0							
1	1,3	1,6	—	4	0,14	0,13	0,38
2	1,2	1,4	—	5	0,22	0,15	0,34
3	3,0	3,3	—	6	0,29	0,17	0,26
4	3,1	3,5	—	7	0,29	0,17	0,22
5	3,9	4,6	—	8	0,42	0,19	0,17
6	3,1	3,6	—	8	0,53	0,29	0,13
7	5,7	6,5	—	9	0,70	0,22	0,12
8	6,3	7,3	—	10	1,1	0,24	0,09
9	6,4	7,5	—	11	1,2	0,25	0,08
10	6,2	7,2	—	11	1,1	0,25	0,06
11	6,0	7,5	—	12	1,8	0,28	0,05
12	6,7	6,7	—	13	2,4	0,31	0,03
13	—	—	27 ± 9	14	3,0	0,31	0,03
14	—	—	9 ± 4	14	3,8	0,37	0,02
15	—	—	$5 \pm 1,5$	15	4,6	0,34	0,02
16	—	—	3 ± 1	15	5,5	0,34	0,01
17	—	—	$0,4 \pm 0,2$	16	7,0	0,39	0,01
18	5,0	—	—	17	8,0	0,35	0,01
Погрешность	$\pm 20\%$	—	—		(40—60%)	± 12 — -15%	

$$* k_{5,44} = k_{5,44}^{(0)} \exp\left[-\frac{E_{5,44}}{k_B T_{\Gamma}}\right]$$

В ряде работ [167, 168] через 3—10 мс после выхода газа из разряда наблюдались вторичные максимумы интенсивности 1^+ -системы, а также полос других систем (2^+ , 1^-) и концентраций ионов и электронов. Детально анализировать это явление нельзя из-за отсутствия сведений о параметрах плазмы (в частности, температуры газа, концентраций колебательно- и электронно-возбужденных метастабильных молекул, атомов азота). Некоторую ясность в эти явления вносит изучение механизма ионизации (см. гл. VI) азота в разряде и послесвечении. На интерпретации этих данных остановимся в следующей главе (§ 3, 4).

Основным процессом дезактивации молекул N_2 ($B^3\Pi_g$, $v \leq 12$) в разряде при $p > 0,5$ Тор является тушение молекулами (5.51), а уровней $v \geq 13$ — преддиссоциация (5.54).

Таким образом, основной вклад в механизм заселения уровней $B^3\Pi_g$, v в тлеющем разряде в исследованном диапазоне параметров, $p \leq 4$ Тор, $j = 1-10$ мА/см² дают процессы (5.37), (5.40), (5.42), (5.44), (5.50), (5.51), (5.54).

Таблица 5.8. Основные процессы заселения и девозбуждения состояния $A^3\Sigma_u^+$ в разряде

Процесс	k_3 , см ³ с ⁻¹	Примечание	Порядковый номер процесса
$N_2(X, v') + e \rightarrow N_2(A, v) + e$	(0, 1-2, 3) · 10 ⁻¹¹	Расчет по σ и $f_e(E_e)$	(5.56)
$N_2(B, v') \rightarrow N_2(A, v) + hv(4^+)$	(1-2) · 10 ⁵ с ⁻¹	—	(5.50)
$N_2(B, v') + N_2(X, v'') \rightarrow N_2(A, v) + N_2(X, v'')$	(1, 3-7) · 10 ⁻¹¹	Табл. 5.7	(5.54)
$N_2(X, v') + N_2(X, v'') \rightarrow N_2(A, v) + N_2(X, v' - \Delta v)$	< 10 ⁻¹⁶ ,	Для бинарного процесса	(5.57)
$N_2(X, v') + N_2(X, v'') \rightarrow N_2(A, v) + N_2(X, v' - \Delta v)$	< 10 ⁻³³ см ⁶ · с ⁻¹	При условии участия частицы M	(5.58)
$N_2(X, v') + N(^2P) \rightarrow N_2(A, v) + N(^4S)$	$10^{-10} \exp \left[\frac{-(1300 \mp 300)}{T_r} \right]$	—	(5.59)
$N_2(A, v) + N(^4S) \rightarrow N_2(X, v') + N(^2P)$	5 · 10 ⁻¹¹	[418]	(5.44)
$N_2(A, v) + N_2(X, v') \rightarrow N_2(B, v'') + N_2(X, v' - \Delta v)$	~ 10 ⁻¹⁰	Табл. 5.7	(5.42)
$2N_2(A, v) \rightarrow N_2(B, C, C', E, D, \dots) + N_2(X, v)$	< 2 · 10 ⁻⁹	Табл. 5.5, 5.7	(5.60)
$N_2(A, v) \xrightarrow{\text{стенка}} N_2(X, \dots)$	$\left(\frac{815}{p(\text{Тор})} \right) \left(\frac{T_r}{300} \right)^{3/2} \text{с}^{-1}$	[176]	(5.61)
$N_2(A, v \geq 2) + N_2(X, v') \rightarrow N_2(A, v \mp 2) + N_2(X, v' \pm 1)$	2, 4 · 10 ⁻¹² - 3 · 10 ⁻¹⁶	Табл. 4.5	(5.61)

Таблица 5.9. Основные процессы образования и гибели атомов N (2P) в глеющем разряде в азоте

Процесс	$k_i, \text{см}^3 \text{с}^{-1}$	Примечание	Порядковый номер процесса
$N(^4S) + e \rightarrow N(^2P) + e$	$(2-6) \cdot 10^{-10}$	Расчет по σ [444, 504] и $f_e(E_e)$	(5.62)
$N_2(A, v) + N(^4S) \rightarrow N(^2P) + N_2(X, v')$	$5 \cdot 10^{-11}$	[418]	(5.59)
$N(^2P) + N(^4S) \rightarrow 2N(^4S)$	$1,8 \cdot 10^{-12}$	[417]	(5.63)
$N(^2P) \xrightarrow{\text{стенка}} N(^4S)$	$(200/p(\text{Тор})) (T_r/300)^{1/2} \text{с}^{-1}$	[85, 291]	(5.64)
$N(^2P) + N_2(X, v) \rightarrow N_2(A, v) + N(^4S)$	—	Выражение k_i приведено в табл. 5.8	(5.58)

Уровневые коэффициенты скорости стадий приведены в табл. 5.7. Для процесса (5.42) указаны максимально-возможные значения, полученные в предположении, что вкладом (5.40) можно пренебречь. Процесс (5.44) оказался пороговым, причем $(E_{\text{ш}, 5.44}/k_B T_r) > 3-4$. Протекание этого процесса не приводит к отклонению ФР молекул по скоростям, поскольку частота неупругих столкновений (5.44) много меньше частоты упругих столкновений молекул $N_2(X, v)$ и $N_2(A, v)$, участвующих в реакциях (гл. III, § 1).

$N_2(A^3\Sigma_u^+, v)$. Возможные процессы заселения и девозбуждения этого состояния в принципе не отличаются от рассмотренных выше для $B^3\Pi_g$. Поэтому в табл. 5.8 перечислены только те, которые могли бы, согласно предварительным оценкам, давать существенный вклад в заселение уровней в разряде.

Релаксационные измерения показали отсутствие вклада столкновений колебательно-возбужденных молекул в заселение этого состояния (5.57). Значения верхнего предела скорости этого процесса (см. табл. 5.8) согласуются со значениями коэффициента скорости обратного процесса (тушения молекулами азота) $k_{-5.44} = (6,5 \pm 0,9) \cdot 10^{-18} \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ [139] (см. гл. IV, § 2). Основным процессом дезактивации при давлении выше 1 Тор является тушение атомами азота. (5.59). Оно замедляется обратным процессом (5.58). При этом оказалось, что тушение молекул (5.59) является одним из основных процессов образования атомов N (2P) в разряде (табл. 5.9). Поэтому обратный процесс тушения атомов с образованием метастабильных молекул (5.58) замедляет спад концентрации молекул $N_2(A^3\Sigma_u^+, v)$ в послесвечении разряда при давлении выше одного миллиметра ртутного столба (1 Тор) [139, 147]. Эффективный коэффициент скорости тушения этих молекул атомами азота в разряде

$$k_{\text{эф}, 5.59} = k_{5.59} \frac{k_{5.63} [N(^4S)] + k_{5.64}}{k_{5.63} [N(^4S)] + k_{5.64} + k_{5.58} [N_2(X, v' = 8, 9)]}. \quad (5.65)$$

Он меняется в исследованном диапазоне параметров в пределах от $5 \cdot 10^{-11}$ (значение получено при отсутствии возбужденных частиц) до $10^{-11} \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

Сравнение коэффициентов скорости тушения метастабильных молекул атомами азота и детально обратного процесса (5.58) показывает, что энергия электронного возбуждения (6,17 эВ) лишь частично расходуется на электронное возбуждение атома (3,6 эВ). На поступательное движение и возбуждение вращательной степени свободы продуктов приходится около 0,11 эВ. Оставшаяся энергия идет на возбуждение колебательных уровней молекулы азота N_2 ($X^1\Sigma_g^+$, $v' = 8,9$).

Таким образом, процесс тушения не является резонансным, но его вероятность достигает большой величины ($P \approx 0,1$ на одно столкновение). Все это свидетельствует о том, что тушение протекает путем неадиабатических переходов между различными термами возбужденной молекулы N_3^* .

Основной поток заселения состояния N_2 ($A^3\Sigma_u^+$) в разряде обусловлен прямым возбуждением молекул электронным ударом (5.50) и дезактивацией состояния $B^3\Pi_g$ в результате радиационных переходов (5.50) и тушения молекулами азота (5.51). Ввиду быстрой колебательной релаксации молекул в состоянии $A^3\Sigma_u^+$ с двухквантовым обменом (см. табл. 4.5) весь поток попадает на нижние колебательные уровни $v = 0, 1$, которые заселены больше других [178, 416]. Процессы возбуждения состояния $B^3\Pi_g$ с участием метастабильных молекул (5.44) и тушения его молекулами не являются детально обратными. Тем не менее они практически уравнивают друг друга.

Схема основных процессов, приводящих к заселению и дезактивации нижних триплетных электронных состояний молекулы азота, приведена на рис. 5.13. Инициирование возбуждения электронных состояний обусловлено прямым возбуждением молекул электронным ударом. Столкновения образовавшихся метастабильных электронно- ($A^3\Sigma_u^+$) и колебательно-возбужденных молекул ($X^1\Sigma_g^+$, v) между собой приводят к появлению вторичных процессов заселения или девозбуждения всех состояний.

Скорости вторичных процессов в ряде случаев существенно превышают скорости прямого возбуждения электронным ударом. Дезактивация состояний $C^3\Pi_u$ и $B^3\Pi_g$ приводит к заселению состояния $A^3\Sigma_u^+$. Дезактивация последнего происходит либо на стенке (при $p < 1$ Тор), либо при соударениях с атомами в объеме ($p > 1$ Тор) (5.59), но при этом энергия возбуждения практически целиком остается на внутренних степенях свободы ($\sim 55\%$ — электронное возбуждение атомов; 40% — колебательное возбуждение продуктов). Это приводит к эффективному протеканию в разряде и послесвечении обратного процесса образования молекул в состоянии $A^3\Sigma_u^+$ (5.58). После прерывания разряда быстрее всего

Таблица 5.10. Элементарные стадии механизма образования и гибели ионов $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v=0 \rightarrow 3)$ в тлеющем разряде в азоте [139]

Процесс	$k_p, \text{см}^{-3} \text{с}^{-1}$	Примечание	Порядковый номер процесса
$N_2^+(X, v') + e \rightarrow N_2^+(B, v) + e$	$(0,6-5) \cdot 10^{-7}$	Расчет по σ [505] и $f_e(E_e)$	(5.66)
$N_2^+(X, v') + N_2(X, v') \rightarrow N_2^+(B, v) + N_2(X, v'' - \Delta v)$	$(1,7-2,8) \cdot 10^{-10}$ $\exp[-(4000 \pm 400)/T_{N_2^+}]^*$	Монотонно уменьшается с номером уровня v	(5.67)
$N_2^+(X) + N_2(X, v'') \rightarrow N_2^+(B, v) + N_2(X, v'' - \Delta v) + N_2(X, v)$	$(0,9-1,4) \cdot 10^{-9}$ $\exp\left(-\frac{4000 + 400}{T_{N_2^+}}\right)^{**}$	То же	(5.68)
$N_3^+ + N \rightarrow N_2^+(B, v) + N_2(X, v')$	$(0,15-0,2) \cdot 10^{-10}$	»	(5.69)
$N_2^+(B, v) + N_2(X, v) \rightarrow N_2^+(B, v-1) + N_2(X, v+1)$	$(1,8-5,4) \cdot 10^{-10} (v=1-3)$	Пропорциональна v	(5.70)
$N_2^+(B, v) \rightarrow N_2^+(X, v') + hv(1-)$	$2,2 \cdot 10^7 \text{с}^{-1}$	[495]	(5.71)
$N_2^+(B, v) + N_2(X, v') \rightarrow N_2^+(X, v') + N_2(X, v)$	$2,2 \cdot 10^{-10}$	Не зависит от v	(5.72)

* T_{A^+} — эффективная температура, характеризующая среднюю энергию столкновения ионов с молекулами (349)

** Приведенные значения $k_{5.68}$ и $k_{5.69}$ получены в предположе-

нии, что наблюдаемое дополнительное заселение состояния $B^2\Sigma_u^+$ происходит целиком за счет реакции (5.68) или (5.69).

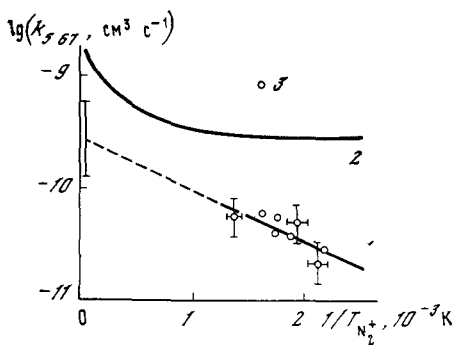
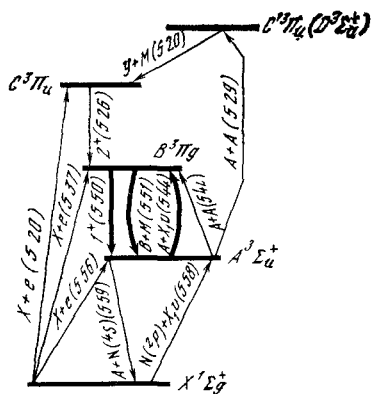


Рис. 5.13. Схема процессов заселения и девозбуждения нижних триплетных уровней молекулы азота

Рис. 5.14. Коэффициент скорости возбуждения иона азота при столкновении с колебательно-возбужденными молекулами в зависимости от обратной температуры, характеризующей энергию их относительного движения

1 — по данным в тлеющем разряде [139], 2 — по [506] в ударных волнах, 3 — экспериментальные точки (тлеющий разряд)

прекращается возбуждение электронным ударом $t < 10$ мкс вследствие остывания электронов ($\bar{E}_e \rightarrow \bar{E}_{\text{кол}}$), но еще долго продолжается образование возбужденных молекул за счет соударений метастабильных электронно- и колебательно-возбужденных молекул. Концентрации электронно-возбужденных частиц падают значительно медленнее (τ — несколько сот микросекунд). Долше живут колебательно-возбужденные молекулы (τ — от нескольких десятков до сотни миллисекунд). Колебательно-возбужденные молекулы играют существенную роль в процессах возбуждения и в затягивании послесвечения разряда [139, 147]. Перекачка энергии колебательного в энергию электронного возбуждения молекул (5.44) более чем на порядок величины усиливает излучение 1^+ -системы молекулы азота, дающей основной вклад в интегральную светимость плазмы тлеющего разряда в видимой области спектра.

$N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$. Существенную роль колебательно-возбужденные частицы играют и в возбуждении 1^- -системы полос излучения иона азота $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v \rightarrow X^2\Sigma_g^+, v')$ (табл. 5.10).

При давлении выше 1 Тор столкновения колебательно-возбужденных молекул и ионов (5.67) являются основным процессом заселения состояния $B^2\Sigma_u^+$. Дополнительным вторичным процессом является реакция ионов N_4^+ (5.68) или N_3^+ (5.69) (выбор в пользу одной из них на основании имеющихся данных пока не представляется возможным).

Излучение иона $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v)$ также весьма часто используется в целях диагностики плазмы и анализа механизмов процессов. В частности, при интерпретации явления неравновесного излучения воздуха за сильными ударными волнами было высказано предположение, что реакция (5.67) является детально обратной тушению ионов молекулами (5.72) и вся энергия возбуждения остается на колебательной степени свободы [506]. Рассчитанные по данным [506] значения коэффициента скорости существенно отличаются от экспериментальных значений, полученных в тлеющем разряде (рис. 5.14). Расхождение обусловлено тем, что не вся энергия возбуждения $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ при дезактивации остается на колебательной степени свободы. Часть энергии, необходимая для возбуждения электронной степени свободы в реакции (5.67), берется с поступательной степени свободы ($\Delta E \simeq 0,086 \pm 0,035$ эВ). С учетом этих обстоятельств между коэффициентами скоростей $k_{5.67}$ и $k_{5.72}$ (см. табл. 5.10) соотношение детального баланса в пределах погрешностей эксперимента выполняется.

§ 5. ВОЗБУЖДЕНИЕ МОЛЕКУЛ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ В СМЕСЯХ АЗОТА С ДРУГИМИ МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ГАЗАМИ

Смеси азота с кислородом

Добавка даже небольших количеств кислорода (0,2% O_2 — осушенный технический азот) приводит к заметному изменению спектров излучения разряда: уменьшается в 1,2—5 раз интенсивность излучения линии ртути, 2^+ - и 1^+ -систем молекулярного азота, увеличивается интенсивность полос окиси азота $NO(B^2\Sigma - X^2\Pi)^3$. Эффект увеличивается по мере роста давления и уменьшения силы тока разряда [309, 507]. Одновременно наблюдается уменьшение характерного времени спада интенсивности линии ртути после выключения разряда вплоть до порядка величины, что свидетельствует об увеличении скорости дезактивации молекул азота $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ [139]. Вместе с тем оценки показывают, что такой концентрации кислорода недостаточно для ускорения колебательной релаксации молекул азота. Измерения подтвердили эти оценки — эффективная колебательная температура заселения нижних уровней молекулы азота практически не изменилась.

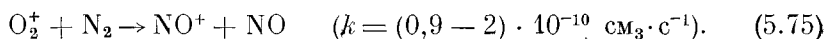
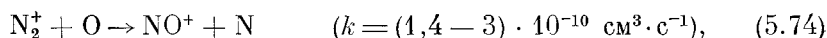
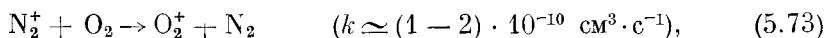
Поскольку коэффициенты скорости тушения молекул $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ молекулами ($3,6 \div 6,5 \cdot 10^{-12}$ см³·с⁻¹) и атомами кислорода ($2,2 \cdot 10^{-11}$ см³·с⁻¹) меньше, чем атомами азота ($5 \cdot 10^{-11}$ см³·с⁻¹), а концентрация добавки не превышает концентрации атомов при

³ Слабые полосы β -системы окиси азота наблюдаются даже в разряде азота особой чистоты, содержащего менее 0,007% O_2 .

$p < 2$ Тор (см. табл. 2.1), то эти изменения нельзя было объяснить только тушением метастабильных молекул азота кислородом. Однако измерения показали, что малая добавка кислорода вызывает увеличение концентрации атомов азота (см. гл. IX, § 2), а также изменение параметров разряда (уменьшение напряженности электрического поля). Это свидетельствует о влиянии малых добавок кислорода на скорость ионизации (см. гл. VI, § 3). Изменение ФР электронов по энергиям при таких малых добавках не существенно. Наблюдаемое увеличение скорости дезактивации молекул $N_2 (A^3\Sigma_u^+)$ целиком объясняется увеличением концентрации атомов азота. Изменения интенсивности полос связаны, с одной стороны, с уменьшением скорости прямого возбуждения молекул электронами, а с другой — с уменьшением относительного вклада вторичных процессов из-за снижения концентрации молекул $N_2 (A^3\Sigma_u^+)$.

Дальнейшее увеличение концентрации кислорода приводит к снижению степени колебательного возбуждения и полному подавлению вторичных процессов возбуждения электронных состояний азота.

Следует отметить, что малая добавка кислорода больше всего влияет на интенсивность полос 1-системы. Эффект увеличивается с ростом давления и концентрации добавки [139, 508]. Это объясняется быстрой перезарядкой ионов N_2^+ на молекулах и атомах кислорода [125], приводящей к исчезновению ионов азота:



Таким образом, малая добавка кислорода уменьшает вклад вторичных процессов заселения электронных состояний молекулы азота не за счет непосредственного тушения метастабильных молекул кислородом, а за счет увеличения концентрации атомов азота (степени диссоциации), столкновения с которыми являются основным процессом дезактивации и в отсутствие кислорода, и изменения параметров плазмы.

Смеси азота с водородом

Поскольку водород неэффективен в дезактивации метастабильных электронно- (табл. 5.2) и колебательно-возбужденных молекул азота [376], сильное влияние малых добавок (1% H_2 , 99% N_2) оказалось неожиданным [315]. Эффект увеличивается с ростом концентрации водорода (50% H_2 , 50% N_2). Прежде всего уменьшилась интенсивность резонансной линии ртути. Прямое тушение ртути молекулами водорода (см. табл. 5.1) даже при добавке 50%

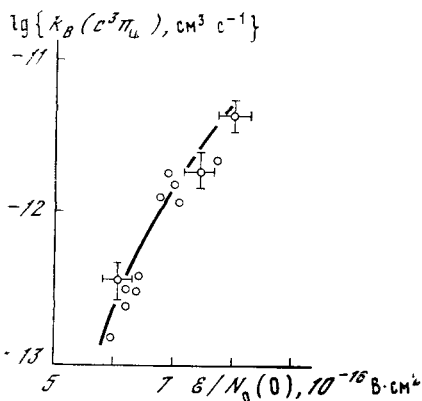


Рис. 5.15. Коэффициент скорости заселения состояния $C^3\Pi_u$ молекулы азота в зависимости от величины параметра E/N_0 в тлеющем разряде в смеси азота с водородом (1 : 1) ($p = 1-2$ Тор, $I = 2-10$ мА/см²)

Точки — эксперимент, линия — расчет для прямого возбуждения молекул электронным ударом

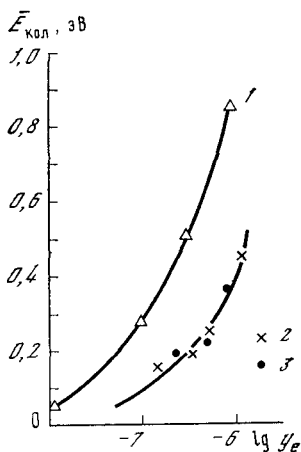


Рис. 5.16. Зависимость средней энергии колебательного возбуждения молекул азота от степени ионизации плазмы в тлеющем разряде в азоте (1), в смеси азота с водородом (2) и аммиаке (3)

Линии проведены по экспериментальным точкам

могло снизить интенсивность не более чем на 10% ($p \leq 4$ Тор) (см. табл. 5.6). Вряд ли более эффективно и тушение атомами водорода (степень диссоциации водорода была, как правило, менее 15%).

Тем не менее интенсивность излучения линии ртути при малой добавке, а также скорость спада интенсивности после выключения разряда сильно зависели от режима разряда. При малых давлениях и малых плотностях тока они были ближе к значениям, характерным для разряда в чистом азоте. Скорость спада увеличивалась, а интенсивность уменьшалась с ростом плотности тока и давления газа.

В эквимолекулярной смеси интенсивность линии ртути упала на два порядка величины. В то же время наблюдалось некоторое увеличение интенсивности 2^+ -системы излучения молекулярного азота. Релаксационные измерения показали, что даже при малой добавке (1% H_2) вторичные процессы возбуждения этой системы полос отсутствуют. Поэтому увеличение интенсивности можно объяснить только увеличением концентрации быстрых электронов в смеси $N_2 : H_2$ по сравнению с разрядом в чистом азоте (рис. 5.15), что подтверждается результатами расчетов ФР электронов по энергиям [509].

Это должно привести к увеличению скорости прямого возбуждения ртути. Столкновения с возбужденными молекулами и атомами водорода также могли вызвать только увеличение интенсивности. Поэтому снижение интенсивности ртути в разряде в смеси с водородом можно объяснить лишь уменьшением концентрации молекул N_2 ($A^3\Sigma_u^+$). Чтобы объяснить наблюдаемое снижение концентраций N_2 ($A^3\Sigma_u^+$) увеличением концентрации атомарного азота (как это было при добавке кислорода), необходимо предположить увеличение ее на один-два порядка величины. Ни масс-спектральные, ни оптические измерения не указывают на наличие такого количества атомарного азота. Оказалось, что оно обусловлено тушением молекул при столкновениях с молекулами аммиака и радикалами NH , NH_2 , N_2H_3 , N_2H_2 , N_2H_4 , образующимися в малых количествах. В эквимолекулярной смеси суммарная концентрация их не превышает нескольких процентов, но столкновения с ними эффективно тушат метастабильные молекулы азота (см. табл. 5.2). Непосредственное тушение ртути этими молекулами также неэффективно ввиду малого времени жизни возбужденных атомов. Некоторый вклад в тушение N_2 ($A^3\Sigma_u^+$) могут давать, по-видимому, и столкновения с атомами водорода [277].

Добавка водорода приводит и к некоторому снижению средней энергии колебательного возбуждения молекул азота (рис. 5.16), что также объясняется дезактивацией возбужденных молекул азота ($v \geq 20$) при столкновениях с молекулами аммиака и изменением параметров разряда.

Снижение концентрации метастабильных молекул азота привело к исчезновению вклада вторичных процессов заселения не только состояния $C^3\Pi_u$, но и $B^3\Pi_g$. Концентрации молекул N_2 ($B^3\Pi_g$, v) уменьшились более чем на порядок величины в эквимолекулярной смеси. Уменьшение наблюдалось и при малой добавке (1% H_2). Кроме того, при малой добавке водорода полностью исчезает 1⁻-система полос иона азота, что целиком объясняется перезарядкой (основными становятся ионы N_2H^+ и NH_4^+ [510]).

Разряд в смеси азота с аммиаком

Кроме полос излучения молекулярного азота в спектре разряда в смесях азота с водородом на ряде режимов наблюдалось возбуждение линий атомарного водорода (H_α , H_β , H_γ) и водородный континуум [315]. Полосы молекулярного водорода настолько слабы, что их невозможно заметить на фоне полос азота. Аналогичная картина наблюдается и в разряде в смеси азота с аммиаком ($N_2 : NH_3 = 1 : 3$). Уменьшаются концентрации метастабильных электронно- и колебательно-возбужденных молекул азота и вклад вторичных процессов заселения других электронных состояний. Это объясняется столкновениями с молекулами аммиака.

Разряд в аммиаке

Спектр излучения тлеющего разряда в чистом аммиаке также состоит в основном из полос молекулярного азота. Кроме того, наблюдаются слабые полосы NH (360 мμ), α-полосы NH₂ и малоинтенсивный сплошной спектр излучения аммиака [315].

Ясно, что возникновение полос излучения молекулярного азота связано с его образованием в результате разложения аммиака, что подтверждают масс-спектральные измерения.

Заселение возбужденных состояний обусловлено прямым возбуждением образовавшихся молекул азота электронным ударом. Вторичные процессы возбуждения электронных состояний молекул азота в разряде в аммиаке отсутствуют.

Таким образом, добавки других молекулярных газов в азот приводят к эффективной дезактивации метастабильных (в первую очередь электронно-возбужденных) молекул азота. Дезактивация, как правило, происходит не путем непосредственного тушения молекул добавками (особенно при малых концентрациях последних). Тушение обусловлено радикалами и стабильными молекулами, образующимися в ходе химических реакций. Со своей стороны, химические реакции могут определять целиком даже вид спектра, т. е. изменять природу возбужденных частиц (например, в разряде в чистом аммиаке — молекулы азота).

Отсутствие вторичных процессов заселения состояния C³Π_u молекулы азота в смесях с другими молекулярными газами позволяет использовать излучение 2⁺-системы полос для диагностики параметров плазмы [139, 315].

§ 6. ВОЗБУЖДЕНИЕ ЧАСТИЦ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ В СМЕСЯХ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ

Разряд в чистых инертных газах

В неравновесной плазме электрических разрядов при пониженных давлениях ($\bar{E}_e \gg k_B T_e$) в инертных газах инициирование возбуждения атомов может быть обусловлено только столкновениями невозбужденных атомов с быстрыми электронами. При этом максимальная скорость возбуждения наблюдается для нижних метастабильных тришлетных уровней, поскольку максимумы сечений для них лежат при значительно меньших энергиях, чем для возбуждения оптически разрешенных переходов, а величины сечений в максимуме достигают примерно той же величины. Коэффициенты скорости прямого возбуждения более высоких уровней значительно меньше вследствие уменьшения сечений (быстрее, чем n^{-3} , где n — главное квантовое число [444]) и увеличения порогов возбуждения. ФР электронов по энергиям быстро спадает в области, расположенной выше энергии возбуждения первого

уровня. Это также приводит к малым значениям коэффициентов скорости прямого возбуждения вышележащих состояний и прямой ионизации.

В связи с этим каскадным заселением метастабильных уровней (прямое возбуждение уровней с большей энергией возбуждения с последующим переходом на метастабильный уровень) всегда можно пренебречь.

Заселение в результате ион-электронной рекомбинации и каскадов с вышележащих уровней может быть существенно только в таких режимах, когда скорость прямой ионизации или рекомбинации превышает скорость прямого возбуждения метастабильных уровней (послесвечения разрядов, несамостоятельные разряды и разряды с большими значениями параметра $\mathcal{E}/N_0 > 10^{-15}$ В·см²).

С другой стороны, метастабильные атомы играют существенную роль в возбуждении более высоко расположенных уровней и ионизации. Поэтому важное значение имеют процессы, приводящие к расселению их и определяющие концентрации метастабильных частиц (табл. 5.11).

При малых давлениях и концентрациях электронов ($p < 1$ Тор, $N_e < 10^9$ см⁻³) дезактивация происходит на стенках разрядной трубки (5.84). С повышением давления и концентрации электронов основной вклад дают столкновения с электронами. До тех пор, пока концентрация атомов на резонансном уровне 1P_1 много меньше, чем на метастабильных, основной вклад дают переходы на этот уровень с последующим излучением. Несмотря на то что резонансное излучение сильно реабсорбировано, в условиях глеющего разряда при пониженных давлениях ($p < 10$ Тор) концентрация атомов Ar (1P_1) примерно на порядок ниже концентраций метастабильных атомов ($^3P_{0,1,2}$) и основным каналом дезактивации является (5.78), (5.87) [512]. Возбуждение вышележащих уровней (5.79) с последующим излучением (5.88) также может давать некоторый вклад, поскольку часть переходов с них оканчивается на уровне 1P_1 . Скорость ступенчатой ионизации (5.80) много меньше скорости девозбуждения, так же как и скорости остальных процессов (5.81), (5.86).

Аналогичные механизмы возбуждения имеют место и в других инертных газах [142—144, 187, 513].

Следует отметить, что при таком механизме заселения метастабильных уровней (возбуждение и дезактивация электронным ударом) концентрация метастабильных атомов не должна зависеть от концентрации электронов, а только от ФР по энергиям. Поэтому скорость ступенчатого возбуждения более высоких уровней будет пропорциональна концентрации электронов, а не ее квадрату, как часто ошибочно считают при ступенчатом возбуждении [162, 156, 259]. То же самое касается и возбуждения молекул. Концентрация метастабильных молекул азота, например, слабо меняется с током разряда. Отсюда скорость ступенчатого возбуждения через это состояние также была бы пропорциональна первой степени

3 Таблица 5.11. Основные процессы заселения и девозбуждения метастабильных уровней атома аргона в неравновесных электрических разрядах ($\bar{E}_e \gg k_{FT}$)

Процесс	k_i , см ³ ·с ⁻¹	Примечание	Порядковый номер процесса
$Ar(^1S_0) + e \rightarrow Ar(^3P_{0,1,2}) + e$	$3 \cdot 10^{-13} - 10^{-8}$	Зависит от величины g/N_0 и ν_e [338]	(5.76)
$Ar(^3P_{0,1,2}) + e \rightarrow Ar(^1S_0) + e$	$(2-5) \cdot 10^{-10}$	[512]	(5.77)
$Ar(^3P_{0,1,2}) + e \rightarrow Ar(^1P_1) + e$	$(5-7) \cdot 10^{-7}$	Расчет и эксперимент [312]	(5.78)
$Ar(^3P_{0,1,2}) + e \rightarrow Ar(i) + e$	$(3-5) \cdot 10^{-7}$	Расчет [139]	(5.79)
$Ar(^3P_{0,1,2}) + e \rightarrow Ar^{++} + 2e$	$< 3 \cdot 10^{-8} - 5 \cdot 10^{-8}$	[338]	(5.80)
$Ar(^3P_{0,1,2}) + Ar(^1S_0) \rightarrow 2Ar(^1S_0)$	$3 \cdot 10^{-15}$	Табл. 5.1	(5.81)
$Ar(^3P_{0,1,2}) + AB \xrightarrow{\text{стенка}} Ar(^1S_0) + AB^* \rightarrow Ar(^1S_0) + AB^+ + e$	$2 \cdot 10^{-12} - 7 \cdot 10^{-10}$	Табл. 5.1 (гл. V, § 3)	(5.82)
$\xrightarrow{\text{стенка}} Ar(^1S_0) + A + B$		При $E_{и, АВ} > 11$ эВ	(5.83)
$Ar(^3P_{0,1,2}) \xrightarrow{\text{стенка}} Ar(^1S_0)$		[453]	(5.84)
$2Ar(^3P_{0,1,2}) \xrightarrow{\text{стенка}} Ar(^1S_0)$	$[360/(PR^2)](T_F/300)^{12} \text{ с}^{-1}$	[125]	(5.85)
$2Ar(^3P_{0,1,2}) \xrightarrow{\text{стенка}} Ar_2^+ + e$		Оценка [127]	(5.86)
$\xrightarrow{\text{стенка}} Ar^{++} + Ar + e$	10-11	Вклад первого процесса (Ar_2^+) больше 30%	
$Ar(^1P_1) \rightarrow Ar(^1S_0) + kv$	10^8 с^{-1}	Сильно реабсорбировано	(5.87)
$Ar(i) \rightarrow Ar(n) + kv$	$10^6 - 10^8 \text{ с}^{-1}$	Как правило, не реабсорбировано	(5.88)

концентрации электронов, как и при прямом возбуждении. Это приводит к бесперспективности попыток изучения механизмов возбуждения частиц в плазме формальными методами кинетического или математического регрессионного анализа [156].

Разряд в смесях инертного газа с молекулярными

Добавки посторонних газов, столкновения с которыми более эффективно тушат электронное возбуждение (см. табл. 5.11), приводят к уменьшению концентраций метастабильных атомов, а при ступенчатом возбуждении более высоких уровней — концентрации возбужденных атомов и на них. При этом, если потенциал ионизации добавки выше потенциала возбуждения метастабильных атомов инертного газа, наблюдается лишь возбуждение молекул примеси. Например, возбуждение состояния $C^3\Pi_u$, $B^3\Pi_g$ молекулы азота в аргоне [146, 179—181].

Процесс передачи возбуждения от метастабильных атомов аргона к молекулам азота не является резонансным: возбуждается преимущественно уровень $v = 0$ $C^3\Pi_u$ ($\Delta E \approx 0,5-0,8$ эВ). Наибольшее сечение наблюдается для дезактивации резонансного уровня 1P_1 ($24 \cdot 10^{-16}$ см²) с наибольшим дефектом энергии. Часть дефекта энергии поступает на вращательное возбуждение. При комнатной температуре газа наблюдается перезаселение высоких вращательных уровней, которое можно описать квазибольцмановским законом с $T_{вр} \approx 2000$ [179—181].

Коэффициент скорости и сечения тушения метастабильных и резонансного уровней атома аргона молекулами азота слабо меняются с ростом температуры газа [470]. Эксперименты с пересекающимися пучками [514] подтвердили данные, полученные из исследования механизма возбуждения в разряде.

Поскольку энергия возбуждения метастабильных атомов инертных газов, как правило, выше энергии диссоциации молекулярных добавок, то в результате тушения возможна диссоциация добавки (например, диссоциация углекислого газа, воды, кислорода, молекул COS и др. атомами аргона [453, 515, 516]). Часть избытка энергии при этом может расходоваться на электронное возбуждение продуктов.

Если энергия возбуждения превышает энергию ионизации, наблюдается ионизация молекул примеси, которая может сопровождаться и диссоциацией, и электронным возбуждением [453], например, столкновения инертных атомов с молекулами углеводов [517, 518].

Добавка малых количеств молекулярных газов к инертным приводит к изменению параметров плазмы: они могут как уменьшаться, так и увеличивать напряженность электрического поля, что связано с различными механизмами ионизации (см. гл. VI). Например, небольшая добавка циклогексана (0,01—0,1 %) в аргон

приводит к снижению \mathcal{E}/N_0 примерно на 30% ($3 \cdot 10^{-16}$ в чистом аргоне, $2 \cdot 10^{-16}$ В·см² с добавкой) при $p = 1$ Тор, $j = 1$ мА/см² и увеличению концентрации электронов на 30—100%. При этом средняя энергия электронов и коэффициент скорости возбуждения атомов аргона меняются незначительно (это изменение связано с изменением параметра \mathcal{E}/N_0 , так как столь малые добавки не могут изменить ФР электронов по энергиям). Вместе с тем при самой малой добавке циклогексана наблюдается значительное уменьшение интенсивности излучения разряда. Поскольку густые возбужденные уровни i атомов аргона (для которых $k_{588} = 10^6 - 10^8$ с⁻¹), лежащих выше метастабильных уровней, столь малыми добавками циклогексана исключено, этот факт доказывает ступенчатый механизм возбуждения высоких уровней даже при малых плотностях тока $j \approx 0,1$ мА/см² [140]. При этом происходит ионизация и разложение молекул циклогексана (см. гл. VI, IX).

Таким образом, процессы возбуждения и девозбуждения атомов инертных газов существенно влияют на механизмы ионизации и химических превращений в неравновесной плазме электрических разрядов.

§ 7. МЕХАНИЗМЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ В УГЛЕКИСЛОМ ГАЗЕ

Спектр излучения тлеющего разряда постоянного тока в углекислом газе ($p = 1-4$ Тор, $j = 1-10$ мА/см² при скоростях газа $\sim 10-70$ см/с) содержит в основном полосы излучения возбужденных молекул окиси углерода: CO ($B^1\Sigma^+$, $v = 0 \rightarrow A^1\Pi$, v' ; $a'^3\Sigma^+ \rightarrow a^3\Pi$; $d^3\Delta \rightarrow a^3\Pi$; $b^3\Sigma \rightarrow a^3\Pi$; $A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$, $C^3\Sigma \rightarrow a^3\Pi$) и линий высоковозбужденных атомов кислорода O ($3p^5P \rightarrow 3s^5S$) (777,2 нм), O ($3p^3P \rightarrow 3s^3S$) (844,7 нм), а также слабые полосы иона CO⁺ ($B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$). Интенсивность остальных полос не превышает интенсивности фона. Не удается обнаружить полосы CO ($a^3\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$), линии O ($^1D \rightarrow ^3P$), O ($^1S \rightarrow ^1D$), излучаемые метастабильными частицами, что свидетельствует о малости их концентраций ($[CO(a^3\Pi)] < 10^{11}$ см⁻³, $[O(^1D)] < 10^{10}$ см⁻³, $[O(^1S)] < 10^{11}$ см⁻³) [139].

Излучения молекулы углекислого газа или ее иона не обнаружено, за исключением квазинепрерывного спектра в области $\lambda > 390$ нм, который может быть отнесен частично к полосам пламени окиси углерода CO₂ ($^1B_2 \rightarrow X^1\Sigma_g^+$), хотя это отнесение неоднозначно.

Концентрации колебательно-возбужденных молекул также невелики и соответствуют эффективным температурам заселения колебательных уровней $T_{\text{кол}} < 1000-1500$ К [254, 258].

Анализ возможных процессов заселения и девозбуждения электронных состояний $a^3\Pi$ и $B^1\Sigma$ молекулы окиси углерода показал, что заселение обусловлено преимущественно прямым возбужде-

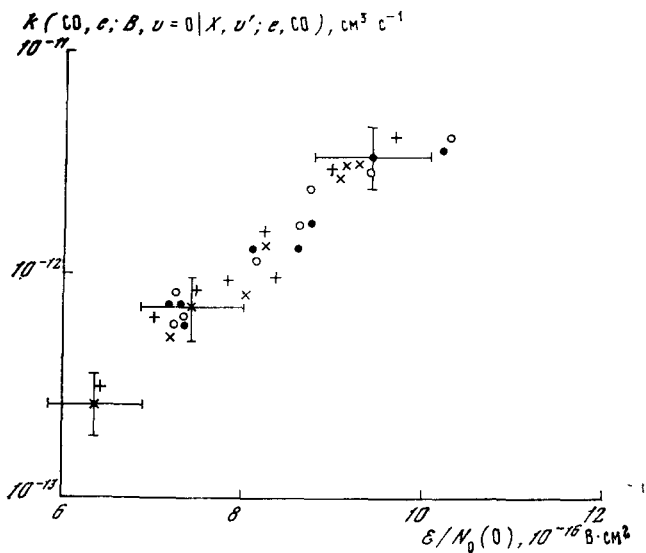


Рис. 5.17. Зависимость коэффициента скорости заселения уровня $v = 0 B^1\Sigma^+$ молекулы окиси углерода от величины параметра E/N_0 в тлеющем разряде в углекислом газе при $j = 1-10 \text{ mA/cm}^2$, $p = 1-2 \text{ Тор}$ и степени диссоциации 4-80%

нием молекул CO при столкновении с электронами (рис. 5.17). Роль метастабильных колебательно- и электронно-возбужденных частиц в разряде в углекислом газе существенно меньше, чем в азоте (см. гл. V, § 4), ввиду их малой концентрации. Малые концентрации метастабильных частиц обусловлены быстрой гибелью их при соударениях с молекулами окиси углерода, кислорода и углекислого газа.

Химические реакции с атомами углерода (5.90)–(5.93) могли бы в принципе играть заметную роль в заселении состояния $a^3\Pi$ (табл. 5.12). Однако скорость возбуждения в этом случае лимитируется скоростью образования атомов углерода.

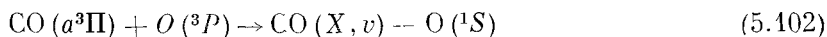
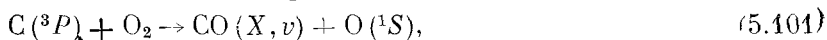
Если они образуются при диссоциации молекул окиси углерода электронным ударом, то их вклад мал, так как скорость диссоциации меньше скорости возбуждения окиси углерода. Если атомы углерода образуются в результате реакции диспропорционирования (5.94), то обратные реакции (5.90), (5.91) могут частично компенсировать гибель молекул $\text{CO}(a^3\Pi)$ в этой реакции. Изменение концентраций $\text{CO}(a^3\Pi)$ вследствие этих процессов может достигать 70%.

Заселение низколежащих уровней атома кислорода (1D , 1S) обусловлено диссоциативным возбуждением молекул кислорода и углекислого газа и возбуждением нормальных атомов кислорода

Таблица 5.12. Основные процессы заселения и девозбуждения состояния $a^3\Pi$ молекул окиси углерода в тлеющем разряде в углекислом газе [439]

Процесс	$k_1, \text{см}^3 \text{с}^{-1}$	Примечание	Порядковый номер процесса
$\text{CO}(X, v) + e \rightarrow \text{CO}(a, v) + e$	$(2, 2 - 10) \cdot 10^{-9}$	Расчет по сечениям и ФР электронов [335, 344] [519] [520, 521]	(5.89)
$\text{C}(^3P) + \text{O}_2(X, v) \rightarrow \text{CO}(a, v) + \text{O}(^3P)$	$< 3, 3 \cdot 10^{-11}$		(5.90)
$\text{C}(^1D) + \text{O}_2(X, v) \rightarrow \text{CO}(a, v) + \text{O}(^3P)$	$\sim 2, 6 \cdot 10^{-11} (Y = ^1D),$ $\sim 5 \cdot 10^{-11} (Y = ^1S)$		(5.91)
$\text{C}(^3P) + \text{CO}_2(X, v) \rightarrow \text{CO}(a, v) + \text{CO}(X, v)$	$< 10^{-8} \exp(-3712/T_r),$ $< 10^{-13}$	Из детального баланса с (5.94) [461] $T_r = 300 \text{ K}$ $T_r = 300 \text{ K}$ $T_r = 300 \text{ K}$	(5.92)
$\text{C}(^1D) + \text{CO}_2(X, v) \rightarrow \text{CO}(a, v) + \text{CO}(X, v)$	$\leq 10^{-16} (Y = ^1D)$		(5.93)
$\text{C}(^3P) + \text{CO}_2(X, v) \rightarrow \text{CO}(a, v) + \text{CO}(X, v)$	$\leq (3, 7 \pm 1, 7) \cdot 10^{-11} (Y = ^1S)$		
$\text{CO}(a, v) + \text{CO}(X, v') \rightarrow \text{CO}_2(X, v) + \text{C}(^3P)$	$\leq 2, 8 \cdot 10^{-10}$	[461, 522, 523]	(5.94)
$\text{CO}(a, v) + \text{CO}_2(X, v) \rightarrow \text{CO}(X, v) + \text{CO}(X, v)$	$\leq 2, 8 \cdot 10^{-10}$	[461, 522, 523]	(5.95)
$\text{CO}(a, v) + \text{CO}_2(X, v) \rightarrow \text{CO}(X, v) + \text{CO}_2$ $\rightarrow 2\text{CO}(X, v) + \text{O}$	$(3, 4 \pm 1, 7) \cdot 10^{-11}$	[461]	(5.96)
$\text{CO}(a, v) + \text{O}_2(X, v) \rightarrow \text{CO}(X, v) + \text{O}_2(X, v)$ $\rightarrow \text{CO}(X, v) + 2\text{O}(^3P)$ $\rightarrow \text{CO}_2(X, v) + \text{O}(Y)$	$1, 1 \cdot 10^{-10}$	[461]	(5.97)
			(5.98)
			(5.99)
			(5.100)

при соударении с электронами. Реакции



неэффективны в образовании атомов $O(^1S)$ — $k_{0.01} \ll 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, а $k_{5.102} \ll 1,5 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Деактивация этих уровней обусловлена столкновениями с молекулами O_2 и CO_2 , что и приводит к сравнительно низким концентрациям возбужденных атомов.

Аналогичные механизмы образования и гибели атомов $O(^1D)$ и $O(^1S)$ были предложены также в разряде в чистом кислороде [163]. Только в образовании атомов $O(^1S)$ не учитывалось диссоциативное возбуждение молекул кислорода, а в их тушении дополнительно было учтено тушение озоном, образующимся вследствие трехчастичной конверсии невозбужденных атомов и молекул кислорода. Вклад этого процесса мал.

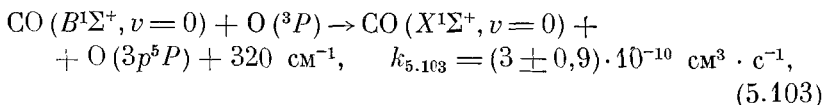
Атомы углерода образуются при диссоциации молекул окиси углерода. Скорость ее не может превышать скорости диссоциации углекислого газа, в результате которой окись углерода образуется. Гибель же атомов углерода вследствие реакции (5.90) происходит на три-четыре порядка величины быстрее гибели атомов кислорода (см. гл. IX, § 3). Поэтому концентрации свободного углерода (атомарного и молекулярного) по крайней мере на три-четыре порядка величины меньше, чем концентрации свободного кислорода.

Поскольку скорость диссоциативного возбуждения окиси углерода на один-два порядка величины меньше, чем молекул кислорода и углекислого газа, то скорость образования возбужденных атомов углерода $C(^1D)$ и $C(^1S)$ во столько же раз меньше скорости образования соответствующих возбужденных атомов кислорода. Так как коэффициенты скорости тушения атомов углерода молекулами также на один-два порядка величины меньше, чем для атомов кислорода, то концентрации метастабильных атомов $C(^1D, ^1S)$ по порядку величины должны быть близки к концентрациям атомов $O(^1D, ^1S)$.

Вклад атомов $O(^1D)$ и $O(^1S)$ в химические реакции и в возбуждение других состояний лимитируется скоростью их образования и мал по сравнению с вкладом других процессов. Поскольку это верно и для атомов $C(^1D)$ и $C(^1S)$, то вклад их будет еще меньше, так как скорость образования на один-два порядка величины меньше.

Заселение более высоких уровней атомов кислорода $ns(^3S, ^5S)$, $np(^3P, ^5P)$, $nd(^3D, ^5D)$ происходит главным образом в результате прямого возбуждения при соударениях электронов с невозбужденными атомами. Роль диссоциативного возбуждения молекул мала вследствие высоких порогов соответствующих процессов. Для всех рассмотренных уровней существенно каскадное заселение. Ступенчатое возбуждение и процессы передачи энергии электронного

возбуждения при соударениях тяжелых частиц, как правило, дают малый вклад. Исключение составляет квазирезонансный процесс



происходящий без изменения межъядерного расстояния в молекуле. Он дает заметный вклад (до 20%) в заселение уровня $3p^5P$ атома кислорода, излучение с которого использовалось для определения отношения концентраций невозбужденных атомов кислорода и молекул окиси углерода [139, 314]. Девозбуждение этих уровней обусловлено в основном радиационными переходами, а при $p > 4$ Тор становится заметным тушение молекулами.

Такой механизм заселения высоковозбужденных атомов (прямое возбуждение электронным ударом) объясняет и отсутствие линий атомарного углерода в спектре разряда.

Релаксационные измерения показали, что характерное время спада интенсивности квазинепрерывного спектра близко по величине к характерному времени спада интенсивности полос $\text{CO} (B^1\Sigma^+ - A^1\Pi)$. Следовательно, заселение возбужденных уровней, с которых происходят радиационные переходы, обусловлено столкновениями молекул с электронами и не может быть связано с хемилюминесценцией, вызываемой рекомбинацией невозбужденных атомов и молекул углерода. Если хотя бы частично этот квазиконтинуум связан с возбужденными молекулами двуокиси углерода, то возбуждение их происходит электронным ударом. Отсутствие интенсивных полос излучения этой молекулы в спектре объясняется эффективной преддиссоциацией электронно-возбужденных уровней.

Добавка углекислого газа к азоту, так же как и в случае смесей других молекулярных газов с азотом, приводит к снижению концентраций молекул $\text{N}_2 (B^3\Pi_g, v)$, $\text{N}_2 (C^3\Pi_u, v)$, что объясняется эффективным тушением метастабильных молекул $\text{N}_2 (A^3\Sigma_u^+)$ и колебательно-возбужденных молекул азота и снижением роли вторичных процессов. Одновременно изменяются и макроскопические параметры плазмы [259].

Таким образом, переход к разрядам в смесях молекулярных газов и в многоатомных молекулярных газах (CO_2 , NH_3) сопровождается уменьшением концентраций возбужденных частиц и их роли в механизмах возбуждения. Вместе с тем возрастает роль химических реакций в возбуждении частиц и влияние возбужденных частиц на скорости других физико-химических процессов, в частности ионизации и диссоциации молекул. Корональная модель возбуждения плазмы (прямое возбуждение частиц в основном состоянии электронным ударом с последующим излучением) справедлива лишь для небольшого числа возбужденных состояний

молекул (разрешенные переходы) и при невысоких давлениях ($p \leq 2-10$ Тор). В случае атомарной плазмы существенную роль играют ступенчатые процессы, а в молекулярной — дезактивация при соударениях тяжелых частиц и вторичные процессы возбуждения.

Гетерогенные процессы, происходящие на поверхности стенок разрядных трубок, влияют на скорости возбуждения через дезактивацию метастабильных частиц, участвующих во вторичных процессах заселения уровней, либо через изменение химического состава плазмы.

§ 8. О ВОЗБУЖДЕНИИ ЧАСТИЦ В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДАХ ДРУГИХ ТИПОВ

Значения уровневых коэффициентов скорости элементарных стадий, составляющих механизмы возбуждения частиц в тлеющем разряде при пониженных давлениях, могут быть использованы для расчета скоростей этих процессов и в других типах электрических разрядов или неравновесной плазмы (см. гл. I, § 2). Для этого необходимо в первую очередь знать макроскопические параметры плазмы — распределение электрических полей, температуру тяжелых частиц, плотность электрического тока и микроскопические — ФР электронов по энергиям и тяжелых частиц по уровням внутреннего возбуждения. Макроскопические параметры могут быть определены из расчета (гл. III, IV) либо переносом из тлеющего разряда при сохранении подобия: величин параметра \mathcal{E}/N_0 , степени ионизации и возбуждения $T_{\text{кол}}, y_e, y_n$.

Это не означает, конечно, что механизмы физико-химических процессов, действующие в тлеющем разряде постоянного тока при пониженных давлениях, останутся без изменения и в других типах разрядов. Изменение степени ионизации, давления газа, вкладываемой мощности приведет к подавлению одних процессов и увеличению вклада других, которыми в условиях тлеющих разрядов можно было пренебречь. В частности, при повышении давления должна уменьшаться роль гетерогенных процессов и возрасти роль трехчастичных соударений. Но все процессы, обнаруженные в тлеющем разряде, протекают и в других неравновесных и квазиравновесных системах.

Для иллюстрации этого утверждения приведем результаты исследования параметров и механизмов возбуждения молекул в мощной электрической дуге 150—200 кВт, горящей при атмосферном давлении в азоте при стабилизации ее интенсивным вдувом газа через пористую стенку [524]. Вблизи оси дуги температура газа в пределах погрешности равна температуре электронов, степени ионизации и возбуждения равновесны (плазма находится в состоянии, близком к ЛТР) (рис. 5.18).

По мере удаления от оси дуги наблюдается усиливающееся различие температур тяжелых частиц и электронов и снижение

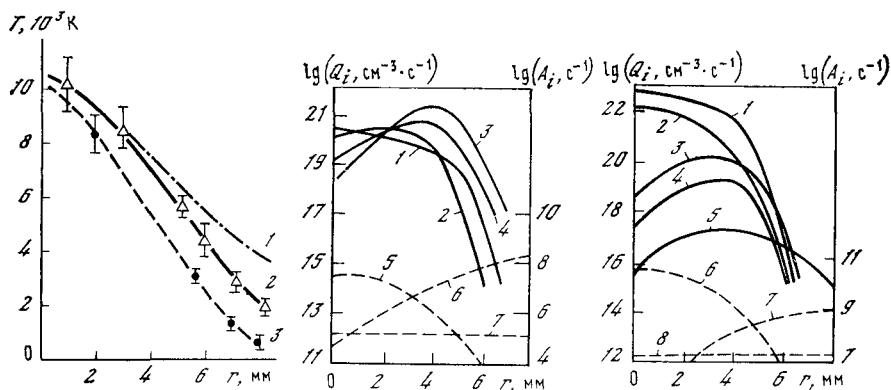


Рис. 5.18. Радиальное распределение температуры электронов (1), колебательной температуры молекул в состоянии $C^3\Pi_u$ (2) и температуры газа (3) в дуге, горячей при атмосферном давлении в азоте с вдувом газа через пористую стенку (ток дуги 109 А, расход газа $0,39 \text{ г/см}^2 \cdot \text{с}$ и $R = 1 \text{ см}$ [524])

Рис. 5.19. Радиальное распределение потоков заселения Q_i состояния $B^3\Pi_g$ молекулы азота по реакциям (5.37) (1), (5.38) (2), (5.44) (3), (5.46) (4) и вероятности дезактивации A_i , с^{-1} в результате столкновений с электронами (5.53) (5), молекулами (5.51) (6) и спонтанного излучения (5.50) (7)

Пунктирные кривые относятся к правой шкале [524]

Рис. 5.20. Радиальное распределение потоков заселения Q_i состояния $B^2\Sigma_u^+$ иона азота и вероятности дезактивации (A_i , с^{-1}) в результате различных реакций

1, 2 — ступенчатое и прямое (5.66) возбуждения электронами соответственно; 3—5 — в результате столкновений комплексных ионов с атомами (5.69) (3) и с молекулами (5.67), (5.68), (4, 5); 6, 7 — тушение электронами и молекулами (5.72) соответственно; 8 — спонтанное излучение (5.71)

Пунктирные кривые относятся к правой шкале [524]

степени ионизации. Это дает возможность проанализировать механизмы возбуждения молекул. Оказывается, что вблизи оси разряда возбуждение и дезактивация молекул обусловлены ступенчатыми переходами при столкновениях частиц с электронами. На расстоянии примерно миллиметр от оси существенную роль в дезактивации электронных состояний молекул и ионов азота начинают играть столкновения с невозбужденными молекулами (рис. 5.19, 5.20). Из-за того что $T_r < T_e$, тушение не компенсируется возбуждением вследствие детально обратных процессов. В заселение состояний $B^3\Pi_g$, $C^3\Pi_u$, молекулы и $B^2\Sigma_u^+$ иона азота существенный вклад дают столкновения метастабильных молекул (5.46), (5.44) между собой и с ионами (5.67) — (5.69), которые давали вклад и в тлеющем разряде. Вместе с тем значительный вклад дают и такие процессы, которыми в условиях тлеющего разряда можно было пренебречь (например, (5.25), (5.38)).

Столкновения колебательно-возбужденных молекул и ионов азота (5.67) являются одним из основных процессов возбуждения 1^- -системы полос не только в тлеющем разряде, но и за фронтом сильных ударных волн в воздухе. В последнем случае они приводят к возникновению неравновесного излучения воздуха.

Таким образом, данные, полученные в неравновесной плазме тлеющего разряда, необходимы для изучения наиболее вероятных механизмов возбуждения молекул в плазмохимических системах, а также других системах, содержащих неравновесную плазму.

ИОНИЗАЦИЯ МОЛЕКУЛ И ИОННАЯ КОНВЕРСИЯ В НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЕ

§ 1. ИОНИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ

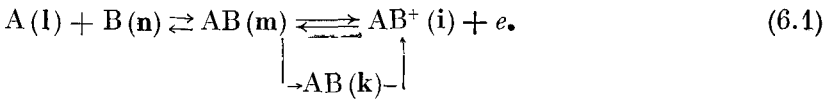
Коэффициенты скорости прямой ионизации получаются усреднением соответствующих сечений по ФР электронов. В результате ионизации могут образоваться ионы в различных возбужденных состояниях. Кроме того, ионизация возможна двухступенчатым путем — возбуждение автоионизационного состояния с последующей автоионизацией или преддиссоциацией. Преддиссоциация приводит либо к распаду на нейтральные фрагменты, либо к ионизации с образованием осколочных ионов. Поэтому коэффициенты скорости ионизации, так же как и коэффициенты скорости диссоциации через возбуждение электронных уровней молекул (см. гл. 7, § 2), могут зависеть от макроскопических параметров плазмы: давления, температуры газа, степеней колебательного и вращательного возбуждения молекул.

Однако в случае ионизации эта зависимость не очень сильна, поскольку вблизи порога ионизации основной вклад всегда дает прямая ионизация (пороги остальных процессов лежат выше порога ионизации). Величина порога ионизации существенно превышает величину средней энергии вращательного и колебательного возбуждения молекул, и степень возбуждения слабо сказывается на скорости ионизации. Ввиду этого зависимость коэффициентов скорости ионизации от параметров плазмы обусловлена в значительной мере лишь изменением ФР электронов по энергиям (см. гл. III, § 3). В случае диссоциативной ионизации более сильна и явная зависимость от степени колебательного и вращательного возбуждения молекул, как и в случае преддиссоциации молекул (см. гл. VII, § 2).

§ 2. АССОЦИАТИВНАЯ ИОНИЗАЦИЯ И ДИССОЦИАТИВНАЯ ИОН-ЭЛЕКТРОННАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ

Прямая ионизация при соударениях тяжелых частиц значительно менее эффективна, чем при соударениях молекул с электронами, но она является не единственным возможным процессом ионизации. С большей вероятностью при таких соударениях протекают энергетически более выгодные и более быстрые процес-

сы ассоциативной ионизации по следующей схеме (рис. 6.1):



При столкновении двух тяжелых частиц А и В (в частном случае атомов) образуется нестабильное состояние молекулы АВ (m), из которого возможна автоионизация с образованием молекулярного иона и электрона. Эта стадия может протекать в два этапа — вначале переход в стабильное состояние молекулы АВ (k) (процесс, обратный преддиссоциации), а затем автоионизация молекулы из этого состояния. По той же схеме, но в обратном направлении протекает процесс диссоциативной ион-электронной рекомбинации, являющийся как правило, основным процессом объемной гибели заряженных частиц в неравновесной молекулярной плазме.

Для того чтобы частицы А и В могли достигнуть области межъядерных расстояний, где могут происходить автоионизационные и преддиссоциационные переходы (область пересечения кривых, см. рис. 6.1), они должны обладать запасом энергии поступательного движения, достаточным для преодоления взаимного отталкивания $\Delta E_B(m | l, n)$ — для туннельного автоионизационного перехода, $\Delta E(m | i)$ — прямой автоионизации и $\Delta E(k | i)$ — перехода в стабильное автоионизационное состояние (соотношение между этими величинами на схеме изображено условно и может меняться в широких пределах).

Уровневые коэффициенты скорости ассоциативной ионизации частиц $\beta_{a,и}$ через автоионизационное состояние m молекулы и детально обратного ему процесса диссоциативной рекомбинации ионов с электронами $\alpha_{д,р}$ можно представить в виде [127, 137]

$$\beta_{a,и}(i | m | l, n; T_\Gamma) = \frac{g_m}{g_l g_n} \frac{(2l_m + 1) h^3}{(2\pi\mu_{A,B} k_B T_\Gamma)^{3/2}} \times$$

$$\times \frac{\Gamma_d(l, n | m) \Gamma_i(i | m)}{\Gamma(m)} \exp\left(-\frac{\Delta E(i | m | l, n)}{k_B T_\Gamma}\right), \quad (6.2)$$

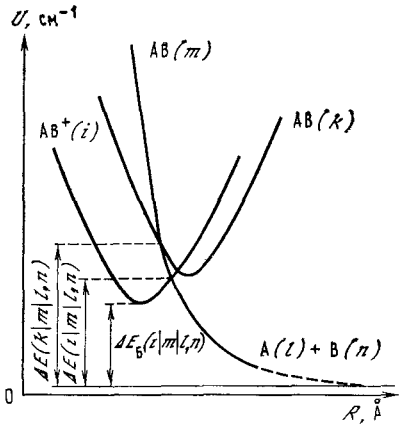


Рис. 6.1. Схема потенциальных кривых состояний молекул, участвующих в процессах ассоциативной ионизации и диссоциативной ион-электронной рекомбинации

$$\alpha_{д.р}(\mathbf{i} | \mathbf{m} | T_e) = \frac{g_m}{2g_{\mathbf{i}}} \frac{(2j_m + 1)}{(2j_{\mathbf{i}} + 1)} \frac{h^3}{(2\pi m_e k_B T_e)^{3/2}} \times \\ \times \frac{\Gamma_{\mathbf{d}}(\mathbf{l}, \mathbf{n} | \mathbf{m}) \Gamma_{\mathbf{i}}(\mathbf{i} | \mathbf{m})}{\Gamma(\mathbf{m})} \exp\left(-\frac{\Delta E(\mathbf{m} | \mathbf{l})}{k_B T_e}\right). \quad (6.3)$$

Здесь $\Gamma_{\mathbf{d}}(\mathbf{l}, \mathbf{n} | \mathbf{m})$ — вероятность распада автоионизационного состояния на продукты А (l) и В (n), $\Gamma(\mathbf{m})$ — полная вероятность автоионизации и диссоциации с уровня \mathbf{m} , $\Gamma_{\mathbf{i}}(\mathbf{i} | \mathbf{m})$ — вероятность автоионизации, g_r — статистические веса частиц в состоянии r , $(2j_r + 1)$ — статистический вес вращательного уровня ($r = \mathbf{i}, \mathbf{m}$). Энергии порогов видны из схемы процессов (см. рис. 6.1).

Выражение $\alpha_{д.р}$ записано при использовании максвелловской ФР электронов по энергиям. Аналогичное выражение можно получить при любой неравновесной ФР электронов. Для стабильного автоионизационного состояния надо заменить в формулах индексы $\mathbf{m} \rightarrow \mathbf{k}$.

Полные коэффициенты скорости получают усреднением по состояниям исходных частиц и суммированием по всем промежуточным и конечным состояниям (см. гл. I, § 2).

Коэффициенты скорости прямо пропорциональны вероятностям автоионизации и преддиссоциации молекул. Поэтому основной вклад в эти процессы дают состояния, из которых возможны спонтанная автоионизация и преддиссоциация, разрешенные правилами отбора ($\Gamma_{\mathbf{i}} \approx 10^{12} - 10^{14} \text{ с}^{-1}$). При этом характерные значения коэффициентов ионизации при $\Delta E = 0$ достигают значений примерно $10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, а рекомбинации $\sim 10^{-7} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Сравнение их с экспериментальными данными ($\beta_{\mathbf{a},\mathbf{i}} \leq 10^{-10} - 10^{-9} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ [147, 453], $\alpha_{д.р.} \leq 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$) свидетельствует о том, что на практике в суммарную скорость процесса дают вклад несколько автоионизационных состояний.

Суммарные коэффициенты скорости ассоциативной ионизации зависят от температуры тяжелых частиц (T_r) и ФР исходных частиц по уровням внутреннего возбуждения ($T_{эл}$ — если А и В — атомы; $T_{эл}, T_{кул}, T_{вр}$ — если хотя бы один из фрагментов — молекула). Коэффициенты диссоциативной рекомбинации определяются ФР электронов по энергиям, ФР исходных ионов по уровням внутреннего возбуждения ($T_{вр}, T_{кул}$). Зависимость от ФР по колебательным уровням является весьма слабой, так как вероятность автоионизации слабо зависит от номера колебательного уровня [137, 139, 147], а зависимость от температуры заселения вращательных уровней экспериментально не исследовалась. Наиболее сильна зависимость от средней энергии электронов

$$\alpha_{д.р}(A, B | AB^+, e; T_e) \sim \alpha_{д.р}(A, B | AB^+, e; T_e = 300\text{К}) T_e^{-\gamma_e}, \quad (6.4)$$

где γ_e изменяется от 1,5 (для ионов He_2^+) до 0,39 (для ионов N_2^+) [127, 137].

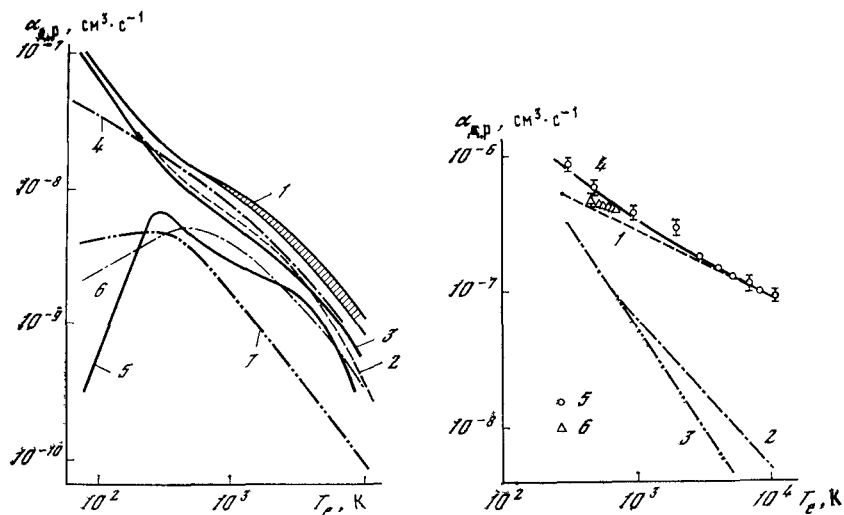


Рис. 6.2. Зависимость полного (1—3) и уровней (4—7) коэффициентов диссоциативной рекомбинации ионов H_2^+ с электронами от температуры

1 — $T_e = T_{\text{кол}} = T_{\text{вр}} = T_{\Gamma}$; 2 — $T_e = T_{\text{кол}} > T_{\text{вр}} = T_{\Gamma} = 300 \text{ К}$, 3 — полный при $T_e > T_{\text{кол}} = T_{\text{вр}} = T_{\Gamma}$, равный уровневому для $v_i = 0$ при $T_e > T_{\text{кол}} = T_{\Gamma} = 300 \text{ К}$; 4 — $v_i = 1$; 5 — $v_i = 2$; 6 — $v_i = 3$; 7 — $v_i = 4$ при $T_e > T_{\text{вр}} = T_{\Gamma} = 300 \text{ К}$ [139] Заштрихованная область обусловлена неопределенностью расчетных значений

Рис. 6.3. Зависимость коэффициента диссоциативной рекомбинации ионов Ar_2^+ с электронами от температуры

Линии — расчет с образованием атомов $Ar(4s, 4s', 4p, 4p')$ при $T_e = T_{\text{кол}}$ или $T_e > T_{\text{кол}} = T_{\Gamma} = 300 \text{ К}$ (1); $Ar(4d, \dots)$ с $E_i \geq 14,6 \text{ эВ}$ при $T_e = T_{\text{кол}}$ (2) и $T_e > T_{\text{кол}} = T_{\Gamma} = 300 \text{ К}$ (3); сумма кривых (1) и (3) для $T_e > T_{\text{кол}} = T_{\Gamma} = 300 \text{ К}$ — (4), экспериментальные данные при $T_e > T_{\text{кол}} = T_{\Gamma} = 300 \text{ К}$ (5) и $T_e = T_{\text{кол}} = T_{\Gamma}$ (6)

Типичные результаты расчета зависимости уровней и полных $\alpha_{\text{д.р}}$ для ионов водорода и аргона приведены на рис. 6.2, 6.3. Формулы (6.2), (6.3) связывают коэффициенты скорости с вероятностями спонтанных внутримолекулярных процессов, которые не зависят от параметров плазмы. Поэтому они позволяют рассчитывать скорости процессов при произвольных отклонениях от равновесных ФР частиц по скоростям и уровням внутреннего возбуждения.

Вероятности спонтанных процессов могут быть определены из независимых экспериментов или путем расчета.

Кроме того, измерение одного из коэффициентов (рекомбинации или ионизации) позволяет рассчитать значение другого для детально обратного процесса. Определение путей протекания процессов (типа промежуточного автоионизационного состояния) является при этом непростой, но обязательной задачей.

Коэффициенты диссоциативной рекомбинации измеряются, как правило, при низких температурах тяжелых частиц ($T_e \gg \geq T_r \simeq T_{\text{кол}} = T_{\text{вр}} \simeq T_{\text{эл}} = 300 \text{ К}$) в длительном послесвечении разрядов, а ассоциативной ионизации — при возбуждении электронами или фотонами ($T_{\text{эл}} \gg T_r \simeq T_{\text{кол}} = T_{\text{вр}}$) либо в ударных трубах ($T_r = T_{\text{вр}} \gg T_{\text{кол}} \simeq T_e \simeq T_{\text{эл}}$).

Анализ экспериментальных данных показывает, что при низких температурах газа процессы диссоциативной рекомбинации и ассоциативной ионизации не являются детально обратными, т. е. идут через разные автоионизационные состояния [127, 137, 139]. В условиях ударных труб существенный вклад в ассоциативную ионизацию дают процессы, детально обратные диссоциативной рекомбинации при низких температурах. Но незавершенность релаксации ФР частиц по колебательным и электронным уровням, а также процессы диссоциации молекулярных ионов приводят к существенному влиянию на величину скорости и определяемых из этих данных коэффициентов. Это, в частности, явилось предметом ошибочного утверждения о существенном влиянии колебательного возбуждения ионов на коэффициенты диссоциативной рекомбинации Ar_2^+ , Ne_2^+ , N_2^+ (подробнее см. в [127, 137, 139]).

Поскольку коэффициенты диссоциативной рекомбинации существенно зависят от сорта ионов, скорость объемной гибели заряженных частиц в значительной мере зависит от ионного состава плазмы. В частности, исчезновение молекулярных ионов вследствие диссоциации при повышении температуры газа [525] или перезарядки с образованием атомарных ионов приводит к резкому изменению скорости рекомбинации вплоть до многих порядков величины.

Образование комплексных ионов, напротив, увеличивает скорость рекомбинации, так как коэффициент рекомбинации, как правило, растет по мере усложнения структуры иона, приводящей к увеличению числа возможных автоионизационных состояний, участвующих в процессе, и смягчению правил отбора для автоионизационных переходов.

В конверсии ионов наряду с быстрыми бинарными процессами (перезарядка, ион-молекулярные реакции) (см. гл. III, § 2) [125, 137, 526—531] существенную роль даже при малых давлениях ($p \geq 1 \text{ Тор}$) могут играть трехчастичные столкновения. Соответствующие коэффициенты скорости могут достигать величины $2 \cdot 10^{-27} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$ при комнатной температуре [125, табл. 6.2—6.5]. Такие высокие значения по сравнению со значениями коэффициентов скорости рекомбинации нейтральных частиц при тройных соударениях (см. гл. VIII, § 1) обусловлены дальнедействием поляризационного потенциала взаимодействия ионов и незаряженных частиц.

Процессы ионной конверсии и объемной рекомбинации оказывают влияние на скорости гибели заряженных частиц и ионный состав плазмы только в том случае, если обусловленное ими ха-

ракторное время изменения концентраций частиц сравнимо по порядку величины или меньше характерного времени гибели заряженных частиц вследствие гетерогенной ион-электронной рекомбинации на стенках разрядной трубки. Поскольку коэффициенты отражения ионов от поверхности твердых тел не превышают десятков процентов, а отрицательный заряд стенок в разряде увеличивает вероятность прилипания и рекомбинации, то скорость гибели ионов на стенках будет целиком определяться скоростью диффузии из разряда.

Коэффициент скорости гибели положительных ионов на стенках за счет диффузии

$$k_{\text{диф}} \simeq D_a(0) \omega^2 / R^2, \quad (6.5)$$

где $D_a(0)$ — коэффициент амбиполярной диффузии на оси разряда, $\omega^2 = 5,85$ при бесселевском законе распределения заряженных частиц по радиусу.

Согласно результатам расчетов [110, 532] величина ω^2 слабо изменяется при искажении бесселевского профиля за счет изменений скорости ионизации (например, изменение \mathcal{E}/N_0 при прямой ионизации) и температуры газа по радиусу разряда. Если аппроксимировать закон распределения источников ионизации по радиусу

$$Q_{\text{и}}(r)/Q_{\text{и}}(0) = [N_e(r)/N_e(0)][T_{\text{г}}(0)/T_{\text{г}}(r)]^m, \quad (6.6)$$

то изменение m от $+2$ до -7 приводит к изменению ω^2 в пределах $5,85 \pm \frac{4,0}{2,4}$, (если $\theta = 1 - [T_{\text{г}}(R)/T_{\text{г}}(r)] \leq 0,5$). Такие значения параметра m и θ охватывают весь исследованный диапазон изменения температуры газа на оси тлеющего разряда (см. гл. II, § 4) и весь возможный интервал зависимости коэффициента скорости ионизации от температуры газа: при $m = +2$ коэффициент скорости ионизации не зависит от радиуса (например, ионизация при столкновении метастабильных частиц), для $m \geq -7$ изменение коэффициента скорости соответствует возможному изменению при прямой ионизации молекул электронами за счет изменения величины $\mathcal{E}/N_0(r)$ [507].

При наличии больших концентраций отрицательных ионов $[AB^-] \geq N_e$ амбиполярный характер диффузии может нарушаться. Соответствующие выражения для скорости гибели ионов в этом случае приведены в [532, 533].

подавляющее большинство исследований механизмов и коэффициентов скоростей ионизации и ионной конверсии выполнено в настоящее время в условиях масс-спектрометров с ионизацией электронным пучком и фотоионизацией, дрейфовых трубок, пересекающихся пучков [74, 125, 526—533]. Систематические исследования ион-молекулярных реакций одних и тех же ионов, образованных из разных соединений при разных способах ионизации и различных параметрах газа (температура, давление), показали,

что ионы могут образовываться в различных возбужденных состояниях. Скорости и направление дальнейших реакций существенно зависят от энергии возбуждения [530, 534—538]. В условиях низкотемпературной плазмы и, в частности, в условиях электрических разрядов концентрации возбужденных частиц и радикалов значительно выше. Их наличие может приводить к еще более заметному влиянию на скорости и роль отдельных стадий и к появлению новых стадий ионизации и ионной конверсии, о чем свидетельствуют результаты исследований ионного состава плазмы электрических разрядов и их послесвечения [167—169, 205, 311, 312, 510—513]. Поэтому исследование механизмов и скоростей ионизации и ионной конверсии в электрических разрядах представляет интерес с точки зрения теории процессов ионизации и ионной конверсии.

Знание механизмов и скоростей ионизации, ионной конверсии, ион-молекулярных реакций необходимо для разработки реальных моделей низкотемпературной плазмы, создания инженерных методов расчета параметров электрических разрядов, а также для расчета скоростей и определения направлений химических превращений в плазме с участием заряженных частиц, для которых стадии образования (ионизация, конверсия) могут являться лимитирующими, ограничивающими возможную скорость реакции (см. гл. V, IX).

§ 3. МЕХАНИЗМЫ ИОНИЗАЦИИ ГАЗА В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ

Скорость объемной ионизации газа на оси стационарного тлеющего разряда равна скорости гибели заряженных частиц

$$Q_{\text{и}}(0) = \sum_i [AB_i^+(0)] k_{\text{диф}}(AB_i^+) + 0,73 \sum_i \alpha_{i, \text{д.р.}} [AB_i^+(0)] N_e. \quad (6.7)$$

Погрешность этой формулы максимальна в том случае, если объемная рекомбинация является преобладающим процессом гибели, и по величине не превышает 30%. Соотношение (6.7) можно использовать для расчета скорости ионизации газа на оси разряда по измеренным концентрациям заряженных частиц и ионному составу плазмы (см. гл. II, § 4). При небольших концентрациях электронов, характерных для тлеющего разряда ($N_e \leq 10^{11} \text{ см}^{-3}$), погрешность расчета скорости ионизации определяется в основном погрешностью расчета коэффициента гибели за счет диффузии (6.5) и может быть достаточно велика, так как заранее неизвестно распределение скорости ионизации по радиусу (6.5). Однако в любом случае она не превышает $\pm 100\%$.

Заметим, что другие методы определения скорости ионизации (например, с помощью пристеночного зонда) не могут дать меньших погрешностей по тем же самым причинам, поскольку измеряется суммарный поток заряженных частиц на стенку.

Результаты расчета эффективного коэффициента скорости ионизации

$$k_{и,эф}(0) = \frac{Q_{и}(0)}{N_e(0)[AB(0)]} \quad (6.8)$$

для тлеющего разряда в разных молекулярных газах приведены на рис. 6.4—6.8 в виде зависимостей от величины параметра $\mathcal{E}/N_0(0)$ при разных значениях плотности тока ($j = 0,05—10$ мА/см²).

В большинстве случаев зависимость $k_{и,эф}(0)$ от величины $\mathcal{E}/N_0(0)$ описывается в пределах разброса экспериментальных данных единичными кривыми, совпадающими с расчетными для процесса прямой ионизации молекул.

Исключение составляет тлеющий разряд в азоте. В этом случае наблюдается зависимость коэффициента скорости ионизации от плотности тока (см. рис. 6.4).

При малых значениях плотности тока ($j < 0,1$ мА/см²) экспериментальные точки в пределах погрешности совпадают со значениями, полученными в электронных роях, и соответствуют прямой ионизации азота без учета колебательного возбуждения. Повышение плотности тока при $\mathcal{E}/N_0(0) = \text{const}$ приводит к систематическому увеличению коэффициентов скорости ионизации.

Согласно оценкам вклад ионизации примесей — кислорода ($y_{O_2} < 2 \cdot 10^{-3}$), ртути (она появляется вследствие испарения из манометров перед входным капилляром, и согласно верхней оценке по давлению насыщенных паров $y_{Hg} < 10^{-4}$), а также атомов азота составляет при $\mathcal{E}/N_0(0) \leq 3,4 \cdot 10^{-16}$ В·см² менее 10% от значений, соответствующих прямой ионизации (см. рис. 6.4, кривая 7), и его можно не учитывать. Более того, добавка кислорода около 0,2% приводит к сохранению скорости ионизации в разряде, несмотря на некоторое понижение величины $\mathcal{E}/N_0(0)$ (см. гл. V, § 4).

Следовательно, в условиях разряда при $j > 0,25$ мА/см² имеют место вторичные процессы ионизации с участием возбужденных частиц.

Вклад вторичных процессов ионизации был обнаружен также в послесвечении разряда в азоте [539]. Прежде всего возникает вопрос, не является ли вторичный процесс ступенчатой ионизацией молекул электронным ударом. Оценки показали, что максимальный вклад могла бы дать ионизация с нижних триплетных уровней, в частности с $A^3\Sigma_u^+$, но скорости этого процесса недостаточно для объяснения различия кривых (кривые см. рис. 6.4 1—3, 7). Этот вывод подтвердился экспериментально: добавка кислорода (0,2%) в азот снижает концентрации молекул на триплетных уровнях $C^3\Pi_u$, $B^3\Pi_g$, $A^3\Sigma_u^+$ в несколько раз, а скорость ионизации при этом не только не падает, а даже возрастает, несмотря

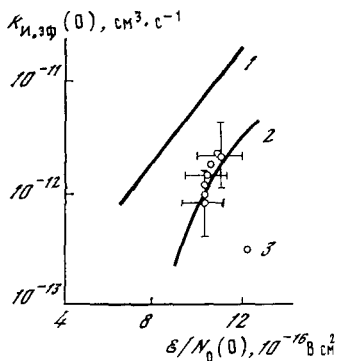
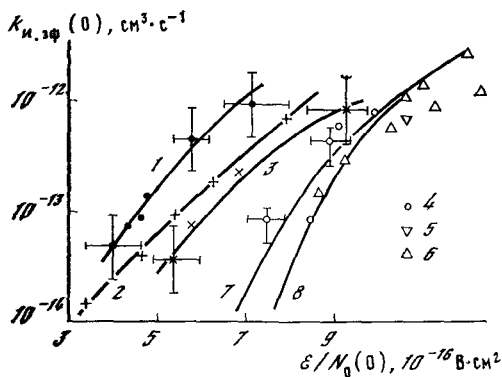


Рис. 6.4. Зависимость эффективного коэффициента скорости ионизации молекул азота на оси разряда от параметра $\mathcal{E}/N_0(0)$ при $R = 1,6$ см и разных плотностях тока [139]

1 — $j = 9,5$ мА/см², 2 — 3,9, 3 — 1,3, 4 — $0,25 \pm 0,1$, 5 — $0,05-0,1$, 6 — результаты экспериментов в дрейфовых трубках ($v_e \rightarrow 0$), 7, 8 — прямая ионизация при $T_{\text{кол}} = 5000$ К и 300 К соответственно (расчет)

Рис. 6.5. Коэффициент скорости ионизации молекул в плазме в зависимости от величины параметра $\mathcal{E}/N_0(0)$

1, 2 — эксперименты в дрейфовых трубках ($v_e \rightarrow 0$) в углекислом газе и азоте соответственно, 3 — экспериментальные данные [317] на оси тлеющего разряда в смеси $\text{CO}_2 : \text{N}_2 = 1 : 1$ [139]

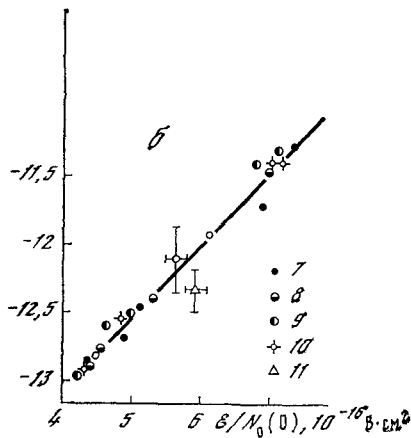
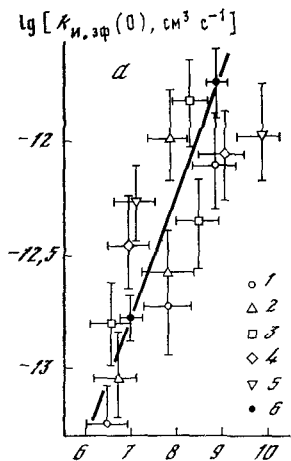


Рис. 6.6. Зависимость коэффициента скорости ионизации на оси тлеющего разряда в смеси $\text{N}_2 : \text{N}_2 = 1 : 1$ (а) и в водороде (б) от приведенной напряженности поля при разных плотностях тока

1 — $j = 0,7$ мА/см², 2 — 1,4, 3 — 2,8, 4 — 5,6, 5 — 8,4, 7 — 11; 8 — 9, 9 — 6; 10 — 4; 6, 11 — расчет для прямой ионизации по сечениям и ФР электронов по энергиям [315] Ливини — среднее по точкам

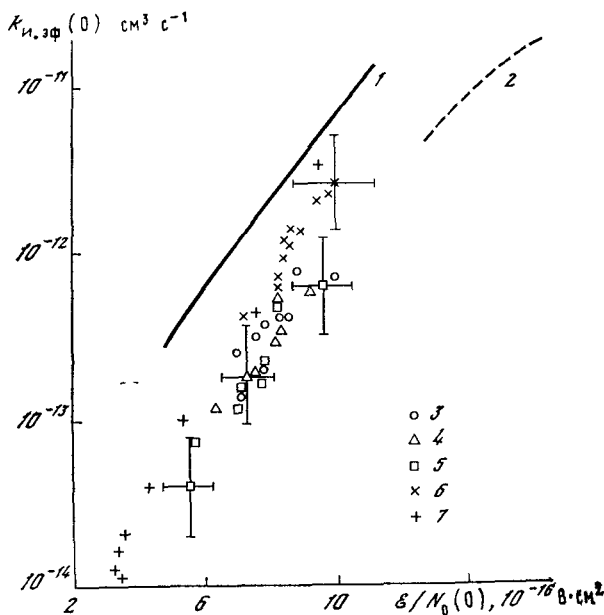


Рис. 6.7. Зависимость коэффициента скорости ионизации от величины параметра $E/N_0(0)$ в углекислом газе

1 — эксперимент в дрейфовых трубках ($v_e \rightarrow 0$), 2 — расчет прямой ионизации в разряде при $\text{CO} : \text{CO}_2 = 1 : 1$; 3—7 — эксперимент в тлеющем разряде при $R = 1,6$ см и $\gamma = 9,5$ mA/cm^2 [139], 1,6 и 3,9 [139], 1,6 и 1,9 [139], 1,2^а и 10—75 [317], 1,25 и 0,12 [203] соответственно

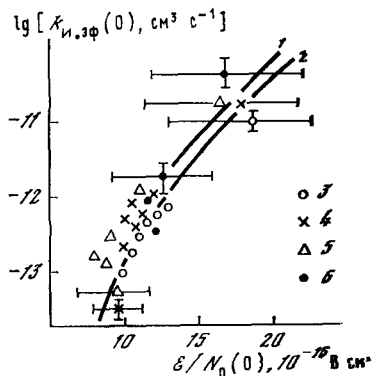


Рис. 6.8. Коэффициент скорости ионизации на оси тлеющего разряда в окиси углерода в зависимости от приведенной напряженности поля при разных плотностях тока [542]

1 — расчет прямой ионизации по данным измерений в дрейфовых трубках, 2 — по сечению ионизации и ФР электронов по энергиям, 3—6 — эксперимент для $\gamma = 0,16$ mA/cm^2 , 0,8, 3,2 и 16 соответственно

на снижение приведенной напряженности поля $E/N_0(0)$ ¹. Следовательно, вторичные процессы ионизации не связаны ни со ступенчатой ионизацией молекул электронным ударом, ни с какими-

¹ Это не может объясняться и прямой ионизацией кислорода, которая при указанной добавке не превышает в зависимости от режима 20—80% скорости прямой ионизации азота (см. рис. 6.4, кривая 7).

Таблица 6.1. Наиболее вероятный механизм ионизации в тлеющем разряде в азоте и его послесвечении [139, 507]

Процесс	$k_i, \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	Порядковый номер процесса
$\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+, v) + e \rightarrow \text{N}_2^+(X^2\Sigma_g^+, v) + 2e$	См. рис. 6.4	(6.9)
$\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+, v_1) + \text{N}_2(Z, v_2) \rightarrow$ $\rightarrow \text{N}_4^+ + e' v_1 \geq 13$	$3,9 \cdot 10^{-12} \exp\left(-\frac{640}{T_r}\right)^*$	(6.10)
$\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+, v_1) + \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+, v_2) \rightarrow$ $\rightarrow \text{N}_4^+ + e' (v_1 \simeq v_2 \geq 32)$	$\leq 1,9 \cdot 10^{-15} \times$ $\times \exp\left(-\frac{1160}{T_r}\right)^{**}$	(6.11)
$\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+, v) + e \rightarrow \text{N}_2(Z, v) + e$	См. рис. 5.3, 5.4	(6.12)
$\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+, v_3) + \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+, v_4) \rightarrow$ $\rightarrow \text{N}_2(Z, v) + \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+, v - \Delta v)$	$\leq 0,9 \cdot 10^{-15}$	(6.13)
$\text{N}_2(Z, v) + \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+, v) \rightarrow$ $\rightarrow \text{N}_2(Y, v) + \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+, v)$	$\leq 1,3 \cdot 10^{-13}$	(6.14)
$\text{N}_2(Z, v) \xrightarrow{\text{стенка}} \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+, v)$	$k_{615} = \gamma \frac{\bar{v}}{d} \text{с}^{-1}, \gamma \leq 2 \cdot 10^{-3}$	(6.15)
$\text{N}_2(Z, v) \rightarrow \text{N}_2(Y, v_1) + hv$	$\leq 10^2 \text{с}^{-1}$	(6.16)

* Если участвуют все молекулы $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+, v_1 \geq 13), Z = a''^1\Sigma_g^+$.

** Если участвуют все молекулы $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+, v_1 = v_2 \geq 32)$.

либо другими процессами столкновений частиц, в которых участвовали бы молекулы $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g, C^3\Pi_u)$. Это позволяет исключить из рассмотрения все процессы с участием молекул $\text{N}_2(W^3\Delta_u, B'^3\Sigma_u^+)$, так как возбуждение этих состояний тесно связано с возбуждением других триплетных уровней [500—503].

Кроме того, из измерений скорости ионизации в послесвечении разряда [539] следует, что возбужденные частицы, ответственные за ионизацию при $p \leq 1,7 \text{ Тор}$, плохо дезактивируются на стенке трубки ($\gamma_Z < 2 \cdot 10^{-3}$) и неэффективно тушатся при соударениях с молекулами азота ($k_{\text{туш}, Z} = 1,6 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$) [139]. Еще медленнее уменьшение скорости ионизации при более высоких давлениях [169].

Это обстоятельство позволяет существенно ограничить круг возможных состояний. Поскольку скорость возбуждения промежуточного состояния должна еще превышать скорость прямой ионизации (см. рис. 5.3), то такими состояниями могли бы быть $\text{N}_2(a'^1\Sigma_u^-; a''^1\Sigma_g^+, w^1\Delta_u; E^3\Sigma_g^+); \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+, v \gg 1)$.

Коэффициенты скорости тушения всех этих электронных состояний в объеме и на стенке неизвестны, поэтому они могут рассматриваться как возможные участники процессов ионизации. Из стадий ионизации (ассоциативной и пеннинговской) при столкновении этих частиц между собой были составлены различные варианты механизма. Проводился расчет скоростей ионизации по этим механизмам с одновременным подбором коэффициентов скоростей стадий с целью лучшего согласования с экспериментальными данными. Сравнение с экспериментальными данными во всем исследованном диапазоне параметров стационарного разряда и послесвечения служило критерием при отборе вероятных механизмов ионизации. Наиболее вероятный механизм ионизации (табл. 6.1), как показали такие расчеты, обязательно должен содержать стадии ионизации или возбуждения при соударениях двух колебательно-возбужденных молекул азота (6.11), (6.13). Иначе невозможно объяснить увеличение относительного вклада вторичных процессов по мере роста давления (снижения величины \mathcal{E}/N_0 , см. рис. 6.4).

Кроме того, он должен содержать стадию ионизации при соударениях колебательно- и электронно-возбужденных молекул азота (6.10). Иначе невозможно объяснить наличие вклада вторичных процессов при давлениях $p < 1,7$ Тор, где абсолютные значения концентраций колебательно-возбужденных молекул уменьшаются.

В работах [139, 507] в качестве возможных состояний, участвующих во вторичных процессах, рассматривались $Z = a^1\Pi_g$, $a^n\Sigma_g^+$, $E^3\Sigma_g^+$. Состояние $E^3\Sigma_g^+$ было отброшено, так как с его участием описать экспериментальные данные оказалось невозможно. К тому же следует учесть, что радиационная дезактивация этого состояния ($\tau_{\text{рад}} \leq 2,7 \cdot 10^{-3}$ с) является слишком быстрой для того, чтобы объяснить ионизацию в послесвечении ($\gamma \leq 2 \cdot 10^{-3}$ означает, что $\tau_Z \geq 10^{-2}$ с). Состояние $a^1\Pi_g$ было отвергнуто потому, что коэффициент скорости дезактивации его молекулами из независимых изменений ($k_{614}(a^1\Pi_g) = 7 \cdot 10^{-11} - 5 \cdot 10^{-12}$ см³ · с⁻¹ [369, 500]) существенно превышает необходимую величину (см. табл. 6.1, (6.14)).

Пороги возбуждения состояний $a^1\Sigma_u^-$, $w^1\Delta_u$ и $a^1\Pi_g$ близки. Относительные зависимости коэффициента скорости возбуждения от величины параметра $\mathcal{E}/N_0(0)$ для этих состояний подобны. Поэтому варианты механизма с учетом состояний $Z = a^1\Sigma_u^-$; $w^1\Delta_u$ могли бы описать экспериментальные данные, так же как и с $Z = a^1\Pi_g$.

Анализ механизмов ионной конверсии показал, что в результате вторичных процессов ионизации образуются ионы N_4^+ , т. е. вторичные процессы обусловлены ассоциативной ионизацией. На рис. 6.9 изображены потенциальные кривые иона N_4^+ и квазимолекулы N_4 , которые могут участвовать в этих процессах [139]. Ион

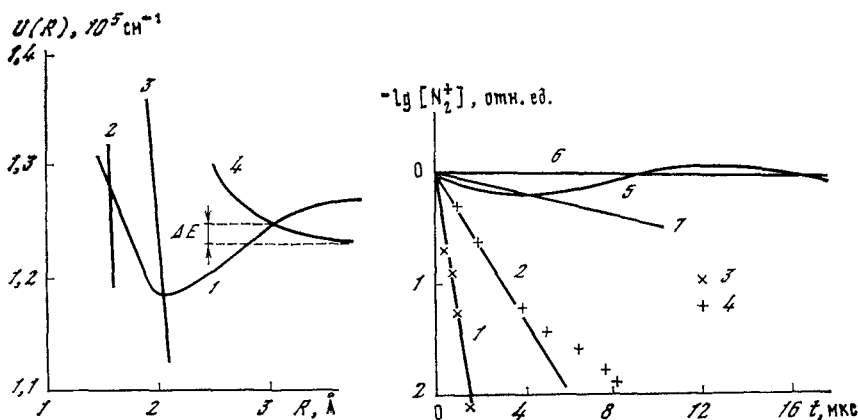


Рис. 6.9. Потенциальные кривые иона N_4^+ (1) и квазимолекул N_4 , составленных из разных пар молекул N_2 (2—4):

2 — $N_2(X^1\Sigma_g^+, v=0) + N_2(X^1\Sigma_g^+, v=0)$, 3 — $N_2(X^1\Sigma_g^+, v=0) + N_2(C^3\Pi_u)$,
 4 — $N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 32) + N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 32)$, $N_2(X^1\Sigma_g^+, v \geq 13) + N_2(a''^1\Sigma_g^+)$

Здесь ΔE — энергия активации ассоциативной ионизации, R — расстояние между молекулами [139]

Рис. 6.10. Изменение концентрации заряженных частиц после выключения тлеющего разряда в азоте

1, 2, 6, 7 — расчет по механизму ионизации (см. табл. 6.1); 3—5 — эксперимент при $p = 0,54$ Тор, 0,14 [539] и 2,5 [168, 169] соответственно; 6, 7 — расчет [139] при $\gamma = 2 \cdot 10^{-3}$ и $\gamma = 10^{-2}$ (γ — коэффициент дезактивации колебательно-возбужденных молекул на стенке)

N_4^+ представляет собой линейный комплекс из двух слабо связанных частиц — молекулы и иона азота $2^1\Sigma_g^+ - 1^1\Sigma_g^+$.

Образование такого комплекса из молекул в состояниях $1^1\Sigma_u^- - \Sigma_g^+$ и $1^1\Delta_u - 1^1\Sigma_g^+$ менее вероятно, чем из $1^1\Sigma_g^+ - 1^1\Sigma_g^+$. Следовательно, наиболее вероятным является механизм ионизации с участием состояния $Z = a''^1\Sigma_g^+$. Коэффициенты скорости стадий, определенные в результате выбора механизма, приведены в табл. 6.1 именно для этого варианта.

В принципе экспериментальные данные описываются двумя вариантами механизма. Они отличаются только тем, что столкновения колебательно-возбужденных молекул в первом случае непосредственно приводят к автоионизации (6.11), а во втором — к образованию электронно-возбужденной молекулы (6.13), участвующей в ассоциативной ионизации (6.10). В табл. 6.1 приведены стадии для обоих вариантов, а значения коэффициентов в предположении, что все данные соответствуют одному из этих вариантов. Поэтому у соответствующих значений поставлен знак «меньше или равно». Погрешность определения абсолютных значений

коэффициентов скорости зависит от возможной систематической погрешности расчета концентраций колебательно-возбужденных молекул (см. гл. IV, § 2) и может достигать полпорядка и даже порядка величины (относительные погрешности $\sim 50-100\%$). Полученные значения коэффициентов ассоциативной ионизации (6.10), (6.11) и энергии активации не противоречат результатам расчета (см. гл. VI, § 2).

Оба варианта механизма ионизации в пределах погрешности описывают скорости ионизации на оси положительного столба тлеющего разряда постоянного тока в диапазоне параметров: $p = 0,07-6,3$ Тор, $i = 0,4-200$ мА, $R = 0,75-1,9$ см, $y_e = 4 \cdot 10^{-9} - 7,5 \cdot 10^{-6}$, $\mathcal{E}/N_0(0) = (3-16) \cdot 10^{-16}$ В·см². Данные по ионизации в послесвечении разряда [168, 169, 539] также удовлетворительно объясняются предложенным механизмом (рис. 6.10). При этом необходимо учесть, что покрытие стенок распыленным молибденом [539] должно приводить к ускорению дезактивации колебательно-возбужденных молекул, что снижает их концентрации. Этому способствует и малая длительность импульсов возбуждения разряда, малые размеры трубки и диапазон давлений $p < 0,5$ Тор. Поэтому при спаде концентрации ионов на три-четыре порядка величины авторы не могли заметить вклада процессов (6.11), (6.13) с участием колебательно-возбужденных молекул (см. рис. 6.10, кривые 1, 2 и точки 3, 4). С другой стороны, эти процессы целиком определяют скорость ионизации при $p \geq \geq 1,7$ Тор в трубке из кварца, что объясняет экспериментальные данные работ [168, 169] (кривые 5-7).

Зависимость скорости ионизации в послесвечении от длительности паузы между импульсами, обнаруженная в этих работах и не находившая объяснения до сих пор, может быть обусловлена различием коэффициентов дезактивации колебательно-возбужденных молекул при различном способе активирования поверхности трубки. Обработка стенок разрядом может увеличивать коэффициент гетерогенной дезактивации молекул аналогично наблюдавшемуся экспериментально увеличению коэффициента рекомбинации атомов азота [295], поскольку эти процессы протекают, по-видимому, на одних и тех же центрах адсорбции [293]. После выключения разряда коэффициенты скорости гетерогенных процессов будут уменьшаться до величин, характерных для необработанной поверхности, примерно за 10-20 мин. Поэтому при однократных импульсах зажигания тока (период более 6 мин) скорость дезактивации колебательно-возбужденных молекул будет ниже, чем при периодическом зажигании (период следования менее 6 мин). Это должно приводить к увеличению роли вторичных процессов ионизации, обусловленных колебательно-возбужденными молекулами по мере увеличения периода следования импульсов.

В процессе колебательной релаксации молекул изменения населенностей верхних колебательных уровней, как показали расчеты [413], протекает немонотонно, проходя через локальный мак-

симум. Этот максимум концентрации колебательно-возбужденных молекул и вызывает появление вторичных максимумов ионизации, наблюдавшихся экспериментально [169]. Увеличение частоты следования импульсов должно приводить к увеличению скорости гетерогенной дезактивации молекул, что в свою очередь дает уменьшение скорости ионизации во вторичном максимуме, а в пределе (при достаточно большой частоте повторения) и его полное исчезновение. Эта картина согласуется с результатами экспериментов [169].

Отметим, что характерные значения времени спада ионизации, полученные из расчета (см. рис. 6.10, кривые 6, 7), удовлетворительно согласуются с экспериментальными. Поскольку расчеты проводились в предположении, что функции относительного распределения молекул по колебательным уровням и электронов по энергиям не меняются в процессе послесвечения, вторичные максимумы на кривых 6, 7 отсутствуют.

Для более детального количественного анализа механизма возникновения вторичных максимумов ионизации в настоящее время, к сожалению, недостаточно данных, касающихся изменения параметров плазмы после прерывания разряда [540, 541].

Увеличение скорости ионизации азота при добавке малых количеств кислорода коррелирует с увеличением скорости диссоциации путем ступенчатого возбуждения колебательных уровней основного состояния (см. гл. IX, § 2). Оба эффекта могут быть вызваны увеличением концентрации колебательно-возбужденных молекул за счет прекращения дезактивации их при столкновениях с молекулами N_2 ($A^3\Sigma_u^+, v$) (см. гл. V, § 4; гл. IX, § 2).

Таким образом, вторичные процессы ионизации в азоте обусловлены столкновениями метастабильных колебательно- и электронно-возбужденных молекул.

При добавлении в азот других молекулярных газов — углекислого (см. рис. 6.5), водорода (см. рис. 6.6) наблюдается значительное снижение концентраций колебательно-возбужденных молекул. Возможно также тушение и электронно-возбужденных состояний. Вместе с тем вследствие роста величины \mathcal{E}/N_0 увеличивается скорость прямой ионизации. Все это приводит к подавлению вклада вторичных процессов ионизации.

В тлеющем разряде в окиси углерода, водороде и углекислом газе наблюдаемая скорость ионизации целиком объясняется прямой ионизацией молекул электронным ударом. Анализ показывает, что концентрации возбужденных частиц в этих случаях недостаточны для того, чтобы заметный вклад могли дать вторичные процессы: ассоциативная ионизация или ступенчатое возбуждение электронами [315, 542].

Этого следует ожидать и в других многоатомных молекулярных газах, поскольку скорости дезактивации возбужденных частиц при соударениях с многоатомными молекулами больше, чем с двухатомными (см. табл. 5.1, 5.2).

Несколько иной механизм ионизации наблюдается в тлеющем разряде в чистых инертных газах. Вследствие того что ФР электронов по энергиям близка к древестейновской и сильно обеднена быстрыми электронами с энергией, близкой к порогу ионизации (см. гл. III, § 3; рис. 3, 4), скорость прямой ионизации мала. С другой стороны, концентрации метастабильных атомов велики, поскольку тушение их другими атомами (см. табл. 5.1) и на стенке малоэффективно. Поэтому существенную роль играют ступенчатая ионизация (возбуждение метастабильных уровней электронами и ионизация при соударении их с электронами), ассоциативная и пеннинговская ионизация при столкновении двух метастабильных атомов (см. табл. 5.11, для аргоновой плазмы (5.80), (5.86)).

Соотношение между скоростями этих процессов меняется в зависимости от сорта инертного газа и параметров плазмы: прямая ионизация может преобладать лишь при низких давлениях ($p < 0,5 \text{ Тор}$) и малых плотностях тока ($j < 0,1 \text{ mA/cm}^2$). При повышении давления и плотности тока сначала увеличивается вклад ассоциативной и пеннинговской ионизаций, а при дальнейшем росте плотности тока ($j > 1 \text{ mA/cm}^2$) основной становится ступенчатая ионизация [142—144, 338, 453].

Добавка примесей посторонних газов, в особенности молекулярных, приводит к эффективному тушению метастабильных атомов (см. табл. 5.1) и снижению их концентрации. Если потенциал ионизации добавки меньше энергии возбуждения атома, то в результате тушения происходит пеннинговская ионизация добавки — скорость ионизации увеличивается (становится близкой к скорости возбуждения метастабильных атомов, так как скорость обратных процессов девозбуждения их уменьшается). В результате этого уменьшается необходимое для обеспечения достаточной скорости ионизации значение параметра \mathcal{E}/N_0 .

Снижение напряженности поля наблюдается, например, при добавлении малых количеств ($< 0,1\text{—}1\%$) углеводородов (бензола, нормального гексана, циклогексана, метилциклогексана, циклопентана) в аргон (потенциал ионизации их ниже потенциала возбуждения метастабильных атомов). При добавке метана (потенциал ионизации которого выше потенциала возбуждения аргона) тушение уменьшает концентрацию метастабильных атомов и скорость ионизации. Это приводит к повышению напряженности поля по сравнению с разрядом в чистом аргоне, чтобы скомпенсировать увеличение скорости тушения (рис. 6.11). Если тот же метан добавляется в неон (потенциал возбуждения которого выше потенциала ионизации метана), ионизация облегчается за счет пеннинговского процесса. Напряженность поля, как и в случае добавки других углеводородов в аргон, опять снижается по сравнению с напряженностью поля в чистом неоне (рис. 6.12) [140, 543]. Изменения поля наблюдаются уже при достаточно малых плотностях тока ($j < 1 \text{ mA/cm}^2$), что подтверждает решающую

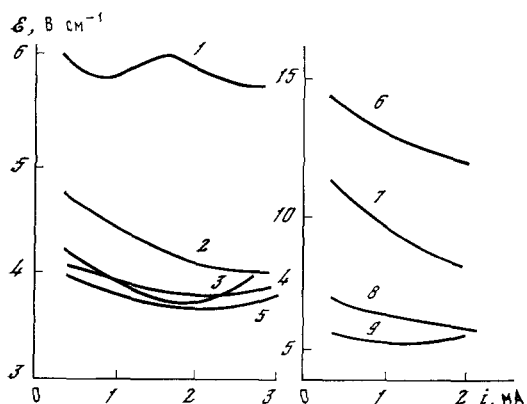


Рис. 6.11. Зависимость напряженности электрического поля от силы тока разряда в инертных газах с малыми добавками (1%) молекулярных примесей ($p = 1$ Тор, $R = 1$ см [140, 543])

- 1 — аргон с бензолом,
- 2 — аргон с гексаном,
- 3 — аргон с циклопентаном,
- 4 — аргон с циклогексаном,
- 5 — аргон с метилциклогексаном,
- 6 — аргон с метаном,
- 7 — чистый аргон,
- 8 — чистый неон,
- 9 — неон с метаном

роль вторичных процессов ионизации в разряде в чистых инертных газах в широком диапазоне параметров.

Электрические разряды в смесях инертных газов с другими, в частности с углеводородами, часто используются для решения научных и прикладных задач. Знание механизма ионизации позволяет предсказать направление и величину изменения макроскопических параметров разряда [543].

§ 4. ИОННАЯ КОНВЕРСИЯ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ

В тлеющем разряде в различных газах, включая и инертные, наблюдается образование широкого спектра ионов различного сорта, в том числе комплексных ионов. Концентрации комплексных ионов увеличиваются по мере роста давления и понижения температуры плазмы. Изучение их образования в масс-спектрометрах показало, что оно обусловлено трехчастичным процессом конверсии, а гибель — бинарными столкновениями частиц. Существенную роль в ионной конверсии играет перезарядка.

Изучение механизмов ионной конверсии в тлеющем разряде позволяет выяснить роль возбужденных частиц в протекании этих процессов и обнаружить новые процессы, приводящие к ней.

В частности, в тлеющем разряде в азоте появляется новый канал образования комплексных ионов N_4^+ непосредственно при ионизации — ассоциативная ионизация при соударениях колебательно- и электронно-возбужденных молекул (см. табл. 6.1). Изучение механизмов образования и гибели ионов различного сорта показало, что ионизация действительно является ассоциативной (6.10), (6.11) [323] (табл. 6.2). Появляются такие процессы конверсии, как столкновения атомов с комплексными ионами (6.21), (6.28), ионов с возбужденными молекулами (6.26), (6.27) — диссоциативная перезарядка. За счет энергии колебательного возбуждения партнеров ускоряются процессы диссоциации

Таблица 6.2. Механизм конверсии ионов в глущем разряде в азоте ($p = 0,5-1,5$ Тор, $j = 0,05-5$ МА/см², $R=4,5$ см [323])

Процесс	k_i	Примечание	Порядковый номер процесса
$N_2^+(X, v) + 2N_2(X, v) \rightarrow N_4^+(X, v) + N_2(X, v)$	$10^{-23}-5 \cdot 10^{-30}$ см ⁶ ·с ⁻¹	$T_{N_4^+} = 300-800$ К	(6.17)
$N_4^+(X, v) + N_2(X, v) \rightarrow N_2^+(X, v) + 2N_2(X, v)$	$3 \cdot 10^{-14}-10^{-11}$ см ¹ ·с ⁻¹	См рис. 6.12	(6.18)
$N + e \rightarrow N^+ + 2e$	$\leq 10^{-13}-10^{-13}$ см ³ ·с ⁻¹	[444]	(6.19)
$N + N_2^+ \rightarrow N^+ + N_2(X, v)$	$2,4 \cdot 10^{-15}, T_{N_2^+}, \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$		(6.20)
$N + N_4^+ \rightarrow N^+ + 2N_2$	10^{-11} см ⁶ ·с ⁻¹		(6.21)
$N_2^+(X, v) + N_2(X, v) \rightarrow N^+ + N + N_2(X, v - \Delta v)$ ($E_{\text{кол}}(\Delta v) \geq 8,73$ эВ)	$1,2 \cdot 10^{-11}$ см ³ ·с ⁻¹	Если участвуют все частицы $N_2, X, v \geq 40$	(6.22)
$N^+ + N_2(X, v) \rightarrow N_2^+(X, v - \Delta v) + N$ ($E_{\text{кол}}(\Delta v) \geq 4,05$ эВ)	$2 \cdot 10^{-11}$ см ³ ·с ⁻¹	То же, $X, v \geq 4$	(6.23)
$N^+ + 2N_2 \rightarrow N_3^+ + N_2$	$0,9 \cdot 10^{-28} \exp(400/T_{N^+}), \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$	$T_{N^+} = 300-1100$ К	(6.24)
$N_2^+ + N + N_2 \rightarrow N_3^+ + N_2$	$0,9 \cdot 10^{-28} \exp(400/T_{N_2^+}), \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$	$T_{N_2^+} = 300-800$ К	(6.25)
$N_2^+(X, v) + N_2(A) \rightarrow N_3^+ + N$	$\leq 3 \cdot 10^{-10}$ см ³ ·с ⁻¹	Не зависит от температуры	(6.26)
$N_2^+(X, v_1) + N_2(X, v_2) \rightarrow N_3^+ + N$ ($F_{\text{кол}} \geq 6,11$ эВ)	$5,5 \cdot 10^{-12}$ см ³ ·с ⁻¹	То же	(6.27)
$N_3^+ + N \rightarrow N_2^+(Y, v) + N_2(X, v)$	$6,6 \cdot 10^{-11}$ см ³ ·с ⁻¹		(6.28)
$\{N_2^+ + e\} \xrightarrow{\text{стенка}} N_2$	$(0,5-2,0) \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$	Расчет по подвижности ионов	(6.29)
$\{N^+ + e\} \xrightarrow{\text{стенка}} N$	$(0,6-3,7) \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$		(6.30)
$\{N_3^+ + e\} \xrightarrow{\text{стенка}} N_2 + N$	$(0,6-3,7) \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$	То же	(6.31)
$\{N_4^+ + e\} \xrightarrow{\text{стенка}} 2N_2$	$(0,5-2,8) \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$		(6.32)

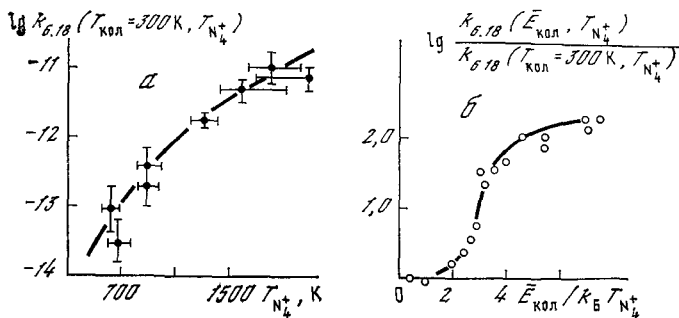


Рис. 6.12. Зависимость коэффициента скорости диссоциации ионов N_4^+ от температуры относительного движения ионов и молекул (а) и от колебательной энергии партнеров (б) [323]

Точки — эксперимент, линии — средние значения по точкам

ионов (6.18), (6.22), (6.23). При этом ускорение диссоциации иона N_4^+ достигает двух порядков величины (рис. 6.12); еще больше увеличивается скорость диссоциации ионов N_2^+ , поскольку без колебательного возбуждения при $T < 1000$ К этот процесс (6.22) практически не идет.

Включение в механизм новых реакций и ускорения известных ранее за счет энергии возбуждения частиц позволяет описать все имеющиеся экспериментальные данные по концентрациям ионов различного сорта в стационарном тлеющем разряде в азоте и его послесвечении. Без этого различие расчетных и экспериментальных данных достигает двух-трех порядков величины при больших плотностях тока (рис. 6.13, а — в).

В тлеющем разряде в других молекулярных газах для проведения детального анализа механизмов ионной конверсии в настоящее время недостаточно данных. Однако можно сказать, что ионный состав плазмы в ряде газов отличается от состава ионов в том же газе в условиях масс-спектрометров меньшим содержанием комплексных ионов при одинаковых давлениях и температурах. Например, в разряде в водороде и его послесвечении ион H_5^+ отсутствует, меньше концентрации комплексных ионов типа $R(OH)_n^+$ и т. д. Наряду с нагревом ионов в электрическом поле (см. гл. III, § 2), приводящим к ускорению диссоциации, существенную роль могут играть и столкновения с возбужденными частицами [125].

Значительные изменения ионного состава плазмы в тлеющем разряде по сравнению с данными, полученными в масс-спектрометрах, могут быть обусловлены химическими реакциями, приводящими к изменению состава нейтральной компоненты плазмы. Так, в тлеющем разряде в углекислом газе при давлениях выше

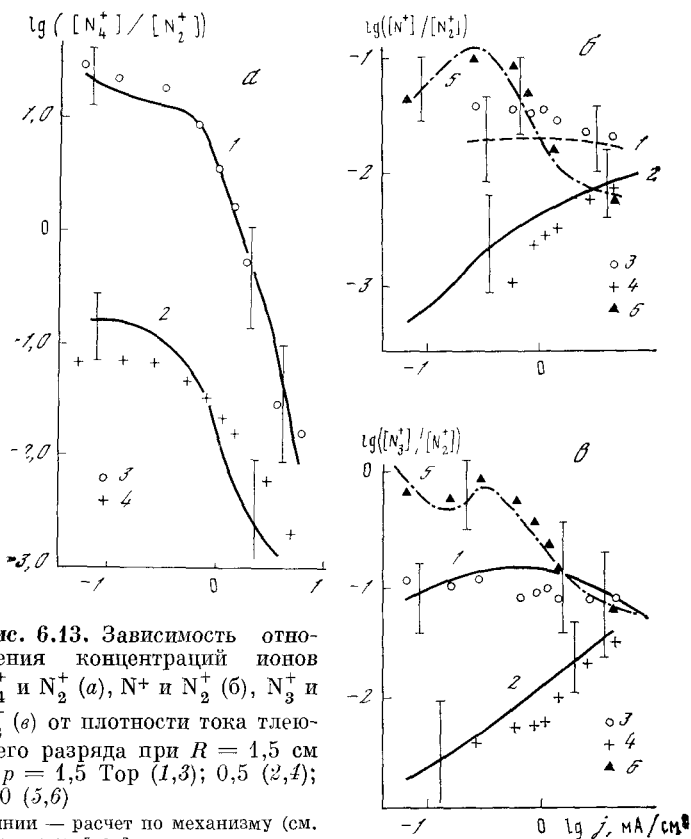


Рис. 6.13. Зависимость отношения концентраций ионов N_4^+ и N_2^+ (а), N^+ и N_2^+ (б), N_3^+ и N_2^+ (в) от плотности тока глеющего разряда при $R = 1,5$ см и $p = 1,5$ Тор (1,3); 0,5 (2,4); 2,0 (5,6)

Линии — расчет по механизму (см. табл. 6.2) [323], точки — эксперимент [311]

1 Тор одним из основных положительных ионов является молекулярный ион кислорода.

Это объясняется быстрыми реакциями перезарядки ионов на молекулах кислорода, характерное время протекания которых ($3 \cdot 10^{-5} - 1,6 \cdot 10^{-8}$ с) значительно меньше характерного времени диффузии ($\sim 10^{-4}$ с) (табл. 6.3). Обратные реакции перезарядки неэффективны ввиду большого порога $\Delta E \gg k_B T_{i+}$.

Остальные ионы, наблюдающиеся в разрядах в углекислом газе и окиси углерода, в масс-спектрометрах и дрейфовых трубках — $C_3O_2^+$, CO_3^+ , CO_4^+ , $C_2O_4^+$, $C_5O_2^+$, ... и т. д. — образуются преимущественно в результате тройных соударений. При температурах выше комнатной и $p \leq 2$ Тор их характерные времена на два-три порядка меньше, чем характерные времена перезарядки. Это приводит к малым концентрациям ионов, поскольку время их жизни также меньше времени диффузии. Концентрация этих ком-

Таблица 6.3. Процессы ионной конверсии в тлеющем разряде в углекислом газе ($p = 1-2$ Тор, $j = 1-10$ мА/см², $R = 1,6$ см [139])

Процесс	k_i , см ³ с ⁻¹	Примечание	Порядковый номер процесса
$\text{CO}_2^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{CO}_2$	10^{-10}	[544—546]	(6.33)
$\text{CO}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{CO}$	$5 \cdot 10^{-10}$	[544—546]	(6.34)
$\text{CO}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_2^+ + \text{CO}$	$(1-2) \cdot 10^{-9}$	[544—546]	(6.35)
$\text{O}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{O}$	$4 \cdot 10^{-11}$	[544—546]	(6.36)
$\text{C}^+ + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}^+ + \text{CO}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	[544—546]	(6.37)
$\text{O}^- + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + e$	$(6-8) \cdot 10^{-10}$	[546]	(6.38)
$\text{O}^- + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + e$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	[202, 547]	(6.39)
$\text{O}^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{O} + \text{O}_3^-$	$7 \cdot 10^{-10}$	[202, 547]	(6.40)
$\text{O}_2^- + \text{O} \rightarrow \text{O}_3 + e$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	[202, 547]	(6.41)
$\text{O}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O}$	$3 \cdot 10^{-12}$	[202, 547]	(6.42)
$\text{O}^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{O} + \text{O}_3^-$	$7 \cdot 10^{-10}$	[125, 547]	(6.43)
$\text{O}_3^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_3^- + \text{O}_2$	$4 \cdot 10^{-11}$	[125, 547]	(6.44)
$\text{CO}_3^- + \text{O} \rightarrow \text{O}_2^- + \text{CO}_2$	$8 \cdot 10^{-11}$	[125, 547]	(6.45)
$\text{CO}_4^- + \text{O} \rightarrow \text{CO}_3^- + \text{O}_2$	$1,5 \cdot 10^{-10}$	[125, 547]	(6.46)
$\text{O}_4^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_4^- + \text{O}_2$	$4,5 \cdot 10^{-10}$	[125, 547]	(6.47)

плексных ионов существенно увеличивается при охлаждении стенок до криогенных температур [548].

Концентрации отрицательных ионов в стационарном тлеющем разряде в углекислом газе также существенно ниже концентрации электронов ($\Sigma [\text{AB}^-]/N_e \leq 10^{-2} - 0,4$ при $p = 1-2$ Тор, $j \geq 1,5$ мА/см²), несмотря на наличие быстрых процессов диссоциативного прилипания. Процессы конверсии приводят к образованию разнообразного набора отрицательных ионов (рис. 6.14). Гибель отрицательных ионов обусловлена быстрыми процессами отлипания электронов при столкновении их с молекулами окиси углерода, озона и с атомами кислорода, образующимися в результате химических реакций (см. табл. 6.3) (см. гл. IX, § 3). Основными отрицательными ионами при этом являются ионы O^- , O_2^- , CO_3^- [280, 281, 549]. При малых степенях разложения $[\text{CO}] \leq 10^{14}$ см⁻³, соответствующих малым токам, малым временам горения разряда, большим скоростям потока газа, концентрации отрицательных

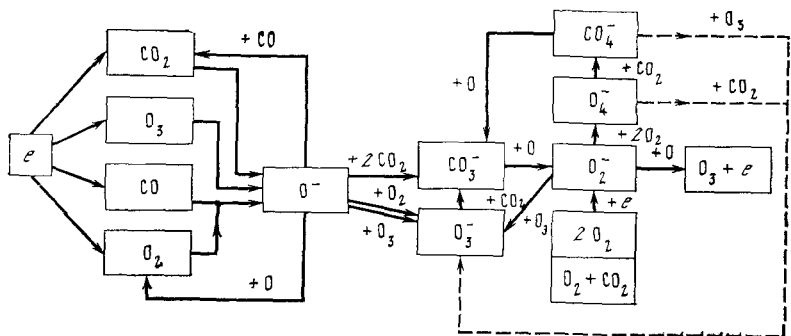


Рис. 6.14. Схема процессов образования и гибели отрицательных ионов в тлеющем разряде в углекислом газе (см. табл. 6.3)]

ионов могут существенно превышать концентрации электронов [549].

Аналогичное влияние химических реакций с перезарядкой наблюдается в тлеющем и других типах неравновесных разрядов в молекулярных газах. Например, в тлеющем разряде в смесях азота с водородом и в аммиаке основными ионами оказываются NH_4^+ , N_2H^+ [510]. В метане в ВЧ-разряде наблюдаются ионы H_2^+ , H_3^+ , CH_3^+ , CH_4^+ , CH_5^+ , CH_2^+ , $C_2H_2^+$, $C_2H_3^+$, $C_2H_4^+$, $^+C_2H_5$, $C_2H_6^+$, $C_3H_3^+$, $C_3H_5^+$, $C_3H_7^+$ [550—552]. Ряд этих ионов наблюдался и в этане, пропане, этилене, ацетилене [550]. При увеличении давления наблюдается увеличение концентрации комплексных ионов. Состав зависит также от мощности электрического разряда. Но для анализа механизмов конверсии в этих условиях недостает сведений о параметрах плазмы и концентрациях возбужденных частиц.

§ 5. МЕХАНИЗМЫ ИОНИЗАЦИИ В ДРУГИХ ТИПАХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ

Выводы о механизмах ионизации и ионной конверсии в тлеющем разряде, сделанные в предыдущих параграфах, основаны на экспериментальных результатах, полученных в сравнительно небольшом диапазоне изменения параметров неравновесной плазмы. Тем не менее полученный набор элементарных стадий, из которых основными являются процессы прямой, ступенчатой и ассоциативной ионизации, диссоциативной рекомбинации (см. § 1—3), конверсии с участием возбужденных частиц (см. § 4), и значений коэффициентов скоростей позволяет провести анализ наиболее вероятных механизмов соответствующих процессов в любых типах электрических разрядов в том числе и за пределами исследованного диапазона параметров.

Естественно, набор стадий наиболее вероятных механизмов при этом будет меняться в зависимости от изменения параметров плазмы. В принципе возможно появление новых процессов в других условиях. Однако изученные стадии всегда будут присутствовать, и их вклад можно оценить на основании имеющихся данных (см. гл. VI, § 1—4).

В качестве примера приведем механизм ионизации в квазиравновесной плазме электрических дуг при атмосферном давлении и небольших силах тока ($i = 5\text{A}$) в чистом аргоне и с небольшими добавками азота и водорода [139, 141, 553]. Плазма этих дуг слабонервновесна — $T_e = 8000\text{—}9000\text{ K}$, $T_r = 4000\text{—}5600\text{ K}$; $y_e = (1\text{—}4) \cdot 10^{-3}$.

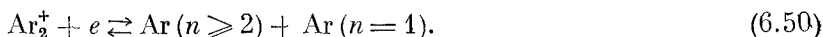
При таких параметрах плазмы инициирование всех процессов возбуждения и ионизации обусловлено столкновениями электронов с атомами, приводящими к заселению первого возбужденного уровня и ступенчатому заселению всех вышерасположенных уровней вплоть до границы ионизации. Обратный процесс рекомбинации атомарных ионов с электронами при наличии равновесия компенсирует поток возбуждения уровней. Влияние соударений с атомами на переходы между уровнями атомов аргона несущественно.

На рис. 6.15 изображена зависимость от относительной энергии уровней E_n^A/E_1^A (E_n — энергия уровня, отсчитанная от границы ионизации) величины

$$\rho_n^A = \frac{[A(n)]}{[A(n)]^0}, \quad (6.48)$$

где $[A(n)]^0$ — концентрация возбужденных атомов на уровне n , рассчитанная по формулам Больцмана и Саха при $T = T_e$ (см. гл. I, § 1). Прямая $\rho_n^{\text{Ar}} = 1$ (4) соответствует полному равновесию возбужденных атомов и заряженных частиц с электронами. Диффузия ионов и электронов из дуги несколько уменьшает концентрации возбужденных атомов и ионов (кривая 1). Еще большее отклонение за счет выхода излучения (кривая 2).

Однако этих процессов для объяснения экспериментальных данных оказывается недостаточно (рис. 6.16). Необходимо учесть также процесс конверсии атомарных ионов и диссоциативной рекомбинации (см. рис. 6.3)



Поскольку температура тяжелых частиц ниже температуры электронов, равновесие реакции (6.49) сдвинуто в сторону преимущественного образования комплексных ионов, а обратной реакцией (6.50) можно пренебречь. Несмотря на высокую температуру газа, приводящую к быстрой диссоциации слабо связанного

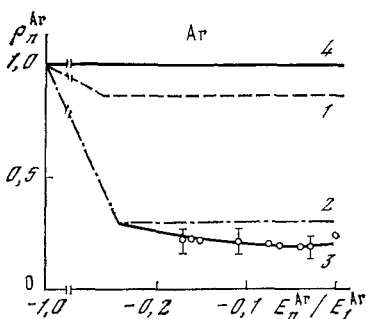


Рис. 6.15. Зависимость неравновесных концентраций возбужденных атомов аргона на оси дуги от энергии уровней при $T_e = 8200$ К, $N_e = 1,5 \cdot 10^{15}$ см $^{-3}$, $T_r = 4300$ К

Линии — расчет в предположении, что отклонения от равновесия обусловлены диффузией заряженных частиц (1), диффузией и излучением (2), диффузией, излучением и реакциями (6.49), (6.50) (3), 4 — бoльцмановское заселение ($T_{эл} = T_e$) Точки — эксперимент [139]

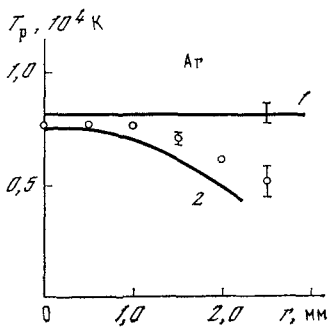
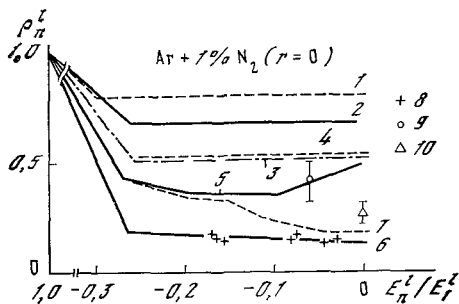


Рис. 6.16. Радиальный профиль температуры T_p (Ar I), характеризующей относительные заселенности уровней атома аргона в дуге, горящей в чистом аргоне

Линии — расчет при учете только диффузии и излучения (1), с учетом реакций (6.49), (6.50) (2), точки — эксперимент [139]

Рис. 6.17. Зависимость неравновесных концентраций возбужденных атомов аргона ρ_n^{Ar} (2, 4, 6, 8) и азота ρ_n^N (1, 3, 5, 7, 9) от энергии уровней на оси дуги при $T_e = 9000$ К, $N_e = 3,5 \cdot 10^{15}$ см $^{-3}$, $T_r = 5600$ К [139]

Линии — расчет при учете только диффузии заряженных частиц (1, 2), диффузии и излучения (3, 4), диффузии, излучения и реакций (6.49)–(6.54) при $k_{6.51} = 10^{-12}$ см 3 с $^{-1}$ (5, 6) и $k_{6.51} \ll \ll 10^{-12}$ см 3 с $^{-1}$ (7), точки — эксперимент для ρ_n^{Ar} (8), ρ_n^N (9) и $N_e^2 = (N_e / (N_e^0)^2)$ (10)

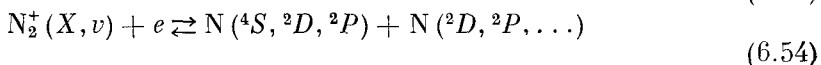
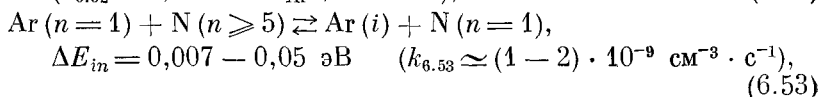
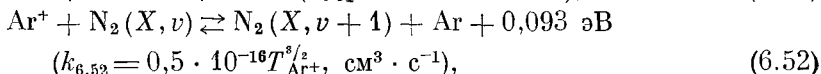
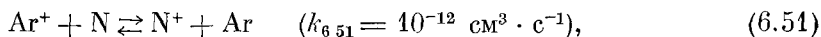


иона Ar_2^+ , поток диссоциативной рекомбинации сравним с потоком диссоциации, так как степень ионизации достаточно высока. В результате этого поток заселения уровней $n = 2$ за счет реакций (6.49), (6.50) $\sim 2 \cdot 10^{19}$ см $^{-3} \cdot$ с $^{-1}$ превышает поток заселения уровня $n = 1 \rightarrow n = 2$ электронным ударом ($1,4 \cdot 10^{18}$ см $^{-3} \cdot$ с $^{-1}$).

В результате преимущественных ступенчатых переходов на верхние уровни эти атомы снова ионизируются и цикл замыкается. Вследствие такого циклического процесса поток по возбужденным уровням значительно превышает поток возбуждения между уровнями $n = 1 \rightarrow n = 2$. Это приводит к снижению температуры

T_p , характеризующей относительное распределение концентраций возбужденных атомов (см. рис. 6.16). Эффект монотонно усиливается вследствие снижения T_p к периферии дуги, где даже наблюдаются внеосевые локальные максимумы заселенности уровней $n=3$, обусловленные этими реакциями [554, 555].

При наличии добавок азота и водорода наряду с реакциями (6.49), (6.50) начинают играть роль другие реакции, обусловленные столкновениями тяжелых частиц. Например, в случае азота



$$(k_{6.54} = 2 \cdot 10^{-7} (T_e/300)^{-0,39}, \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}).$$

Эффект этих реакций оказывается больше, чем в чистом аргоне, даже на оси разряда (рис. 6.17).

Таким образом, те же стадии, которые наблюдаются в условиях неравновесных разрядов при пониженных давлениях ($p \approx \approx 1 \text{ Тор}$), оказывают существенное влияние на механизмы возбуждения и ионизации атомов и молекул в условиях электрических дуг ($p = 1 \text{ атм}$), т. е. далеко за пределами тех параметров, при которых эти стадии исследованы. Вместе с тем более существенную роль в дуге играют стадии диссоциации ионов и ионной конверсии, чем в условиях тлеющего разряда (см. гл. V, § 6). Кроме того, эти примеры и теоретический анализ [137] показывают, что даже при высоких степенях ионизации и температурах электронов, когда инициирование заселения возбужденных уровней атомов происходит только электронным ударом, роль соударений тяжелых частиц остается значительной.

В неизотермической плазме ($T_e \neq T_p$) эти процессы с последующей диссоциативной рекомбинацией приводят к существенным отклонениям от равновесия (см. рис. 6.15—6.17), рассчитанного по уравнениям Саха и Больцмана с $T = T_e$. Кинетика ступенчатой ударно-радиационной рекомбинации — ионизации атомов и диссоциативной ион-электронной рекомбинации — ассоциативной ионизации в общем случае должна рассматриваться совместно, поскольку во всех этих процессах образуются и гибнут одни и те же возбужденные атомы. Раздельное их рассмотрение возможно, если в результате диссоциативной рекомбинации образуются возбужденные атомы на уровнях $n < n^*$, где n^* — номер уровня, соответствующего узкому месту для ступенчатой ионизации атомов в данной системе [137, 139].

ДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ В НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЕ

В данной главе мы рассмотрим закономерности, способы и результаты расчета основных процессов, приводящих к диссоциации молекул в неравновесной плазме.

§ 1. ДИССОЦИАЦИЯ ПУТЕМ СТУПЕНЧАТОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ УРОВНЕЙ ОСНОВНОГО ЭЛЕКТРОННОГО СОСТОЯНИЯ

Прямая диссоциация молекул в результате столкновений с электронами без возбуждения промежуточных электронных состояний является весьма неэффективной в условиях низкотемпературной плазмы [74, 135].

Значительно больший вклад может давать ступенчатое возбуждение колебательных уровней, инициированное электронным ударом (см. гл. IV, § 2). Наблюдающееся при этом значительное перезаселение верхних колебательных уровней приводит к существенному ускорению диссоциации, происходящей при соударениях высоковозбужденных молекул с различными частицами.

Скорость диссоциации молекул АВ (X, v) из основного электронного состояния равна

$$Q_d = \sum_v Q_d(v) = N_0 \sum_{M, v} [AB_M(X, v)] k_M(A, B|v; AB) y_M = \\ = k_{д.эф} [AB] N_0, \quad (7.1)$$

где суммирование проводится по всем колебательным уровням и всем типам частиц, $k_{д.эф}(y_e, y_M; N_0, T_e, T_r)$ — эффективный коэффициент диссоциации.

Для нахождения скорости диссоциации необходимо решение системы уравнений (4.14) с учетом диссоциации (7.1), поскольку поток диссоциации в общем случае может быть соизмерим с потоком возбуждения колебательных уровней и поэтому влияет на ФР молекул по колебательным уровням (см. условие (4.16)).

После входа молекул в плазму в момент времени $t = 0$ диссоциация начинается лишь спустя некоторое время, связанное с возбуждением колебательных уровней (см. рис. 4.15, 4.16 и гл. IV,

§ 2). Коэффициент скорости диссоциации монотонно увеличивается, пока не достигнет квазистационарной величины, соответствующей установлению квазистационарной ФР молекул по колебательным уровням (рис. 7.1). После достижения квазистационарных значений может наблюдаться медленный спад коэффициента скорости (рис. 7.1, кривая 1), что объясняется уменьшением концентрации молекул вследствие диссоциации. Если же число молекул не меняется (например, диссоциация уравнивается гетерогенной рекомбинацией атомов, как в электрических разрядах при пониженных давлениях, или степень диссоциации невелика), то коэффициент скорости диссоциации не меняется (рис. 7.1, кривые 2, 3).

Рассмотрим зависимость коэффициентов скорости диссоциации молекул от параметров плазмы при установившейся ФР молекул по колебательным уровням. Пренебрежем вначале процессами гетерогенной дезактивации молекул и излучения. Тогда после деления обеих частей уравнений (4.14) и (7.1) на величину N_0^2 получаем систему уравнений, не зависящую от полного числа частиц. Это означает, что ФР и коэффициенты скорости диссоциации не зависят от N_0 , а при $T_\Gamma = \text{const}$ от давления газа. Если положить $y_e = 0$, то система уравнений описывает термическую диссоциацию [18—22, 77, 81, 115—123]. При равновесной ФР по колебательным уровням $T_\Gamma = T_{\text{кот}}$ имеем

$$k_d(T_\Gamma) = Z_{\text{AB, M}} \left(\frac{E_{\text{д, АВ}}}{k_B T_\Gamma} \right)^q \frac{1}{q!} \exp \left(- \frac{E_{\text{д, АВ}}}{k_B T_\Gamma} \right), \quad (7.2)$$

где $Z_{\text{AB, M}}$ — число столкновений молекул АВ с частицами М, q — множитель, связанный с числом степеней свободы молекул, участвующих в диссоциации. Но наличие диссоциации приводит к снижению заселенностей колебательных уровней, что вызывает уменьшение коэффициента скорости диссоциации по сравнению с равновесным значением (7.2). Различие увеличивается по мере повышения температур и роста абсолютных значений скорости диссоциации. При высоких температурах могут обедняться и заселенности нижних возбужденных колебательных уровней, что приводит к отличию эффективной колебательной температуры от газовой. Приблизительно этот эффект можно учесть следующим образом [121]:

$$k_d(T_\Gamma, T_{\text{кол}}) = k_d(T_\Gamma = T_{\text{кол}}) \exp \left[- \frac{E_{\text{д, АВ}}}{k_B} \left(\frac{1}{T_\Gamma} - \frac{1}{T_{\text{кол}}} \right) \right] \times \\ \times Q_{\text{кол}}(T_\Gamma) / Q_{\text{кол}}(T_{\text{кол}}), \quad (7.3)$$

где $Q_{\text{кол}}$ — колебательные статистические суммы (см. гл. I, § 1).

☛ Коэффициент скорости термической диссоциации наиболее сильно зависит от температуры газа, монотонно и экспоненциально уменьшаясь при уменьшении температуры (рис. 7.2, кривая 2).

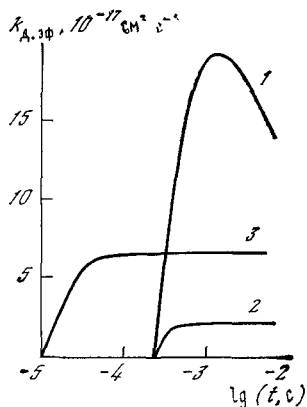


Рис. 7.1. Зависимость эффективного коэффициента скорости диссоциации молекул водорода от времени при $y_e = 10^{-5}$, $T_e = 2 \cdot 10^{-4}$ К [404] и температурах газа $T_g = 500$ К (1), 750 (2) и 3000 (3)

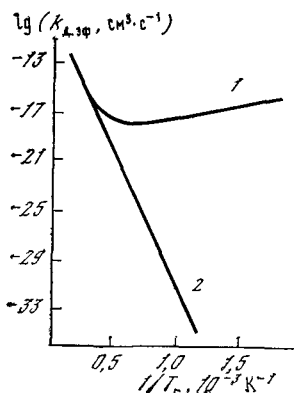


Рис. 7.2. Зависимость эффективного коэффициента скорости диссоциации молекул водорода путем ступенчатого возбуждения колебательных уровней основного электронного состояния от температуры газа [404]

1 — $T_e = 20\,000$ К, $y_e = 10^{-5}$, 2 — $y_e = 0$ (термическая диссоциация)

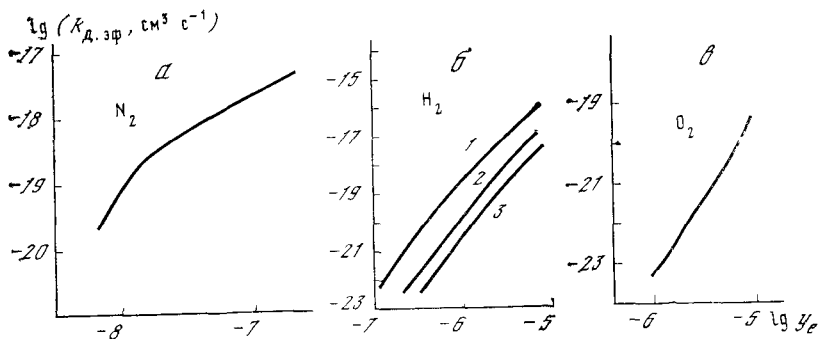


Рис. 7.3. Зависимость эффективного коэффициента скорости диссоциации двухатомных молекул от степени ионизации плазмы

а — азот ($T_g = 300$ К, $T_e = 12\,000$ К, $p = 1$ Тор [401]), б — водород ($T_e = 20\,000$ К, $T_g = 500$ К (1), 750 (2), 1000 (3), [404]); в — кислород ($T_g = 500$ К, $T_e = 20\,000$ К, [405])

В плазме ($y_e \neq 0$) зависимость коэффициента скорости диссоциации от температуры становится немонотонной (рис. 7.2, кривая 1), что связано с колебательным возбуждением молекул электронным ударом. Значения k_d при низких температурах $T_g < < 10^3$ К могут сравниваться со значениями, характерными для термической диссоциации при высоких температурах. Скорость диссоциации за счет влияния электронного удара увеличивается при этом на много десятков десятичных порядков величины. Нерав-

новесные коэффициенты скорости диссоциации монотонно возрастают при увеличении степени ионизации плазмы (рис. 7.3) при постоянных прочих параметрах. Температура электронов и отличия ФР электронов по скоростям от равновесных слабее влияют на скорость диссоциации, чем степень ионизации, что объясняется более слабой зависимостью от этих параметров скорости возбуждения колебательных уровней молекул (см. гл. IV, § 2).

В области нетермической диссоциации коэффициенты скорости уменьшаются при повышении температуры газа до $T < 1,5 \cdot 10^3$ К (см. рис. 7.2, кривая I). Эта аномальная зависимость коэффициента скорости диссоциации от температуры объясняется увеличением роли $V - T$ -деактивации с ростом температуры газа.

Зависимость коэффициента скорости от давления отсутствует (рис. 7.4). Но гетерогенная деактивация колебательных уровней и излучение (в случае дипольных молекул), вклад которых увеличивается по мере уменьшения давления и становится заметным уже при $p \leq 1$ Тор, приводят к уменьшению коэффициента скорости диссоциации за счет уменьшения заселенности нижних возбужденных уровней.

Рис. 7.4. Зависимость эффективного коэффициента скорости диссоциации водорода от давления при $T_{\Gamma} = 500$ К, $y_e = 10^{-6}$, $T_e = 20\ 000$ К (точки — расчет по данным [404])

Температура газа, при которой наблюдается переход от термической диссоциации к нетермической (инициированной электронным ударом) увеличивается с повышением степени ионизации плазмы и температуры электронов и зависит от сорта молекул. Например, для молекул азота при $y_e = 10^{-3}$ переход к термической диссоциации происходит при температурах, превышающих 6000 К [139, 553].

Уменьшение скорости неравновесной диссоциации наблюдается при наличии любых процессов, приводящих к деактивации колебательных уровней Q_v , включая деактивацию молекул на стенках разрядной трубки (см. табл. 4.3) [401], выход излучения (в случае дипольных молекул при малых давлениях газа, например СО [396]), химические реакции и физические процессы — возбуждения, ионизации и т. д., приводящие к гибели колебательно-возбужденных молекул (см. гл. IX, § 2).

Следует иметь в виду, что в диссоциацию молекул путем ступенчатого возбуждения колебательных уровней, как неравновесную, так и равновесную (термическую), существенный вклад могут давать неадиабатические переходы в другие электронные состояния (в случае водорода таких состояний ниже предела диссо-

циации нет, а у азота и кислорода они имеются и сходятся к тому же пределу диссоциации, что и основное состояние). Исследование объемной рекомбинации атомов показывает, что при рекомбинации атомов молекулы образуются преимущественно в электронно-возбужденных состояниях (например, $A^3\Sigma_u^+$ в случае азота) (см. гл. VIII, § 1).

Исходя из соображений детального баланса и диссоциация должна была бы идти преимущественно через возбуждение колебательных уровней этого состояния. Однако переход из основного состояния в возбужденное в случае азота является весьма медленным (см. гл. IV, § 2; табл. 4.5). С другой стороны, столкновения колебательно-возбужденных молекул с молекулами N_2 ($A^3\Sigma_u^+$) приводят к быстрой дезактивации колебательных уровней N_2 ($X^1\Sigma_g^+$, v) (см. гл. V, § 4) и снижению скорости диссоциации. Этот эффект подтверждается экспериментальными данными (см. гл. IX, § 2).

Неадиабатические переходы могут, таким образом, и ускорить (параллельный путь диссоциации) и замедлить (дезактивация) ступенчатую диссоциацию. Кроме того, они могут приводить к серьезным нарушениям соотношений детального баланса для полных скоростей диссоциации — рекомбинации даже в условиях термической (квазиравновесной) плазмы.

Результаты расчетов диссоциации путем ступенчатого возбуждения колебательных уровней весьма чувствительны к величине коэффициентов скоростей процессов. Поэтому сравнение с экспериментальными данными могло бы послужить отправной точкой для уточнения этих значений. При этом следует иметь в виду, что существенное влияние на результаты могут иметь такие неучтенные процессы, как двухквантовый $V-V$ -обмен, существенно понижающий заселенности верхних колебательных уровней [408].

Поскольку решение системы уравнений (4.14), (7.4) требует применения ЭВМ при значительных затратах машинного времени, весьма полезными для оценок верхнего предела возможной величины скорости ступенчатой диссоциации могут быть приближенные соотношения, следующие из сохранения энергии колебательного возбуждения

$$Q_d \leq \frac{k_{e, AB} [AB] \bar{E}_{\text{кол}}}{E_{d, AB}}, \quad (7.4)$$

где $\bar{E}_{\text{кол}}$ — средняя энергия, теряемая электроном при колебательном возбуждении молекул, $E_{d, AB}$ — энергия диссоциации молекул АВ, $k_{e, AB}$ — коэффициент скорости колебательного возбуждения молекул. Если известна доля энергии колебательного возбуждения, расходуемая на нагрев газа ($V-T$ - и $V-V-T$ -процессы) [323], гетерогенную дезактивацию и излучение молекул, то эта оценка может быть существенно уточнена.

§ 2. ДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ

Одним из основных процессов диссоциации при соударениях с электронами, характерных для всех без исключения молекул, является диссоциация через возбуждение нестабильных и преддиссоциирующих электронных состояний [135—137, 139].

Сечение диссоциации молекул, находящихся до столкновения с электроном на уровне $i = (i, v_i)$, через возбужденный уровень v_m состояния m равно произведению сечения возбуждения уровня на эффективность диссоциации $Y_D(m)$ с уровня m :

$$\begin{aligned} \sigma_D(e, AB; I, n | m | i; AB, e; E_e) = \\ = \sigma(e, AB; m | i; AB, e; E_e) Y_D(m). \end{aligned} \quad (7.5)$$

Эффективность диссоциации молекул $AB(m)$

$$Y_D(m) = (\Gamma_D(m) + \sum_M k_D^{(M)}(m)[M]) \tau_m. \quad (7.6)$$

Здесь τ_m — полное время жизни молекул на уровне $m = m, v_m$, определяемое суммой вероятностей всех процессов девозбуждения:

$$\begin{aligned} (\tau_m)^{-1} = P_{\text{рад}} + \Gamma_D(m) + \sum_M (k_D^{(M)}(m) + \\ + k_{\text{туш}}^{(M)}(m))[M] + \Gamma_A(m) + \dots, \end{aligned} \quad (7.7)$$

где $P_{\text{рад}}$ — вероятность радиационных переходов, $\Gamma_D(m)$ — спонтанной преддиссоциации; $k_D^{(M)}(m)$, $k_{\text{туш}}^{(M)}(m)$ — коэффициенты скорости преддиссоциации и тушения молекул в состоянии m , индуцированные столкновениями с другими частицами, $\Gamma_A(m)$ — вероятность автоионизации (для автоионизационных уровней). Полное сечение диссоциации с уровня i получается суммированием выражения (7.5) по всем промежуточным уровням ($m = m, v_m$), всем типам частиц M и состояниям продуктов $A(I)$, $B(n)$. Поскольку вероятности и коэффициенты скорости ряда процессов зависят от температуры и концентрации тяжелых частиц, температуры заселения вращательных уровней, то и сечение в общем случае будет зависеть от этих параметров.

Для расчета сечений диссоциации можно использовать результаты многочисленных теоретических работ по определению сечений возбуждения молекул (см. гл. IV, § 3), вероятностей и коэффициентов скоростей процессов, влияющих на эффективность диссоциации [74, 75, 135—139, 369].

Результаты расчета сечений диссоциации ряда молекул из основного состояния электронным ударом через возбуждение нестабильных и преддиссоциирующих уровней [135—139, 315] приведены на рис. 7.5—7.7.

Как правило, в полное сечение диссоциации дает вклад большое число уровней. Вблизи порога диссоциации оно определяется в ос-

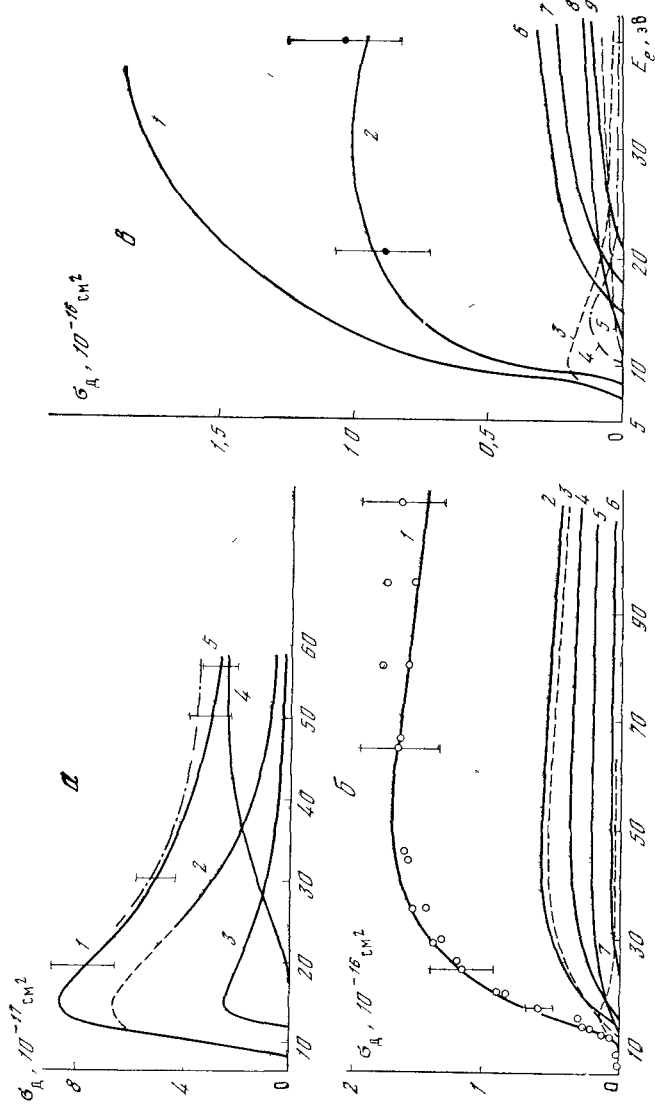


Рис. 7.5. Сечения диссоциации электронным ударом через электронно-возбужденные состояния молекулы $N_2(X^1\Sigma_g^+, v=0)$ при $p < 1$ Тор (*a*), $N_2(X^3\Sigma_u^-, v=0)$ при $p < 0,1$ Тор (*б*) и $O_2(X^3\Sigma_u^-, v=0)$ (*в*) [135]

a: 1 — полное сечение (эксперимент); 2—4 — уровневые сечения через $b^0\Sigma^+$ (2), $a^3\Sigma_g^+$ (3), с образованием атомов N (2P) и N (2S); (4), сумма (2—4) (расчет) (5)

б: 1 — полное сечение — сумма уровней, 2—7 — уровневые сечения состояний с $\Delta E_i = 13,80-14,40$ эВ (2), 12,4—13,05 эВ (3), 14,41—17,70 эВ (4), 13,06—13,80 эВ (5), >20 эВ (6) и $a^1\Pi_g$ (7) Точки — эксперимент

в: 1 — полное сечение (расчет) — сумма уровней; 2—9 — уровневые сечения через состояние $B^3\Sigma_u^-$ (точки — эксперимент [443]) (2); $\Delta E_i = 6,1$ эВ (3); 10,29 эВ (4), 9,9 эВ (5), 15,3 эВ (6), 16,8 эВ (7); 12,9 эВ (8), 19,7 эВ (9)

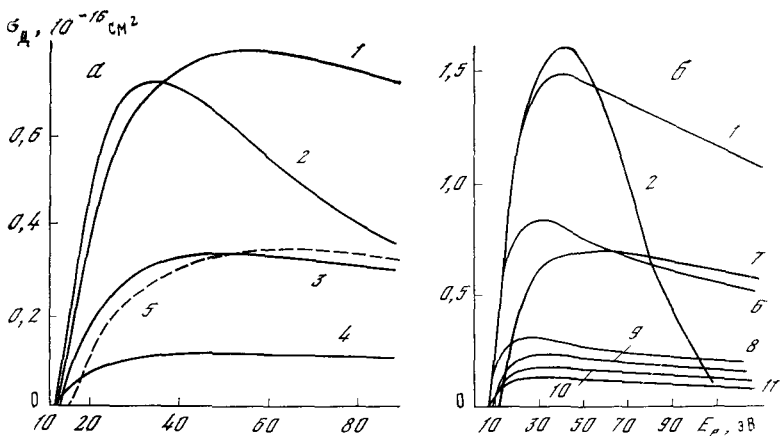


Рис. 7.6. Сечение диссоциации молекул CO ($X^1\Sigma^+$, $v = 0$) при $p < 2$ Тор (а) и NO ($X^2\Pi$, $v = 0$) (б) электронным ударом [135]

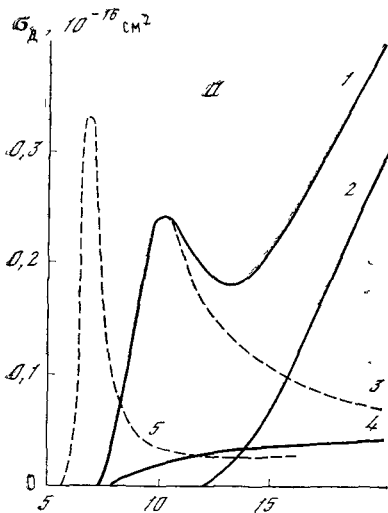
1 — полное сечение (расчет) — сумма уровней; 2 — полное сечение (эксперимент, погрешность эксперимента неизвестна); 3—11 — уровневые сечения через различные уровни, $\Delta E = 13\text{--}14$ эВ (3); 12,5—13 (4), 14,01 (5); 6,93—9,2 (6); 9,2—17,3 (7); 6,93—7,3 (8); 8,5—9,2 (9); 8,0—8,5 (10); 7,6—8,0 (11)

новном возбуждении запрещенных переходов. Эта область дает основной вклад в коэффициенты скорости диссоциации. Последние получают усреднением сечений по ФР электронов по энергиям (см. гл. I, § 2), полные же коэффициенты скорости — по ФР молекул по колебательным уровням исходного состояния, что приводит к появлению сильной зависимости их от колебательной температуры.

Из результатов расчета зависимости полного и уровней сечений диссоциации молекул азота электронным ударом (рис. 7.8) следует, что переход от модельной системы (скрещенные электронно-молекулярные пучки ($T_{\text{кол}} = 300$ К) к неравновесной плазме ($T_{\text{кол}} \geq 2000$ К) сопровождается не только изменением величины сечений и коэффициентов скорости диссоциации. Изменяются каналы диссоциации. Если в пучках основная диссоциация шла через состояния $b^1\Pi_u$ и $a^1\Pi_g$, то в плазме сравнимый вклад дает и возбуждение состояний $B^3\Pi_g$, $C^3\Pi_u$. В результате меняется и соотношение возбужденных и невозбужденных атомов азота, образующихся в результате диссоциации. Последнее важно для анализа скоростей физико-химических процессов с участием атомов (см. гл. V, VI, IX).

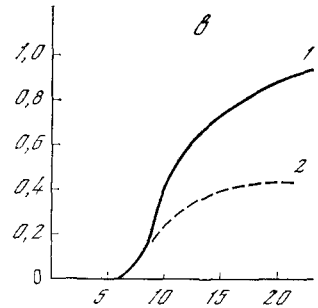
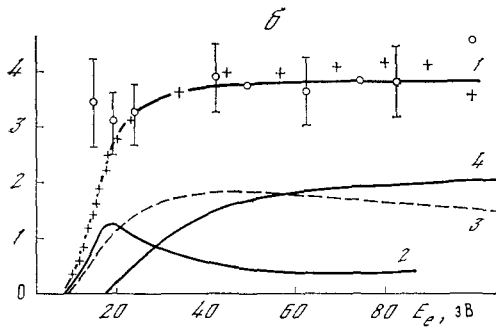
Помимо указанной выше явной зависимости от ФР по колебательным уровням, коэффициенты скорости диссоциации зависят от степени колебательного возбуждения молекул неявно — вследствие зависимости от нее ФР электронов по энергиям (см. гл. III, § 3).

Рис. 7.7. Сечения диссоциации молекул CO_2 ($X^1\Sigma_g^+$) [136] (а), метана [139] (б) и аммиака [315] (в) электронным ударом через электронно-возбужденные состояния при $T_{\text{кол}} = T_{\text{вр}} = T_{\text{г}} = 300 \text{ K}$



а: 1 — полное сечение (расчет) — сумма уровней; 2—5 — уровневые через состояния, распадающиеся на частицы $\text{O} (^3P) + \text{CO} (a^3\Pi)$ (эксперимент) (2); через возбужденных запрещенных переходов (3); разрешенных переходов (4); полное сечение, предложенное в работе [203] (5)
 б: 1 — полное сечение (расчет) — сумма уровней; 2—4 — уровневые через возбужденных запрещенных переходов (2), разрешенных переходов (3), сечение диссоциативной ионизации (4)

Точки — эксперименты разных авторов
 в: 1 — сумма сечений диссоциации через возбужденные состояния $\tilde{A}, \tilde{B}, \tilde{C}, \tilde{D}, \tilde{E}, \tilde{F}$, оптические переходы в которые разрешены правилами отбора, 2 — через состояние \tilde{A}



Поскольку эффективность диссоциации с любого уровня не зависит от способа его возбуждения, то к диссоциации молекул могут приводить и все другие процессы заселения этих уровней (см. гл. IV, V). В частности, это могут быть столкновения метастабильных колебательно- и электронно-возбужденных частиц.

С диссоциацией молекул электронным ударом через электронно-возбужденные состояния в низкотемпературной плазме может конкурировать процесс диссоциативного прилипания электронов

$$e + \text{AB} (i) \rightleftharpoons \text{AB}^- (m) \rightleftharpoons \text{A} (l) + \text{B}^- (n). \quad (7.8)$$

Этот процесс наблюдается не для всех молекул, так как для его протекания необходимо, чтобы хотя бы один из продуктов мог образовывать стабильный отрицательный ион.

Процесс (7.8) является резонансным. Сечение имеет форму отдельных пиков, отвечающих образованию различных электрон-

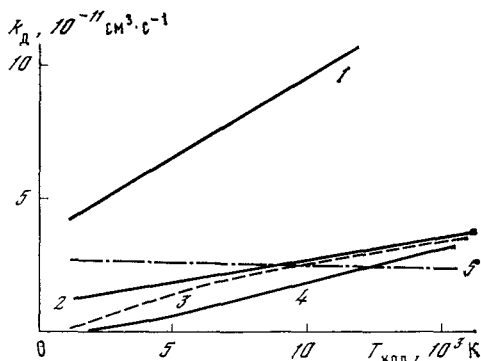


Рис. 7.8. Зависимость полного (1) и уровнейых (2—5) коэффициентов скорости диссоциации молекул азота электронным ударом от температуры заселения колебательных уровней основного состояния при $p \leq 0,1 \text{ Тор}$, $E_e = 3 \text{ эВ}$ и максвелловской ФР электронов по энергиям [557]

2 — $\alpha^1\Pi_g$, 3 — $V^3\Pi_g$, 4 — $C^3\Pi_u$, 5 — $L^1\Pi_u$ и ридберговские состояния с $\Delta E > 12,8 \text{ эВ}$

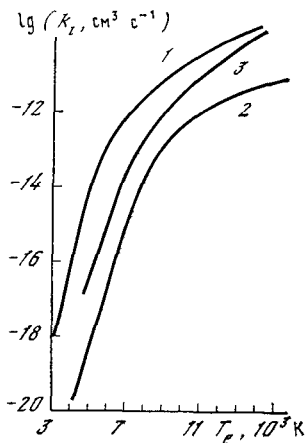


Рис. 7.9. Зависимость коэффициента скорости от температуры электронов для ступенчатого возбуждения электронных состояний (1), диссоциации невозбужденных молекул электронным ударом (2), диссоциации путем ступенчатого возбуждения электронных состояний молекулы азота электронным ударом (3) [139]

ных состояний иона m с полушириной от 0,2 до 1,5 эВ (в некоторых случаях до 4 эВ — H_2 , HD).

Наибольший интерес для низкотемпературной плазмы представляет прилипание с образованием иона и продуктов в основном электронном состоянии. В этом случае энергия электронов, соответствующая порогу процесса, ниже порога диссоциации, а для галогенсодержащих молекул и ряда окислов составляет от 0 до 1 эВ.

Проинтегрированное по энергии электронов сечение пиков меняется от $3,7 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2 \cdot \text{эВ}$ (для HJ) до $10^{-23} \text{ см}^2 \cdot \text{эВ}$ (D_2). Если потенциальная кривая иона АВ (m) расположена за пределами области Франка — Кондона для невозбужденных молекул, величина сечения прилипания может сильно (до нескольких порядков величины) увеличиваться с ростом колебательной температуры молекул. Так, например, для первого пика молекулы N_2O наблюдалось увеличение в 10^4 раз при увеличении температуры от 300 до 1000 К. Это объясняется колебательным возбуждением молекул N_2O . В основном состоянии молекула линейна, а ион N_2O^+ изогнут. Переходы маловероятны. Повышение температуры приводит к возбуждению колебаний изгиба, и вероятность переходов сильно увеличивается [137, 556].

При повышении степени ионизации плазмы возможно ступенчатое возбуждение электронных уровней молекул электронным ударом [137, 139]. Скорость его можно найти путем решения соответствующих балансных кинетических уравнений (см. гл. IV, § 3). Ступенчатое возбуждение электронных уровней молекул в отличие от уровней атомов будет приводить не столько к ионизации, сколько к диссоциации молекул, если плазма далека от диссоциационного равновесия, т. е. если концентрация фрагментов — продуктов преддиссоциации меньше равновесных, рассчитанных по уравнению Саха с $T = T_e$ (см. гл. I, § 1). Скорость ступенчатой ионизации молекул через электронные уровни при этом может оказаться на несколько порядков величины ниже равновесной, так как заселенности уровней, лежащих выше пределов преддиссоциации, могут быть на три-пять порядков величины ниже равновесных.

На рис. 7.9 приведены результаты расчета зависимости коэффициентов скорости ступенчатого возбуждения и диссоциации (вдали от диссоциационного равновесия) молекул азота от температуры электронов при $y_e \geq 10^{-3}$ [137, 557] ($T_{\text{кол}} = T_e$). Скорость ступенчатой диссоциации молекул через возбужденные электронные состояния существенно превышает скорость прямой диссоциации электронным ударом из основного состояния и при $T_e \geq 1,5 \cdot 10^4$ К приближается к скорости ступенчатого возбуждения электронных уровней. Только в этой области можно использовать приближение мгновенной диссоциации вслед за возбуждением. При меньших температурах электронов скорость ступенчатого возбуждения существенно ограничивается обратными процессами девозбуждения молекул.

Все рассмотренные в данной главе процессы могут играть существенную роль в диссоциации молекул в низкотемпературной неравновесной плазме. Разработанные и рассмотренные вкратце методы расчета скоростей этих процессов с учетом неравновесных ФР электронов по скоростям и молекул по уровням внутреннего возбуждения (колебательным, вращательным) позволяют рассчитывать или, по крайней мере, оценивать скорости этих процессов в неравновесной плазме. Это существенно облегчает задачу исследования механизмов химических реакций в неравновесной плазме, поскольку процесс диссоциации молекул электронным ударом через возбужденные электронные состояния является универсальным, т. е. наблюдается для всех без исключения молекул. Поэтому его можно использовать как эталонный и по отношению к его скорости оценивать скорости остальных процессов (см. гл. IX).

Глава VIII

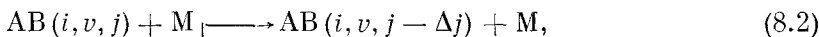
РЕКОМБИНАЦИЯ НЕЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ

Рекомбинация тяжелых частиц является одним из возможных путей гибели радикалов (атомов). Эффективность химических реакций с участием радикалов определяется соотношением характерных значений времени жизни радикалов относительно рекомбинации и относительно химических реакций. Поэтому знание путей рекомбинации и величин коэффициентов скорости имеет важное значение для анализа возможных стационарных концентраций радикалов и их роли в химических реакциях.

Рекомбинация может происходить как в газовой фазе (гомогенная рекомбинация), так и на поверхности стенок реактора (гетерогенная рекомбинация). Поскольку теоретическому и экспериментальному исследованию гомогенной рекомбинации посвящено большое число работ, обобщенных в ряде обзоров и монографий [18, 20—23, 77, 81], мы коротко остановимся лишь на таких вопросах, которые, на наш взгляд, не нашли в них достаточного отражения. Основное внимание будет уделено гетерогенной рекомбинации, играющей очень важную, а иногда и основную роль в гибели атомов и других радикалов в неравновесной плазме разрядов при пониженных давлениях.

§ 1. ОБЪЕМНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ ЧАСТИЦ

При низких температурах газа и малых степенях ионизации наиболее существенный вклад в объемную (гомогенную) рекомбинацию тяжелых частиц А и В (в частном случае — атомов) дает образование квазимолекулы АВ (i, v, j) с последующей ее дезактивацией в результате столкновений с окружающими частицами, приводящих к ее дезактивации:



Поскольку с наибольшей вероятностью при столкновениях тяжелых частиц происходит передача вращательной энергии (см. гл. IV), то основной вклад в рекомбинацию будут давать именно вращательные переходы без изменения номера колебательного уровня и электронного состояния (8.2). Тогда в квазистационарном приближении имеем для потока рекомбинации

$$Q_{\text{рек}} = k(\text{AB}; i, v, j' | i, v, j | \mathbf{I}, \mathbf{n}; A, B; T_{\Gamma}) [A(\mathbf{I})][B(\mathbf{n})][M], \quad (8.5)$$

где

$$k(\text{AB}; i, v, j' | i, v, j | \mathbf{I}, \mathbf{n}; A, B; T_{\Gamma}) = \frac{k_{8.1} k_{8.2}}{k_{-8.1} + k_{8.2}} = k_{\text{рек}}. \quad (8.6)$$

Если коэффициент скорости распада молекулы на атомы много больше коэффициента скорости тушения, т. е.

$$k_{-8.1} \gg k_{8.2}, \quad (8.7)$$

то устанавливается равновесная концентрация молекул в состоянии i, v, j и

$$k_{\text{рек}} = \left(\frac{2\pi h^2}{\mu_{A, B} T_{\Gamma}} \right)^{3/2} \frac{g_{\text{AB}}(i, v, j)}{g_A(i)g_B(n)} \exp\left(-\frac{E_{\text{AB}}(i, v, j)}{k_B T_{\Gamma}}\right) k_{8.2}. \quad (8.8)$$

Выражение (8.8) соответствует равновесной теории рекомбинации.

Полный коэффициент скорости рекомбинации получается суммированием по всем промежуточным i, v, j и конечным уровням молекул j' , а также усреднением по начальным концентрациям атомов.

Если же состояние $\text{AB}(i, v, j)$ является долгоживущим (соотношение (8.7) не выполняется), то концентрация этих молекул вследствие дезактивации окажется ниже равновесной.

Такая ситуация может иметь место в случае образования долгоживущих комплексов вследствие подбарьерных переходов (рис. 8.1), когда частицы проникают сквозь потенциальный барьер, образованный вращением (центробежный барьер) [75, 77, 125]. Образование долгоживущего возбужденного комплекса возможно также в случае многоатомных молекул AB за счет быстрого перераспределения энергии между различными типами вращения и колебаний. В этом случае необходимо пользоваться соотношением (8.6).

Из анализа формулы (8.8) следует ряд важных качественных выводов. Во-первых, рекомбинация происходит через вращательные уровни j , энергия которых не слишком превышает среднюю энергию поступательного движения частиц. Коэффициент скорости рекомбинации уменьшается с температурой газа (примерно обратно пропорционально корню квадратному из температуры). Если к данному диссоционному пределу $A(\mathbf{I})$ и $B(\mathbf{n})$ сходится несколько электронных состояний молекул, то наибольший поток рекомбинации происходит в состояние с большим статистическим весом

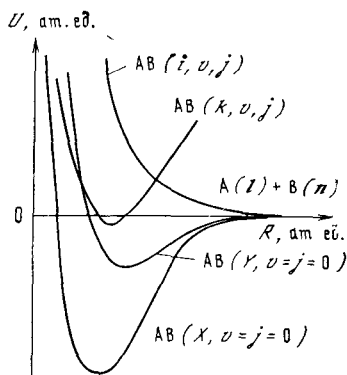
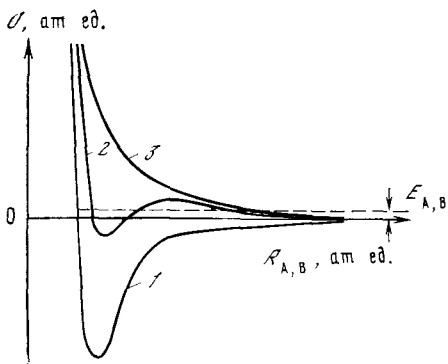


Рис. 8.1. Схематическое изображение потенциалов взаимодействия частиц $A(n)$ и $B(l)$ при наличии связанного состояния молекулы $AB(m)$

1 — потенциальная энергия молекулы $AB(m, v = j = 0)$; 2 — сумма потенциальной энергии молекулы и энергии вращения $U(m, v; j = 0) + \hbar^2 j(j+1)(2u_{A,B} R_{A,B}^2)^{-1}$; 3 — потенциал взаимодействия, отвечающий большим вращательным числам; $E_{A,B}$ — поступательная энергия сталкивающихся частиц

Рис. 8.2. Схема потенциальных кривых молекулы AB , объясняющая образование электронно-возбужденных молекул при рекомбинации незаряженных частиц $A(n)$ и $B(l) \rightarrow AB(\gamma), AB(k)$

(как правило, мультиплетные нижние возбужденные состояния). Например, основная часть рекомбинации невозбужденных атомов азота приводит к образованию возбужденных молекул $N_2(A^3\Sigma_u^+, v)$.

Если невозбужденная молекула диссоциирует с образованием фрагментов, хотя бы один из которых возбужден, то рекомбинация невозбужденных фрагментов целиком происходит с образованием молекул в возбужденных электронных состояниях (например, в молекуле углекислого газа).

Рекомбинация возбужденных атомов приводит, как правило, к образованию молекул в электронно-возбужденных состояниях. Поскольку возбужденные частицы вновь могут распадаться, для окончательной рекомбинации (образование невозбужденных молекул) требуются неадиабатические переходы между различными электронными состояниями. Поэтому в большинстве случаев при рекомбинации атомов и фрагментов наблюдается образование электронно-возбужденных молекул [28, 139]. Образование возбужденных молекул возможно также, если из нестабильного состояния молекулы $AB(i, v, j)$ происходят переходы в другое электронное состояние k (рис. 8.2), обратные преддиссоциации молекул (спонтанной или индуцированной столкновениями с другими частицами). Излучение или дезактивация молекул $AB(k)$ также приводит к рекомбинации.

Значение коэффициента скорости рекомбинации возбужденных атомов (фрагментов) может превышать значения для невозбужден-

ных при одинаковых условиях в соответствии с отношением статистических весов атомов и молекул (8.8).

Процесс объемной рекомбинации частиц (8.1) — (8.4) является, как правило, процессом третьего кинетического порядка. Однако возможны случаи, когда скорость его пропорциональна произведению концентраций исходных частиц и не зависит от концентрации третьего тела — бинарный процесс.

Бинарная рекомбинация частиц может иметь место, если возбуждение молекул АВ (i, v, j) происходит за счет излучения — радиационная рекомбинация. Излучение может происходить либо непосредственно из этого состояния [558, 559], либо из состояния АВ (k, v, j), заселяемого вследствие обратной преддиссоциации [126]. Ввиду малой вероятности радиационных переходов по сравнению с вероятностью дезактивации вращательных уровней радиационная рекомбинация может давать существенный вклад лишь при малых давлениях газа. Но роль обратной преддиссоциации в заселении возбужденных состояний молекул, лежащих выше первого предела диссоциации, оказывается определяющей при любых условиях (см. гл. VII, § 2).

Бинарная рекомбинация частиц может быть обусловлена также процессами внутримолекулярной конверсии с переходом молекул из одного электронного состояния в другое [14, 139]. Стадия безрадиационной конверсии, так же как и радиационных переходов и преддиссоциации, не включена в схему (8.1) — (8.4).

Учет таких переходов мог бы, по-видимому, объяснить большие скорости и второй порядок ряда реакций соединения сложных молекул с радикалами [560, 561].

Бинарный процесс рекомбинации возможен также в случае образования долгоживущих промежуточных состояний (при нарушении условия (8.7)). В этом случае распад молекул на исходные фрагменты может быть обусловлен не спонтанным процессом (8.1), а индуцирован столкновениями с молекулами. Этим обстоятельством был объяснен, например, второй кинетический порядок рекомбинации этильных радикалов [77, 81]. Скорость рекомбинации, как следует из выражений (8.5) — (8.8), должна при этом уменьшиться по сравнению с равновесной скоростью (8.8).

В схеме процессов (8.1) — (8.4) не учтены также обратные переходы (8.2), приводящие к диссоциации молекул. Они учитываются в рамках диффузионного приближения, когда рекомбинация рассматривается как хаотические движения (диффузия) материальной точки (молекулы) в фазовом пространстве энергий возбуждения [562].

Большинство результатов, которые претендуют на сравнение с экспериментами по рекомбинации частиц, получено именно в рамках этой теории. Типичные результаты расчетов для рекомбинации атомов азота приведены на рис. 8.3. Наблюдается монотонное уменьшение коэффициента рекомбинации по мере увеличения температуры.

Имеющиеся экспериментальные данные по коэффициентам рекомбинации собраны в справочнике [560, 561]. В соответствии с теорией рекомбинация происходит преимущественно на верхние колебательные уровни, как правило, возбужденных электронных состояний.

По мере повышения температуры газа и степени ионизации плазмы все более существенную роль в гибели этих возбужденных частиц начинает играть их диссоциация. Для того чтобы рас-

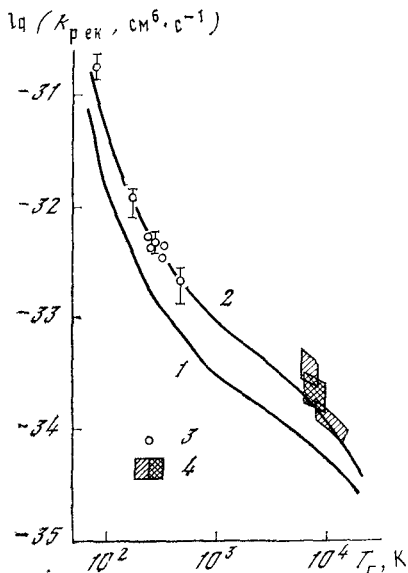


Рис. 8.3. Зависимость коэффициента рекомбинации атомов азота от температуры без учета переходов между электронными состояниями [562]

1 — через состояние $X^1\Sigma_g^+$, 2 — $A^2\Sigma_u^+$ и $X^1\Sigma_g^+$, 3 — измерения в послесвечении разрядов, 4 — из измерений в ударных волнах

считать в таких условиях скорость рекомбинации, необходимо решить задачу ступенчатого девозбуждения — возбуждения колебательных и электронно-колебательных уровней с учетом рекомбинации и диссоциации (см. гл. IV, § 4; гл. VII). Расчеты модельных задач показывают, что при увеличении температуры газа узким местом в рекомбинации, определяющим суммарную скорость, становятся переходы между колебательными уровнями, расположенными на расстоянии нескольких $k_B T_g$ от границы диссоциации [48, 77, 121]. Затруднять рекомбинацию могут также и необходимые переходы между электронными состояниями. Так, в случае рекомбинации атомов азота образуются молекулы в состоянии $N_2(A^3\Sigma_u^+)$, переход из которого в основное состояние затруднен (см. гл. IV, § 2). Детальный учет этого обстоятельства при рекомбинации и диссоциации молекул в настоящее время, к сожалению, отсутствует.

Из формулы (8.8) и аналогичных формул для ударно-радиационной рекомбинации с обратными преддиссоционными переходами [126], а также радиационной рекомбинации [558] следует, что во всех случаях величина коэффициента скорости рекомбинации зависит от энергии поступательного движения рекомбинирующих фрагментов. Отклонения ФР от максвелловских, по-видимому, не будут влиять на них, поскольку даже в случае рекомбинации горячих атомов они максвеллизуются быстрее, чем прорекомбинируют (см. гл. III, § 1).

В заключение этого параграфа необходимо подчеркнуть, что процесс (8.1) — (8.4) является основным каналом рекомбинации

только при низких температурах газа и малых степенях ионизации плазмы. С повышением температуры и степени ионизации, как показали детальные расчеты [126, 137], существенную роль начинают играть неадиабатические переходы, обусловленные процессом, обратным преддиссоциации молекул. В ряде случаев, когда диссоциация из основного состояния молекулы приводит к образованию возбужденных атомов, такой процесс (ударно-радиационная рекомбинация) может оказаться определяющим и при низких температурах газа (например, рекомбинация окиси углерода и атомов $O(^3P)$ [137]). Существенную роль в рекомбинации в качестве третьей частицы могут играть и электроны, если степень ионизации превышает значения, при которых скорость вращательных переходов под действием электронного удара начинает сравниваться со скоростью переходов при соударениях тяжелых частиц (см. гл. IV, § 1). Расчеты скорости рекомбинации с участием электронов как частиц третьего тела в настоящее время также отсутствуют.

§ 2. ГЕТЕРОГЕННАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ ЧАСТИЦ

Рекомбинация радикалов (атомов) на поверхности твердых тел может играть важную роль в механизме их гибели в неравновесных электрических разрядах при пониженных давлениях [244, 285] и их послесвечении [244, 294, 295, 563, 564], а также оказывать существенное влияние на скорость нагрева зондов, помещаемых в плазму (см. гл. II, § 3), и других тел в среде диссоциированных молекулярных газов [18, 19]. Поэтому изучению кинетики и скоростей гетерогенных процессов посвящено довольно большое количество экспериментальных работ [565]. Наиболее изучена рекомбинация атомов.

Анализ результатов показывает, что кинетика гетерогенной рекомбинации зависит не только от сорта и концентрации атомов. Для атомов одного сорта на разных поверхностях наблюдаются переходы от первого ко второму кинетическому порядку по их концентрациям в зависимости от типа поверхности (металл, окисел, диэлектрик и т. д.), ее температуры, способа обработки. Так, в частности, для атомов азота наблюдается гибель по первому кинетическому порядку относительно их концентрации на металлах, по второму — на диэлектриках (стекло, кварц и др.). На поверхностях без предварительной обработки наблюдается большая невоспроизводимость результатов. Покрытие поверхности рядом веществ (например, фосфорной и борной кислотами), а также предварительная обработка атомами приводят к уменьшению скорости рекомбинации. Обработка поверхности тлеющим разрядом вызывает значительное увеличение скорости рекомбинации (см. гл. IX, § 2) и существенное улучшение воспроизводимости результатов. Это позволило обнаружить уменьшение скорости рекомбинации атомов азота на стекле с увеличением давления газа [295]. Зави-

симость от давления наблюдалась также при рекомбинации атомов азота на металлах [562, 563].

Теоретические расчеты скорости гетерогенной рекомбинации не объясняют наблюдающуюся зависимость коэффициента рекомбинации от давления [565—567]. В работе [565] для объяснения этой зависимости выдвинута гипотеза о наличии монослоя молекул на монослое атомов, адсорбируемых поверхностью стекла (поверхность стекла была покрыта атомами молибдена вследствие распыления электродов). Вводилась вероятность прохождения атомов через монослой молекул. Эта гипотеза не соответствует современным представлениям о механизме адсорбции газа на поверхности твердых тел [568, 569]. Кроме того, при расчетах рекомбинации используются представления о равновесном характере адсорбции газов, что в ряде случаев, особенно в низкотемпературной плазме при бомбардировке поверхности твердых тел активными частицами, не всегда достигается.

Поэтому ниже сделана попытка объяснить наблюдаемые особенности кинетики гетерогенной рекомбинации атомов различного сорта на разных поверхностях на основе единой модели без использования каких-либо предположений о равновесном характере адсорбции и степени заполнения поверхностных центров.

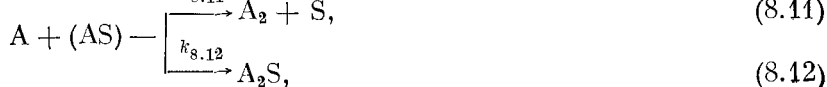
Обязательной стадией механизма рекомбинации на поверхности твердого тела является адсорбция атомов А на каких-либо активных поверхностных центрах S [568, 569]



с образованием адсорбированных атомов AS. Обратная реакция приводит к десорбции атомов и освобождению поверхностных центров. На тех же активных центрах возможна адсорбция молекул



Акт рекомбинации атомов в молекулу происходит при соударениях атомов из объема с адсорбированными (механизм Или—Ридила [569])



либо при столкновении двух адсорбированных атомов в процессе их диффузии вдоль поверхности (механизм Ленгмюра — Хиншелвуда [569])



При механизме Или—Ридила (8.9)—(8.12) зависимость скорости рекомбинации от концентрации молекул (давления газа) может объясняться только конкуренцией адсорбции атомов и молекул на одних и тех же активных центрах. В случае механизма Ленгмюра — Хиншелвуда дополнительная зависимость от давления может возникнуть и вследствие затруднения диффузии атомов молекулами, адсорбированными даже на центрах другого типа.

Дальнейший анализ кинетики рекомбинации проведем для идеализированного случая, предполагая поверхность физически однородной [568] и имеющей постоянную плотность поверхностных активных центров одного сорта S_0 , которая не меняется в процессе рекомбинации. Наличие активных центров разного сорта в этом приближении (отсутствие взаимодействия между частицами, адсорбированными на центрах) легко учитывается простым суммированием выражений.

Решение кинетических уравнений, описывающих реакции (8.9)—(8.12) в квазистационарном приближении, дает следующее выражение для скорости гетерогенной рекомбинации атомов:

$$Q_{\text{рек}} = (S_0 [A]^2 (k_{8.11} + k_{8.12}) k_{8.9} k_{-8.10}) [k_{-8.10} (k_{8.9} + k_{8.11} + k_{8.12}) [A] + k_{8.9} k_{8.12} \times [A]^2 + k_{8.10} \{k_{-8.9} + (k_{8.11} + k_{8.12}) [A]\} [A_2] + k_{-8.9} k_{-8.10}]^{-1} \quad (8.15)$$

Квазистационарное приближение справедливо только в случае, если характерное время рекомбинации $\tau_{\text{рек}}$ значительно превышает время жизни молекул и атомов на поверхностных центрах, т. е. при выполнении соотношения

$$\tau_{\text{рек}} \gg \max (k_{-8.10}^{-1}; \{k_{-8.9} + (k_{8.11} + k_{8.12}) [A]\}^{-1}). \quad (8.16)$$

Квадратными скобками здесь и в дальнейшем будем обозначать концентрации соответствующих частиц. Анализ этого выражения показывает, что в зависимости от соотношения коэффициентов скоростей отдельных стадий оно может описать самые разные случаи: рекомбинацию, имеющую кинетический порядок по концентрации атомов от 0 до 2 (экспериментально наблюдается от 1 до 2), зависимость от давления газа с показателем степени от -1 до 0.

Рассмотрим ряд конкретных примеров.

Рекомбинация атомов азота на поверхности стекла

На молибденовом стекле, обработанном тлеющим разрядом при малой степени диссоциации ($y_N < 0,03$), экспериментальные значения скорости рекомбинации (см. гл. IX, § 2) можно представить в виде ($p = 1,5-10$ Тор, $T_{\text{ст}} = 300-390$ К)

$$Q_{\text{рек}}^{(3)} \simeq 1,1 \cdot 10^3 \frac{[N]^2}{[N_2]}, \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (8.17)$$

Такая зависимость может быть получена из уравнения (8.15), если

$$(k_{8.11} + k_{8.12})[A] \ll k_{-8.9}, \quad (8.18)$$

$$k_{8.12}[A] \ll k_{-8.10}, \quad (8.19)$$

$$(k_{8.9}k_{-8.10}[A])(k_{-8.9}k_{8.10}[A_2])^{-1} \ll 1, \quad (8.20)$$

$$k_{8.10}[A_2]k_{-8.10}^{-1} \gg 1. \quad (8.24)$$

Тогда

$$Q_{\text{рек}} = \frac{S_0 [A]^2 (k_{8.11} + k_{8.12}) k_{8.9} k_{-8.10}}{k_{-8.9} k_{8.10} [A_2]}. \quad (8.22)$$

Оценим возможные значения коэффициентов скоростей отдельных стадий. Коэффициент скорости прилипания молекул азота на стекле

$$k_{8.10} \simeq \frac{1}{4} \bar{v}_2 \varepsilon_2 = 1,1 \cdot 10^4 \varepsilon_2 \sqrt{T_{\text{ст}}/300}, \quad (8.23)$$

где \bar{v}_2 — тепловая скорость молекул азота, ε_2 — коэффициент прилипания. Согласно данным [570], $\varepsilon_2 = 0,97$. Принимая для $k_{-8.10}$ выражение, полученное в работе [571],

$$k_{-8.10} = 0,75 \cdot 10^{12} \exp(-1330/T_{\text{ст}}), \text{ с}^{-1}, \quad (8.24)$$

согласующееся с данными [572] для наиболее активных центров адсорбции ($k_{8.10} = 3,7 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$, $T_{\text{ст}} = 300 \text{ К}$), получаем

$$k_{8.10}[A_2]/k_{-8.10} = [A_2]/10^6 \quad (T_{\text{ст}} \simeq 300 \text{ К}).$$

Следовательно, соотношение (8.24) выполняется для азота на стекле при $T \geq 300 \text{ К}$, если $[A_2] \gg 10^6 \text{ см}^{-3}$. Верхний предел коэффициентов скорости рекомбинации ($k_{8.11} + k_{8.12}$) оценим, используя площадь поверхности, занимаемую одной адсорбированной молекулой азота в плотном монослое $\sigma_2 = 15,5 \text{ \AA}^2$ [568, с. 365]. Тогда размер площадки, занимаемой адсорбированным атомом азота, $\sigma_1 \simeq 4 \text{ \AA}^2$ и

$$k_{8.11} + k_{8.12} = \frac{1}{4} \bar{v}_1 \sigma_1 \simeq 2,4 \cdot 10^{11} \sqrt{T_{\text{ст}}/300}. \quad (8.25)$$

Соотношение (8.19) выполняется при концентрациях атомов

$$[A] \ll \frac{k_{-8.10}}{k_{8.12}} \approx 10^{20}, \text{ см}^{-3}, \quad (8.26)$$

что заведомо реализуется в условиях всех экспериментов. Предполагая, что коэффициент прилипания для атомов на стекле не меньше, чем для молекул, получим

$$k_{8.9} \simeq 1,5 \cdot 10^4 \sqrt{T_{\text{ст}}/300}. \quad (8.27)$$

С другой стороны, если атомы азота не образуют более прочных

химических связей с поверхностью, чем молекулы, согласно данным [573], имеем

$$k_{-8,9}/k_{-8,10} = \sqrt{2}, \quad k_{-8,9} \simeq 1,05 \cdot 10^{12} \exp(-1330/T_{\text{ст}}). \quad (8.28)$$

Тогда неравенство (8.18) автоматически выполняется при условии (8.19), а (8.20) — только при малой степени диссоциации ($[A]/[A_2] \ll \ll 1$). Поскольку в экспериментах (см. гл. IX, § 2) ($[A]/[A_2] \leq 0,03$), то неравенства (8.18)—(8.24) должны быть справедливы.

Концентрация активных центров на стекле (SiO_2), как показали измерения методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР), составляет $\sim 3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ [572]. По мнению авторов этой работы, таковыми являются координационно-ненасыщенные атомы кремния или адсорбированные на них молекулы воды (не более 10 молекул на одном центре).

Подставляя это значение ($S_0 = 3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$) в формулу (8.22) с учетом соотношений (8.23)—(8.25), (8.27), (8.28), получаем

$$Q_{\text{рек}} = 0,72 \cdot 10^3 \sqrt{T_{\text{ст}}/300} ([A]^2/[A_2]) \quad (8.29)$$

в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными (8.17). Следует заметить, что в расчетах нами была использована концентрация активных центров на чистой поверхности SiO_2 . Роль тлеющего разряда в обработке поверхности, как следует из ряда экспериментальных фактов (см. гл. IX, § 2) состоит, по-видимому, в постоянной очистке центров адсорбции. Число их при этом существенно не увеличивается. Без очистки часть центров адсорбции может быть занята молекулами примесей, такими, как вода (если на одном центре больше 10 молекул) и углеводороды, которые имеют значительно меньшие скорости десорбции.

Это подтверждается тем, что после выключения разряда, обрабатывающего поверхность стекла, наблюдалось монотонное уменьшение скорости гетерогенной рекомбинации атомов азота с характерным временем в десятки минут. Такое значение соответствует характерному времени равновесной адсорбции воды и углеводородов на стекле [572].

К снижению концентрации активных центров на поверхности стекла приводит и покрытие фосфорной и борной кислотами. При этом экспериментально наблюдается уменьшение скорости рекомбинации без изменения кинетических закономерностей. Обработка разрядом снова повышает коэффициент скорости рекомбинации до той же величины, что и без покрытия. Это также объясняется очисткой поверхностных центров.

Тот факт, что зависимость коэффициента гетерогенной рекомбинации атомов азота на стекле и кварце от давления не была установлена до экспериментов в тлеющем разряде [295], объясняется, по-видимому, использовавшейся методикой эксперимента. Вклад гетерогенной и гомогенной рекомбинации разделялся по зависимости суммарного коэффициента рекомбинации от давле-

ния. При этом заранее предполагалось, что коэффициент скорости гетерогенной рекомбинации не зависит от давления (см. гл. IX, § 2, рис. 9.4).

Аналогичные расчеты скорости рекомбинации атомов азота, проведенные по механизму Ленгмюра — Хиншелвуда (8.9), (8.10), (8.13), (8.14), показали, что скорость рекомбинации на стекле должна была бы быть обратно пропорциональна квадрату концентрации молекул (давления газа), даже если пренебречь зависимостью $k_{8.13}$, $k_{8.14}$ от давления.

В случае учета этого обстоятельства зависимость коэффициента рекомбинации от давления должна быть еще более сильной. Это противоречит всем экспериментальным данным, полученным не в условиях высокого вакуума. Следовательно, этот механизм не реализуется. Последний вывод подтверждается оценками, которые показали, что вклад механизма Ленгмюра — Хиншелвуда в рекомбинацию атомов азота (и, по-видимому, других атомов) на стекле может быть существенным лишь при малых концентрациях атомов в объеме ($[A] \ll 10^{12} \text{ см}^{-3}$). Это согласуется с результатами оценок [567] для атомов водорода. Поэтому в дальнейшем механизм Ленгмюра — Хиншелвуда нами рассматриваться не будет.

В заключение этого раздела следует заметить, что условие (8.20) выполняется только при малых степенях диссоциации. При повышении степени диссоциации оно нарушается, и с учетом (8.23), (8.27), (8.28) выражение для потока рекомбинации принимает вид

$$Q_{\text{рек}} = \frac{S_0 [A]^2 (k_{8.11} + k_{8.12})}{[A] + [A_2] (k_{8.10} k_{-8.9}) / (k_{8.9} k_{-8.10})^{-1}} \simeq \sqrt{T_{\text{ст}}/300} \frac{10^9 [A]^2}{[A] + [A_2]} \cdot \quad (8.30)$$

При больших степенях диссоциации ($[A] \gg [A_2]$) рекомбинация будет иметь первый кинетический порядок по концентрации атомов, в промежуточном случае ($[A] \simeq [A_2]$) — дробный (промежуточный между первым и вторым кинетическим порядками). Поскольку адсорбция газов на стекле на активных центрах этого типа является неспецифической (время жизни частиц на поверхности практически не зависит от их типа — N_2 , Ar, O_2 [571]), зависимость (8.30) будет иметь место и в смесях газов, по крайней мере с O_2 и Ar (тогда надо положить $[A_2] = [O_2] + [N_2] + [Ar] + \dots$).

Рекомбинация атомов азота на поверхности металлов

В этом случае для $10 > p > 0,03$ Тор эксперименты дают зависимость вида

$$Q_{\text{рек}}^{(3)} = \frac{\bar{v}}{4} \frac{a}{bp + c} [A], \quad (8.31)$$

где a , v и c — эмпирические коэффициенты, зависящие от сорта металла [563, 564]. Аналогичное выражение можно получить из (8.15), если по-прежнему справедливо соотношение (8.21) и дополнительно

$$k_{-s,9} \ll (k_{s,11} + k_{s,12})[A], \quad (8.32)$$

$$k_{s,12}[A] \ll -k_{-s,10}. \quad (8.33)$$

Соотношение (8.32) означает, что основным процессом, приводящим к очистке центров адсорбции от атомов, является рекомбинация. Десорбция атомов с поверхности металла действительно должна быть затруднена вследствие образования химических связей. Это и приводит к отличию закономерностей рекомбинации атомов на металлах от рекомбинации на стекле, рассмотренной выше.

При выполнении неравенств (8.21), (8.32), (8.33) из (8.15) следует

$$Q_{\text{рек}} = \frac{S_0[A](k_{s,11} + k_{s,12})}{(k_{s,9} + k_{s,11} + k_{s,12})k_{s,9}^{-1} + k_{s,10}[A_2](k_{s,11} + k_{s,12})(k_{s,9}k_{-s,10})^{-1}}. \quad (8.34)$$

Из сравнения полученной формулы с экспериментальными данными очевидно, что члены, стоящие в знаменателе, близки по порядку величины. Учитывая соотношения (8.25), (8.27), имеем

$$k_{s,9} + k_{s,11} + k_{s,12} \gg k_{s,11} + k_{s,12}, \quad (8.35)$$

и выражение для потока рекомбинации преобразуется к виду

$$Q_{\text{рек}} = \frac{S_0(A)}{(k_{s,11} + k_{s,12})^{-1} + k_{s,10}[A_2](k_{-s,10}k_{s,9})^{-1}}. \quad (8.36)$$

В табл. 8.4 приведены параметры, определенные путем обработки экспериментальных данных [563, 564] с помощью (8.36).

Коэффициент скорости стадии рекомбинации (8.14), (8.12) можно представить в виде, аналогичном (8.25), но с учетом возможной энергии активации реакции $E_{s,11}$:

$$\begin{aligned} k_{s,11} + k_{s,12} &= (k_{s,11}^{(0)} + k_{s,12}^{(0)}) \exp[-E_{s,11}/(R_g T_{\text{ст}})] = \\ &= 2,4 \cdot 10^{-11} \sqrt{T_{\text{ст}}/300} \exp[-E_{s,11}/(R_g T_{\text{ст}})], \end{aligned} \quad (8.37)$$

где $R_g = 2$ кал/моль — газовая постоянная. Если положить $E_{s,11} = 0$, то из $(k_{s,11} + k_{s,12})[S_0]$ можно оценить нижний возможный предел концентрации поверхностных центров — $S_{0,\text{min}}$. Максимальная концентрация их — $S_{0,\text{max}}$ не может превышать поверхностной концентрации атомов металла. Различие между $S_{0,\text{min}}$ и $S_{0,\text{max}}$ составляет от полутора до двух порядков величины. Если это различие отнести целиком на счет завышения коэффициента скорости реакции вследствие предположения $E_{s,11} = 0$, то можно оценить энергию активации стадии (8.11) (табл. 8.1).

К сожалению, существует ряд работ, в которых кинетический порядок реакции рекомбинации по концентрациям атомов не ис-

Таблица 8.1. Параметры, характеризующие рекомбинацию атомов азота на поверхности металла

Поверхность	$T_{ст}, K$	$\frac{k_{-8} 10^{k_8 9} [S_0]}{k_8 10}$, см ⁻² с ⁻¹	$(k_{8,11} + k_{8,12}) [S_0]$, см с ⁻¹	$\frac{k_8 9^{k-8} 10}{k_8 10^{(k_8 11 + k_8 12)}}$, см ⁻³	S_0 , мин, см ⁻²	S_0 , макс, см ⁻²	$E_{8,11}$, кал/моль
Cu	300	$1,24 \cdot 10^{18}$	$0,9 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^{15}$	$4 \cdot 10^{13}$		1970
CuO	300	$1,24 \cdot 10^{18}$	$0,9 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^{15}$	$4 \cdot 10^{13}$	$0,5 \cdot 10^{15}$	1554
Ag	300	$0,8 \cdot 10^{18}$	$0,2 \cdot 10^3$	$4,2 \cdot 10^{15}$	$0,8 \cdot 10^{13}$	$2,2 \cdot 10^{15}$	3091
Mo* (на стекле)	300	$1,25 \cdot 10^{19}$	$0,7 \cdot 10^3$	$1,9 \cdot 10^{16}$	$2,8 \cdot 10^{13}$	$1,3 \cdot 10^{15}$	2274

* Эксперименты [564] были проведены в коротком послесвечении разряда. Как показал анализ результатов, условие квазистационарности (8 16) может при этом не выполняться. Это ставит под сомнение методику обработки данных, принятую в [564], и полученные результаты, кажущуюся зависимость коэффициентов рекомбинации от концентрации атомов азота, температурную зависимость, поскольку при понижении температуры выполнимость условия (8 16) ухудшается. Поэтому приведены только данные при самой высокой температуре — 300K.

следует (в частности, на поверхностях окислов металлов [574]). Поэтому данные этих работ нельзя использовать для анализа.

Рекомбинация атомов кислорода на стекле и окислах металлов

В случае рекомбинации атомов кислорода, выходящих из разряда, на стекле наблюдается насыщение поверхности атомами, которое заканчивается примерно через 40 мин [575].

В процессе насыщения поверхности атомами баланс по кислороду не выполняется, по истечении этого времени он начинает выполняться, и наблюдается рекомбинация атомов по первому кинетическому порядку относительно их концентрации

$$Q_{рек}^{(a)} = \gamma_0 \frac{\bar{v}}{d} [O], \quad (8.38)$$

где γ_0 — коэффициент аккомодации рекомбинации атомов (отношение потока рекомбинировавших атомов к полному потоку), d — диаметр трубки. Значения γ_0 для пирекса при одинаковых температурах поверхности сильно изменяются, по данным разных авторов (рис. 8.4). Зависимости от давления газа при рекомбинации атомов в атмосфере чистого кислорода и аргона не наблюдалось [575—579]. Температурная зависимость не описывается экспонентой, т. е. простым законом Аррениуса (см. рис. 8.4).

Из сравнения экспериментальных данных с выражением (8.15) следует, что в этом случае должны выполняться соотношения (8.32), (8.33), как в случае рекомбинации атомов азота на металлах, и дополнительно соотношение

$$k_{s11} + k_{s13} \ll \frac{k_{-s10} k_{s9}}{k_{s10} [A_2]}, \quad (8.39)$$

где A_2 — молекулы кислорода или атомы аргона [577]. Тогда (8.15) преобразуется к виду

$$Q_{\text{рек}} = S_0 [O] (k_{s11} + k_{s12}) \quad (8.40)$$

или

$$S_0 (k_{s11} + k_{s12}) = \gamma_0 \bar{v} / d. \quad (8.41)$$

Это означает, что лимитирующей стадией рекомбинации является в данном случае именно реакция атома кислорода из объема с адсорбированными атомами, покрывающими все поверхностные центры. Изменение величины γ_0 в широких пределах при одной и той же температуре поверхности (см. рис. 8.4) свидетельствует о значительных изменениях величины S_0 в этих экспериментах (аналогичные изменения наблюдаются и при рекомбинации атомов азота (см. гл. IX, § 2)). Отступление от экспоненциального закона при увеличении температуры также может быть вызвано изменением S_0 .

Используя значения коэффициентов скорости, определенные из экспериментальных данных (8.35) (см. рис. 8.4), можно проверить выполнимость условий (8.32), (8.33) и (8.39). Характерное время десорбции атомов кислорода с поверхности можно оценить по времени установления концентрации адсорбированных атомов (~ 40 мин):

$$k_{-s9} \ll 4 \cdot 10^{-4}, \text{ с}^{-1}. \quad (8.42)$$

Подставляя его в соотношения (8.32), (8.42), получаем при $T_{\text{ст}} = 300 \text{ К}$

$$[O] (S_0 d)^{-1} \gg 10^{-4}. \quad (8.43)$$

Это соотношение выполняется, если даже принять максимальное значение $S_0 = 10^{-15} \text{ см}^{-2}$, $d = 10 \text{ см}$ и $[O] \gg 10^{12} \text{ см}^{-3}$. С повышением температуры левая часть (8.43) увеличивается, но может увеличиваться и характерное время десорбции атомов, так что (8.43), по-видимому, выполняется.

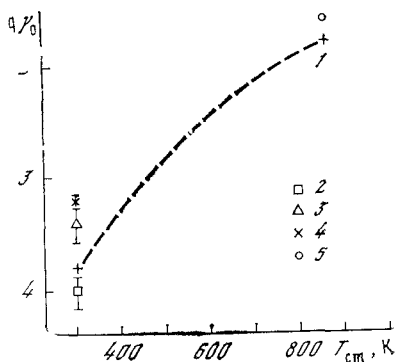


Рис. 8.4. Зависимость коэффициента аккомодации при рекомбинации атомарного кислорода на поверхности стекла и кварца от ее температуры

1 — данные работы [578], 2 — [577], 3, 4 — [579] в разных сериях экспериментов, 5 — [576]

Неравенство (8.33) для десорбции молекул кислорода со стекла также справедливо, поскольку, согласно данным [571],

$$k_{-8.10}^{(O_2)} = 0,7 \cdot 10^{12} \exp [-2800/(R_T T_{ст})] \quad (8.44)$$

и даже при комнатной температуре

$$k_{-8.10}^{(O_2)} \sim 10^{10} \text{ с}^{-1} \gg [O]/([S_0] d). \quad (8.45)$$

Более жестким является условие (8.39), которое преобразуется к виду ($T_{см} = 300 \text{ K}$)

$$(S_0/[A_2]) \gg 4 \cdot 10^{-8}. \quad (8.46)$$

Аналогичные оценки получаются и для поверхностей окислов магния, хрома, молибдена, свинца [576] и других неметаллических поверхностей, на которых молекулы кислорода не образуют более сильных химических связей. В этих случаях справедливы все приведенные выше соотношения, а скорость рекомбинации лимитируется скоростью реакции атомов кислорода (8.11).

Изменение зависимостей возможно, если молекулы в смеси могут образовывать более сильные химические связи с теми же поверхностными центрами, что и атомы кислорода.

Рекомбинация атомов кислорода на молибденовом стекле в тлеющем разряде в углекислом газе

Такая ситуация, по-видимому, имеет место при рекомбинации атомов кислорода на поверхности молибденового стекла, обрабатываемой разрядом в углекислом газе (см. гл. IX, § 3). Скорость рекомбинации в этом случае при $p = 1-2 \text{ Тор}$, $T_{ст} = 300-390 \text{ K}$, $j = 1-10 \text{ mA/cm}^2$ получена из экспериментальных данных:

$$Q_{рек}^{(O)} = \left(1,2 \pm \frac{2,4}{0,7} \right) \cdot 10^{20} \frac{[O]}{[CO]} \exp \left(- \frac{4300 \pm 600}{R_T T_{ст}} \right), \text{ (см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}). \quad (8.47)$$

Из наличия зависимости от концентрации молекул окиси углерода следует, что, по-видимому, именно эти молекулы могут образовывать сильные химические связи с активными поверхностными центрами, уменьшая концентрацию абсорбированных атомов кислорода.

Выражение (8.15) может описать полученные данные, если дополнятся соотношения (8.32), (8.33), как и в предыдущем случае, но дополнительное неравенство (8.39) меняется на обратное:

$$k_{-8.10}^{(CO)} k_{8.9} / [k_{8.10}^{(CO)} (CO)] \gg k_{8.11} + k_{8.12}. \quad (8.48)$$

Из сравнения получающейся в этом случае формулы с эксперимен-

тальными данными (8.47) следует:

$$\frac{Q_{\text{рек}}^{(a)} [\text{CO}]}{[\text{O}]} = \frac{S_0^* k_{8.9} k_{8.10}^{(\text{CO})}}{k_{8.10}^{(\text{CO})}} = \left(1,2 \pm \begin{matrix} 2,4 \\ 0,7 \end{matrix}\right) \times \\ \times 10^{20} \exp\left(-\frac{4300 \pm 600}{R T_{\text{cr}}}\right). \quad (8.49)$$

В этом случае в отличие от предыдущего температурная зависимость скорости рекомбинации определяется не скоростью реакции атомов (8.11), а скоростью десорбции молекул окиси углерода. Тот факт, что в знаменателе (8.47) стоит концентрация только молекул окиси углерода, объясняется тем, что энергии связи молекул кислорода ($\ll 2800$ кал/моль) и углекислого газа с поверхностными центрами меньше энергии связи молекул окиси углерода.

Стадия реакции атомов кислорода из объема с адсорбированными атомами становится в данном случае не лимитирующей. Неравенства (8.32), (8.35) и в этом случае справедливы, поскольку для десорбции кислорода они выполняются с большим запасом. Немного хуже обстоит дело с условием (8.48).

Оценим его справедливость, используя полученные ранее значения коэффициента скорости реакции атомов (8.41) и коэффициентов скорости, определяющих адсорбцию и десорбцию молекул окиси углерода (8.49). Если использовать самые высокие значения γ_0 при 300K (см. рис. 8.4), то неравенство (8.48) выполняется уже при $S_0^* \sim S_0$. Однако в разряде количество активных центров (S_0^*) может существенно увеличиться по сравнению с поверхностью, не подвергавшейся обработке, что делает это неравенство еще более справедливым. Повышение температуры также улучшает его выполнение.

Таким образом, добавка в рабочий газ молекул, образующих более прочные химические связи с поверхностью (в данном случае окиси углерода), меняет кинетику рекомбинации, приводя к смене лимитирующей стадии, изменению энергии активации, появлению зависимости от концентрации молекулярной добавки и изменению абсолютных значений коэффициентов рекомбинации.

Это обстоятельство не было учтено авторами работы [580], которые пытались сравнивать значения, полученные из предела воспламенения смесей $\text{H}_2 : \text{CO} : \text{O}_2$, с коэффициентами рекомбинации атомов кислорода на поверхности в чистом кислороде [575—579]. Вместе с тем сравнение с данными, полученными в разряде в углекислом газе (при наличии окиси углерода), показывает совпадение энергий активации рекомбинации (~ 4000 кал/моль [580]). Абсолютные значения [580] в два-три раза ниже, чем в разряде, что может объясняться меньшей концентрацией поверхностных активных центров без обработки разрядом.

В тлеющем разряде в углекислом газе был определен также коэффициент скорости гетерогенной рекомбинации атомов кисло-

рода и молекул окиси углерода с образованием углекислого газа (см. гл. IX, § 3). Второй кинетический порядок по концентрациям компонент

$$Q_{\text{рек}}^{(9)} = (4,7 \pm 1,2) \cdot 10^{-17} [\text{O}][\text{CO}], \text{ см}^4 \cdot \text{с}^{-1}, \quad (8.50)$$

в этом случае может объясняться тем, что реакция идет одновременно по двум каналам:



Этим же объясняется отсутствие зависимости от давления и температуры поверхности.

Вследствие малой суммарной скорости реакций (8.51), (8.52) по сравнению со скоростью рекомбинации атомов кислорода их протекание практически не сказывается на балансе частиц, адсорбированных на поверхностных активных центрах.

Разделить влияние всех этих факторов на основании экспериментальных данных весьма затруднительно, поскольку влияние рекомбинации было обнаружено лишь при больших степенях разложения, а они достигались в весьма узком диапазоне режимов $T_{\text{ст}} = 350-390\text{K}$, $p = 1-2 \text{ Тор}$, $j \simeq 10 \text{ мА/см}^2$.

Рекомбинация атомов водорода на стекле

В этом случае зависимости скорости рекомбинации атомов от давления не наблюдается, что свидетельствует об отсутствии заметной адсорбции молекул водорода на тех центрах, на которых адсорбируются атомы водорода.

При выполнении условий (8.33) и (8.35) получаем

$$Q_{\text{рек}} = \frac{S_0 [A]_s^2 (k_{s11} + k_{s12}) k_{s9}}{k_{s9} [A] + k_{-s,9}}. \quad (8.53)$$

Поскольку эксперименты по рекомбинации атомов водорода были проведены в очень широком диапазоне изменения температуры поверхности, включая и область криогенных температур, выполнение условия (8.32) при этом не гарантировано, что и приводит к отличию формулы (8.53) от соответствующих формул в случае рекомбинации атомов азота и кислорода.

Выражение (8.53) аналогично полученному в [567], с такой же степенью точности описывает экспериментальные данные.

Для объяснения экспериментальных данных в столь широком диапазоне температур предполагается наличие двух типов активных центров на поверхности, энергии связи атомов водорода с которыми составляют 42 и 2,1 ккал/моль соответственно. Суммарная скорость реакции получается суммированием двух выражений типа (8.53) для центров обоих типов.

Выражение (8.53) объясняет смену кинетических порядков ре-

акции рекомбинации — переход от первого порядка при низких температурах ($k_{-8,9} \ll k_{8,9} [A]$) ко второму — при высоких ($k_{-8,9} \gg k_{8,9} [A]$) [567].

Таким образом, проведенный анализ кинетики рекомбинации атомов на поверхности твердых тел показал, что все разнообразие кинетических закономерностей для атомов различного сорта и на различных типах поверхностей может быть объяснено на основе общей кинетической схемы (8.9) — (8.12), соответствующей механизму Или—Ридила с учетом возможной адсорбции атомов и молекул на поверхностных центрах одного и того же типа. Исключение может составлять рекомбинация атомов при малых потоках на поверхность (например, в сверхвысоком вакууме), когда не устанавливается стационарная концентрация адсорбированных атомов или она слишком мала.

Отличие кинетических закономерностей, наблюдаемых для атомов различного сорта на одной и той же поверхности (например, азота, кислорода, и водорода на стекле) и атомов одного сорта на различных поверхностях (атомы азота на стекле и металлах) и в атмосфере различных газов (атомы кислорода в чистом кислороде и в смесях с окисью углерода), объясняется существенными изменениями соотношений между коэффициентами скорости стадий десорбции атомов и молекул и химической реакции. В различных случаях лимитирующей может быть любая из этих стадий, а при изменении параметров возможна смена лимитирующих стадий. Следствием этого являются наблюдаемые зависимости суммарных коэффициентов скорости рекомбинации от давления газа, смена кинетического порядка реакции по концентрациям атомов, смена температурной зависимости.

Следует иметь в виду, что рассмотренная выше модель предполагала наличие идеальной поверхности тела, неизменность концентрации и отсутствие взаимодействия активных центров. Учет этих особенностей, наблюдавшихся в многочисленных экспериментах по адсорбции газов [568, 569, 571, 572], может привести к уточнению некоторых зависимостей, в частности от температуры поверхности. Тем не менее такое уточнение, по-видимому, не изменит тех основных закономерностей, которые можно установить на основании рассмотренной выше идеализированной модели.

Определение значений коэффициентов скорости различных стадий из измеренных суммарных коэффициентов рекомбинации наряду с постановкой специальных экспериментов [569—571] дает основание для экстраполяции полученных значений коэффициентов рекомбинации за пределы диапазона параметров, реализованных в конкретных экспериментальных установках. Эти данные позволяют оценить применимость такой экстраполяции.

В заключение этого раздела укажем, что аналогичный механизм справедлив и для рекомбинации других радикалов. Поэтому для них следует ожидать закономерностей, аналогичных закономерностям при гетерогенной рекомбинации атомов.

МЕХАНИЗМЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ
В НЕРАВНОВЕСНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
РАЗРЯДАХ

Экспериментальное исследование механизмов разложения химических соединений в неравновесной плазме, включающих стадии возбуждения (см. гл. V), ионизации (см. гл. VI), диссоциации исходных молекул (см. гл. VII), рекомбинации фрагментов (обратные реакции) (см. гл. VIII), а также образования молекул более сложных, чем исходные (синтез), необходимо для создания теории химических процессов в плазме, находящей широкое применение для решения ряда научных и прикладных задач [1—12, 24, 25, 244, 301, 581—583].

В настоящее время имеется несколько упрощенных подходов к описанию химических превращений в неравновесной плазме электрических разрядов: статистическая теория [67], теория энергетического катализа [584—587] и введение активных частиц [244, 582, 587]. Все эти подходы при описании химических реакций в неравновесной плазме сталкиваются с принципиальными затруднениями, обусловленными неприменимостью таких понятий, как единая температура системы (неравновесные распределения частиц по скоростям и уровням, многотемпературность систем, активные частицы и т. д.). Кроме того, они основаны на ряде принципиальных допущений: например, пренебрежение обменом энергией между подсистемами, который велик по сравнению с запасом энергии в подсистемах, — в статистической теории (см. гл. I, § 1); полное подобие механизмов реакций в разрядах и в классических низкотемпературных химических системах, за исключением ускорения реакций разложения под действием энергии электрического поля — в теории энергетического катализа [584—587]. Все эти затруднения могут быть преодолены естественным образом только при описании механизмов превращений с помощью неравновесной кинетики. Однако оно требует более детальных исследований механизмов химических реакций на модельных системах и создания адекватных моделей для описания процессов в неравновесной плазме [5,8,9,10,322].

§ 1. КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ С УЧЕТОМ ДИФфуЗИИ И ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ

Изменение параметров плазмы электрических разрядов по радиусу разрядной трубки и по ее длине, обусловленное теплоотдачей (профиль температур газа), химическими реакциями (влияние изменения состава газа), наличием приэлектродных зон с повышенными напряженностями поля (анодное и катодное падение потенциала), диффузией частиц — все это приводит к специфическим требованиям при постановке экспериментов в электрических разрядах. Если добавить к этим факторам, влияющим на кинетику

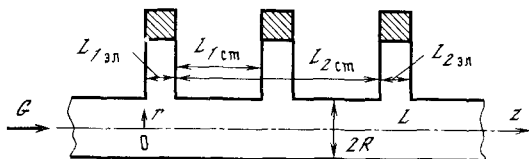


Рис. 9.1. Схема разрядной трубки и принятая система координат

химических реакций, необходимость диагностики большого числа параметров неравновесной плазмы (см. гл. II, § 3), то оказывается, что наиболее удобным объектом для исследования механизмов химических реакций является положительный столб тлеющего разряда постоянного тока в стационарном потоке газа при отсутствии страт и неустойчивостей.

Стационарный поток газа позволяет применять все методы диагностики параметров стационарной плазмы и получать кинетические кривые — зависимости концентраций компонентов газа от времени начала химической реакции (входа исследуемого газа в зону действия электрического разряда) или конца воздействия разряда (после выхода газа из его зоны).

Поле концентраций незаряженных частиц в стационарном цилиндрически-симметричном потоке газа (рис. 9.1) при $p = \text{const}$ ¹ описывается системой уравнений

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[D_i N_0 \frac{\partial y_i}{\partial z} \right] + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r D_i N_0 \frac{\partial y_i}{\partial r} \right] - \frac{\partial}{\partial z} (u N_0 y_i) + Q_i = 0, \quad (9.1)$$

где y_i , D_i — молярная доля и коэффициент диффузии i -й компоненты, N_0 — полное число частиц, Q_i — плотность источников частиц данного сорта, образующихся и гибнущих в единице объема в результате химических реакций. Все эти величины являются

¹ Выполнимость условия $p = \text{const}$ по длине разрядной трубки необходимо контролировать в ходе экспериментов. При больших скоростях газа ($u > 10^3 - 10^4$ см/с) и при наличии быстрых реакций разложения оно может не выполняться.

функциями двух координат — r и z . Система (9.1) должна быть дополнена граничными условиями, отражающими образование и гибель частиц на стенках разрядной трубки и электродах:

$$D_i N_0 \left. \frac{\partial y_i}{\partial r} \right|_{r=R} = Q_i(R, z) \quad (9.2)$$

и начальными условиями

$$\left. \frac{\partial y_i}{\partial z} \right|_{z \rightarrow -\infty} = 0, \quad y_i|_{z \rightarrow -\infty} = y_i^{(0)}. \quad (9.3)$$

Здесь $y_i^{(0)}$ — концентрации компонентов в исходном газе.

Большинство применяемых на практике методов диагностики концентраций (см. гл. II, § 3) дает средние по радиусу значения концентраций компонентов.

Усреднение по радиусу уравнений (9.1) с учетом (9.2) приводит к следующей системе уравнений:

$$\frac{d}{dz} \left(D_i N_0 \frac{dy_i}{dz} \right) + \frac{2}{R} Q_i(R, z) - \bar{g} \frac{d}{dz} \left(\frac{y_i(z)}{\mu(z)} \right)^{c_m} + \bar{Q}_i(z) = 0, \quad (9.4)$$

где $\bar{g} = (G/\pi R^2)$ — среднее по сечению трубки значение массового расхода газа (G — полный массовый расход, г/с), μ — молекулярный вес смеси, а черта сверху означает усреднение по радиусу r во всех случаях, за исключением величин $\bar{y}_i^{c_m}(z)$, являющихся среднемассовыми значениями.

§ 2. МЕХАНИЗМЫ РАЗЛОЖЕНИЯ МОЛЕКУЛ АЗОТА В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ

Измерение концентраций атомов азота на выходе из разряда

В большинстве работ, в которых в том или ином виде ставилась задача исследования разложения азота, авторы ограничивались измерением стационарных концентраций атомов на выходе из разряда или после его выключения с помощью различных методов: NO — титрования [244, 588—595], масс-спектрометрии [244, 596], электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [597, 598], пленочными полупроводниковыми зондами, сопротивление которых меняется при адсорбции атомов [290], поглощения УФ-излучения атомами [85, 291], а также по изменению давления газа в статической системе в результате поглощения атомов металлическими покрытиями [204, 296]. Отсутствие сведений о параметрах плазмы, особенно ВЧ- и СВЧ-разрядов и разряда в полном катоде, влияющих на скорости различных процессов, а также пространственная неоднородность параметров этих разрядов не позволяют использовать результаты этих работ для нахождения наиболее вероятных механизмов разложения азота.

Кроме того, измерение стационарных концентраций атомов дает мало возможностей для анализа механизмов, поскольку неизвестны ни стадии диссоциации (см. гл. VII), ни стадии гибели атомов (см. гл. VIII). Измерения скорости разложения азота по поглощению его атомов стенкой [204], покрытой атомами металлов, могут обладать большими систематическими погрешностями, так как наряду с химическим связыванием на поверхности металла происходит рекомбинация атомов (см. гл. VIII). При больших потоках атомов на стенку, характерных для тлеющего разряда, очень быстро должно происходить насыщение поверхности, что в дальнейшем должно приводить к снижению скорости поглощения и увеличению роли рекомбинации. Экспериментально эти соображения подтверждаются данными работы [296].

Наиболее полно параметры плазмы исследованы в тлеющем разряде постоянного тока при давлении 0,6—10 Тор и плотности тока $j = 1,5—10$ мА/см² (см. гл. II, § 3).

Механизм разложения азота также наиболее систематически исследован в этом диапазоне параметров [293—295, 599—601].

Для регистрации атомов азота в этих работах использовался хемиллюминесцентный метод.

Как показано в большом количестве работ с помощью всех перечисленных выше методов измерения концентраций, интенсивность излучения первой положительной системы полос азота N_2 ($B^3\Pi_g, v \rightarrow A^3\Sigma_u^+, v'$) при рекомбинации атомов азота пропорциональна квадрату концентрации последних и слабо зависит от температуры газа и давления [293, 294]. В частности, для суммарной интенсивности секвенции $\Delta v = v - v' = 4$ полос $v = 10—12$ имеем

$$J_p = \sum_{\substack{v=10 \\ \Delta v=4}}^{12} J_{v'v} = \frac{(1,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-18}}{1 + 0,17p^{-1}} [N]^2 \left(\frac{T_r}{300} \right)^{-(1 \pm 0,3)}, \text{ фот} \cdot \text{см}^{-3}\text{с}^{-1}, \quad (9.5)$$

где p — давление, Тор.

Зависимость, отличающаяся от (9.5), была получена в единственной работе [602]. Как показал анализ ее результатов, это объясняется методической погрешностью: при течении газа от места измерения концентрации атомов до места измерения интенсивности часть атомов успевала рекомбинировать.

Соотношение (9.5) использовалось для измерения концентрации атомов азота на расстоянии $\Delta z = 4—6$ см от разряда вниз по потоку. При скоростях газа 40—90 см/с время его прохождения от разряда до места измерения составляло 40—200 мс. Исследование механизма возбуждения N_2 ($B^3\Pi_g, v$) (см. гл. V, § 4) показало, что при таких временах заселение обусловлено только рекомбинацией атомов. Спектр излучения также имел вид, характерный для рекомбинационного послесвечения, и не менялся при изменении

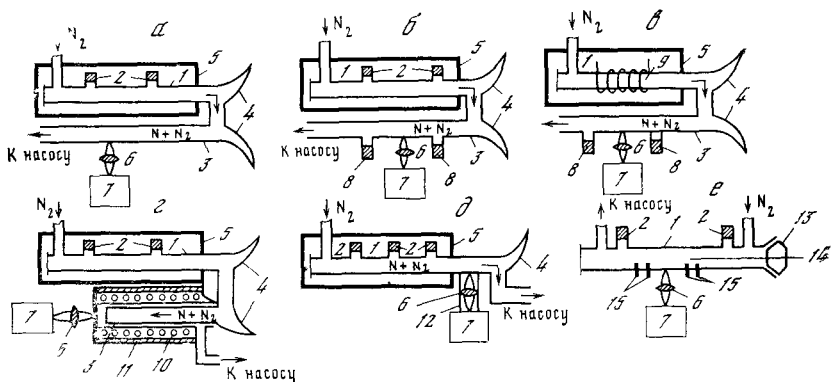


Рис. 9.2. Схема различных вариантов установки для исследования рекомбинационного послесвечения азота (*a* — *z*), измерения концентрации атомов на выходе из разряда ($\Delta z = 5-6$ см) (*б*) и температуры газа терморпарным методом (*е*)

1 — основная трубка тлеющего разряда, 2 — электроды, 3 — трубка для исследования рекомбинационного послесвечения, 4 — «рога Вуда» для поглощения рассеянного света разряда, 5 — светозащитный экран, 6 — линза, 7 — схема регистрации интенсивности спектра, 8 — электроды дополнительного разряда для активирования поверхности трубки наблюдения, 9 — индуктор ВЧ-разряда, 10 — нагреватель (300—500 К), 11 — кожух для охлаждения поверхности трубки послесвечения (77—300 К), 12 — тубус системы регистрации, 13 — шлиф, 14 — терморпара, 15 — зонды для измерения напряженности поля [139, 293—295, 417]

времени прохождения от разряда до точки измерения от 40 мс до нескольких десятков секунд.

Интенсивность излучения первой положительной системы в разряде на два-три порядка величины превышает регистрируемую интенсивность рекомбинационного спектра, что потребовало разработки специальных конструкций трубок (рис. 9.2) и делает измерения этим методом в разряде и на более близких расстояниях невозможными. Вклад рассеянного излучения разряда определялся по виду регистрируемого спектра.

При определении концентраций атомов на выходе из разряда возникает необходимость учета гибели их при течении газа до места наблюдения (9.4). Решение этой задачи необходимо при использовании всех перечисленных выше методов измерения концентрации (заметим, что ни один из них неприменим для измерения концентрации атомов непосредственно в зоне горения разряда, за исключением масс-спектрометрического), но гибель атомов, как правило, не учитывается.

Для экстраполяции измеренных концентраций к выходу из разряда $\Delta z = 0$ необходимо измерять коэффициенты рекомбинации атомов непосредственно в той же установке, поскольку скорость гетерогенной рекомбинации зависит от способа обработки трубки и некоторый вклад может давать гомогенная рекомбинация с участием возбужденных частиц, поступающих из разряда.

Механизм и скорости рекомбинации атомов азота в послесвечении и в разряде

Атомы азота получались в дополнительном ВЧ-разряде или тлеющем разряде постоянного тока (см. рис. 9.2, *a — e*), а затем поступали в трубку для исследования послесвечения. В ней измерялось распределение концентраций при различных давлениях, скоростях течения газа, концентрациях атомов на выходе (задаваемых режимом разряда), а также способах обработки поверхности трубки наблюдения [295, 417, 603].

Ввиду малости степени разложения азота в системе (9.4) можно положить $\mu = \text{const}$. Кроме того, согласно оценкам [293, 294],

$$\frac{\bar{y}_N}{y_N(R)} \simeq 1 + \frac{k_{\text{ст}} [N(R)] R^2}{6RD_N}, \quad (9.6)$$

где $k_{\text{ст}}$ — коэффициент рекомбинации атомов на стенке разрядной трубки. В исследованном диапазоне параметров отличие средних по радиусу относительных концентраций атомов азота от их значений на стенке не превышает $\sim 12\%$, т. е. с достаточной точностью можно положить

$$\bar{y}_N \simeq y_N(R). \quad (9.7)$$

Соотношение (9.7) было подтверждено экспериментально путем измерения радиального профиля интенсивности хемилюминесценции. Оказалось возможным пренебречь также и продольной диффузией атомов, поскольку во всех случаях и в послесвечении и в разряде выполнялось соотношение

$$D_N N_0 \mu_0 / (L_x \bar{g}) \ll 1, \quad (9.8)$$

где L_x — характерная длина изменения концентраций атомов, определяемая экспериментально. В послесвечении скорость диссоциации молекул равна нулю, и с учетом процессов гибели атомов в объеме и на поверхности по первому и второму кинетическим порядкам имеем

$$-\bar{u} \frac{d[N]}{dz} = k_{\text{ст}}^{(1)} [N] + k_{\text{ст}}^{(2)} [N]^2 + k_{\text{М}}^{(1)} [N][M] + k_{\text{М}}^{(2)} [N]^2[M], \quad (9.9)$$

где \bar{u} — среднemasсовая скорость газа.

Предполагая постоянство всех коэффициентов скоростей по длине трубки, получаем решение

$$\frac{[N(z_0)]}{[N(z)]} = \left(\frac{k_{\text{ст}}^{(2)} + k_{\text{М}}^{(2)} [M]}{k_{\text{ст}}^{(1)} + k_{\text{М}}^{(1)} [M]} [N(z_0)] + 1 \right) \times \\ \times \exp \left\{ \left(k_{\text{ст}}^{(1)} + k_{\text{М}}^{(1)} [M] \right) \frac{z - z_0}{\bar{u}} \right\} - [N(z_0)] \frac{k_{\text{ст}}^{(2)} + k_{\text{М}}^{(2)} [M]}{k_{\text{М}}^{(1)} [M] + k_{\text{ст}}^{(1)}}. \quad (9.10)$$

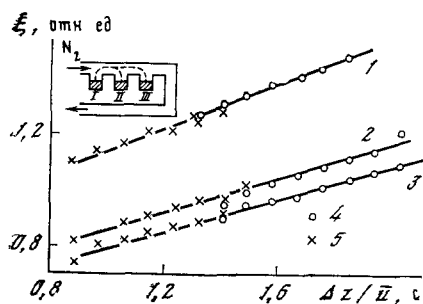


Рис. 9.3. Зависимость величины ξ от среднего времени течения газа с момента выхода из разряда при $p = 2$ Тор, $\bar{u} = 57$ см/с и силах тока 30 (1), 60 (2) и 75 мА (3)

Точки (4, 5) получены при горении разряда между электродами I—III и I—II соответственно

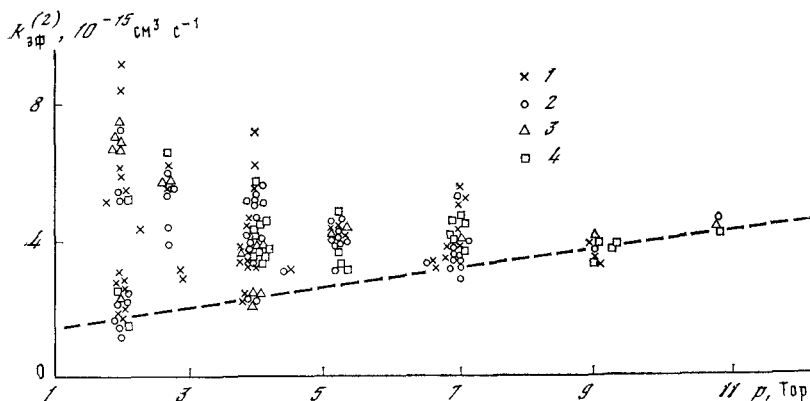


Рис. 9.4. Зависимость эффективного коэффициента рекомбинации атомов азота от давления газа при различной молярной концентрации атомов (y_N) на входе в трубку послесвечения

1 — $y_N = 0,002$, 2 — $0,003$, 3 — $0,005$, 4 — $0,007$

Линия — расчет, если $k_{\text{ст}}^{(2)} = 1,5 \cdot 10^{-15}$ см² с⁻¹ и не зависит от давления

Здесь $[N(z_0)]$ — концентрация атомов в сечении, принятом за начальное.

Если рекомбинацией по первому кинетическому порядку можно пренебречь, то решение имеет более простой вид:

$$\begin{aligned} \xi(z) &= \frac{[N(z_0)]}{[N(z)]} = 1 + [N(z_0)](k_{\text{ст}}^{(2)} + k_{\text{M}}^{(2)}[M]) \frac{z - z_0}{u} = \\ &= 1 + [N(z_0)] k_{\text{эф}}^{(2)} \frac{\Delta z}{u}. \end{aligned} \quad (9.11)$$

Все экспериментальные данные в диапазоне параметров $p = 2 - 13$ Тор, $y_N(z_0) = 0,002 - 0,03$, $T_r(R) = 300$ К описывались выражением (9.11). Отклонение точек от прямых (рис. 9.3), описываемых формулой (9.11), не выходило за пределы случайных погрешностей (2—3%). Следовательно, рекомбинация обусловлена реакциями второго кинетического порядка относительно концентрации ато-

мов во всем исследованном диапазоне параметров, что согласуется с выводами большинства работ (см. гл. VIII, § 2). Из наклонов прямых $\xi(z)$ были получены суммарные значения коэффициентов рекомбинации

$$k_{эф}^{(2)} = \frac{R}{2} k_{ст}^{(2)} + k_M^{(2)} [N_2]. \quad (9.12)$$

Значения коэффициентов рекомбинации, измеренные в одной серии экспериментов², не зависели от тока разряда, генерировавшего атомы, что свидетельствовало об отсутствии зависимости их от концентрации атомов и возбужденных частиц, пришедших из разряда или образовавшихся в самом послесвечении.

Разброс значений коэффициентов рекомбинации в разных сериях измерений составлял $\sim 20\%$ при давлениях свыше 4 Тор, но увеличивался с уменьшением давления, достигая 300% при $p = 2$ Тор. Он значительно превышал случайные погрешности измерений (рис. 9.4). Обычно вклад гетерогенной и объемной рекомбинаций атомов разделяют на основании вида зависимости суммарного коэффициента скорости от давления [244, 593]. Как было показано (см. гл. VIII, § 2), коэффициент гетерогенной рекомбинации может уменьшаться с давлением газа. Поэтому использование такого приема некорректно.

Полученные данные (см. рис. 9.4) свидетельствуют о существенном вкладе гетерогенной рекомбинации атомов азота, поскольку суммарный коэффициент слабо увеличивается с давлением только при $p \geq 9$ Тор и в пределах разброса данных не зависит или даже уменьшается с увеличением давления при более низких давлениях. Большая невоспроизводимость данных также свидетельствует об определяющей роли стенки.

Поэтому для определения концентраций атомов на выходе из разряда ($\Delta z = 0$) по результатам измерений в сечении $\Delta z = 5$ см необходимо использовать значения суммарных коэффициентов, измеренные непосредственно в той же серии экспериментов.

На результаты такого определения концентраций может существенно повлиять ряд факторов. В частности, к увеличению скорости рекомбинации атомов после выхода из разряда может привести распыление металлического электрода. Рекомбинация на его поверхности также может исказить получаемые данные.

Наличие металлического электрода на выходе из разрядной трубки или его распыление на стекле может привести к увеличению скорости рекомбинации атомов (см. гл. VIII, § 2) и существенно уменьшить концентрацию атомов азота на выходе из разряда по сравнению с концентрациями в разряде.

Поэтому после проведения описанных выше экспериментов по гетерогенной рекомбинации атомов азота в трубку послесвечения

² Под серией экспериментов подразумеваются измерения в течение 1–2 ч без изменения давления газа.

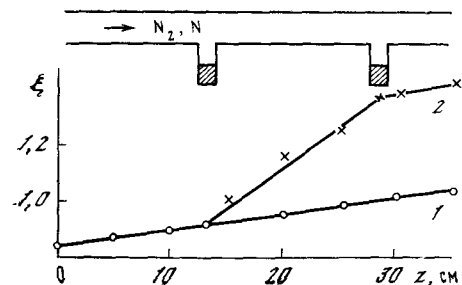
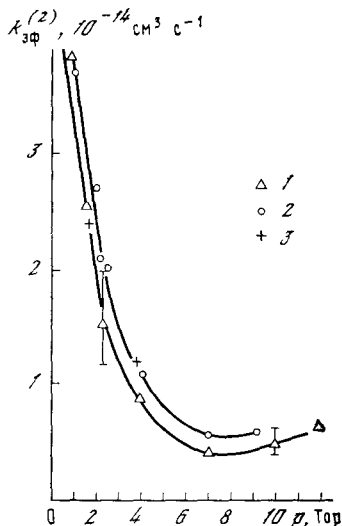


Рис. 9.5. Распределение относительной концентрации атомов азота по длине трубки послесвечения до обработки стенок разрядом (1) и через 0,5 с после выключения дополнительного разряда (2) ($p = 2$ Тор, $i = 60$ мА, $R = 1,6$ см)

Рис. 9.6. Зависимость эффективного коэффициента рекомбинации атомов азота в трубке, обработанной тлеющим разрядом, от давления газа в азоте особой (1,2) и технической чистоты (3) ($R = 1,6$ см)

1 — $i = 60$ мА, 2 — 10, 3 — 60



были впаяны коваровые электроды, такие же, как в основной разрядной трубке, на расстоянии $L = 15$ см друг от друга (см. рис. 9.2, б, в) и проведены повторные измерения скорости рекомбинации атомов. Никаких изломов в распределении величины $\xi(z)$ (рис. 9.5) в районе металлических электродов не было обнаружено. Следовательно, наличие металлических электродов и распыление их материала не влияют на скорость и механизм рекомбинации атомов азота в исследованном диапазоне параметров $p \geq 1,5$ Тор. После этого было проведено исследование роли обработки стеклянной стенки тлеющим разрядом. Для этого при постоянно горящем разряде, генерирующем атомы азота, в трубке послесвечения зажигался дополнительный тлеющий разряд. Через 10—25 мин разряд выключался и измерялось распределение концентрации атомов азота в трубке послесвечения. Измерения начинались через 0,3 с после выключения дополнительного разряда.

Эти эксперименты показали, что на участке трубки, стенки которого обрабатывались разрядом, наблюдается резкое увеличение коэффициентов скорости рекомбинации (см. рис. 9.5). На участках, не подвергавшихся непосредственному воздействию разряда, изменения этих коэффициентов не происходит. Следовательно, при экстраполяции результатов измерений концентрации атомов на сечение $\Delta z = 0$ (выход из разряда) можно использовать значения k_2 , полученные на стекле, не обработанном разрядом (см. рис. 9.4).

Увеличение коэффициентов скорости рекомбинации (рис. 9.6) после обработки разрядом составляет до десяти раз при давлении

($p \approx 1,5-2$ Тор). По мере роста давления газа эффект несколько уменьшается, но всегда превышает погрешность измерений. Разброс значений коэффициентов на поверхности, обработанной разрядом, даже в разных сериях экспериментов не превышает 10% при всех давлениях.

Поскольку ранее этот эффект не был известен, было проведено его детальное исследование. Нагрев стенок разрядной трубки до той же температуры без включения разряда не приводил к существенному увеличению коэффициента скорости рекомбинации. Следовательно, эффект действительно связан с обработкой стенок потоком частиц из разряда.

Вместе с тем зависимость коэффициентов скорости рекомбинации от силы тока оказалась весьма слабой и практически не выходила за пределы погрешностей измерений.

Увеличение времени обработки стенок разрядом свыше 15—20 мин и замена разряда постоянного тока, обрабатывающего стенку на ВЧ также не изменили значений коэффициентов скорости рекомбинации. Это свидетельствует о насыщении эффекта обработки, так как увеличение тока разряда приводит к увеличению потока электронов, ионов и возбужденных частиц на стенку.

С течением времени после выключения разряда происходит монотонное уменьшение коэффициента скорости рекомбинации. Примерно через 20 мин его значение падает до того, которое наблюдалось до зажигания разряда, т. е. воздействие разряда является обратимым.

Наблюдаемое увеличение скорости рекомбинации при воздействии на стенки электрического разряда объясняется, по-видимому, очисткой поверхностных центров адсорбции (см. гл. VIII, § 2). Этот вывод подтверждается тем, что аналогичный эффект (сильное тушение рекомбинационного послесвечения) наблюдался после длительного прогрева стенок при непрерывной откачке газа [604].

Для проверки этого предположения поверхность трубки была покрыта фосфорной кислотой. До включения разряда наблюдалось небольшое (раза в полтора) снижение коэффициентов рекомбинации. Однако после получасового горения разряда коэффициенты рекомбинации не отличались от значений, полученных до покрытия стенок фосфорной кислотой. Аналогичный эффект — разрушение кислотных и щелочных покрытий поверхности трубки электрическим разрядом — наблюдался и в работах [604, 605].

Таким образом, эти эксперименты подтвердили выдвинутое предположение о роли очистки центров.

Механизм воздействия разряда на поверхность стенки — очистка поверхностных центров адсорбции — объясняет все наблюдавшиеся факты: насыщение эффекта обработки при увеличении силы тока и времени обработки, воспроизводимый характер воздействия (стабильность коэффициентов рекомбинации), обратимость эффекта после прекращения разряда (поверхностные центры снова

занимаются молекулами примесей), аналогичное влияние прогрева при длительной откачке.

Если предположить, что эффект обработки связан с созданием новых центров адсорбции на поверхности, то все наблюдавшиеся факты плохо поддаются объяснению.

В ряде работ предполагалось, что активные поверхностные центры адсорбции могут быть заняты молекулами примесей, таких, как кислород, водород и вода. Это должно приводить к снижению коэффициентов гетерогенной рекомбинации. Эксперименты с малой добавкой $\sim 0,2\%$ кислорода и воды (технический азот) показали, что на стенке, обработанной разрядом, малые примеси не влияют на величину коэффициента рекомбинации.

На основании накопленных к настоящему времени данных можно утверждать, что очистка поверхности в разряде обусловлена столкновениями заряженных частиц, и прежде всего ионов. Это подтверждают следующие факты.

1. Увеличение коэффициента рекомбинации атомов азота ограничено зоной горения разряда (см. рис. 9.5).

2. Очистка зондов Ленгмюра, помещаемых в разряд, при плавающем потенциале, когда поток заряженных частиц на него равен нулю, не происходит. Очистка наиболее эффективна при ионном токе на зонд [114].

3. Обработка поверхности потоком радикалов, атомов и возбужденных частиц приводит не к увеличению, а к снижению скорости рекомбинации: интенсивность рекомбинационной люминесценции, т. е. концентрации атомов азота в трубке послесвечения, увеличивается с течением времени горения разряда. Аналогичный эффект — уменьшение скорости гетерогенной рекомбинации радикалов различных типов — наблюдается и при протекании разветвленных цепных химических реакций (так называемое явление пассивации поверхности) [289]. Эффект очистки поверхности разрядом может быть не связан с химическими реакциями, поскольку она достигается и в электрических разрядах в инертных газах.

В настоящее время очистка поверхности образцов в неравновесных электрических разрядах широко используется в различных технологических операциях [606], в частности, для подготовки образцов в электронной микроскопии [12].

Таким образом, гетерогенная рекомбинация атомов азота является преобладающим каналом их гибели при $p < 5$ Тор даже на необработанной специально поверхности трубки из молибденового стекла. Обработка стенок разрядом приводит к существенному увеличению роли гетерогенной рекомбинации. Скорость объемной рекомбинации сравнивается при этом со скоростью гетерогенной лишь при давлениях около 10 Тор и $T_g(R) = 300$ К.

С повышением температуры газа и стенки вклад объемной рекомбинации снижается. Однако использование полученных значений коэффициентов рекомбинации для анализа механизма разложения азота в разряде и, в частности, для экстраполяции измерен-

ных концентраций атомов к сечению выхода из разряда требует дальнейшего обоснования. В момент выключения разряда возможны быстрые изменения скорости рекомбинации за счет, например, короткоживущих центров адсорбции ($\tau < 0,1-0,2$ с). Кроме того, скорость гомогенной рекомбинации может увеличиться вследствие влияния заряженных и возбужденных частиц, концентрации которых в разряде и коротком послесвечении существенно выше, чем в длинном ($\tau > 0,3$ с) послесвечении разряда.

Специальное исследование этого вопроса показало, что образование возбужденных и заряженных частиц в разряде и при рекомбинации атомов не приводит к увеличению суммарной скорости гомогенной рекомбинации.

Это обусловлено только тем, что коэффициенты рекомбинации с участием возбужденных частиц $N(^2D, ^2P)$ не превышают соответствующих значений для невозбужденных $N(^4S)$ [139, 293, 603].

Это дало основание использовать полученные выше значения коэффициентов скорости гетерогенной и гомогенной рекомбинаций $k_{\text{ф}}^{(2)}$ (см. рис. 9.4) для экстраполяции результатов измерения концентраций атомов азота в сечении $\Delta z = 5-6$ см на выходное сечение разряда ($\Delta z = 0$). При этом учитывалось также остывание газа после выхода его из разряда [293].

Результаты определения концентрации атомов в сечении $\Delta z = 0$ воспроизводились с разбросом, не превышающим погрешности относительных измерений. При длине разряда $L \geq 30$ см в исследованном диапазоне параметров ($p = 1,5-10$ Тор, $i = 15-75$ мА, $R = 1,6$ см, $\bar{u} = 40-90$ см/с)³ концентрация атомов на выходе из разряда не зависит от времени пребывания газа в нем при $p = \text{const}$, $i = \text{const}$. Это означает, что характерное время разложения азота не превышает на всех режимах $\sim 0,3$ с и на выходе достигаются стационарные концентрации атомов.

Нестационарные участки кинетических кривых (рис. 9.7), удалось получить лишь на отдельных режимах: $p = 3-7$ Тор, $i \leq 20$ мА при длине разряда $L = 15$ см. Дальнейшее уменьшение длины разряда или увеличение скорости потока газа приводило к сильному изменению геометрической формы входного участка разряда и его параметров по всей длине положительного

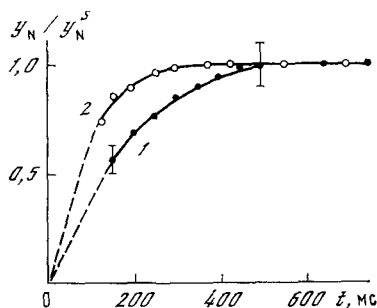


Рис. 9.7. Зависимость относительной концентрации атомов азота на выходе ($\Delta z = 0$) от среднего времени пребывания газа в разряде при $R = 1,6$ см, $p = 5,6$ Тор, $i = 10$ мА (1) и 15 мА (2)

³ Указанное значение соответствует скорости газа до входа в разряд.

столба ⁴. Поэтому эти данные не использовались для анализа механизмов разложения.

Обработка экспериментальных данных проводилась с помощью уравнений (9.2), (9.4), принимающих в зоне разряда вид

$$\frac{\bar{g}}{\mu} \frac{\partial y_N}{\partial z} = \bar{Q}_n - k_{эф}^{(2)} y_N^2 [N_2(R)]^2, \quad (9.13)$$

где \bar{Q}_n — средняя по сечению скорость диссоциации азота. Решением его в предположении, что скорость разложения не зависит от координаты z , является выражение

$$y_N(t) = y_N^s \frac{\exp(t/\tau_s) - 1}{\exp(t/\tau_s) + 1}, \quad (9.14)$$

где

$$y_N^s = \frac{1}{[N_2(R)]} \sqrt{\frac{Q_n}{k_{эф}^{(2)}}}, \quad t = \frac{[N_2(R)] \mu}{\bar{g}}, \quad \tau_s = 0,5 \sqrt{\frac{Q_n}{k_{эф}^{(2)}}}. \quad (9.15)$$

Величина t имеет смысл среднего времени пребывания газа в разряде, τ_s — характерного времени установления стационарной концентрации атомов y_N^s .

Решение (9.14), (9.15) удовлетворительно описывает ход экспериментально измеренных кинетических кривых. Значения скоростей диссоциации молекул и эффективных коэффициентов скорости рекомбинации атомов азота в разряде, определенные из кинетических кривых, приведены в табл. 9.1. Там же приведены значения коэффициентов скорости гетерогенной рекомбинации атомов азота, измеренные в послесвечении непосредственно после выключения разряда (через 0,3 с) на поверхности стекла, обработанной разрядом. Согласно оценкам скоростью объемной рекомбинации атомов азота в послесвечении в указанном диапазоне параметров можно пренебречь.

Значения коэффициентов скорости рекомбинации атомов в разряде и гетерогенной рекомбинации после его выключения (см. табл. 9.1) в пределах погрешностей совпадают. Это является экспериментальным доказательством того, что в момент выключения разряда быстрых изменений коэффициентов рекомбинации не происходит. Кроме того, оно свидетельствует об отсутствии увеличения скорости гомогенной рекомбинации атомов азота в разряде за счет влияния заряженных и возбужденных частиц. Этот факт подтверждает сделанный выше для послесвечения вывод о несущественном влиянии возбужденных частиц на скорость объемной рекомбинации (поскольку в разряде концентрации их (например, $N(^2D)$, $N(^2P)$), как показывают оценки, по крайней мере на порядок величины выше, чем в рекомбинационном послесвечении).

⁴ Контроль за постоянством параметров разряда осуществлялся по интенсивности излучения 1^+ -, 2^+ - и 1^- -систем полос азота.

Таблица 9.1. Значения скорости разложения молекул и эффективных коэффициентов рекомбинации атомов азота в разряде, определенные из кинетических кривых * (азот особой чистоты — $<0,007\%$ O₂)

p, Тор	i, mA	L, см	G, 10 ⁻³ г/с	τ _s , с	y _N ^s , 10 ⁻³	Q̄ _д , 10 ¹⁸ см ⁻³ ·с ⁻¹	k _{эф} ⁽²⁾ , 10 ⁻¹⁶ см ³ ·с ⁻¹	
							Разряд	Послесвечение
3,9	15	15—30	3,2	0,12	4,5	2,1±0,6	7,7±2	9,0±1,4
3,9	30	10—30	3,2	0,06	7,3	7,0±3,5	10,3±5	9,0±1,4
4,0	15	15	0,6—3,4	0,14	4,4	1,9±0,4	6,8±1,5	8,7±1,4
5,2	15	15—30	4,7	0,11	4,8	3,3±0,9	6,0±1,6	6,5±1,1
5,2	30	15—30	4,7	0,06	7,4	10±5,0	8,2±4,0	7,5±1,2
5,6	10	15	0,6—5,2	0,12	3,6	2,5±0,6	7,0±1,6	6,0±1,0
5,6	15	15	0,6—5,2	0,09	5,0	4,4±1,0	6,5±1,6	6,0±1,0
5,6	30	15	0,6—5,2	0,06	7,8	10±3,2	6,4±2,0	7,0±1,1
5,6	60	15	0,6—5,2	0,05	10,0	15±5,1	6,3±2,1	7,0±1,1
6,8	15	15	1,0—6,5	0,13	3,7	2,9±0,6	5,5±1,1	5,0±0,8
6,8	20	15	1,0—6,5	0,10	4,6	4,5±1,0	5,6±1,3	5,0±0,8
6,8	30	15	1,0—6,5	0,09	6,2	6,8±1,7	4,8±1,2	5,0±0,8
7,0	15	15	1,3—6,7	0,13	3,1	2,5±0,6	6,4±1,5	5,0±0,8
7,0	20	15	1,3—6,7	0,12	4,9	4,2±1,0	4,3±1,0	5,0±0,8

* В таблице указаны относительные погрешности измеренных величин, поскольку систематические погрешности при переходе к абсолютным значениям одинаковы для величин, определенных из кинетических кривых в разряде и в послесвечении.

Ввиду важности выводов о характере рекомбинации атомов в разряде были проведены контрольные опыты с охлаждением стенок разрядной трубки. Они показали, что эффективный коэффициент скорости рекомбинации в разряде пропорционален $(T_r(R)/300)^{0,6 \pm 0,2}$. Близкая температурная зависимость наблюдалась для коэффициента гетерогенной рекомбинации атомов, измеренного после выключения разряда. В то же время коэффициент объемной рекомбинации имеет обратную температурную зависимость [244, 293].

Отсюда можно заключить, что рекомбинация атомов азота в разряде протекает преимущественно на поверхности трубки. Коэффициенты скорости ее равны измеренным непосредственно после выключения на поверхности, обработанной разрядом. Влияние металлических электродов на скорость рекомбинации атомов азота несущественно. Это позволяет рассчитывать скорости диссоциации молекул азота в разряде с использованием измеренных стационарных концентраций атомов на выходе из разряда (см. рис. 9.7) и коэффициентов скорости гетерогенной рекомбинации, измеренных после выключения разряда (см. рис. 9.6). В пределах погрешностей полученные таким образом значения скоростей диссоциации совпадают со значениями, рассчитанными из кинетических кривых в более узком диапазоне параметров разряда (см. табл. 9.1, 9.2).

Таблица 9.2. Параметры разряда, коэффициенты скорости рекомбинации атомов и скорости диссоциации молекул (неохлаждаемая трубка $R = 1,6$ см; азот особой чистоты)

p , Тор	i , МА	$T_{\Gamma}(R)$, К	$T_{\Gamma}(O)$, К	$g/N_0(O)$, 10^{-10} В·см ²	$k_{\text{эф}}^{(2)}$, 10^{-11} см ³ ·с ⁻¹	y_N^s , 10^{-2}	\bar{Q}_D , 10^{16} см ³ ·с ⁻¹	$T_{\text{эф}}^s$, 10^{-12} см ³ ·с ⁻¹	Технический азот	
									y_N^s , 10^{-2}	\bar{Q}_D , 10^{16} см ³ ·с ⁻¹
10	70	338	810	2,3	0,7	0,94	3,9	11,4	1,2	6,3
	50	370	690	2,7	0,6	0,76	2,4	9,0	0,7	2,0
	30	356	530	2,3	0,5	0,48	0,90	4,4	0,4	0,65
	15	340	470	2,9	0,5	0,28	0,32	2,9	0,2	0,16
6,8	70	360	820	4,4	0,6	1,08	2,4	10,5	1,8	6,8
	50	355	710	4,2	0,5	0,86	1,2	7,0	1,5	3,7
	30	343	520	3,2	0,5	0,62	0,70	5,2	0,8	1,2
	15	335	470	4,4	0,5	0,37	0,26	3,4	0,3	0,17
5,6	60	355	690	3,9	0,7	1,0	1,6	7,7	2,0	6,4
	30	338	500	3,3	0,7	0,78	1,1	9,2	0,9	1,5
	15	330	450	4,1	0,6	0,50	0,48	6,2	0,5	0,40
	10	327	420	4,5	0,6	0,36	0,20	4,3	0,4	0,25
3,9	70	342	670	4,5	1,1	1,0	1,4	9,0	2,2	6,4
	50	340	580	4,4	1,0	0,90	0,90	7,4	2,1	4,9
	30	333	500	4,8	0,9	0,73	0,60	7,4	1,3	1,9
	15	325	450	5,8	0,9	0,45	0,34	7,5	0,6	0,6
2,5	70	344	590	5,3	1,9	0,24	0,63	6,2	2,6	6,3
	50	335	520	5,1	1,8	0,70	0,46	5,4	2,2	4,6
	30	330	480	5,4	1,7	0,51	0,24	4,6	1,6	2,4
	15	324	405	6,0	1,6	0,30	0,08	2,6	0,8	0,60
1,9	70	340	540	5,5	2,5	0,80	0,46	5,5	2,8	5,7
	50	334	490	5,7	2,5	0,64	0,30	4,7	2,4	4,2
	30	328	450	6,1	2,4	0,49	0,18	4,6	2,0	3,1
	15	314	390	6,2	2,4	0,24	0,05	2,2	1,7	2,5
1,5	70	340	540	7,0	3,3	0,52	0,17	2,8	2,8	4,9
	50	334	480	6,1	3,3	0,47	0,14	2,8	2,3	3,3
	30	328	435	6,7	3,2	0,34	0,08	2,7	1,6	1,8
	15	314	385	6,9	3,2	0,23	0,04	2,3	—	—
dA/A , %	2	0,7	3—7	4—8	16/30	16/35	36/80	—	16/35	36/80

Примечание: Отличие значения ряда параметров от приведенных в [293, 294] обусловлено тем, что ранее температура газа полагалась равной температуре заселения вращательных уровней $N_2(C^3\Pi_u, v)$. Выше показано, что последние отличаются от T_{Γ} из-за вклада соударений метастабильных частиц (5.20) в заселение состояния $S^3\Pi_u$ [139].

В последней строке таблицы указаны погрешности величин. В числителе — относительные, в знаменателе — абсолютные

В разряде в чистом азоте (примеси менее 0,005%) и в азоте технической чистоты (примеси кислорода 0,20%, воды 0,01% объемных по паспорту) при давлениях $p = 5-10$ Тор и $i \leq 30$ МА концентрации атомов практически одинаковы (см. табл. 9.2). С повышением силы тока и с понижением давления газа при любых силах тока в азоте технической чистоты наблюдаются более высокие

концентрации атомов, чем в чистом азоте. Аналогичный эффект описан в ряде работ [244, 588—594]. Качественно эти результаты совпадают с наиболее подробными данными, полученными ранее в СВЧ-разряде [594]. Увеличение концентрации атомов обычно объясняют влиянием примесей на коэффициент гетерогенной рекомбинации. Но прямые измерения показали, что наличие примесей не влияет на величину коэффициента рекомбинации атомов на поверхности трубки, обработанной разрядом (см. рис. 9.6). Поэтому увеличение концентрации атомов в азоте технической чистоты по сравнению с чистым целиком связано с увеличением скорости диссоциации молекул в разряде (см. табл. 9.1, 9.2).

Механизм диссоциации молекул азота

К диссоциации молекул в условиях тлеющего разряда может приводить возбуждение преддиссоциирующих электронно-колебательных уровней при соударениях электронов с молекулами в основном электронном состоянии (см. гл. VII, § 1), при соударениях метастабильных частиц (см. гл. V, § 4), а также ступенчатое возбуждение колебательных уровней основного состояния, инициируемое электронным ударом (см. гл. VII, § 4).

Скорости диссоциации вследствие процессов диссоциативной ионизации молекул электронами, диссоциативной ион-электронной рекомбинации согласно оценкам более чем на два порядка величины, а скорости диссоциации вследствие ион-молекулярных реакций (см. гл. VI, § 4) — на порядок величины меньше измеренных средних по сечению трубки скоростей диссоциации (см. табл. 9.2). Поэтому эти процессы можно не учитывать.

На рис. 9.8 изображена зависимость от параметра \mathcal{E}/N_0 (0) коэффициентов скорости диссоциации, рассчитанных по экспериментальным данным \bar{Q}_d (см. табл. 9.2), в предположении, что диссоциация обусловлена однократными соударениями электронов с молекулами в основном состоянии

$$\bar{k}_d^e = \frac{\bar{Q}_d}{N_e(0) |N_2(0)|}. \quad (9.16)$$

Там же изображены результаты расчета средних по сечению трубки коэффициентов скорости этого процесса с использованием сечений диссоциации, ФР электронов по энергиям и параметрам плазмы (см. табл. 9.2). Усреднение проводилось в предположении, что ФР электронов по энергиям изменяется по радиусу в соответствии с изменением параметра $\mathcal{E}/N_0(r)$, а радиальный профиль концентрации электронов описывается функцией Бесселя. Справедливость этих предположений подтверждается удовлетворительным совпадением рассчитанных и измеренных профилей интенсивности полос 2^+ -системы излучения азота (см. гл. V, § 4).

Экспериментальные значения коэффициентов скорости диссоциации (см. рис. 9.8) значительно превышают рассчитанные по

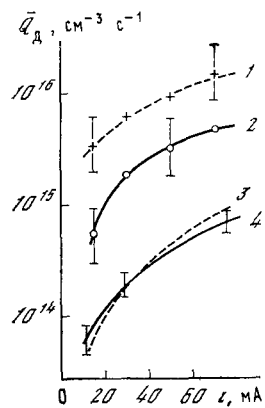
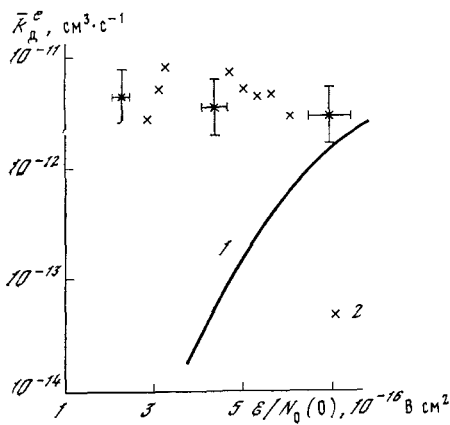


Рис. 9.8. Зависимость среднего по сечению коэффициента скорости диссоциации молекул азота от величины параметра $E/N_0(0)$

1 — расчет по сечению диссоциации (см. рис. 7.5, б) и неравновесным ФР электронов по энергиям при $T_{\text{кол}} = 6000$ К, 2 — эффективные значения, полученные из экспериментальных данных при $\theta = T^*(0)/T^*(R) = 1,5 \pm 1$

Рис. 9.9. Зависимость средней скорости диссоциации молекул азота от силы тока разряда

1, 2 — экспериментальные данные при $p = 3,9$ Тор (1) и 1,9 (2), 3, 4 — расчет по реакциям (9.17) при $p = 3,9$ Тор (3) и 1,9 (4)

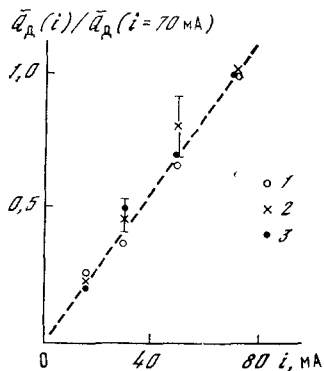
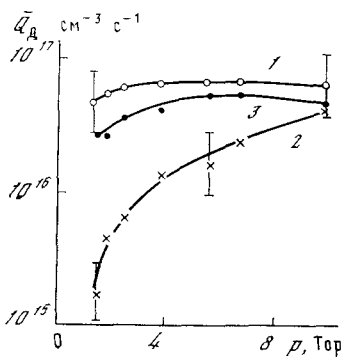


Рис. 9.10. Зависимость средней по сечению разряда скорости диссоциации азота от давления при силе тока 70 мА, $R = 1,6$ см

Точки и линии — экспериментальные данные в азоте технической частоты (1), особой чистоты (2) и результат расчета скорости диссоциации путем ступенчатого возбуждения колебательных уровней основного состояния, инициируемого электронным ударом (см. гл. 7, § 1) (3)

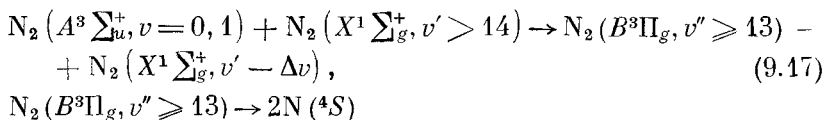
Рис. 9.11. Относительное изменение скорости диссоциации с увеличением силы разрядного тока при $p = 1,5$ Тор

Обозначения те же, что на рис. 9.10

этому механизму во всем исследованном диапазоне параметров. Относительный ход изменения их с $\mathcal{E}/N_0(0)$ также существенно отличается от хода расчетной кривой. Следовательно, диссоциация электронным ударом не является основным процессом диссоциации молекул азота в тлеющем разряде. Более того, ее вкладом при $p \geq 1,5$ Тор можно пренебречь. Однако почти экспоненциальная зависимость коэффициента скорости диссоциации электронным ударом от $\mathcal{E}/N_0(0)$, монотонно увеличивающегося по мере уменьшения давления, позволяет сделать вывод, что при $(\mathcal{E}/N_0(0)) \geq \geq 8 \cdot 10^{-16}$ В·см² (т. е. при давлении $p \leq 1,5$ Тор) вклад этого процесса может стать основным.

При переходе от чистого азота к техническому ($p = \text{const}$, $i = \text{const}$) значения параметра $\mathcal{E}/N_0(0)$ несколько уменьшаются (не более чем на 10%), а скорость диссоциации увеличивается (см. табл. 9.2). Этот факт также свидетельствует о том, что диссоциация электронным ударом не является основным процессом в исследованном диапазоне параметров.

Средняя по сечению трубки скорость диссоциации вследствие процесса (см. гл. V, § 4)



оказалась также существенно меньше экспериментальных значений (рис. 9.9). Расчет проводился на основании экспериментальных данных по скорости возбуждения уровней $v'' \geq 13 B^3 \Pi_g$ с использованием экспериментально измеренных радиальных профилей интенсивности полос первой положительной системы [139] (см. гл. V, § 4).

При переходе к техническому азоту скорость диссоциации по этому каналу падает, в то время как полная скорость диссоциации возрастает. Таким образом, и этот процесс не может являться основным процессом диссоциации азота.

Поскольку скорости диссоциации путем возбуждения других преддиссоциирующих уровней в результате соударений метастабильных частиц значительно меньше, чем скорости процесса (9.17), их вкладом также можно пренебречь.

Единственным процессом, которым можно объяснить наблюдаемые экспериментально абсолютные значения и относительные зависимости скорости диссоциации азота от давления (рис. 9.10) и тока разряда (рис. 9.11), является диссоциация путем ступенчатого возбуждения колебательных уровней основного состояния, инициируемого электронным ударом (см. гл. VII, § 1). Наилучшее согласие по абсолютной величине и относительным зависимостям от параметров плазмы наблюдается для разряда в азоте технической чистоты. Согласно нашим оценкам, малые примеси O_2 и H_2O ($\sim 0,2\%$) не должны существенно повлиять на кинетику

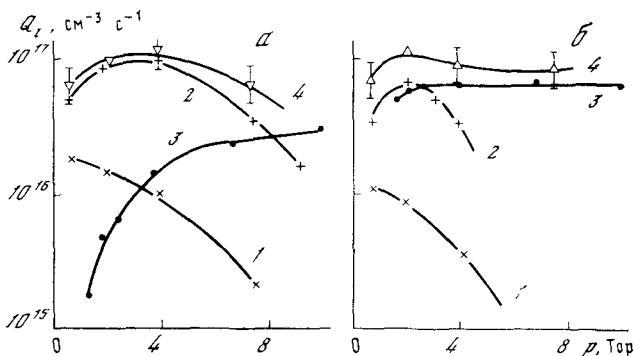
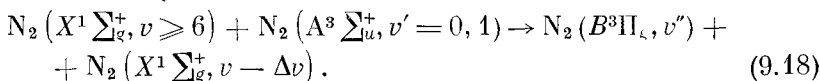


Рис. 9.12. Зависимость скорости диссоциации молекул в разряде в азоте особой (а) и технической чистоты (б) от давления газа

1, 2 — поток дезактивации колебательно-возбужденных молекул вследствие процессов (9.18) и излучения $N_2(B^3\Pi_g, v \rightarrow A^2\Sigma_u^+, v')$ (1) и тушения молекул $N_2(B^3, \Pi_g, 1)$ невозбужденными молекулами азота (2); 3 — поток диссоциации (эксперимент); 4 — сумма кривых (2) и (3)

заселения колебательных уровней. К тому же их влияние должно приводить к снижению заселенностей возбужденных колебательных уровней и скорости диссоциации. Экспериментально же наблюдаются более высокие скорости диссоциации в азоте технической чистоты, чем в азоте особой чистоты.

Поэтому было высказано предположение о том, что в азоте особой чистоты происходит уменьшение скорости ступенчатой диссоциации вследствие дезактивации колебательно-возбужденных молекул при столкновениях с метастабильными электронно-возбужденными молекулами:



Этот процесс был обнаружен при исследовании механизма возбуждения состояния $B^3\Pi_g$ (см. гл. V, § 4), причем скорость его в азоте особой чистоты достаточно высока (рис. 9, 12, а, б). Возбужденные молекулы $N_2(B^3\Pi_g, v'')$ дезактивируются частично путем излучения (кривые 1), а большей частью — при столкновениях с невозбужденными молекулами азота (кривые 2).

Расчет показывает, что даже поток дезактивации $N_2(B^3\Pi_g)$ за счет излучения в азоте особой чистоты сравним по величине с потоком диссоциации (см. рис. 9.12, а, б). Если учесть, что тушение также приводит к передаче значительной доли энергии на поступательные степени свободы, то этот процесс мог бы объяснить наблюдаемое снижение скорости диссоциации в азоте особой чистоты. С увеличением давления, как следует из данных рисунка (см. рис. 5.8), концентрация молекул $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ существенно уменьшается, что приводит к уменьшению потока дезактивации колеба-

тельной энергии за счет процесса (9.18). Это качественно объясняет тот факт, что наибольшее влияние примеси на скорость диссоциации наблюдается при малых давлениях.

При переходе от азота особой чистоты к техническому концентрату N_2 ($A^3\Sigma_u^+$) также значительно уменьшается при тех же значениях силы тока и давления (см. гл. V, § 4). В результате скорость дезактивации колебательно-возбужденных молекул существенно уменьшается, скорость диссоциации увеличивается и приближается к расчетным значениям, полученным без учета процесса (9.18) (см. гл. IV, § 2 — (4.16)).

При этом интересно отметить, что сумма потоков диссоциации и дезактивации колебательно-возбужденных молекул вследствие процесса (9.18) (см. рис. 9.12, *a, б*, кривые 4) остается постоянной в пределах погрешностей, т. е. не зависит от чистоты газа.

Большая абсолютная величина потоков девозбуждения колебательно-возбужденных молекул вследствие процесса (9.18) с последующей дезактивацией N_2 ($B^3\Pi_g, v$) излучением и тушением, а также отмеченное постоянство суммы потоков диссоциации и девозбуждения (9.18) (равной потоку возбуждения верхних колебательных уровней) (см. рис. 9.12, *a, б*, кривые 4) являются косвенным подтверждением правильности предложенного объяснения различия скоростей диссоциации молекул азота в чистом газе и при наличии примесей. Такое объяснение естественным образом позволяет объяснить и тот факт, что к увеличению скорости диссоциации азота приводят и другие добавки — N_2O , CO_2 , SF_6 , H_2O , NO [559]. Известно, что все они хорошо тушат молекулы N_2 ($A^3\Sigma_u^+$). Исключение составляет добавка водорода, также увеличивающая степень диссоциации. Эффективность тушения N_2 ($A^3\Sigma_u^+$) водородом мала. Но, как показывают исследования смесей азота с водородом (см. гл. V, § 5), здесь образуются заметные концентрации аммиака, который хорошо тушит метастабильные молекулы азота.

Таким образом, приведенные данные позволяют считать установленным, что диссоциация молекул азота в плазме тлеющего разряда при пониженных давлениях $p \geq 1,5$ Тор целиком обусловлена процессом ступенчатого возбуждения колебательных уровней основного электронного состояния. Столкновения с метастабильными электронно-возбужденными молекулами могут приводить к уменьшению скорости диссоциации за счет гибели колебательно-возбужденных молекул (9.18). Полученные экспериментальные данные могут быть использованы для дальнейшего уточнения модели диссоциации и выбора значения вероятностей различных переходов (см. гл. VII, § 1).

Рекомбинация атомов, наряду с диссоциацией определяющая достижимую степень разложения молекул азота, при давлениях ниже 7—10 Тор целиком протекает гетерогенно — на поверхности стенок разрядной трубки. Обработка стенок трубки разрядом существенно увеличивает скорость гетерогенной рекомбинации.

§ 3. МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ В УГЛЕКИСЛОМ ГАЗЕ

Практические применения тлеющего разряда в углекислом газе для создания мощных газовых лазеров и решения проблемы жизнеобеспечения вызвали интенсивные исследования физико-химических процессов в нем, и в частности диссоциации [189—195, 198, 200, 203, 275, 286, 607—611]. В большинстве работ измерены только концентрации стабильных продуктов разложения после выхода газа из разряда различными способами — хроматографическим [189—195, 286, 200] с помощью поглощения ИК-излучения [198, 287], масс-спектрометрическим методом [195, 200, 280, 316, 609, 612, 613], по падению давления после смораживания продуктов [203] и по поглощению ультразвука [610]. Эти данные позволяют определить степень разложения после выхода газа из разряда

$$\sigma = \frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}] + [\text{CO}_2]}, \quad (9.19)$$

меняющуюся в разных экспериментах в широких пределах. Но отсутствие сведений о концентрациях нестабильных частиц, и в частности атомов кислорода (методом электронного парамагнитного резонанса концентрация их измерялась в работе [289] после выхода из разряда в окиси углерода), не позволяет рассчитать состав даже нейтральной компоненты плазмы в разряде, что существенно затрудняет в большинстве случаев анализ механизма разложения. Выводы о механизмах делаются, как правило, без анализа роли возбужденных частиц и радикалов. В ряде работ [189—195, 607, 608, 611] отсутствуют сведения о параметрах плазмы, влияющих на степень разложения. Как правило, не учитывается влияние радиальных и продольных профилей параметров, диффузии, приэлектродных областей, хотя иногда отмечается важная роль этих факторов. Наконец, большая часть работ выполнена в лазерных смесях — $\text{N}_2 : \text{CO}_2 : \text{He}$.

Наличие примесей может существенно повлиять на механизм диссоциации, однако это обстоятельство, как правило, не учитывается. Наиболее полно механизм химических реакций в тлеющем разряде в углекислом газе был исследован в работах [139, 300, 303, 309, 314] при $p = 1 - 4 \text{ Тор}$; $j = 1 - 10 \text{ мА/см}^2$, $R = 1,6 \text{ см}$ ($\mathcal{E}/N_0 = 6 \div 9 \cdot 10^{-16} \text{ В} \cdot \text{см}^2$).

Особое внимание при исследовании механизмов химических реакций в этих работах было обращено на выяснение роли атомарного кислорода, возбужденных и заряженных частиц, влияние градиентов параметров и концентраций по длине и радиусу разрядной трубки, а также приэлектродных областей разряда.

Диссоциация CO_2 . Влияние диффузии частиц и приэлектродных участков разряда

Поле концентраций частиц различного сорта в разряде в углекислом газе с учетом диффузии описывается системой уравнений (9.2), (9.4). Поскольку характерные времена гибели и образования частиц на стенке ($\tau_{\text{ст}} \geq 0,1$ с) в исследованном диапазоне давлений ($p = 1 \div 2$ Тор) существенно больше характерного времени радиальной диффузии ($\tau_{\text{диф}} \sim (1,5-4) \cdot 10^{-3}$ с), то можно считать что относительные концентрации частиц не зависят от радиуса

$$y_i(r, z) = \overline{y_i(z)} = y_i^{\text{с.м.}}(z) = y_i(z). \quad (9.20)$$

Систему уравнений необходимо дополнить уравнениями сохранения элементного состава плазмы. Отсутствие на стенках разрядной трубки после длительной работы отложений в виде сажи, порошков или пленок, а также линий атомарного и полос молекулярного углерода и циана в спектрах разряда [300, 309, 314] позволяет сделать вывод о том, что наличием свободного углерода или циана в объеме трубки можно пренебречь. В специальных экспериментах с длительным горением стационарного разряда без протока газа после первоначального увеличения давления, вызванного разложением CO_2 , в течение длительного времени (несколько минут) не происходит заметного изменения давления, которое свидетельствовало бы о расходовании газа в стенки или электроды или о поступлении примесей с них в разряд. Следовательно, в экспериментах с протоком газа (времена пребывания газа в разряде $\sim 0,1-2$ с) влиянием адсорбции и десорбции частиц можно пренебречь.

Масс-спектрометрические исследования разряда при близких параметрах показывают, что концентрации сложных соединений типа C_2O_3 , C_2O и др. малы по сравнению с концентрациями основных компонентов — O_2 , CO_2 , CO [280, 316, 609, 612].

Таким образом, элементный состав плазмы тлеющего разряда в углекислом газе можно записать в виде

$$\frac{y_{\text{CO}_2} + y_{\text{CO}}}{2y_{\text{CO}_2} + y_{\text{CO}} + 2y_{\text{O}_2} + y_0} = \frac{1}{2}, \quad \sum_{i=0}^4 y_i = 1. \quad (9.21)$$

С целью проверки постоянства элементного состава экспериментально контролировалось соотношение

$$\gamma = [\text{O}_2]/[\text{CO}] = 1/2$$

в стабильных продуктах разложения. Это соотношение в пределах погрешности выполнялось во всех экспериментах [139, 300]

Используя экспериментально измеренные отношения концентраций α (9.19) и $\beta = y_0/y_{\text{CO}}$ (см. гл. V, § 7) можно рассчитать

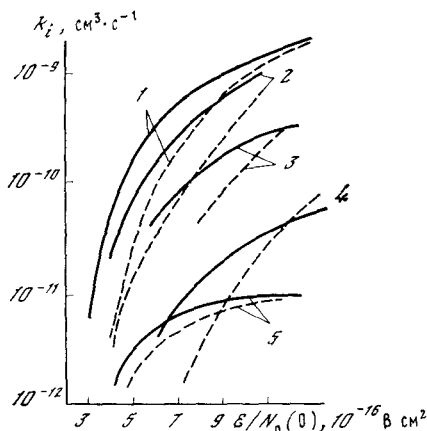


Рис. 9.13. Зависимость коэффициентов скорости процессов под действием электронного удара от величины параметра $E/N_0(0)$

1 — возбуждение CO ($X^1\Sigma^+ \rightarrow \text{CO } (a^3\Pi)$); 2—4 — диссоциация O_2 (2), CO_2 (3), и CO (4); 5 — диссоциативное прилипание электронов к CO_2

Расчет по сечениям соответствующих процессов и неравновесным ФР электронов по энергиям [336], рассчитанным для плазмы чистых CO_2 (сплошные) и CO (пунктирные линии)

концентрации всех компонент:

$$\begin{aligned}
 y_{\text{CO}} &= \frac{\alpha}{1 + 0,5\alpha(1 + \beta)}, & y_{\text{CO}_2} &= \frac{1 - \alpha}{1 + 0,5\alpha(1 + \beta)}, \\
 y_{\text{O}} &= \frac{\beta\alpha}{1 + 0,5\alpha(1 + \beta)}, & y_{\text{O}_2} &= \frac{1 - \beta}{2} \frac{\alpha}{1 + 0,5(1 + \beta)\alpha}.
 \end{aligned}
 \tag{9.22}$$

Отношение концентраций β и относительные концентрации компонент (9.22) измерялись комбинированным спектрально-хроматографическим методом, разработанным на основании результатов исследования механизмов возбуждения полос CO ($B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$) и линий O ($3p^5P - 3s^5S$) (см. гл. V, § 7). Он состоял в измерении концентраций стабильных продуктов на выходе из разряда хроматографическим методом и величины β — спектральным — по отношению интенсивностей. Использование соотношений (9.22) наряду с профилями интенсивности полос и линий в разряде позволяет определить состав нейтральной компоненты, включая и концентрации атомарного кислорода, в любом сечении разряда.

Для анализа механизма диссоциации использовались также данные по концентрациям стабильных продуктов, радикалов, возбужденных (см. гл. V, § 7) и заряженных частиц (см. гл. VI, § 4) [139, 300].

Предварительные оценки скоростей всех энергетически возможных реакций, приводящих к разложению молекул углекислого газа, и сравнение их со скоростью диссоциации электронным ударом (9.23) показали, что существенный вклад в условиях тлеющего разряда могут давать лишь реакции (9.23) — (9.26) (табл. 9.3).

Зависимость коэффициентов скорости процессов диссоциации молекул углекислого газа, окиси углерода и кислорода, а также возбуждения состояния $a^3\Pi$ молекулы окиси углерода от величины параметра E/N_0 приведена на рис. 9.13. Для расчета этих данных использовались соответствующие сечения диссоциации (см. гл. VII, § 2) и возбуждения. ФР электронов по энергиям для разрядов в

Таблица 9.3. Основные процессы гибели молекул углекислого газа в тлеющем разряде и возможные процессы их образования из продуктов [139, 300]

Процесс	$k_i, \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	Примечание	Порядковый номер процесса
Гибель			
$\text{CO}_2(X, v) + e \rightarrow \text{CO} + \text{O} + e$	$4 \cdot 10^{-11} - 2 \cdot 10^{-10}$	См рис 9 13	(9.23)
$\text{CO}_2(X, v) + e \rightarrow \text{CO} + \text{O}^-$	$(5-8) \cdot 10^{-12}$	То же	(9.24)
$\text{CO}_2(X, v) + \text{CO}(a, v) \rightarrow 2\text{CO} + \text{O}$	$< 3,4 \cdot 10^{-11}$	Оценка сверху (см табл. 5.12)	(9.25)
$\text{CO}_2(X, v) + \text{C}(^3P) \rightarrow 2\text{CO}$	$\leq 10^{-8} \exp(-4500/T_r)$	Табл. 5.12	(9.26)
Образование			
$\text{CO} + \text{O}_{\text{ст}} \xrightarrow{\text{стенка}} \text{CO}_2$	—	—	(9.27)
$\text{CO} + \text{O} \xrightarrow{\text{стенка}} \text{CO}_2$	—	—	(9.28)
$\text{CO} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{стенка}} \text{CO}_2 + \text{O}$	—	—	(9.29)
$\text{CO}(a) + \text{CO}(X) \rightarrow \text{CO}_2(X) + \text{C}(^3P)$	$< 2 \cdot 10^{-10}$	[461, 522, 523]	(9.30)
$\text{C}(^3P) + \text{O}_2(X, v) \rightarrow \text{CO} + \text{O}$	$3 \cdot 10^{-11}$	[519]	(9.31)
$\text{O}_2(X, v) + \text{CO}(a, v) \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}$	$< 1,1 \cdot 10^{-10}$		(9.32)
$\text{C} + \text{CO} \xrightarrow{\text{M, стенка}} \text{C}_2\text{O}$	$6,5 \cdot 10^{-32} \text{ (M)}, \text{см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$	[521]	(9.33)
$\text{C}_2\text{O} + \text{CO} \xrightarrow{\text{M, стенка}} \text{C}_3\text{O}_2$	$6,5 \cdot 10^{-33} \text{ (M)}, \text{см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$	[521]	(9.34)
$\text{C}_3\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{O} + \text{CO}_2$	—		
$\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	$1,5 \cdot 10^{-13}$	[560]	(9.35)
$\text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{OH} + \text{H} + e$	10^{-9}	Оценка	(9.36)
$\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$	$5 \cdot 10^{-11}$	[560]	(9.37)

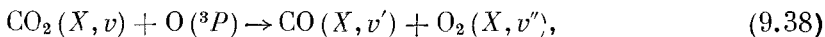
чистом CO_2 и чистом CO заимствовались из расчетов [336]. Скорость диссоциации электронным ударом в рассматриваемом диапазоне параметров должна составлять $4 \cdot 10^{15} - 2 \cdot 10^{16}$ молекул $\cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. Как следует из анализа механизма ионизации и конверсии ионов (см. гл. VI, § 4), ионно-молекулярные реакции в тлеющем разряде в двуокиси углерода с участием положительных и отрицательных ионов не образуют цепных реакций разложения. Это означает, что каждый акт реакции разложения приводит к безвозвратной гибели соответствующего иона.

Суммарная скорость разложения вследствие таких реакций не может превышать скорости образования ионов — ионизации или

диссоциативного прилипания. Поскольку скорости этих процессов много меньше скорости диссоциации электронным ударом (9.23) (см. рис. 9.13 и 6.7), то ими можно пренебречь.

Реакция молекул CO_2 с атомами углерода (9.26) при $T_T < 700$ К является довольно медленной. Если к тому же атомы углерода образуются за счет диссоциации молекул окиси углерода электронным ударом (см. рис. 9.13, кривые *A*), то скорость образования мала и реакцию (9.26) можно не учитывать. Однако следует иметь в виду, что атомы углерода могут образовываться в результате реакции диспропорционирования окиси углерода (9.30). Вследствие экзотермичности реакции (9.30) атомы углерода могут иметь большую энергию поступательного движения, существенно превышающую $k_B T_T$ для других молекул (см. гл. III, § 4). В этом случае практически при каждом столкновении атомов углерода с молекулами углекислого газа будет происходить реакция (9.26). Но при таком механизме образование каждого атома углерода обязательно сопровождается образованием молекулы углекислого газа. Атомы углерода могут погибнуть не только в реакции (9.26), но и при столкновении с молекулами кислорода (9.31). Поэтому сумма реакций (9.26), (9.30), (9.31) будет приводить к регенерации молекул углекислого газа, а не к их гибели.

Столкновения CO_2 с возбужденными атомами кислорода и углерода $\text{O}(^1S)$, $\text{C}(^1D)$, $\text{C}(^1S)$ и с большими энергиями возбуждения не могут также дать существенного вклада в диссоциацию углекислого газа, поскольку скорости образования этих частиц существенно ниже скорости диссоциации углекислого газа электронным ударом (см. гл. V, § 7). Атомы $\text{O}(^1D)$ не реагируют с молекулами углекислого газа, а тушатся при столкновении [614, 615]. Концентрации других возбужденных частиц, в том числе и колебательно-возбужденных, с энергиями, достаточными для реакции, также малы, и скоростями соответствующих реакций можно пренебречь. Наиболее заметное влияние колебательное возбуждение могло бы оказать на реакцию



$$k_{9.38} = 10^{-11} \exp(-18500/T_T) \text{ [616].}$$

Если считать, что вся энергия колебательного возбуждения молекул CO_2 ($T_{\text{кол}} \leq 1400$ К) может участвовать в преодолении барьера реакции, то $k_{9.38} = 4 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ и скорость реакций (9.38) составит менее 3% от скорости диссоциации электронным ударом (9.23).

Из данных табл. 9.3 следует, что единственным процессом, способным конкурировать с диссоциацией электронным ударом, могут быть столкновения с метастабильными молекулами $\text{CO}(a^3\pi)$ (9.25). С учетом механизма образования и гибели молекул $\text{CO}(a^3\pi)$ (см. гл. V, § 7) скорость разложения CO_2 в результате суммы про-

цессов (9.23) — (9.25) можно записать в виде

$$\Phi_{\text{д}} = k_{\text{д}} \text{эф} N_e [\text{CO}_2], \quad (9.39)$$

где

$$k_{\text{д}} \text{эф} = k_{9\ 23} + k_{5\ 24} + k_{9\ 89} \frac{0,13}{1 + 0,13 ([\text{CO}_2]/[\text{CO}])}. \quad (9.40)$$

Здесь

$$\frac{k_{5\ 97}}{(k_{5\ 95} - k_{5\ 94}) + 1/2(k_{5\ 98} + k_{5\ 99} - k_{5\ 100})} \simeq 0,13.$$

Что касается обратных реакций образования CO_2 из продуктов разложения, то здесь возможностей существенно больше. Как уже отмечалось выше, заметный вклад может дать реакция (9.30). Вклад реакций на стенках разрядной трубки оценить невозможно из-за отсутствия литературных данных по коэффициентам скоростей этих реакций. Оценки по максимально возможным коэффициентам скорости из теоретических соображений (см. гл. VIII, § 2) показывают, что он может быть велик. С другой стороны, скорость образования CO_2 из атомов углерода и молекул CO (9.33), (9.34) (этот механизм предложен в работе [582]) будет на несколько порядков величины меньше даже скорости образования атомов углерода, так как время жизни атомов до их гибели в реакциях (9.26), (9.31) на два-три порядка величины меньше как характерного времени объемной рекомбинации, так и диффузии до стенки. Поэтому реакциями (9.33), (9.34) можно пренебречь. Этим объясняется неудача попыток обнаружить молекулы C_2O и C_3O_2 в разряде [316]. Возможны реакции с гидроксидом, образующимся в результате диссоциации остаточных паров воды (согласно хроматографическим данным, ее концентрация $< 10^{-4}$ от концентрации CO_2). Только около 10% радикалов будет реагировать с образованием углекислого газа. В основном они должны гибнуть в реакциях с атомарным кислородом. В результате этих реакций образуется водород. Концентрация водорода в газе после выхода из разряда не превышает $10^{-2}\%$ при $\alpha > 5\%$. Следовательно, этими реакциями также можно пренебречь.

Если пренебречь продольной диффузией (величина соотношения (9.8) для разложения CO_2 в условиях экспериментов не превышала 0,07—0,3) и обратными реакциями, система (9.2), (9.4) с учетом соотношений (9.23) сводится к уравнению

$$1 + \frac{0,5\alpha(1+\beta)}{1-\alpha} d\alpha = \frac{k_{\text{д}} \text{эф} N_e N_0}{g/\mu_0} dz, \quad (9.41)$$

имеющему решение

$$\begin{aligned} F(\alpha, \beta, L) &= -[1 + 0,5(\alpha + \beta)] \ln(1 - \alpha) - 0,5(1 + \beta)\alpha = \\ &= (L\mu_0/g) \overline{\Phi}_{\text{д}}^{r,z} = \alpha\tau, \end{aligned} \quad (9.42)$$

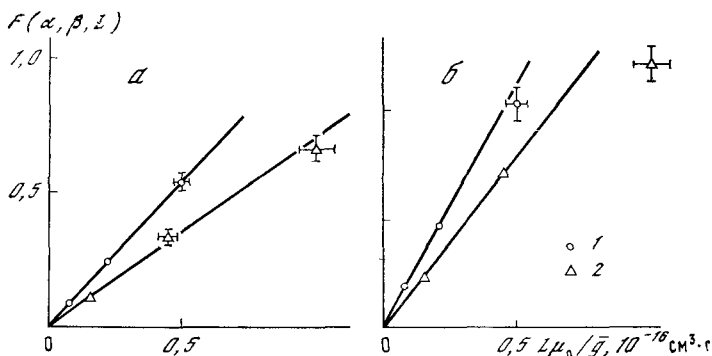


Рис. 9.14. Графики зависимости функций $F(\alpha, \beta, L)$, характеризующих степень разложения углекислого газа, от величины $\frac{L\mu_0}{\bar{g}}$ при $p = 2,1$ Тор, $i = 30$ мА (а) и $2,2$ Тор, 75 мА (б)

1 — длина разряда $L = 33$ см, 2 — $L = 64$ см

Прямые линии проведены по точкам, соответствующим малым степеням разложения ($\alpha < 40\%$)

где

$$a = \overline{\Phi_{\text{д}}^{r,z}} = \frac{1}{L} \int_0^L \overline{k_{\text{д.эф}} N_e N_0(z)^r} dz, \quad \tau = L\mu_0/\bar{g}. \quad (9.43)$$

Значки r, z у черты означают усреднение по радиусу и длине разряда.

Чтобы учесть отличие скоростей разложения в приэлектродных участках, находящихся вне потока газа (см. рис. 9.1), и в положительном столбе разряда, эксперименты проводились при двух длинах положительного столба ($L_1 = 33$ см, $L_2 = 64$ см). Обработка экспериментальных данных показала, что при $i = \text{const}$, $p = \text{const}$, графики зависимости $F(\alpha, \beta, L)$ от величины τ имеют вид прямых, проходящих через начало координат, наклон которых зависит от длины положительного столба. Отклонение точек от прямых наблюдалось лишь при степенях разложения $\alpha = 50-60\%$ и обусловлено наличием обратных реакций (рис. 9.14).

Поскольку изменение скорости потока газа при $i = \text{const}$, $p = \text{const}$, $L = \text{const}$ в пределах погрешности измерений не влияет на параметры разряда и слабо меняет степень разложения на выходе из разряда, приближенно соотношение (9.43) можно переписать в виде

$$\overline{\Phi_{\text{д}}^{r,z}}(L) = \overline{\Phi_{\text{д.к}}^{r,z}} L_{\text{к}} + \overline{\Phi_{\text{д.а}}^{r,z}} L_{\text{а}} + \overline{\Phi_{\text{д.ст}}^{r,z}} L_{\text{ст}}, \quad (9.44)$$

где $L_{\text{а}}$, $L_{\text{к}}$ — длина анодной и катодной зон, $L_{\text{ст}}$ — столба разряда.

Поток газа в приэлектродных отростках трубки отсутствует. Поэтому скорость разложения CO_2 в них не зависит от скорости потока, а определяется только значениями тока разряда, давления и молярной концентрацией CO_2 на входе в них. Тогда достаточно

Таблица 9.4. Средние по сечению и длине трубки скорости разложения $\text{CO}_2 - \bar{\Phi}_D^{r,z} \cdot 10^{-16} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ ($R = 1,6 \text{ см}$)

p , Тор	i , МА	$\bar{\Phi}_D^{r,z}(L_1)$	$\bar{\Phi}_D^{r,z}(L_2)$	$\bar{\Phi}_D^{r,z}$ ст	$\bar{\Phi}_D^{r,z} L_a + \bar{\Phi}_D^{r,z} L_K$	$\bar{\Phi}_D^{r,z}(L_1)$	$\bar{\Phi}_D^{r,z}(L_2)$
1,1	75	$1,84 \pm 0,14$	$1,3 \pm 0,14$	$0,74 \pm 0,28$	40 ± 18	$2,30 \pm 0,14$	$1,6 \pm 0,14$
1,1	30	$1,0 \pm 0,05$	$0,68 \pm 0,04$	$0,33 \pm 0,09$	23 ± 6	$1,06 \pm 0,05$	$0,75 \pm 0,05$
1,1	15	$0,56 \pm 0,03$	$0,40 \pm 0,02$	$0,23 \pm 0,05$	12 ± 4	$0,65 \pm 0,03$	$0,42 \pm 0,02$
1,7	75	$2,04 \pm 0,11$	$1,62 \pm 0,11$	$1,2 \pm 0,22$	33 ± 14	$2,7 \pm 0,11$	$1,84 \pm 0,11$
1,6	30	$0,96 \pm 0,05$	$0,75 \pm 0,04$	$0,52 \pm 0,09$	17 ± 6	$0,96 \pm 0,05$	$0,7 \pm 0,05$
1,5	15	$0,60 \pm 0,02$	$0,40 \pm 0,02$	$0,19 \pm 0,03$	14 ± 2	$0,67 \pm 0,01$	$0,45 \pm 0,01$
2,2	75	$2,3 \pm 0,1$	$1,62 \pm 0,08$	$0,92 \pm 0,18$	50 ± 10	$2,37 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,08$
2,1	30	$1,10 \pm 0,04$	$0,72 \pm 0,04$	$0,31 \pm 0,08$	27 ± 5	$1,02 \pm 0,04$	$0,70 \pm 0,04$
2,05	15	$0,62 \pm 0,02$	$0,37 \pm 0,02$	$0,12 \pm 0,04$	$18 \pm 2,5$	$0,66 \pm 0,02$	$0,43 \pm 0,02$

строго можно показать, что влияние отростков можно заменить влиянием участков трубки $L_a = L_K = 2 \text{ см}$ (диаметры отростков) и эффективной скоростью разложения в них, равной скорости разложения в объеме отростков, что и сделано при записи формулы (9.44).

Используя измерения при двух длинах положительного столба (L_1 , ст, L_2 , ст), получаем

$$\bar{\Phi}_D^{r,z} \text{ ст} = \frac{\bar{\Phi}_D^{r,z}(L_2) L_2 - \bar{\Phi}_D^{r,z}(L_1) L_1}{L_2, \text{ ст} - L_1, \text{ ст}} \quad (9.45)$$

и

$$\bar{\Phi}_D^{r,z} L_a + \bar{\Phi}_D^{r,z} L_K = \frac{\bar{\Phi}_D^{r,z}(L_1)(L_1/L_{1, \text{ ст}}) + \bar{\Phi}_D^{r,z}(L_2)(L_2/L_{2, \text{ ст}})}{(1/L_{1, \text{ ст}}) - (1/L_{2, \text{ ст}})}, \quad (9.46)$$

где $L_i = L_a + L_K + L_{i, \text{ ст}}$ ($i = 1, 2$). Результаты определения этих величин по экспериментальным данным приведены в таблице (9.4) вместе с погрешностями (столбцы 3—6). С целью проверки возможного влияния диффузии на результаты определения средних скоростей разложения газа было проведено решение уравнения (9.4) для молекул CO на ряде режимов. Для этого разрядная трубка разбивалась на пять областей: I — $z < 0$, $\Phi_D^I = 0$; II — $0 \leq z \leq L_a$, $\Phi_D^{II}(z) = \bar{\Phi}_D^{r,z}$; III — $L_a \leq z \leq L - L_K$, $\Phi_D^{III} = \bar{\Phi}_D^{r,z}$ ст; IV — $L - L_K \leq z \leq L$, $\Phi_D^{IV}(z) = \bar{\Phi}_D^{r,z}$; V — $z > L$, $\Phi_D^V(z) = 0$.

На границах решение сшивалось:

$$y^{(i)}(L_i) = y^{(i+1)}(L_i), \quad \left. \frac{dy_i^{(i)}}{dz} \right|_{L=L_i} = \left. \frac{dy_{i+1}^{(i+1)}}{dz} \right|_{L=L_i} \quad (9.47)$$

Сравнение результатов расчета с экспериментально измеренными профилями интенсивности полос $\text{CO}(B^1 \Sigma^+ - A^1 \Pi)$ (интенсивность пропорциональна концентрации невозбужденных молекул CO) показало, что влияние диффузии ограничивается лишь узкими краевыми зонами разряда. В частности, вследствие диффузии степень разложения газа на входе в разряд ($z = 0$) может быть отлична от нуля. Однако наблюдаемые экспериментально интенсивности полос $\text{CO}(B^1 \Sigma^+ - A^1 \Pi)$ на входе в разряд не могут быть объяснены только диффузией молекул CO из столба (рис. 9.15, *a*, кривая 3). Они объясняются только при учете разложения в приэлектродных отрезках разрядной трубки (рис. 9.15, *a*, кривые 1, 2; рис. 9.15, *b*, кривые 2, 6).

Изменение полярности электродов (поток газа от анода к катоду или наоборот) не приводило к заметным изменениям профилей интенсивности излучения в столбе (см. рис. 9.15, *b*, точки 4, 5), а также степени разложения газа на выходе из разряда. (Разброс результатов измерения степени диссоциации не превышал ошибки измерений — 7%.) Средняя по длине разряда интенсивность излучения полос при этом изменялась менее чем на 15%, что также не выходило за пределы погрешности измерений.

Сравнение кривых 1, 3, 6 (см. рис. 9.15, *b*), рассчитанных при разных предположениях о скорости диссоциации в приэлектродных зонах разряда, с экспериментальными данными позволяет сделать вывод о том, что скорости диссоциации в отрезках трубки с катодом и анодом практически одинаковы. Это может быть, если основной вклад дает разложение CO_2 не в областях катодного или анодного падений потенциала, а в областях суженного положительного столба (расположенных перпендикулярно разрядной трубке — рис. 9.1). Кроме того, из данных следует (см. рис. 9.15, *b*), что катафорез, как было показано ранее путем оценок, не играет роли в диссоциации углекислого газа, так как изменение полярности электродов не влияет на профиль концентрации продуктов.

Использование продольных профилей концентрации молекул CO позволяет рассчитать средние скорости разложения CO_2 в разряде без предположения об отсутствии диффузии. Из уравнения неразрывности потока газа имеем⁵

$$\frac{\bar{g}}{L\mu(L)} y_{\text{CO}}(L) = \bar{Q}_d^r z = \overline{\Phi_{d\text{CO}_2}^r z}. \quad (9.48)$$

Результаты такого расчета (см. табл. 9.4, седьмой и восьмой столбцы) в пределах погрешности совпадают с результатами по (9.42) — (9.46) (третий и четвертый столбцы) без учета диффузии.

Таким образом, все способы расчета независимо от характера предположений о диффузии дают удовлетворительно согласующиеся результаты. Из них были определены эффективные значения

В работах [139, 300] при записи выражения [(9.48) пропущен множитель $(L\mu_0)/\bar{g}$ в левой части.

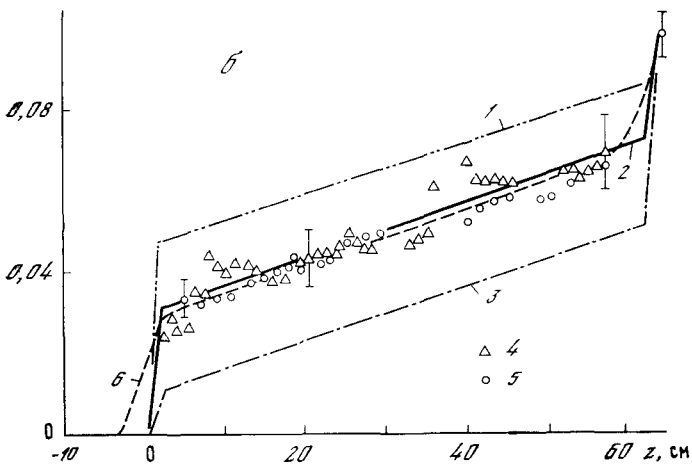
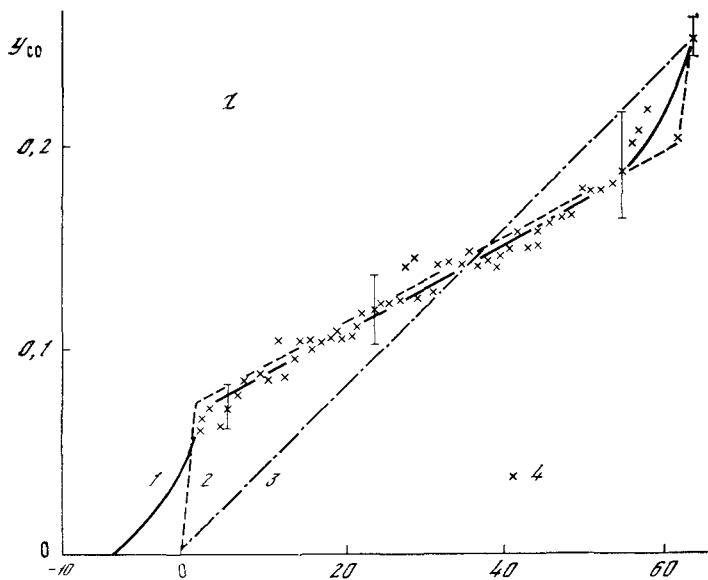


Рис. 9.15. Продольные профили концентрации молекул окиси углерода в тлеющем разряде в углекислом газе для $p = 1$ Тор, $i = 30$ мА, $\bar{g}/\mu_0 = 1,13 \cdot 10^{18} \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ (а) и $p = 2,1$ Тор, $i = 30$ мА, $\bar{g}/\mu_0 = 4,2 \cdot 10^{18} \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ (б)

а — расчет с учетом диффузии молекул (1) и без учета диффузии, но с учетом приэлектродных областей (2); с учетом диффузии, но в предположении, что скорость разложения постоянна по длине столба и в приэлектродных областях разряда (3)

б — расчетные кривые без учета диффузии (1—3), с учетом диффузии (6) и эксперимент (4—5) при разной полярности питания разряда: катод при $z = 0$ и $\bar{\Phi}_{\text{ДК}} = 4 \bar{\Phi}_{\text{Д.а}}$ (1), $z = 0$ и $\bar{\Phi}_{\text{Д.К}} = \bar{\Phi}_{\text{Д.а}}$ (2, 6), $z = L_2$ и $\bar{\Phi}_{\text{ДК}} = 4 \bar{\Phi}_{\text{Д.а}}$ (3), $z = 0$ (4), $z = L_2$ (5)

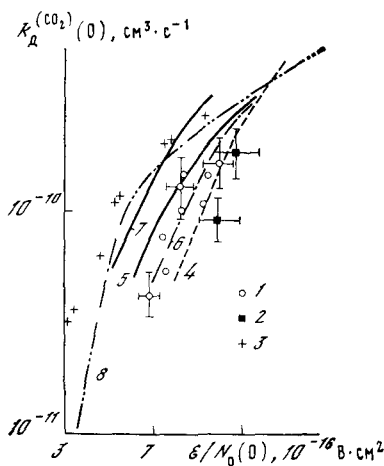


Рис. 9.16. Зависимость коэффициента скорости диссоциации молекул CO_2 на оси тлеющего разряда от параметра $\mathcal{E}/N_0(0)$

Точки — эксперимент [139, 300] (1), [613] (2), [203] (3); линии — расчет диссоциации электронным ударом по сечению и ФР электронов по энергиям в CO [336] (4), CO_2 (5), в реальной смеси газов ($\alpha = 0,8$; $\beta = 0,1$) [348] (6), расчет эффективного коэффициента с учетом процесса (9.25) в CO_2 (7), расчет прямой диссоциации по сечению, предложенному в работе [203], и ФР электронов [336] для чистого CO_2 (8)

коэффициентов скорости на оси разряда

$$k_{\text{д эф}}(0) = \frac{\overline{\Phi}_{\text{д. ст}}^{r, z}}{N_e(0) N_0(0)} \frac{1}{I(r)}, \quad (9.49)$$

где]

$$I(r) = \frac{2}{R^2} \int_0^R \frac{k_{\text{д}}(r) N_e(r) N_0(r)}{k_{\text{д}}(0) N_e(0) N_0(0)} r dr,$$

зависимость которых от параметра \mathcal{E}/N_0 изображена на рис. 9.16.

Экспериментальные значения коэффициентов скорости диссоциации (рис. 9.16) лежат между кривыми 4, 5, соответствующими расчетам для процесса (9.23) в разряде в чистом CO_2 и в чистом CO (в экспериментах средняя степень диссоциации менялась от 0,03 до 0,6). Результаты расчета для реального состава газа также проходят через экспериментальные точки (кривая 6).

Кривая 7 соответствует расчету эффективного коэффициента диссоциации с учетом процессов (9.23) и (9.25). Из сравнения экспериментальных данных с кривыми 4—7 следует, что эффективность диссоциации при соударениях CO_2 с метастабильными молекулами $\text{CO}(a^3 \Pi)$ (9.25) невелика ($k_{9.25}/k_{5.96} = k_{5.17}/k_{5.16} \ll 1$) (табл. 5.12).

Для сравнения с результатами [139, 300] на рис. 9.16 изображены также значения $k_{\text{д эф}}(0)$, рассчитанные по экспериментальным данным [613] с учетом нагрева газа (см. рис. 2.5) в разряде в углекислом газе, а также по экспериментальным данным [203].

В работе [203] измерения были проведены при малых плотностях тока ($j = 0,1—0,2 \text{ mA/cm}^2$), в то время как данные [613] соответствуют плотности тока 12 mA/cm^2 , что несколько выше значений, реализованных в работах [139, 300].

Значения, полученные из данных [139, 300, 613], удовлетворительно согласуются друг с другом, а значения [203] лежат существенно выше при одинаковых величинах параметра $\mathcal{E}/N_0(0)$. Совпадение результатов [613] и [203], отмечавшееся ранее авторами [613], ошибочно и является следствием пренебрежения нагревом газа в разряде при больших плотностях тока (при нагреве газа параметр \mathcal{E}/p уже нельзя считать параметром подобия).

При использовании данных [613], соответствующих значениям параметра $\mathcal{E}/N_0(0) > 11 \cdot 10^{-16}$ В·см² ($p = 0,7$ Тор), следует иметь в виду, что они могут быть искажены влиянием страт, наличие которых не контролировалось. На установке (см. рис. 2.3) не удалось получить данных при давлениях ниже 0,7—0,8 Тор именно из-за появления страт.

Различие значений $k_{д\text{эф}}(0)$, полученных в работах [139, 300, 613] при больших плотностях тока и в работе [203] — при малых, не может быть объяснено влиянием процесса (9.25), поскольку в условиях [203] отношение концентраций $[\text{CO}_2]/[\text{CO}]$, по-видимому, выше. Согласно соотношению (9.40) вклад процесса (9.25) при этом должен быть меньше, чем при больших плотностях тока.

Следует также иметь в виду, что ФР электронов по энергиям может заметно изменяться по мере увеличения степени диссоциации CO_2 . Это может привести к изменению коэффициента скорости диссоциации CO_2 электронным ударом — он должен уменьшаться по мере увеличения концентрации окиси углерода. Однако влиянием этого фактора объяснить различия по данным работ [139, 300, 613] и [203] невозможно, поскольку ряд точек в [139, 300] был получен при малых степенях разложения — $\alpha \leq 4\%$.

Необходимо отметить, что экспериментальные значения [203] лежат выше рассчитанных по ФР [336] и сечениям диссоциации, если даже использовать сечения, предложенные в работе [203].

Различие значений коэффициентов скорости диссоциации CO_2 электронным ударом, по данным работ [139, 203, 300, 613], может объясняться разными условиями проведения экспериментов. Основное отличие состоит в том, что эксперименты [203] проводились без протока газа при кратковременном горении разряда (несколько десятков секунд). Характерное время установления параметров разряда после его включения, согласно данным [139], превышает десятки секунд. Поэтому, как нам кажется, результаты [203] могут быть искажены за счет нестационарности горения разряда.

Обратные реакции, приводящие к образованию CO_2 из продуктов

Влияние обратных процессов наблюдалось экспериментально лишь при больших значениях степени диссоциации — $\alpha > 0,5$ (см. рис. 9.14).

Для описания экспериментальных данных с учетом обратных реакций (см. табл. 9.3) были составлены различные варианты меха-

Таблица 9.5. Варианты механизма разложения углекислого газа в тлеющем разряде

Номер варианта	Стадии	k_i , см ³ ·с ⁻¹	Примечание
I	(9.23), (9.27)	$k_{9.27} = (0,089 \pm 0,013)$, с ⁻¹	—
II	(9.23), (9.28)	$k_{9.28}^{\text{эф}} = (4,7 \pm 1,2) \cdot 10^{-17}$ *	+
III	(9.23), (9.30)	$\eta \frac{k_{9.31}}{k_{9.26}} = 0,04$ **	—
IV	(9.23), (9.30)	$\eta \frac{k_{9.31}}{k_{9.26}} = 0,4$ **	—
V	(9.23), (9.29)	$k_{9.29} = (6+1,5) \cdot 10^{-18}$	—
VI	(9.23), (9.32)	$k_{9.32} = (1,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-11}$	—

* При $R = 1,6$ см истинный коэффициент рекомбинации равен $k_{9.28} = (2/R)k_{9.28}^{\text{эф}} = (3,7 \pm \pm 1) \cdot 10^{-17}$ см³·с⁻¹.

** $\eta = k_{5.94}/k_{5.95}$ — доля актов тушения CO ($\alpha^3\Pi$) молекулами CO ($X^1\Sigma^+$), приводящая к образованию CO₂ + C (9.30).

низма (табл. 9.5). При этом значения скоростей обратных процессов подбирались так, чтобы расчетные значения величины

$$\Psi(y_{\text{CO}_2}) = \frac{\alpha}{y_{\text{CO}_2}} = \frac{\bar{\Phi}_{\text{д. ст}}^{r, z} \mu_0 L}{g} (1 - \bar{Q}_i^{r, z} / (\bar{\Phi}_{\text{д. ст}}^{r, z} y_{\text{CO}_2}^z)), \quad (9.50)$$

где $\bar{Q}_i^{r, z}$ — средние по сечению скорости обратных реакций, описывали экспериментальные данные на одном из режимов. Выражение (9.50) получено из (9.48) с учетом обратных реакций. Затем рассчитывались значения $\Psi(y_{\text{CO}_2})$ на других режимах и сравнивались с экспериментальными данными (рис. 9.17). Если различие расчетных и экспериментальных значений выходило за пределы погрешностей хотя бы на нескольких режимах, то такой вариант механизма отбрасывался (в табл. 9.5 отмечен знаком минус). При расчете коэффициентов скоростей гетерогенных процессов учитывалась возможная зависимость от температуры стенки. Во всем исследованном диапазоне режимов разряда экспериментальные данные удовлетворительно описываются только механизмом II, включающим рекомбинацию атомов кислорода и молекул CO на стенках трубки по второму суммарному кинетическому порядку (9.28)⁶. Коэффициент скорости этой реакции, подобранный путем

⁶ Монотонность изменения концентрации молекул CO по длине трубки и отсутствие провалов их концентрации вблизи металлических электродов (рис. 9.15, а, б, ср. с 9.18) позволяют заключить, что рекомбинация (9.28) происходит скорее всего на стенках разрядной трубки (молибденовое стекло).

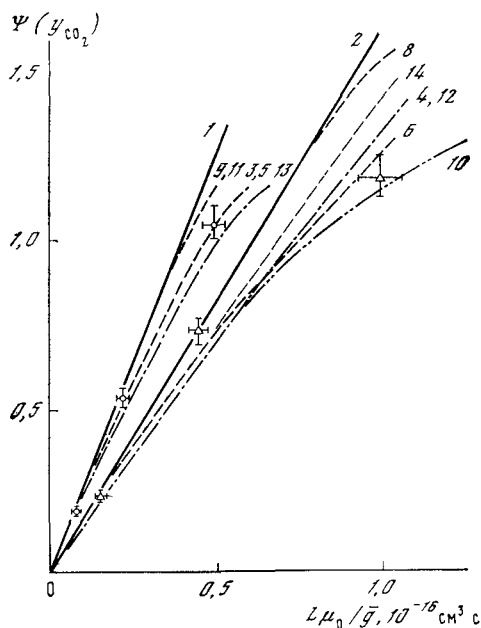


Рис. 9.17. Зависимость величин $\Psi(y_{\text{CO}_2})$ от времени пребывания газа в разряде

Линии — результаты расчета для $L_1 = 33$ см (1, 3, 5, 7, 9, 11, 13) и $L_2 = 64$ см (2, 4, 6, 8, 10, 12, 14) при разных механизмах обратных реакций: 1, 2 — без обратных реакций; 3, 4 — по механизму I (см. табл. 9.5), 5, 6 — II; 7, 8 — III; 9, 10 — IV; 11, 12 — V; 13, 14 — VI; точки — эксперимент ($p = 2,2$ Тор, $i = 75$ МА)

согласования расчетных и экспериментальных данных по скорости обратной реакции, приведен в табл. 9.5. Остальные реакции не должны давать сколько-нибудь заметного вклада. Отсюда следует, что их коэффициенты скорости должны быть существенно меньше указанных в табл. 9.5 (эти значения соответствуют определяющему вкладу реакций на ряде режимов). Поэтому надо положить

$$k_{9\ 27} \ll 0,09 \text{ с}^{-1}, \quad (9.51)$$

$$k_{9\ 30} \leq 5 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}, \quad (9.52)$$

$$\eta (k_{9\ 31}/k_{9.26}) \ll 0,01. \quad (9.53)$$

Остановимся подробнее на последнем результате. Из данных [523], полученных путем фотовозбуждения газа из окиси углерода при $p = 1$ атм с образованием $\text{CO}(a^3 \text{ П})$, и измерения выхода CO_2 следует, что $0,1 \leq \eta \leq 1$. Если это значение верно и $k_{9.31} = 3 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ [519], то из (9.53) следует

$$k_{9.26} \geq 3 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}. \quad (9.54)$$

Если бы реакция (9.26) протекала со скоростью, рассчитанной по температуре газа $T_r < 700\text{К}$ (см. табл. 9.3), то в условиях экспериментов [139, 300] невозможно было бы достичь степени разложения CO_2 выше 10—15%, что противоречит экспериментальным данным ($\alpha \lesssim 80\%$).

Более высокие значения коэффициента скорости реакции атомов углерода с углекислым газом (9.54) могут объясняться тем, что

атомы углерода образуются в экзотермической реакции (9.30), энергия которой ($\Delta E_{9,0} \simeq 0,39$ эВ) может частично передаваться на поступательное движение атома углерода. Горячие атомы углерода в первых же столкновениях с молекулами углекислого газа вступают в реакцию, не успевая термализоваться (см. гл. III, § 1). Это может объяснять высокие скорости реакции (9.26) в условиях разряда, если, конечно, реакция (9.30) идет с той эффективностью, которая соответствует данным [523].

В условиях тлеющего разряда при пониженных давлениях из-за того, что $[\text{CO}_2] \gg [\text{O}_2]$ и $k_{9,26} \gg k_{9,31}$, образование CO_2 по реакции (9.30) компенсируется разложением этих молекул по реакции (9.26). Это объясняет малый вклад указанных реакций в суммарную скорость разложения или регенерации углекислого газа.

Вклад колебательного возбуждения молекул в диссоциацию CO_2 в исследованном диапазоне параметров оказался мал вследствие малости колебательных температур (быстрая $V-T$ -релаксация, скорость которой возрастает с увеличением температуры газа).

Аналогичный механизм диссоциации — возбуждение нестабильных электронных уровней электронным ударом — предлагается и в тлеющем разряде в лазерных смесях [200, 287, 549].

При повышении давления газа ($p > 20$ Тор) в ВЧ-разряде, согласно данным [617], существенную роль в разложении углекислого газа начинает играть неравновесное ступенчатое возбуждение колебательных уровней основного электронного состояния. К тому же выводу приходят авторы [467, 618], исследовавшие разложение CO_2 в СВЧ-разрядах при давлениях от 10 до 600 Тор. Однако детального исследования параметров разряда и механизмов процессов, включая и реакции различных возбужденных частиц, ни в тлеющем разряде в лазерных смесях, ни в ВЧ- и СВЧ-разрядах при повышенных давлениях не проводилось. Поэтому эти выводы можно считать лишь предварительными. Хотя в принципе исключить такой механизм диссоциации, как ступенчатое возбуждение колебательных уровней, инициированное электронным ударом, нельзя. Обратные реакции регенерации углекислого газа в условиях разрядов в лазерных смесях, ВЧ- и СВЧ-разрядах не исследовались.

Рекомбинация атомов и диссоциация молекул кислорода в тлеющем разряде в CO_2

В результате разложения молекул углекислого газа (9.23) скорости образования атомов кислорода и молекул CO одинаковы. Однако экспериментально измеренные концентрации атомов кислорода оказались существенно ниже концентрации молекул CO .

Изменение концентраций атомов по длине разряда немонотонно: после увеличения наблюдаются провалы в районе металлических электродов (рис. 9.18, 9.19), тогда как концентрация CO

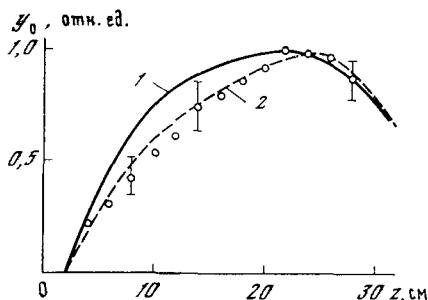
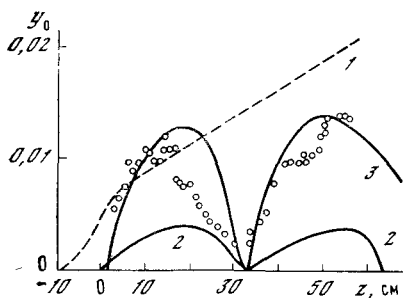


Рис. 9.18. Продольные профили концентрации атомарного кислорода в тлеющем разряде в углекислом газе ($p = 1,1$ Тор, $i = 30$ мА, $\bar{g}/\mu_0 = 1,13 \cdot 10^{18}$ см⁻²·с⁻¹, $L = 64$ см, $R = 1,6$ см)

Линии — расчет по механизмам: 1 — IV (см. табл. 9.7), 2 — V, 3 — VI; точки — эксперимент

Значения кривых (1) и (2) уменьшены в 10 раз

Рис. 9.19. Продольный профиль концентрации атомарного кислорода при $p = 1,1$ Тор, $i = 30$ мА, $\bar{g}/\mu_0 = 1,13 \cdot 10^{18}$ см⁻²·с⁻¹, $L = 33$ см

Линии — расчет по механизмам: 1 — VII (см. табл. 9.7), 2 — VIII, $\xi = 1$, точки — эксперимент

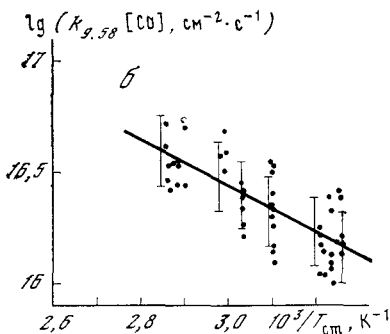
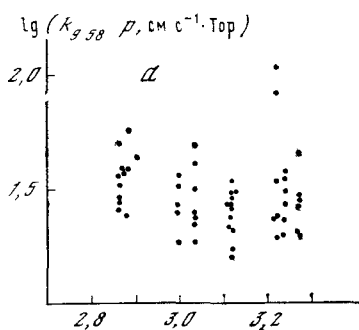


Рис. 9.20. Зависимость произведения коэффициента скорости рекомбинации атомарного кислорода на давление газа [139, 300] (а) и на концентрацию молекул окиси углерода (б) от температуры стенки (тлеющий разряд в CO₂)

увеличивается монотонно (см. рис. 9.15, а, б). Это свидетельствует о быстрой рекомбинации атомов кислорода прежде всего на металлических поверхностях электродов ⁷.

Основные процессы, приводящие к образованию и гибели атомов кислорода в разряде, приведены в табл. 9.6.

Оценки по литературным значениям коэффициентов скоростей (9.61) и измеренным значениям для процесса (9.28) (см. табл. 9.4) показали, что скоростями трехчастичной объемной рекомбинации и

⁷ Что это рекомбинация, а не связывание кислорода с поверхностью, доказывает наличие баланса по кислороду в продуктах разложения.

Таблица 9.6. Основные процессы образования и гибели атомов кислорода в разряде в углекислом газе

Процесс	$k_i, \text{см}^3\text{с}^{-1}$	Примечание	Порядковый номер процесса
$\text{CO}_2(X, v) + e \rightarrow \text{CO} + \text{O} + e$	$(0,4-2) \cdot 10^{-10}$	См. рис. 9.13	(9.23)
$\text{CO}_2(X, v) + e \rightarrow 2\text{O} + e$	$(0,6-7) \cdot 10^{-10}$	См. рис. 9.13	(9.55)
$\text{CO}_2(X, v) + e \rightarrow \text{C} + \text{O} + e$	$(0,1-1) \cdot 10^{-11}$	См. рис. 9.13	(9.56)
$\text{O}_2(X, v) + \text{CO}(a, v) \begin{cases} \rightarrow \text{CO}(X, v) + 2\text{O} \\ \rightarrow \text{CO}(X, v) + \text{O}_2 \\ \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O} \end{cases}$	$1,2 \cdot 10^{-10} \xi$	ξ — доля столкновений, приводящих к диссоциации	(9.57)
	$1,2 \cdot 10^{-10} (1-\xi)$		(5.98)
	$< 5 \cdot 10^{-12}$		(9.34)
$\text{O} \xrightarrow{\text{стенка}} 1/2 \text{O}_2$	$\leq 10 \text{ с}^{-1}$	[577, 579] без обработки разрядом	(9.58)
$\text{O} \xrightarrow{\text{электрод}} 1/2 \text{O}_2$	—	ковар	(9.59)
$\text{O} + \text{O} \xrightarrow{\text{стенка}} \text{O}_2$	—	—	(9.60)
$\text{O} + \text{CO} \xrightarrow{\text{стенка}} \text{CO}_2$	$(4,7 \pm 1,2) \cdot 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	Табл. 9.4	(9.28)
$\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}$	$2,8 \cdot 10^{-33} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$	[560]	(9.61)
	$5,6 \cdot 10^{-32} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$		
$\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$	$9 \cdot 10^{-11}$	[560]	(9.62)
$\text{O} + \text{OH} \xrightarrow{\text{стенка}} \text{O}_2 + \text{H}$	—	—	(9.63)
$\text{O} + \text{CO}_{\text{ст}} \xrightarrow{\text{стенка}} \text{CO}_2$	$\ll 10 \text{ с}^{-1}$	Ср. с 9.28	(9.64)

рекомбинации на стенке с молекулами CO можно пренебречь по сравнению со скоростью генерации атомов кислорода в реакции (9.23). Скорость реакции (9.62) оценить труднее, поскольку неизвестны концентрации радикалов OH в объеме, а также на стенке. Однако в результате этих реакций образуется атомарный водород, который в дальнейшем может только рекомбинировать в молекулярный (реакция с кислородом, углекислым газом и окисью углерода в условиях разряда весьма медленны и не могут давать существенной убыли атомов [560]). Поскольку выход молекулярного водорода мал ($\ll 10^{-2}\%$), реакции (9.62), (9.63) не могут давать существенного вклада в гибель атомов кислорода.

Из оставшихся стадий были составлены различные варианты механизма (табл. 9.7).

Таблица 9.7. Варианты механизма образования и гибели атомов кислорода в разряде в углекислом газе

Номер варианта	Стадии	Описывает или нет	Примечание
IV	(9.23)	—	Расчетные значения γ_0 на порядок величины выше экспериментальных (см. рис. 9.18, кривая 1)
V	(9.23), (9.59)	—	Расчетные значения в 4—6 раз выше экспериментальных (см. рис. 9.18, кривая 2)
VI	(9.23), (9.58), (9.59)	—	(См. рис. 9.18, кривая 3, рис. 9.19, кривая 1). Отличие расчетных значений β_0 от экспериментальных достигает 3—4 раз
VII	(9.23), (9.55), (9.56), (9.58), (9.59)	+	Расчетные профили концентраций (см. рис. 9.19, кривая 2) и значения β совпадают с экспериментальными
VIII	(9.23), (9.55), (9.56)—(9.59)	+	То же
IX	(9.23), (9.55)—(9.57), (9.59), (9.60)	—	Различие расчетных и экспериментальных значений на ряде режимов достигает порядка величины при $k_{9.60} = 2 \cdot 10^{-1} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$

В процессе согласования результатов расчета и эксперимента учитывалось, что коэффициенты скорости гетерогенных процессов могут зависеть как от температуры поверхности, так и от концентрации различных компонентов в смеси, способных занимать активные центры и снижать скорость реакции (см. гл. VIII, § 2). Так, например, оказалось, что коэффициент скорости рекомбинации атомов кислорода на поверхности молибденового стекла (9.58) увеличивается по мере роста температуры (энергия активации $\sim 4000 \pm 600$ кал/моль) и уменьшается с увеличением полного давления газа [139, 300]. Более тщательный анализ показал, что при малых степенях разложения (2—4%) значения $k_{9.58}$ выпадают из эмпирической зависимости [139, 300] более чем в четыре раза, что превышает среднеквадратичное отклонение данных $\pm 40\%$ (рис. 9.20, а).

Определенные из экспериментальных данных на разных режимах значения $k_{9.58}$ лучше описываются эмпирической формулой (рис. 9.20, б)

$$k_{9.58} = \frac{(1,2 \pm 0,7)^{2,4} \cdot 10^{20}}{[\text{CO}]} \exp\left(-\frac{250 \pm 600}{R_{\Gamma} T_{\text{ст}}}\right), \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}. \quad (9.65)$$

Это означает, что рекомбинация атомарного кислорода происходит на тех же центрах, которые могут быть заняты и молекулами CO, крепко связанными с поверхностью. Действительно, после замены углекислого газа на азот в разряде длительное время (до нескольких суток) наблюдается свечение полос окиси углерода, что свидетельствует о медленном удалении этих молекул (или углекислого газа) с поверхности трубки (электродов). Отсутствие адсорбции

СО на металле электродов (см. рис. 9.15) позволяет считать, что удаление идет преимущественно со стенок трубки. Связь молекул CO_2 с поверхностью стекла достаточно слаба, и удаление их происходило бы значительно быстрее. Все это свидетельствует в пользу сильной химической адсорбции СО на стеклянных стенках в разряде. Но для окончательных выводов требуются более прямые доказательства.

Таким образом, разложение молекул углекислого газа, кислорода, окиси углерода в тлеющем разряде в углекислом газе происходит в результате возбуждения нестабильных и преддиссоциирующих электронно-возбужденных состояний молекул при столкновении их с электронами или столкновений с метастабильными электронно-возбужденными молекулами (9.57).

Рекомбинация нейтральных продуктов с образованием молекул углекислого газа и кислорода происходит на стенках разрядной трубки. Процессы диссоциации и рекомбинации, как и в случае тлеющего разряда в азоте, не только не являются детально обратными, но и разделены пространственно.

Существенную роль в скорости химических реакций играют как неравновесные ФР частиц по электронно-возбужденным состояниям, так и неравновесные ФР по скоростям атомов углерода, образующихся в результате экзотермической реакции («горячие» атомы).

§ 4. МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ В АММИАКЕ

Неравновесные электрические разряды (тлеющий, ВЧ и СВЧ) в аммиаке давно привлекают внимание исследователей с точки зрения синтеза гидразина [619—622] и получения радикалов для проведения ряда плазмохимических процессов, таких, как азотирование металлов, синтез нитридов, восстановление окислов элементов и т. д. [5, 7, 8, 12, 197, 623, 624]. Механизмы химических реакций в электрических разрядах в аммиаке, предлагаемые в ряде из этих работ, носят гипотетический характер. В значительной мере это обусловлено отсутствием надежных данных о параметрах разряда, концентрациях радикалов и возбужденных частиц.

Поэтому в работе [315, 625] основное внимание было уделено комплексному измерению параметров плазмы тлеющего разряда в аммиаке, включая концентрации возбужденных частиц и радикалов, для чего использовались спектральные, масс-спектральные и зондовые измерения (см. гл. II, § 2) (табл. 9.8).

Оказалось, что продуктами разложения аммиака в разряде являются не радикалы, а стабильные молекулы водорода и азота (рис. 9.21). Их концентрации, а также концентрации атомов водорода и радикалов NH_2 и степень разложения аммиака монотонно увеличиваются по мере увеличения времени пребывания газа в разряде. Концентрации радикалов NH , N_2H_2 , N_2H_3 и гидразина

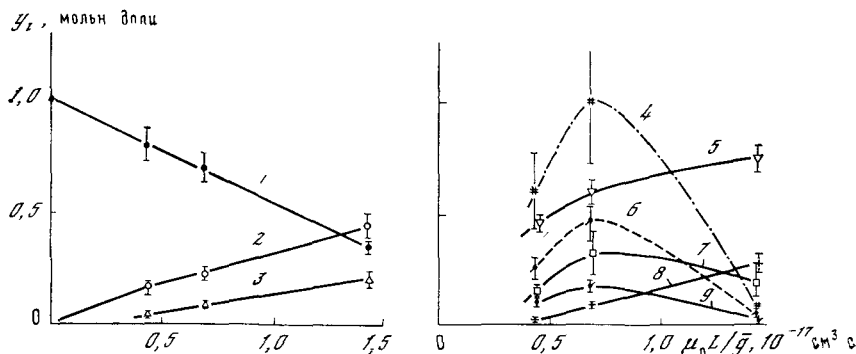


Рис. 9.21. Типичные зависимости концентраций компонент от среднего времени пребывания аммиака в тлеющем разряде ($p = 1,3$ Тор, $i = 40$ мА, $R = 1,5$ см)

1 — y_{NH_3} , 2 — y_{H_2} , 3 — y_{N_2} , 4 — $y_{\text{N}_2\text{H}_2} \cdot 10^4$, 5 — $y_{\text{NH}_2} \cdot 10^3$, 6 — $y_{\text{N}_2\text{H}_4} \cdot 10^3$, 7 — $y_{\text{NH}} \cdot 10^3$, 8 — $y_{\text{H}} \cdot 10^2$, 9 — $y_{\text{N}_2\text{H}_3} \cdot 10^3$, $y_{\text{N}} \leq 10^{-5}$

N_2H_4 вначале достигают максимума, а при дальнейшем увеличении времени пребывания газа в разряде резко уменьшаются. Концентрация атомов азота при токах $i > 10$ мА была меньше чувствительности масс-спектрометра ($y_{\text{N}} < 10^{-5}$). Лишь на ряде режимов ($p < 1,3$ Тор, $i \leq 10$ мА) она была заметной и достигала $y_{\text{N}} \approx 0,2\%$.

Полученные данные можно использовать для построения кинетических кривых изменения концентраций компонент в разряде.

В исследованном диапазоне параметров характерные времена радиальной диффузии частиц к стенкам составляют примерно 10^{-3} с, а характерные значения времени реакций $\sim 0,1$ с. Поэтому для относительной концентрации частиц в разряде в аммиаке также выполняется соотношение

$$y_i(r, z) = \bar{y}_i^r(z) = y_i(z). \quad (9.66)$$

Поскольку концентрации частиц известны лишь в двух сечениях — на входе в разряд и в сечении установки пробоотборника масс-спектрометра — необходимо усреднить уравнение (9.4) по длине разрядной трубки:

$$\frac{d}{dz} \left[D_i N_0 \frac{\partial y_i}{\partial z} \right]^{r, z} - \frac{d}{dz} (u N_0 \bar{y}_i^r) + \bar{Q}_i^{r, z} = 0. \quad (9.67)$$

Скорость образования аммиака в смеси азота с водородом много меньше скорости разложения аммиака, основными продуктами которого являются молекулярные азот и водород. Концентрации радикалов в обоих случаях соизмеримы по порядку величины. Поэтому обратными реакциями синтеза аммиака из продуктов в разряде в аммиаке можно пренебречь.

Таблица 9.8. Параметры тлеющего разряда в аммиаке

$$I = \mu_0 L / \bar{g} = 1,45 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{с}, \quad II = \mu_0 L / \bar{g} = 0,69 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{с}, \quad III = \mu_0 L / \bar{g} = 0,44 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{с}, \quad K_g^e = \bar{\Phi}_1 / N_e N_0(0)$$

p, Тор	i, mA	T _Г , К	g/N ₀ , 10 ⁻¹⁶ В·см ²			N _e , 10 ⁹ см ⁻³		
			I	II	III	I	II	III
0,65	5	320	4,5	4,7	6,5	1,8	1,7	1,2
	10	340	4,5	4,8	6,3	3,6	3,5	2,3
	20	350	4,4	4,7	6,9	3,6	7,4	4,1
	40	410	6,9	7,3	8,3	13,3	11,0	7,9
	60	445	7,2	7,0	8,4	20,0	18,0	12,0
1,30	5	320	4,5	4,4	4,9	1,8	—	1,5
	10	330	4,6	4,2	5,2	3,9	3,7	3,0
	20	355	3,5	4,8	4,9	10,0	6,9	6,3
	40	390	4,0	4,5	4,7	20,2	17,0	14,0
	60	440	6,2	5,1	4,9	22,6	21,0	21,0
2,60	5	340	—	3,8	3,7	—	2,1	2,1
	10	370	—	4,0	4,2	—	4,0	3,7
	20	415	—	3,9	3,9	—	8,1	7,8
	40	470	—	3,9	4,2	—	19,5	16,0

В изученном диапазоне параметров условие (9.8) хорошо выполняется для всех частиц, кроме водорода. Для атомов водорода отношение скорости диффузии к скорости потока газа близко к единице ($\lesssim 0,5$). Это может приводить к выравниванию профиля концентрации атомов по длине разряда. Из-за отсутствия обратных реакций образования NH_3 при анализе его диссоциации этим явлением можно пренебречь.

Диссоциация аммиака

Если предположить, что реакция разложения аммиака имеет первый кинетический порядок по его концентрации

$$Q_d = \Phi_1(z) y_{\text{NH}_3}(z), \quad (9.68)$$

то с учетом сохранения элементного состава плазмы решение уравнения (9.67) имеет вид

$$\bar{\Phi}_1^{r,z} \frac{\mu_0 L}{2\bar{g}} = \ln \left[\frac{1 + y_{\text{NH}_3}(L)}{2y_{\text{NH}_3}(L)} \right] - \frac{1 - y_{\text{NH}_3}(L)}{2[1 + y_{\text{NH}_3}(L)]} = \varphi_1(y_{\text{NH}_3}(L)), \quad (9.69)$$

где L — длина реактора от входа в разряд до сечения отбора пробы, $y_{\text{NH}_3}(L)$ — молярная концентрация аммиака в этом сечении. Таким образом, при справедливости сделанных допущений и постоянстве параметров плазмы по длине разряда $\bar{\Phi}_1^{r,z} \neq f(z)$ функция $\varphi_1(y_{\text{NH}_3}(L))$ должна линейно зависеть от параметра

ν_{NH_3}			$[\overline{N_2(X, v=20)}],$ 10^{11} CM^{-3}	$\overline{\Phi}_1,$ $10^{16} \text{ CM}^{-3} \cdot \text{C}^{-1}$	$\overline{\Phi}_2,$ $10^{16} \text{ CM}^{-3} \cdot \text{C}^{-1}$	$\overline{k}_{\text{II}}(e),$ $10^{-10} \text{ CM}^3 \text{C}^{-1}$	$k_{9.84+9.85},$ $10^{-12} \text{ CM}^3 \cdot \text{C}^{-1}$
I	II	III					
0,89	0,95	1,00	1,7	0,3	1,9	1,7	0,3
0,77	0,90	1,00	2,4	0,6	3,6	2,6	0,9
0,58	0,84	1,00	11,0	0,6	7,8	1,5	0,8
0,19	0,65	0,77	21,0	1,2	16,1	2,6	
0,08	0,51	0,70	48,0	1,5	21,1	1,8	
0,85	—	0,98	1,9	0,5	1,9	1,6	0,4
0,72	0,90	0,92	4,0	0,7	4,2	1,3	0,7
0,69	0,82	0,90	12,0	0,9	7,0	0,84	0,7
0,37	0,70	0,78	39,0	1,7	10,1	0,80	0,6
0,14	0,61	0,73	68,0	1,7	17,2	0,58	0,7
—	0,96	0,97	0,4	0,3	2,5	0,34	0,6
—	0,99	0,90	5,5	0,7	10,4	0,30	0,6
—	0,83	0,90	31,0	0,6	25,0	0,14	0,4
—	0,47	0,75	80,0	0,4	32,0	0,06	0,3

$\mu_0 L/\bar{g}$, пропорционального среднему времени пребывания газа в разряде.

Результаты обработки экспериментальных данных по формуле (9.69) (рис. 9.22) показали, что функция Φ_1 не является линейной. При увеличении времени пребывания газа в разряде наблюдается искривление зависимости: точки ложатся выше. Следовательно, предположения, сделанные при выводе (9.69), не выполняются.

Прежде всего из данных рис. 9.22 следует, что искривление не связано с обратными реакциями. В этом случае загиб наблюдался бы вниз от линии, проведенной через начало координат и первую точку, соответствующую минимальной степени разложения (ср. с рис. 9.14 для CO_2). Поскольку наблюдаются отклонения точек вверх от этой линии, то они связаны с монотонным ускорением реакции разложения по мере увеличения времени пребывания газа в разряде.

Увеличение скорости реакции может быть вызвано двумя причинами: 1) изменением параметров плазмы — концентрации быстрых электронов, столкновения с которыми способны привести к диссоциации молекул аммиака; 2) диссоциацией молекул при столкновении с продуктами разложения — радикалами или возбужденными частицами.

Для контроля за концентрацией быстрых электронов использовалось излучение 2^+ -системы полос молекулярного азота. Она возбуждается в разряде в аммиаке столкновениями электронов с молекулами азота, а дезактивация $S^3\Pi_u$ обусловлена излучением

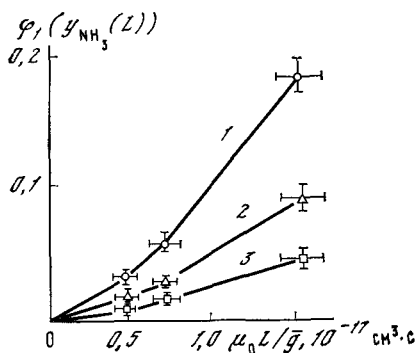


Рис. 9.22. Зависимость функции φ_1 , определяемой степенью разложения аммиака, от величины параметра $\mu_0 L / \bar{g}$ при $p = 1,3$ Тор, $R = 1,5$ см и силах тока $i = 40$ мА (1), 20 (2) и 10 (3)

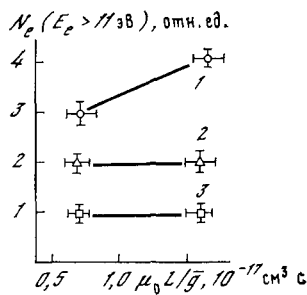
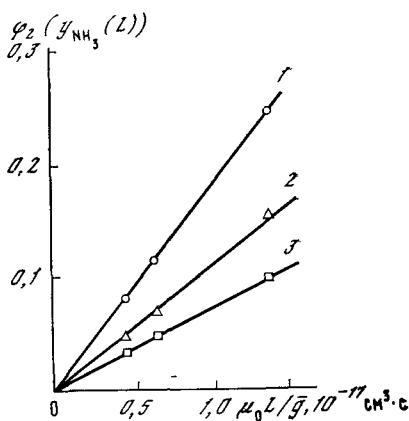


Рис. 9.23. Изменение концентрации быстрых электронов ($E_e > 11$ эВ) в зависимости от параметра $\mu_0 L / \bar{g}$ при $p = 1,3$ Тор $R = 1,5$ см и силах тока $i = 40$ мА (1), 20 (2) и 10 (3)

Рис. 9.24. Зависимость функции $\varphi_2(y_{NH_3}(L))$ от величины параметра $\mu_0 L / \bar{g}$ при $p = 1,3$ Тор и силах тока $i = 40$ мА, $\Phi_2 / \Phi_1 = 6$ (1), 20 мА $\Phi_2 / \Phi_1 = 7,8$ (2) и 10 мА, $\Phi_2 / \Phi_1 = 6$ (3)



(см. гл. V, § 5). Тогда

$$\frac{J(C^3\Pi_u, v=2 \rightarrow B^3\Pi_g, v')}{[N_2]} = N_e \int_{E_{II} = 11,03 \text{ эВ}}^{\infty} f_e(E_e) \sigma_B(E_e) E_e dE_e. \quad (9.70)$$

Измерения показали, что при малых токах разряда ($i \leq 20$ мА) и малых степенях разложения концентрация быстрых электронов не зависит от величины параметра $\mu_0 L / \bar{g}$ (среднего времени пребывания газа в разряде). Искривление зависимости $\varphi_1(y_{NH_3}(L))$ наблюдается и при малых токах разряда (рис. 9.23). Следовательно, причиной является только ускорение разложения аммиака продуктами.

При больших силах тока ($i \geq 40$ мА), когда степень разложения велика, наблюдается изменение концентрации быстрых электронов, но оно не настолько велико, чтобы объяснить наблюдаемое значительное ускорение реакции разложения (см. рис. 9.22). Кроме того,

изменение ФР электронов по энергиям, измеренное при больших энергиях электронов ($E_e > 11$ эВ), должно быть существенно больше, чем в области $E_e \geq 5$ эВ, существенной для диссоциации молекул аммиака электронным ударом. Так что вторичные реакции существенны и при больших силах тока. Поскольку ускорение реакции монотонно увеличивается с ростом степени разложения, то ее скорость можно представить так:

$$Q_d = \Phi_1 y_{\text{NH}_3} + \Phi_2 (1 - y_{\text{NH}_3}) y_{\text{NH}_3}, \quad (9.71)$$

и решение уравнения (9.67) с учетом (9.71) имеет вид

$$\begin{aligned} \bar{\Phi}_1^{r,z} \frac{\mu_c L}{2\bar{g}} &= \frac{1 - y_{\text{NH}_3}(L)}{(1 + y_{\text{NH}_3}(L))^2} \left[1 + \frac{\bar{\Phi}_2^{r,z}}{2\bar{\Phi}_1^{r,z}} (1 - y_{\text{NH}_3}(L)) \right]^{-1} = \\ &= \Phi_2(y_{\text{NH}_3}(L)). \end{aligned} \quad (9.72)$$

Обработка экспериментальных данных по формуле (9.72) показала, что все экспериментальные точки в пределах погрешности измерений ложатся на прямые линии при однозначном выборе величин параметров $\bar{\Phi}_1$ и $\bar{\Phi}_2/2\bar{\Phi}_1$ (рис. 9.24). Рассчитанные из кинетических кривых величины $\bar{\Phi}_1^{r,z}$ и $\bar{\Phi}_2^{r,z}$ приведены в табл. 9.8.

Таким образом, кинетический анализ показал, что разложение аммиака в разряде обусловлено по крайней мере двумя реакциями. Одна имеет первый кинетический порядок по концентрации аммиака, а другая — суммарный второй порядок: скорость ее пропорциональна произведению концентраций аммиака и продуктов разложения. Увеличение скорости разложения за счет второй реакции может достигать более порядка величины.

Анализ всех возможных реакций разложения с предварительными оценками скоростей отдельных стадий показал, что основными могут быть реакции, представленные в табл. 9.9. В нее включены реакции, скорости которых составляют более 1% от измеренной скорости диссоциации $\bar{\Phi}_1$ или неизвестны (нет надежных литературных данных по коэффициентам скорости). Даже после такого отбора в списке остается свыше двух десятков возможных реакций.

Для оценки скоростей диссоциации при соударениях с электронами были использованы сечения диссоциации через возбуждение разрешенных переходов (см. гл. VII, § 2) и диссоциативного прилипания. ФР электронов по энергиям предполагались максвелловскими со средней энергией, определенной из отношения коэффициентов диффузии и подвижности электронов (см. гл. III, § 3; рис. 3.5).

Из анализа этих реакций следует, что инициирование разложения по первому кинетическому порядку относительно концентрации аммиака может быть обусловлено только столкновениями с электронами (9.73) — (9.77).

Столкновения с электронно-возбужденными молекулами аммиака неэффективны ввиду малой концентрации последних (времена

Таблица 9.9. Возможные реакции разложения аммиака в глеющем разряде

Процесс	$k_2, \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	Примечание	Порядковый номер процесса
$\text{NH}_3 + e \left\{ \begin{array}{l} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H} + e \\ \rightarrow \text{NH} + \text{H}_2 + e \\ \rightarrow \text{NH} + 2\text{H} + e \end{array} \right\}$	$10^{-15} - 10^{-10}$	Оценка по сечению (см. гл. III, § 2) и \bar{E}_e (Рис 9 25)	(9.73) (9.74) (9.75)
$\text{NH}_3 + e \left\{ \begin{array}{l} \rightarrow \text{NH}_2^- + \text{H} \\ \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}^- \end{array} \right\}$	$10^{-15} - 10^{-10}$	(Рис. 9 25)	(9.76) (9.77)
$\text{NH}_3 + \text{NH}_2(Y) \left\{ \begin{array}{l} \rightarrow 2\text{NH}_2 + \text{H} \\ \rightarrow \text{NH}_2^+ \text{NH} + \text{H}_2 \end{array} \right\}$	$\leq 10^{-10}$	Лимитирует скорость возбуждения частиц	(9.78) (9.79)
$\text{NH}_3 + \text{NH}(Y) \left\{ \begin{array}{l} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{NH} + \text{H} \\ \rightarrow 2\text{NH} + \text{H}_2 \end{array} \right\}$	$\leq 10^{-10}$	То же	(9.80) (9.81)
$\text{NH}_3 + \text{N}_2(A, v) \left\{ \begin{array}{l} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H} + \text{N}_2 \\ \rightarrow \text{NH} + \text{H}_2 + \text{N}_2 \end{array} \right\}$	$(0,8 - 2,3) \cdot 10^{-10}$		(9.82) (9.83)
$\text{NH}_3 + \text{N}_2(X, v \geq 20) \left\{ \begin{array}{l} \rightarrow \text{NH} + \text{H}_2 + \text{N}_2 \\ \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H} + \text{N}_2 \end{array} \right\}$	—	См. текст	(9.84) (9.85)
$\text{NH}_3 + \text{H} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H}_2$	$10^{-10} \exp\left(-\frac{7000}{T_{\Gamma}}\right)$	[560]	(9.86)
$\text{NH}_3 + \text{NH} \rightarrow 2\text{NH}_2$	$10^{-11} \exp\left(-\frac{7000}{T_{\Gamma}}\right)$	Оценка	(9.87)
$\text{NH}_3 + \text{NH}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	$< 10^{-10} \exp\left(-\frac{7500}{T_{\Gamma}}\right)$	Оценка	(9.88)
$\text{NH}_3 + \text{NH} + \text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + \text{M}$	$4 \cdot 10^{-28} \text{см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$	[560]	(9.89)
$\text{NH}_3 + \text{N} \left\{ \begin{array}{l} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{H} \\ \rightarrow \text{NH} + 2\text{H}_2 \\ \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H} \end{array} \right\}$	$\leq 10^{-10}$	Лимитирует скорость диссоциации N_2	(9.90) (9.91) (9.92)
$\text{NH}_3 + \text{H}_2(a) \left\{ \begin{array}{l} \rightarrow \text{NH}_2 + \text{H} + \text{H}_2 \\ \rightarrow \text{NH} + \text{NH}_2 \\ \rightarrow \text{NH} + 2\text{H} + \text{H}_2 \end{array} \right\}$	$\leq 10^{-10}$	Лимитирует скорость возбуждения	(9.93)
$\text{NH}_3 + \text{NH}_3^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2$	$2 \cdot 10^{-9}$	[560]	(9.94)
$\text{NH}_3 + \text{H}_3^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{H}_2$	$4 \cdot 10^{-9}$	Лимитирует скорость ионизации	(9.95)
$\text{NH}_3 + \text{RH}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{R}$ (R = NH; N;...)	10^{-9}		(9.96)

жизни их из-за излучения и преддиссоциации меньше 10^{-9} с). Концентрация колебательно-возбужденных молекул аммиака согласно оценкам (предполагалось, что сечение колебательного возбуждения электронами достигает 10^{-15} см² (см. гл. IV, § 2)) мала вследствие быстрой колебательной релаксации ($\tau_{V-T} \sim \tau_{V-V} \simeq 1,5 \cdot 10^{-6}$ с. Тор [626]). Температура заселения колебательных уровней NH₃ должна быть близка к температуре газа⁸. Поэтому колебательное возбуждение аммиака не может ускорить его разложение в тлеющем разряде. Зависимость от [величины параметра \mathcal{E}/N_0 коэффициентов скорости диссоциации аммиака на оси разряда, полученная из экспериментальных значений $\bar{\Phi}_1$ (см. табл. 9.8) в предположении, что инициирование диссоциации обусловлено электронным ударом, приведена на рис. 9.25.

Относительный ход зависимости хорошо повторяет ход зависимости от $\mathcal{E}/N_0(0)$ коэффициентов скорости диссоциации электронным ударом (кривая 2) и диссоциативного прилипания (кривая 3). Абсолютные значения экспериментальных точек примерно на порядок величины превышают результаты расчета.

Такое различие может объясняться несколькими причинами: 1) влиянием разложения в приэлектродных участках разряда (ср. с данными в углекислом газе — § 4 этой главы); 2) ускорением реакции за счет образования горячих частиц-радикалов; 3) диссоциацией через возбуждение запрещенных переходов, не учтенной при расчете кривой 2; 4) погрешностью расчета из-за неточности ФР электронов по скоростям, связанной как с отклонениями от максвелловской ФР, так и с погрешностями в средних энергиях.

Контроль за излучением молекул азота показал, что вблизи электрода на входе газа в разряд оно падает практически до нуля,

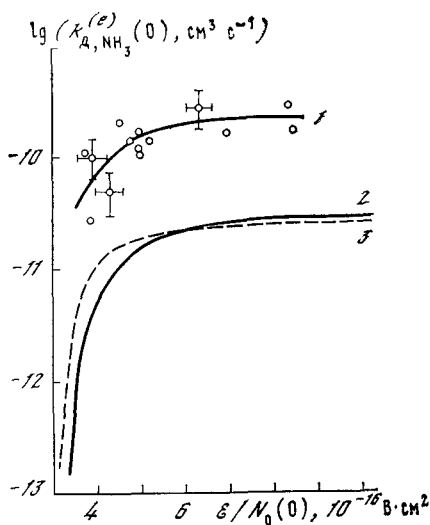


Рис. 9.25. Коэффициент скорости диссоциации аммиака электронным ударом на оси разряда

Среднее значение из экспериментальных данных Φ_1 (1), расчет по сечению и максвелловской ФР электронов по энергиям диссоциации через возбуждение разрешенных переходов (см. рис. 7 7, e) (2) и диссоциативного прилипания (3)

⁸ Как показано в гл. V, § 5, температура заселения колебательных уровней молекулы азота в разряде в аммиаке существенно превышает температуру газа. Это свидетельствует о малой эффективности передачи энергии колебательного возбуждения от азота к аммиаку.

а затем монотонно увеличивается по мере приближения к сечению отбора пробы. Параметры разряда (T_r , \mathcal{E}) также в пределах погрешности не меняются вдоль оси разряда. Следовательно, влиянием разложения в приэлектродных участках в первом приближении можно пренебречь.

Образование горячих радикалов в разряде весьма вероятно, поскольку в результате диссоциации электронным ударом распад идет из возбужденных состояний молекулы или молекулярного иона NH_3^+ с энергией выше энергии диссоциации. Часть ее может пойти на увеличение кинетической энергии фрагментов. Образующиеся горячие атомы водорода и радикалы NH , NH_2 , сталкиваясь с молекулами аммиака, могут привести к разложению их по реакциям (9.85) — (9.88). Однако каждый акт реакций приводит к гибели горячих радикалов. Поэтому ускорение разложения аммиака за счет реакций с горячими радикалами не может превышать трех раз (если предположить, что в первичном акте образуются два горячих радикала, каждый из которых разложит еще по одной молекуле).

По мере увеличения степени разложения горячие атомы и радикалы начинают сталкиваться с продуктами — молекулами азота и водорода и термализоваться. Это должно было бы привести к уменьшению скорости реакции горячих атомов и $\bar{\Phi}_1$ по мере увеличения времени пребывания газа в разряде. Кинетический анализ экспериментальных данных не подтвердил такого эффекта. Это тем не менее не исключает влияния горячих атомов, поскольку и в случае максимальных степеней разложения ($i \geq 40$ мА) происходит увеличение скорости диссоциации за счет увеличения концентрации быстрых электронов (см. рис. 9.23), которое может скомпенсировать изменение скорости разложения за счет горячих атомов.

Таким образом, различие абсолютных значений коэффициентов скорости диссоциации, определенных из экспериментальных данных и из расчета, может объясняться тремя факторами: горячими радикалами, возбуждением запрещенных переходов и неточностью использованных ФР электронов по энергиям. Для выяснения истинной причины имеющихся в настоящее время данных недостаточно.

Скорость остальных реакций, приведенных в табл. 9.8, пропорциональна не только концентрации аммиака, но и концентрации продуктов его разложения. Они могли бы объяснить ускорение разложения аммиака по мере увеличения времени пребывания газа в разряде Φ_2 .

Коэффициенты скорости разложения при столкновениях молекул аммиака с возбужденными радикалами $\text{NH}_2(Y)$, $\text{NH}(Y)$ и др. (9.78) — (9.81) и ионами (9.94) — (9.96) весьма велики. Однако скорость разложения в этом случае будет ограничена скоростью образования возбужденных радикалов и ионов, поскольку каждый акт реакции приводит к гибели активной частицы. Скорости воз-

буждения радикалов (см. гл. V, § 5) и ионизации (см. гл. VI, § 3) малы по сравнению со скоростью разложения аммиака, и вкладом реакций (9.78)—(9.81), (9.94)—(9.96) можно пренебречь. Точно так же лимитирующей стадией разложения при соударении с электронно-возбужденными молекулами водорода (9.93) и азота (9.82), (9.83) являются стадии возбуждения. Скорости их недостаточны для объяснения наблюдаемой скорости разложения аммиака.

Столкновения молекул аммиака с невозбужденными нормальными радикалами (9.86)—(9.88) малоэффективны и не приводят к размножению радикалов, что подтверждается и данными по фотолузу аммиака [14]. Остается единственная реакция — столкновения молекул аммиака с колебательно-возбужденными молекулами азота (9.84), (9.85).

Скорость диссоциации вследствие вторичного процесса \bar{F}_2 не превышает 15—20% от скорости возбуждения молекул азота электронным ударом во всем исследованном диапазоне параметров. Так что этот процесс в состоянии обеспечить наблюдаемое разложение аммиака. Влияние же дезактивации молекул азота на высоких колебательных уровнях за счет этой реакции не столь велико (см. гл. IV, § 2).

В табл. 9.8 приведены концентрации молекул азота на уровне $N_2(X^1\Sigma_g^+, v=20)^{r,z}$, рассчитанные на основании измеренных температур заселения нижних колебательных уровней молекулы азота (см. рис. 5.16) и ФР по колебательным уровням (см. гл. IV, § 2). В последнем столбце табл. 9.7 приведены значения коэффициента скорости реакции (9.84), (9.85), рассчитанные из экспериментальных значений $\bar{F}_2^{r,z}$. Они в пределах разброса не зависят от температуры газа. Среднее значение равно

$$k_{9.84} + k_{9.85} = (6,0 \pm 1,7) \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}. \quad (9.97)$$

В качестве погрешности здесь указано среднеквадратичное отклонение данных от среднего значения. Абсолютная погрешность величины этих коэффициентов скорости целиком определяется

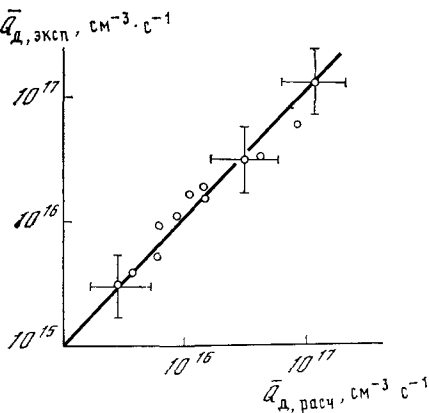


Рис. 9.26. Результаты сравнения рассчитанной скорости разложения аммиака по предложенному механизму с экспериментально измеренными в разряде в чистом аммиаке и с добавкой азота

Линия показывает точное совпадение данных эксперимента и расчета

погрешностью определения концентраций молекул азота на колебательном уровне $\nu = 20$ и может достигать $\sim 100\%$.

В пределах погрешности относительных измерений все экспериментальные данные по разложению аммиака описываются предложенным механизмом: (9.73)—(9.77) (см. рис. 9.25) и (9.84), (9.85) — формула (9.97).

Контрольные эксперименты с предварительной добавкой азота в аммиак также подтвердили предложенный механизм диссоциации аммиака (рис. 9.26).

Таким образом, детальное исследование разложения аммиака в тлеющем разряде привело к неожиданным результатам — происходит ускорение диссоциации продуктами разложения, но не радикалами, концентрации которых достаточно велики (до 10^{14} см⁻³), а колебательно-возбужденными молекулами азота. Высокая эффективность колебательного возбуждения молекул азота в разряде обуславливает высокие скорости разложения аммиака.

Образование молекулярного азота и водорода

Молекулы азота и водорода, являющиеся основными продуктами разложения аммиака, образуются в самом разряде (а не после выхода газа из него). Причиной их образования могут быть только быстрые реакции радикалов, образующиеся при самом акте диссоциации во всех случаях (9.73)—(9.77), (9.84), (9.85). Анализ этих реакций в настоящее время отсутствует ввиду большого разброса значений коэффициентов скорости ряда стадий в литературе. Это, в свою очередь, обусловлено недостаточным знанием механизмов образования и гибели радикалов. В частности, на основании имеющихся данных в разряде нельзя определить скорости образования атомов водорода, радикалов NH и NH₂, так как соотношение каналов разложения в основной реакции (9.84), (9.85) неизвестно. Известно, что при возбуждении разрешенных переходов наблюдается преимущественный распад по каналу (9.73), т. е. с образованием NH₂ и H, которые образуются и при диссоциативном прилипании. Образование NH возможно при возбуждении нестабильных триплетных состояний аммиака электронным ударом.

Это дает основание оценить из экспериментальных данных максимально возможное время жизни радикалов в разряде

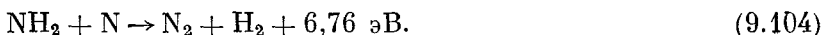
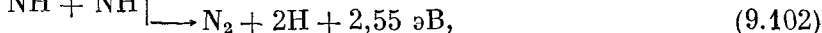
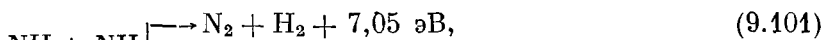
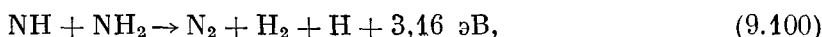
$$\begin{aligned} \tau_{\text{NH}_2} &\leq 2 \cdot 10^{-3} \text{ с}, & \tau_{\text{NH}} &\leq 5 \cdot 10^{-4} \text{ с}, & \tau_{\text{H}} &\leq 10^{-2} \text{ с}, \\ \tau_{\text{N}} &\leq 10^{-4} \text{ с}. \end{aligned} \quad (9.98)$$

Отсюда следует, что радикалы NH, NH₂ и атомы H и N должны гибнуть в основном вследствие быстрых реакций в объеме, так как, хотя характерное время диффузии и составляет $\geq 10^{-3}$ с, лимитирующей стадией гетерогенной гибели должна быть реакция на

поверхности. В частности, для атомов водорода (см. гл. VIII, § 2) и NH_2 [561]

$$\tau_{\text{рек, Н}} \simeq (k_{\text{г. рек}})^{-1} \geq \left(\frac{\gamma_{\text{Н}^{\nu}}}{2R} \right)^{-1} \simeq 0,1 \text{ с}, \quad \tau_{\text{рек, NH}_2} \geq 7 \cdot 10^{-3} \text{ с}. \quad (9.99)$$

Анализ возможных процессов показывает, что к гибели радикалов в объеме могли бы приводить экзотермические реакции:



Если эти реакции происходят при каждом столкновении ($k \approx \approx 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$), то они могли бы объяснить наблюдаемые малые времена жизни радикалов NH_2 и NH (9.98). Атомы водорода в принципе в ходе этих реакций могут регенерироваться, что и приводит к их большим временам жизни и концентрациям. В результате реакций (9.100)—(9.104) образуются молекулярные азот и водород, что и наблюдалось в разряде (характерное время образования N_2 и $\text{H}_2 < 10^{-2} \text{ с}$, время пребывания газа в разряде $\lesssim 0,3 \text{ с}$).

Образование аммиака в тлеющем разряде из азота и водорода

Изучение обратных реакций образования аммиака из продуктов его диссоциации в разряде в аммиаке оказалось невозможным из-за вида полученных экспериментально кинетических кривых (см. рис. 9.22). Поэтому они были исследованы в разряде в смеси (1 : 1) азота с водородом ($p = 1-4 \text{ Тор}$, $j = 0,5-10 \text{ мА/см}^2$) [315], которые являются основными продуктами разложения аммиака.

Концентрации атомов водорода при этом несколько выше, а радикалов NH и NH_2 — ниже, чем при соответствующих условиях в разряде в аммиаке. Они достигали величины $[\text{NH}] \leq 2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $[\text{NH}_2] \approx 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Атомы азота не были зарегистрированы вообще, так же как молекулы и радикалы N_2H_2 , N_2H_3 , N_2H_4 .

Концентрация аммиака составляла $(1,6-17) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. В этом случае основными каналами гибели аммиака являются столкновения с колебательно-возбужденными молекулами азота (9.84), (9.85) и с электронами (9.73)—(9.75). Это позволило рассчитать скорость гибели молекул аммиака по измеренной его концентрации и характерное время установления стационарной концентрации ($\sim 0,1 \text{ с}$). Поскольку время пребывания газа в разряде на большинстве режимов превышало это значение, стационарная концентрация аммиака

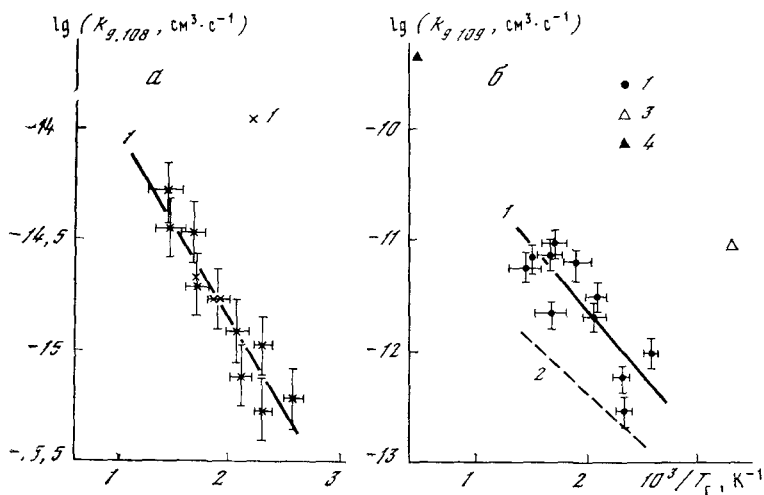
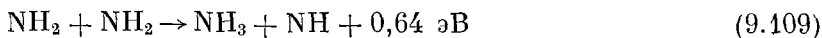
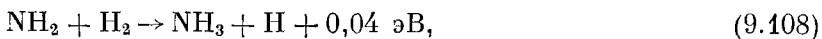
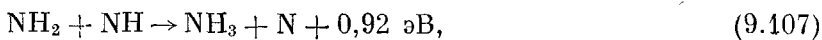


Рис. 9.27. Зависимость от температуры газа коэффициентов скорости реакции образования аммиака при столкновении радикалов NH_2 с молекулярным водородом (9.108) (а) и двух радикалов NH_2 (если считать, что аммиак образуется в результате этой реакции) (б) по результатам измерений в тлеющем разряде [315] (1) и [627] (2), при фотолизе [628] (3) и в ударных волнах [629] (4)

успевала установиться до сечения отбора пробы. Рассчитанные таким образом скорости образования аммиака (и его гибели) в разряде в смеси $\text{H}_2 : \text{N}_2 = 1 : 1$ составляли $2,5 \cdot 10^{13} - 10^{15} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, что существенно меньше скорости разложения аммиака в разряде в чистом аммиаке.

Анализ экспериментальных данных с учетом возможных процессов образования аммиака



показал, что к образованию аммиака в тлеющем разряде могут приводить только две последние реакции (9.108), (9.109). Соответствующие значения коэффициентов скоростей изображены в виде зависимости от обратной температуры на рис. 9.27, а, б. Реакция (9.108) лучше описывает экспериментальные данные, поскольку разброс точек на графике от прямой не выходит за пределы погрешности расчета $k_{9.108} \approx \pm 50\%$ (определяется в основном погреш-

ностью расчета скорости диссоциации аммиака)

$$k_{9.108} = (8 \pm 3) \cdot 10^{-14} \exp [-(2000 \pm 250)/T_{\Gamma}], \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}. \quad (9.110)$$

В случае реакции (9.109) разброс существенно больше. Основная масса точек отклоняется от единой зависимости больше чем на величину возможной погрешности. Следовательно, вклад этой реакции в условиях тлеющего разряда не может быть существенным и

$$k_{9.109} \ll 10^{-10} \exp(-2900/T_{\Gamma}), \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}. \quad (9.111)$$

Разброс значений коэффициентов скорости по результатам других работ [627—630] в ударных волнах, в разряде, в импульсном фотолизе и горении существенно превышает все возможные погрешности измерений. Некоторые значения даже не удалось изобразить на графике ($k_{9.109} = 10^{-18} - 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ при $T_{\Gamma} = 300-700 \text{ К}$ [628, 630]).

Этот разброс значений легко объяснить, если предположить, что на самом деле образование аммиака в условиях всех приведенных работ объясняется не реакцией (9.109), а реакцией (9.108). Возможность протекания реакции (9.108) ранее не рассматривалась [560].

При всех других механизмах реакций (9.105)—(9.107) разброс значений коэффициентов скорости в разных экспериментах достигает порядка величины. Зависимость коэффициентов скорости от давления также отсутствует, что свидетельствует об отсутствии трехчастичной рекомбинации. Поскольку реакции (9.105)—(9.107) не дают вклада в образование аммиака, можно оценить максимально возможные значения коэффициентов их скоростей

$$k_{9.105, \text{ст}} < 10^{-15} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}, \quad k_{9.105, \text{м}} \leq 1,6 \cdot 10^{-32} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}, \quad (9.112)$$

$$k_{9.106, \text{ст}} < 2,5 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}, \quad k_{9.106, \text{м}} < 0,7 \cdot 10^{-30} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}, \quad (9.113)$$

$$k_{9.107} < 4 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1} \quad (T_{\Gamma} \leq 700 \text{ К}). \quad (9.114)$$

Таким образом, образование аммиака в тлеющем разряде обусловлено реакцией радикала NH_2 с молекулярным водородом (9.108), (9.110) в газовой фазе.

Эта реакция является лишь одним из многих, но не основным каналом гибели радикала NH_2 (см. (9.98)). Скорость обратной реакции образования аммиака из продуктов разложения существенно меньше скорости его разложения, инициируемой электронным ударом и ускоряемой за счет столкновений с колебательно-возбужденными молекулами азота. Такой механизм образования и гибели аммиака имеет место в разряде как в аммиаке, так и в смеси азота с водородом.

Остановимся на вопросе о каталитическом эффекте стенки в образовании аммиака в тлеющем разряде, наблюдавшемся в ряде

работ при увеличении удельной поверхности и температуры стенки [631, 632] и при введении в разряд металлов [633—636]. В свете указанного выше наиболее вероятного механизма образования и разложения аммиака эти результаты можно объяснить не увеличением скорости образования на поверхности (как это принимается в приведенных здесь работах), а уменьшением скорости гибели образовавшихся в объеме молекул аммиака при соударении с колебательно-возбужденными молекулами азота.

Увеличение удельной поверхности, ее температуры и замена на металл, как известно, существенно увеличивают скорость гетерогенной дезактивации молекул азота (см. гл. IV, § 2), что ведет к снижению их концентраций, т. е. наблюдается не прямое, а косвенное каталитическое действие поверхности. Впрочем, при замене поверхности стекла на металлическую возможно и прямое каталитическое действие, поскольку реакции синтеза, как и рекомбинации (см. гл. V, § 2) могут существенно ускоряться на металлах.

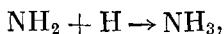
Синтез сложных молекул в тлеющем разряде в аммиаке

В тлеющем разряде в смесях азота с водородом не наблюдалось образования N_2H_2 , N_2H_3 и N_2H_4 , в то время как в разряде в аммиаке они наблюдаются в довольно больших количествах ($y_i \approx 10^{-4}$). Отсюда можно сделать вывод, что в их образовании существенную роль играют столкновения радикалов NH и NH_2 с молекулами аммиака.

К сожалению, детальный анализ механизмов образования и гибели гидразина и указанных выше радикалов отсутствует, хотя необходимые данные для этого имеются [315].

Сравнение описанных выше наиболее вероятных механизмов разложения и образования аммиака, а также гидразина и радикалов в тлеющем разряде в аммиаке и в смесях водорода с аммиаком с различными вариантами предлагавшихся ранее механизмов [5, 7, 8, 619—624, 627—636] показывает, насколько они гипотетичны и до какой степени не в состоянии описать экспериментальные данные.

В частности, ни один из предлагавшихся ранее механизмов не может объяснить ускорение разложения аммиака продуктами, ни один не включает основной стадии образования аммиака (9.108). И наоборот, ряд из них, например предложенный в работе [620], содержит газофазные стадии



протекание которых в газовой фазе противоречит законам сохранения энергии и импульса. Такие стадии возможны только для больших молекул, в которых имеет место быстрая дезактивация про-

дукта (NH_3^* , N_2H_4^*), образующегося при соединении, за счет внутренней конверсии. Предполагать наличие внутренней конверсии для таких сравнительно простых и симметричных молекул, как гидразин и аммиак, нет оснований (см. гл. VIII, § 1).

§ 5. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ В ДРУГИХ ГАЗАХ И В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДАХ ДРУГИХ ТИПОВ

К настоящему времени накопилось большое количество работ, посвященных исследованию химических превращений самых разнообразных веществ в неравновесных электрических разрядах [4—12].

Основная цель большинства этих работ — исследование продуктов и закономерностей их образования с целью разработки технологии получения новых веществ, материалов с новыми интересными свойствами, модификации существующих веществ и материалов. Сюда относятся многочисленные работы по неорганическому синтезу: получение окислов азота, озона, окисление хлористого водорода, получение пленок окислов, нитридов, карбидов различных металлов и неметаллов; фторирование; синтез фторидов кислорода, благородных газов; разложение различных веществ и восстановление; получение гидридов, нитридов, боридов и др. Еще большее количество реакций исследовано в области органического синтеза: реакции превращения углеводородов различных классов и типов, в том числе их разложение и синтез новых, более сложных органических соединений, получение полимерных пленок, окисление углеводородов; получение углеводородов из окиси углерода и водорода — вот далеко не полный перечень процессов, в той или иной мере исследованных в неравновесных электрических разрядах.

В большинстве этих исследований предлагаемые механизмы тех или иных процессов основаны на исследованиях зависимости выхода продуктов или расходования исходного вещества от внешних параметров плазмы — силы тока, вкладываемой мощности, расхода и состава сырья, а также на качественных наблюдениях. К таким наблюдениям относятся внешний вид разряда, изменение окраски и светимости, использование малых добавок, избирательно влияющих на концентрации тех или иных компонентов. При использовании последнего метода, очень эффективного в обычных химических системах, не учитывается влияние добавок на параметры разряда, а также влияние разряда на добавку (ее разложение, возбуждение, ионизацию и т. д.), что может коренным образом изменить предполагаемое действие добавки. Количественные измерения внутренних параметров плазмы, влияющих на скорости и кинетику процессов в ней, — распределение электрических полей в плазме, концентрации и ФР электронов по энергиям, температуры тяжелых частиц, ФР частиц по уровням внутреннего возбуждения,

в особенности по колебательным и электронным уровням, концентрации радикалов, как правило, не проводятся. Если же проводятся измерения, то измеряемых параметров не хватает для детального анализа вероятных механизмов процессов по общей методике (см. гл. II), применение которой было продемонстрировано выше на примере реакций и физических процессов в тлеющем разряде в ряде газов (азот, углекислый газ, аммиак, различные смеси газов). Поэтому предлагаемые механизмы, как правило, являются в значительной мере гипотетическими и надежность их невелика. Поясним это на ряде конкретных примеров.

Разложение водорода

Сравнение результатов расчета скорости разложения водорода электронным ударом с экспериментальными данными подтверждает этот механизм диссоциации [422]. Однако при расчетах были сделаны предположения о том, что ФР электронов по энергиям является максвелловской (см. гл. III, § 3), а колебательное и электронное возбуждение водорода и ионы не учитывались. Исследования [271, 272] показали, что концентрации колебательно-возбужденных молекул в разряде могут быть весьма велики. В частности, в работах [404, 637] из сравнения измеренных скоростей диссоциации водорода с рассчитанными (по разным механизмам) был сделан вывод о том, что в ВЧ-разряде при $p \geq 20$ Тор основным процессом диссоциации водорода является ступенчатое возбуждение колебательных уровней основного состояния. Однако использованная методика измерения (каталитические зонды) не позволяет в принципе отделить тепловой эффект от рекомбинации атомов и дезактивации колебательно-возбужденных молекул водорода на его поверхности. Это ставит под сомнение как измеренные скорости диссоциации, так и сделанные выводы о механизме. В подтверждение этого вывода сами авторы позднее отказались от предложенного механизма, показав, что увеличение скорости связано с колебательным возбуждением молекул водорода в основном состоянии, но диссоциация происходит в результате однократных соударений молекул с электронами.

Рекомбинация атомов происходит, по-видимому, гетерогенно, так как покрытие стенок пассивирующими веществами приводит к увеличению степени диссоциации водорода [285].

Разложение окиси углерода

При разложении окиси углерода в тлеющем разряде в чистом газе наблюдается образование углекислого газа и отложений на стенках — предположительно сажи [316, 638]. Без анализа других возможных процессов, кроме диссоциации путем ступенчатого возбуждения колебательных уровней, делается вывод о преобладании прямой диссоциации молекул электронным ударом (9.56) [638].

В работе [316], напротив, делается вывод о том, что образование CO_2 обусловлено реакцией диспропорционирования (9.25) — на образование одной молекулы CO_2 расходуется две молекулы CO . Анализ ИК-спектров отложений на стенках показывает, что они являются не сажей, а различными нестехиометрическими соединениями C_xO_y ($x : y \leq 0,75-1,5$), что не согласуется с предложенными механизмами [639]. Ни один из выводов о механизмах не подкреплён расчетами концентраций.

Образование озона

Несмотря на то что получение озона в неравновесной плазме является одним из первых процессов, реализованных в технологии, механизм его образования в разряде до сих пор во многом неясен. Синтез происходит в результате рекомбинации атомов кислорода с молекулами либо с участием третьей частицы (особенно при высоких давлениях), либо на стенках [640—642].

Диссоциация кислорода обусловлена столкновениями с электронами, приводящими к диссоциации на нейтральные атомы и диссоциативному прилипанию. В ряде случаев учитывается возможное влияние электронно-возбужденных молекул кислорода и атомов на разложение озона.

Колебательное возбуждение молекул, в том числе озона, как правило, не учитывается [640—642], хотя показано, что оно существенно для химических реакций образования и гибели молекул озона [406]. При разработке модели диссоциации кислорода [640—642] использованы ненадежные данные по сечениям диссоциации и не учтены обратные реакции. Сам тлеющий разряд в кислороде весьма неустойчив, наблюдается несколько форм существования (внешний вид разряда) при близких параметрах [640], что затрудняет диагностику параметров плазмы и исследование механизмов физико-химических процессов в ней.

О механизме полимеризации в тлеющем разряде

Интенсивное изучение этого явления в плазме связано с рядом преимуществ получения полимерных пленок в неравновесной плазме: получение пленок практически из всех углеводородов, даже из тех, которые не полимеризуются обычными способами (например, метан, циклогексан и т. д.); возможность варьирования состава пленки изменением состава газовой среды; уникальные свойства получаемых пленок (высокая электрическая и механическая прочность при малой толщине, высокая адгезионная способность, нерастворимость в жидкостях, в том числе и традиционных органических растворителях, получение полупроницаемых мембран для разделения жидкостей и газов на пористых поверхностях и т. д.) [643—645].

В настоящее время предложено несколько вариантов механизма полимеризации.

1. Полимеризация происходит в результате бомбардировки ионами, электронами, возбужденными частицами, излучением плазмы слоя мономера, адсорбированного на поверхности.

2. В результате разложения исходного вещества в плазме образуются радикалы, которые реагируют друг с другом, образуя олигомеры, последние адсорбируются на поверхности и, реагируя между собой, образуют полимерную пленку. Возможно влияние бомбардировки, как в варианте I.

3. Образование пленки происходит из радикалов непосредственно на поверхности.

4. То же самое, что 3 и 4, может быть обусловлено ионами. Кроме того, эти варианты могут быть скомбинированы различным образом.

Все эти варианты механизмов имеют слишком общий характер. Попытки выяснить пути полимеризации и роль различных частиц для ряда конкретных систем дают широкий набор фактов, подтверждающих или опровергающих отдельные стадии. Так, например, при излучении полимеризации виниловых мономеров в плазме установлено: полимерная пленка образуется только на электродах, скорость роста пленки возрастает с увеличением давления до некоторой величины, зависящей от плотности тока; скорость роста пропорциональна плотности тока до некоторого определенного значения последнего; скорость роста увеличивается с уменьшением температуры подложки [644]. Из этих фактов сделаны выводы о том, что полимеризация идет по первому варианту механизма: адсорбция с бомбардировкой ионами. При низких давлениях лимитирующей стадией является адсорбция мономера, с ростом количества адсорбированных молекул (давления) увеличивается скорость роста пленки. Увеличение плотности тока приводит к увеличению активации мономера до тех пор, пока скорость активации не превысит скорости адсорбции. Тогда получается насыщение по плотности тока. Уменьшение температуры дает ускорение адсорбции и т. д.

Очевидно, что эти факты могут быть истолкованы и с позиций других механизмов. Например, при втором варианте скорость образования радикалов может увеличиваться с давлением и плотностью тока и достигать насыщения по этим параметрам (см. гл. V, § 4—8; гл. IX, § 2—4). Преимущественная полимеризация на электродах может быть обусловлена более интенсивным образованием радикалов в приэлектродных областях и т. д., тем более что для другого мономера (стирола) в этих же условиях наблюдается именно радикальный механизм полимеризации [645]. Ясно, что первый вариант механизма не может объяснить образование пленок углеводородов, имеющих высокую упругость пара и не являющихся мономерами, т. е. не полимеризующихся обычными способами.

Из приведенного примера ясно, что изучение только зависимости скорости образования от параметров плазмы не дает возможно-

сти однозначного выбора механизма. (Ср. с выбором механизмов возбуждения (см. гл. V, § 4—8), диссоциации (см. гл. IX, § 2—4).) Попытки найти корреляцию между скоростью роста пленок и параметрами разряда или составом нейтральной компоненты плазмы, а также ее ионного состава [551, 552] тоже не дают основания для выбора наиболее вероятного механизма. Это можно сделать только путем детального исследования механизмов физико-химических процессов и химических реакций, протекающих в неравновесных разрядах [643] (см. гл. II, § 1—4).

О механизме плазмохимического травления материалов

Удаление различных слоев с поверхности твердых образцов в низкотемпературной плазме нашло широкое применение в микроэлектронике, в частности в технологии изготовления интегральных схем [646]. Типичным процессом травления является снятие слоев фоторезиста, очистка поверхности образцов, снятие с поверхности кремния слоев двуоксида кремния, нитрида кремния, различных металлических пленок в плазме электрических разрядов в чистых фторуглеродах и с небольшими добавками кислорода.

Согласно современным представлениям, процесс травления вещества в плазме состоит из ряда стадий: образования активных частиц в плазме, доставки их к поверхности; реакции активных частиц с материалом, в результате которой образуются летучие соединения; удаления продуктов реакции с поверхности [646—648].

Как и в случае полимеризации, настолько общая формулировка механизма процесса позволяет лишь установить и обобщить некоторые закономерности, наблюдаемые при экспериментальном исследовании процессов.

В частности, оказалось, что скорость травления действительно зависит от состава газа, скорости генерации активных частиц в разряде (мощности, давления газа, типа разряда и конструкции реактора), транспортировки их к поверхности (конструкции реактора и направление потока газа), температуры поверхности.

При этом интересно отметить, что абсолютная величина скорости травления различных веществ в одном и том же рабочем газе меняется на несколько порядков величины в зависимости от мощности разряда, давления, расхода газа, конструкции реактора и температуры поверхности. Однако относительная скорость травления различных веществ при всех вариантах остается постоянной (табл. 9.10).

Изменение состава газа меняет относительную скорость травления. Например, увеличение отношения C : F (травление гомологами CF_4) увеличивает скорость травления SiO_2 , по сравнению с Si.

В масс-спектрах газов, анализируемых после выхода из разряда, при травлении кремния в виде продукта наблюдается в основном SiF_4 , исчезающий после конца травления. При травлении SiO_2 в

Таблица 9.10. Относительная скорость травления ряда материалов в разряде в $\text{CF}_4 + 4\% \text{O}_2$ [646]

Материал	Скорость травления	Материал	Скорость травления
Si_3N_4	100	SiO_2	120
Si (гравь 111)	690	W, Mo, Ti, Ta	100
Si (поликристаллический)	990	Al	0
SiO_2 (полученный термическим способом)	40	Ga, As, P	20
		Фоторезист (в зависимости от типа)	20—40

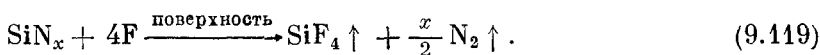
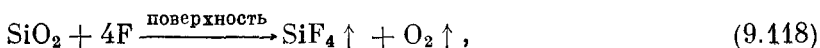
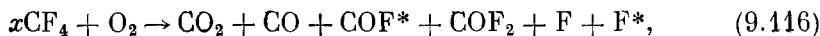
больших количествах кроме SiF_4 появляются окись углерода и углекислый газ.

Механизм травления состоит в воздействии на поверхность образца радикалов F, CF, CF_2 , CF_3 . Это подтверждается изотропностью травления (образцы на электродах, стенках, за пределами разряда травятся с одинаковыми по порядку величины скоростями) [647]. Добавки кислорода увеличивают скорость травления, что объясняется связыванием углерода, в противном случае остающегося в виде атомов на поверхности образца и затрудняющего доступ радикалов к материалу. При травлении двуокиси кремния кислород для окисления углерода поставляется самим материалом. При увеличении дефицита фтора (переход от CF_4 к C_2F_6 , C_3F_8) все большее количество углерода остается на поверхности образца, что монотонно снижает скорость травления кремния, но не влияет на травление SiO_2 .

Считается, что за травление кремния ответственны атомы фтора, а за травление двуокиси — фторуглеродные радикалы, образующиеся при диссоциации [646]

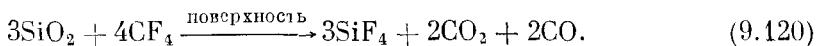


Согласно другой точке зрения, реакции травления имеют вид [649]



В результате масс-спектроскопических измерений были обнаружены SiF_4 и O_2 при травлении SiO_2 (9.118); SiF_4 и N_2 — при травлении нитрида (9.119). Кроме того, в плазме фторуглеродов с кислородом наблюдались COF_2 , HF, высшие гомологи фторуглеродов,

OF и др. Этот механизм не объясняет появления CO, CO₂ при травлении SiO₂ чистым CF₄. Наличие тех же конечных продуктов возможно и при реакциях с фторуглеродными радикалами и молекулами фторуглеродов, например [646]



Кислород обнаружен в спектре как добавка, не участвующая в травлении.

Атомы фтора наблюдались в оптических спектрах и путем титрования в больших количествах. Радикалы фторуглеродов присутствуют в малых количествах и, как правило, не регистрируются масс-спектрометром.

Первый механизм, по-видимому, не может объяснить факта сильного изменения абсолютной скорости и сохранения относительной скорости травления разных материалов при широком изменении диапазона параметров плазмы. Из этого факта следует, что травление происходит под действием одного какого-либо радикала, поскольку отношение концентраций разных радикалов должно сильно изменяться в зависимости от режима (ср. с рис. 9.21 для радикалов аммиака). Факт определяющего влияния температуры поверхности на скорость травления

$$W_{\text{травл}} = a \exp(-b/T_{\text{ст}}), \quad (9.121)$$

где $b = \text{const}$, a меняется при изменении условий плазмы [646], свидетельствует о том, что решающую роль играет стадия реакции на поверхности. Здесь параметр b имеет, по-видимому, смысл энергии активации. Это объясняет факт постоянства относительной скорости травления материалов в газе одного начального состава. Радикалом, ответственным за травление, мог бы быть атом фтора.

В таком случае трудно объяснить факт появления пленки из атомов углерода на поверхности материала и малые концентрации фторуглеродных радикалов в плазме.

Реакции (9.116) — (9.119) не являются элементарными стадиями, а лишь записью брутто-процесса. Если говорить об элементарных стадиях, то надо предположить последовательное действие атомов фтора или радикалов. В случае двуокиси кремния такую последовательность даже трудно представить, поскольку отрыв сразу двух атомов кислорода маловероятен при ударе любого радикала. А отрыв одного атома дает окись кремния. Связь кислорода с кремнием в ней (185 ккал/моль) больше, чем связь кремния с фтором (135 ккал/моль), так что последовательный отрыв представляет весьма проблематичным.

Отсутствие количественных расчетов кинетики процессов, сведений о параметрах плазмы, приводит к тому, что все высказанные в литературе соображения о механизме имеют характер гипотез, так или иначе подкрепленных экспериментальными данными или даже противоречащих им. Тем не менее даже качественные модель-

ные представления о механизме играют решающую роль в разработке соответствующих технологических процессов. Дальнейший прогресс в этом направлении сдерживается именно недостаточным знанием механизмов процессов. Большинство авторов считают это одним из основных недостатков плазмохимических процессов в микроэлектронике [646].

О химических реакциях в других типах источников неравновесной плазмы

Изучение механизмов химических реакций в неравновесной плазме и, в частности, в других типах электрических разрядов, как уже отмечалось неоднократно в предыдущих разделах (см. гл. II, V, VI, IX), затруднено отсутствием надежных и достаточно полных сведений о параметрах плазмы. Тем не менее все основные процессы, вызывающие химические и физико-химические процессы в неравновесной плазме тлеющего разряда, при пониженных давлениях будут протекать и в этих условиях. Скорости их можно рассчитать с использованием коэффициентов скоростей элементарных стадий, полученных из измерений в тлеющем разряде. Теория подобия электрических разрядов носит весьма приближенный характер (например, для подобия ФР электронов по энергиям недостаточно сохранения величины параметра \mathcal{E}/N_0 . Нужно еще сохранить степень ионизации y_e и концентрации возбужденных частиц (см. гл. III, § 3)). Это требует детального изучения механизмов возбуждения и ионизации до перенесения результатов в соответствии с теорией подобия. Поэтому единственно корректным путем, на наш взгляд, является перенос уровней сечений и коэффициентов скоростей и вероятностей процессов. Определение уровней коэффициентов скоростей и вероятностей различных процессов являлось одной из целей работ, подробно описанных в данной книге.

Перенесение уровней значений сечений, коэффициентов скоростей и вероятностей процессов на условия, реализующиеся в других типах электрических разрядов, не означает, что механизмы химических реакций и физических процессов в них не могут отличаться от механизмов, наблюдающихся в тлеющем разряде.

Изменение параметров может приводить к уменьшению вклада одних и увеличению вклада других процессов, что, согласно определению механизма процесса (см. гл. II, § 1), является сменой механизма.

На основании результатов исследования механизмов химических реакций в тлеющем разряде можно указать некоторые закономерности протекания их при изменении параметров низкотемпературной плазмы.

При низких давлениях ($p < 1$ Тор) и малых степенях ионизации плазмы ($y_e < 10^{-6}$) основную роль в инициировании химических реакций играют столкновения молекул с электронами, при-

водящие к их диссоциации: возбуждение нестабильных и преддиссоциирующих электронных уровней (см. гл. VII, § 2; гл. IX, § 2—4). Конкурировать с этим процессом в таких условиях может лишь процесс диссоциативного прилипания электронов, имеющий большие сечения для ряда молекул (например, галогенов и галогенсодержащих соединений, CO_2 и NH_3).

В общем случае уровневые и полные коэффициенты скорости диссоциации электронным ударом зависят от макроскопических и микроскопических параметров плазмы: давления, температуры газа и заселения вращательных уровней, состава газа, распределения по колебательным уровням и ФР электронов по энергиям (см. гл. VII, § 2).

Но и в этих условиях возможно протекание вторичных процессов, приводящих к диссоциации, таких, как столкновения метастабильных колебательно- и электронно-возбужденных молекул и атомов ((9.17), (9.25), (9.26), (9.57), (9.84), (9.85)), а также горячих частиц, образующихся в экзотермических реакциях и при диссоциации молекул из электронно-возбужденных состояний (см. гл. IX, § 3, 4). Образование метастабильных молекул и атомов также обусловлено электронным ударом.

С повышением давления роль вторичных процессов увеличивается, а в диапазоне давлений от 1 до $10-100$ Тор для разных газов существенный вклад начинает давать диссоциация путем ступенчатого возбуждения колебательных уровней основного состояния, инициированного электронным ударом. Для азота вклад этого процесса максимален и становится основным начиная с $p \geq 1,5$ Тор ($(\mathcal{E}/N_0) < 0,8 \cdot 10^{-15}$ В·см²). Для водорода, окиси углерода, кислорода и углекислого газа он становится определяющим при больших давлениях, по-видимому, начиная с $p = 10-20$ Тор ($y_e < 10^{-6}$). Повышение давления приводит, как правило, к увеличению температуры газа (при одинаковой степени ионизации), и процесс ступенчатой диссоциации переходит в термическую диссоциацию. Скорость ее в плазме и, в частности, в электрических разрядах при $T_e > T_g$ (например, в дугах [139]), как правило, существенно превышает скорости термической диссоциации, измеренные в ударных волнах. Это обусловлено ускорением колебательного возбуждения молекул за счет соударений с электронами (в электрических разрядах $T_{\text{кол}} = T_e > T_g$) [139, 553].

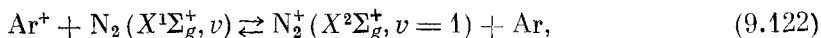
В ударных волнах, напротив, $T_{\text{кол}} = T_e < T_g$, а ионизация мала вследствие ее большей задержки по сравнению с диссоциацией [18].

Ступенчатое возбуждение электронных уровней в квазитермической плазме приводит вследствие преддиссоциации и наличия нестабильных электронных состояний в основном к диссоциации молекул, если степень диссоциации ниже равновесной — рассчитанной по уравнениям химического равновесия с $T = T_e$. Скорость ступенчатой ионизации молекул при этом снижается за счет обеднения уровней вследствие преддиссоциации на несколько порядков

величины по сравнению с ее скоростью при наличии диссоциационного равновесия (см. гл. VII, § 3).

При увеличении степени ионизации более существенную роль начинают играть ионно-молекулярные реакции, роль которых в химических реакциях в условиях неравновесных разрядов при пониженных давлениях, как правило, незначительна.

Так, например, в слабонеравновесной квазитермической плазме электрических дуг при атмосферном давлении в аргоне с небольшими добавками молекулярных газов диссоциация практически целиком определяется протеканием процессов перезарядки с последующей диссоциативной ион-электронной рекомбинацией [139]



Концентрация ионов в этих условиях на три-четыре порядка величины выше концентрации электронно-возбужденных частиц (в неравновесных электрических разрядах при пониженных давлениях соотношение обратное).

Рекомбинация незаряженных частиц — фрагментов молекул (а также реакции соединения) при пониженных давлениях ($p < 10$ Тор) происходит в основном вследствие гетерогенных процессов — на стенках разрядной трубки (см. гл. III, § 2; гл. IX, § 2, 3). Помимо этого, в химических превращениях в этих условиях существенную роль могут играть только бинарные столкновения тяжелых частиц: радикалов и атомов (см. гл. IX, § 3, 4); электронно- и колебательно-возбужденных частиц (см. гл. IX, § 3, 4). Коэффициенты скорости гетерогенной рекомбинации зависят от давления и состава газа, состояния и температуры поверхности (см. гл. VIII, § 2). В частности, обработка атомами и радикалами снижает коэффициенты скорости рекомбинации, а обработка рядом увеличивает их вследствие очистки поверхностных центров и, возможно, создания новых центров адсорбции (например, при росте полимерной пленки). Различные пассивирующие покрытия поверхности до тех пор, пока они не разрушаются разрядом, приводят к увеличению выхода продуктов диссоциации, в частности атомов (гл. IX, § 2) [285].

Повышение давления ($p > 7-10$ Тор) должно приводить к уменьшению вклада гетерогенных процессов вследствие ограничения скорости диффузии частиц. Тем не менее в электрических разрядах, даже в дугах при атмосферном давлении диффузия фрагментов молекул (атомов) из присевых зон к периферийным и на стенки может приводить к заметным отклонениям от термодинамически равновесного химического состава плазмы. В частности, как показано экспериментально [56, 139, 553], гибель атомов

азота и водорода в дугах в смеси с аргоном происходит именно вследствие их диффузии. Разность коэффициентов диффузии атомов и молекул (восполняющих с периферии уход атомов) приводит к обеднению дуговой плазмы примесями. Этот эффект обеднения теоретически предсказан еще в 1961 г. [650, 651]. Существенное влияние на состав плазмы оказывает диффузия атомов и из термических дуг в чистых молекулярных газах [56, 139].

По мере увеличения давления существенную роль в химических реакциях начинают играть тройные соударения частиц, приводящие к рекомбинации, ионной конверсии и т. д.

Процессы, обратные преддиссоциации молекул, с последующей радиационной и столкновительной дезактивацией образующихся электронно-возбужденных молекул приводят к рекомбинации тяжелых частиц в более сложные молекулы (ударно-радиационная рекомбинация (см. гл. VIII, § 1). Вклад таких процессов в суммарную скорость объемной рекомбинации увеличивается по мере повышения температуры и степени ионизации плазмы и может существенно превышать вклад рекомбинации на третьем теле без участия неадиабатических переходов. При больших степенях ионизации плазмы ($y_e > 10^{-3}$) заметный вклад в рекомбинацию частиц могут давать тройные соударения с участием электронов в качестве третьего тела, уносящего энергию возбуждения образующегося продукта.

Наиболее существенное влияние на скорости процессов и химических реакций в неравновесной плазме, приводящие к их увеличению на много порядков, а иногда и десятков порядков величины, оказывают неравновесные ФР частиц по колебательным, электронно-колебательным и электронным уровням. Влияние неравновесных ФР по скоростям существенно меньше. Оно наиболее велико для электронов — изменение коэффициентов скоростей за счет отклонения от равновесной максвелловской функции может достигать при $(E_{\text{п}}/\bar{E}_e \leq 3-5)$ — порядка, а при $(E_{\text{п}}/\bar{E}_e > 5)$ — нескольких порядков величины. Отклонения от равновесных ФР тяжелых частиц по скоростям, как правило, вызывают изменение скоростей реакций до нескольких десятков процентов. Исключение из этого правила составляют реакции горячих атомов и возбужденных частиц, если время их жизни до столкновения, приводящего к реакции, меньше характерного времени потери ими избытка энергии, образующегося за счет экзотермических процессов.

Об упрощенных подходах к описанию химических реакций в электрических разрядах

В предыдущих главах (см. гл. V—VIII) и первых параграфах данной главы было показано, что в механизмах и кинетике химических превращений в неравновесной и квазиравновесной плазме существенную роль могут играть различные частицы: заряженные

(электроны, ионы), колебательно- и электронно-возбужденные частицы различного химического сорта, радикалы и горячие частицы. Их влияние увеличивается по мере увеличения отклонений от термодинамического равновесия, как правило, с понижением давления и степени ионизации плазмы. Оно становится определяющим в холодной плазме электрических разрядов при пониженных давлениях. Стадии образования заряженных и возбужденных частиц при этом оказываются зачастую узким местом в кинетике, лимитирующими стадиями химических реакций. Важным фактором, ограничивающим скорости процессов с участием возбужденных частиц, является конкуренция их гибели в химических реакциях и при гетерогенной и гомогенной дезактивации, а с участием ионов — в их гибели вследствие химических реакций и рекомбинации с электронами, в том числе и гетерогенной.

Наличие возбужденных частиц может приводить не только к ускорению эндотермических (пороговых) химических реакций (что может быть обусловлено, в частности, снижением величины энергетического порога), но и к уменьшению суммарной скорости таких реакций (например, роль $N_2(A^3\Sigma_u^+, v)$ в диссоциации молекул азота (см. гл. IX, § 2) или $CO(a^3\Pi)$ в разложении углекислого газа (см. гл. IX, § 3) в тлеющем разряде). Кроме того, наличие возбужденных частиц может приводить к увеличению суммарной скорости экзотермических реакций (например, рекомбинации частиц (см. гл. VIII, § 1)).

Физико-химические процессы в квазиравновесной и неравновесной плазме являются, как правило, многоканальными в том смысле, что протекают через большое число электронно-колебательных или колебательных уровней и с образованием возбужденных промежуточных состояний и возбужденных продуктов в различных квантовых состояниях. Многоканальность физико-химических процессов при наличии отклонений от термодинамического равновесия приводит к тому, что прямые и обратные процессы протекают зачастую через разные квантовые состояния (например, процессы диссоциативной ион-электронной рекомбинации и ассоциативной ионизации в холодной плазме [127, 137]). В ряде случаев они могут быть разделены пространственно. Например, диссоциация молекул и ионизация происходят в объеме плазмы тлеющего разряда, а рекомбинация фрагментов и ионов с электронами — на стенках разрядных трубок (см. гл. VI, IX).

Тот факт, что эти основные особенности в полной мере не учтены в упрощенных подходах, предлагавшихся ранее для описания химических реакций в электрических разрядах, делает их применимость весьма сомнительной.

Одним из них является «статистическая» теория химических реакций [67]. По существу она состоит в термодинамическом расчете стационарного состава неравновесной плазмы ($T_{\Gamma} \neq T_{\text{вр}} \neq T_{\text{кол}} \neq T_{\text{эл}} \neq T_e \neq T_{\text{ст}}$) с использованием неравновесных аналогов констант равновесия.

Анализ неравновесной плазмы с точки зрения термодинамики (см. гл. I, § 1), показал, что предположения, заложенные в основе этой теории, явно взаимно противоречивы.

В частности, она применима лишь в том случае, если энергия, запасенная в каждой из подсистем (электроны, тяжелые частицы и т. д.), велика по сравнению с энергией взаимодействия подсистем. В электрических разрядах реализуется как раз противоположный случай — энергия взаимодействия подсистем (электронов, тяжелых частиц и т. д.), которая равна энергии, передаваемой от электрического поля электронам, а затем от них — на нагрев и возбуждение внутренних степеней свободы тяжелых частиц, всегда существенно превышает энергию, запасенную в подсистемах.

Например, в тлеющем разряде в азоте энергия электронного газа составляет менее $2 \cdot 10^{-8}$ Вт/см³, поступательного движения газа — 10^{-4} Вт/см³, электронного возбуждения молекул — 10^{-7} Вт/см³, колебательного возбуждения — $1,610^{-3}$ Вт/см³, а энергия, передаваемая от электрического поля электронам и затем от них на возбуждение колебательных, электронных уровней и нагрев газа, а в конечном счете — от них стенкам разрядной трубки, составляет от 10^{-2} до 0,2 Вт/см³,

Попытки использовать эту теорию для расчета химического состава неравновесной плазмы (несмотря на ее принципиальную неприменимость) приводят к колоссальным погрешностям. Так, в случае диссоциации азота в тлеющем разряде (см. — гл. IX, § 2) расчет по рекомендациям работы [67] (в экспоненциальный множитель подставляется температура газа) дает отличие концентрации атомов азота от экспериментальных на 16—40 десятичных порядков величины (10^{16} — 10^{40} раз)!

Если подставить вместо температуры газа эффективную температуру электронов, то различие несколько уменьшится: концентрации атомов отличаются от экспериментальных в 10^2 — 10^3 раз, а степень диссоциации y_N/y_{N_2} — в 10^6 — 10^9 раз.

Если в экспоненциальный множитель подставить колебательную температуру (с учетом того, что диссоциация обусловлена ступенчатым возбуждением колебательных уровней молекул азота (см. гл. IX, § 2)), то результаты расчета оказываются ближе к экспериментальным данным. Но и тогда различие абсолютных значений в ряде случаев достигает 10^2 раз. Кроме того, неправильно описывается относительная зависимость концентрации атомов от параметров разряда (рис. 9.28). Для других молекул в тлеющем разряде в любом варианте отличие рассчитанных концентраций атомов и радикалов от измеренных достигает таких же величин.

В случае квазиравновесной плазмы электрических дуг при атмосферном давлении [56, 553] в аргоне с добавками азота и водорода измеренные степени диссоциации оказываются близки к рассчитанным по константам равновесия с $T = T_e$. Однако такое согласие является, на наш взгляд, случайным, поскольку

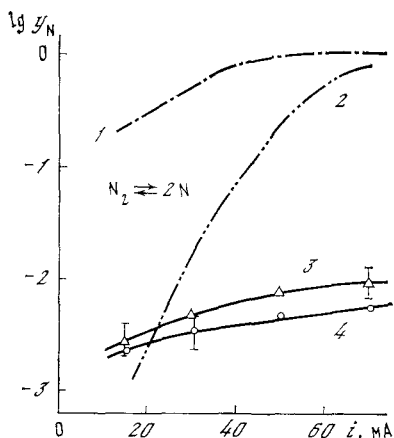
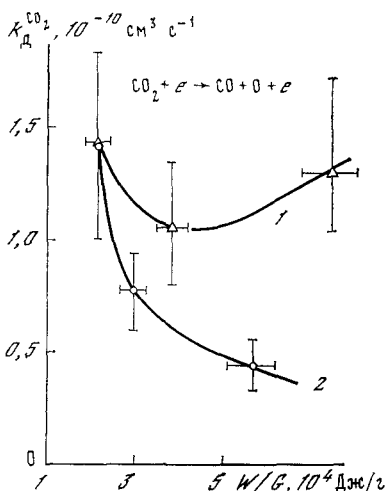


Рис. 9.28. Зависимость относительной концентрации атомов азота от силы тока в тлеющем разряде при $R = 1,6$ см и давлениях $p = 10$ Тор (2, 3); 1,5 (1, 4)

1, 2 — расчет по «статистической теории», если определяющая температура — $T_{\text{кол}}$; 3, 4 — эксперимент (см. гл. IX, § 2)

Рис. 9.29. Зависимость коэффициентов скорости диссоциации молекул углекислого газа в тлеющем разряде от удаленной мощности ($L = 33$ см)

1 — $p = 1,1$ Тор; $G = 4,1 \cdot 10^{-4}$ г/с; $i = 15-75$ мА; 2 — 1,2 Тор; $(2,1-4,1) \cdot 10^{-4}$ г/с 15 мА. Линии проведены по экспериментальным точкам



стационарная степень диссоциации определяется, с одной стороны, диссоциацией молекул в объеме вследствие перезарядки с последующей диссоциативной ион-электронной рекомбинацией, а с другой стороны — гибелью атомов вследствие диффузии в периферийные зоны.

Относительный успех «статистической» теории для качественного анализа химического равновесия в некоторых случаях неравновесной плазмы [68] объясняется тем, что в установлении динамического равновесия (или более точно — стационарного, неравновесного в химическом смысле состояния системы) играют роль прямые и обратные реакции, формально аналогичные реакциям вблизи равновесия. Например,



Добавка тех или иных продуктов, смещающих химическое равновесие в равновесных системах (например, CO или кислорода), будет аналогичным образом смещать динамическое равновесие и в неравновесных системах (в данном случае в сторону образования CO_2). Несмотря на качественное согласие выводов в этих

случаях, количественное описание возможно лишь при знании механизма и коэффициентов скорости составляющих его стадий. В рассмотренном примере в тлеющем разряде существенное влияние на стационарную степень диссоциации молекул CO_2 оказывают неравновесная степень диссоциации кислорода, полное давление и температура газа, а также состояние стенок реактора, так как обратная реакция в этом случае протекает на стенках (см. гл. IX, § 3).

Одним из важных вопросов теории химических реакций является связь скоростей прямых и обратных процессов в неравновесной плазме. Он также не может быть решен в рамках статистической теории. Строго этот вопрос может быть решен (см. гл. I, § 2) только в тех случаях, когда прямой и обратный процесс протекают через одни и те же уровни, причем известно, под действием каких подсистем (электроны, тяжелые частицы и т. д.) осуществляются переходы между уровнями.

Иными словами, прежде чем применить константу равновесия для связи скоростей прямых и обратных реакций, необходимо знать детальный механизм рассматриваемых реакций. Этого невозможно достичь без использования неравновесной физико-химической кинетики.

В рассмотренных выше случаях неравновесной плазмы использование констант равновесия даже для установления связи между скоростями диссоциации и рекомбинации невозможно, поскольку они протекают принципиально разными путями: диссоциация идет в объеме, а гибель атомов обусловлена гетерогенной рекомбинацией либо диффузией.

Это обстоятельство является еще одной принципиальной причиной неприменимости «статистической» теории.

Другой упрощенный подход к описанию химических реакций в электрических разрядах представляет собой теория энергетического катализа [584—587]. Суть ее состоит в том, что кинетика химических реакций в электрических разрядах, в том числе неравновесных, описывается в основном стадиями, характерными для других химических систем (например, для реакций в термических условиях), и дополнительно включается стадия инициирования химической реакции. Основным параметром, описывающим инициирование, является удельный энергозатрат в систему (W/G , где W — удельная мощность разряда, G — расход реагентов).

Детальный анализ кинетики химических превращений в неравновесной плазме электрических разрядов показывает, что такой подход является слишком грубым, на что указывают и авторы теории энергетического катализа. На самом деле, нельзя, как правило, ограничиться введением одной новой стадии, поскольку в разрядах образуется большой набор возбужденных по различным степеням свободы частиц, реакционная способность которых существенно отличается от таковой для невозбужденных частиц.

Кроме того, одна и та же удельная мощность может быть вложена в систему различным образом: за счет тока разряда, напряжения или длины столба плазмы. Очевидно, что во всех этих случаях кинетика будет различна вследствие различия физических параметров плазмы. Это обстоятельство иллюстрирует график (рис. 9.29), построенный по экспериментальным значениям коэффициента скорости разложения молекул CO_2 (см. гл. IX, § 3).

Различие коэффициентов скоростей диссоциации при одинаковых значениях W/G в сравнительно узком диапазоне параметров разряда ($p = 1-2$ Тор, $j = 2-10$ мА/см², $R = 1,6$ см, $L = 33$ см) существенно выходит за пределы погрешностей. При другом типе разряда (разряд с полым катодом) расхождение достигает 10^2 раз [652].

Кроме того, в рамках обеих рассмотренных выше упрощенных теорий не находят отражения такие факты, как влияние обработки стенок реактора электрическим разрядом на коэффициенты скорости гетерогенных процессов, неравновесные распределения частиц по скоростям и внутренним степеням свободы, замедление эндотермических процессов под влиянием возбужденных частиц и т. д.

Таким образом, и «статистическая» теория, и теория энергетического катализа не обоснованы с теоретической точки зрения и не дают адекватного описания химических реакций в электрических разрядах. Единственной альтернативой является использование неравновесной физико-химической кинетики. Несмотря на существенные трудности, возникающие при практической реализации описания химических реакций с помощью неравновесной кинетики, оно является единственным, имеющим эвристическую силу для предсказания механизмов и скоростей химических реакций в неравновесной плазме, в частности в неравновесных плазмохимических системах, в том числе и в электрических газовых разрядах различного типа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Одной из основных задач, которую автор данной монографии ставил перед собой, является конкретизация разработанных ранее общих принципов неравновесной кинетики и применение их к исследованию механизмов и кинетики физико-химических процессов в типичных неравновесных и квазиравновесных плазмохимических системах.

Последовательное изложение этих вопросов показывает, что основные трудности, встающие на пути использования неравновесной кинетики как физико-химического (необходимость сведений о большом числе уровневых коэффициентов скоростей), так и математического плана (решение систем из большого числа нелинейных дифференциальных уравнений) в настоящее время не являются непреодолимыми.

Большую роль в преодолении этих трудностей играют: накопление экспериментальных данных по уровневым коэффициентам скоростей, разработка полуэмпирических методов их расчета и перенос на этой основе результатов измерения эффективных сечений и коэффициентов скоростей процессов с одних неравновесных систем (электронные и молекулярные пучки, электронные рои, масс-спектромеры и т. д.) на другие (электрические разряды различного типа и другие случаи неравновесной плазмы). Исследование механизмов физических процессов и химических реакций в плазме дает возможность обнаружить новые процессы, ранее не наблюдавшиеся в других системах, роль которых возрастает вследствие увеличения концентраций возбужденных, заряженных частиц и радикалов по сравнению с модельными системами. Это в свою очередь стимулирует постановку экспериментов по изучению таких реакций традиционными методами физики столкновений.

Большое значение может иметь разработка различных моделей физико-химических процессов на базе экспериментального исследования их механизмов в неравновесной плазме и создание на этой основе инженерных методов расчета параметров плазмы, обоснование различных методов диагностики.

Описанный в монографии общий подход к исследованию механизмов физико-химических процессов, создание новых и усовершенствование существующих методов диагностики плазмы — некоторые из основных предпосылок решения этих задач.

Только знание механизмов и описание кинетики физико-химических процессов с помощью неравновесной теории создают основу для оптимизации плазмохимических процессов (особенно осуществляемых в неравновесной плазме) в широком смысле: выбор оптимального типа разряда, генератора плазмы, состава газа, оптимальной области параметров и т. д.

Оно необходимо также для направленного решения ряда других научных и прикладных задач, связанных с использованием низкотемпературной плазмы, таких, как разработка и оптимизация работы мощных газовых лазеров, высокоинтенсивных источников света, МГД-генераторов, разработка моделей физико-химических процессов в верхних слоях атмосферы Земли и в атмосферах других планет, в ударных волнах и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кинетика и термодинамика химических реакций в низкотемпературной плазме / Под ред. Л. С. Полака. М.: Наука, 1965. 254 с.
2. Очерки физики и химии низкотемпературной плазмы / Под ред. Л. С. Полака. М.: Наука, 1971. 434 с.
3. Моделирование и методы расчета физико-химических процессов в низкотемпературной плазме / Под ред. Л. С. Полака. М.: Наука, 1973. 272 с.
4. Плазменные процессы в металлургии и технологии неорганических материалов: Сб. статей к 70-летию акад. Н. Н. Рыкалина. М.: Наука, 1973. 242 с.
5. Полак Л. С., Овсянников А. А., Словецкий Д. И., Вурзель Ф. В. Теоретическая и прикладная плазмохимия. М.: Наука, 1975. 304 с.
6. Ганз С. Н., Пархоменко В. Д. Получение связанного азота в плазме. Киев: Вища школа, 1976. 196 с.
7. Ляхтин Ю. М., Коган Я. Д. Азотирование стали. М.: Машиностроение, 1976. 256 с.
8. Плазмохимические реакции и процессы / Под ред. Л. С. Полака. М.: Наука, 1977. 316 с.
9. Химические реакции в низкотемпературной плазме: Сб. статей / Под ред. Л. С. Полака. М.: Ин-т нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР, 1977. 201 с.
10. Химия плазмы: Сб. статей / Под ред. Б. М. Смирнова. М.: Атомиздат, 1974. Вып. 1. 304 с; 1975, Вып. 2. 280 с; 1976. Вып. 3. 302 с.; 1977. Вып. 4. 222 с; 1978. Вып. 5. 328 с.
11. Reaction under Plasma Conditions / Ed. M. Venugopalan. New York: Wiley Intersci., 1974. Vol. 1/2.
12. Technics and Applications of Plasma Chemistry / Ed. J. R. Hollahan, A. Bell. Washington; New York: Wiley Intersci., 1974. 403 p.
13. Пшежецкий С. Я. Механизм и кинетика радиационно-химических реакций. М.: Химия, 1968. 368 с.
14. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия: Пер. с англ. М.: Мир, 1968. 671 с.
15. Артамонова И. Д., Платоненко В. Т., Хохлов Р. В.— ЖЭТФ, 1970, т. 58, с. 2195—2201.
16. Летохов В. С., Макаров А. А.— ЖЭТФ, 1972, т. 63, с. 2064—2075.
17. Басов Н. Г., Беленов Э. М., Маркин Е. П. и др.— ЖЭТФ, 1973, т. 64, с. 485—497.
18. Ступоченко Е. В., Лосев С. А., Осипов А. И. Релаксационные процессы в ударных волнах. М.: Наука, 1965. 484 с.
19. Гейдон А. Г., Герл И. Р. Ударная труба в химической физике высоких температур: Пер. с англ. М.: Мир, 1966. 428 с.
20. Осипов А. И., Ступоченко Е. В.— УФН, 1963, т. 79, с. 81—114.
21. Кузнецов Н. М.— ДАН СССР, 1965, т. 164, с. 1097—1100.
22. Кузнецов Н. М.— Теоретическая и экспериментальная химия, 1971, т. 7, с. 22—33.
23. Гордиец Б. Ф., Осипов А. И., Ступоченко Е. В. и др.— УФН, 1972, т. 108, с. 655—699.
24. Лабораторные исследования аэрономических реакций.— Труды Симпозиума по лабораторным исследованиям аэрономических реакций. Канада: Пер. с англ. Л.: Гидрометеиздат, 1970. 228 с.

25. Мессе Б. С. У., Бойд Р. Л. Верхняя атмосфера: Пер. с англ. Л.: Гидрометеиздат, 1962. 376 с.
26. Рабинович Б. С., Флауэрс М. С. Химическая активация.— В кн.: Химическая кинетика и цепные реакции / Под ред. В. Н. Кондратьева. М.: Наука, 1966, с. 61—114.
27. Веденеев В. И., Парийская А. В., Саркисов О. М. Химическая активация и механизм фторирования дейтерия и метана: Препринт № 12. М.: Ин-т нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР, 1972. 22 с.
28. Возбужденные частицы в химической кинетике: Сб. статей: Пер. с англ./ Под ред. К. Бэмфорд, К. Типпер. М.: Мир, 1973, 320 с.
29. Полак Л. С. Неравновесная химическая кинетика и ее применение. М.: Наука, 1979. 230 с.
30. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. С. Статистическая физика. М.: Наука, 1976. 584 с. (Теоретическая физика, т. V).
31. Пригожин И. Неравновесная статистическая механика: Пер. с англ. М.: Мир, 1964. 314 с.
32. Зубарев Д. Н. Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971. 444 с.
33. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика: Пер. с англ. М.: Мир, 1978. т. 1. 405 с.; Т. 2, 399 с.
34. Гиришфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей: Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1961, 929 с.
35. Фриш С. Э. Оптические спектры атомов. М.; Л.: Физматгиз, 1963. 640 с.
36. Собельман И. И. Введение в теорию атомных спектров. М.: Наука, 1977. 319 с.
37. Moore Ch. E. Atomic Energy Levels. Washington: Gov. Print. Off., 1943—1958. Vol. 1—3. Vol. 1, 1948. 467 p.; Vol. 2, 1952. 227 p.; Vol. 3, 1958. 245 p.
38. Ельашевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. М.: Физматгиз, 1962. 892 с.
39. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул: Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. 404 с.
40. Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул: Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. 648 с.
41. Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул: Пер. с англ. М.: Мир, 1969, 772 с.
42. Герцберг Г. Спектры и строение простых свободных радикалов: Пер. с англ. М.: Мир, 1974. 208 с.
43. Радциг А. А. Двухатомные молекулы и молекулярные ионы.— В кн.: Химия плазмы / Под ред. Б. М. Смирнова. М.: Атомиздат, 1975, вып. 2, с. 3—61.
44. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник в 2-х т./ Под ред. В. П. Глушко и др. М.: Изд-во АН СССР, 1962. Т. 1. 1162 с.
45. Rosen B. Spectroscopic Data Relative to Diatomic Molecules. Oxford. Pergamon Press, 1970. 515 p.
46. Gilmore F.— J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer, 1965, vol. 5, p. 369—389.
47. Киттель Ч. Статистическая термодинамика: Пер. с англ. М.: Наука, 1977. 336 с.
48. Малкин О. А. Импульсный ток и релаксация в газе. М.: Атомиздат, 1974. 280 с.
49. Глестон С. Теоретическая химия: Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1950. 632 с.
50. Пригожин Н., Дефэй Р. Химическая термодинамика: Пер. с англ. Новосибирск: Наука, 1966. 509 с.
51. Слынько Л. Е. Использование термодинамических расчетов в плазмохимии.— В кн.: Плазмохимические реакции и процессы / Под ред. Л. С. Полака. М.: Наука, 1977, с. 164—192.

52. *Грим А.* Спектроскопия плазмы: Пер. с англ. М.: Мир, 1969. 452 с.
53. Методы исследования плазмы. Спектроскопия, лазеры, зонды: Сб. статей / Под ред. В. Лохте-Хольтгревена: Пер. с англ. М.: Мир, 1971. 552 с.
54. Оптическая пирометрия плазмы: Сб. статей: Пер. с англ. М.: Мир, 1960. 438 с.
55. *Колесников В. Н.*— Труды Физического института им. П. Н. Лебедева АН СССР, 1964, т. 30, с. 66—157.
56. *Полак Л. С., Словецкий Д. И.*— В кн.: VII Всесоюзная конференция по физике и генераторам низкотемпературной плазмы: Краткое содержание докл. Фрунзе: Илим, 1974, с. 398—410.
57. *Румер Ю. Б., Рывкин М. Ш.* Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М.: Наука, 1972. 400 с.
58. *Пригожин И.* Введение в термодинамику необратимых процессов: Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 127 с.
59. *Де Гроот С. Р.* Термодинамика необратимых процессов: Пер. с англ. М.: ГИТТЛ, 1956. 280 с.
60. *Де Гроот С. Р., Мазур П.* Неравновесная термодинамика: Пер. с англ. М.: Мир, 1964. 456 с.
61. *Дьярмати И.* Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы: Пер. с англ. М.: Мир, 1974. 304 с.
62. *Вейник А. И.* Термодинамика необратимых процессов. Минск: Наука и техника, 1966. 359 с.
63. *Алексеев Б. В.* Исследование течений реагирующих газов: Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. М.: Изд-во ВЦ АН СССР, 1970. 33 с.
64. *Чепмен С., Каулинг Т.* Математическая теория неоднородных газов: Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 510 с.
65. *Митчнер М., Кругер Ч.* Частично ионизованные газы: Пер. с англ. М.: Мир, 1976. 496 с.
66. *Шкарофский И., Джонстон Т., Бачинский М.* Кинетика частиц плазмы: Пер. с англ. М.: Атомиздат, 1969. 396 с.
67. *Верфек С.*— J. Chem. Phys., 1972, vol. 57, p. 952—959.
68. *Schöttau H. J., Kneibühl K.*— Appl. Phys., 1975, vol. 6, p. 25—30.
69. *Потапов А. В.*— ТВТ, 1966, т. 4, с. 55—58.
70. *Монти Р., Наполитано Л. Г.*— В кн.: Низкотемпературная плазма. М.: Мир, 1967, с. 199—217.
71. *Лайт Дж., Росс Дж., Шулер К.* Сечения реакций, константы скорости и микроскопическая обратимость.— В кн.: Кинетические процессы в плазме и газах: Пер. с англ. / Под ред. А. Хохштива. М.: Атомиздат, 1972, с. 126—217.
72. *Мотт Н., Месси Г.* Теория атомных столкновений: Пер. с англ. М.: Мир, 1969. 756 с.
73. *Месси Г., Бархон Е.* Электронные и ионные столкновения: Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 604 с.
74. Атомные и молекулярные процессы: Пер. с англ. / Под ред. Д. Бейтса. М.: Мир, 1965. 777 с.
75. *Смирнов Б. М.* Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. М.: Атомиздат, 1968. 363 с.
76. *Друкарев Г. Ф.* Столкновения электронов с атомами и молекулами. М.: Наука, 1978. 255 с.
77. *Никитин Е. Е.* Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Химия, 1970. 455 с.
78. *Никитин Е. Е., Уманский С. Я.* Статистическая теория бимолекулярных реакций.— В кн.: Химия плазмы / Под ред. Б. М. Смирнова. М.: Атомиздат, 1974, вып. 1, с. 8—66.
79. Исследования с молекулярными пучками: Сб. статей: Пер. с англ. М.: Мир, 1969. 440 с.
80. *Русин Л. Ю.* Молекулярные пучки — новый путь исследования элементарных химических процессов в неравновесных условиях.— В кн.:

- Химия плазмы / Под ред. Б. М. Смирнова. М.: Атомиздат, 1974, вып. 1, с. 260—302.
81. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974. 558 с.
 82. Laidler K. J. Chemical Kinetics. New York: McGraw-Hill, 1965. 566 p.
 83. Бенсон С. Основы химической кинетики: Пер. с англ. М.: Мир, 1964. 603 с.
 84. Niles F. E.— J. Chem. Phys., 1970, vol. 52, p. 408—424.
 85. Lin C. L., Kaufmann F.— J. Chem. Phys., 1974, vol. 55, p. 3760—3770.
 86. Young R. A., Dunn D. J.— J. Chem. Phys., 1975, vol. 63, p. 1150—1153.
 87. Левицкий А. А. Исследование кинетики и механизмов некоторых химических реакций методами математического моделирования: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: Ин-т нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР, 1978. 24 с.
 88. Смит Ф. Тройные столкновения и скорости тримолекулярных реакций.— В кн.: Кинетические процессы в газах и плазме: Пер. с англ. / Под ред. А. Хохштива. М.: Атомиздат, 1972, с. 277—325.
 89. Ross J., Mazur P.— J. Chem. Phys., 1961, vol. 35, p. 19—28.
 90. Snider N. S., Ross Y.— J. Chem. Phys., 1966, vol. 44, p. 1087—1094.
 91. Green M. S.— Phys. Rev., 1964, vol. 136 A, p. 905—910.
 92. Гумзбург В. Л., Гуревич А. В.— УФН, 1960, т. 70, № 2, с. 201—245.
 93. Prigogin I., Xhrouet E.— Physica, 1949, vol. 15, p. 913—924.
 94. Present R. D.— J. Chem. Phys., 1959, vol. 31, p. 747—750.
 95. Kostin M. P.— J. Chem. Phys., 1965, vol. 43, p. 2679—2683.
 96. Present R. D.— J. Chem. Phys., 1968, vol. 48, p. 4875—4877.
 97. Present R. D., Morris B. M.— J. Chem. Phys., 1969, vol. 50, p. 151—160.
 98. Morris B. M., Present R. D.— J. Chem. Phys., 1969, vol. 51, p. 4862—4872.
 99. Pyun Chong Wha.— J. Chem. Phys., 1968, vol. 48, p. 1306—1311; 1969, vol. 50, p. 2782—2783.
 100. Shizgal B., Karplus M.— J. Chem. Phys., 1970, vol. 52, p. 4262—4278.
 101. Осипов А. И.— Физика горения и взрыва, 1966, т. 4, № 4, с. 42—61.
 102. Ступоченко Е. В., Осипов А. И.— Теоретическая и экспериментальная химия, 1967, т. 3, с. 76—81.
 103. Денисюк С. А., Лебедев С. Н., Малама Ю. Г. и др.— Химия высоких энергий, 1968, т. 2, № 4, с. 297—303.
 104. Денисюк С. А., Лебедев С. Н., Малама Ю. Г. и др.— Решение задач физической и химической кинетики методом Монте-Карло.— В кн.: Применение вычислительной математики в химической и физической кинетике / Под ред. Л. С. Полака. М.: Наука, 1969, с. 179—231.
 105. Алексеев Б. В.— Теоретическая и экспериментальная химия, 1969, т. 5, с. 541—546.
 106. Алексеев Б. В., Яновский В. Р. Возмущение максвелловских распределений в химических реагирующих газовых смесях.— В кн.: Численные методы теории разреженных газов. М.: Изд-во ВЦ АН СССР, 1969, с. 175—182.
 107. Лебедев С. Н., Малама Ю. Г., Осипов А. И.— Теоретическая и экспериментальная химия, 1970, т. 6, с. 206—212.
 108. Полак Л. С., Темчин А. Н., Хачоян А. В.— ТВТ, 1971, т. 9, с. 230—236.
 109. Кинетические процессы в газах и плазме: Пер. с англ. / Под ред. А. Хохштива. М.: Мир, 1972. 368 с.
 110. Смирнов Б. М. Физика слабоионизованного газа. М.: Наука, 1972. 416 с.
 111. Frost L. S., Phelps A. V.— Phys. Rev., 1962, vol. 127, p. 1621—1633.
 112. Мнацаканян А. Х., Найдис Г. В.— Физика плазмы, 1976, т. 2, с. 152—169.
 113. Александров Н. Л., Кончаков А. М., Сон Э. Е.— Там же, 1978, т. 4, с. 169—176.
 114. Иванов Ю. А., Полак Л. С. Энергетическое распределение электронов в

- в низкотемпературной плазме.— В кн.: Химия плазмы / Под ред. Б. М. Смирнова. М.: Атомиздат, 1975, вып. 2, с. 161—198.
115. *Zwolinski B. J., Eyring H.*— J. Amer. Chem. Soc., 1947, vol. 69, p. 2702—2707.
 116. *Montroll E. W., Shuler K. E.*— Adv. Chem. Phys., 1958, vol. 1, p. 361—399.
 117. *Shuler K. E.*— Phys. Fluids, 1959, vol. 2, p. 442—448.
 118. *Treanor C. E., Rich J. W., Rehm R. G.*— J. Chem. Phys., 1968, vol. 48, p. 1798—1807.
 119. *McElwain D. L. S., Pritchard H. O.*— J. Amer. Chem. Soc., 1970, vol. 90, p. 5027—5033; Canad. J. Chem., 1971, vol. 49, p. 3915—3917; 1972, vol. 50, p. 897—906.
 120. *Ashton T., McElwain D. L. S., Pritchard H. O.*— Canad. J. Chem., 1973, vol. 51, p. 237—259.
 121. *Кузнецов Н. М.*— Физика горения и взрыва, 1973, т. 9, с. 683—699.
 122. *Бирюков А. С., Гордиец Б. Ф.*— Журнал прикладной математ. и техн. физики, 1972, № 6, с. 3—7.
 123. *Гордиец Б. Ф., Гудзенко Л. И., Шелепин Л. А.*— ЖЭТФ, 1968, т. 45, с. 942—950.
 124. *Биберман Л. М., Якубов И. Т., Воробьев В. С.*— УФН, 1970, т. 107, с. 353—388; Proc. IEEE, 1971, vol. 59, p. 555—572.
 125. *Смирнов Б. М.* Ионы и возбужденные атомы в плазме. М.: Атомиздат, 1974. 455 с.
 126. *Полак Л. С., Словецкий Д. И.* Рекомбинация частиц в результате процесса, обратного преддиссоциации молекул (ударно-радиационная рекомбинация): Препринт доклада на межинститутском семинаре по обобщенной химической кинетике. М.: Ин-т нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР, 1974. 30 с; Теоретическая и экспериментальная химия, 1975, т. 11, с. 16—25.
 127. *Полак Л. С., Словецкий Д. И.* Диссоциативная рекомбинация молекулярных ионов с электронами и ассоциативная ионизация.— В кн.: Экспериментальные и теоретические исследования неравновесных физико-химических процессов / Под ред. Л. С. Полака. М.: Ин-т нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР, 1974, с. 100—163.
 128. *Колбановский Ю. А.* Анализ основных понятий и постулатов аррениусовой химической кинетики.— В кн.: Химическая кинетика и вычислительная математика: Препринт № 01. М.: Ин-т нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР, 1971, с. 2—7.
 129. *Полак Л. С.* Основные положения и уравнения обобщенной (неравновесной) химической кинетики.— Там же, с. 8—15.
 130. *Решетняк С. А.* Вопросы кинетики в лазерах на плазме и вращательных переходах.— Труды Физического ин-та им. П. Н. Лебедева АН СССР, 1975, т. 83, с. 146—215.
 131. *Пеннер С. С.* Количественная молекулярная спектроскопия и излучательная способность газов: Пер. с англ. М.: Мир, 1963, 493 с.
 132. *Ортенберг Ф. С., Антропов Е. Т.*— УФН, 1966, т. 90, с. 237—274.
 133. *Кузнецова Л. А., Кузьменко Н. Е., Кузяков Ю. Я., Пластинин Ю. А.* Вероятности оптических переходов электронно-колебательно-вращательных спектров двухатомных молекул.— УФН, 1974, т. 113, с. 285—326.
 134. *Робинсон П., Холбрук К.* Мономолекулярные реакции: Пер. с англ. М.: Мир, 1975. 380 с.
 135. *Словецкий Д. И.* Диссоциация молекул электронным ударом.— В кн.: Химия плазмы / Под ред. Б. М. Смирнова. М.: Атомиздат, 1974, вып. 1, с. 156—202.
 136. *Polak L. S., Slovetsky D. I.*— Intern. J. Radiat. Phys. and Chem, 1976, vol. 8, p. 257—282.
 137. *Полак Л. С., Овсянников А. А., Словецкий Д. И., Вурзель Ф. Б.* Теоретическая и прикладная плазмохимия. М.: Наука, 1975, с. 113—197.

138. Гагарин С. Г., Колбановский Ю. А., Полак Л. С. Определение значений констант скоростей элементарных стадий и выбор наиболее вероятного механизма сложных химических реакций.— В кн.: Применение вычислительной математики в химической и физической кинетике / Под ред. Л. С. Полака. М.: Наука, 1969, с. 82—178.
139. Словецкий Д. И. Исследование кинетики и механизмов физико-химических процессов в неравновесных плазмохимических системах. дис. ... докт. физ.-мат. наук. М.: Ин-т нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева АН СССР, 1977. 557 с.; Автореф., ИАЭ им. И. В. Курчатова. М.: 1977. 42 с.
140. Алекперов Г. А., Иванов Ю. А., Полак Л. С. и др.— Химия высоких энергий, 1977, т. 11, с. 457—461.
141. Полак Л. С., Словецкий Д. И.— ТВТ, 1974, т. 12, с. 921—930.
142. Wellenstein H. F., Robertson W. W.— J. Chem. Phys., 1972, vol. 56, p. 1072—1083, 1411—1412.
143. Ионих Ю. З., Пенкин Н. И., Самсон А. В.— Вестн. ЛГУ, 1974, № 5, с. 50—56.
144. Ионих Ю. З., Пенкин Н. И., Самсон А. В.— Там же, 1976, № 4, с. 51—55.
145. Александров В. Я., Гуревич Д. Б., Подмошенский И. В.— Оптика и спектроскопия, 1967, т. 23, с. 521—527; 1968, т. 24, с. 342—347; 1968, т. 25, с. 674—678; ТВТ, 1967, т. 5, с. 751—755.
146. Бочкова О. П., Чернышева Н. В., Толмачев Ю. А.— Оптика и спектроскопия, 1974, т. 36, с. 36—39.
147. Полак Л. С., Словецкий Д. И., Федосеева Т. В. и др. Релаксационные измерения и механизмы возбуждения электронно-колебательных уровней молекул в тлеющем разряде в азоте.— В кн.: Химия плазмы / Под ред. Б. М. Смирнова. М.: Атомиздат, 1978, вып. 5, с. 242—279.
148. Спектроскопия газоразрядной плазмы: Сб. статей / Под ред. С. Э. Фриша. Л.: Наука, 1970. 361 с.
149. Полак Л. С., Словецкий Д. И., Соколов А. С.— В кн.: XVII Всесоюзный съезд по спектроскопии: Тезисы докл.: молекулярная спектроскопия. Минск, 1971, с. 198.
150. Tyte D. C.— Proc. Phys. Soc. London, 1962, vol. 80, p. 1347—1354.
151. Jansson R. E. W., Middleton L. A., Lewis J.— Nature, 1967, vol. 214, p. 589.
152. Brömer H. H., Spieweck F.— Z. Phys., 1965, Bd. 184, S. 481—491.
153. Vaidya W. M., Nagpal K. C.— Proc. Phys. Soc. London, 1963, vol. 81, p. 682—696.
154. Каган Ю. М., Лягущенко Р. И., Хворостовский С. Н.— Оптика и спектроскопия, 1973, т. 35, с. 422—426; ЖТФ, 1973, т. 43, с. 1488—1495, 2332—2339.
155. Солдатов А. Н., Ештушенко Г. С., Муравьев И. Н.— Изв. вузов. Физика, 1973, № 5, с. 46—54.
156. Кривченкова В. С. и др.— Оптика и спектроскопия, 1967, т. 22, с. 539—542; т. 23, с. 865—867; 1968, т. 24, с. 141—142; т. 25, с. 966—968; Журнал прикладной спектроскопии, 1970, т. 13, с. 970—974.
157. Клыкков Н. Н., Попова Т. Н.— Изв. вузов. Физика, 1971, № 5, с. 128—130.
158. Раводина О. В., Попова Т. Н., Елисеев А. А. и др.— Оптика и спектроскопия, 1973, т. 34, с. 428—433.
159. Раводина О. В., Попова Т. Н.— Изв. вузов. Физика, 1973, № 3, с. 127—129.
160. Раводина О. В., Попова Т. Н.— Оптика и спектроскопия, 1975, т. 38, с. 263—266.
161. Божан П. А., Кияшкина Г. С.— Оптика и спектроскопия, 1974, т. 36, с. 453—457.
162. Деятов А. М., Соловьев Т. Н., Волкова Л. М.— Журнал прикладной спектроскопии, 1970, т. 13, с. 29—32, 354—356; ТВТ, 1975, т. 13, с. 689—693.

163. Королева Е. А., Хворостовская Л. Э.— Оптика и спектроскопия, 1972, т. 33, с. 627—630; 1973, т. 35, с. 19—23.
164. Черненко Л. А.— Изв. вузов. Физика, 1966, № 5, с. 67—70.
165. Васильева И. А., Синельщиков В. А.— ТВТ, 1973, т. 11, с. 475—481.
166. Hartfuss H. J., Schmillen A.— Z. Naturforsch., 1968, Bd. 23a, S. 722—726.
167. Bromer H. H., Fette K.— Z. Phys., 1962, Bd. 168, S. 441—448.
168. Bromer H. H., Döbler F.— Z. Phys., 1965, Bd. 185, S. 278—294; Z. Naturforsch., 1965, Bd. 20a, S. 599—606.
169. Bromer H. H., Hesse J.— Z. Phys., 1969, Bd. 249, S. 269—279.
170. Ключарев А. Н., Лазаренко А. В.— Оптика и спектроскопия, 1973, т. 34, с. 425—427.
171. Бочкова О. П. и др.— Там же, 1974, т. 36, с. 29—35, 258—261.
172. Бочкова О. П., Фриш С. Э.— В кн.: VI Всесоюзная конференция по физике электронных и атомных столкновений: Тезисы докл. Тбилиси, 1975, с. 197.
173. Пенкин Н. И., Редько Т. П.— Оптика и спектроскопия, 1974, т. 36, с. 446—452.
174. Bennet R. G., Dalby F. M.— J. Chem. Phys., 1959, vol. 31, p. 434—441.
175. Jeunehomme M.— J. Chem. Phys., 1966, vol. 44, p. 2672—2677; 1967, vol. 45, p. 1805—1811.
176. Zipf E. C.— J. Chem. Phys., 1963, vol. 38, p. 2034—2035; Canad. J. Chem., 1969, vol. 47, p. 1863—1870.
177. Jeunehomme M., Duncan A. B. F.— J. Chem. Phys., 1964, vol. 41, p. 1692—1693.
178. Hays C. N., Oskam H. J.— J. Chem. Phys., 1973, vol. 59, p. 1507—1516 6088—6091.
179. Fishburne E. S., Seibert G. L., Lazdinis S. S.— J. Chem. Phys., 1967, vol. 48, p. 1424—1425.
180. Kassal T. T., Fishburne E. S.— J. Chem. Phys., 1971, vol. 54, p. 1363—1368.
181. Scott P. B., Mincer T. R., Munk E. P.— Chem. Phys. Lett., 1973, vol. 22, p. 74—74.
182. Vealch G. E., Oskam H. J.— Phys. Rev., 1973, vol. A8, p. 389—396.
183. Lindinger W.— Phys. Rev., 1973, vol. A7, p. 328—333.
184. Deloche P., Mochicourt P., Cheret M. et al.— In: 12th Intern Conf. Phenomena in Ionized Gases, Eindhoven, 1975, vol. 1: Contributed Papers. Amsterdam; Oxford, 1975, p. 15.
185. Bardsley J. N., Biondi M. A.— Adv. Atom. and Mol. Phys., 1970, vol. 6, p. 1—57.
186. Егоров В. С., Пастор А. А.— В кн.: V Всесоюзная конференция по физике электронных и атомных столкновений: Тезисы докл. Ужгород, 1972, с. 161; Оптика и спектроскопия, 1971, т. 37, с. 987—989.
187. Фуголь И. Я., Григоращенко О. Н., Мышкис Д. А.— ЖЭТФ, 1971, т. 60, с. 423—440; ДАН СССР, 1971, т. 199, с. 303—305.
188. Химические реакции органических продуктов в электрических разрядах: Сб. статей / Под ред. Н. С. Печуро. М.: Наука, 1966. 198 с.
189. Никитин И. В., Еремин Е. Н.— Журнал физ. химии, 1962, т. 36, с. 616—619.
190. Богородский М. М., Еремин Е. Н.— Там же, 1964, т. 38, с. 1849—1854; 1966, т. 40, с. 2771—2773; 1967, т. 41, с. 470—472.
191. Мальцев А. Н., Еремин Е. Н., Ивантер В. А.— Там же, 1967, т. 41, с. 1190—1192.
192. Семиохин И. А., Коровкин В. Н., Панченков Г. М.— Там же, 1964, т. 38, с. 2077—2084.
193. Семиохин И. А., Андреев Ю. П.— Там же, 1966, т. 40, с. 2377—2381.
194. Мешкова Г. И., Еремин Е. Н.— Вестн. МГУ. Сер. хим., 1966, № 3, с. 8—13.
195. Светцов В. И., Максимов А. И., Светцов В. Ф. и др.— Труды Ивановского химико-технологического ин-та, 1969, вып. 11, с. 85—89.

196. *Горохов А. В., Максимов А. И., Светцов В. И.* и др.— ЖТФ, 1973, т. 43, с. 323—326.
197. *Зимица И. Д., Максимов А. И., Светцов В. И.* и др.— ЖТФ, 1973, т. 43, с. 1776—1777.
198. *Гасилевич Е. С., Иванов В. А., Лоткова Э. Н.* и др.— ЖТФ, 1969, т. 39, с. 126—132.
199. *Новгородов М. Э., Свиридов А. Г., Соболев Н. Н.*— В кн.: Плазмохимия-71. 1-й Всесоюзный симпозиум по плазмохимии: Тезисы докл. М.: Институт нефтехимического синтеза АН СССР, 1974, с. 82.
200. *Tanpen P. D., Bletzinger P., Garscadden A.*— IEEE, J. Quant. Electr., 1974, vol. QE — 10, p. 6—11.
201. *Nighan W. L.*— In: 11th Intern. Conf. on Phenomena in Ionized Gases, Prague, 1973. Invited Papers, p. 267—299.
202. *Bastien F., Haug R., Lecuiller M.*— J. chim. phys. et phys. chim. biol., 1975, vol. 72, p. 105—112.
203. *Corvin K. K., Corrigan S. J. B.*— J. Chem. Phys., 1969, vol. 50, p. 2570—2574.
204. *Максимов А. И., Светцов В. И., Добрякова Г. П.*— Химия высоких энергий, 1967, т. 1, с. 174—176.
205. *Пржонский А. М.*— Украинский физический журнал, 1974, т. 19, с. 1892—1896; 1977, т. 22, с. 2009—2012.
206. *Дэшман С.* Научные основы вакуумной техники. Пер. с англ. М.: Мир 1964, с. 197—325.
207. *Грошковский Я.* Техника высокого вакуума: Пер. с польского М.: Мир, 1975. 622 с.
208. *Лозинов В. Н.* Электрические измерения механических величин. 2-е изд. перераб. изд. М.: Энергия, 1976. 103 с.
209. Ударные трубы: Сб. статей. Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 699 с.
210. *Дрейпер Ч. С., Маккейн В., Лис. С.* Измерительные системы: Пер. с англ. М.: Машгиз, 1960. 784 с.
211. *Данилин Б. С., Логунов В. И., Качурин Ю. Е.*— Электронная техника. Микроэлектроника, 1973, вып. 1, с. 82—84.
212. Диагностика плазмы: Пер. с англ. / Под ред. Р. Хаддлстоуна, С. Леонарда. М.: Мир, 1967. 515 с.
213. *Хилл М., Уортон С.* Сверхвысокочастотная диагностика плазмы: Пер. с англ. М.: Мир, 1967. 392 с.
214. *Харвей А. Ф.* Техника сверхвысоких частот: Пер. с англ. М.: Сов. радио, 1965. 783 с.
215. *Лебедев И. В.* Техника и приборы СВЧ. М.: Высш. школа, 1970, т. 1, 439 с.
216. *Лебедев Ю. А.* Экспериментальное исследование СВЧ плазмы пониженного давления: Автореф. дис..., канд. физ.-мат. наук. М.: Ин-т нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР, 1976. 160 с.
217. *Егоров Н. П., Комаров В. Н., Куприянов С. Е.* Масс-спектрометрическое исследование элементарных процессов в плазме газового разряда.— В кн.: Химия плазмы / Под ред. Б. М. Смирнова. М.: Атомиздат, 1974, вып. 1, с. 203—233.
218. *Жуховицкий А. А., Гуркельтауб Н. М.* Газовая хроматография. М.: Гостоптехиздат, 1962. 442 с.
219. Методы-спутники в газовой хроматографии. Пер. с англ. М.: Мир, 1972. 398 с.
220. *Козлов О. В.* Электрический зонд в плазме. М.: Атомиздат, 1969. 291 с.
221. *Виноградов Г. К., Иванов Ю. А., Лебедев Ю. А.* О контактных методах диагностики низкотемпературной плазмы.— В кн.: Плазмохимические реакции и процессы / Под ред. Л. С. Полака. М.: Наука, 1977, с. 108—134.
222. *Грановский В. Л.* Электрический ток в газе. М.: Гостехиздат, 1952. Т. 1. 430 с.

223. *Энгель А.* Ионизованные газы: Пер. с англ. М.: Физматгиз, 1959. 332 с.
224. *Годяк В. А., Попов О. А.*— ЖТФ, 1977, т. 47, с. 766—771.
225. *Казан Ю. М., Перель В. И.*— УФН, 1963, т. 81, с. 409—452.
226. *Swift J. D., Schwarz M. J. R.* Electrical Probe for Plasma Diagnostics. London, Illiffe, 1970. 334 p.
227. *Луковников А. И., Новгородов М. З.*— ЖТФ, 1971, т. 41, с. 2433—2436.
228. *Klagge S.*— Beitr. Plasmaphys., 1975, Bd. 15, S. 309—317.
229. *Виноградов Г. К., Иванов Ю. А.*— Химия высоких энергий, 1978, т. 12, № 6, с. 542—546.
230. *Koons H. C., Fiocco G.*— J. Appl. Phys., 1968, vol. 39, p. 3389—3392.
231. *Phipps C. R., Jr., Berschader D.*— J. Plasma Phys., 1978, vol. 19, p. 267—280.
232. *Трубников Б. А.*— В кн.: Физика плазмы и проблема управляемых термоядерных реакций. М.: Изд-во АН СССР, 1958, т. 4, с. 305—308; ДАН СССР, 1958, т. 118, с. 913—916.
233. *Голант В. Е.* Сверхвысокочастотные методы исследования плазмы. М.: Наука, 1968. 327 с.
234. *Noon J. H., Holt E. N.*— Phys. Rev., 1966, vol. 150, p. 121—123.
235. *Sahni O., Jennings N. C., Noon J. H.*— J. Appl. Phys., 1974, vol. 45, p. 4820—4825.
236. *Королев Ф. А.* Спектроскопия высокой разрешающей силы. М.: ГИТТЛ, 1953. 279 с.
237. *Гольдфарб В. М., Касаков А. И.*— Учен. зап. Ленингр. гос. пед. ин-та им. А. И. Герцена, 1971, т. 466, с. 22—36.
238. *Fromthold L., Biondi M. A.*— Phys. Rev., 1969, vol. 185, p. 244—252.
239. *Ринкевичюс Б. С.* Лазерная анемометрия. М.: Энергия, 1977. 158 с.
240. *Елецкий А. В., Мищенко Л. Г., Тычинский В. Н.*— Журнал прикладной спектроскопии, 1963, т. 8, с. 425—428.
241. *Бабаев И. К., Быков П. А., Шипалов А. С.*— Радиотехника и электроника, 1969, т. 14, с. 928—930.
242. *Максимов А. И., Сергиенко А. Ф., Словецкий Д. И.*— Физика плазмы, 1978, т. 4, с. 347—351.
243. *Кутателадзе С. С., Боришанский В. М.* Справочник по теплопередаче. Л.; М.: Госэнергоиздат, 1958. 414 с.
244. *Wright A. N., Winkler C. A.* Active Nitrogen. New York; London: Acad. Press, 1968. 602 p.
245. *Словецкий Д. И., Урбас А. Д.*— Измерительная техника, 1978, № 1, с. 84—85.
246. *Гершензон Ю. М., Егоров В. И., Розенштейн В. Б.*— Химия высоких энергий, 1973, т. 7, с. 533—536.
247. *Moishev S. A. M., Hölscher J. G. A.*— Physica, 1974, vol. 73, p. 403—414.
248. *Loikova E. N., Mercer G. N., Sobolev N. N.*— Appl. Phys. Lett., 1972, vol. 20, p. 309—311.
249. *Соболев Н. Н., Целиков Г. П., Свиридов В. Г.*— Письма ЖЭТФ, 1967, т. 6, с. 542—545.
250. *Елизарьева В. Н.*— Учен. зап. Томск. ун-та, 1958, № 32, с. 3—17.
251. *Елисеев А. А., Попова Т. Н., Матросов И. И.*— Изв. вузов. Физика, 1975, № 2, с. 126—127.
252. *Очкин В. Н., Савинов С. Ю., Соболев Н. Н.* Распределение радикалов гидроксила по вращательным уровням в газовом разряде: Препринт № 141. М.: ФИАН СССР, 1974. 30 с.
253. *Оторбаев Д. К., Очкин В. Н., Савинов С. Ю.* и др. Возбуждение вращательных уровней состояния $d^3\Pi$ водорода и дейтерия электронным ударом в газовом разряде: Препринт № 161. М.: ФИАН СССР, 1978. 33 с.
254. *Gaultier D., Bailly D., Arie E.* et al.— C. R. Acad. sci., 1971, vol. 272 B, p. 269—271; Canad. J. Phys., 1972, vol. 50, p. 2605—2613.
255. *Horn K. P., Oettinger P. E.*— J. Chem. Phys., 1971, vol. 54, p. 3040—3046.
256. *Djeu N., Searless S. K.*— J. Chem. Phys., 1972, vol. 57, p. 4681—4684.

257. *Lightman A. J., Fisher E. R.*— J. Appl. Phys., 1978, vol. 49, p. 530—532; 1978, vol. 49, p. 971—975.
258. *Микаберидзе А. А., Очкин В. Н., Соболев Н. Н.*— J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer, 1972, vol. 12, p. 169—187.
259. *Новгородов М. Э., Очкин В. Н., Соболев Н. Н.*— ЖТФ, 1970, т. 40, с. 1268—1275.
260. *Гагарин С. Г., Полак Л. С., Словецкий Д. И.*— В кн.: IV Всесоюзная конференция по физике и генераторам низкотемпературной плазмы. Алма-Ата: Изд-во АН КазССР, 1970, с. 18—20.
261. *Ochkin V. N.*— In: 11th Intern. Conf. Phenomena in Ionized Gases, 1973 Prague, Contributed Papers, 1973, p. 12.
262. *Мнацаканян А. Х., Подлубный Л. И.*— ЖТФ, 1971, т. 61, с. 2121—2125.
263. *Cook G. R., McNeal R. J.*— J. Chem. Phys., 1972, vol. 56, p. 1388—1399.
264. *Dyke J., Jonathan N., Morris A. et al.*— J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1976, vol. 72, p. 597—609.
265. *Dechant P., Schweig A., Thon N.*— J. Electron. Spectr. and Related Phenomena, 1977, vol. 12, p. 443—449.
266. *White M. D., Ross K. J.*— J. Phys. B, 1976, vol. 9, p. 2447—2451; 1977, vol. 10, p. 721—723.
267. *White M. D., Ross K. J., Lewis E. L. et al.*— J. Phys. B, 1976, vol. 9, p. 1035—1038.
268. *Greteau F., Hall R. I., Mazeau J. et al.*— J. Phys. B, 1977, vol. 10, p. L545—L548.
269. *Гершензон Ю. М., Розенштейн В. Б.*— Химия высоких энергий, 1975, т. 9, с. 413—416; 1976, т. 10, с. 387—391, 392—397.
270. *Brechignac P., Martin J. R., Taieb G.*— IEEE J. Quant. Electronics, 1974, vol. QE—10, p. 797—802.
271. *Nelson L. Y., Saunder A. W., Jr., Harvey A. B. et al.*— J. Chem. Phys., 1971, vol. 55, p. 5127—5128.
272. *Shaub W. M., Nibler J. W., Harvey A. B.*— J. Chem. Phys., 1977, vol. 67, p. 1883—1886.
273. *Денисов В. Н., Подобедов В. Б., Пындик А. М. и др.*— Письма в ЖЭТФ, 1978, т. 27, с. 681—684.
274. *Аллен К. У.* Астрофизические величины: Справочник: Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 304 с.
275. *Clampitt R., Newton A. S.*— J. Chem. Phys., 1969, vol. 50, p. 1997—2001.
276. *Young R. A., St. John G.*— J. Chem. Phys., 1968, vol. 48, p. 895—897; 2572—2574.
277. *Callear A. B., Wood P. M.*— Trans. Faraday Soc., 1971, vol. 67, p. 272—288.
278. *Meyer J. A., Setser D. W., Clark W. G.*— J. Phys. Chem., 1972, vol. 76, p. 1—9.
279. *Хаксли Л., Кромптон Р.*— Диффузия и дрейф электронов в газах: Пер. с англ. М.: Мир, 1977. 672 с.
280. *Prince J. F., Garscadden A.*— Appl. Phys. Lett., 1975, vol. 27, p. 13—15.
281. *Bacal M., Doncet H. J.*— In: 12th Intern. Conf. Phenomena in Ionized Gases, Eindhoven, 1975. Oxford, Contributed Papers, 1975, vol. 1, p. 34.
282. *Васильев Л. А.* Теневые методы. М.: Наука, 1968. 400 с.
283. *Горлин С. М., Слезингер И. И.* Аэромеханические измерения. М.: Наука, 1964. 720 с.
284. *Дорош В. С., Добро Л. Ф., Иванов В. Н. и др.*— Квантовая электроника 1975, т. 2, с. 1030—1034.
285. Образование и стабилизация свободных радикалов / Под ред. А. Басс. Г. Бройда: Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 622 с.
286. *Лоткова Э. Н., Макаров В. И., Полак Л. С. и др.*— Химия высоких энергий, 1968, т. 2, с. 278—283.
287. *Очкин В. Н.*— Труды ФИАН СССР, 1974, т. 78, с. 3—59.
288. *Азатян В. В., Александров Е. Н., Хачатрян М. С.*— Физика горения и взрыва, 1973, т. 9, с. 456—457.
289. *Азатян В. В.* Новые закономерности в газофазных разветвленно-цепных

- процессах: Автореф. дис... докт. физ.-мат. наук. М.: Ин-т химической физики АН СССР, 1978. 43 с.
290. *Цивенко В. И., Мясников И. А.*— Кинетика и катализ, 1970, т. 11, с. 267—269.
 291. *Morse F. A., Kaufman F.*— J. Chem. phys., 1965, vol. 42, p. 1785—1790.
 292. *Шляпников В. Я., Карпухин О. Н., Постников Л. М.* и др. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов. М.: Наука, 1966. 300 с.
 293. *Тодесайте Р. Д.* Исследование диссоциации молекул и рекомбинации атомов азота в электрических разрядах и их послесвечении: Автореф. дис... канд. физ.-мат. наук. М.: Ин-т нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР, 1975. 220 с.
 294. *Словецкий Д. И., Тодесайте Р. Д.*— Химия высоких энергий, 1973, т. 7, с. 291—296.
 295. *Словецкий Д. И., Тодесайте Р. Д.*— Там же, с. 297—302.
 296. *Winters H. F.*— J. Chem. Phys., 1965, vol. 43, p. 926—932.
 297. *Hibbert D. B., Robertson J. B., Perkins M. J.*— J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part I, 1977, vol. 73, p. 1499—1504.
 298. *Kikkawa S., Nomura M., Morita Y.*— J. Synth. Org. Chem. Jap., 1976, vol. 34, p. 36—40.
 299. *Алекперов Г. А., Зубарев В. Е., Полак Л. С.* и др.— Химия высоких энергий, 1979, т. 13, с. 188—189.
 300. *Полак Л. С., Словецкий Д. И., Соколов А. С.* и др.— В кн.: Неравновесная химическая кинетика и ее применения. М.: Наука, 1979, с. 188—226.
 301. *Басов Н. Г., Беленов Э. М., Исаков В. А.* и др.— УФН, 1977, т. 121, с. 427—456.
 302. *Азизов Р. И., Животов В. К., Кротов М. Ф.* и др. В кн.: II Всесоюзный симпозиум по плазмохимии: Тезисы докл. Рига: Зинатне, 1975, с. 3—6.
 303. *Иванов Ю. А., Полак Л. С., Словецкий Д. И.*— Химия высоких энергий, 1971, т. 5, с. 382—387.
 304. *Словецкий Д. И., Соколов А. С.*— Оптика и спектроскопия, 1974, т. 36, с. 458—461.
 305. *Губанов А. М.*— Оптика и спектроскопия, 1971, т. 30, с. 211—219.
 306. *Иванов Ю. А., Ослянников А. А., Полак Л. С.* и др.— ТВТ, 1971, т. 9, с. 1151—1158.
 307. *Ivanov Ju. A., Polak L. S., Slovetsky D. I.*— In: 11th Intern. Conf. Phenomena in Ionized Gases. Prague, 1973, Contributed Papers, p. 6—8.
 308. *Иванов Ю. А.* Экспериментальное исследование энергетического распределения электронов в тлеющем разряде в молекулярных газах: Автореф. дис... канд. физ.-мат. наук. М.: Ин-т нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР, 1974. 123 с.
 309. *Соколов А. С.* Возбуждение электронно-колебательных уровней и диссоциация молекул N_2 и CO_2 в плазме тлеющего разряда: Автореф. дис... канд. физ.-мат. наук. М.: Ин-т нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР, 1976. 145 с.
 310. *Иванов Ю. А., Карабашев И. Н., Полак Л. С.*— В кн.: Экспериментальные и теоретические исследования неравновесных физико-химических процессов/Под ред. Л. С. Полака М.: Ин-т нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР, 1974, с. 434—446.
 311. *Schmidt M.*— In: Physik und Technik des Plasmes, III, Teil 3, Plasmachemie. ZIEder Adw DDR, 1973, S. 229—233.
 312. *Дудко Д. Я., Корчевой Ю. П.*— В кн.: IV Всесоюзная конференция по физике атомных и электронных столкновений: Тезисы докл. Тбилиси, 1975, с. 213.
 313. *Полак Л. С., Словецкий Д. И., Соколов А. С.*— Оптика и спектроскопия, 1972, т. 32, с. 472—480.
 314. *Полак Л. С., Словецкий Д. И., Соколов А. С.* и др. В кн.: Экспериментальные и теоретические исследования неравновесных физико-химиче-

- ских процессов/Под ред. Л. С. Полака. М.: Ин-т нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР, 1974, с. 481—495.
315. *Урбас А. Д.* Исследование кинетики и механизмов физико-химических процессов в тлеющем разряде в N_2 , H_2 , NH_3 и их смесях: Автореф. дис... канд. хим. наук. М.: Ин-т нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР, 1978, 213 с.
 316. *Комаров В. Н., Волченков В. И., Егоров Н. П.* и др.— ЖТФ, 1976, т. 46, с. 2541—2550.
 317. *Новгородов М. З.*— Труды ФИАН СССР, 1974, т. 78, с. 60—118.
 318. *Горелик А. В.*— Труды конференции по электронной технологии. Сер. газоразрядные приборы, 1970, № 2 (18), с. 15.
 319. *Pfau S., Winkler R.*— In: Arbeitstagung, Physik und Technik des Plasmas. Karl—Marx—Stadt, DDR, 1974, S. 67—70.
 320. *Алексеев Б. В.* Явления переноса в химически реагирующих газовых смесях.— В кн.: Очерки физики и химии плазмы/Под ред. Л. С. Полака. М.: Наука, 1971, с. 88—112.
 321. *Polanyi J. C.*— Accounts Chem. Res., 1972, vol. 5, p. 161—168.
 322. *Кондратьев В. Н., Шикитин Е. Е., Тальрозе В. Л.* Проблемы исследования элементарных процессов в низкотемпературной плазме.— В кн.: Низкотемпературная плазма. М.: Мир, 1967, с. 13—34.
 323. *Полак Л. С., Сергеев П. А., Словецкий Д. И.*— В кн.: Химические реакции в низкотемпературной плазме/Под ред. Л. С. Полака. М.: Ин-т нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР, 1977, с. 122—139.
 324. *Напартович А. П., Наумов В. Г., Шашков В. М.*— ДАН СССР, 1977, т. 232, с. 570—572.
 325. *Гуревич А. В., Шварцбург А. Б.* Нелинейная теория распространения радиоволн в ионосфере. М.: Наука, 1973, 272 с.
 326. *Витлина Р. З., Чаплик А. В.*— В кн.: VI Всесоюзная конференция по физике электронных и атомных столкновений: Тезисы докл. Тбилиси, 1975, с. 138.
 327. *Мак Даниель И., Мэзон Э.* Подвижность и диффузия ионов в газах: Пер. с англ. М.: Атомиздат, 1977, 424 с.
 328. *Смирнов Б. М.*— ДАН СССР, 1966, т. 268, с. 322—324.
 329. *Wannier G. H.*— Bell Syst. Techn. J., 1953, vol. 32, p. 170—254.
 330. *Stiller W., Schmidt R.*— Intern. J. Mass Spectrom. and Ion Phys., 1974, b. 14, s. 237—244.
 331. *Allis W. P.*— Handb. Phys., Springer-Verlag, Berlin, 1956, Bd. 21, S. 383—444.
 332. *Akimoto H., Sakai Y., Tagashira H.* et al.— Pap. Tech. Grp. Electr. Discharges (IEE Japan), 1974, Ed—74—36; 1976, ED—76—44.
 333. *Гуревич А. В., Мулик Г. М., Шлюгер И. С.*— ЖЭТФ, 1975, т. 69, с. 1640—1653.
 334. *Engelgardt A. G., Phelps A. V., Risk C. G.*— Phys. Rev., 1963, vol. 131, p. 2115—2128; 1964, vol. 133, p. 375—380; 1964, vol. 135, p. 1566—1574.
 335. *Nighan W. L.*— Appl. Phys. Lett., 1969, vol. 15, p. 355—357.
 336. *Nighan W. L.*— Phys. Rev., 1970, vol. A2, p. 1989—2000.
 337. *Winkler R., Pfau S.*— Beitr. Plasmaphys., 1973, Bd. 6, S. 273—296.
 338. *Winkler R., Wilhelm J.*— Beitr. Plasmaphys., 1968, Bd. 8, S. 405—422; 1971, Bd. 11, S. 159—177.
 339. *Луковников А. И., Новгородов М. З.*— Краткие сообщения по физике. М.: ФИАН СССР, 1971, № 1, с. 27—32.
 340. *Лобанов А. Н., Сучков А. Ф.*— Квантовая электроника, 1974, т. 1, с. 1527—1536.
 341. *Конев Ю. Б., Кочетов И. В., Певгов В. Г.* и др.— Квантовая электроника, 1977, т. 4, с. 1359—1360.
 342. *Исламов Р. Ш., Кочетов И. В., Певгов В. Г.* Анализ процессов взаимодействия электронов с молекулой кислорода: Препринт № 169. М.: ФИАН СССР, 1977, 27 с.

343. Кочетов И. В. Физические процессы в плазме газоразрядных лазеров на окиси углерода: Дис... канд. физ.-мат. наук. М.: Физ.-техн. ин-т., 1977. 148 с.
344. Певгов В. Г. Кинетические процессы в газоразрядных лазерах: Дис... канд. физ.-мат. наук. М.: Физ.-техн. ин-т, 1977. 150 с.
345. Етушенко Г. С.— В кн.: VII Всесоюзная конференция по атомным и электронным столкновениям: Тезисы докл. Петрозаводск, 1978, ч. 1, с. 43.
346. Демидов В. И., Колоколов Н. Б.— Там же, с. 112.
347. Смирнов Б. М. Физическая кинетика слабоионизированной плазмы. М.: Изд-во ИАЭ им. И. В. Курчатова, 1968. 115 с.
348. Кочетов И. В., Певгов В. Г., Полак Л. С. и др. Скорости процессов, инициируемых электронным ударом. Азот и углекислый газ.— В кн.: Плазмохимические реакции/Под ред. Л. С. Полака. М.: Ин-т нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР, 1979, с. 28—54.
349. Полак Л. С., Словецкий Д. И.— ТВТ, 1972, т. 10, с. 645—646.
350. Словецкий Д. И. Влияние электронного удара и электронно-возбужденных состояний на реакции распада молекул.— В кн.: Моделирование и методы расчета физико-химических процессов в низкотемпературной плазме/Под ред. Л. С. Полака. М: Наука, 1974, с. 3—46.
351. Полак Л. С., Словецкий Д. И.— Химия высоких энергий, 1972, т. 6, с. 87—88.
352. Phelps A. V.— Revs Mod. Phys., 1968, vol. 40, p. 399—410.
353. Браун С. Элементарные процессы в плазме газового разряда. М.: Атомиздат, 1961. 324 с.
354. Chen S. L., Goodings J. M.— J. Chem. Phys., 1969, vol. 50, p. 4335—4342.
355. Асиновский Э. И., Батенин В. М.— ТВТ, 1968, т. 6, с. 966—972.
356. Gerjoi E., Stein S.— Phys. Rev., 1955, vol. 97, p. 1671—1679.
357. Truhlar D. G., Rice J. R.— J. Chem. Phys., 1970, vol. 52, p. 4480—4501, 4516—4533.
358. Henry R. J. W., Chang E. S.— Phys. Rev., 1972, vol. A5, p. 276—284.
359. Joyez G., Comer J., Read F. H.— J. Phys. B, 1973, vol. 6, p. 2427—2440.
360. Chandra N., Burke P. G.— J. Phys. B, 1973, vol. 6, p. 2355—2357.
361. Shyn T. W., Stolarski R. S., Corrigan G. R.— Phys. Rev., 1972, vol. A6, p. 1002—1012.
362. Srivastava S. K., Chutjian A., Trajmar S.— J. Chem. Phys., 1976, vol. 64, p. 1340—1344.
363. Morrison M. A., Lane N. F.— Phys. Rev., 1977, vol. A16, p. 975—980.
364. Saxena S. C., Chen S. H. P.— J. Phys. B, 1977, vol. 10, p. 2011—2022.
365. Варгин А. Н., Ганина Н. А., Конюхов В. К. и др.— В кн.: Тезисы II Всесоюзного симпозиума по газовым лазерам. Новосибирск, 1975: Препринт № 63, 1975. М.: ФИАН СССР, Ин-т физики полупроводников СО АН СССР, Ин-т спектроскопии АН СССР, с. 16.
366. Борзенко Б. А., Карелов Н. В., Ребров А. К. и др.— Там же, с. 17.
367. Carrol P. K., Mulliken R. S.— J. Chem. Phys., 1965, vol. 43, p. 2170—2179.
368. Kovacs I. Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules. Budapest; London: Akad. Kiado, 1969. 320 p.
369. Полак Л. С., Словецкий Д. И., Соколов А. С.— Химия высоких энергий, 1972, т. 6, с. 396—402.
370. Takayanagi K.— Progr. Theor. Phys. Suppl., 1967, N 40, p. 216—248.
371. Schulz G. J.— Revs Mod. Phys., 1973, vol. 45, p. 423—486.
372. Мнацаканян А. Х., Биберман Л. М.— ТВТ, 1966, т. 4, с. 491—493.
373. Herzfeld K. F., Litovitz T. A. Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves. New York: Acad. Press, 1959, ch. 3.
374. Lambert J. D.— J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1972, pt. 2, vol. 68, p. 364—373.

375. Wang J. C. F., Springer G. S.— J. Chem. Phys., 1973, vol. 59, p. 6556—6562.
376. Taples R. L., Bitterman S.— Revs Mod. Phys., 1969, vol. 41, p. 26—47.
377. Соболев Н. Н., Соколов В. В.— УФН, 1973, т. 110, с. 191—212.
378. Басов Н. Г., Беленов Э. М., Исаков В. А. и др.— ЖЭТФ, 1975, т. 68, с. 2032—2037.
379. Лосев С. А., Яловик М. С.— Химия высоких энергий, 1970, т. 4, с. 202—207.
380. Лосев С. А., Шаталов О. П.— Химия высоких энергий, 1970, т. 4, с. 263—267.
381. Hancock G., Smith I. W. H.— Chem. Phys. Lett., 1971, vol. 8, p. 41—44.
382. Rosser W. A., Sharma J. R. D., Gerry E. T.— J. Chem. Phys., 1971, vol. 54, p. 1196—1205, 4131—4132.
383. Stephenson J. C., Moore C. B., Bradley G.— J. Chem. Phys., 1972, vol. 56, p. 1295—1308, 4813—4816.
384. Kovacs M. A.— J. Chem. Phys., 1973, vol. 58, p. 4704—4706.
385. Eckstrom D. J.— J. Chem. Phys., 1973, vol. 59, p. 2787—2795.
386. Anlauf K. G., Dawson P. H., Herman J. A.— J. Chem. Phys., 1973, vol. 58, p. 5354—5357.
387. Гершензон Ю. М., Розенштейн В. Б., Уманский С. Я. Гетерогенная релаксация колебательной энергии молекул.— В кн.: Химия плазмы/Под ред. Б. М. Смирнова. М.: Атомиздат, 1977, вып. 4, с. 61—97.
388. Гершензон Ю. М. Колебательная релаксация молекул при столкновениях с поверхностью и химически активными атомами: Автореф. дис... докт. физ.-мат. наук. М.: Ин-т хим. физики АН СССР, 1978. 42 с.
389. Гордицеу Б. Ф., Осипов А. И., Шелепин Л. А.— ЖЭТФ, 1971, т. 60, с. 102—123.
390. Мнацаканян А. Х., Найдис Г. В.— ТВТ, 1973, т. 11, с. 932—938.
391. Найдис Г. В.— Химия высоких энергий, 1976, т. 10, с. 482—488.
392. Железняк М. Б., Найдис Г. В.— Журнал прикладной математ. и техн. физики, 1971, № 1, с. 4—9.
393. Сафарян М. Н.— Журнал прикладной математ. и техн. физики, 1972, № 4, с. 62—67; 1974, № 2, с. 38—44.
394. Сафарян М. Н., Скребицов О. В.— Физика горения и взрыва, 1978, т. 14, № 2, с. 109—114.
395. Brau C. E., Caledonia G. E., Center R. E.— J. Chem. Phys., 1970, vol. 52, p. 4306—4307.
396. Caledonia G. A., Center R. E.— J. Chem. Phys., 1971, vol. 55, p. 552—561.
397. Rich J. W.— J. Appl. Phys., 1971, vol. 42, p. 2719—2730.
398. Brau C. A.— Physica, 1972, vol. 58, p. 533—552.
399. Полак Л. С., Сергеев П. А., Словецкий Д. И.— Химия высоких энергий, 1973, т. 7, с. 387—392.
400. Кузьмин В. А., Полак Л. С., Сергеев П. А. и др.— Там же, 1974, т. 8, 129—134.
401. Полак Л. С., Сергеев П. А., Словецкий Д. И.— В кн.: Экспериментальные и теоретические исследования неравновесных физико-химических процессов/Под ред. Л. С. Полака. М.: Ин-т нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР, 1974, с. 392—405.
402. Конев Ю. Б., Кочетов И. В., Певгов В. Г. и др. Анализ кинетических процессов, определяющих параметры СО-лазеров: Препринт № 2821. М.: ИАЭ им. И. В. Курчатова АН СССР, 1977. 36 с.
403. Сергеев П. А., Словецкий Д. И.— В кн.: Всесоюзная конференция по физике низкотемпературной плазмы: Тезисы докл. Киев, 1979, т. 2, с. 409.
404. Capitelli M., Dilonardo M.— Chem. Phys., 1977, vol. 20, p. 417—429.
405. Capitelli M., Dilonardo M.— Rev. phys. appl., 1978, vol. 13, p. 115—123; Chem. Phys., 1978, vol. 30, p. 95—107.
406. Гершензон Ю. М., Никитин Е. Е., Розенштейн В. С. и др.— В кн.: Химия плазмы/Под ред. Б. М. Смирнова. М.: Атомиздат, 1978, вып. 5: с. 3—65.

407. *Русанов В. Д., Фридман А. А., Шолин Г. В.*— ДАН СССР, 1977, т. 237, с. 1338—1341.
408. *Ораевский А. Н., Сучков А. Ф., Шебеко Ю. Н.*— ЖЭТФ, 1978, т. 69, с. 32—36; Препринт ФИАН СССР, № 109. 12 с.; № 6. 55 с.; № 48. 24 с.
409. *Елецкий А. В.* Химические лазеры.— В кн.: Химия плазмы/Под ред. Б. М. Смирнова. М.: Атомиздат, 1974, вып. 1, с. 67—119.
410. *Беленов Э. М., Исаков В. А., Маркин Е. П.* и др.— ЖТФ, 1975, т. 45, с. 1940—1947.
411. *Гордиец Б. Ф., Мамедов Ш. Р.*— Квантовая электроника, 1975, т. 2, с. 1992—1996.
412. *Долинина В. И., Ораевский А. Н., Сучков Б. М.* и др.— ЖТФ, 1978, т. 48, с. 983—989.
413. *Нси С. Т., McMillen L. D.*— J. Chem. Phys., 1972, vol. 56, p. 5327—5334.
414. *Бузрим Е. Д.* Изучение колебательной релаксации электронно-возбужденных двухатомных молекул: Дис... канд. физ-мат. наук. Днепропетровск: Гос. ун-т, 1967. 139 с.
415. *Бузрим Е. Д., Лютый А. М., Россихин В. С.* и др.— Оптика и спектроскопия, 1966, т. 20, с. 568—575; т. 21, с. 27—32; ДАН СССР, 1966, т. 169, с. 858—860.
416. *Dreyer J. W., Perner D.*— J. Chem. Phys., 1973, vol. 58, p. 1195—1201.
417. *Полак Л. С., Словецкий Д. И., Тодейсайте Р. Д.*— Химия высоких энергий, 1976, т. 10, с. 64—70.
418. *Meyer J. A., Setser D. W., Stedman D. H.*— J. Phys. Chem., 1970, vol. 74, p. 2238—2240.
419. *Benson S. W.*— J. Chem. Phys., 1968, vol. 48, p. 1765—1768.
420. *Brown R. L.*— J. Chem. Phys., 1970, vol. 52, p. 4604—4617.
421. *Chung S., Lin Ch.-C.*— Phys. Rev., 1972, vol. A6, p. 988—1002; 1974, vol. A9, p. 1954—1964.
422. *Khare S. P.*— Phys. Rev., 1966, vol. 149, p. 33—37; 1967, vol. 157, p. 107—112.
423. *Trajmar S., Kupperman A.*— J. Chem. Phys., 1968, vol. 49, p. 5464—5472.
424. *Borst W. L.*— Phys. Rev., 1972, vol. 5A, p. 648—656.
425. *Borst W. L., Wells W. C., Zipf E. C.*— Phys. Rev., 1972, vol. 5A, p. 1744—1747.
426. *Cartwright D. C., Trajmar S., Chutjian A.* et al.— Phys. Rev., 1977, vol. 16A, p. 1044—1051.
427. *Cartwright D. C., Trajmar S., Chutjian A.*— Phys. Rev., 1977, vol. 16A, p. 1052—1060.
428. *Imami M., Borst W. L.*— J. Chem. Phys., 1974, vol. 61, p. 1115—1117.
429. *Chen J. T., Anderson R. J.*— J. Chem. Phys., 1975, vol. 63, p. 1250—1254.
430. *Borst W. L., Chang S. L.*— J. Chem. Phys., 1973, vol. 59, p. 5830—5836.
431. *Mazeau J., Gresteau F., Hall R. J.* et al.— J. Phys. B, 1973, vol. 6, p. 862—872, 873—880.
432. *Lawton S. A., Pichanick F. M. J.*— Phys. Rev., 1973, vol. 7A, p. 1004—1007.
433. *Kurzweg L., Egbert G. T., Burns D. J.*— Phys. Rev., 1973, vol. A7, p. 1966—1971.
434. *Burns A. J., Golden D. E., Galliardt D. W.*— J. Chem. Phys., 1976, vol. 65, p. 2616—2619.
435. *Ajello J. M.*— J. Chem. Phys., 1971, vol. 55, p. 3158—3168.
436. *Mumma M. J., Stone E. J., Zipf E. C.*— J. Chem. Phys., 1971, vol. 54, p. 2627—2634.
437. *Скубенч В. В., Запесочный И. П.*— Оптика и спектроскопия, 1966, т. 21, с. 140—141; 1967, т. 23, с. 990—991.
438. *Aarts J. F., Heer F. J. de.*— J. Chem. Phys., 1970, vol. 52, p. 5354—5360.
439. *Stone E. J., Zipf E. C.*— J. Chem. Phys., 1972, vol. 56, p. 2870—2874.

440. *Mental J. E., Morgan H. D.*— J. Chem. Phys., 1972, vol. 56, p. 2271—2274.
441. *Повч М. М., Скубенич В. В., Запесочный И. П.*— Химия высоких энергий, 1975, т. 9, с. 396—402.
442. *Prasad S. S., Furman D. R.*— J. Geophys. Res., 1973, vol. 78, p. 6701—6707.
443. *Trajmar S., Williams W. W., Kupperman A.*— J. Chem. Phys., 1972, vol. 56, p. 3759—3765.
444. *Собельман И. И., Вайнштейн А. А., Юков Е. А.* Сечения возбуждения атомов и ионов электронами. М.: Наука, 1973. 143 с.
445. *Lassette E. N.*— Canad. J. Phys., 1969, vol. 47, p. 1733—1774.
446. *Goddard W. A., Huestis D. L., Cartwright D. C.*— Chem. Phys. Lett., 1971, vol. 11, p. 329—333.
447. *Мнацаканян А. Х.*— Оптика и спектроскопия, 1971, т. 30, с. 1015—1018.
448. *Drawin H. W.*— Z. Phys., 1968, Bd. 211, S. 404—407; 1969, Bd. 225, S. 483—493.
449. *Биберман Л. М., Мнацаканян А. Х., Якубов И. Т.*— УФН, 1970, т. 102, с. 431—462.
450. *Flannary M. R.*— Ann. of Phys. New York; London: Acad. Press, 1970, vol. 61, p. 465—487.
451. *Павловская Е. Н., Подмошенский И. В.*— Оптика и спектроскопия, 1973, т. 35, с. 205—212.
452. *Фриш С. Э.*— УФН, 1972, т. 107, с. 519—520.
453. *Delcroix J. L., Ferreira C. M., Ricard A.*— Atomic and Molecular metastables in the electrical discharges.— In: 11th Intern. Conf. Phenomena in Ionized Gases. Prague, 1973, Invited Papers, p. 301.
454. *Gilmore F., Bauer E., McGowan J. W.*— J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer., 1969, vol. 9, p. 157—183.
455. *Atkinson R., Welge K. H.*— J. Chem. Phys., 1972, vol. 57, p. 3689—3693.
456. *Piper L. C., Velazco J., Setser D. W.*— J. Chem. Phys., 1973, vol. 59, p. 3323—3340.
457. *Dann O. J., Young R. A.*— J. Chem. Phys., 1975, vol. 62, p. 1996—1997.
458. *Roy C. R., Dreyer J. W., Perner D. et al.*— J. Chem. Phys., 1975, vol. 63, p. 2131—2134.
459. *Albugues F., Birot A., Blanc D. et al.*— J. Chem. Phys., 1974, vol. 61, p. 2695—2699.
460. *Becker K. H., Fink E. H., Groth W. et al.*— Faraday Discuss. Chem. Soc., 1972, N 53, p. 35—57.
461. *Taylor G. W., Setser D. W.*— J. Chem. Phys., 1973, vol. 58, p. 4840—4851.
462. *Wauchop T. S., Broida H. P.*— J. Chem. Phys., 1972, vol. 56, p. 330—332.
463. *Cames F. J., Fink E. H.*— Z. Naturforsch., 1973, Bd. 28a, S. 717—724.
464. *Campbell F. M., Thrush B. A.*— J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer., 1968, vol. 8, p. 1571—1577.
465. *Johnson A. W., Gerardo J. B.*— J. Chem. Phys., 1973, vol. 59, p. 1738—1741.
466. *Мнацаканян А. Х.*— ТВТ, 1970, т. 8, с. 1149—1153.
467. *Earl B. L., Herm R. R., Lin M. Sh. et al.*— J. Chem. Phys., 1972, vol. 56, p. 867—882.
468. *Gersh M. E., Muschlitz E. E., Jr.*— J. Chem. Phys., 1973, vol. 59, p. 3538—3542.
469. *Selvin J. E., Steinfeld J. I.*— Chem. Phys. Lett., 1969, vol. 4, p. 217—220.
470. *Lee W., Martin R. M.*— J. Chem. Phys., 1976, vol. 64, p. 678—685.
471. *Hermann R.*— C. r. Acad. sci., 1942, vol. 215, p. 506—508; 1945, vol. 220, p. 591—593, 878—880.
472. *Herman R., Herman L.*— Nature, 1948, vol. 161, p. 1018—1019.
473. *Towde N. P., Patankar V. S.*— Phil. Mag., 1944, vol. 35, p. 600—605; 1947, vol. 38, p. 65—70.
474. *Towde N. P., Korgaonkar K. S.*— Bull. Soc. Roy. sci. Liège, 1954, vol. 23, p. 435—449; Proc. Phys. Soc. London, 1963, vol. 82, p. 734—741.

475. *Nicholls R. W.*— *Phys. Rev.*, 1950, vol. 77, p. 421.
476. *Oldenberg O.*— *J. Opt. Soc. Amer.*, 1971, vol. 61, p. 1098—1100.
477. *Howort J. R.*— *J. Phys. B*, 1971, vol. 5, p. 402—407.
478. *Пугин В. И., Сельдимиров И. И., Степанов А. Ф.*— В кн.: V Всесоюзная конференция по физике электронных и атомных столкновений: Тезисы докл. Ужгород, 1972, с. 184.
479. *Сергеенкова Е. А., Савин В. С., Васильев С. С.*— *Журнал физ. химии*, 1966, т. 40, с. 2375—2376, 2573—2577.
480. *Бабальяц В. Ф., Вурзель Ф. Б., Губанов А. М.* и др.— *Оптика и спектроскопия*, 1972, т. 32, с. 249—251.
481. *Ероценков Е. К., Малкин О. А.*— В кн.: II Всесоюзный симпозиум по плазмохимии: Тезисы докл. Рига: Зинанте, ч. 1, с. 39—42.
482. *Brocklehurst B., Downing F. A.*— *J. Chem. Phys.*, 1967, vol. 46, p. 2976—2990.
483. *Tanaka J., Ogawa M., Jursa A. S.* et al.— *J. Chem. Phys.*, 1959, vol. 30, p. 1624—1625; 1964, vol. 40, p. 3690—3700.
484. *Beale G. E., Broida H. P.*— *J. Chem. Phys.*, 1959, vol. 31, p. 1030—1034.
485. *Fairchild G. E., Prag A. B., Clark K. C.*— *J. Chem. Phys.*, 1963, vol. 39, 794—798.
486. *Milne E. L., Steinberg M., Broida H. P.*— *J. Chem. Phys.*, 1965, vol. 42, p. 2615—2616.
487. *Cunio B. E., Jansson R. E. W.*— *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer.*, 1968, vol. 8, p. 1763—1771.
488. *Brocklehurst B., Jennings K. R.*— *Progr. React. Kinet.*, 1967, vol. 4, p. 1—36.
489. *Stedman D. H., Setser D. W.*— *J. Chem. Phys.*, 1969, vol. 50, p. 2256—2258.
490. *Hays G. N., Tracy C. J., Demoncey A. R.* et al.— *Chem. Phys. Lett.*, 1972, vol. 14, p. 352—355.
491. *Heddle D. W., Seaton M. G.*— In: 3rd Intern. Conf. Phys. Electron. Atom. Collisions. London, 1963, p. 137.
492. *Pitre J., Hammond K., Krause L.*— *Phys. Rev.*, 1972, vol. A6, p. 2101—2106.
493. *Касбова Г. А., Елусеев В. В.* Спектроскопические таблицы для низкотемпературной плазмы: Справочник. М.: Атомиздат, 1973. 160 с.
494. *Behnke J. I., Scheibner H.*— In: Arbeitstagung, Physik und Technik des Plasmes. Karl—Marx—Stadt, DDR, 1973, S. 229—232.
495. *Shemansky D. E., Broadfoot A. L.*— *J. Quant. Spectrosc. and Radiat. Transfer*, 1971, vol. 11, p. 1385—1400, 1401—1439.
496. *Calo J. M., Artmann R. C.*— *J. Chem. Phys.*, 1970, vol. 54, p. 1332—1341.
497. *Очкин В. Н., Савинов С. Ю., Соболев Н. Н.*— Распределение интенсивности во вращательной структуре 2^+ -системы N_2 в газовом разряде: Препринт № 150. М.: ФИАН СССР, 1977. 54 с; ЖЭТФ, 1978, т. 75, с. 463—472.
498. *Freund R. S.*— *J. Chem. Phys.*, 1969, vol. 50, p. 3734—3740; 1969, vol. 51, p. 1979—1982.
499. *Kurzweg L., Egbert G. T., Burns D. J.*— *J. Chem. Phys.*, 1973, vol. 59, p. 2641—2645.
500. *Campbell I. M., Thrush B. A.*— *Chem. Phys. Trans. Faraday Soc.*, 1969, vol. 65, p. 32—40.
501. *Golde M. F., Thrush B. A.*— *Chem. Phys. Lett.*, 1971, vol. 8, p. 373—377.
502. *Benesch W. M., Saum K. A.*— *J. Phys. B*, 1971, vol. 4, p. 732—738.
503. *Gartner E. M., Thrush B. A.*— *Proc. Roy. Soc. London*, 1975, vol. A 346, p. 103—119, 121—137.
504. *Ormonde S., Smith K., Torres B. W.* et al.— *Phys. Rev.*, 1973, vol. A8, p. 262—295.
505. *Запесочный И. П., Имре А. И., Дашенко А. И.*— *Оптика и спектроскопия*, 1973, т. 35, с. 970—972.

506. *Hammerling P., Teare J. D., Kivel B.*— *Phys. Fluids*, 1959, vol. 2, p. 422—426.
507. *Полак Л. С., Сергеев П. А., Словецкий Д. И.*— *ТВТ*, 1977, т. 15, с. 15—23.
508. *Пирс У., Гейдон А.* Отождествление молекулярных спектров: Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1949, 240 с.
509. *Gunderman S., Michel R., Pfau S. et al.*— In: *Beitr. zur Analyse der physikalischen Grundlagen des Stoffwandlung in nichtisothermischen Plasmen: Rept. Greifswald: Ernst-Moritz Universität*, 1975, S. 1—15.
510. *Schmidt M.*— In: 12th Intern. Conf. Phenomena in Ionized Gases, Eindhoven, Holland, 1975, Oxford, 1975, vol. 1: *Contributed Papers*, p. 72.
511. *Бочкова О. П., Сукиясян Е. А.*— *Журнал прикладной спектроскопии*, 1975, т. 23, с. 601—608.
512. *Борисов В. Б., Егоров В. С., Пастор А. А.*— В кн.: VII Всесоюзная конференция по физике электронных и атомных столкновений: Тезисы докл. Петрозаводск, 1978, ч. II, с. 115.
513. *Асиловский Э. И., Кириллин А. В.*— В кн.: *Химия плазмы/Под ред. Б. М. Смирнова*. М.: Атомиздат, 1978, вып. 5, с. 66—115.
514. *Winicur D. H., Fraites J. L.*— *J. Chem. Phys.*, 1974, vol. 61, p. 1548—1553.
515. *Taylor G. W., Setser D. W.*— *Chem. Phys. Lett.*, 1971, vol. 8, p. 51—54.
516. *Starr W. L.*— *J. Chem. Phys.*, 1971, vol. 55, p. 5419—5421.
517. *Hurst G. S., Wagner E. B., Payne M. G.*— *J. Chem. Phys.*, 1974, vol. 61, p. 3680—3685.
518. *Гурьев М. А., Орлов В. Ю.*— *Химия высоких энергий*, 1970, т. 4, с. 276; 1968, т. 2, с. 497—500.
519. *Braun W., Bass A. M., Davis D. D. et al.*— *Proc. Roy. Soc.*, 1969, vol. A 312, p. 417—433.
520. *Husain D., Kirsch L.*— *J. Trans. Faraday Soc.*, 1971, vol. 67, p. 2025—2035, 3166—3175.
521. *Husain D., Kirsch L. J.*— *Photochem.*, 1973, vol. 2, p. 297—308.
522. *Young R. A., Van Volkenburgh G.*— *J. Chem. Phys.*, 1971, vol. 55, p. 2990—2993.
523. *Hartek P., Reeves R. R. Jr., Thompson B. A.*— *Z. Naturforsch.*, 1964, Bd. 19a, S. 2—6.
524. *Курочкин Ю. В., Пустогаров А. В., Полак Л. С. и др.*— *ТВТ*, 1978, т. 16, с. 485—491.
525. *Novikova K. P.*— In: 10th Intern. Conf. Ion. Phen. Gases: *Proc. Oxford*, 1971, p. 9.
526. *Tal'rose V. L., Karachevtsev G. V.*— *Adv. Mass Spectrom.*, 1966, vol. 3, p. 211—233.
527. *Harrison A. G., Meyher J. J., Thyune J. C. J.*— *Ion. Molecule Reactions in the Gas Phase.*— *Amer. Chem. Soc. Wash.*, 1966, p. 150—166.
528. *Field F. H.*— *Accounts Chem. Res.*, 1968, vol. 1, p. 42—49; *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, vol. 91, p. 2839.
529. *Ferguson E. E.*— *Accounts Chem. Res.*, 1970, vol. 3, p. 402—416.
530. *Тальрозе В. Л., Франкевич Е. А.*— В кн.: XI Менделеевский съезд: Тезисы докл. Алма-Ата, 1975, № 3, с. 99.
531. *Shahin M. M.* *Mass Spectrometric Studies of Ion-Molecule Reactions in Gas Discharges.*— In: *Ion-Molecule Reaction in the Gas Phase, Advanc. Chemistry. Ser. 58, Amer. Chem. Soc. Washington*, 1966, p. 315—332.
532. *Мак Дамель И.* Процессы столкновений в ионизованных газах: Пер. с англ. М.: Мир, 1967, 832 с.
533. *Хастед Дж.*— *Физика атомных столкновений: Пер. с англ.* М.: Мир, 1965. 710 с.
534. *Амарица Е. В., Курьяков Н. В., Маркин М. И. и др.*— *Химия высоких энергий*, 1973, т. 7, с. 91—100; 1975, т. 9, с. 3—9. 118—123, 349—352.
535. *Журкин Е. С., Тихомиров М. В., Туницкий Н. Н.*— Там же, 1973, т. 7, с. 101—103.

536. *Maire II, W. B., Holland R. F.*— J. Chem. Phys., 1973, vol. 59, p. 4501—4534.
537. *Albritton D. L., Bush G. A., Fesefeld F. C. et al.*— J. Chem., Phys., 1973, vol. 58, p. 4036—4037.
538. *Flannary M. R., Cosby P. C., Morgan T. F.*— J. Chem. Phys., 1973, vol. 59, p. 5494—5510.
539. *Lund R. E., Osham H. J.*— Z. Phys., 1969, Bd. 219, S. 131—146.
540. *Polak L. S., Slovetsky D. I.* On the mechanism of N_2 — afterglow— In: 13th Intern. Conf. Phenomena Ionized Gases. Berlin: Phys. Soc. DDR, 1975, Contributed Papers, vol. 2, p. 51—52.
541. *Polak L. S., Slovetsky D. I., Urbas A. D. et al.* Molecular nitrogen excitation Study in the glow discharge and its afterglow.— Ibid., p. 53—54.
542. *Максимов А. И., Полак Л. С., Сергиенко А. Ф. и др.*— Физика плазмы, 1978, т. 4, с. 352—357.
543. *Алекперов Г. А., Полак Л. С., Словецкий Д. И.*— Химия высоких энергий, 1978, т. 13, с. 85—87.
544. *Schilderout S. M., Collins J. G., Franklin J. L.*— J. Chem. Phys., 1970, vol. 52, p. 5767—5774.
545. *Dunkin D. B., Fehsenfeld, F. C., Schmeltekopf A. L. et al.*— J. Chem. Phys., 1966, vol. 45, p. 23—25; 1969, vol. 49, p. 1365—1371.
546. *Leventhal J. I., Friedman L. L.*— J. Chem. Phys., 1967, vol. 46, p. 997—1005.
547. *Фелкс А. В.*— В кн.: Лабораторные исследования аэрономических реакций: Пер. с англ. Л.: Гидрометеиздат, 1970, с. 39—57.
548. *Волченко В. И., Егоров Н. П., Комаров В. Н. и др.*— ДАН СССР, 1977, т. 232, с. 1052—1054.
549. *Wiegand W. J., Nighan W. L.*— Appl. Phys. Lett., 1973, vol. 22, p. 583—586.
550. *Studniarz S. A., Franklin J. L.*— J. Chem. Phys., 1968, vol. 49, p. 2652—2659.
551. *Smolinsky G., Vasile M. J.*— Intern. J. Mass. Spectrom. and Ion Phys., 1975, vol. 16, p. 137—149.
552. *Smolinsky, G., Vasile M. J.*— J. Macromol. Sci. C, 1976, vol. A10 (3), p. 473—482.
553. *Полак Л. С., Словецкий Д. И.*— ТВТ, 1975, т. 13, с. 8—19.
554. *Тодесайте Р. Д., Спудис А. А., Словецкий Д. И. и др.*— Труды АН ЛитССР. Сер. Б., 1978, т. 2 (105), с. 105—115.
555. *Тодесайте Р. Д., Стасюкайтис В. Ю., Словецкий Д. И. и др.*— Труды АН ЛитССР. Сер. Б., 1978, т. 4 (107), с. 125—131.
556. *Chantrv P. J.*— J. Chem. Phys., 1969, vol. 51, p. 3369—3379.
557. *Мамиконян Е. Р., Полак Л. С., Словецкий Д. И.*— Химия высоких энергий, 1972, т. 6, с. 483—489.
558. *Елецкий А. В., Смирнов Б. М., Шляпников Г. В.*— Оптика и спектроскопия, 1974, т. 36, с. 1075—1082.
559. *Шляпников Г. В.*— Там же, 1975, т. 39, с. 845—849.
560. *Кондратьев В. Н.*— Константы скорости газофазных реакций: Справочник. М.: Наука, 1971, 352 с.
561. Таблицы констант скорости элементарных реакций в газовой и жидкой фазах. Черногословка: Ин-т химической физики, вып. 1—5, 1971—1978 г. (вып. 5, 1978, 56 с.).
562. *Shui V. H., Appleton J. P., Keck J. C.*— J. Chem. Phys., 1970, vol. 53, p. 2547—2558; In: 13th Symp. on Combustion: Proc. Boston, 1971, p. 21—47.
563. *Young R. A.*— J. Chem. Phys., 1961, vol. 34, p. 1295—1301.
564. *Nays G. N., Tracy C. J., Osham H. J.*— J. Chem. Phys., 1974, vol. 60, p. 2027—2034.
565. *Лавренко В. А.* Рекомбинация атомарного водорода на поверхностях. Киев: Наукова думка, 1973. 204 с.
566. *Wise H., Wood B. J.*— J. Phys. Chem., 1961, vol. 65, p. 1976—1983; 1962, vol. 66, p. 1049—1052.

567. *Gelb A., Kim S. K.*— J. Chem. Phys., 1971, vol. 55, p. 4935—4939.
568. *Авгуль Н. Н., Киселев А. В., Пошкус Д. П.* Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975, 394 с.
569. *Томпкинс Ф.*— В кн.: Новое в исследовании поверхности твердого тела: Пер. с англ. М.: Мир, 1978, с. 235—284.
570. *Hurlbut.*— In: Atom. and Molecular Beams Conf.: Proc. Univ. Denver. Colorado, 1960, p. 152—161.
571. *Гордон Е. Б., Пономарев А. Н.*— Кинетика и катализ, 1967, т. 8, с. 895—899.
572. *Киселев В. Ф.* Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. М.: Наука, 1970, с. 217—238.
573. *Де Бур Я.* Динамический характер адсорбции: Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. 290 с.
574. *Стыров В. В., Урусов Б. Г., Говорунов Н. Н.*— Изв. вузов. Физика, 1973, № 8, с. 85—89; № 10, с. 61—66; 1974, № 3, с. 133—135.
575. *Riley J. A., Wise C. F.*— J. Chem. Phys., 1970, vol. 53, p. 146—150.
576. *Лавровская Г. К., Воеводский В. В.*— Журнал физ. химии, 1954, т. 25, с. 1051—1058.
577. *Азатян В. В., Григорян Ф. А., Филиппов С. Б.*— Кинетика и катализ, 1972, т. 13, с. 1389—1391.
578. *Greaves J. C., Linnet J. W.*— Trans. Faraday Soc., 1959 vol. 55, p. 1346—1355.
579. *Jolles R. S., Wise H.*— J. Chem. Phys., 1968, vol. 48, p. 5109—5113.
580. *Кислюк М. У., Крылов О. В.*— Кинетика и катализ, 1970, т. 11, с. 1200—1205.
581. *Шехтер А. Б.* Химические реакции в электрических разрядах. М.; Л.: Изд-во ОНТИ, 1935. 152 с.
582. *Мак Таггарт Ф. К.* Плазмохимические реакции в электрических разрядах: Пер. с англ. М.: Атомиздат, 1972. 236 с.
583. *Елецкий А. В., Смирнов Б. М.* Газовые лазеры. М.: Атомиздат, 1971. 151 с.
584. *Васильев С. С., Кобозев Н. И., Еремин Е. Н.*— Журнал физ. химии 1936, т. 7, с. 619—640.
585. *Еремин Е. Н.* Элементы газовой электрохимии. М.: Изд-во МГУ, 1968. 212 с.
586. *Еремин Е. Н.* Основы химической кинетики. М.: Высшая школа, 1976 371 с.
587. *Васильев С. С.*— В кн.: Химия и физика низкотемпературной плазмы. М.: Изд-во МГУ, 1971, с. 17—41.
588. *Young R. A., Sharpless R. L.*— J. Chem. Phys., 1963, vol. 39, p. 1071—1102.
589. *Young R. A., John G. A.*— J. Chem. Phys., 1968, vol. 49, p. 3505—3507.
590. *Iwai T., Savadatti M. J., Broida H. P.*— J. Chem. Phys., 1967, vol. 47, p. 3861—3873.
591. *Fehsenfeld F. C., Evenson H. M., Broida H. P.*— Rev. Sci. Instrum., 1965, vol. 36, p. 294—298.
592. *Young R. A.*— J. Chem. Phys., 1964, vol. 40, p. 117—119.
593. *Campbell J. M., Thrush B. A.*— Proc. Roy. Soc. London, 1967, vol. A 296, p. 201—221.
594. *Jansson R. E. W., Middleton Z. A.*— Brit. J. Appl. Phys., 1967, vol. 18, p. 1079—1083.
595. *Schiff H. I.*— Ann. geophys. 1964, vol. 20, p. 115—127.
596. *Märk T. D.*— Z. Naturforsch., 1973, Bd. 28a, S. 1397—1404.
597. *Westenberg A. A., De Haas N.*— J. Chem. Phys., 1964, vol. 40, p. 3087—3098.
598. *Емелькин В. А., Марусин В. В.*— В кн.: Плазмохимия-75, II Всесоюзный симпозиум по плазмохимии: Тезисы докл. Рига: Зинатне, 1975, ч. 1, с. 36—38.
599. *Полак Л. С., Сергеев П. А., Словецкий Д. И.* и др.— Там же, ч. 1, с. 89—92.

600. Полак Л. С., Словецкий Д. И., Тодесайте Р. Д.— Химия высоких энергий, 1975, т. 9, с. 142—148.
601. Polak L. S., Slovetsky D. I., Sergeev P. A. et al.— In: 12th Intern. Conf. Phen. Ion. Gases. Eindhoven, Contribut. Papers, 1975, p. 65.
602. Jamashita T.— Sci. Light, 1973, vol. 22, p. 112—126.
603. Словецкий Д. И., Тодесайте Р. Д.— Химия высоких энергий, 1974, т. 8, с. 31—37.
604. Lord Reyleigh.— Proc. Roy. Soc. London, 1940, vol. A 176, p. 1—27.
605. Lewis B.— J. Amer. Chem. Soc., 1929, vol. 51, p. 654—665.
606. Легасов В. А., Русанов В. Д., Фридман А. А. Неравновесные плазмохимические процессы в гетерогенных системах.— В кн.: Химия плазмы / Под ред. Б. М. Смирнова. М.: Атомиздат, 1978, вып. 5, с. 116—147.
607. Claxton H. T.— J. Ind. Coll. Chem. Eng. Soc., 1962, vol. 14, p. 58—61.
608. Macken J. A., Matovich E., Brandewie R. A.— Bull. Amer. Phys. Soc., 1967, vol. 12, p. 669.
609. Busher R. G., Sullivan J. J.— J. Appl. Phys., 1970, vol. 41, p. 472—479.
610. Pekarec L., Chvojka M., Urbankova.— In: 11th Intern. Conf. Phen. Ion. Gases (Contributed Papers). Prague, 1973, p. 48.
611. Алимиев С. С., Карлов Н. В., Конев Ю. Б. и др.— Письма ЖЭТФ, 1969, т. 9, с. 377—380.
612. Lowke J. J., Phelps A. V., Irvin B. W.— J. Appl. Phys., 1973, vol. 44 (10), p. 4664—4671.
613. Smith A. I. S., Austin J. M.— J. Phys. D, Applied Phys., 1974, vol. 7, p. 314—322.
614. Slanger T. G., Black G.— J. Chem. Phys., 1971, vol. 54, p. 1889—1898.
615. Felder W., Morrow W., Young R. A.— J. Chem. Phys., 1971, vol. 54, p. 2949—2952.
616. Baber S. Ch., Dean A. M.— J. Chem. Phys., 1974, vol. 60, p. 307—313.
617. Capezzuto P., Cramarossa F., d'Agostino R. et al.— J. Phys. Chem., 1976, vol. 80, p. 882—888.
618. Русанов В. Д., Фридман А. А.— ДАН СССР, 1976, т. 231, с. 1109—1112.
619. Brown B. A., Howarth C. R., Thornton J. D.— In: Symp. on Electrochemical Engineering, 1971. Newcastle, 1973, vol. 2, p. 2.21—2.42; Haji F. H., Thornton J. D.— Ibid., p. 2.43—2.59.
620. Barker R.— Ibid., p. 2.72—2.85.
621. Barker R.— J. Chem. Soc. Faraday Trans., II, 1972, vol. 53, p. 364—373.
622. Varey R. H., Smalley J., Swift-Hook D. T.— In: Symp. on Electrochem. Eng., 1971. Newcastle, 1973, vol. 2, p. 2.60—2.67.
623. Зильмина Н. Д., Максимов А. И., Светцов В. И.— Журнал физ. химии, 1973, т. 47, с. 2380—2381.
624. Максимов А. И., Абрамов В. Л., Светцов В. И.— Химия высоких энергий, 1977, т. 11, с. 96.
625. Урбас А. Д.— В кн.: Современные проблемы физической химии: Тезисы конф. молодых ученых. М.: Научно-исслед. ин-т физ. химии им. Л. Я. Карпова, 1978, с. 45.
626. Амбарцумян Р. В., Летохов В. С., Макаров А. Н. и др.— ЖЭТФ, 1975, т. 68, с. 1736—1747.
627. Bahn G. S. Reaction Rate Compilation for the H—O—N—System. New York: Gordon and Breach, 1968, vol. VII. 246 p.
628. Salzman J. D., Bair E. J.— J. Chem. Phys., 1964, vol. 41, p. 3654—3655.
629. Dieson R. W.— J. Chem. Phys., 1963, vol. 39, p. 2121—2128.
630. Michel K. W., Wagner H. G.— In: 10th Symp. on Combustion, 1964. Pittsburgh (Pa), 1965, p. 353—364.
631. Warburg E., Rump W.— Z. Phys., 1927, Bd. 40, S. 557—573.
632. Alsfeld M., Wilhelmy E.— Ann. Phys. (USA), 1931, vol. 8, p. 89—123.
633. Мальцев А. Н., Чурина Л. А., Еремин Е. Н.— Журнал физ. химии, 1968, т. 42, с. 2334—2338.
634. Еремин Е. Н., Мальцев А. Н., Сядук В. Л.— Там же, 1971, т. 45, с. 1135—1139.

635. Еремин Е. Н., Мальцев А. Н., Белова В. М.— Там же, 1971, т. 45, с. 370—374.
636. Сядук В. Л., Еремин Е. Н.— Там же, 1973, т. 47, с. 242—243.
637. Capozzuto P., Cratarossa F., d'Agostino R. et al.— J. Phys. Chem., 1975, vol. 79, p. 1487—1496.
638. Микаберидзе А. М., Очкин В. Н., Соболев Н. Н.— ЖТФ, 1972, т. 42, с. 1464—1470.
639. Максимов А. И., Полак Л. С., Сергиенко А. Ф. и др.— Химия высоких энергий, 1979, т. 13, с. 165—170.
640. Peters J. L., Rundle H. W., Deckers J. M.— Canad. J. Chem., 1966, vol. 44, p. 2981—2994.
641. Bell A. T., Kwong K.— Ind. and Eng. Chem. Fundament., 1973, vol. 12, p. 90—94.
642. Хворостовская Л. Э., Янковский В. А.— Оптика и спектроскопия, 1974, т. 37, с. 26—30.
643. Виноградов Г. К., Иванов Ю. А. Плазмохимическая полимеризация органических соединений.— В кн.: Химические реакции в низкотемпературной плазме / Под ред. Л. С. Полака. М.: Ин-т нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР, 1977, с. 142—169.
644. Williams T., Heyes M.— Nature, 1967, vol. 216, p. 614—615.
645. Denaro A., Owens P., Crawshaw A.— Eur. Polym. J., 1968, vol. 4, p. 93—106.
646. Poulsen R. G.— J. Vac. Sci. Technol., 1977, vol. 14, p. 266—274.
647. Coburn J. W., Winters H. F.— J. Vac. Sci. and Technol., 1978, vol. 15 (2), p. 327—328.
648. Данилин Б. С., Куреев В. Ю.— Физика и химия обработки материалов, 1977, № 4, с. 8—13.
649. Raby B. A.— J. Vac. Sci. and Technol., 1978, vol. 15 (2), p. 205—208.
650. Frie W., Maecker H.— Z. Phys., 1964, Bd. 162, S. 69—83.
651. Frie W.— Z. Phys., 1967, Bd. 201, S. 269—294.
652. Butylkin Ju. P., Grinenko A. A., Polak L. S. et al.— In: 13th Intern. Conf. Phenomena Ionized Gases (Contrib. Papers). Berlin, DDR, 1978, p. 377—378.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава I	
ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЫ	8
1. Неравновесная плазма как статистическая и термодинамическая система	8
2. Столкновения частиц и кинетика химических реакций в неравновесной плазме	20
Глава II	
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМОВ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЕ	34
1. Понятие механизма неравновесных физико-химических процессов	34
2. Методика экспериментального исследования механизмов процессов	36
3. О методах диагностики низкотемпературной неравновесной плазмы	39
4. Экспериментальные установки для исследования механизмов физико-химических процессов и химических реакций	55
Глава III	
ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ ПО СКОРОСТЯМ	63
1. Распределение незаряженных частиц по скоростям	63
2. Распределение ионов по скоростям	69
3. Распределение электронов по скоростям	73
Глава IV	
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЧАСТИЦ ПО УРОВНЯМ ВНУТРЕННЕГО ВОЗБУЖДЕНИЯ	86
1. Вращательное возбуждение молекул	86
2. Колебательное возбуждение молекул	91
3. Электронное возбуждение атомов и молекул	111
Глава V	
МЕХАНИЗМЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ УРОВНЕЙ В НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЕ	114
1. Возможные процессы заселения уровней	114
2. Возбуждение электронных уровней молекул и атомов электронным ударом	116
3. Возбуждение и дезактивация электронных уровней при столкновениях тяжелых частиц	121
4. Механизм возбуждения электронно-колебательных уровней молекул азота в тлеющем разряде и его послесвечения	126

5. Возбуждение молекул в тлеющем разряде в смесях азота с другими молекулярными газами	146
6. Возбуждение частиц в тлеющем разряде в смесях инертных газов с молекулярными	150
7. Механизмы возбуждения атомов и молекул в тлеющем разряде в углекислом газе	154
8. О возбуждении частиц в электрических разрядах других типов	159

Глава VI

ИОНИЗАЦИЯ МОЛЕКУЛ И ИОННАЯ КОНВЕРСИЯ В НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЕ	162
1. Ионизация электронным ударом	162
2. Ассоциативная ионизация и диссоциативная ион-электронная рекомбинация	162
3. Механизмы ионизации газа в тлеющем разряде	168
4. Ионная конверсия в тлеющем разряде	178
5. Механизмы ионизации в других типах электрических разрядов	183

Глава VII

ДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ В НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЕ	187
1. Диссоциация путем ступенчатого возбуждения колебательных уровней основного электронного состояния	187
2. Диссоциация молекул электронным ударом	192

Глава VIII

РЕКОМБИНАЦИЯ НЕЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ	198
1. Объемная рекомбинация частиц	198
2. Гетерогенная рекомбинация частиц	203

Глава IX

МЕХАНИЗМЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В НЕРАВНОВЕСНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДАХ	246
1. Кинетические уравнения с учетом диффузии и гетерогенных реакций	247
2. Механизмы разложения молекул азота в тлеющем разряде	248
3. Механизм химических реакций в тлеющем разряде в углекислом газе	236
4. Механизм химических реакций в тлеющем разряде в аммиаке	254
5. Химические реакции в тлеющем разряде в других газах и в электрических разрядах других типов	269
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	285
ЛИТЕРАТУРА	287

ДМИТРИЙ ИШПОЛИТОВИЧ СЛОВЕЦКИЙ

**МЕХАНИЗМЫ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ
В НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЕ**

Утверждено к печати
Институтом нефтехимического синтеза
им А. В. Топчиева

Редактор издательства **В. Н. Некрасова**
Художник **А. Г. Кобрин**
Художественный редактор **Т. П. Поленова**
Технический редактор **В. Д. Прилепская**
Корректоры **Т. С. Козлова, Л. В. Письман**

ИБ № 17109

Сдано в набор 17 01 80
Подписано к печати 28 05.80
Т-11003. Формат 60×90^{1/16}
Бумага типографская № 2
Гарнитура обыкновенная
Печать высокая
Усл печ л 19,5 Уч.-изд. л. 21,4
Тираж 1550 экз. Тип. Зак. 2780
Цена 3 р. 50 к

Издательство «Наука»
117864 ГСП-7, Москва, В-485, Профсоюзная ул., 90

2-я типография издательства «Наука»
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

ГОТОВИТСЯ К ПЕЧАТИ КНИГА:

Америк Ю. Б., Кренцель Б. А. ХИМИЯ ЖИДКИХ КРИСТАЛЛОВ И ПОЛИМЕРНЫХ МЕЗОМОРФНЫХ СИСТЕМ,
20 л. 3 р. 50 к.

В монографии приведены результаты исследований свойств и химических превращений жидкокристаллических соединений, синтез и исследование мезоморфных полимеров различного строения. Рассмотрены пластичные кристаллы, их структура и свойства. Дан анализ данных о фазовых переходах, ограничивающих область жидкокристаллического состояния. Рассмотрено использование жидких кристаллов в химии, биологии и технике.

Монография рассчитана на специалистов в области химии жидких кристаллов и высокополимеров и в смежных областях науки.

Заказы просим направлять по адресу: Москва В-164, Мичуринский проспект 12, магазин «Книга — почтой» Центральной конторы «Академкнига»: Ленинград П-110, Петрозаводская ул. 7, магазин «Книга — почтой» Северо-Западной конторы «Академкнига» или в ближайший магазин «Академкнига».

Адреса магазинов «Академкнига»:

480391 Алма-Ата, ул. Фурманова, 91/97; 370005 Баку, ул. Джапаридзе, 13; 320005 Днепропетровск, проспект Гагарина 24; 734001 Душанбе, проспект Ленина, 95; 375009 Ереван, ул. Туманяна, 31; 664033 Иркутск 33, ул. Лермонтова, 303; 252030 Киев, ул. Ленина, 42; 277012 Кишинев, ул. Пушкина, 31; 443002 Куйбышев, проспект Ленина, 2; 192104 Ленинград Д-120, Литейный проспект, 57; 199164 Ленинград, Менделеевская линия, 1; 199004 Ленинград, 9 линия, 16, 103009 Москва, ул. Горького, 8; 117312 Москва, ул. Вавилова, 55/7, 630076 Новосибирск, Красный проспект, 51; 630090 Новосибирск, Академгородок, Морской проспект, 22; 700029 Ташкент, Л-29, ул. Ленина, 73, 700100 Ташкент, ул. Шота Руставели, 43; 634050 Томск, наб. реки Ушайки, 18; 450075 Уфа, Коммунистическая ул., 49, 450075 Уфа, проспект Октября, 129; 720001 Фрунзе, бульвар Дзержинского, 42; 310003 Харьков Уфимский пер, 4/6.

ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
25	1 стр.	AB (<i>i</i>)	$E_{AB} (i)$
100	6 стр.	$T_{\text{кол}} = T_{\Gamma}$	$T_{\text{кол}} = T_e$
241	Ф-ла (9./0)	$k_{5.24}$	$k_{9.24}$
260	9 стр.	$\rightarrow \text{NH} + 2\text{H}_2$	$\rightarrow \text{NH} + \text{NH}_2$

Зак 2780. Д. И. Словецкий