УДК 537.924

Вращательное распределение молекул водорода в состоянии $d^3\Pi_u^-$ в разряде с электронно-циклотронным резонансом

S. Bechu, A. Lacoste, Ю. А. Лебедев, В. А. Шахатов

Методом эмиссионной спектроскопии измерены функции распределения молекул по низким вращательным уровням молекулы водорода в триплетном состоянии $d^3\Pi_u^-$ и определены величины вращательной и поступательной температур основного и возбужденного триплетного состояний молекулы водорода.

PACS: 51.50.+v, 52.25.-b, 52.40.Fd, 52.50.Dg, 52.50.Sw, 52.70.Ds

Ключевые слова: водород, электронно-циклотронный резонанс, эмиссионная спектроскопия, температура.

Введение

Молекулы водорода, возбужденные на колебательно-вращательные уровни основного $X^1\Sigma_g^+$ и электронных состояний, играют важную роль в кинетике водородной плазмы. Для измерений концентраций возбужденных частиц используются методы эмиссионной спектроскопии плазмы [1—3].

Данная работа посвящена спектральным исследованиям ЭЦР-разряда в водороде при низких давлениях.

Экспериментальная установка

Эксперименты выполнены на установке с диполярными источниками плазмы (рис. 1) лаборатории субатомной физики и космологии (LPSC) Центра исследования плазмы, материалов и наноструктур (CRPMN) университета им. Ж. Фурье (г. Гренобль, Франция) [4—7].

Газоразрядная камера (см. рис. 1) представляет собой металлический цилиндр из нержавеющей стали диаметром 100 мм. Стенки изолируются от плазмы стеклянным цилиндром. Давление в камере составляет 0,01 Торр. СВЧ-мощность (200—1200 Вт, на частоте 2,45 ГГц) делится на четыре части, каждая из которых подводится к четырем диполярным источникам плазмы. Источники охлаждаются проточной водой или парами жидкого азота. Спектральные исследования низкотемпературной плазмы (НТП) выполнены в двух областях камеры (3 и 4 на рис. 1). Для записи спектров в диапазоне длин волн λ = 608—628 нм применяется спектрометр Horiba Jobin–Yvon HR1000 со спектральным разрешением 0,01 нм. Излучение плазмы отбирается через кварцевые окна, установленные в боковой стенке камеры.

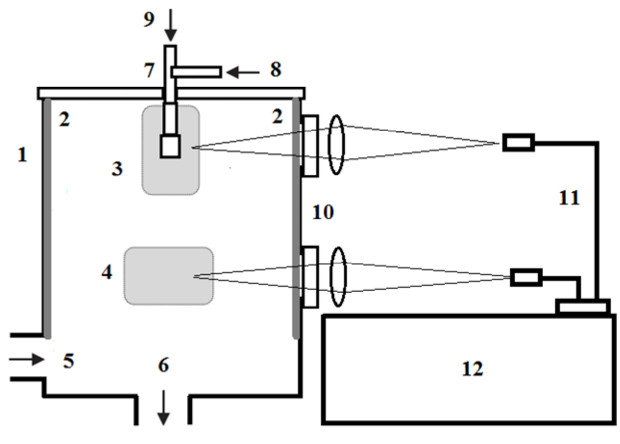

Рис. 1. Установки для спектральных исследований ЭЦР-разряда в водороде: 1 — разрядная камера; 2 — съемный стеклянный (Пирекс) цилиндр; 3 — ЭЦР-разряд; 4 — диффузионная область разряда; 5 — напуск водорода; 6 — откачка газа; 7 — диполярный источник; 8 — подвод СВЧ-мощности; 9 — охлаждение диполярного источника (пары жидкого азота или водяное охлаждение); 10 — кварцевые линзы и окна; 11 — оптоволокно; 12 — спектрометр Horiba Jobin-Yvon HR1000

Béchu Stéphane, recearcher.
Lacoste Ana, Professor, Head of the Center.
LPSC, Université Grenoble-Alpes.
CNRS/IN2P3, F-38026 Grenoble, France.
E-mail: ana.lacoste@ujf-grenoble.fr;
stephane.bechu@ujf-grenoble.fr
Лебедев Юрий Анатольевич, заведующий лабораторией.
Шахатов Вячеслав Анатольевич, ведущий научный сотрудник.
Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН).
Россия, 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский пр., 29.
E-mail: lebedev@ips.ac.ru; shakhatov@ips.ac.ru

Статья поступила в редакцию 18 марта 2015 г.

Регистрируется интегральное излучение плазмы вдоль оси наблюдения. Обработка спектров включает идентификацию спектрального состава излучения, вычитание фона и коррекцию интенсивности спектров с учетом интенсивности спектра излучения градуированной вольфрамовой лампы [8]. Для определения температуры газа T_g, функции распределения по вращательным уровням (ФРВУ) молекулы водорода в основном $X^1\Sigma_g^+$ и возбужденном $d^3\Pi_u$ состояниях использован метод относительных интенсивностей [1—3, 8, 9].

Результаты и обсуждение

В видимой области длин волн наиболее интенсивный молекулярный спектр излучения водорода наблюдается в диапазоне длин волн λ = = 601—627 нм.

Спектральный состав излучения разряда совпадает с тем, что наблюдается в ВЧ-разряде [10—13]. Он насыщен электронно-колебательно-вращательными (ЭКВ) линиями синглетных и триплетных переходов молекулы водорода по сравнению со спектрами испускания положительного столба разряда постоянного тока (ПС ТРПТ) [1]. Это обусловлено различием концентраций электронов и функций распределения электронов по энергии (ФРЭЭ) в газовых разрядах. ФРЭЭ в ЭЦР-разряде, в отличие от разряда постоянного тока, обогащена «горячими» электронами в диапазоне энергии электронов, в котором расположены пороги возбуждения синглетных ($N^1\Lambda_\sigma, v_\Lambda$, 11,4—14,8 эВ) и триплетных ($N^3\Lambda_\sigma, v_\Lambda$, 6—11 эВ) состояний молекулы водорода электронным ударом. Процессы ступенчатого возбуждения

$$H_2\left(X^1\Sigma_g^+, v\right) + e \to H_2\left(X^1\Sigma_g^+, w\right) + e, \quad (1)$$

$$H_2\left(X^1\Sigma_g^+, v\right) + e \to H_2\left(N^{1,3}\Lambda_\sigma, v_\Lambda\right) + e, \quad (2)$$

$$H_2\left(N''^{1,3}\Lambda''_{\sigma''}, v''_{\Lambda''}\right) + e \to H_2\left(N'^{1,3}\Lambda'_{\sigma'}, v'_{\Lambda'}\right) + e, \quad (3)$$

более эффективны в ЭЦР-разряде, чем в ПС ТРПТ [1].

Линии излучения Q-ветвей (Q(1), Q(2), Q(3), Q(4) и Q(5)) секвенций Δv = 0—2 α-системы Фулхера $H_2\left(d^3\Pi_u, v_d \to a^3\Sigma_g^+, v_a\right)$ выбраны для исследования функции распределения по вращательным уровням (ФРВУ) молекулы водорода.

При охлаждении диполярного источника плазмы проточной водой вращательные температуры $T_{rot}^o\left(d^3\Pi_u^-\right)$ и $T_{rot}^p\left(d^3\Pi_u^-\right)$, соответствующие орто- и пара- модификациям молекулы водорода, в области ЭЦР (3) совпадают в пределах погрешности для уровней v_d = 0—2 и равны 315 ± 30 К. При охлаждении диполярного источника парами жидкого азота температуры $T_{rot}^o\left(d^3\Pi_u^-\right)$ и $T_{rot}^p\left(d^3\Pi_u^-\right)$ слабо отличаются от тех, что получены при охлаждении источников проточной водой. Подобные выводы справедливы и для диффузионной области (4). Значения $T_{rot}^o\left(d^3\Pi_u^-\right)$ и $T_{rot}^p\left(d^3\Pi_u^-\right)$ согласуются в пределах погрешности, но их величины меньше, чем те, что получены в области (3): $T_{rot}^o\left(d^3\Pi_u^-\right) = T_{rot}^p\left(d^3\Pi_u^-\right)$ = 230 ± 35 К для тех же колебательных уровней.

Как пример, рис. 2, иллюстрирует ФРВУ (J' = 1—5) молекулы водорода в состояниях $d^3\Pi_u$, v_d = 0—2 в диффузионной области ЭЦР-разряда (4). В обеих областях камеры ФРВУ (J' = = 1—5) молекулы водорода в состоянии $d^3\Pi_u^-$ с v_d = = 0—2 описываются распределениями Больцмана. Диапазон вращательных уровней, заселенности которых описываются формулой Больцмана, шире, чем полученный в капиллярном разряде и полом катоде ($J' \le 3$) [14—16] и на периферии области плазмы стелларатора [17], а также в ВЧ-разряде [10] (J' = 1—4). Это согласуется с выводами [11, 12, 16, 18, 19] о больцмановском виде распределения для J' = 1—5. Для описания ФРВУ (J' = 1—5) в состоянии $d^3\Pi_u^-$, v_d = 0—2 в обеих областях камеры можно ввести понятие вращательной температуры $T_{rot}\left(d^3\Pi_u^-\right)$.

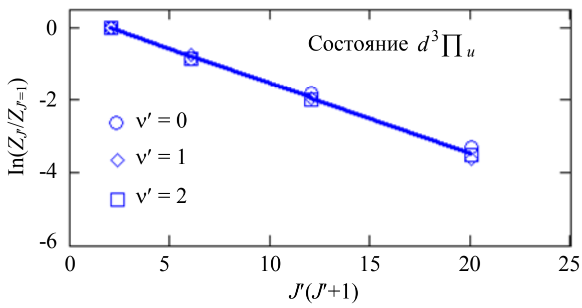

Рис. 2. Функция распределения по вращательным уровням молекулы водорода в электронно-колебательных состояниях $d^3\Pi_u^-$, v_d молекулы водорода в ЭЦР разряде в области 4 (давление p = 0,01 Торр, подводимая результирующая СВЧ-мощность 50 Вт): ○ — колебательный уровень v_d = 0, ◇ — v_d = 1 и □ — уровень v_d = 2. Величина $Z_{J'} = N_{J'}/g_{J'}$ ($N_{J'}$ — концентрация молекул водорода в состоянии $d^3\Pi_u^-$, v_d, J'. J' — вращательное квантовое число, $g_{J'}$ — кратность вырождения состояния)

Температуры $T_{rot}\left(d^3\Pi_u^-\right)$ = 205—325 К в обеих областях камеры попадают в диапазон, полученный в газовых разрядах [1, 11, 12, 14—16, 20, 21].

При определении T_g использована модель [1, 15]. Предполагается, что состояния, v_d = 0–2, J' = 1—5 молекулы водорода в НТП образуются в результате процессов (1) и (2). В основном состоянии молекулы водорода имеет место равновесие между поступательными и вращательными степенями свободы молекулы. Вращательное распределение в состоянии молекулы водорода описывается формулой Больцмана. Процесс (1), в результате которого формируется состояния, v_d = = 0—2, J' = 1—5, не искажает исследуемые вращательные распределения в состояниях

$d^3\Pi_u^-$, v_d = 0—2, J' = 1—5 и $X^1\Sigma_g^+$, v, J'' молекулы водорода. Для определения величины $T_{rot}\left(X^1\Sigma_g^+\right)$ справедливо выражение

$$\frac{T_{rot}\left(X^1\Sigma_g^+\right)}{B_{rot}\left(X^1\Sigma_g^+\right)}=\frac{T_{rot}\left(d^3\Pi_u^-\right)}{B_{rot}\left(d^3\Pi_u^-\right)}, \qquad (4)$$

где $B_{rot}\left(X^1\Sigma_g^+\right)$ и $B_{rot}\left(d^3\Pi_u^-\right)$ — вращательные постоянные основного $X^1\Sigma_g^+$ и возбужденного $d^3\Pi_u^-$ состояний молекулы водорода соответственно.

Для исследования возможности определения поступательной (газовой) температуры молекул в разряде проанализируем характерные времена жизни анализируемых состояний. Заметим, что реабсорбция излучения анализируемых ЭКВ-линий отсутствует.

Для отождествления вращательной температуры основного состояния с температурой газа время вращательной релаксации τ_R молекул водорода должно быть меньше, чем их время пребывания в разрядной зоне τ_D. Времена релаксации τ_R, рассчитанные в приближении модели твердых сфер и с использованием потенциала Леннарда-Джонса для взаимодействия между молекулами водорода по [22], при ожидаемой поступательной температуре 600 К равняются (6,5—9,9)$\times10^{-5}$ с и 9,9$\times10^{-5}$ с соответственно. Оценка времени пребывания молекулы водорода τ_D в зоне разряда дает $\tau_D \approx 10^{-4}$ с. Это время оказывается соизмеримым или больше, чем время релаксации, т.е. $\tau_D \geq \tau_R$. Рассчитанное в [23] значение времени жизни $\tau_{e'}\left(d^3\Pi_u^-\right)$ равняется 40 нс. Величины τ_D и τ_R больше, чем $\tau_{e'}\left(d^3\Pi_u^-\right)$. Вращательная релаксация молекул водорода в плазме не завершилась. Для иерархии времен τ_D, $\tau_{e'}\left(d^3\Pi_u^-\right)$ и τ_R справедливо соотношение:

$$\tau_D \geq \tau_R >> \tau_{e'}\left(d^3\Pi_u^-\right).$$

Это соотношение времен показывает, что в условиях эксперимента строго отождествлять $T_{rot}\left(X^1\Sigma_g^+\right)$ с T_g нельзя. Тем не менее, можно получить оценку T_g сверху. Значения T_g, определенные с использованием соотношения (4), в области (3), составляют 620 ± 60 и 650 ± 60 К при охлаждении диполярного источника плазмы водой и парами жидкого азота, соответственно. В области (4) значение T_g меньше и равняется 430 ± 50 К при охлаждении проточной водой и парами жидкого азота. Это понятно, поскольку при удалении от источника плазмы температура должна уменьшаться за счет теплоотвода через стенки камеры. Этот результат косвенно свидетельствует в пользу того, что определенные таким образом температуры коррелируют с T_g.

Заключение

Эмиссионная спектроскопия в области длин волн 601—627 нм использована для измерения ФРВУ (J' = 1—5) молекулы водорода в состоянии в водородной плазме, полученной с помощью диполярного источника при давлении 0,01 Торр. Установлено, что ФРВУ (J' = 1—5) молекулы водорода в состоянии является больцмановской. Значения вращательной температуры лежат в диапазоне 325—205 К. Оценки поступательной температуры показали, что она зависит от пространственных координат, уменьшается при удалении от источника плазмы и лежит в диапазоне 650—420 К. Полученные результаты важны и будут использоваться при анализе колебательных спектров молекулы водорода в разрядной камере с диполярными источниками плазмы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Очкин В. Н.* Спектроскопия низкотемпературной плазмы. — М.: Физматлит., 2006.

2. *Шахатов В. А., Лебедев Ю. А.* // Успехи прикладной физики. 2014. Т. 2. № 6. С. 571.

3. *Шахатов В. А., Лебедев Ю. А.* // Успехи прикладной физики. 2015. Т. 3. № 1. С. 21.

4. *Lacoste A., Lagarde T., Bechu S., et al.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2002. V. 11. P. 1.

5. *Svarnas P., Annaratone B. M., Bechu S., et al.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2009. V. 18. P. 045010.

6. *Lacoste A., Bechu S., Maulat O., et al.* / Plasma Sources Sci. Technol. 2009. V. 18. P. 015017.
7. *Bechu S., Soum-Glaude A., Bes A., et al.* // Physics of Plasmas. 2013. V. 20. P. 101601.
8. *Dieker G. H.* The Hydrogen Molecule Wavelength Tables. — N. Y.: Wiley, 1972.
9. *Суржиков С. Т.* Оптические свойства газов и плазмы. — М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2004.
10. *Iordanova S.* // Journal of Physics: Conference Series. 2008. V. 113. P. 012005.
11. *Xiao B., Kado S., Kajita S., et al.* // Plasma Phys. Control. Fusion. 2004. V. 46. P. 653.
12. *Tsankov T. V., Toko K, Czarnetzki U.* // Physics of Plasmas. 2012. V. 19. P. 123503.
13. *Автаева С. В.* Барьерный разряд. Исследование и применение. — Бишкек: Издательство КРСУ, 2009.
14. *Ginsburg N., Dieke G. H.* // Phys. Rev. 1941. V. 59. P. 632.
15. *Лавров Б. П.* Электронно-вращательные спектры двухатомных молекул и диагностика неравновесный плазмы // Химия плазмы. Вып. 11. Сб. ст. / Под ред. Смирнова Б. М. — М.: Атомиздат, 1984.
16. *Shikama T., Kado S., Kuwahara Y., et al.* // Plasma and Fusion Research. 2007. V. 2. P. S1045.
17. *Fujii K., Shikama T., Goto M., et al.* // Phys. Plasmas. 2013. V. 20. P. 012514.
18. *Gritsinin S. I., Kossyi I. A., Malykh N. I., et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 1998. V. 31. P. 2942.
19. *Tomasini L., Rousseau A., Gousset G., et al.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 1996. V. 29. P. 1006.
20. *Akatsuka H., Shimizu Y., Nezu A., et al.* // Proc. 8th International Conference on Reactive Plasma / 31th Symposium Plasma Processing (ICRP-8/SPP-31). Tokyo: Japan Society of Applied Physics, 2014. P. 5P–AM–S02–P01.
21. *Лебедев Ю. А., Мокеев М. В.* // Физика плазмы. 2003. Т. 29. С. 251.
22. Физико-химические процессы в газовой динамике. Компьютеризованный справочник в 3-х томах. Том 1: Динамика физико-химических процессов в газе и плазме / Под ред. Черного Г. Г., Лосева С. А. — М.: Изд. Моск. ун-та, 1995.
23. *Fantz U., Wunderlich D.* Franck — Condon Factors, Transition Probabilities and Radiative Lifetimes for Hydrogen Molecules and their Isotopomeres. INDC (NDS)-457 Report. Austria. Vienna: IAEA, 2004. http://www-amdis.iaea.org

Rotational distribution of hydrogen molecules in the state $d^3\Pi_u^-$ in the discharge with electron cyclotron resonance

S. Bechu[1], A. Lacoste[1], Yu. A. Lebedev[2], and V. A. Shakhatov[2]

[1]LPSC, Université Grenoble-Alpes
CNRS/IN2P3, F-38026 Grenoble, France
E-mail: ana.lacoste@ujf-grenoble.fr; stephane.bechu@ujf-grenoble.fr

[2]A. V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of Russian Academy of Science (TIPS RAS)
29 Leninskii prospect, Moscow, 119991, GSP-1, Russia
E-mail: lebedev@ips.ac.ru; shakhatov@ips.ac.ru

Received March 18, 2015

Method of emission spectroscopy [1—3] was used for study of rotational distributions of hydrogen molecules in ECR discharge at pressure 0.01 Torr. The experiments were performed at the facility with the dipolar plasma sources (Fig. 1) in CRPMN LPSC (Grenoble, France) [4—7]. Discharge chamber is a metal cylinder made of stainless steel with a diameter of 100 mm. Walls are insulated from the plasma by glass cylinder. Microwave power (200—1200 W at a frequency of 2.45 GHz) is divided into four parts, each of which is applied to the four dipolar plasma sources. Sources were cooled by the flowing water or liquid nitrogen vapor. Spectral studies of STP performed in two areas of the camera (3 and 4 in Fig. 1) using the spectrometer Horiba Jobin–Yvon HR1000 with spectral resolution 0.01 nm. Spectra were calibrated using the tungsten band lamp [8]. Method of relative intensities [1—3, 8, 9] was used for determination of rotational distribution function (RDF) of molecules in the state $d^3\Pi_u$. In visible part of spectrum the most intensive spectrum of hydrogen molecules emission was observed in the range λ = 601—627 nm. Spectral composition is similar to that observed in in RF discharge [10—13] and enriched by lines of singlet and triplet transitions as compares with the DC positive column [1]. Emission lines of Q-branches (Q(1), Q(2), Q(3), Q(4) и Q(5)) of sequences with Δv = 0—2 Fulcher α- system $H_2\left(d^3\Pi_u, v_d \to a^3\Sigma_g^+, v_a\right)$ were choose for study the RDF of hydrogen molecules. It was shown that the RDF (J′ = 1—5) of hydrogen molecules in the state $d^3\Pi_u^-$ coincides with the Boltzmann

law and rotational temperatures $T_{rot}\left(d^3\Pi_u^-\right)$ for levels v_d = 0—2 lies in the range 325—205 К depending on the place of determination (decreased with increasing the distance from the dipolar plasma source. Figure 2 shows the example of the RDF. Temperatures $T_{rot}\left(d^3\Pi_u^-\right)$ = 205—325 К are in the range of $T_{rot}\left(d^3\Pi_u^-\right)$, known for gas discharge plasma in different discharges [1, 11, 12, 14—16, 20, 21]. Hierarchy of characteristic times for different hydrogen plasma processes (time of rotational relaxation τ_R, residence time τ_D and lifetime of excited state $\tau_{e'}\left(d^3\Pi_u^-\right)$) was determined: $\tau_D \geq \tau_R >> \tau_{e'}\left(d^3\Pi_u^-\right)$. This inequality shows that it is impossible correctly relate the rotational temperature $T_{rot}\left(X^1\Sigma_g^+\right)$ and translational T_g temperature in the conditions of experiments. But it is possible to estimate the upper levels of the translational temperature in different parts of the discharge: 650 and 420 К in region 3 and 4, correspondingly. Temperature decreases with increasing the distance from the ECR plasma source. This result is indirect evidence that the above temperatures correlate with the real gas temperature.

PACS: 51.50.+v, 52.25.-b, 52.40.Fd, 52.50.Dg, 52.50.Sw, 52.70.Ds

Keywords: hydrogen, electron cyclotron resonance, emission spectroscopy, temperature.

REFERENCES

1. V. N. Ochkin, *Spectroscopy of Low-Temperature Plasma* (Fizmatlit, Moscow, 2006) [in Russian].
2. V. A. Shakhatov and Yu. A. Lebedev, Uspekhi Prikladnoi Fisiki **2,** 571 (2014).
3. V. A. Shakhatov and Yu. A. Lebedev, Uspekhi Prikladnoi Fisiki **3,** 21 (2015).
4. A. Lacoste, T. Lagarde, S. Bechu, et al., Plasma Sources Sci. Technol. **11,** 1 (2002).
5. P, Svarnas, B. M. Annaratone, S. Bechu, et al., Plasma Sources Sci. Technol. **18,** 045010 (2009).
6. A. Lacoste, S. Bechu, O. Maulat, et al., Plasma Sources Sci. Technol. **18,** 015017 (2009).
7. S. Bechu, A. Soum-Glaude, A. Bes, et al., Physics of Plasmas **20,** 101601 (2013).
8. G. H. Dieker, *The Hydrogen Molecule Wavelength Tables.* (N.Y.: Wiley, 1972).
9. S. T. Surzhikov, *Optical Properties of Gases and Plasma.* (Moscow: Publ. Co. N.E.Bauman MGTU, 2004) [in Russian].
10. S. Iordanova, Journal of Physics: Conference Series **113,** 012005 (2008).
11. B. Xiao, S. Kado, S. Kajita, et al., Plasma Phys. Control. Fusion **46,** 653 (2004).
12. T. V. Tsankov, K. Toko, and U. Czarnetzki, Physics of Plasmas **19,** 123503 (2012).
13. S. V. Avtaeva, *Barrier Discharge. Investigation and Application* (KRSU, Bishkek, 2009) [in Russian].
14. N. Ginsburg and G. H. Dieke, Phys. Rev. **59,** 632 (1941).
15. B. P. Lavrov. *Electron-Rotational Spectra of Diatomic Molecules and Plasma Diagnostics* in Book: *Chemistry of Plasma. No. 11.* Ed. by B. M. Smirnov (Moscow. Atomizdat, 1984).
16. T. Shikama, S. Kado, Y. Kuwahara, et al., Plasma and Fusion Research. **2,** S1045 (2007).
17. K. Fujii, T. Shikama, M. Goto, et al., Phys. Plasmas 20, 012514 (2013).
18. Gritsinin S.I., Kossyi I.A., Malykh N.I., et al., J. Phys. D: Appl. Phys. **31,** 2942 (1998).
19. L. Tomasini, A. Rousseau, G. Gousset, et al., J. Phys. D: Appl. Phys. **29,** 1006 (1996).
20. H. Akatsuka, Y. Shimizu, A. Nezu, et al., in *Proc. 8-th International Conference on Reactive Plasma / 31th Symposium Plasma Processing (ICRP-8/SPP-31)* (Tokyo: Japan Society of Applied Physics, 2014). P. 5P–AM–S02–P01.
21. Yu. A. Lebedev and M. V. Mokeev, Plasma Physics Reports **29,** 226 (2003).
22. *Physical-Chemical Processes in Gas Dynamics. Computerized Handbook. V.1:* in Book: *Dynamics of Physical-Chemical Processes in Gases and Plasma.* Ed. by G.G Chierniy and S.A. Losev (Moscow, Publ. Co. Moscow Univ., 1995) [in Russian].
23. U. Fantz and D. Franck Wunderlich, *Condon Factors, Transition Probabilities and Radiative Lifetimes for Hydrogen Molecules and Their Isotopomeres*. (INDC (NDS)-457 Report. Austria. Vienna: IAEA), 2004. http://www-amdis.iaea.org