ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР, 2019, том 57, № 4, с. 496–500

УДК 537.924

О МЕХАНИЗМЕ ЗАСЕЛЕНИЯ СОСТОЯНИЯ $H_2(d^3\Pi_u)$ В НЕРАВНОВЕСНОЙ ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМЕ

Ю. А. Лебедев[1, *], В. А. Шахатов[1]

[1]Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН), Москва, Россия

*E-mail: lebedev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 29.06.2018 г.
После доработки 15.01.2019 г.
Принята к публикации 27.03.2019 г.

Методом стационарных концентраций исследован механизм заселения состояния водорода $H_2(d^3\Pi_u)$ в неравновесной плазме пониженного давления в разряде постоянного тока и СВЧ-разряде. Это состояние используется в диагностике плазмы по излучению полос системы Фулхера. Определены пределы применимости использования корональной модели для заселения этого состояния.

DOI: 10.1134/S0040364419040148

ВВЕДЕНИЕ

Водородная и водородсодержащая низкотемпературная плазма находит широкое применение для решения различных задач в науке и технике. Во многих случаях единственным методом диагностики параметров плазмы является эмиссионная спектроскопия. В частности, для этих целей часто используется излучение полос Фулхера молекулярного водорода ($H_2(d^3\Pi_u) \rightarrow H_2(a^3\Sigma_g^+) + h\nu$). Некоторые примеры диагностики плазмы разных типов разрядов приведены в [1–9]. Излучательные характеристики триплетных возбужденных состояний водорода даны в [10]. Обычно для анализа излучения полос применяется упрощенная корональная модель, в которой считается, что возбуждение состояния $H_2(d^3\Pi_u)$ происходит электронным ударом из основного состояния молекулы водорода, а девозбуждение обеспечивается спонтанным излучением. Правомерность использования такой модели до настоящего времени является предметом исследований.

В настоящей работе методом стационарной концентрации исследован механизм заселения состояния $H_2(d^3\Pi_u)$, ответственного за излучение полос системы Фулхера в неравновесной плазме разряда в водороде при пониженных давлениях. Эта задача в ряду механизмов заселения других триплетных состояний ранее исследовалась на основе полной системы кинетических уравнений, что позволило определить перечень основных процессов, участвующих в заселении для ряда конкретных экспериментальных условий. Эти результаты суммированы в [11]. Было показано, что большое влияние на заселение состояния $H_2(d^3\Pi_u)$ могут оказывать переходы из $H_2(g^3\Sigma_g^+)$, что сужает область применимости корональной модели. Здесь задача решается в широком диапазоне приведенных напряженностей электрического поля, что позволяет определить пределы применимости упрощенной корональной модели для диагностики неравновесной плазмы. Кроме того, учтен радиационный переход ($H_2(g^3\Sigma_g^+) \rightarrow H_2(b^3\Sigma_g^+) + h\nu$) на отталкивательный терм состояния $H_2(b^3\Sigma_g^+)$, чего не было сделано в [11]. В силу большой вероятности излучения этот процесс может оказать влияние на результаты.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассматривается модель возбуждения состояния $H_2(d^3\Pi_u)$ в плазме разряда постоянного тока при пониженных давлениях. Модель основана на результатах исследования механизмов возбуждения триплетных состояний водорода в [11]. Основные процессы, учитываемые в рассматриваемой модели, представлены в табл. 1, а схема радиационных переходов показана на рисунке. Коэффициенты скоростей возбуждения учитываемых триплетных состояний k_i (табл. 2) рассчитывались при разных значениях приведенного электрического поля с помощью уравнения Больцмана в двухчленном приближении разложения по сферическим гармоникам по методике и с учетом соответствующих сечений, подробно рассмотренных в [12].

Таблица 1. Процессы, учитываемые в модели

№	Реакция		
1	$H_2(X^1\Sigma_g^+, v = 0) + e \to H_2(d^3\Pi_u) + e$	k_1 (табл. 2)	Расчет по ФРЭЭ
2	$H_2(d^3\Pi_u) + e \Leftrightarrow H_2(g^3\Sigma_g^+) + e$	k_2, k_{-2} (табл. 2)	Расчет по ФРЭЭ
3	$H_2(d^3\Pi_u) \to H_2(a^3\Sigma_g^+) + h\nu$	$k_3 = A_3 = 1.3 \times 10^7$ с$^{-1}$	[10]
4	$H_2(r^3\Pi_g) \to H_2(d^3\Pi_u) + h\nu$	$k_4 = A_4 = 1.8 \times 10^6$ с$^{-1}$	[10]
5	$H_2(X^1\Sigma_g^+, v = 0) + e \to H_2(g^3\Sigma_g^+) + e$	k_5 (табл. 2)	
6	$H_2(g^3\Sigma_g^+) \to H_2(c^3\Pi_u) + h\nu$	$k_6 = A_6 = 1.6 \times 10^6$ с$^{-1}$	[10]
7	$H_2(g^3\Sigma_g^+) \to H_2(e^3\Sigma_u^+) + h\nu$	$k_7 = A_7 = 1.2 \times 10^6$ с$^{-1}$	[10]
8	$H_2(g^3\Sigma_g^+) + H_2 \to H_2(d^3\Pi_u) + H_2$	$k_8 = 3.324 \times 10^{-12}$ см^3/с	
9	$H_2(g^3\Sigma_g^+) \to H_2(d^3\Pi_u) + h\nu$	$k_9 = A_9 = 1.7 \times 10^5$ с$^{-1}$	[10]
10	$H_2(X^1\Sigma_g^+, v = 0) + e \to H_2(k^3\Pi_u) + e$	k_{10} (табл. 2)	Расчет по ФРЭЭ
11	$H_2(X^1\Sigma_g^+, v = 0) + e \to H_2(f^3\Sigma_u^+) + e$	k_{11} (табл. 2)	Расчет по ФРЭЭ
12	$H_2(X^1\Sigma_g^+, v = 0) + e \to H_2(r^3\Pi_g) + e$	k_{12} (табл. 2)	Расчет по ФРЭЭ
13	$H_2(f^3\Sigma_g^+) \to H_2(g^3\Sigma_g^+) + h\nu$	$k_{13} = A_{13} = 1.3 \times 10^6$ с$^{-1}$	[10]
14	$H_2(k^3\Pi_u) \to H_2(g^3\Sigma_g^+) + h\nu$	$k_{14} = A_{14} = 9.4 \times 10^5$ с$^{-1}$	[10]
15	$H_2(g^3\Sigma_g^+) \to H_2(b^3\Sigma_g^+) + h\nu$	$k_{15} = A_{15} = 2 \times 10^7$ с$^{-1}$	[10]

Примечание. k_i – коэффициент возбуждения электронным ударом i-го состояния, A_i – вероятность излучения i-го состояния.

Таблица 2. Коэффициенты возбуждения триплетных состояний электронным ударом из основного состояния молекулы водорода (см$^{-3}$/с) при разных приведенных электрических полях

E/N, В см^2	k_1	k_2	k_{-2}	k_5	k_{10}	k_{11}	k_{12}
20	0.519(–17)	0.166(–07)	0.172(–07)	0.187(–17)	0.910(–18)	0.176(–18)	0.834(–18)
40	0.834(–13)	0.185(–07)	0.188(–07)	0.301(–13)	0.239(–13)	0.390(–14)	0.219(–13)
60	0.739(–12)	0.179(–07)	0.181(–07)	0.267(–12)	0.251(–12)	0.388(–13)	0.230(–12)
80	0.195(–11)	0.174(–07)	0.175(–07)	0.705(–12)	0.721(–12)	0.109(–12)	0.661(–12)
100	0.347(–11)	0.170(–07)	0.172(–07)	0.126(–11)	0.136(–11)	0.203(–12)	0.125(–11)
130	0.606(–11)	0.167(–07)	0.168(–07)	0.221(–11)	0.251(–11)	0.370(–12)	0.230(–11)

Примечание. Цифры в скобках означают десятичный порядок величин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для оценки концентраций N_i состояний $H_2(f^3\Sigma_g^+)$, $H_2(k^3\Pi_u)$ и $H_2(r^3\Pi_g)$ использовалось приближение корональной модели ($n_e k_i = \Sigma A_i N_i$, n_e – концентрация электронов). Учитывалось их возбуждение из основного состояния молекулы водорода электронным ударом (коэффициенты k_i для процессов 10–12 в табл. 2), а также суммарные коэффициенты излучения (ΣA_i) из этих состояний, равные 5.38×10^6, 6.88×10^6, 7.49×10^6 с$^{-1}$ соответственно. Возможность такого приближения показана в [11].

Далее малыми буквами обозначены относительные концентрации соответствующих триплетных состояний ($d = [H_2(d^3\Pi_u)]/N$, $g = [H_2(g^3\Sigma_g^+)]/N$, $f = \left[H_2(f^3\Sigma_g^+)\right]/N$, $k = [H_2(k^3\Pi_u)]/N$, $r = [H_2(r^3\Pi_g)]/N$, где N – концентрация молекул водорода).

В приближении корональной модели уравнение баланса для концентрации молекул водорода в состоянии $d^3\Pi_u$ может быть записано как

$$n_e k_1 = dA_3. \quad (1)$$

С учетом реакций, приведенных в табл. 1, уравнения баланса концентраций для состояний $d^3\Pi_u$ и $g^3\Sigma_g^+$ записываются в следующем виде:

$$\begin{gathered} n_e k_1 - A_3 d - \\ - \{dn_e k_2 - g(n_e k_{-2} + Nk_8 + A_9) - rA_{15}\} = 0, \end{gathered} \quad (2)$$

$$\begin{gathered} n_e k_4 + dn_e k_2 - g(n_e k_{-2} + A_6 + A_7 + A_9 + Nk_8) + \\ + fA_{13} + kA_{14} = 0. \end{gathered} \quad (3)$$

Выражение в фигурных скобках в уравнении (2) описывает отличие в концентрации молекул $H_2(d^3\Pi_u)$, связанное с отклонением механизма заселения состояния $d^3\Pi_u$ от корональной модели (1).

Уравнения (2) и (3) позволяют проанализировать возможность использования корональной модели (1) для плазмы разряда постоянного тока при разных значениях приведенной напряженности электрического поля. Для определенности будем считать, что если вклад дополнительных процессов в уравнении (2) не превышает 10% от $n_e k_1$, то применять корональную модель можно. Используя это условие, можно определить граничные значения концентрации электронов n_e и концентрацию молекул N, при которых это условие выполняется. В табл. 3 представлены максимальные значения концентрации электронов $n_{eА}$ и концентрации молекул $N_А$, при которых применима упрощенная корональная модель для заселения состояния $H_2(d^3\Pi_u)$ при разных значениях приведенного электрического поля E/N, а также концентрации молекул $N_Б$, при превышении которых модель не применима. Для значений E/N, приведенных в табл. 3, при $N < N_А$ тушением состояния $H_2(d^3\Pi_u)$ молекулами можно пренебречь и отличием механизма заселения состояния $H_2(d^3\Pi_u)$ от упрощенной корональной модели можно пренебречь при $n_e < n_{eА}$. При $N \geq N_Б$ условие малости вклада других процессов, кроме прямого электронного удара, в заселение $H_2(d^3\Pi_u)$ не выполняется при любых n_e и заселение обеспечивается реакцией 8 (табл. 1).

Все рассмотренное выше основано на анализе условий неравновесной плазмы разряда постоянного тока. В случае водорода результаты могут быть применены и к плазме микроволнового разряда, если ввести понятие эффективного электрического поля для микроволнового разряда [13–16], которое дается выражением

Таблица 3. Максимальные значения концентрации электронов $n_{eА}$, концентрации молекул $N_А$ и $N_Б$

E/N, В см^2	$N_А$, см$^{-3}$	$n_{eА}$, см$^{-3}$	$N_Б$, см$^{-3}$
20	10^{17}	2×10^{14}	1×10^{18}
40	1×10^{17}	1×10^{14}	1×10^{18}
60	3×10^{16}	8×10^{13}	3×10^{17}
80	2×10^{16}	3×10^{13}	2×10^{17}
100	1×10^{16}	3×10^{13}	2×10^{17}
130	1×10^{16}	5×10^{13}	2×10^{17}

$$E_{ef} = 0.707 E_0 \frac{\nu_{tr}(\varepsilon)}{\left[\omega^2 + \nu_{tr}^2(\varepsilon)\right]^{\frac{1}{2}}},$$

где E_0 – амплитуда напряженности микроволнового поля, $\nu_{tr}(\varepsilon)$ – транспортная частота столкновений электронов с тяжелыми частицами, ω – круговая частота микроволнового поля, ε – средняя энергия электронов. Обычно при сравнении разрядов и использовании эффективного поля возникают проблемы его интерпретации из-за зависимости частоты столкновений от энергии электронов. В случае водорода $\nu_{tr}(\varepsilon) \approx \text{const}$, что является условием выполнения так называемой постояннотоковой аналогии [13, 14], и все результаты применимы к микроволновому разряду при $E_{ef} = E_{пост}$.

Приведенные результаты показывают, что приближение корональной модели может быть применимо к описанию заселенности состояния $H_2(d^3\Pi_u)$ далеко не всегда и пределы ее применимости зависят от разрядных условий. Учет процесса 15 (табл. 1) сузил границы применимости корональной модели по сравнению с приведенными в [11] для разряда постоянного тока и СВЧ-разряда. Отметим, что в разряде с электронно-циклотронным резонансом (ЭЦР-разряд) и без учета этого процесса применение корональной модели представляется проблематичным [17].

Естественно, что полученные границы применимости зависят от коэффициентов скоростей процессов, входящих в модель. Наибольшую неопределенность имеют коэффициенты процессов, связанных с переходом из состояния $H_2(d^3\Pi_u)$ в состояние $H_2(g^3\Sigma_g^+)$ и обратно при электронном ударе (процесс 2 в табл. 1). Поэтому проанализируем влияние этих коэффициентов на полученные результаты.

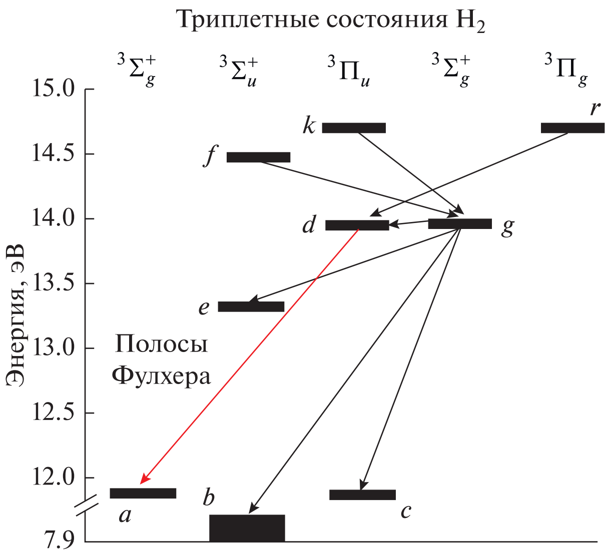

Рис. 1. Схема учитываемых радиационных процессов.

Коэффициент скорости прямого k_2 и обратного k_{-2} процесса 8 входит в уравнение баланса концентраций состояний $H_2(d^3\Pi_u)$ и $H_2(g^3\Sigma_g^+)$. Этот процесс конкурирует с радиационным распадом этих состояний, и при использованных значениях k_2 и k_{-2} им можно пренебречь при концентрациях электронов $n_e \le 10^{14}$ см$^{-3}$. Если рассматривать разряды постоянного тока и СВЧ-разряды, в которых концентрация электронов при обычно используемой частоте электромагнитного поля 2.45 ГГц превышает критическую концентрацию $n_{ec} \sim 7 \times 10^{11}$ см$^{-3}$ [18], то это условие соответствует практически всем достижимым режимам при пониженных давлениях.

Сечение процесса 2 неизвестно и в расчетах оно считалось газокинетическим. Рассматриваемые электронные состояния имеют близкие потенциальные кривые (порог этого процесса мал и составляет ~0.023 эВ [10]). Поэтому коэффициенты как прямого, так и обратного процесса при электронном ударе могут быть велики. Процесс 8 ведет к перемешиванию этих электронных состояний. Если коэффициент выше, чем принятый в расчетах, то с его ростом уменьшается значение n_e, при котором прямым процессом 2 можно пренебречь.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе описаны результаты анализа пределов применимости корональной модели для описания кинетики заселения состояния $H_2(d^3\Pi_u)$ в неравновесной плазме пониженного давления разряда постоянного тока и СВЧ-разряда и, соответственно, определение пределов применимости такой модели для диагностики неравновесной водородной плазмы. Показано, что приближение корональной модели может быть применимо к описанию заселенности состояния $H_2(d^3\Pi_u)$ далеко не всегда и пределы ее применимости зависят от разрядных условий. Установлено, что основную неопределенность в полученные результаты вносит отсутствие достоверной информации о коэффициентах скоростей прямой и обратной реакций $H_2(d^3\Pi_u) + e \Leftrightarrow H_2(g^3\Sigma_g^+) + e$. Появление такой информации может внести коррективы в полученные результаты, причем в сторону сужения пределов применимости.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dieke G.H., Blue R.W.* The Fulcher Bands of HD and D_2 // Phys. Rev. 1935. V. 47. P. 261.
2. *Fantz U., Heger B.* Spectroscopic Diagnostics of the Vibrational Population in the Ground State of H_2 and D_2 Molecules // Plasma Phys. Control. Fusion. 1998. V. 40. P. 2023.
3. *Bingjia X., Kado S., Kajita S., Yamasaki D., Tanaka S.* Diagnostics of Rovibrational Distribution of H_2 in Low Temperature Plasmas by Fulcher-α band Spectroscopy – on the Reaction Rates and Transition Probabilities // Plasma Sci. Technol. 2005. V. 7. P. 2773.
4. *Tatarova E., Dias F.M., Ferreira C.M.* Spectroscopic Determination of H, He, and H_2 Temperatures in a Large-scale Microwave Plasma Source // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. 063306.
5. *Majstorovi'c G.Lj., Sisovic N.M.* On the Use of Two Hydrogen Bands for Spectroscopic Temperature Measurement in a Low-pressure Gas Discharge // J. Res. Phys. 2012. V. 36. P. 1.
6. *Fantz U.* Emission Spectroscopy of Hydrogen Molecules in Technical and Divertor Plasmas. // Contrib. Plasma Phys. 2002. V. 42. P. 675.
7. *Cortázar O.D., Megía-Macías A., Tarvainen O., Kalvas T., Koivisto H.* Correlations between Density Distributions, Optical Spectra, and Ion Species in a Hydrogen Plasma // Rev. Sci. Instrum. 2016. V. 87. 02A704.
8. *Ma J., Ashfold M.N.R., Mankelevich Y.A.* Validating Optical Emission Spectroscopy as a Diagnostic of Microwave Activated CH4/Ar/H_2 Plasmas Used for Diamond Chemical Vapor Deposition // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. 043302.
9. *Ochkin V.N.* Spectroscopy of Low Temperature Plasma. N.Y.: Wiley, 2009.
10. *Fantz U., Wunderlich D.* Franck–Condon Factors, Transition Probabilities and Radiative Lifetimes for Hydrogen Molecules and Their Isotopomeres. Report INDC(NDS)-457. 2004. http://www-amdis.iaea.org
11. *Shakhatov V.A., Lebedev Yu.A.* Kinetics of Populations of Singlet and Triplet States in Non-equilibrium Hydrogen Plasma // J. Phys. D: Appl. Phys. 2018. V. 51. 213001.

12. *Шахатов В.А., Лебедев Ю.А.* Столкновительно-излучательная модель водородной низкотемпературной плазмы. Процессы и сечения столкновений электронов с молекулами // ТВТ. 2011. Т. 49. № 2. С. 265.

13. *Голант В.Е.* О связи между характеристиками сверхвысокочастотного и постоянного тока в газе // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1959. Т. 23. С. 958.

14. *Lebedev Yu.A.* Plasma Chemistry of Nonequilibrium Microwave Discharges. Status and Tendency // J. Phys. IV France. 1998. V. 8. P. 7.

15. *Karoulina E.V., Lebedev Yu.A.* The Influence of the Electron Transport Cross Sectional Shape on Electron Energy Distribution Functions in DC and Microwave Plasma // J. Phys. D: Appl. Phys. 1988. V. 21. P. 411.

16. Microwave Excited Plasmas / Ed. Moisan M., Pelletier J. Amsterdam—Lausanne—N.Y.— Oxford—Shannon—Singapore—Tokyo: Elsevier, 1992.

17. *Shakhatov V.A., Lebedev Yu.A., Lacoste A., Bechu S.* The Role of Secondary Processes in Kinetics of Triplet States of a Hydrogen Molecule in an ECR Discharge // IOP Conf. Ser.: J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 927. 012052.

18. *Lebedev Yu.A.* Microwave Discharges at Low Pressures and Peculiarities of the Processes in Strongly Nonuniform Plasma // Plasma Sources Sci. Technol. 2015. V. 24. 053001.