

УДК 535.33
ББК 22.344
О 95

Очкин В. Н. **Спектроскопия низкотемпературной плазмы.** — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. — 472 с. — ISBN 5-9221-0701-1.

Описаны возможности и современное состояние исследований низкотемпературной плазмы методами классической и лазерной спектроскопии. Рассматриваются вопросы физической интерпретации результатов применения методов эмиссии, абсорбции, рефракции и рассеяния света к термически неравновесной плазме, их связям с микроскопическими и макроскопическими плазменными параметрами. Значительное внимание уделяется исследованиям плазмы по электронным и колебательно-вращательным спектрам простых молекул в отсутствие равновесия различных степеней свободы. Обсуждаются методы определения химического состава, энергобаланса, парциальных температур нейтрального и заряженного компонентов, электрических и магнитных полей в плазме. Книга ориентирована, главным образом, на практические аспекты и содержит справочные данные, полезные экспериментатору, включая атомно-молекулярные константы, спектры излучения молекул в плазме.

Для специалистов-экспериментаторов, работающих в области физики и химии низкотемпературной плазмы, газовых лазеров, а также аспирантов и студентов старших курсов физических специальностей высших учебных заведений.

© ФИЗМАТЛИТ, 2006

ISBN 5-9221-0701-1

© В. Н. Очкин, 2006

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	8
Глава 1. Плазма как объект спектроскопии. Общие понятия	13
1.1. Понятие низкотемпературной плазмы, задачи диагностики	13
1.2. Равновесная плазма	17
1.2.1. Распределения частиц по энергиям (18). 1.2.2. Закон действующих масс, плотности нейтральных и заряженных частиц (19). 1.2.3. Тепловое излучение, закон Кирхгофа (23).	
1.3. Модели равновесия и связанные с ними параметры	25
1.3.1. Локальное термическое равновесие (ЛТР) (26). 1.3.2. Частичное локальное термическое равновесие (ЧЛТР) (28). 1.3.3. Корональная модель (МКР) (31). 1.3.4. Столкновительно-радиационная модель (СРМ) (32).	
1.4. Оптический спектр и плазменные параметры	33
Глава 2. Основные понятия и параметры, связанные с описанием излучения, поглощения и рассеяния света плазмой	38
2.1. Фотометрические величины, замечания по терминологии	38
2.2. Контур спектральной линии	42
2.2.1. Лоренцево уширение (43). 2.2.2. Доплеровское уширение (49). 2.2.3. Совместное действие естественного, доплеровского и столкновительного уширения (52).	
2.3. Поглощение в линиях	53
2.4. Излучение в линиях, проявления оптической плотности	57
2.5. Излучение и поглощение в сплошном спектре	60
2.5.1. Тормозное ff излучение (61). 2.5.2. Тормозное ff поглощение (63). 2.5.3. Рекомбинационное fb излучение (64). 2.5.4. Сечение поглощения при bf фотоионизации (66). 2.5.5. Излучение и поглощение при совместном действии тормозного ff и рекомбинационного fb механизмов (66).	
2.6. Рассеяние света	68
2.6.1. Томсоновское рассеяние на свободном электроны [22] (69). 2.6.2. Рассеяние на связанном электроны (71).	
Глава 3. Методы излучения, поглощения и рассеяния для определения плотностей частиц в дискретных энергетических состояниях	74
3.1. Эмиссионные методы	74
3.1.1. Идентификация спектров (74). 3.1.2. Абсолютные измерения (75). 3.1.3. Излучение протяженных неоднородных источников (78).	

3.2. Методы поглощения с использованием классических излучателей	80
3.2.1. Поглощение на фоне сплошного спектра (80). 3.2.2. Линейчатое поглощение (83). 3.2.3. Самопоглощение мультиплетных линий (88).	
3.3. Спектроскопия поглощения с частотно-перестраиваемыми и широкополосными лазерами	89
3.3.1. О преимуществах лазерных источников перед классическими в прямых измерениях поглощения (90). 3.3.2. Об ограничении чувствительности шумами (90). 3.3.3. Диодная лазерная спектроскопия в ИК диапазоне (92). 3.3.4. Нестационарные когерентные эффекты при регистрации поглощения (97). 3.3.5. Использование классических многопроходных кювет (100). 3.3.6. Поглощение внутри лазерного резонатора (100). 3.3.7. Измерения поглощения по затуханию света во времени (103).	
3.4. Непрямые методы регистрации поглощения лазерного света	107
3.4.2. Оптико-гальваническая спектроскопия (122).	
3.5. Многофотонные процессы, комбинационное рассеяние.	128
3.5.1. Двухфотонное поглощение (128). 3.5.2. Спонтанное комбинационное рассеяние (134). 3.5.3. Вынужденное комбинационное рассеяние (135). 3.5.4. Когерентное антистоксово рассеяние (137).	
Глава 4. Интенсивности в спектрах и распределение энергии плазмы во внутренних и поступательных степенях свободы атомов и молекул	147
4.1. Доплеровское уширение, распределение частиц по скоростям, температура нейтрального газа	147
4.1.1. Замечания по обработке контура (148). 4.1.2. Примеры аномального доплеровского уширения и неравновесных распределений нейтральных частиц по скоростям в плазме (150). 4.1.3. Возбуждение и релаксация атомов и молекул с неравновесной скоростью при взаимодействиях с тяжелыми частицами (152). 4.1.4. Об измерении температуры газа по доплеровскому уширению линий атомов и молекул, возбуждаемых электронами (158). 4.1.5. Спектроскопические проявления движения ионов в плазме (161).	
4.2. Распределения молекул по вращательным уровням.	163
4.2.1. О выделении бальцмановских ансамблей в системе связанных состояний частиц (163). 4.2.2. Распределения молекул по вращательным уровням в электронном состоянии с большим временем жизни (166). 4.2.3. Возбуждение электронно-колебательно-вращательных (ЭКВ) уровней молекул электронным ударом (168). 4.2.4. Возбуждение ЭКВ уровней тяжелыми частицами (175). 4.2.5. Об измерении газовой температуры при наличии параллельных каналов возбуждения вращений молекул (178).	

4.3. Интенсивности в колебательной структуре спектров и распределения молекул по колебательным уровням	183
4.3.1. Элементы колебательной кинетики, энергия и температура колебаний (183). 4.3.2. Измерения колебательных температур и распределений методами спектроскопии поглощения (190). 4.3.3. Эмиссионные методы в ИК области (196). 4.3.4. Комбинации методов излучения и поглощения, обращение спектра (201). 4.3.5. Комбинационное рассеяние (205). 4.3.6. Измерения колебательных температур молекул в основных электронных состояниях по спектрам электронных переходов (208).	
4.4. Распределение частиц по электронным уровням	212
Глава 5. Измерение концентраций атомов и молекул	224
5.1. Общие замечания	224
5.2. Определение концентраций атомов методами поглощения	226
5.2.1. Нейтральные невозбужденные атомы (226). 5.2.2. Метастабильные атомы (238). 5.2.3. Положительные ионы малой кратности (251).	
5.3. Определение концентраций молекул методом поглощения	251
5.3.1. Вероятности оптических переходов двухатомных молекул (251). 5.3.2. Измерение концентраций двухатомных молекул по поглощению на линиях электронного спектра (256). 5.3.3. Измерения по поглощению в колебательно-вращательных спектрах (262). 5.3.4. Поглощение двухатомных молекул в метастабильных электронных состояниях (265). 5.3.6. Поглощение молекулярными ионами (267).	
5.4. Акцинометрические методы	269
5.5. Отрицательные ионы	278
5.5.1. Измерение концентраций (279). 5.5.2. Поглощение света ионами H^- в водородной ЛГР плазме (282).	
Глава 6. Спектральные методы определения электрических и магнитных полей в плазме	289
6.1. Измерения электрических полей по спонтанному излучению атомов в плазме	293
6.1.1. Водородоподобные атомы (293). 6.1.2. Неводородоподобные атомы (299).	
6.2. Лазерная штарковская спектроскопия	302
6.2.1. Штарковская спектроскопия атомов (303). 6.2.2. ЛИФ полярных молекул в электрическом поле (309). 6.2.3. Многофотонное возбуждение атомов (313). 6.2.4. Когерентная штарковская спектроскопия четырехволнового рассеяния (316).	
6.3. Исследования магнитных полей	320
6.3.1. Измерения, основанные на эффекте Фарадея (320). 6.3.2. Спектральные методы (321).	

Глава 7. Определение параметров свободных электронов плазмы	328
7.1. Интерферометрия	328
7.2. Штарковское уширение спектральных линий	332
7.2.1. Общие замечания (332). 7.2.2. Плазменные микрополя (333). 7.2.3. Линейный эффект Штарка (335). 7.2.4. Квадратичный эффект Штарка (338).	
7.3. Обрыв спектральных серий водородоподобных атомов	341
7.4. Интенсивности в непрерывном спектре	344
7.5. Рассеяние света на электронах	346
7.5.1. Рассеяние на электронах, движущихся случайно (томсоновское рассеяние) (348). 7.5.2. Области проявления томсоновского и коллективного рассеяний (349). 7.5.3. Спектр рассеяния и плазменные параметры (прямая задача) (352). 7.5.4. Определение плазменных параметров по спектрам рассеяния (обратная задача) (353). 7.5.5. Ограничения метода, чувствительность, примеры (357).	
7.6. Измерения интенсивностей в линейчатых и полосатых спектрах	362
 Приложение 1. Статистические веса и статистические суммы	 367
 Приложение 2. Преобразования величин, используемых при описании вероятностей оптических переходов в линейчатых спектрах	 376
 Приложение 3. Сечения двухфотонного поглощения для некоторых атомов и молекул из основных состояний	 378
 Приложение 4. Сведения о некоторых двухатомных молекулах для идентификации и обработки спектров низкотемпературной плазмы	 383
П.4.1. Краткие сведения из молекулярной спектроскопии — обозначения состояний и переходов, типы связи, правила отбора, общая структура спектра	383
П.4.2. Азот N_2 , N_2^+	390
П.4.3. Окись углерода CO	404
П.4.4. Водород H_2 и дейтерий D_2	404
П.4.5. Окись азота NO	418
П.4.6. Циан CN	423
П.4.7. Молекула C_2	426
П.4.8. Молекула CH	430
П.4.9. Гидроксил OH	441

Приложение 5. Факторы интенсивностей во вращательной структуре электронно-колебательных переходов двухатомных молекул	454
П.5.1. Синглетные переходы	455
П.5.1.1. Переходы ${}^1X-{}^1X$, $\Delta L = 0$ (455). П.5.1.2. Переходы ${}^1X-{}^1Y$, $\Delta L = \pm 1$ (455).	
П.5.2. Дублетные переходы	455
П.5.2.1. Переходы ${}^2X-{}^2X$, $\Delta L = 0$ (456). П.5.2.2. Переходы ${}^2X-{}^2Y$, $\Delta L = \pm 1$ (457).	
П.5.3. Триплетные переходы	458
П.5.3.1. Переходы ${}^3X-{}^3X$, $\Delta L = 0$ (458). П.5.3.2. Переходы ${}^3X-{}^3Y$, $\Delta L = \pm 1$ (461). П.5.3.3. Переходы ${}^3\Sigma - {}^3\Delta$, $\Delta L = \pm 2$ (462).	
П.5.4. Нормировка вращательных факторов интенсивности	464
П.5.5. О символической записи	465
 Приложение 6. Сведения общего характера для задач спектроскопии плазмы	 467

Предисловие

Низкотемпературная плазма — широко распространенное состояние вещества. Понимание ее свойств важно и с чисто научной точки зрения и при изучении природных космических и атмосферных явлений и в связи с техническими разработками — создание плазменных и люминесцентных источников света, коммутаторов тока, электронных ламп, сварочных устройств, аналитических приборов и систем, широкого спектра энергетических установок и т. д. Области существования и диапазоны параметров плазмы в природе и устройствах необычайно широки. Они, фактически, ограничиваются лишь определением самого понятия низкотемпературной плазмы как среды, содержащей не полностью ионизованную газовую фазу при электрической нейтральности объекта в целом. Термин «низкотемпературная» обязан тому, что неполная ионизация плазмообразующей среды возможна при том, что (в стационарном случае) средние энергии движения частиц различного сорта меньше или порядка величины первого потенциала ионизации. Такая ситуация типична, например, в различного рода пламенах.

Широко распространены и используются устройства на основе разнообразных газовых разрядов. По совокупности протекающих в них процессов проще и лучше изучены (хотя также далеко не в полной мере) разряды в одноатомных газах. Наличие же молекулярных составляющих приводит к увеличению внутренних степеней свободы частиц, многообразным взаимодействиям с перераспределениями энергии внутри и между ними и к превращениям, следствием которых является сложный атомно-молекулярный состав плазмы и ее химическая активность. Интерес к исследованиям таких сложных систем систематически получает все новые стимулы. Общая тенденция развития современных исследований и плазменных технологий проявляется в продвижении в области существенно неравновесных состояний. Они реализуются в плазменных средах различной природы.

Развивается физическая электроника, в том числе квантовая; существует большой класс газоразрядных лазеров на переходах атомов и молекул, включая нестабильные атомы и молекулы, генерируемые непосредственно в плазме [1, 2]. В разрядах осуществляются многочисленные химические процессы как в газовой фазе, так и при взаимодействии плазмы с поверхностями. Сфор-

мировался важный раздел химии и химической технологии — плазмохимия [3, 4, 5]. Ее современные успехи обязаны возможностям сосредоточения вкладываемой в плазму энергии в выделенных степенях свободы частиц и протеканием селективных реакций с характерными временами, сопоставимыми с временами релаксации внутренних движений. При быстром обтекании газом входящих в атмосферу тел образуется плазма, которая также характеризуется разным во времени «откликом» поступательного движения частиц и их внутренних движений на возмущения и т. д.

Многолетний мировой опыт исследований низкотемпературной плазмы выявил столь широкое поле методов, явлений и приложений, что число одних только монографий на эту тему трудно поддается учету. Проводится большое число регулярных национальных и международных тематических конференций. Недавняя попытка представить современное состояние этой области выразилась в виде многотомной Энциклопедии низкотемпературной плазмы [6], издание которой пока не завершено.

Описание неравновесной плазмы должно, вообще говоря, основываться на физической, уровневой кинетике, когда одинаковые, с точки зрения классической химии, частицы в разных квантовых состояниях следует различать по их свойствам. В достаточно полном объеме такой подход, однако, не удастся реализовать даже для атомарной плазмы, что заставляет обращаться к упрощенным моделям [6, 7]; в отношении же молекулярной плазмы трудности многократно возрастают. Естественно поэтому, что, как и в настоящее время, так и в ближайшей перспективе развитие физики и техники низкотемпературной плазмы будет в сильной мере определяться возможностями экспериментальных исследований с последующими теоретическим анализом, обобщениями и прогнозами. В этой ситуации на первый план выдвигается проблема диагностики. С другой стороны, разработка средств диагностики неизбежно сталкивается с изучением совокупностей элементарных процессов в плазме и выбором адекватных моделей, обосновывающих методы, т. е. развитие представлений о свойствах плазмы и методологии ее экспериментальных исследований неразрывно связаны.

Важное, если не центральное, место в группе диагностических методов занимает спектроскопия. Уместно вспомнить в этой связи, что именно исследования спектров пламен, выполненные еще в позапрошлом веке, стимулировали создание квантовой теории. В свою очередь, результаты этой теории решающим образом влияли на развитие оптики и спектроскопии в целом и применительно к плазме в частности, так что развитие физики и техники

плазмы на протяжении XX столетия шло рука об руку с созданием физических основ и техники спектроскопии. Этим объясняется и то, что практически во всех классических книгах по спектроскопии, строению атомов и молекул (см. например, [8–14]) фундаментальные положения иллюстрируются, в значительной мере, примерами из спектроскопии низкотемпературной плазмы.

Спектроскопия плазмы уже давно сформировалась в самостоятельное научное направление, в рамках которого происходит интенсивное накопление сведений, что вызывает необходимость в периодическом их обобщении. Это происходит в различных формах. Наиболее общие и устоявшиеся вопросы излагаются в научно-популярной литературе (например, [15]), включаются в учебники по общей физике, оптике и физике плазмы (например, [16–19]), монографии (например, [3, 4, 7, 20, 21, 22]), тематические сборники (например, [23–25]).

Обнаруживается, однако, что к настоящему времени в обобщающей форме далеко не в должной мере отражено состояние ряда разделов спектроскопии плазмы, обсуждающихся в периодике, причем за довольно заметный период времени. Это, в первую очередь, относится к динамично развивающимся исследованиям по спектроскопии неравновесной плазмы вообще и молекулярной плазмы, в частности. Недостаточно систематизированы практика и перспективы лазерных методов, хотя отдельные аспекты этих проблем рассматриваются в соответствующих сравнительно небольших разделах книг [3, 4, 26] и ряде сборников (например, [3, 4, 6, 23, 26–28]). Специализированные же монографии (например, [29–31]), хотя и не утратили своей ценности за годы, прошедшие после их издания, но охватывают лишь вопросы, относящиеся к начальному этапу привлечения лазеров к исследованиям плазмы. Разобщенность материалов затрудняет соотнесение возможностей методов классической и лазерной спектральной диагностики.

Настоящая книга имеет целью отчасти восполнить эти пробелы в отношении приложений современных экспериментальных методов спектроскопии к неравновесной атомно-молекулярной низкотемпературной плазме. Отдельные общие вопросы методологии включены лишь постольку, поскольку это необходимо для понимания места и возможностей спектроскопии в исследованиях плазмы, определения основных понятий, получения информации из спектроскопических измерений и ее физической интерпретации. В книге также подобраны фактические сведения, необходимые или полезные для практической спектроскопии плазмы.

Книга сопровождается подробным содержанием, что избавляет от необходимости дополнительно пояснять ее структуру.

Приношу мою глубокую благодарность сотрудникам отдела оптики низкотемпературной плазмы ФИАН С. Н. Цхаю за помощь в подготовке книги, И. И. Собельману, В. Н. Колесникову и С. Ю. Савинову за ознакомление с рукописью, замечания и ценные предложения, принятые мною при работе над рукописью. Отмечу также, что параграфы 6.1, 6.2, 7.2 изложены с использованием материала обзоров, подготовленных совместно с В. П. Гавриленко и С. Н. Цхаем, за что я им тоже очень признателен.

Я очень многим обязан моему учителю, одному из основоположников спектроскопии плазмы, профессору Н. Н. Соболеву (1914–1995 гг.), под влиянием которого формировались мои научные интересы.

Список литературы

1. Справочник по лазерам / Под ред. А. М. Прохорова. — М.: Сов. Радио, 1978. Т. 1. — 504 с; Т. 2. — 404 с.
2. Экимерные лазеры / Пер. с англ.; Под ред. Н. Н. Соболева. — М.: Мир, 1981. 245 с.
3. Русанов В. Д., Фридман А. А. Физика химически активной плазмы. — М.: Наука, 1984. — 415 с.
4. Словецкий Д. И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. — М.: Наука, 1980. — 310 с.
5. Колбановский Ю. А. Анализ основных понятий и постулатов арениусовой химической кинетики. — Препринт / ИНХС. № 1. — М., 1971; Полак Л. С. Основные положения и утверждения классической химической кинетики. Там же. — С. 8.
6. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводные тома I–IV / Под ред. В. Е. Фортова. — М.: Наука, 2000.
7. Биберман Л. М., Воробьев В. С., Якубов И. Т. Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы. — М.: Наука, 1982. — 375 с.
8. Герцберг Г. Атомные спектры и строение атомов. — М.: ИЛ, 1948. — 279 с.
9. Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure. 1. Spectra of diatomic molecules. — 2nd ed. — N.Y.: D. van Nostrand, 1951. — 658 p. Русский перевод 1-го изд.: Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. — М.: ИЛ, 1949. — 648 с.
10. Герцберг Г. Спектры и строение простых свободных радикалов. — М.: Мир, 1974. — 208 с.
11. Фриш С. Э. Оптические спектры атомов. — М.; Л.: Физматгиз, 1963. — 640 с.
12. Собельман И. И. Введение в теорию атомных спектров. — М.: Физматгиз, 1963. — 640 с.
13. Митчел А., Земанский М. Резонансное излучение и возбужденные атомы. — М.: ГТТИ, 1937.

14. *Ельяшев М. А.* Атомная и молекулярная спектроскопия. — М.: Физматгиз, 1962. — 892 с.
15. *Арцимович Л. А.* Элементарная физика плазмы. — М.: Госатомиздат, 1963. — 192 с.
16. Курс физики. Т. 2 / Под ред. Н. Д. Папалекси. — М.: ОГИЗ, 1943. — 693 с.
17. *Капцов Н. А.* Физика газового разряда. — М.: ОГИЗ, 1947. — 808 с.
18. *Поль Р. В.* Оптика и атомная физика. — М.: Наука, 1966. — 552 с.
19. *Райзер Ю. П.* Физика газового разряда. — М.: Наука, 1982. — 536 с.
20. *Grim H.R.* Plasma spectroscopy. — N.Y.: McGraw-Hills, 1964. — 580 p.; Principles of plasma spectroscopy. — N.Y.: Cambridge University Press. — 366 p.
21. *Бекефи Дж.* Радиационные процессы в плазме. — М.: Мир, 1978. — 438 с.
22. Кинетические процессы в газах и плазме / Под ред. А. Хохити-ма. — М.: Атомиздат, 1971. — 368 с.
23. Методы исследования плазмы / Под ред. В. Лохте-Хольтгревена. — М.: Мир, 1971. — 552 с.
24. Диагностика плазмы / Под ред. Р. Хаддлстоуна, С. Леонарда. — М.: Мир, 1967. — 515 с.
25. Спектроскопия газоразрядной плазмы / Под ред. С. Э. Фриша. — Л.: Наука, 1970. — 360 с.
26. *Животов В. К., Русанов В. Д., Фридман А. А.* Диагностика неравновесной химически активной плазмы. — М.: Энергоатомиздат, 1985. — 216 с.
27. Spectroscopy of nonequilibrium plasma at elevated pressures / Ed by V. N. Ochkin // Proc. SPIE. 2002. V. 4460. 350 p.
28. Электронно-возбужденные молекулы в неравновесной плазме / Под ред. Н. Н. Соболева. — М.: Наука, 1985. — 186 с.
29. *Душин Л. А., Павлюченко О. С.* Исследование плазмы с помощью лазеров. — М.: Атомиздат, 1968. — 143 с.
30. *Зайдель А. Н., Островская Г. В.* Лазерные методы исследования плазмы. — Л.: Наука, 1977. — 221 с.
31. *Пятницкий Л. Н.* Лазерная диагностика плазмы. — М.: Атомиздат, 1976. — 424 с.

ПЛАЗМА КАК ОБЪЕКТ СПЕКТРОСКОПИИ. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ

1.1. Понятие низкотемпературной плазмы, задачи диагностики

Оптические и спектральные методы исследований плазмы базируются на общих законах взаимодействия электромагнитного излучения с веществом, а многие проблемы диагностики плазмы могут быть вполне аналогичны тем, что возникают и при исследованиях газов. Имеются, однако, и существенные отличия.

Специфика плазмы состоит в наличии заряженных частиц в количествах, достаточных для обеспечения квазинейтральности рассматриваемого элемента пространства. Такое условие можно считать определением плазмы, в соответствии с которым размеры плазменного объекта должны превышать так называемый дебаевский радиус экранирования:

$$r_D = \left(\frac{k_B T_e T_i}{4\pi e e_i (n_e T_e + n_i T_i)} \right)^{1/2}, \quad (1.1)$$

где n_e , e — концентрация и заряд электронов (в см^{-3} и СГСЕ), n_i , e_i — то же для ионов, T_e , T_i — температуры электронов и ионов, в кельвинах, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг/К — постоянная Больцмана. На рис. 1.1 показана зависимость (1.1) при условии $T_e = T_i$ и $k_B T_e$ — в эВ.

Физический механизм, обеспечивающий квазинейтральность, состоит в вытеснении флуктуационно-избыточного заряда на периферию объекта под действием электростатических сил, связанных с этим зарядом. При этом каждая заряженная частица взаимодействует с совокупностью других зарядов с энергией (полагая ионы однозарядными) $w \sim e^2/r_D$. Из требования квазинейтральности следует также, что элемент пространства можно считать плазменным только на временных масштабах больше характерного τ_p , определяемого плазменной (ленгмюровской) частотой ω_L :

$$\tau_p^{-1} < (1/2\pi)\omega_L \sim 10^4 n_e^{1/2}, \text{ Гц} \quad (\text{при } n_e \text{ в } \text{см}^{-3}). \quad (1.2)$$

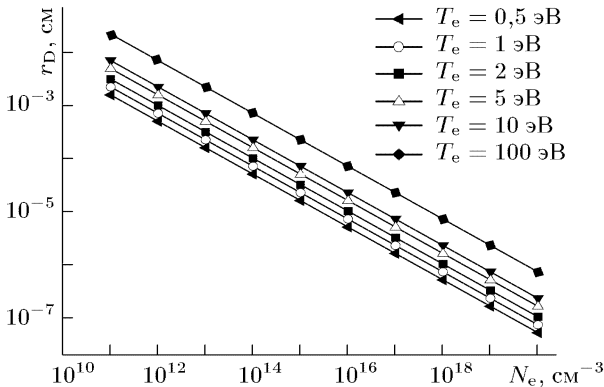


Рис. 1.1. Радиус Дебая и электронная плотность в плазме при различных температурах

За времена $t > \tau_p$ электроны испытывают множественные осцилляции относительно равновесного положения и, хотя, в среднем, среда является квазинейтральной, для плазмы характерно наличие флуктуирующих «статистических» электрических полей.

Из сказанного видно качественное различие нагретого газа и плазмы. Наличие в плазме заметного числа заряженных частиц приводит к их взаимодействию как между собой, так и с незаряженными частицами, вызывая широкий набор различного рода возбуждений.

Плазма по областям условий существования разделяется на горячую (полностью ионизованную), сильно ионизованную и слабо ионизованную [1, 2]. Горячая плазма состоит из электронов и ядер элементов плазмообразующего газа. Если обозначить как ξ отношение плотностей электронов к плотности N нейтральных частиц в исходном плазмообразующем газе, $\xi = n_e/N$, то в горячей плазме $\xi > 1$. В сильно ионизованной плазме присутствуют помимо электронов одно- и многозарядные ионы и величина $\xi \sim 1$. В слабоионизованной плазме число нейтральных частиц превышает число заряженных, $\xi < 1$. Ясно, конечно, что это границы не строгие и, как некоторая условная величина для разграничения сильно- и слабо-ионизованной плазмы, принимается [1] $\xi \approx 10^{-2} - 10^{-4}$.

Можно провести разграничение и по характеру взаимодействия частиц. В горячей плазме при взаимодействиях связанные состояния электронов не проявляются и индивидуальные свойства частиц плазмообразующего газа практически утеряны, спектр излучения является сплошным. В сильно ионизованной плазме дальнедействующие кулоновские силы, не зависящие от инди-

видуальных свойств атомов и ионов, определяют коллективные эффекты и перенос, но внутренняя структура тяжелых (атомы, ионы) частиц проявляется в спектре излучения и кинетике столкновений. В слабоионизованной плазме на первый план выдвигаются процессы взаимодействий нейтральных частиц между собой и с заряженными частицами. Они, главным образом определяют перенос, кинетику процессов столкновений и радиационные свойства плазмы.

Определим понятие низкотемпературной плазмы как объединительное для сильно- и слабо-ионизованной плазм, когда существенны проявления индивидуальных свойств и энергетической структуры тяжелых частиц. Вытекающее отсюда ограничение области существования низкотемпературной плазмы — энергии свободного движения частиц, так же, как и энергии внутренних степеней свободы не должны заметно превышать первый потенциал ионизации.

Существенное влияние на свойства плазмы оказывает наличие в ней молекул. Они могут входить в состав плазмообразующих одноатомных газов как примеси либо образоваться в плазме из атомов, ионов. Если даже исходный газ состоит из молекул полностью, то в плазме образуются и их соединения и фрагменты, в том числе одноатомные частицы, т. е. низкотемпературная плазма всегда содержит и атомы, и молекулы. Принято, тем не менее, (см., например, [1]) называть плазму атомарной, если доля молекул в исходном газе не превышает $\sim 10^{-3}$. В общем же смысле низкотемпературная плазма является атомно-молекулярной.

Для ограничения круга рассматриваемых в данной книге плазменных объектов используется еще один параметр γ . Он разделяет идеальную и неидеальную плазмы и выражается как отношение средней потенциальной энергии взаимодействия частиц E_p к их средней тепловой энергии E_k , $\gamma = E_p/E_k$. Мы будем иметь дело с идеальной плазмой, где параметр $\gamma \ll 1$. Это означает, что на большей части пути при своих перемещениях свободные (не объединенные в атомно-молекулярные конструкции) нейтральные и заряженные частицы не взаимодействуют, как и в обычном идеальном газе. Для сильно ионизованной плазмы характерны кулоновские взаимодействия и отступления от идеальности проявляются, например, для термической плазмы с температурой 1 эВ при концентрациях $n_e, n_i > 10^{17}-10^{18} \text{ см}^{-3}$. В слабоионизованной плазме определяющими являются заряд-дипольные взаимодействия и условие идеальности может нарушаться при концентрациях нейтральных частиц $N > 10^{19}-10^{21} \text{ см}^{-3}$.

Данная книга посвящена спектроскопии идеальной низкотемпературной плазмы. Для краткости используемый ниже термин

«плазма» имеет указанный ограниченный смысл, если не оговорено специально. Несмотря на сделанные ограничения по предмету исследования, круг объектов, относящихся к этому понятию по-прежнему весьма многообразен. Рисунок 1.2 иллюстрирует свойства электронного компонента плазмы некоторых лабораторных и природных объектов [1, 3, 4]. Объекты располагаются на плоскости, где ось абсцисс — концентрация электронов, а ось ординат — степень ионизации.

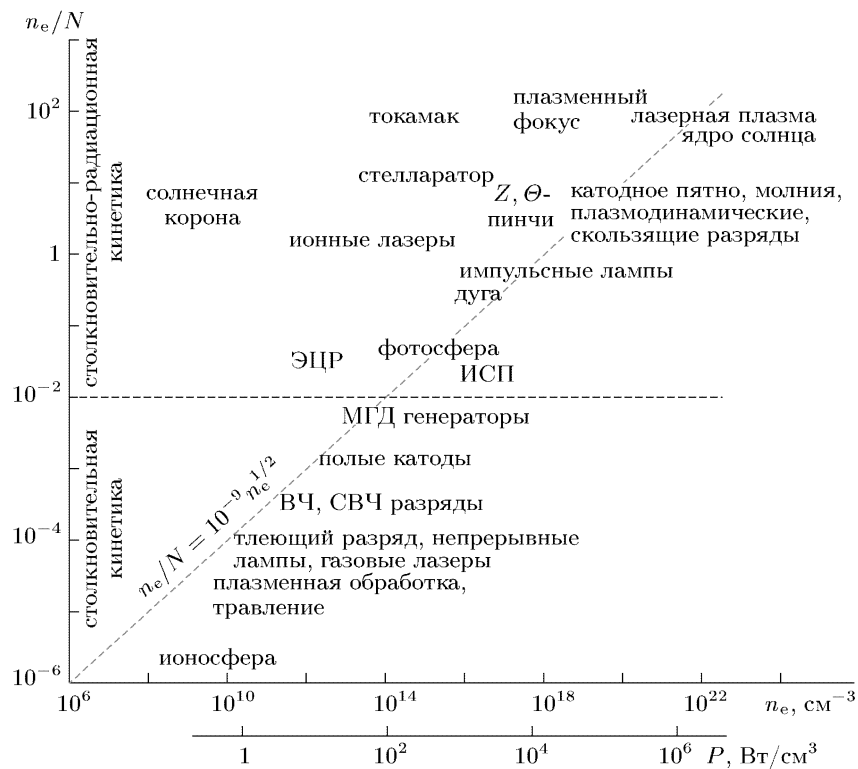


Рис. 1.2. Степени ионизации и концентрации электронов в некоторых плазменных объектах: ЭЦР — электронный циклотронный резонанс; ИСП — индуктивно-связанная плазма

В отличие от контактных (зондовых), спектральные и оптические методы необычайно широки по диапазонам измеряемых параметров и по степени локализации невозмущающих измерений — от космических до $\sim \lambda^3$, где λ — длина волны излучения. При этом обеспечивается возможность высочайшего временно-го разрешения (в современных методах лазерной спектроскопии

до $\sim 10^{-14}$ с.) Этим также определяются колоссальное многообразие объектов, возможностей и приемов оптической и спектральной диагностики плазмы. Надо, кроме того, учесть, что и в природных, и в технических объектах плазма всегда граничит с областями объемного заряда и нейтрального плазмообразующего газа, принципиально важных для поддержания плазмы и составляющих единую систему, как правило, не замкнутую. Локальность оптических методов позволяет диагностировать и соответствующие таким системам структуры.

Типичные задачи диагностики плазмы включают в себя определение количественного и качественного химического состава, выяснение как общего энергобаланса, так и распределений энергии между различными частицами и их состояниями в квантовом и непрерывном спектрах, нахождение параметров заряженных частиц, установление структуры электрических и магнитных полей. Важную роль спектроскопия играет в изучении элементарных процессов, реализация которых во многих применениях является целью создания плазменных устройств (генерация света, плазменные химические процессы и др.).

Естественная для спектроскопии высокая избирательность по отношению к различным энергетическим состояниям частиц составляет главное ее достоинство, в том числе и для исследований плазмы. В оптических спектрах плазмы проявляется необычайно высоко развитая структура ее энергетических состояний. При этом, однако, «платой» за столь высокую информативность измерений оказывается то, что важнейшей и, часто наиболее трудной, стороной спектроскопических исследований оказывается именно интерпретация результатов эксперимента. Масштаб этих трудностей в сильной мере зависит от вида равновесия в каждом конкретном плазменном объекте. В характерных для плазмы условиях сильного возбуждения отдельных частиц и их ансамблей число параметров, адекватно описывающих состояние как собственно объекта, так и его оптического спектра, определяется степенью отступления от состояния термодинамического равновесия.

1.2. Равновесная плазма

Равновесной называют плазму, находящуюся в состоянии термодинамического равновесия (ТР). Вне зависимости от того, как плазма создана и поддерживается, понятие температуры T имеет один и тот же термодинамический смысл для описания распределения частиц в непрерывном и дискретном энергетическом спектрах, соотношения плотностей нейтральных и заряженных частиц различного химического сорта, спектра излучения

и поглощения света. В силу такой универсальности число уравнений, описывающих ТР плазму сравнительно невелико. Плазма, полностью отвечающая этому определению не существует ни в природе ни в технике ни в лаборатории. Однако ее описание важно, поскольку позволяет ввести базовые понятия и соотношения, а на основе анализа условий их выполнения или нарушения строить различные модели, являющиеся тем или иным приближением по отношению ТР плазме [2, 5, 6].

1.2.1. Распределения частиц по энергиям. Распределение плотностей N частиц сорта s в непрерывном спектре по модулю скорости v дается формулой Максвелла для функции распределения $f(v) = dN/(N dv)$; $dN = N f(v) dv$. Функция распределения $f(v)$ выражает долю частиц от общей плотности N , приходящуюся на интервал скоростей dv :

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp \left\{ -\frac{Mv^2}{2k_B T} \right\}, \quad (1.3)$$

M_s — масса частицы. Для распределения компонент скорости вдоль выделенного направления z изотропного объекта

$$f(v_z) = \left(\frac{M}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \exp \left\{ -\frac{Mv_z^2}{2k_B T} \right\}. \quad (1.4)$$

Распределение частиц по дискретным уровням энергетического спектра описывает формула Больцмана

$$\frac{N_k}{N_l} = \frac{g_k}{g_l} \exp \left\{ -\frac{\Delta E_{kl}}{k_B T} \right\}, \quad (1.5)$$

где ΔE_{kl} — разность энергий уровней k и l , g_k и g_l — статистические веса уровней. Формула (1.5) указывает относительные значения плотностей заселенностей уровней k и l . Условие термодинамического равновесия предполагает, что (1.5) применимо ко всем уровням k и l и является универсальным для всех связанных состояний системы.

Плотность частиц на выделенном уровне может быть выражена при этом условии и через полную плотность частиц N данного сорта, если ΔE_{k0} отсчитывается от уровня основного состояния $l = 0$:

$$\frac{N_k}{N} = \frac{g_k}{Q_{\text{in}}} \exp \left\{ -\frac{\Delta E_{k0}}{k_B T} \right\}. \quad (1.6)$$

Здесь Q_{in} — так называемая внутренняя статистическая сумма (сумма по связанным состояниям) частицы, определяющая со-

отношение плотностей возбужденных и невозбужденных частиц,

$$Q_{\text{in}} = \frac{1}{N} \sum_k g_k N_k, \quad (1.7)$$

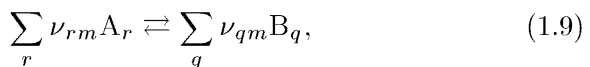
что при условии равновесия (1.5) соответствует

$$Q_{\text{in}} = \sum_k g_k \exp \left\{ -\frac{\Delta E_{k0}}{k_B T} \right\}. \quad (1.8)$$

Энергия отсчитывается от положения низшего уровня связанного состояния, на что особенно следует обратить внимание в случае молекул, когда нижний уровень не совпадает с минимумом кривой потенциальной энергии. Значения статистических весов и статистических сумм (сумм по состояниям) систематически требуются во многих задачах, связанных с термодинамикой и статистикой различного рода систем. В спектроскопии вообще и спектроскопии плазмы, в частности, типичной задачей является нахождение полной плотности частиц N по измеренной плотности ограниченного числа квантовых состояний N_k . Это делается с помощью (1.6), для чего требуется знать значение статистической суммы. Нахождение статистических сумм для многоатомных молекул представляет самостоятельную, часто сложную, задачу. Некоторые сведения о статистических весах и суммах, часто требуемые в спектроскопии низкотемпературной плазмы приведены в Приложении 1.

1.2.2. Закон действующих масс, плотности нейтральных и заряженных частиц. Поглощение и выделение энергии в плазме приводит к отличию ее состава от состава исходного плазмообразующего газа [7, 8]. Происходят химические изменения, появляются заряженные частицы. В условиях равновесной плазмы за основу анализа ее компонентного состава может быть положен известный закон действующих масс.

Пусть в системе протекает совокупность превращений частиц из A_r в B_q и обратно в ходе n реакций:



где стехиометрические коэффициенты ν_{rm} и ν_{qm} показывают, сколько частиц A_r и B_q расходуется или образуется в каждом акте реакции m , $1 \leq m \leq n$. В системе с установившимся составом соотношение плотностей частиц характеризуется набором

так называемых констант равновесия K_m , зависящих от температуры:

$$\prod_q [B_q]^{\nu_{qm}} \left(\prod_r [A_r]^{\nu_{rm}} \right)^{-1} = K_m(T). \quad (1.10)$$

Здесь квадратные скобки обозначают концентрации частиц. Закон действующих масс (1.10) (см., например, [5, 8–10]) выражает константы равновесия через статистические суммы частиц-реактентов и дефект энергии реакций:

$$K_m(T) = \prod_r Q_r^{\nu_{rm}} \left(\prod_q Q_q^{\nu_{qm}} \right)^{-1} \exp \left\{ \frac{\Delta E_m}{k_B T} \right\}, \quad (1.11)$$

$$\Delta E_m = \sum_r E_{rm} - \sum_q E_{qm}.$$

В (1.11) входят полные статистические суммы, включая поступательную и внутреннюю $Q = Q_{\text{tr}} Q_{\text{in}}$ (Приложение 1).

Для реакции диссоциации двухатомной молекулы $AB \rightleftharpoons A + B$ выражение (1.11) сводится к следующему выражению:

$$\frac{[A][B]}{[AB]} = K_d(T) = \frac{Q_A Q_B}{Q_{AB}} \exp \left\{ -\frac{E_d}{k_B T} \right\} \approx$$

$$\approx 1,89 \cdot 10^{20} (\mu_{AB} T)^{3/2} \frac{Q_{A,\text{in}} Q_{B,\text{in}}}{Q_{AB,\text{in}}} \exp \left\{ -\frac{E_d}{k_B T} \right\}. \quad (1.12)$$

Здесь E_d — энергия диссоциации AB , μ_{AB} — приведенная масса в атомных единицах.

Важным частным случаем реакций (1.9) для плазмы является ионизация $A \rightleftharpoons A^+ + e$, для которой константа равновесия (1.12) имеет вид

$$\frac{[A^+]n_e}{[A]} = K_i(T) = \frac{2Q_{A^+,\text{in}} (2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{Q_{A,\text{in}} h^3} \exp \left\{ -\frac{I_A}{k_B T} \right\} \approx$$

$$\approx 4,7 \cdot 10^{15} T^{3/2} \frac{Q_{A^+,\text{in}}}{Q_{A,\text{in}}} \exp \left\{ -\frac{I_A}{k_B T} \right\}. \quad (1.13)$$

Здесь I_A — энергия (потенциал) ионизации атома (иона). Для свободного электрона $Q_{e,\text{in}} = 2$ (две ориентации спина). Формула (1.13) носит название формулы Саха. Она легко обобщается для случая ионов более высокой кратности z простой заменой A на $A^{(z-1)}$, A^+ на $A^{(z)}$. Заметим также, что в литературе по физике плазмы иногда используется так называемая формула Саха–Больцмана, когда комбинируются формулы (1.13) и (1.6) для замены в константе равновесия полной плотности

$N = [A]$ на заселенность отдельного уровня $N_k = [A(k)]$ (см., например, ([11], с. 132)). Это иногда бывает удобно именно в задачах спектроскопии плазмы, если измерение заселенностей возбужденных уровней проще, чем измерение полной плотности частиц определенного сорта.

На этом частном примере применения закона действующих масс к ионизации отметим следующие обстоятельства:

— При наличии нескольких сортов частиц соотношения Саха (1.13) записываются для каждого из них. Ионы любого типа должны находиться в равновесии с полной концентрацией n_e электронов, образовавшихся вследствие ионизации всех частиц. В силу сильной (экспоненциальной) зависимости в (1.13) от потенциала ионизации, частицы с меньшим потенциалом, как правило (с точностью до различия статистических сумм), оказываются основным поставщиком электронов и соответствующих ионов.

— Прямое использование табличных значений потенциала ионизации I_A (Приложение 6) для изолированного атома в соотношениях ионизационного равновесия (1.13) не вполне корректно. Это связано с кулоновскими взаимодействиями зарядов в дебаевской сфере (п. 1.1) с энергией $\sim e^2/r_D$ и проявлением эффекта так называемого понижения потенциала ионизации в плазме. Как правило, для рассматриваемой нами идеальной плазмы, это влияние невелико, хотя при высоких температурах может давать поправку. Понижение потенциала на величину $\Delta I_A \sim 1$ эВ достигается при концентрациях электронов $\sim 10^{19}$ см $^{-3}$ [5, 12], причем для разных газов это соответствует различной температуре. Так, в ([7], с. 188) разобран пример воздуха при нормальной плотности и температуре 10^5 К. При столь сильном нагреве эффект понижения потенциала ионизации приводит к увеличению степени ионизации на 14%.

Для расчета концентраций нейтральных и заряженных компонентов должна быть решена система уравнений для закона действующих масс. На рисунках 1.3 приведены примеры расчета нейтрального и зарядового состава равновесной плазмы атмосферного давления в воздухе (а), аргоне (б), азоте (в), водороде (г) (в см $^{-3}$) [5] и парах воды (д) (в парциальных давлениях, дин/см 2) [12].

Для характеристики глубины изменений какого-либо компонента плазмообразующего газа за счет химических (в том числе зарядовых) превращений часто используют параметр $\langle \alpha \rangle$ — степень диссоциации, ионизации, конверсии... — как отношение изменения исходной концентрации к суммарной концентрации образовавшихся продуктов. Так, если в плазме присутствуют преимущественно однозарядные ионы, то степень ионизации

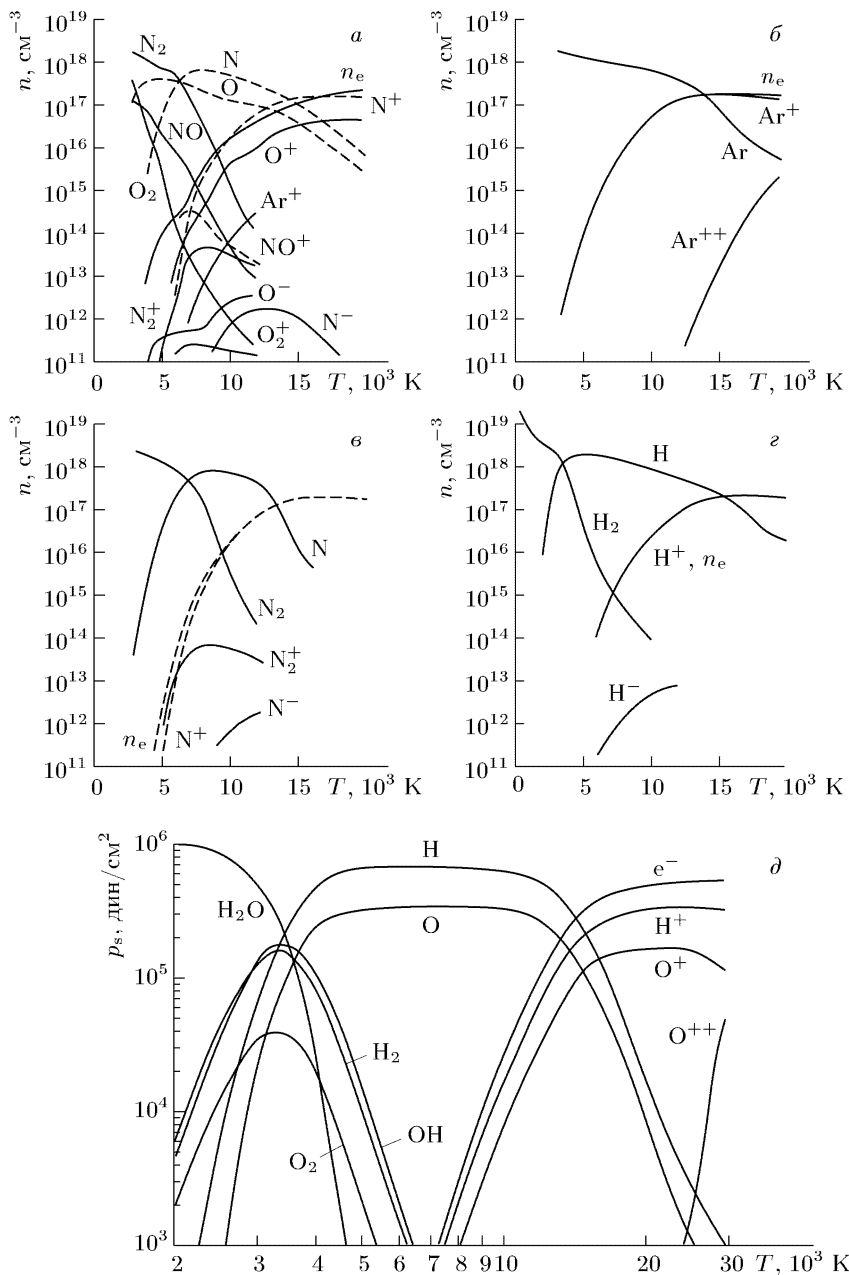


Рис. 1.3. Химический состав равновесной плазмы при атмосферном давлении в зависимости от температуры: *a* — воздух; *б* — аргон; *в* — азот; *г* — водород; *д* — пары воды

компонента А составляет $\langle \alpha_i \rangle = n_e / ([A] + n_e)$. Если $\langle \alpha_i \rangle \ll 1$, то, при той же температуре концентрация $[A]$ близка к исходной концентрации $[A_0]$ и, с учетом равенства концентраций электронов и ионов, из (1.13) видно, что

$$K_i = [A] \langle \alpha_i \rangle^2; \quad \langle \alpha_i \rangle \sim [A]^{-1/2} \exp\{-I_A / 2k_B T\}. \quad (1.14)$$

Степень ионизации в идеальной плазме быстро растет с температурой и, медленнее, с уменьшением давления газа.

1.2.3. Тепловое излучение, закон Кирхгофа. Еще одна важная характеристика плазмы — функция распределения N_ν энергий (частот) распространяющихся в ней фотонов. Фотоны имеют целый спин (бозоны) и подчиняются статистике Бозе–Эйнштейна. Если излучение и материя имеют общую температуру T , то, согласно этой статистике,

$$N_\nu = \left(\exp \left\{ \frac{h\nu}{k_B T} - 1 \right\} \right)^{-1}. \quad (1.15)$$

Прямым следствием такого распределения является то, что в условиях теплового равновесия излучение плазмы имеет сплошной спектр, совпадающий со спектром абсолютно черного тела («черное» излучение). Объемная спектральная плотность излучения описывается формулой Планка:

$$u_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \left(\exp \left\{ \frac{h\nu}{k_B T} \right\} - 1 \right)^{-1}, \quad (1.16)$$

ν — частота излучения. Интегральная объемная плотность излучения дается законом Стефана–Больцмана:

$$u = \int_0^\infty u_\nu d\nu = aT^4, \quad (1.17)$$

$a = 7,56 \cdot 10^{-15}$ эрг/см³·К⁴. «Черное» излучение находится в равновесии с другими формами вещества в плазме. Это не означает, однако, что полная плотность энергии излучения u равна плотности энергии других частиц. Так, кинетическая энергия движения частиц в 1 см³, $E_k = (3/2)k_B T N_0$, где число Лошмидта $N_0 = 2,7 \cdot 10^{19}$ см⁻³ и отношение $E_k/u = 0,74 \cdot 10^{18} T^{-3}$ сравнится с единицей лишь при температуре около миллиона градусов.

Для изучения процессов в плазме в первую очередь представляют интерес именно величины u , u_ν . Однако, в реальных экспериментах измеряется не внутренняя световая энергия объекта, а часть светового потока P от объекта, поступающая на

регистрирующий прибор. Связанная с ним величина I называется интенсивностью излучения (подробнее о терминологии см. ниже, п. 2.1) объекта. Она определяется как абсолютная величина плотности потока энергии (вектор Умова–Пойнтинга) излучения:

$$I = \langle |S| \rangle, \quad \mathbf{S} = \frac{c}{4\pi} [\mathbf{E} \times \mathbf{H}], \quad (1.18)$$

\mathbf{E} и \mathbf{H} — векторы электрического и магнитного полей световой волны. При этом внутри телесного угла $d\Omega$ через площадку ds , проходящую через рассматриваемую точку пространства, за единицу времени излучение переносит энергию $I d\Omega ds \cos \theta$ (θ — угол между осью конуса с раствором $d\Omega$ и нормалью к ds). Отнесенная к спектральному интервалу $d\nu$, она называется спектральной интенсивностью I_ν . Спектральная интенсивность может быть выражена через объемную спектральную плотность:

$$u_\nu = \int \frac{I_\nu d\Omega}{q}, \quad q = \frac{c}{n_\nu}, \quad (1.19)$$

$$I_\nu d\nu = \frac{2qh\nu^3}{c^3} \left(\exp \left\{ \frac{h\nu}{k_B T} \right\} - 1 \right)^{-1} d\nu. \quad (1.20)$$

Еще в 19 веке Кирхгоф, исходя из общих принципов термодинамики, рассмотрел соотношение между способностями нагретого вещества излучать (ε_ν — спектральная излучательная способность, мощность излучения элемента объема dV в телесный угол $d\Omega$ равна $\varepsilon_\nu dV d\Omega$) и поглощать (коэффициент поглощения χ_ν) свет. Согласно Кирхгофу, интенсивность излучения, распространяющегося в среде с показателем преломления $n = \sqrt{\varepsilon\mu}$ [13], связана со спектральной излучательной способностью и коэффициентом поглощения формулой

$$\frac{I_\nu}{n_\nu^2} = \frac{\varepsilon_\nu}{\chi_\nu n_\nu^2} = \rho_\nu(T), \quad (1.21)$$

причем $\rho_\nu(T)$ — универсальная (одинаковая для всех сред, находящихся в термодинамическом равновесии между собой) функция. Выражение для этой функции было в то время не известно, оно было установлено позже и, как видно из сравнения (1.20) и (1.21), описывается (с точностью до численного множителя) формулой Планка $\rho_\nu(T) = I_\nu(T)$. Соотношение (1.21), выражающее закон Кирхгофа, помимо своей исторической важности, оказывается полезным для ряда оценок (см., например, ниже, п. п. 1.3.1, 4.3.4).

Если рассматривается световой поток, выходящий из плазмы во внешнюю среду с показателем преломления n' , то, вообще говоря, следует принять во внимание отражение на границе:

$I/n^2 = I'/(n')^2$ [13]. Как правило, при анализе интенсивностей отличием коэффициента преломления низкотемпературной плазмы от 1 можно пренебречь (если это не составляет предмет специального изучения — см. п. 7.1), а отражение света от границ сосуда, содержащего плазменный объект, может быть учтено независимо.

Для интегрального потока излучения (см. также п. 2.1)

$$P = \frac{c}{4}u = \frac{ca}{4}T^4 = \sigma T^4, \quad \sigma = 5,67 \cdot 10^{-5} \text{ эрг/см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{К}^4. \quad (1.22)$$

Соотношения (1.16) и (1.20), соответственно, одинаково называются формулами Планка, а (1.17) и (1.22) — формулами Стефана–Больцмана. Они попарно отличаются размерными коэффициентами, на что следует обращать внимание, разделяя случаи, когда речь идет об объемных плотностях или о потоках (яркостях, интенсивностях) излучения объекта.

Из вида и размерности величин, описываемых формулами (1.16) и (1.20), (1.17) и (1.22) следует, что они не зависят от плотности и состава вещества плазмы. Такой результат является следствием принципа детального равновесия, когда, в частности, каждый акт испускания фотона в условиях полного равновесия сбалансирован обратным процессом поглощения. Увеличение плотности атомов при заданной температуре приводит одновременно к увеличению частоты обоих процессов. Излучение поглощается в том же элементе пространства, где и возникает. Поэтому плазма в состоянии ТР является оптически плотной. Последнее имеет место для всех длин волн. Поэтому фотоны, испущенные одной частицей, могут быть поглощены другой частицей и в результате множества таких процессов теряют информацию о природе элементарного излучателя. Если «утечка» анализируемого излучения, хотя и происходит, но настолько мала, что отступление от ТР в любом элементе объема плазмы пренебрежимо, то, как интегральные, так и спектральные характеристики излучения дают сведения только о температуре. Для того, чтобы, например, с помощью приведенных в п. 1.2 соотношений установить химический и зарядовый состав плазмы, сведений о параметрах излучения недостаточно. Нужна независимая информация о составе и плотности исходного плазмообразующего газа.

1.3. Модели равновесия и связанные с ними параметры

К основным параметрам плазмы обычно относят те, которые фигурируют в описании полностью термодинамически равновесной (ТР) плазмы с помощью соотношений п. 1.2 — плотности

нейтральных, ионных компонент, электронов, температуру. Если условия ТР нарушены, то стремятся тем не менее сохранить эти термины и понятия, но уже в ограниченном смысле. Например, если нарушена пространственная однородность, то можно говорить не о плотности частиц данного сорта вообще, а о ее локальном значении. Если в результате взаимодействия с внешними полями заряженные частицы движутся в среднем быстрее, чем нейтральные, но и те и другие имеют максвелловские распределения скоростей (1.3), то говорят о температурах соответствующих частиц и т. д. Тем самым, по мере отклонения от ТР иерархия определений параметров усложняется и становится все более условной по отношению к базовым. Если число таких параметров не слишком велико, а их взаимосвязи могут быть прослежены для определенного класса объектов, то говорят о моделях равновесия плазмы (см., например, работы монографического, обзорного и справочного характера [6, 12, 14]). При этом подразумевается уже не равновесие системы в целом, а совокупность парциальных равновесий между отдельными подсистемами в фазовом пространстве состояний плазмы. В принципе, правильнее такие модели было бы называть не моделями равновесия, а моделями неравновесия плазмы, однако укрепилось первое название.

Помимо рассмотренной ТР плазмы наиболее известны и фигурируют в научной литературе следующие модели плазмы: локальное термическое равновесие, частичное локальное термическое равновесие, корональное приближение, столкновительно-радиационная модель. Мы ограничимся качественным описанием этих моделей, имея в виду прежде всего пояснить сложившуюся (хотя не всегда твердо) терминологию, отсылая за деталями к работам [6, 14, 15].

1.3.1. Локальное термическое равновесие (ЛТР). Нарушение замкнутости системы приводит к выводу ее из состояния ТР. В той или иной мере нарушаются условия детального баланса, когда каждый процесс уравнивается ему обратным. Так, распределения (1.3), (1.5) формируются при столкновениях частиц между собой. В простейшем случае двух связанных состояний k, l детальный баланс соответствует условию

$$N_k w_{kl} = N_l w_{lk}, \quad (1.23)$$

где w — частота актов возбуждения и разрушения состояний. Если плазменный объем ограничен, а на границах происходит энерго- и массообмен с окружающим пространством, то в балансе прихода и ухода частиц с заданным состоянием энергии проявится роль их ухода (прихода) из выделенного элемента пространства

плазмы. Частоты последних будут определяться процессами переноса.

Модель ЛТР (английская аббревиатура LTE) обобщает случай, когда отклонения от состояния ТР сравнительно невелики и базируется на двух основных предположениях.

1. Плотность частиц плазмы достаточна для того, чтобы в каждом (малом по сравнению с общими геометрическими размерами объекта, но достаточном для статистического описания) элементе объема детальный баланс (1.23) и соотношения (1.3), (1.4) были приближенно выполнены. При этом незамкнутость (неизолированность) плазмы проявляется в том, что при переходе от одного элемента к другому значения температуры и плотности могут меняться, но одинаковым образом для всех частиц. Иными словами, функциональный вид распределений всех частиц в координатах фазового пространства (энергия, импульс, химический состав ...) сохраняется, но с изменением пространственной координаты меняются средние по распределениям значения.

2. На излучение условия равновесия не накладываются, требуется лишь, чтобы частота радиационных процессов, приводящих к уходу излучения из рассматриваемого элемента пространства, была мала по сравнению с частотой процессов под действием столкновений. Излучение более не является «черным», соотношения (1.16), (1.17) не выполняются и плазма не является оптически плотной (излучение и поглощение фотона в пространстве разделены), по крайней мере, во всем спектре. Последнее принципиально, поскольку, в отличие от ТР, спектр ЛТР плазмы несет информацию не только о температуре (см. п. 1.2), но также о плотностях частиц и их пространственных распределениях. На этом, по существу, и базируются методы спектроскопии плазмы.

При таких допущениях можно использовать закон Кирхгофа (1.21) для оценки интенсивности излучения, распространяющегося в направлении x , из однородной в этом направлении плазмы геометрической толщиной L и конечной оптической плотностью $\chi_\nu L$. Запишем, в соответствии с определениями п. 1.2.3,

$$\frac{dI_\nu}{dx} = -\chi_\nu I_\nu + \varepsilon_\nu, \quad I_\nu(L) = \frac{\varepsilon_\nu}{\chi_\nu} (1 - e^{-\chi_\nu L}). \quad (1.24)$$

Эти уравнения описывают перенос излучения в поглощающей среде (см. также п. 3.1.3). Если в (1.21) положить $n_\nu = 1$, принять, что среда изотропная, то

$$I_\nu(L) = \frac{\varepsilon_\nu}{\chi_\nu} (1 - e^{-\chi_\nu L}), \quad (1.25)$$

В соответствии с законом Кирхгофа, независимо от условий равновесия в рассматриваемой плазме, в (1.21) отношение ε_ν/χ_ν — интенсивность излучения черного тела. То есть спектральная интенсивность излучения плазмы конечной оптической плотности будет меньше таковой для черного тела. И только в пределе больших значений $\chi_\nu L \gg 1$ она будет достигать интенсивности «черного» излучения с температурой газа. В отличие от случая ТР, измерения интенсивностей излучения и величин поглощения несут информацию о концентрациях излучающих (поглощающих) частиц (см. ниже, п. п. 2.3, 2.4).

1.3.2. Частичное локальное термическое равновесие (ЧЛТР). Модель ЧЛТР (английская аббревиатура PLTE) соответствует дальнейшему, по сравнению с ЛТР, увеличению роли процессов переноса и внешних воздействий по сравнению со столкновениями. Эта тенденция усиливается по мере уменьшения плотности плазмы. При этом считается, что в соотношениях (1.3), (1.5), (1.13) значения температуры могут различаться. Более того, допускается, что какие-то из этих соотношений могут не выполняться для частиц всех сортов одновременно. Однако, хотя бы для некоторых сортов частиц и хотя бы одно из соотношений должно быть выполнено.

Например, может оказаться, что под влиянием внешнего электрического поля температура для ионов в (1.3) не соответствует таковой для нейтральных частиц, распределение электронов этой формулой вообще не описывается, а значения температур в (1.4) и (1.13) не совпадают ни между собой ни с температурой для ионов в (1.13). Тем не менее, несмотря на столь серьезные разрушения «гармонии» ТР модели, выделение хотя и большого, но ограниченного числа статистических ансамблей частиц, характеризующих состояние плазмы на практике оказывается вполне рациональным.

Наличие набора различных (парциальных) температур является характерной чертой приближения ЧЛТР. Выделение ансамблей частиц в фазовом пространстве скоростей, потенциальных энергий, состояний ионизации, диссоциации и др. имеет вполне ясный физический смысл, позволяющий ориентироваться в пределах применимости такого приближения. Оно основано на различии времен релаксации — установления стационарных распределений в пределах различных степеней свободы частиц различного сорта и, как следствие, различии соответствующих средних энергий и температур. В соответствии с этим вводятся понятия температур электронов, ионов и нейтральных частиц для описания их скоростей с помощью (1.3), вращательных, колебательных температур и температур электронных уровней для

описания распределений частиц по соответствующим уровням с помощью (1.5), температур ионизации в (1.13) для соотношения плотностей ионов одного химического сорта, но различной кратности и т. д.

В ряде случаев модель ЧЛТР понимается еще более расширительно. Именно, парциальная температура может быть введена, если даже не для всех состояний в пределах выделенной степени свободы плотности частиц описываются формулами термодинамического равновесия. При таком подходе считается достаточным, чтобы лишь большая часть состояний подходила под такое описание. В [3], например, принимается, что состояния непрерывного спектра скоростей описываются моделью ЧЛТР, если формула (1.3) описывает часть распределения в диапазоне, превышающем среднее значение, в (5–10) раз по всему распределению. Еще с ранней работы [15] многие авторы относят к модели ЧЛТР случаи, когда больцмановское распределение (1.4) справедливо для группы возбужденных уровней атомов за исключением уровней основного состояния.

Такой подход оправдывается тем, что энергетические зазоры между основным и первым возбужденным уровнями обычно превышают различие энергий возбужденных уровней. На рис. 1.4 показан характер перехода от модели ЧЛТР к модели ЛТР по мере увеличения плотности электронов n_e в водородной плазме (расчет [15], см. также [12]).

Величины a и b_n характеризуют отступление заселенностей N уровней с главным квантовым числом n от их заселенностей N^* в состоянии ЛТР. Для a число $n = 1$, для b_n оно принимает значения $n = 2, 3, 4, \dots$; $a = N/N_1^*$, $b_n = (N_n/N_1)/(N_n^*/N_1^*)$.

В диапазоне $n_e = (10^{14} - 10^{18}) \text{ см}^{-3}$ и в диапазоне электронных температур $(4 - 64) \cdot 10^3 \text{ К}$ значения b_n близки и для уровней $n, n' > 1$ отношения $N_n/N_{n'} \approx N_n^*/N_{n'}^*$, т. е. для возбужденных уровней имеется больцмановское распределение, хотя и с температурой, отличной от равновесной. Эти уровни имеют заселенности меньше равновесных. Уровень же основного состояния с $n = 1$ перезаселен во всем диапазоне электронных плотностей вплоть до 10^{18} см^{-3} . При $n_e > 10^{18} \text{ см}^{-3}$ вся совокупность уровней описывается единым равновесным распределением (1.5).

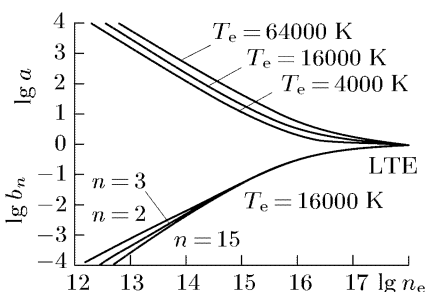


Рис. 1.4. Переход от плазмы в модели ЧЛТР к плазме в модели ЛТР. Водород

В силу таких обстоятельств при обсуждении параметров плазмы в рамках модели ЧЛТР часто используются некоторые специальные дополнительные термины, поясняющие смысл самого понятия температуры в каждом конкретном случае. Если, как в рассмотренном выше случае [12], формула (1.5) справедлива лишь по отношению к группе возбужденных уровней, но не описывает основное состояние, говорят о «температуре распределения». Если же параметр T в (1.5) описывает заселенность уровня (или группы уровней) по отношению к заселенности основного, то он называется «температура возбуждения». Для описания распределений молекул в системе колебательных или вращательных состояний соответствующие температуры распределений называют «колебательными» или «вращательными». Значение параметра T , которое по формуле типа Саха (1.13) дает наблюдаемую концентрацию электронов (подробнее см. [6, 12]), называют «температурой ионизации» и т. д.

На рис. 1.5 показаны результаты измерений [15] различных температур в плазме дугового разряда в аргоне с примесью водорода. Температуры возбуждения (T_{exc}), распределения (T_d), ионизации (T_i), кинетические температуры нейтрального газа (T_g) и электронов (T_e) измерялись независимыми методами и отнесены к оси дуги. При плотностях электронов $n_e < 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (соответствовало току дуги $I < 2 \text{ А}$)

наблюдаются значительные расхождения температур и это соответствует модели ЧЛТР. При $n_e > 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ($I > 12 \text{ А}$) все температуры практически совпадают, что свидетельствует о переходе к состоянию ЛТР. Аналогичные измерения [16] для дуги и водорода показывают, что состояние ЛТР достигается при $n_e > 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Значительное

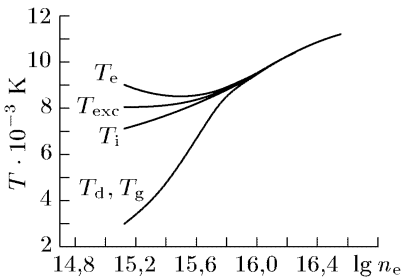


Рис. 1.5. Температуры в плазме дугового разряда в Ar-H_2

понижение критического значения n_e в плазмах, где молекулы H_2 составляют малую примесь к инертному газу по сравнению со случаем водородной плазмы (рис. 1.4) связывается с эффективным перемешиванием блока высоковозбужденных атомных уровней при столкновениях с атомами инертных газов [16, 17]. Это подтверждается и совпадением температуры возбуждения таких уровней с температурой поступательного движения нейтральных атомов T_g (рис. 1.5).

В работах [15, 16, 18] предлагается простой критерий для определения граничной энергии E_k атомного уровня, выше которой уровни объединяются в больцмановский ансамбль с единой температурой, равной температуре электронов T_e в оптически тонкой плазме с малой степенью ионизации и преобладающей ролью столкновений:

$$n_e \geq 10^{14} T_e^{1/2} (E_k - I)^3, \quad (1.26)$$

где I — потенциал ионизации, n_e в см^{-3} , E_k , I и T_e выражены в эВ. Если в (1.26) $E_k = E_1$ для основного уровня, то это соответствует условию ЛТР. В силу принятых предположений ионы, имеющие иную, чем родительские атомы, энергетическую структуру этим условием не охватываются.) Подробнее см. [12], (с. 42–45, 111–113.)

1.3.3. Корональная модель (МКР). Данное приближение (английская аббревиатура MCE) имеет такое название из-за его использования для описания условий в солнечной короне. Это разреженная плазма с плотностью и средней энергией электронов 10^6 – 10^{10} см^{-3} и 0,1–1 кэВ, соответственно.

Отклонение от ТР столь существенно, что практически никакие процессы не связаны условиями детального баланса. При этом: а) для всех оптических переходов плазма оптически тонкая; б) возбуждение частиц происходит прямым электронным ударом из основного состояния и при каскадных радиационных процессах; в) частицы ионизируются только прямым электронным ударом из основного состояния; г) возбужденные состояния дезактивируются только за счет спонтанного излучения; д) нейтрализация ионов происходит при фоторекомбинации. В силу условий в) и д)

$$N^{(Z-1)} n_e S_i^{(Z-1)} = N^{(Z)} n_e \alpha^{(Z)}, \quad \text{или} \quad \frac{N^{(Z)}}{N^{(Z-1)}} = \frac{S_i^{(Z-1)}}{\alpha^{(Z)}}, \quad (1.27)$$

где S_i и α — константы скоростей ионизации и рекомбинации. Равенство (1.27) называют соотношением коронального ионизационного равновесия. В него не входит плотность электронов, но, в отличие от формулы ионизационного равновесия Саха (1.13), правая часть (1.27) зависит от сорта частиц более сложным способом, чем только через потенциал ионизации. Расчеты этих коэффициентов для некоторых случаев можно найти в [18, 19]. В силу условий а), б), в) и г) баланс заселенности уровня k -й частицы имеет вид

$$\frac{dN_k^{(Z)}}{dt} = N_1^{(Z)} n_e \int_{v_{e,t}}^{\infty} o_{1k}^{(Z)}(v_e) f_e(v_e) dv_e - \sum_{l < k} N_l^{(Z)} A_{kl} + \sum_{m > k} N_m^{(Z)} A_{mk}, \quad (1.28)$$

где σ — сечение возбуждения, $f_e(v_e)$ — функция распределения скоростей v_e электронов ($v_{e,t}$ — пороговая скорость электронов), A — частота актов излучения. Приближенные аналитические выражения для S, α в (1.27) и интеграла в (1.28) с максвелловской функцией $f_e(v_e)$ (1.3) приведены в работе [12] (с. 47).

Помимо использования в спектроскопии солнечной короны, МКР-модель анализировалась в отношении применимости к более плотным плазмам типа плазмы в ТОКАМАКАх и пучковых разрядах. Оказалось, что, если средние энергии электронов достаточно велики, $E_k > 10$ эВ, то соотношение (1.18) выполняется при $n_e \leq 10^{12}$ см⁻³. Заселенности же уровней легких атомов и ионов может быть описаны с помощью (1.19) вплоть до значений $n_e \leq 10^{14}$ см⁻³, если рассматривать только основной ($k = 1$) и первый возбужденный резонансный уровень ($k = 2$) [6]. Поскольку в стационарных условиях при таких значениях n_e межэлектронные столкновения, как правило, обеспечивают максвеллизацию скоростей и выполнение для них (1.3), то использование (1.28) дает возможность спектроскопического определения средней энергии электронов. Этот случай пограничный между моделями МКР и ЧЛТР, когда одновременно возможно введение характерной для ЧЛТР парциальной температуры T_e и использование простой формулы МКР (1.28) с малым числом уровней, допускающей обращение задачи — определение параметров плазмы по ее излучению (п. 1.4).

1.3.4. Столкновительно-радиационная модель (СРМ).

Это название закрепилось за методикой описания плазмы с сильно нарушенным равновесием, когда перечисленные выше модели не могут быть использованы. Понятие «модель» в такой ситуации имеет весьма условный смысл, поскольку речь идет о полной поуровневой схеме описания частиц совместно с уравнениями кинетики для сплошного спектра энергий и электродинамики для нахождения поля. Баланс заселенностей квантовых уровней частиц каждого химического сорта описывается общими кинетическими уравнениями типа

$$\frac{dN_k}{dt} = \sum_l (N_l \nu_{lk} - N_k \nu_{kl}) + \sum_\alpha S_{\alpha k} + Tr_k. \quad (1.29)$$

Здесь ν — частоты столкновительных и радиационных переходов между уровнями; S — функция источника, описывающая рождение и уничтожение частиц N_k с образованием частиц иного химического сорта (химические реакции, ионизация, рекомбинация и др.); член Tr отвечает за перенос частиц.

В условиях, соответствующих СРМ сколь ни будь универсальных компактных соотношений для определения плазменных параметров не существует, да и сами понятия параметров, основанные на введении статистических ансамблей частиц, требуют уточнения их смысла в каждом конкретном случае.

Все упоминавшиеся выше модели, естественно, являются частными случаями СРМ. Достаточно полно и последовательно вопросы кинетики неравновесной низкотемпературной плазмы рассмотрены, например, в книге [2].

1.4. Оптический спектр и плазменные параметры

Современная спектроскопия располагает богатым арсеналом экспериментальных возможностей, применимых для целей диагностики плазмы. Спектроскопические приемы могут быть объединены в группы по общим признакам. Принято разделять методы излучения (эмиссионная спектроскопия), поглощения (абсорбционная спектроскопия) и рассеяния (релеевого, томсоновского, комбинационного и др.). Для каждого из них характерны как сами спектры, так и способы их получения. В эмиссионной спектроскопии используется собственное излучение плазмы. Для методов поглощения и рассеяния требуются дополнительные источники просвечивающего излучения или оптика, возвращающая в объект его собственное излучение. Все спектры могут быть сплошными или линейчатыми, о чем можно судить после пропускания света через спектральный прибор, детектирования и исключения искажений, вносимых такой процедурой в истинный спектр. Большое значение имеет локализация источника спектра в объекте. На вид спектра могут влиять многие факторы, в том числе движение плазмы как целого, внутренний перенос вещества и излучения, колебания и неустойчивости, наличие внешних и плазменных электромагнитных полей. Это проявляется и в структуре и в интенсивностях и в поляризационных свойствах спектральных компонент.

Несмотря на такое многообразие реализаций и особенностей, общим для всех спектроскопических методов является то, что они дают информацию о плотности состояний частиц в интервалах энергетического спектра, связываемых оптическими переходами. Поскольку, однако, на вид спектра оказывает влияние большое число дополнительных факторов, частично указанных выше, важным оказывается еще одно общее обстоятельство. Именно, задача спектроскопической диагностики принципиально является в математическом смысле обратной.

Рассмотрим, например, случай, когда стационарная плазма исследуется по ее собственному излучению (эмиссионная спектроскопия). Для усредненной по состояниям поляризации интенсивности I (понимаемой как регистрируемая в эксперименте мощность света) участка спектра в интервале частот $d\nu$

$$I(\nu)d\nu = G_I[\nu, i(\nu, \mathbf{r}), k(\nu, r), \Phi]. \quad (1.30)$$

Здесь i, k — локальные интенсивность и коэффициент поглощения, зависящие от координат. На регистрируемую интенсивность и ее спектральное распределение оказывают влияние и аппаратные эффекты Φ . Оператор G_I определяет конкретный функциональный вид (1.30). Вид $i(\nu, \mathbf{r})$ и $k(\nu, r)$ определяется, помимо вероятностей оптических переходов, совокупностью X_I локальных характеристик плазмы, причем, вообще говоря, не одинаковым образом:

$$i(\nu, \mathbf{r}) = G_i(\nu, X_I(\mathbf{r})); \quad k(\nu, \mathbf{r}) = G_k(\nu, X_I(\mathbf{r})). \quad (1.31)$$

Под характеристиками плазмы подразумеваются в данном случае не только заселенности излучающих и поглощающих состояний, связанных регистрируемым оптическим переходом но и распределения всех частиц в дискретном и непрерывном энергетическом спектре.

В свою очередь, локальные характеристики плазмы определяются ее локальными параметрами $P_{lm}(\mathbf{r})$ (температура, химический и зарядовый состав, электрические и магнитные поля):

$$X_I(\mathbf{r}) = G_{plm}(P_{l,m}(\mathbf{r})). \quad (1.32)$$

Эти соотношения должны быть дополнены условиями, аналогичными начальным и граничным — состав и давление исходного плазмообразующего газа, геометрия и вкладываемая мощность.

Если измеряемой величиной является интенсивность, а искомыми — параметры плазмы, то процедура их нахождения соответствует действиям, обратным по отношению к описываемым формулами (1.30)–(1.32), т. е.

$$i(\nu, \mathbf{r}) = G_I^{-1}[\nu, I(\nu)d\nu, k(\nu, r), \Phi], \quad (1.30a)$$

$$X_I(\mathbf{r}) = G_i^{-1}(\nu, i(\nu, \mathbf{r})), \quad X_I(\mathbf{r}) = G_k^{-1}(\nu, k(\nu, \mathbf{r})), \quad (1.31a)$$

$$P_{l,m}(\mathbf{r}) = G_{plm}^{-1}(X_I(\mathbf{r})). \quad (1.32a)$$

Приведенные соотношения не являются независимыми и составляют систему нелинейных уравнений. Решение обратных задач, как правило, значительно сложнее решения прямых и, более того, не всегда однозначно. К тому же имеется стандартная проблема корректности обратной задачи, определяемая как устойчивость

решения по отношению к возмущениям аргументов. Это достаточно общие вопросы [19, 20], возникающие, в том числе, в спектроскопии [21] и в спектроскопии плазмы, в частности [22, 23]. Прямой путь нахождения параметров плазмы только лишь по измеренным интенсивностям с дальнейшей математической обработкой оказывается, таким образом, практически не преодолимым. В такой ситуации требуется найти упрощения, не искажающие результат.

Крайне желательно «расцепить» связку проблем (1.30a)–(1.32a). Так, в звене (1.30a) большие трудности возникают из-за того, что излучение плазмы в одном элементарном объеме может поглощаться в другом (нелокальный эффект, связанный с конечной оптической плотностью, требующий для его учета решения задачи переноса излучения). Это отражается присутствием коэффициента поглощения $k(\nu, r)$. Упрощение может быть достигнуто, например, за счет того, что коэффициент поглощения может быть измерен независимым методом. Ведь, в соответствии с (1.31a), и излучение, и поглощение в едином элементарном объеме определяются, хотя и по-разному, но одними и теми же характеристиками плазмы. Могут быть привлечены и иные экспериментальные методы, локальные по самой постановке измерений. Еще проще случай оптически тонкой плазмы с $k(\nu, r) = 0$. В этих случаях звено (1.30a) может рассматриваться как самостоятельный этап диагностики — нахождение $i(\nu, \mathbf{r})$ с привлечением процедур деконволюции спектральной свертки (учет фактора Φ) и приемов томографии (нахождения профиля локальных интенсивностей из интенсивностей, усредненных по нескольким лучам зрения).

После этого процедуры (1.31a) используются для нахождения плотностей энергетических состояний излучающих (поглощающих) частиц и их распределений в энергетическом спектре. Для этого требуется серия измерений интенсивностей ряда линий, соответствующих переходам между различными уровнями энергии связанных состояний и распределений интенсивностей в участках сплошного спектра, отвечающих за свободное движение частиц различного сорта. Потребуются также сведения о вероятностях переходов и элементарных актах возбуждения свечения (например, о фоторекомбинации).

И, наконец, этап (1.32a) приводит к искомым параметрам, если воспользоваться одной из описанных в п. п. 1.2 и 1.3 моделей равновесия. Это тоже весьма непростой выбор, поскольку модель заранее неизвестна. Поэтому важны сопоставительные независимые измерения в различных спектрах.

Диагностика резко упрощается, если объект исследования — равновесная ТР плазма. В этом классе объектов все параметры

однозначно взаимосвязаны и достаточно измерения одного из них наиболее доступным и надежным способом. Например, достаточно измерить абсолютный интегральный поток (1.22) и определить температуру, после чего остальные параметры рассчитываются по формулам п. 1.2. Нетривиальный момент в этом деле — убедиться в действительном соответствии объекта модели ТР. Здесь важен опыт исследований в близких условиях. Не лишними бывают и дополнительные исследования, например, спектральной яркости, что для уверенности обычно и делается.

Приведенный пример показывает, что спектроскопическая диагностика неравновесной плазмы — достаточно трудоемкое и многоплановое исследование. Эти трудности, однако, многократно окупаются уникальностью и богатством как конечной, так и промежуточной информации, не достижимыми другими средствами диагностики. Очень важно, как видно, иметь развитую систему взаимодополняющих спектроскопических экспериментальных методов. Большое значение имеет накопление и обобщение опыта применений этих методов и их комбинаций к широкому классу плазменных объектов. Этим вопросам и посвящены следующие разделы книги.

Список литературы

1. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводные тома I–IV. Т. 1 / Под ред. В. Е. Фортова. — М.: Наука, 2000. — С. 1–3.
2. Биберман Л. М., Воробьев В. С., Якубов И. Т. Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы. — М.: Наука, 1982. — 375 с.
3. Смирнов Б. М. Введение в физику плазмы. — М.: Наука, 1982. — 224 с.
4. Lelevkin V. M., Otorbaev D. K., Schram D. C. Physics of non-equilibrium plasmas. — North-Holland, 1992. — 418 p.
5. Протасов Ю. С., Чувашев С. Н. Низкотемпературная плазма. Основные свойства и закономерности // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. 1 / Под ред. В. Е. Фортова. — М.: Наука, 2000. — С. 1–190.
6. Колесников В. Н. Спектроскопическая диагностика плазмы в УВИ диапазоне // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. 2 / Под ред. В. Е. Фортова. — М.: Наука, 2000. — С. 491–507.
7. Русанов В. Д., Фридман А. А. Физика химически активной плазмы. — М.: Наука, 1984. — 415 с.
8. Словецкий Д. И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. — М.: Наука, 1980. — 310 с.
9. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 1 / Под ред. В. П. Глушко. — М.: Наука, 1962. — 1163 с.

10. *Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П.* Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. — М.: Наука, 1966. — 686 с.
11. *Райзер Ю. П.* Физика газового разряда. — М.: Наука, 1982. — 536 с.
12. Методы исследования плазмы / Под ред. *В. Лохте-Хольтгревена*. — М.: Мир, 1971. — 552 с.
13. *Леонтович М. А.* Введение в термодинамику. — М.; Л.: ГИТТЛ, 1950. — 184 с.
14. *Grim H. R.* Plasma spectroscopy. — N.Y.: McGraw-Hills, 1964. — 580 p.; Principles of plasma spectroscopy. — N.Y.: Cambridge University Press, 1997. — 366 p.
15. *McWirtter R. W. P., Hearn A. G.* // Proc. Roy. Soc. 1963. V. 82. P. 641.
16. *Колесников В. Н.* Дуговой разряд в инертных газах // Тр. ФИАН СССР. 1964. Т. 30. С. 66.
17. *Burhorn F., Wienecke R.* // Z. Phys. Chem. 1960. V. 215. P. 285.
18. Диагностика плазмы / Под ред. *Р. Хаддлстоуна, С. Леонарда*. — М.: Мир, 1967. — 515 с.
19. *Тихонов А. Н., Арсенин В. Я.* Методы решения некорректных задач. — М.: Наука, 1986.
20. *Морозов В. А.* Методы решения неустойчивых задач. — М.: Изд-во МГУ, 1967.
21. *Лебедева В. В.* Техника оптической спектроскопии. — М.: Изд-во МГУ, 1977. — С. 343–372.
22. *Преображенский Н. Г., Пикалов В. В.* Неустойчивые задачи диагностики плазмы. — Новосибирск: Наука, 1982.
23. *Пикалов В. В.* Томография плазмы // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный Т. II / Под ред. *В. Е. Фортова*. — М.: Наука, 2000. — С. 563–569.

Г Л А В А 2

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ПАРАМЕТРЫ, СВЯЗАННЫЕ С ОПИСАНИЕМ ИЗЛУЧЕНИЯ, ПОГЛОЩЕНИЯ И РАССЕЯНИЯ СВЕТА ПЛАЗМОЙ

2.1. Фотометрические величины, замечания по терминологии

Количественная спектроскопия основана на измерениях параметров световых потоков. Фотометрия — измерение световых энергетических параметров. Напомним основные из них [1, 2].

Среда характеризуется *объемной плотностью излучения* u — энергией электромагнитного поля в единице объема (1.16), (1.19).

Обычно в эксперименте измеряются характеристики излучения, вышедшего за пределы границ источника. Это может быть собственное излучение объекта, излучение, пропущенное или возникшее при пропускании света через объект.

Энергия, излучаемая в единицу времени через всю поверхность во внешнее пространство — *мощность* или *поток излучения* P источника. Для более детального описания пространственно-угловых характеристик потока вводятся дополнительные дифференциальные параметры.

Часть потока, приходящаяся на единицу поверхности границы источника, называют *светимостью* r :

$$r = dP_0/ds, \quad (2.1)$$

где ds — элемент поверхности, dP_0 — исходящий от него поток в полупространство.

Яркость b источника — часть потока от единицы поверхности, распространяющаяся в телесном угле $\Delta\Omega = \pi$ с осью под углом i с нормалью к поверхности:

$$b = dP/(ds d\Omega \cos i). \quad (2.2)$$

Яркость b , дополнительно к светимости r , характеризует анизотропию потока, поскольку зависит от угла наблюдения, $b(i)$. Если излучение изотропно, что имеет место для источника в состоянии термодинамического равновесия (ТР) (черное тело) и для

источников с шероховатыми поверхностями, то, интегрированием по телесным углам, легко убедиться в простой связи светимости и яркости (п. 1.2):

$$r = \pi b. \quad (2.3)$$

Дальнейшая детализация энергетических параметров потоков имеет целью учесть спектральный состав излучения. Вводятся величины их *спектральных плотностей* — u_ν для объемной плотности, r_ν для светимости, b_ν для яркости, p_ν для потока (мощности), отнесенные к спектральным интервалам $d\nu$ и связанные с соответствующими интегральными величинами:

$$u = \int_0^\infty u_\nu d\nu, \quad r = \int_0^\infty r_\nu d\nu, \quad b = \int_0^\infty b_\nu d\nu, \quad P = \int_0^\infty P_\nu d\nu. \quad (2.4)$$

Так, мощность P источника может быть выражена через спектральную плотность яркости интегрированием по поверхности границы, углам и частотам:

$$P = \iiint_{s, \nu, \Omega} b_\nu(\nu, i) \cos i ds d\Omega d\nu. \quad (2.5)$$

По сложившейся в спектроскопии традиции для энергетических характеристик часто употребляется понятие *интенсивности* I . Это понятие уже было введено в п. 1.2.3 как среднее значение вектора Умова–Пойнтинга. На практике, однако, в понятие интенсивность может вкладываться несколько различный смысл, но обычно речь идет о мощности света, попадающего на детектор. Поэтому интенсивность есть величина, аналогичная яркости, если последняя измеряется в относительных единицах. Это же относится к ее спектральной плотности I_ν . Если, что также нередко делается, интенсивность выражается в $[\text{эрг} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2} = 10^{-7} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}]$, то это соответствует потоку (мощности), вычисляемому через яркость по (2.5) в пределах s, ν, Ω, I , задаваемых геометрией эксперимента и спектральным прибором. Часто на практике задача абсолютных измерений упрощается путем сопоставления интенсивности света от исследуемого объекта и от эталонного источника при сохранении геометрии измерений (п. 3.1.2). Тогда говорят об *абсолютных интенсивностях*, хотя это полностью соответствует мощности (2.5). Использование относительных интенсивностей удобно при работе с линейчатыми спектрами, когда при сохранении условий эксперимента (с коррекцией на спектральную чувствительность детектора) фиксируются относительные мощности излучения различных спектральных линий $I_{ik} : I_{lm} : I_{np} \dots$

Величины интенсивностей пропорциональны квадрату напряженности электрического поля световой волны $I \sim E^2$. Если E_0 — поле вблизи источника, то $I \sim E_0^2$ для плоской волны или $I \sim E_0^2 R^{-2}$ для сферической волны на расстоянии R детектора от источника. Численно связь между интенсивностью (плотностью мощности) и среднеквадратичным полем волны дается соотношением

$$E = 19\sqrt{I [\text{Вт}/\text{см}^2]}, \text{ В/см.}$$

Следует отметить, что в спектроскопии плазмы установление важных связей между энергетическими параметрами (яркость, светимость, интенсивность . . .) детектируемого излучения и его объемной плотностью u излучения внутри плазмы может быть достаточно сложной проблемой, имеющей два важных исключения. Первое — термодинамически равновесная (ТР) плазма, когда эта связь устанавливается соотношением (п. 1.2)

$$b_\nu = (c/4\pi)u_\nu. \quad (2.6)$$

Второе — оптически тонкая плазма, в которой излучение, рожденное в одном элементе объема, не поглощается в других областях. В этом случае, например, для спектральной плотности интенсивности

$$I_\nu \sim c \int_V u_\nu(\mathbf{r}) dV, \quad (2.7)$$

где интегрирование ведется по объему, определяемому геометрией наблюдения. Если существенна неоднородность $u_\nu(\mathbf{r})$, то для восстановления локальных значений $u_\nu(\mathbf{r})$ пользуются методами томографии, измеряя интенсивности вдоль различных направлений наблюдения. Если же, в общем случае, плазма неравновесна, неоднородна и имеет конечную оптическую плотность, задача томографии дополняется задачей переноса излучения. Это сложные обратные задачи, для которых некоторые упрощения иногда может быть достигнуты за счет применения комбинаций методов излучения, поглощения и рассеяния или введением дополнительной априорной информации (п. 3.1.3).

В спектроскопической литературе фотометрические величины обычно измеряются в физических единицах — u [эрг · см⁻³, Дж · см⁻³]; u_ν [эрг · см⁻³ · с, Дж · см⁻³ · с]; P [Вт, эрг · с⁻¹]; P_ν [Вт · с, эрг]; r [Вт · см⁻², эрг · см⁻² · с⁻¹]; r_ν [Вт · см⁻² · с, эрг · см⁻²]; b [Вт · ср⁻¹ · см⁻², эрг · ср⁻¹ · см⁻² · с⁻¹]; b_ν [Вт · ср⁻¹ · см⁻² · с, эрг · ср⁻¹ · см⁻²].

Коснемся вкратце еще одного вопроса фотометрии — о возможности увеличения яркости излучения с помощью преобразования световых пучков оптическими системами. Теория клас-

сических оптических приборов дает на это отрицательный ответ — яркость изображения не может быть выше яркости источника. Общее доказательство этого положения для систем из произвольного числа оптических элементов приводится, например, в работе [3] и ряде других книг по оптике на основе принципа Лагранжа–Гельмгольца. Существо дела сводится к тому, что, уменьшая изображение, можно увеличить плотность потока в плоскости изображения, но это достигается увеличением телесного угла, в котором излучает изображение в направлении, обратном к потоку его формирующему. Реально же яркость изображения оказывается меньше яркости источника из-за потерь света в оптической системе. Как, однако, показано в [4] (см. также комментарии [5]), такое положение дел, отвечающее общим принципам термодинамики, сохраняется лишь для пассивных оптических систем, в которых отсутствует обмен энергией пучков между собой и с системой. Хорошо известным примером отступления от этих условий является лазер, в котором световой пучок накачки от классического светового источника преобразуется в узко направленный лазерный луч. Его яркость может многократно превышать яркость излучения источника накачки. Следует отметить также [4] (см. также комментарии в [5]), что для повышения яркости световых пучков не обязательно использовать инверсные лазерные среды. Современные методы преобразования лазерных пучков позволяют повышать яркость с применением схем рассеяния, сокращения длительности импульсов излучения и т. д.

Влияние угловых и спектральных факторов на измеряемые фотометрические параметры иллюстрируются таблицей 2.1 известным примером сравнения излучения Солнца и маломощного лазера. Примем расходимость лазерного излучения дифракционной, при диаметре пучка на выходе из лазера 1 мм, длина волны $\lambda = 0,5$ мкм, так что $d\Omega \sim 10^{-6}$ ср, мощность равна 1 Вт, ширина спектра $d\nu \sim 10^6$ Гц. Мощность излучения Солнца, приходящаяся на 1 см² поверхности Земли (солнечная постоянная) $I_3 = p / (4\pi R_{3C}^2) = 0,135$ Вт · см⁻², угловой размер Солнца равен $4,7 \cdot 10^{-3}$ рад, расстояние от Земли до Солнца равно $R_{3C} = 1,5 \cdot 10^{13}$ см, ширина солнечного спектра $d\nu \sim 10^{15}$ Гц.

Таблица 2.1

Сравнение излучения Солнца и маломощного лазера

	Полный поток (мощность), P , Вт	Яркость, b , Вт · см ⁻² · ср ⁻¹	Спектральная яркость, b_ν , Вт · см ⁻² · ср ⁻¹ · с
Солнце	$4 \cdot 10^{26}$	$2 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^{-12}$
Лазер	1	10^8	10^2

При колоссальном превышении мощности Солнца над мощностью лазерного излучения последнее имеет огромное преимущество над солнечным по яркостным характеристикам.

В фотометрии используются также так называемые светотехнические единицы измерений, основанные на сравнении с эталонными излучателями и учете особенностей зрения. В спектроскопии они встречаются редко. Приведем, однако, для справки, что для длины волны 555 нм, соответствующей максимальной чувствительности глаза человека, мощность 1 Вт соответствует 683 люменам [Лм]. Для других длин волн световые потоки (мощности) P [Вт] и f [Лм] связываются с помощью функции $\Phi(\lambda)$ видности глаза $f(\lambda) = 683\Phi(\lambda)p(\lambda)$.

2.2. Контур спектральной линии

Под спектральной линией традиционно понимают участок спектра, отвечающего переходу между связанными состояниями частиц. Даже если оптическая толщина объекта мала, реальная спектральная линия всегда имеет конечную ширину, в пределах которой зависимость интенсивности (яркости, потока . . .) от частоты ν описывается некоторой функцией распределения $\varphi(\nu)$. Для поглощения $\varphi(\nu)$ описывает спектральную зависимость коэффициента поглощения (п. 2.4). Вид $\varphi(\nu)$ называют контуром спектральной линии. Механизмы уширения линий и формирования их контуров могут быть связаны со взаимодействиями частиц между собой, внешними полями и излучением, они описаны в большинстве книг по общим вопросам спектроскопии и атомной физики (например, [6–11]). В соответствии с ними и классифицируются виды уширения. Приведем основные сведения и определения, необходимые для дальнейшего изложения и простейших оценок.

Прежде, однако, напомним о методологической схеме, которой чаще всего, в том числе в цитированной литературе, следуют при рассмотрении этого достаточно общего вопроса спектроскопии. Она основана на различных вариантах решения задачи о спектре атомного осциллятора, колебание которого можно записать в виде

$$f(t) \sim \exp\left\{-i\left(2\pi\nu_0 t + \int_{-\infty}^t \chi(t') dt'\right)\right\}. \quad (2.8)$$

Здесь ν_0 — невозмущенная частота, $\chi(t)$ — сдвиг частоты, обусловленный внешними факторами воздействия на осциллятор. Если, к тому же, осциллятор движется поступательно, то поле излу-ча-

емой им световой волны

$$E(t) \sim \exp \left\{ -i \left(2\pi\nu_0 t + \int_{-\infty}^t \chi(t') dt' + \mathbf{k} \int_{-\infty}^t \mathbf{v}(t') dt' \right) \right\}, \quad (2.9)$$

где $\mathbf{v}(t')$ — скорость движения осциллятора в момент времени t' , \mathbf{k} — волновой вектор. Наличие фазовых сдвигов,

$$\eta(t) = \int_{-\infty}^t \chi(t') dt' + \mathbf{k} \int_{-\infty}^t \mathbf{v}(t') dt',$$

приводит к нарушению монохроматичности излучения.

Как правило, мы имеем дело с условиями, когда давление, температура, химический состав, состояние ионизационного равновесия плазмы в масштабе времен столкновений или естественного распада меняются мало. Тогда функции $\eta(t)$ и $E(t)$ описывают случайные процессы. Спектр $\varphi(\nu) = \varphi'(\nu - \nu_0)$ (спектральная плотность случайного процесса) можно найти через функцию корреляции $\Phi(\tau)$:

$$\varphi'(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \exp\{i2\pi(\nu - \nu_0)\tau\} \Phi(\tau) d\tau, \quad (2.10)$$

где

$$\begin{aligned} \Phi(\tau) &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} E^*(t) E(t + \tau) dt = \\ &= \langle E^*(t) E(t + \tau) \rangle = \langle \exp\{-i\eta(\tau)\} \rangle. \end{aligned} \quad (2.11)$$

При этом спектр $\varphi(\nu) = \varphi'(\nu - \nu_0)$, будучи результатом усреднения случайных процессов является уже не случайной, а регулярной функцией. Как следует из (2.10), характерное время τ спада функции $\Phi(\tau)$ (время корреляции), определяет ширину спектральной линии $\Delta\nu \sim 1/(2\pi\tau)$ и по физическому смыслу соответствует времени, за которое набирается набег фазы $\eta(\tau) \sim 1$.

2.2.1. Лоренцево уширение. Если осциллятор в целом покоится, то фазовый сдвиг

$$\eta(t) = \int_{-\infty}^t \chi(t') dt'$$

обусловлен столкновениями с другими частицами или естественным распадом. При таком механизме уширения (естественный распад или взаимодействия частиц, приводящие к обрыву

излучения), то распределение, например, интенсивности в линии $I_\nu = I_0\varphi_L(\nu)$, имеет вид

$$\varphi_L(\nu) = \frac{(\gamma/2)^2}{4\pi^2(\nu - \nu_0)^2 + (\gamma/2)^2}. \quad (2.12)$$

Здесь величина γ — постоянная затухания. Для естественного затухания при переходе между верхним и нижним уровнями, с соответствующими временами жизни τ_u, τ_l

$$\gamma_n = \gamma_u + \gamma_l = \tau_u^{-1} + \tau_l^{-1}. \quad (2.13)$$

Говоря о естественном распаде, следует иметь в виду не только радиационные переходы, связанные с уровнями u и l , но и другие спонтанные процессы (например, автоионизация, преддиссоциация), влияющие на времена жизни τ_u, τ_l .

Если τ_c — время между тушащими столкновениями (переходы между уровнями, сильное возмущение фазы), то

$$\gamma_c/2 = \tau_c^{-1} = N_p v \sigma', \quad (2.14)$$

где N_p — плотность возмущающих частиц, v — их средняя скорость относительно возмущаемой частицы, σ' — сечение уширения.

Поскольку и естественное, и столкновительное уширения действуют независимо, то γ в (2.13) равно

$$\gamma = \gamma_n + \gamma_c, \quad (2.15)$$

а ширина контура (2.12) на половине высоты равна

$$\Delta\nu_L = \gamma/2\pi. \quad (2.16)$$

Контур (2.8) известен под несколькими названиями. Одно связано с именем Лоренца, впервые его описавшим для уширения столкновениями. Из-за наличия в знаменателе (2.12) члена $(\nu - \nu_0)^2$ этот контур часто называют дисперсионным. Как при естественном, так и при столкновительном механизмах, каждая из излучающих (поглощающих) частиц равным образом отвечает за формирование контура. По этой причине уширение, приводящее к (2.12) в литературе также часто называют однородным.

Выведенное в 1905 году Лоренцем выражение (2.12) в дальнейшем многократно обсуждалось. История этого вопроса подробно описана, например, в работах [6, 7]. Если не вдаваться в детали, можно выделить два основных пути развития теории уширения при взаимодействии частиц.

Первый — усовершенствование теории Лоренца, который полагал, что причина уширения состоит в обрыве процесса излуече-

ния столкновением, тогда как до такого удара атомный осциллятор возмущений не испытывает. Такое рассмотрение носит название ударной теории. Она не касается вопроса о величине сечения тушения (уширения) σ' , которая (без обоснований) принималась, для оценок, равной газокинетическому сечению. Подход был развит Ленцем и Вайскопфом, допустившими, что уширение связано не только с обрывом излучения, но и со сбоем фазы осциллятора. Это дало возможность (по крайней мере, принципиально) различить сечения газокинетических и уширяющих столкновений. Возникло понятие так называемого радиуса Вайскофа ρ_0 , равное минимальному пролетному расстоянию, при котором возмущения фазы η велики, $\eta > \eta_0 \sim 1$, и эквивалентное эффективному радиусу атома-излучателя по отношению к процессу тушения $\sigma' = \pi\rho_0^2$. Для нахождения ρ_0 получены простые формулы. Так, если константа C_m характеризует потенциальную энергию взаимодействия,

$$\Delta W = -hC_m r^{-m}, \quad (2.17)$$

то

$$\rho_0 = \left(\frac{C_m \alpha_m}{v \eta_0} \right)^{\frac{1}{m-1}}, \quad (2.18)$$

v — относительная скорость, а различные значения m соответствуют различным типам взаимодействий: $m = 2$ — возмущение вызывается электронами или ионами, а возмущаемая частица испытывает линейный эффект Штарка; $m = 4$ — то же для квадратичного эффекта Штарка; $m = 6$ — взаимодействие Ван-дер-Ваальса; $m = 3$ — резонансное возмущение частицами, одинаковыми с возмущаемыми;

$$\alpha_m = \sqrt{\pi} \Gamma((m-1)/2) / \Gamma(m/2),$$

Γ — гамма функция ($\Gamma(x+1) = x\Gamma(x)$, $\Gamma(1) = 1$, $\Gamma(1/2) = \pi^{1/2}$), т. е.

$$\begin{array}{cccccc} n & = & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ \alpha_n & = & \pi & 2 & \pi/2 & 4/3 & 3\pi/8. \end{array}$$

Как и в теории Лоренца, излучение на длине свободного пробега, определяемой теперь величиной ρ_0 , не возмущается и выражение (2.12) не претерпевает изменений.

Дальнейший шаг в направлении развития ударной теории был сделан Линдхольмом, рассмотревшим не только «сильные», но и любые малые изменения фазы. Это соответствует учету возмущений при далеких пролетах, что привело к качественно новому результату — появлению не только уширения, но и сдвига

линии:

$$\varphi_L(\nu) = \frac{(\gamma/2)^2}{[2\pi(\nu - \nu_0)^{-\Delta}]^2 + (\gamma/2)^2}. \quad (2.19)$$

Величина сдвига $\delta\nu = (2\pi)^{-1}\Delta$. Можно, в дополнение к сечению уширения σ' , ввести понятие сечения сдвига $\sigma'' - \Delta = N_p v \sigma''$. С определенной условностью можно считать, что пролеты на расстояниях меньших радиуса Вайскопфа, $\rho < \rho_0$, приводят к уширению, а на расстояниях $\rho > \rho_0$ — к сдвигу линии. Формулы для оценок уширения $\Delta\nu_L$ и сдвига $\delta\nu$ при взаимодействиях (2.19) с различными m приводятся в работах [6] (с. 468) и [7] (с. 498):

$$\begin{array}{rcc} m & = & 2 \qquad \qquad 4 \qquad \qquad 6 \\ \delta\nu/N_p & = & 0 \qquad 1,56C_4^{2/3}v^{1/3} \quad 0,47C_6^{2/5}v^{3/5} \\ \Delta\nu_L/N_p & = & \pi^2C_2^2v^{-1} \quad 1,82C_4^{2/3}v^{1/3} \quad 1,30C_6^{2/5}v^{3/5} \\ \Delta\nu_L/\delta\nu & = & \qquad 1,15 \qquad \qquad 2,8 \end{array} \quad (2.20)$$

Значения постоянных C_2 и C_4 могут быть в простейших случаях рассчитаны или определены по измерениям, соответственно, линейного и квадратичного штарк-эффекта. По порядку величины для взаимодействия водородоподобных атомов при небольших главных квантовых числах n с электронами $C_2 \sim n(n-1) \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Типичные значения C_4 для разных атомов и уровней (10^{-15} – 10^{-12}) $\text{см}^4 \cdot \text{с}^{-1}$ (иногда до $10^{-10} \text{ см}^4 \cdot \text{с}^{-1}$). Из приближенных оценок (для атомов с одним валентным электроном возможен более точный расчет [7], (с. 498) и анализа экспериментальных данных константа $C_6 \sim (10^{-30}$ – $10^{-32}) \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$. Случай с $m = 3$ соответствует уширению в собственном газе, когда между одинаковыми частицами происходит резонансный обмен возбуждениями и в экспериментах наблюдается уширение, значительно превышающее уширение этих же линий посторонними частицами. Поскольку взаимодействующие осцилляторы независимы, фазы их колебаний при обмене нарушаются, что приводит к лоренцевскому уширению. Для не слишком больших давлений полуширина контура в этом случае вычисляется по соотношению [12]

$$\Delta\nu_L/N_p = (2e^2/3\pi m_e \nu_0) f, \quad (2.20a)$$

ν_0 — центральная частота линии, m_e — масса электрона, f — сила осциллятора перехода (см. п. 2.3). Для резонансных линий типичные значения $f \sim 1$. Приведем для удобства те же оценки полуширин, выраженные в длинах волн. Если их отнести к плотности частиц уширяющего газа, обозначив как $\Lambda = \Delta\lambda_L/N_p$, то для ван-дер-ваальсовского взаимодействия $\Lambda \sim 10^{-21} \text{ нм}/\text{см}^3$,

для резонансного $\Lambda \sim 10^{-20}$ нм/см³, для штарковского $\Lambda \sim (10^{-16}-10^{-17})$ нм/см³.

Последующие уточнения теории уширения столкновениями были предприняты Л. А. Вайнштейном и И. И. Собоelmanом [13], которые рассмотрели задачу в квантово-механической постановке. Решалось уравнение Шредингера, в котором потенциал взаимодействия зависит от времени в процессе столкновения (нестационарная теория). Метод и результаты рассмотрения подробно прокомментированы в книгах [6, 7]. Было установлено, что при сохранении формулы для контура линии в виде (2.19), сечения уширения и сдвига должны быть скорректированы параметрами, зависящими от относительной скорости v сталкивающихся частиц. Конкретные вычисления выполнены для случая квадратичного эффекта Штарка с $n = 4$:

$$\sigma'^* = \sigma' J'(\beta), \quad \sigma''^* = \sigma'' J''(\beta), \quad \beta = 2C_4^{1/2}(\Delta W)^{3/2} \hbar^{-3/2} v^{-2}. \quad (2.21)$$

Здесь ΔW — расстояние между уровнем, участвующим в переходе и ближайшим к нему уровнем, связанным с рассматриваемым дипольным переходом (предполагается, что возмущается только один из уровней, ответственных за излучение изучаемой спектральной линии). Графики функций $J(\beta)$ приведены на рис. 2.1.

Случай с $n = 4$ в плазме соответствует уширению линий неводородоподобных атомов электронами и ионами (п. 7.2.3). В неравновесной низкотемпературной плазме при типичных скоростях ионов $v_i \sim 10^5$ см/с $\beta > 1$ и $J'(\beta), J''(\beta) \sim 1$, т.е. результат совпадает с результатом стационарной теории Линдхольма. Для электронов с их скоростями $v_e \geq 10^7$ см/с, напротив, $\beta \ll 1$ и $J'(\beta), J''(\beta) \ll 1$, т.е. коррекция существенна. При учете нестационарности взаимодействия выясняется также, что отношение ширины к сдвигу $\Delta\nu_L/\delta\nu$ в общем случае не постоянно и совпадает с результатом Линдхольма лишь в предельных случаях $\beta > 1$ и $\beta < 10^{-4}$. Такой вывод подтверждается экспериментами.

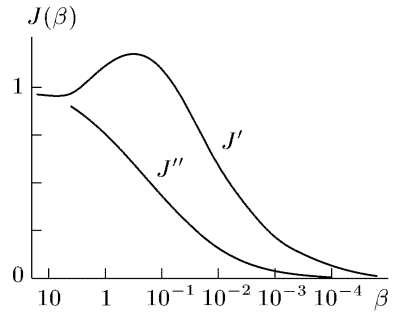


Рис. 2.1. Корректирующие факторы J', J''

Другой подход к рассмотрению вопроса об уширении линий из-за взаимодействия частиц состоит в том, что сдвиг частоты осциллятора рассматривается как результат постоянного

(квазистатического) воздействия на него всех окружающих частиц. Этот подход носит название статистической теории. Очевидно, что, как и в ударной теории, результат рассмотрения должен зависеть от характера взаимодействия частиц (2.17) и их плотности. Однако, форма статистического контура $\varphi_s(\nu) = I_\nu/N_p$ оказывается существенно иной:

$$\varphi_s(\nu) = \frac{4\pi C_m^{3/m}}{m(\nu - \nu_0)^{(3+m)/m}} \exp \left\{ - \left(\frac{C_m}{\bar{r}^m(\nu - \nu_0)} \right)^{3/m} \right\}. \quad (2.22)$$

Здесь \bar{r} — среднее расстояние между частицами. Наибольший сдвиг частоты дают ближайшие частицы с малыми r . Поэтому для описания крыла линии экспоненциальный множитель в (2.22) можно положить равным единице:

$$\varphi_s(\nu) = \frac{4\pi C_m^{3/m}}{m(\nu - \nu_0)^{(3+m)/m}}. \quad (2.23)$$

Физическая причина уширения и в ударной и в статистической теориях одинакова — взаимодействие с окружающими частицами, поэтому несовпадение (2.19) и (2.22) связано с различными областями применимости этих приближенных теорий. Результатом совместного анализа [7] оказывается, что, если ввести параметр частотной отстройки,

$$\Delta j = \left(\frac{\nu^m}{C_m \alpha_m^m} \right)^{1/(m-1)}, \quad (2.24)$$

то для области частот вблизи центра ν_0 невозмущенной линии $(\nu - \nu_0) \ll \Delta^*$ лучше подходит ударное приближение, при больших отстройках $(\nu - \nu_0) \gg \Delta^*$ справедлива статистическая теория. В соответствии с этим в литературе используются термины «ударная область» и «статистическое крыло». Статистическое крыло может располагаться как с длинноволновой, так и с коротковолновой стороны от центра в зависимости от знака сдвига термов под влиянием окружающих частиц. Конечно, обе области вносят вклад в интегральную интенсивность линии. В области умеренных давлений нейтрального газа $\rho_0 N_p^{1/3} \ll 1$ основной вклад дает ударная область. Статистическое крыло заметно проявляется при давлениях в десятки и сотни атмосфер, если уширение обусловлено нейтральным посторонним газом. В спектрах плазмы, однако, когда уширение определяется ионами и электронами, эти области могут давать сопоставимый вклад. Вопросы уширения линий заряженными частицами в плазме будут более подробно рассмотрены в п. 7.2.

2.2.2. Доплеровское уширение. Движение излучающей частицы вдоль луча наблюдения z со скоростью v_z ($v_z \ll c$, c — скорость света) приводит к доплеровскому сдвигу частоты на величину $\nu_0 v_z / c$, где ν_0 — частота излучения покоящейся ($v_z = 0$) частицы. Наблюдаемая частота излучения

$$\nu = \nu_0 + \frac{v_z}{c} \nu_0, \quad v_z = \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} c. \quad (2.25)$$

Пусть распределение частиц по z -компонентам скоростей задано функцией $f(v_z)$. Тогда контур линии при таком механизме его формирования

$$\varphi_D(\nu) = \frac{c}{\nu_0} f\left(c \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0}\right), \quad (2.26)$$

т. е. непосредственно определяется функцией распределения частиц по z -компоненте скорости. Связь между $\varphi_D(\nu)$ и обычно используемой в кинетической теории газов функцией распределения частиц по модулю скорости $f(v)$ дается интегральным соотношением

$$\varphi_D(\nu) = \int_{|v_z|}^{\infty} K(v, \nu) f(v) dv. \quad (2.27)$$

Вид ядра $K(v, \nu)$ зависит от анизотропии скоростей излучающих частиц и в каждом случае должен конкретизироваться. Анизотропия в (2.21) учитывается наличием частоты ν , которая, в свою очередь, зависит от направления наблюдения по отношению к направлению, выделенному в объекте. Простейшим, но часто встречающимся случаем на практике (и в спектроскопии плазмы, в частности), является изотропная среда с максвелловским распределением скоростей излучающих частиц. В этом случае $K(v, \nu) = 1/2v$, распределение по v_z дается формулой (1.4) и, соответственно, получается известный доплеровский контур:

$$\varphi_D(\nu) = \frac{c}{\nu_0} \left(\frac{M}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \exp\left\{-\frac{Mc^2}{2k_B T} \frac{(\nu - \nu_0)^2}{\nu_0^2}\right\}. \quad (2.28)$$

Контур имеет гауссову форму и его ширина на полувысоте при заданных ν_0 и M определяется температурой излучателей T :

$$\Delta\nu_D = \frac{2\nu_0}{c} \sqrt{\frac{(2 \ln 2) k_B T}{M}}, \quad (2.29)$$

или, заменяя массу частицы M мольной массой μ , получаем

$$\Delta\nu_D = 7,16 \cdot 10^{-7} \nu_0 (T/\mu)^{1/2}, \quad (2.29a)$$

а в длинах волн

$$\Delta\lambda_D = 7,16 \cdot 10^{-7} \lambda_0 (T/\mu)^{1/2}. \quad (2.29б)$$

Иногда вместо частоты ν в (2.28) вводят переменную $u = 2 \times (\ln 2)^{1/2} (\nu - \nu_0) / \Delta\nu_D$, с помощью которой контур описывается в удобном для вычислений виде:

$$\varphi_D(u) = \pi^{-1/2} \exp(-u^2). \quad (2.30)$$

Случай с распределениями частиц по скоростям, отличными от максвелловских, рассматриваются в п. 4.1.

Некоторые случаи анизотропных сред с максвелловскими распределениями рассмотрены в [14, 15]. Например, при столкновениях ионов с поверхностью при наблюдении излучения эмиттированных частиц в направлении их преимущественного вылета z ,

$$f(v_z) = \text{const } v_z \int_{|v_z|}^{\infty} \frac{f(v)}{v^2} dv, \quad (2.31)$$

а в нормальном к нему направлении x

$$f(v_x) = \text{const} \int_{|v_x|}^{\infty} \frac{f(v)}{v^2} (v^2 - v_x^2)^{1/2} dv. \quad (2.32)$$

При наблюдении излучения фрагментов диссоциации молекул в электронном пучке при энергиях, близких к пороговым, в направлении z распространения пучка

$$f(v_z) = \text{const } v_z^2 \int_{|v_z|}^{\infty} \frac{f(v)}{v^3} dv, \quad (2.33)$$

а в нормальном к нему направлении x

$$f(v_x) = \text{const} \int_{|v_x|}^{\infty} \frac{f(v)}{v^3} (v^2 - v_x^2) dv. \quad (2.34)$$

Применимость исходной формулы (2.26) имеет ограничения. В ней неявно предполагается, что за время излучения частица не изменяет скорости. Поэтому в (2.26) присутствует только одна частота. Но такие изменения в результате столкновений могут происходить и, вполне аналогично рассмотренному выше процессу сбоя фазы, приводить к нарушению когерентности осцилляторов. Последнее можно пояснить с помощью (2.9), если отвлечься от

возможности нарушения гармоничности колебаний осциллятора и полагать, что роль столкновений сводится только к изменению

скорости его поступательного движения, т. е. $\eta(t) = \mathbf{k} \int_{-\infty}^t \mathbf{v}(t') dt'$

и

$$E(t) \sim \exp \left\{ -i(2\pi\nu_0 t + \mathbf{k} \int_{-\infty}^t \mathbf{v}(t') dt') \right\}. \quad (2.35)$$

Тогда, фактически, следует лишь повторить рассуждения, приведенные в п. 2.2.1. Случайными величинами являются $\mathbf{v}(t')$ и $E(t)$, а доплеровский (т. е. связанный с изменением скорости излучателя) спектр $\varphi_D(\nu) = \varphi'_D(\nu - \nu_0)$ определится через функцию корреляции:

$$\Phi(\tau) = \langle \exp \{ -i\mathbf{k}\mathbf{r}(\tau) \} \rangle, \quad \mathbf{r}(\tau) = \int_{-\infty}^{\tau} \mathbf{v}(t') dt' \quad (2.36)$$

Здесь $\mathbf{r}(\tau)$ есть смещение осциллятора за время τ . «Ширина» функции корреляции $\Phi(\tau)$ будет в данном случае определяться временем ее спада τ , за которое атом сместится на расстояние $1/k = \lambda/(2\pi)$, где λ — длина волны излучения. Если за время перемещения частиц, движущихся со средней скоростью \bar{v} , на это расстояние они не претерпевают изменения скорости, т. е. длина свободного пробега L равна

$$L = \frac{\bar{v}}{\sqrt{2N\bar{v}\sigma}} = \frac{1}{\sqrt{2N\sigma}} \gg \frac{\lambda}{2\pi}, \quad (2.37)$$

то $\tau = \lambda/(2\pi\bar{v})$ и, соответственно, имеет место обычное доплеровское уширение, обязанное сдвигам частоты $\Delta\nu_D \sim (\bar{v}/\lambda) = (\nu_0\bar{v}/c)$. Любая причина, затрудняющая свободное перемещение излучателей на расстояние $\lambda/(2\pi)$ и ограничивающая, тем самым, время τ по сравнению с $\tau = \lambda/(2\pi\bar{v})$ будет приводить к уширению корреляционной функции $\Phi(\tau)$. Это, в свою очередь, приведет к сужению спектра $\varphi_D(\nu)$ (сужение Дике [7, 16]). При этом контур линии становится дисперсионным.

Для видимой области спектра $\lambda \sim 10^{-4}$ – 10^{-5} см, а при давлении 1 Торр величина $L \sim 10^{-2}$ – 10^{-3} см, так что условие (2.37) выполняется до давлений порядка атмосферного. В инфракрасной же области оно может нарушаться и при меньших давлениях. Последовательное рассмотрение влияния таких столкновений [7] показывает, что они приводят к сужению — эффект Дике [16] — центральной части контура, который становится дисперсионным.

Степень сужения доплеровского контура давлением в области $2\pi L \ll \lambda$ может быть приближенно оценена множителем $2\pi L/\lambda$. В области еще больших плотностей эффект сужения Дике маскируется лоренцевым уширением. Эффект сужения достаточно подробно изучался методами лазерной спектроскопии. Так, в [17] для линий полосы поглощения H_2O в области 6,3 мкм при увеличении давления буферного газа (Ar, Xe) до 100 Торр (парциальное давление H_2O равно 2 Торр) происходит уменьшение ширины от нормальной доплеровской (170 МГц) до 110 МГц, которое при дальнейшем увеличении давления вновь нарастает из-за ударного уширения.

2.2.3. Совместное действие естественного, доплеровского и столкновительного уширения. Сопоставляя сказанное в п.п. 2.2.1 и 2.2.2, можно отметить, что общая причина уширения линий заключается в смещениях фазы либо самого осциллятора (лоренцев механизм) либо излученной волны за счет движения осциллятора как целого (доплеровский механизм). В общем случае контур спектральной линии при наличии обоих механизмов определяется через функцию корреляции

$$\Phi(\tau) = \langle \exp \{-i\{[\eta(\tau) + \mathbf{kr}(\tau)]\}\} \rangle. \quad (2.38)$$

В случае статистической независимости фазовых членов $\eta(\tau)$ и $\mathbf{kr}(\tau)$

$$\Phi(\tau) = \langle \exp \{-i\eta(\tau)\} \rangle \langle \exp \{-i\mathbf{kr}(\tau)\} \rangle \quad (2.39)$$

и суммарный спектр $\varphi_{\text{tot}}(\nu)$ представляет собой свертку лоренцева и доплеровского контуров.

При выполнении условия (2.37) и изотропном максвелловском распределении выполнение свертки приводит к следующему выражению для контура линии [7]:

$$\varphi_{\text{tot}}(\nu) = \frac{\gamma}{4\pi^{5/2}v_0} \int \frac{\exp \{-(v/v_0)^2\} dv}{(\nu - \nu_0 - \Delta - \nu_0 v/c)^2 + (\gamma/2)^2}, \quad (2.40)$$

где $\gamma = \gamma_n + \gamma_c$ (2.11), $v_0 = (2k_B T/M)^{1/2}$. Нахождение контура требует численного интегрирования. При наличии сведений о временах жизни уровней в естественном распаде, сечений столкновительного уширения и сдвига такие вычисления не представляют сложности при использовании персонального компьютера (прямая задача). Чаще в спектроскопическом эксперименте требуется по известному суммарному контуру разделить вклады отдельных механизмов (обратная задача), что значительно сложнее, в том числе ввиду многопараметричности. В широком круге условий низкотемпературной плазмы при относительно невысо-

ких (см. выше) давлениях небольшая величина сдвига и малый вклад статистического крыла позволяют пойти на упрощения. Именно, считается, что контур формируется, главным образом, лоренцевым (совместно с естественным) и доплеровским механизмами. Тогда (2.40) редуцируется к известному профилю Фойхта (традиционно имеет специальное обозначение H):

$$H(a, u) = \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp\{-y^2\}}{a^2 + (u - y)^2} dy. \quad (2.41)$$

Здесь u — то же, что в (2.30),

$$a = (\ln 2)^{1/2} \frac{\Delta\nu_L}{\Delta\nu_D}. \quad (2.42)$$

Иногда, для удобства вычислений, используются эквивалентные формы записи, в том числе

$$H(a, u) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \exp\{-ax - (1/4)x^2\} \cos(ux) dx \quad (2.43)$$

и др. [18, 19]. В пределах $a = \infty$ и $a = 0$ (2.42) описывает лоренцев и доплеровский контуры, соответственно. Интеграл $H(a, u)$ также рассчитывается численно, подробные таблицы и графики опубликованы практически во всех книгах по спектроскопии, например, [1–6] и др. Поскольку в $H(a, u)$ входят два параметра, то указанная выше задача разделения вкладов механизмов уширения несколько проще, чем в общем случае (2.40). Если из независимых измерений известна температура частиц излучающего газа (известно $\Delta\nu_D$) или сечения уширения исследуемой линии (известно $\Delta\nu_L$), то недостающий параметр может быть найден из измеренной фойхтовской полуширины $\Delta\nu_{v, \text{набл}}$, например, с помощью приведенной ниже таблицы 2.2 [18] (цитируется по работе ([19], с. 134). Расчетам, аналогичным [18], посвящено большое число работ и обзоров. Так, в [20] приведены более подробные, по сравнению с таблицей 2.2, данные, в том числе для отношения доплеровских и ударных ширин в профиле Фойхта не только на полувысоте контура (как в табл. 2.2), но также и для различных долей от его высоты. Это позволяет увеличить точность и надежность разделения вкладов.

2.3. Поглощение в линиях

Уменьшение интенсивности света со спектром в узком интервале частот ($\nu, \nu + d\nu$) или длин волн ($\lambda, \lambda + d\lambda$) при прохождении однородной среды протяженностью l и линией атомного

Таблица 2.2

Полуширины фойхтовских профилей [18]

$\frac{\Delta\nu_L}{\Delta\nu_D}$	$\frac{\Delta\nu_L}{\Delta\nu_{v,набл}}$	$\frac{\Delta\nu_D}{\Delta\nu_{v,набл}}$	$\frac{\Delta\nu_L}{\Delta\nu_D}$	$\frac{\Delta\nu_L}{\Delta\nu_{v,набл}}$	$\frac{\Delta\nu_D}{\Delta\nu_{v,набл}}$
∞	1	0	0,84	0,552	0,656
12,01	0,993	0,083	0,78	0,527	0,675
6,01	0,972	0,162	0,72	0,500	0,694
4,00	0,941	0,235	0,66	0,472	0,715
3,00	0,904	0,301	0,60	0,442	0,736
2,70	0,886	0,327	0,54	0,410	0,758
2,40	0,863	0,359	0,48	0,375	0,780
1,80	0,794	0,441	0,42	0,338	0,804
1,50	0,742	0,494	0,36	0,299	0,829
1,20	0,672	0,559	0,30	0,257	0,855
1,14	0,655	0,574	0,24	0,212	0,882
1,08	0,637	0,589	0,18	0,164	0,910
1,02	0,618	0,605	0,12	0,113	0,939
0,96	0,597	0,622	0,05	0,050	0,984
0,90	0,575	0,639	0	0	1

перехода $u \rightarrow l$ (u — верхний уровень) происходит экспоненциально по закону Бера–Бугера–Ламберта (ББЛ):

$$I(\nu, z = l) = I(\nu, z = 0) \exp\{-\chi_{lu}(\nu)l\}. \quad (2.44)$$

Величина $\chi_{lu}(\nu)$ называется спектральным коэффициентом поглощения, а спектральный показатель поглощения $\chi_{lu}(\nu)l$ является мерой спектральной оптической плотности.

Различные версии метода поглощения для определения концентраций частиц основываются на известной связи между интегральным коэффициентом поглощения,

$$\chi_{lu} = \int \chi_{lu}(\nu) d\nu, \quad (2.45)$$

и произведением $B_{lu}N_l$ [6, 21]:

$$\chi_{lu} = (h\nu_{ul}/c) B_{lu} N_l \left(1 - \frac{g_l N_u}{g_u N_l}\right), \quad (2.46)$$

ν_{ul} — частота центра контура линии излучения, B_{lu} — коэффициент Эйнштейна для поглощения, N_l и N_u — концентрации частиц на нижнем и верхнем уровнях. Аналогично, в (2.46) могут быть использованы и значения коэффициентов Эйнштейна для спонтанного излучения A_{ul} и индуцированного излучения B_{ul} :

$$B_{lu} = \frac{g_u}{g_l} B_{ul}, \quad A_{ul} = \frac{g_l}{g_u} \frac{8\pi h\nu_{lu}^3}{c^3} B_{lu}. \quad (2.47)$$

Если $(g_l/g_u)(N_u/N_l) \ll 1$ и индуцированные переходы несущественны, то в этом случае значения интеграла χ_{lu} прямо приводит к величине $B_{lu}N_l$.

Наряду с коэффициентами Эйнштейна используются также безразмерные силы осцилляторов:

$$f_{lu} = (\pi e^2)^{-1} m_e h \nu_{lu} B_{lu} = \frac{g_u}{g_l} \frac{m_e c^3}{8\pi^2 e^2 \nu_{lu}^2} A_{ul}, \quad (2.48)$$

m_e и e — масса и заряд электрона. λ — длина волн

$$A_{ul} = 6,66 \cdot 10^{13} \frac{g_l}{g_u} \frac{1}{\lambda^2} f_{lu}, \quad (2.49)$$

если λ измеряется в нанометрах, A_{ul} — в с^{-1} . Соотношения (2.48), (2.49) определяют силу осциллятора при поглощении. Сила осциллятора для излучения $f_{ul} = -f_{lu} g_l/g_u$. Помимо безразмерности, некоторые удобства использования именно сил осцилляторов для количественных характеристик поглощения (и излучения) связаны с наличием для них некоторых универсальных соотношений, в частности, правил сумм. Наиболее общее и универсальное — правило сумм Томаса–Куна:

$$\sum_m f_{mn} = z, \quad (2.50)$$

где z — число электронов в системе (атом, молекула), а суммирование производится по всем состояниям для переходов в излучении и поглощении, состояниям внутренних оболочек и непрерывного спектра. В столь общем виде (2.35) трудно применять к практическим измерениям, однако приближенные варианты этого правила часто вполне полезны. Так, для наиболее часто исследуемых переходов одного электрона вне заполненных оболочек («оптического» электрона) [7, 21]

$$\sum_m f_{mn} \approx 1. \quad (2.51)$$

Часто в выражениях для коэффициента поглощения фигурирует так называемая сила линии S_{ul} , связанная с A_{ul} и одинаковая для поглощения и излучения:

$$S_{ul} = A_{ul} \frac{3h\lambda^3 g_u}{64\pi^4}, \quad S_{ul} = S_{lu}. \quad (2.52)$$

Сводка соотношений между величинами, характеризующими вероятности оптических переходов приведена в Приложении 2.

В пренебрежении индуцированным излучением практикуется также понятие сечения поглощения, когда коэффициент поглощения относится к одной частице на нижнем уровне [6, 7, 21]:

$$\sigma_{lu}(\nu) = \chi_{lu}(\nu)/N_l. \quad (2.53)$$

Удобной также оказывается связь интегрального коэффициента поглощения (2.45) со спектральным коэффициентом поглощения для центра контура линии $\chi_{lu}(\nu = \nu_{lu}) = \chi_{0,lu}$. Вид этой связи зависит от механизма уширения линии [6]. При доплеровском уширении

$$\chi_{lu} = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{\ln 2} \right)^{1/2} \chi_{0,lu} \Delta\nu_D, \quad (2.54)$$

$$\chi_{0,lu} = \left(\frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \frac{g_u}{g_l} \frac{c^2}{4\pi\nu_{lu}^2} \frac{A_{ul}}{\Delta\nu_D} N_l \left(1 - \frac{g_l}{g_k} \frac{N_u}{N_l} \right),$$

$\Delta\nu_D$ — доплеровская ширина на полувысоте контура (2.29). В длинах волн: если λ измеряется в нанометрах, A_{lu} — в с^{-1} , N_l — в см^{-3} , χ — в см^{-1} , то, в пренебрежении индуцированным излучением,

$$\chi_{0,lu} = 1,23 \cdot 10^{-33} \frac{g_u}{g_l} \frac{A_{ul}}{\Delta\lambda_D} \lambda_{lu}^4 N_l. \quad (2.55)$$

При лоренцевом уширении

$$\chi_{lu} = (\pi/2) \chi_{0,lu} \Delta\nu_L, \quad (2.56)$$

$$\chi_{0,lu} = \frac{g_u}{g_l} \frac{c^2}{4\pi^2\nu_{ul}} \frac{A_{ul}}{\Delta\nu_L} N_l \left(1 - \frac{g_l}{g_u} \frac{N_u}{N_l} \right),$$

$\Delta\nu_L$ — лоренцева ширина (2.16). Если ударное уширение прева-лирует над естественным, то

$$\Delta\nu_L = 4\sigma'_{lu} N_p (k_B T/M)^{1/2},$$

σ'_{lu} — сечение уширяющих столкновений линии перехода, N_p — плотность уширяющих частиц с массой M . При тех же единицах измерения, что и в случае (2.55),

$$\chi_{0,lu} = 0,84 \cdot 10^{-33} \frac{g_u}{g_l} \frac{A_{ul}}{\Delta\lambda_L} \lambda_{lu}^4 N_l. \quad (2.55a)$$

Для диагностики существенно, что, в соответствии с (2.44), измерение относительных изменений интенсивности света, проходящего через объект, дает абсолютное значение коэффициента поглощения и, соответственно, плотности поглощающих состояний (в пренебрежении индуцированными переходами).

2.4. Излучение в линиях, проявления оптической плотности

По упоминавшейся в п. 2.1 традиции в спектроскопии, в большинстве случаев мощность излучения источника называют интенсивностью (хотя это, строго говоря, не так). Поэтому мы в дальнейшем также, следуя сложившейся практике, под интенсивностью I будем понимать величину, пропорциональную мощности p , а о конкретной связи I и p будем говорить лишь если речь пойдет об абсолютных измерениях. С этой оговоркой под интенсивностью линии конечной спектральной ширины будем подразумевать интегральную мощность излучения, приходящуюся на весь контур линии. Тогда, в пренебрежении индуцированными переходами, интенсивность излучения элемента объема dV плазмы на переходе $u \rightarrow l$ равна

$$I_{ul}^v dV = A_{ul} h \nu_{ul} N_u dV. \quad (2.57)$$

Если измерения проведены в абсолютной мере, то в той же мере определяется и $A_{ul} N_u$. Это делает эмиссионный метод спектроскопии мощным и достаточно простым диагностическим инструментом.

Простота таких измерений часто, однако, ограничена при работе с протяженными объектами конечной оптической плотности. В такой ситуации требуется учет перепоглощения и переизлучения света. Спонтанно переизлученный квант может иметь другую частоту, поляризацию и направление распространения, диссипировать в процессах тушения. Совокупность такого рода нелокальных в фазовом пространстве процессов рассматривается в рамках общей проблемы переноса излучения [23].

В ряде частных случаев поглощение в пределах самого источника света — самопоглощение, реабсорбция (для неоднородных объектов) — может быть учтено сравнительно просто. Это, в первую очередь, относится к однородным в направлении наблюдения объектам. Примером может быть свечение однородно светящегося плазменного столба длиной L при наблюдении вдоль его оси. В этом случае можно ввести понятие интенсивности с единицы длины $I_{ul}^1(\nu)$. Тогда $I_{ul}^1(\nu) dz$ — интенсивность с элемента длины $z + dz$ для частот в интервале $\nu, \nu + d\nu$ в пределах контура линии. При наличии поглощения с коэффициентом $\chi_{lu}(\nu)$ от этого элемента за пределы столба выйдет свет с интенсивностью $dI_{ul}(\nu, z, L) = I_{ul}^1(\nu) \exp\{-\chi_{lu}(\nu)(L - z)\} dz$. Интегрируя по z , получим для интенсивности столба

$$I_{ul}(\nu) = I_{ul}^1(\nu) \frac{1 - \exp\{-\chi_{lu}(\nu)L\}}{\chi_{lu}(\nu)}. \quad (2.58)$$

Если оптическая плотность мала ($\chi_{lu}(\nu)L \ll 1$), то интенсивность растет пропорционально длине столба:

$$I_{ul}(\nu) = I_{ul}^1(\nu)L. \quad (2.59)$$

Напротив, при большой оптической плотности интенсивность перестает зависеть от протяженности столба:

$$I_{ul}(\nu) = I_{ul}^1(\nu)/\chi_{lu}(\nu). \quad (2.60)$$

Из (2.58) следует также, что самопоглощение ведет к искажению контура линии излучения. Поскольку поглощение в центре контура выше, чем в крыльях, контур становится более плоским вблизи центра, эффективная ширина его увеличивается по сравнению со случаем оптически тонкой плазмы.

Полная интенсивность линии получается интегрированием (2.58) по частоте:

$$I_{ul} = I_{ul}^1 L S^*(\chi_{0,lu}L), \quad (2.61)$$

где I_{ul}^1 — интенсивность линии без самопоглощения с единицы длины (так называемая «первичная» интенсивность [6, 24]), причем результат зависит от механизма уширения.

Для доплеровского контура

$$S^*(\chi_{0,lu}L) = S(\chi_{0,lu}L) — функция Ладенбурга–Леви.$$

Для лоренцева контура

$$S^*(\chi_{0,lu}L) = S'(\chi_{0,lu}L) — функция Ладенбурга–Райхе.$$

Функции S и S' табулированы (например, [6, 24]). Хотя в настоящее время распространенность вычислительной техники и ее математического обеспечения делают расчет и интегрирование (2.58) по частоте достаточно рутинной процедурой, результаты ранних расчетов S и S' удобно использовать на практике. Данные приведены в табл. 2.3.

При малых оптических плотностях ($\chi_{0,lu}L < 3$) S и S' достаточно близки. То же самое, следовательно, можно сказать и для случая смешанного уширения с фойхтовским контуром. Прямые численные расчеты самопоглощения при смешанном уширении в более широком диапазоне оптических плотностей приводят к зависимостям, аналогичным «кривым роста» Ван-дер-Гельда (п. 3.1.1).

При наличии самопоглощения излученный фотон покидает плазму с вероятностью, отличной от единицы, производя возбуждение соседних, по отношению к излучающей, частиц и замедляя тем самым радиационный распад ансамбля возбужденных состояний. Поэтому для плазмы с конечной оптической плотностью

Таблица 2.3

Функции S Ладенбурга–Леви и S' Ладенбурга–Райхе

$\chi_{0,lu}L$	S' (Л-Р)	S (Л-Л)	$\chi_{0,lu}L$	S' (Л-Р)	S (Л-Л)
0,00	1,000	1,000	2,00	0,674	0,556
0,10	0,976	0,964	2,40	0,635	0,507
0,20	0,952	0,933	3,00	0,586	0,450
0,40	0,909	0,872	4,00	0,524	0,372
0,60	0,870	0,818	5,00	0,477	0,316
0,80	0,835	0,768	6,00	0,440	0,276
1,00	0,802	0,725	7,00	0,410	0,246
1,20	0,772	0,683	8,00	0,386	0,222
1,40	0,744	0,646	9,00	0,365	0,202
1,60	0,719	0,616	10,00	0,347	0,186
1,80	0,696	0,584	20,00	0,249	

часто используют приближение эффективного времени жизни излучающего состояния, вводя понятие эффективной скорости спонтанного радиационного распада

$$A_{ul}^* = A_{ul}\Theta(x), \quad (2.62)$$

где $\Theta(x)$ — вероятность вылета фотона из точки x за пределы плазмы, связанная с коэффициентом поглощения $\chi_{0,lu}$ в центре линии. $\Theta(x) \sim 1$ соответствует оптически тонкой (для данного перехода) среде. Для однородной среды в виде полупространства при дисперсионном контуре

$$\Theta(x) = \left(3\sqrt{\pi\chi_{0,lu}x}\right)^{-1}, \quad (2.63)$$

а при доплеровском

$$\Theta(x) = \left(4\chi_{0,lu}x\sqrt{\pi\ln(\chi_{0,lu}x)}\right)^{-1}. \quad (2.64)$$

Для слоя толщиной L при дисперсионном контуре

$$\Theta(x) = \left(3\sqrt{\pi\chi_{0,lu}x}\right)^{-1} + \left(3\sqrt{\pi\chi_{0,lu}(L-x)}\right)^{-1}. \quad (2.65)$$

Для точки на оси длинного цилиндра радиуса R для дисперсионной линии

$$\Theta(x) = \left(2\sqrt{\chi_{0,lu}R}\right)^{-1}, \quad (2.66)$$

а для доплеровской

$$\Theta(0) = \left(4\chi_{0,lu}R\sqrt{\pi\ln(\chi_{0,lu}R)}\right)^{-1}. \quad (2.67)$$

Приближение эффективного времени жизни выполняется при условии, что плотность излучающих и поглощающих частиц есть

плавная функция расстояния. Это подразумевает, в свою очередь, что характерное расстояние изменений этих плотностей больше, чем средняя длина свободного пробега фотона. То есть данное приближение лучше выполняется для сред с высокой оптической плотностью. Как показывает сравнение с численными решениями уравнения переноса излучения [23], формулы (2.63)–(2.67) дают удовлетворительные результаты при $\chi_{0,lu}x$, $\chi_{0,lu}R \geq 3$.

2.5. Излучение и поглощение в сплошном спектре

Как говорилось выше, контур линии излучения оптически плотной плазмы может существенно отличаться от контура линии «первичного» излучения для тонкого слоя. По мере роста плотности $\chi_{0,lu}L$ интенсивность центра линии насыщается, достигая, по закону Кирхгофа, интенсивности абсолютно черного тела с температурой, равной «температуре заселения» верхнего и нижнего уровней (см. п. 1.3). Контур уширяется, возможно перекрытие соседних линий и, по мере роста плотности, формируется непрерывный спектр или его участки. Такие, линейчатые по природе возникновения, спектры могут быть описаны на базе приведенных в предыдущем разделе соотношений [6, 11, 24, 25].

Другой класс спектров отличается от предыдущего тем, что для некоторых типов переходов уже «первичное» излучение имеет непрерывный спектр в широкой области частот. Такие спектры возникают если одно или оба (верхнее и нижнее) состояния перехода имеют непрерывные области разрешенных состояний энергии. Если только одно состояние дискретное, то переходы называются связанно-свободными (*bf*). Если оба состояния непрерывны, то говорят о свободно-свободных (*ff*) переходах. Очевидна условность выделения этого класса, поскольку с одной стороны, движения частиц в состоянии непрерывного спектра энергий свободными, в полном смысле этого слова, не являются, а, с другой стороны, состояния дискретного спектра тоже имеют конечную ширину. Поэтому понятия линейчатого и сплошного спектров скорее разграничиваются доминирующими механизмами формирования контуров частотных зависимостей поглощения и излучения при оптических переходах.

Для линейчатых спектров с переходами между связанными состояниями это доплеровский, естественный и столкновительный механизмы, нарушающие когерентность излучения осцилляторов.

К связанно-свободным переходам относят поглощение фотона, приводящее к ионизации (фотоионизация, обратный про-

цесс — электрон-ионная рекомбинация) или диссоциация (фото-диссоциация, обратный процесс — фоторекомбинация атомов и молекул). Этот же термин применяют к спектрам, обусловленным поглощением света, приводящим к отрыву электрона от отрицательного иона (фотоотрыв, обратный процесс — фотоприлипание). Сюда же относят переходы в эксимерных (эксиплексных) молекулах, у которых связанным является возбужденное состояние, а основное — отталкивательное. Связанно-свободные переходы называют также «рекомбинационный континуум».

Свободно-свободные переходы соответствуют излучению (поглощению) света при изменении скорости свободного электрона в процессе его столкновения с ионами, нейтральными атомами и под действием внешнего электромагнитного поля. Рис. 2.2 поясняет схематически эти переходы.

Полуклассическая теория ff , bf , fb переходов опирается на ранние расчеты Крамерса [26] и составляет основу для анализа и интерпретации сплошных спектров [11, 19, 27, 28]. Весьма удачно и компактно эти вопросы изложены в [29–31]. Приведем отдельные сведения, полезные в практике спектроскопии плазмы.

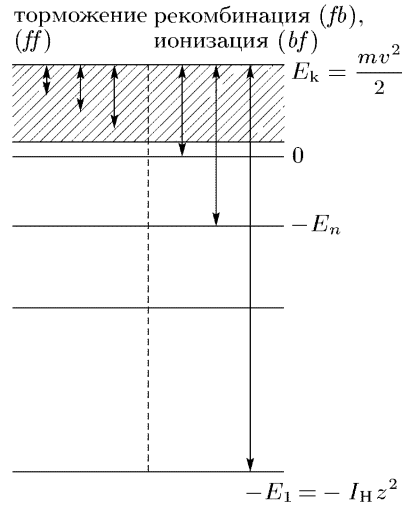


Рис. 2.2. Свободно-свободные (ff), свободно-связанные (fb) и связанно-свободные (bf) переходы

2.5.1. Тормозное ff излучение. Для описания ff спектра вводят дифференциальное сечение эмиссии, зависящее от скорости электрона v_e :

$$d\sigma_{\omega}^{ff}(v) = \frac{d\sigma_{\omega}^{ff}}{d} \omega d\omega, \tag{2.68}$$

$\omega = 2\pi\nu$. Сечение определяет мощность, излучаемую одним электроном в частотном интервале $\omega, \omega + d\omega$ в полный угол 4π в среде с плотностью N атомов или ионов (взаимодействие электрон-электрон не приводит к тормозному излучению):

$$\delta W_{\omega}^{ff} = h\omega N v_e d\sigma_{\omega}^{ff}(v_e). \tag{2.69}$$

Здесь и далее в выражениях этого раздела фигурирует скорость электронов v_e , поскольку скорость тяжелых частиц значительно

меньше. По Крамерсу, для взаимодействия с ионами (с последовательным решением этой задачи можно ознакомиться по книге [32])

$$d\sigma_{\omega}^{ff}(\omega) = \frac{16\pi}{3\sqrt{3}} \frac{Z^2 e^6}{m_e^2 v_e^2 c^3 \hbar \omega} d\omega, \quad (2.70)$$

Ze — заряд иона. Интенсивность (мощность) тормозного излучения 1 см^3 плазмы в интервале $d\omega$ получается интегрированием (2.69) по скоростям электронов с функцией распределения $f(v)$, нормированной на 1. Минимальная скорость, при которой электрон может излучить квант $\hbar\omega$ есть $v_e^* = (2\hbar\omega/m_e)^{1/2}$;

$$I_{\omega}^{ff} = \int_{v^*}^{\infty} \hbar\omega N n_e f(v_e) d\sigma(v_e) dv_e. \quad (2.71)$$

Для максвелловской функции $f(v_e)$ результатом усреднения оказывается [31]

$$I_{\omega}^{ff} = C \frac{Z^2 N_i n_e}{\sqrt{T_e}} g^{ff} \exp\left\{-\frac{\hbar\omega}{kT_e}\right\} d\omega, \quad (2.72)$$

$$C = \frac{16}{3} \left(\frac{2\pi}{3}\right)^{1/2} \frac{e^6}{m_e^{3/2} c^3 k_B^{1/2}} = 1,08 \cdot 10^{-38} \text{ эрг} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{К}^{1/2}.$$

В формулу (2.72) введен также множитель g^{ff} , называемый фактором Гаунта. Он уточняет результат квазиклассического рассмотрения и вычисляется методами квантовой механики. Различные авторы приводят различные аналитические формулы, таблицы и графики для g^{ff} (подробно см. в [7]). Если обозначить как $\omega^* = mv_e^2/2\hbar = E_k/\hbar$ граничную частоту, которую может излучить электрон с кинетической энергией E_k , то значения g^{ff} в зависимости от безразмерного параметра $x = \omega/\omega^*$ можно видеть в приводимой ниже таблице [30] (вычисления в борновском приближении).

Таблица 2.4

Значения фактора Гаунта в зависимости от параметра x

x	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
g^{ff}	∞	2,01	1,61	1,34	1,13	0,97	0,81	0,68	0,53	0,36	0

Спектр излучения определяется экспоненциальным множителем. Формула (2.72) дает спектральную интенсивность света, излучаемого изотропно (за счет усреднения по большому числу

электрон-ионных пар) в угол 4π , что соответствует полной мощности (п. 2.1) от 1 см^3 плазмы.

Эти же результаты могут быть использованы и для подсчета интенсивности переходов за счет столкновений с нейтральными атомами, если при вычислении сечения (2.70) заменить кулоновское сечение рассеяния σ_C на транспортное σ_t . Кулоновское сечение и его зависимость от скорости определяется расстоянием r_C сближения, когда кинетическая энергия электрона равна потенциальной энергии взаимодействия:

$$\frac{m_e v_e^2}{2} = \frac{Ze^2}{r_C}; \quad \sigma_C = \pi r_C^2 = \frac{4\pi Z^2 e^4}{(m_e v_e^2)^2}. \quad (2.73)$$

Отношение сечений тормозного излучения для рассеяния на ионах и нейтральных атомах равно

$$\frac{d\sigma_{\omega,n}^{ff}}{d\sigma_{\omega,i}^{ff}} = \frac{\pi a_0^2 Z^2}{\sigma_t} \left(\frac{2I_H}{E_k} \right)^2. \quad (2.74)$$

Здесь $E_k = \frac{m_e v_e^2}{2}$ — энергия электрона, $I_H = \frac{2\pi^2 e^4 m_e}{h^2} = 13,6 \text{ эВ}$ — потенциал ионизации водородного атома, $a_0 = h^2 / (4\pi^2 m_e e^2)$ — борковский радиус, $\sigma_t = \sigma_C (1 - \langle \cos \theta \rangle)$, $\langle \cos \theta \rangle$ — средний косинус угла рассеяния. При типичном отношении $\sigma_t / \pi a_0^2 \sim 1-10$ электроны с энергиями в несколько электрон-вольт в расчете на одну тяжелую частицу излучают в 10–100 раз больше на ионах, чем на нейтральных частицах. То есть интенсивности тормозного излучения (и поглощения) при рассеянии электрона на ионах и нейтралах сопоставимы при степени ионизации $\delta \sim 10^{-1}-10^{-2}$. В слабоионизованной плазме $\delta \leq 10^{-3}$, к тому же, типично отсутствие многозарядных ионов и преобладает тормозное излучение электронов при столкновениях с нейтральными частицами.

2.5.2. Тормозное ff поглощение. Приведенные выше сведения о тормозном излучении описывают и тормозное поглощение, если воспользоваться принципом детального равновесия для взаимно-обратных процессов, учитывая, что полный баланс ff процессов складывается из спонтанного испускания, поглощения и вынужденного испускания. Для этого, в дополнение к определению сечения спонтанного тормозного излучения (2.68), введем понятия коэффициентов истинного тормозного поглощения a_{ω}^{ff} и вынужденного испускания b_{ω}^{ff} , описывающих поглощение и вынужденное испускание под действием приходящего извне излучения в расчете на одну взаимодействующую пару электрон–ион

(атом). Спектральная мощность падающего излучения в интервале частот $\omega, \omega + d\omega$ через единичную поверхность и в элементе телесного угла $d\Omega$ равна $I_\omega d\omega d\Omega$.

Принимая во внимание закон сохранения энергии,

$$\frac{m_e v_e'^2}{2} = \frac{m_e v_e^2}{2} + \hbar\omega, \quad (2.75)$$

и соотношения Эйнштейна [30, 31],

$$b_\omega^{ff}(v_e') = \frac{v_e}{v_e'} a_\omega^{ff}(v_e), \quad (2.76)$$

$$b_\omega^{ff}(v_e') = \frac{\pi^2 c^2 v_e'}{\omega^2} \frac{d\sigma_\omega^{ff}(v_e')}{d\omega}, \quad (2.77)$$

из формулы Крамерса (2.70), найдем

$$a_\omega^{ff}(v_e) = \frac{16\pi^3}{3\sqrt{3}} \frac{Z^2 e^6}{m_e^2 c \hbar \omega^3 v_e}. \quad (2.78)$$

Переход от истинного (элементарного) поглощения к спектральному коэффициенту поглощения χ_ω^{ff} производится умножением a_ω^{ff} на $n_e N$ и усреднением по скоростям электронов. При максвелловском распределении $f(v_e)$

$$\chi_\omega^{ff} = C_1 \frac{Z^2 n_e N g^{ff}}{\omega^3 \sqrt{T_e}}, \quad \text{см}^{-1}, \quad (2.79)$$

$C_1 = \frac{16\pi^2}{3} \left(\frac{2\pi}{3} \right)^{1/2} \frac{e^6}{m_e^{3/2} c k_B^{1/2} \hbar} = 1,45 \cdot 10^{10} \text{ см}^5 \cdot \text{с}^{-3} \cdot \text{К}^{-1/2}$. Здесь также, аналогично (2.72), введен корректирующий фактор Гаунта g^{ff} .

2.5.3. Рекомбинационное fb излучение. В этом процессе (фоторекомбинация, рис. 2.2) электрон, движущийся свободно со скоростью v , захватывается в связанное состояние атома с отрицательной энергией E_n , излучая квант света $\hbar\omega$:

$$\frac{m_e v_e^2}{2} = |E_n| + \hbar\omega. \quad (2.80)$$

Сечение σ_n^{fb} фоторекомбинационного захвата может быть получено при квазиклассическом рассмотрении, аналогично (2.70) при распространении области энергии на отрицательные значения связанных состояний. Для водородоподобных атомов это приво-

дит к выражению [31]

$$\sigma_n^{fb} = \frac{16\pi}{3\sqrt{3}} \frac{e^{10} Z^4}{c^3 \hbar^4 m_e v^2 \omega n^3}. \quad (2.81)$$

Спектральная мощность, излучаемая электронами, движущимися в интервале скоростей $v, v + dv$, при их захвате на уровень n в 1 см^3 плазмы равна

$$I_{\omega n}^{fb} = \hbar \omega N_i n_e \sigma_n^{fb} f(v_e) v_e dv_e. \quad (2.82)$$

Для максвелловской функции $f(v_e)$

$$I_{\omega n}^{fb} = C \frac{Z^2 n_e N_i}{\sqrt{T_e}} \left(\frac{2x_n}{n} \right) \exp\{x_n\} \exp\left\{-\frac{\hbar \omega}{k_B T_e}\right\} d\omega, \quad (2.83)$$

где $x_n = (m_e e^4 Z^2) / (2\hbar^2 n^2 k_B T_e) = (I_H Z^2) / (k_B T_e n^2) = E_n / (k_B T_e)$, C — та же константа, что и в (2.72).

Таким образом, по тем же причинам (уменьшение плотности электронов с уменьшением энергии в максвелловской функции), что и для тормозного излучения, интенсивность рекомбинационного излучения экспоненциально уменьшается с увеличением частоты. Однако, для фоторекомбинации это относится к захвату электрона в связанное состояние с фиксированным n . Излучение с одной и той же частотой ω может возникать и при захвате на другие уровни с разными E_n при выполнении условия (2.80). Поэтому интенсивность спектра находится суммированием (2.83) по возможным n :

$$I_{\omega}^{fb} = \sum_{n^*} I_{\omega n}^{fb}. \quad (2.84)$$

Нижний предел суммирования n^* определяется условием $|E_{n^*}| \leq \hbar \omega$. При различных частотах рекомбинационного спектра вклад в интенсивность дает различное число уровней захвата. По мере увеличения частоты число таких уровней увеличивается и внешне это проявляется в «пилообразной» форме спектра, что схематически показано на рис. 2.3. Штриховые кривые обозначают вклад отдельных слагаемых (2.83). Сплошные кривые — их сумма (2.84). Типично, что при не слишком высоких температурах электронов суммируются, в основном, уровни с соседними n .

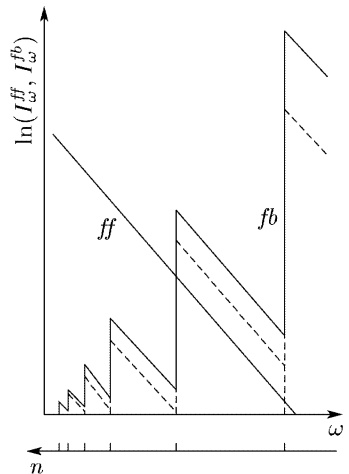


Рис. 2.3. Спектры ff и fb переходов

2.5.4. Сечение поглощения при bf фотоионизации. Сечение σ_n^{bf} фотоионизации, как процесса обратного фоторекомбинации может быть получено из (2.81) из условий детального баланса с учетом сохранения энергии (2.80). Это приводит к так называемой формуле Милна [27]:

$$\sigma_n^{bf} = \frac{g_Z}{g_{Z-1}} \frac{\hbar^2 \omega^2}{(m_e v_e c)^2} \sigma_n^{fb}. \quad (2.85)$$

Здесь g_Z, g_{Z-1} — статвесы ионов соответствующих кратностей. Для нейтрального атома $Z = 1$, для водородоподобного атома статвес уровня $n g_{Z-1, n} = 2n^2$, $g_Z = 1$, откуда следует, что

$$\sigma_n^{bf} = \frac{8\pi}{3\sqrt{3}} \frac{e^{10} m_e Z^4}{ch^6 \omega^3 n^5}. \quad (2.86)$$

Если ω_n — пороговая частота фотоионизации с уровня n , $\omega_n = |E_n|/\hbar$, $|E_n| = m_e e^4 Z^2 / (2\hbar^2 n^2)$, то

$$\sigma_n^{bf} = 7,9 \cdot 10^{-18} \frac{n}{Z^2} \left(\frac{\omega_n}{\omega} \right)^3 \text{ см}^2. \quad (2.87)$$

С увеличением частоты от пороговой сечение $\sim \omega^{-3}$. Численный коэффициент в (2.87) соответствует максимуму сечения фотоионизации невозбужденного атома водорода ($n = 1, Z = 1, \omega_1/\omega = 1$). Экспериментальное значение $\sigma_1^{bf} = 6,3 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ хорошо согласуется с (2.87). Поскольку (2.85), как и (2.81) получены на основе квазиклассического приближения обобщением формулы (2.70) для тормозного излучения, то, в соответствии с его предпосылками, результаты должны быть тем ближе к точному квантовому решению, чем выше n .

Как и в случае тормозного излучения, в квазиклассические формулы для фоторекомбинации и фотоионизации вводятся соответствующие корректирующие факторы Гаунта g_{fb} и g_{bf} . Как и для тормозного излучения, эти величины порядка 1 и сравнительно слабо зависят от энергии электронов.

2.5.5. Излучение и поглощения при совместном действии тормозного ff и рекомбинационного fb механизмов. При написании формул для спектральных интенсивностей тормозного и рекомбинационного излучения (2.71) и (2.82), соответственно, в отношении состояния равновесия плазмы никаких ограничений сделано не было. Для получения их компактных аналитических модификаций (2.72) и (2.83) принято для определенности, что распределение скоростей электронов — максвелловское. Поэтому указанные соотношения справедливы, вообще

говоря, и в неравновесных условиях. Однако приближение максвелловского распределения электронов выполняется в достаточно широком диапазоне плазменных условий, отвечающих моделям ЛТР, ЧЛТР (раздел 1) и (2.72), (2.83) имеют самостоятельное значение.

Спектры (2.72) и (2.83) имеют общий экспоненциальный и предэкспоненциальный множители. Для сравнения на рис 2.3 приведен также спектр тормозного излучения, причем интенсивности для каждого спектра — в различных относительных единицах. С учетом (2.84) и с точностью до факторов Гаунта, реальное отношение спектральных интенсивностей рекомбинационно-го и тормозного излучений,

$$\frac{I_{\omega}^{fb}}{I_{\omega}^{ff}} = \sum_{n^*}^{\infty} \left(\frac{2x_n}{n} \right) \exp\{x_n\}, \quad (2.88)$$

должно рассчитываться с учетом «зубцов», соответствующих различным n . В области относительно невысоких частот переходов с захватом электрона на возбужденные уровни атома с $n^* \gg 1$, как это видно из рис. 2.3, «зубцы» сгущаются. Тогда, в соответствии с (2.83), (2.84) $x_{n^*} \approx |E_{n^*}|/k_B T_e \approx \hbar\omega/k_B T_e$ и суммирование (2.88) можно заменить интегрированием, что соответствует «сглаживанию» этой области рекомбинационного спектра. Принимая во внимание также, что из определения величины x_n в (2.83) $dx_n = -2(x_n/n)dn$, отношение интенсивностей в сглаженной области равно

$$\frac{I_{\omega}^{fb}}{I_{\omega}^{ff}} \approx \int_0^{x_{n^*}} dx_n \exp\{x_n\} \approx e^x - 1, \quad x = \frac{\hbar\omega}{k_B T_e}. \quad (2.89)$$

В области $\hbar\omega < 0,7k_B T$ большой вклад дает рекомбинационное излучение, при $\hbar\omega > 0,7k_B T$ — тормозное.

Вполне аналогичным образом решается вопрос о спектре поглощения при совместном действии ff и bf механизмов. При этом суммируются коэффициенты поглощения:

$$\chi_{\omega} = \chi_{\omega}^{ff} + \chi_{\omega}^{bf}. \quad (2.90)$$

Отличие состоит в том, что коэффициент χ_{ω}^{bf} , в свою очередь, находится суммированием сечений фотоионизации по уровням атома:

$$\chi_{\omega}^{bf} = \sum_{n^*}^{\infty} N_n \sigma_n^{bf}, \quad (2.91)$$

где весовыми множителями входят заселенности уровней N_n . Для получения аналитических формул для поглощения требуется знание этих величин. Решение такой задачи обычно достигается при предположении о равенстве температур возбуждения уровней температурам ионизации и электронов [30, 31] (п. 1.2). Это соответствует модели ЛТР плазмы. Заметим, однако, что связанное с этим условием сужение области применимости формул по сравнению с таковыми для излучения во многих случаях не становится критическим. Для высоковозбужденных уровней характерна тесная связь с континуумом и равенство температур возбуждения электронной температуре может выполняться в широком диапазоне плазменных параметров. Для этой группы уровней также правомерна процедура «сглаживания» и соотношение вкладов fb и ff поглощения оказывается таким же, как и для излучения (2.91).

В заключение заметим, что мы затронули только вопросы, связанные со сплошными спектрами при тормозных и рекомбинационных процессах для водородоподобных атомов. Результаты для этих случаев получаются в наиболее простом виде, но правильно отражают суть дела и для многоэлектронных атомов и однозарядных отрицательных ионов. Реально существующие отступления от теории Крамерса обусловлены как квантовыми эффектами (обычно учитываемыми поправочными факторами Гаунта), так и отличием потенциала взаимодействия внешнего электрона с атомом от кулоновского. Более детально с вопросами о сплошных спектрах для многоэлектронных атомов можно ознакомиться в работах [7, 11, 19, 27, 30], для отрицательных ионов — в работах [33–35] (см. также п. 5.3.6), для эксимерных молекул в [36]. Подробный теоретический анализ и библиографию по спектрам фотодиссоциации, фоторекомбинации и тормозным спектрам с участием молекул и молекулярных ионов можно найти в обзоре [37].

2.6. Рассеяние света

При прохождении через плазму света с высокой интенсивностью могут появляться эффекты рассеяния, когда возникающее новое излучение распространяется под углами, большими дифракционного, по отношению к направлению падающих лучей. Специфика этого весьма общего явления для плазмы определяется наличием свободных зарядов и возбужденных частиц. Вопросам рассеяния света плазмой посвящена обширная литература, в том числе в составе общих руководств по диагностике низкотемпературной плазмы [22, 28, 38].

2.6.1. Томсоновское рассеяние на свободном электро-не [22]. Если в точке $\mathbf{r} = 0$ электрон находится в электрическом поле плоской волны,

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{e} E_0 \exp\{-i(\omega_0 t - \mathbf{k}_0 \mathbf{r})\}, \quad (2.92)$$

(\mathbf{k}_0 — волновой вектор, ω_0 — круговая частота, \mathbf{e} — единичный вектор поляризации), то он совершает колебательное движение, имея ускорение

$$\dot{\mathbf{v}}(t) = \mathbf{e} \frac{e}{m_e} E_0 \exp\{-i\omega_0 t\}. \quad (2.93)$$

В волновой зоне и при нерелятивистском движении (см. сноски после (2.99), (2.101)) колеблющийся электрон создает поле

$$\mathbf{E}_s(\mathbf{r}, t) = \frac{e}{c^2 r} (\dot{\mathbf{v}} \times \mathbf{n}) \times \mathbf{n}, \quad (2.94)$$

где \mathbf{n} — единичный вектор (см. рис. 2.4) в направлении распространения излучения от колеблющегося электрона (рассеянного излучения с волновым вектором \mathbf{k}_s). Используя $\dot{\mathbf{v}}$ из (2.93), получаем

$$\mathbf{E}_s(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{r} \frac{e^2}{m_e c^2} E_0 \exp\{-i\omega_0 t\} (\mathbf{e} \times \mathbf{n}) \times \mathbf{n}. \quad (2.95)$$

Замечая, что величина $e^2/(m_e c^2) = r_0 = 2,8 \cdot 10^{-13}$ см — классический радиус электрона, а $|(\mathbf{e} \times \mathbf{n}) \times \mathbf{n}| = \sin \theta$ (рис. 2.4), получаем, что амплитуда рассеянного поля равна

$$E_s = \frac{r_0}{r} E_0 \sin \theta. \quad (2.96)$$

Определим сечение рассеяния $d\sigma$ как отношение усредненных по периоду световых колебаний мощностей (интенсивностей) рассеянного в телесный угол $d\Omega$ и падающего излучений:

$$d\sigma = (I_s/I_0) r^2 d\Omega. \quad (2.97)$$

Поскольку $I_s \sim E_s^2$, $I_0 \sim E_0^2$ (п. 2.1), то, с учетом (2.96), получим величину эффективного сечения рассеяния света электроном в направлении θ в телесный угол $d\Omega$:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 \sin^2 \theta = \sigma_e. \quad (2.98)$$

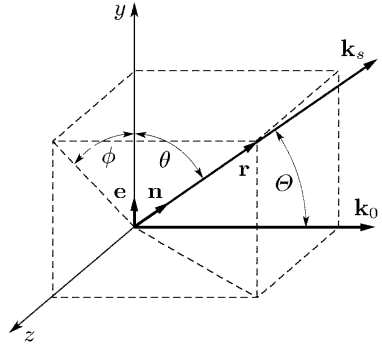


Рис. 2.4. Векторы падающей и рассеянной на свободном электро-не волн

Эффективное сечение не зависит от частоты. Проинтегрировав по всему телесному углу, получим полное, так называемое «томсоновское», сечение рассеяния падающей поляризованной волны:

$$\sigma_{\text{Th}} = \frac{8\pi}{3} r_0^2 \approx 6,65 \cdot 10^{-25} \text{ см}^2. \quad (2.99)$$

Классическое выражение (2.99) является частным случаем формулы Клейна–Нишины:

$$\sigma_{\text{KN}} = r_0^2 = \begin{cases} \frac{8\pi}{3} \left(1 - \frac{2\hbar\omega}{m_e c^2} + \dots \right), & \hbar\omega \ll m_e c^2 \\ \pi \frac{m_e c^2}{\hbar\omega} \left(\ln \frac{2\hbar\omega}{m_e c^2} + \frac{1}{2} \right), & \hbar\omega \gg m_e c^2 \end{cases}$$

Энергия покоя электрона $m_e c^2 = 511 \text{ кэВ}$, поэтому нерелятивистское приближение в оптической области оправданно.

Из (2.97), (2.98) и рис. 2.4 видно, что направление рассеянного излучения определяется вектором $(\mathbf{e} \times \mathbf{n}) \times \mathbf{n}$; вектор его электрического поля лежит в той же плоскости, что \mathbf{e} и \mathbf{k}_s , а интенсивность меняется как $\sin^2 \theta$.

Если падающая волна не поляризована, то должно быть проведено усреднение (2.98) по углам θ , в результате чего оказывается, что

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sigma_{\text{Th}} \frac{3}{4} (1 + \cos^2 \Theta). \quad (2.100)$$

Здесь Θ — угол рассеяния, $\cos \theta = \cos \varphi \sin \Theta$. В направлении $\Theta = \pi/2$ рассеянное излучение поляризовано линейно, в направлениях $\Theta = 0$ и $\Theta = \pi$ — не поляризовано. Угловую функцию $R(\Theta) = (3/4)(1 + \cos^2 \Theta)$ называют фазовой функцией Рэлея.

Допустим теперь, что рассеивающий электрон имеет начальную скорость. Из-за эффекта Доплера, он реагирует на падающую волну, как на волну со сдвинутой частотой. Величина сдвига определяется (2.25) с $v_z = v_{k0}$, где v_{k0} — проекция скорости электрона на наблюдаемый в рассеянном свете доплеровский сдвиг частоты излучения электрона соответствует скорости, равной проекции v_{k_s} скорости электрона на направление наблюдаемого (рассеянного) излучения с волновым вектором \mathbf{k}_s . В итоге полный доплеровский сдвиг частоты рассеянного света относительно частоты падающего равен

$$\Delta\omega = (\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}). \quad (2.101)$$

Не зависящий от частоты комптоновский длинноволновый сдвиг, $\Delta\lambda_c = 0,048 \sin^2(\theta/2)$, Å, обычно пренебрежимо мал по сравнению со сдвигами из-за теплового движения).

Здесь $\mathbf{k} = \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_0$, т. е. сдвиг частоты определяется проекцией вектора скорости на направление разностного вектора, а не на направления распространения падающего или рассеянного излучений. Как правило, частоты падающего и рассеянного излучения отличаются не сильно, $k_s \approx k_0$, так что

$$|\mathbf{k}| = k \approx 2 \frac{\omega_0}{c} \sin \frac{\Theta}{2} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\Theta}{2}. \quad (2.102)$$

Наличие доплеровского сдвига в рассеянии на свободном электроде широко используется при определении параметров электронной компоненты плазмы и будет подробнее рассмотрено в п. 7.5.

2.6.2. Рассеяние на связанном электроде. Движение связанного в атоме электрона в поле поляризованной плоской волны описывается хорошо известным выражением

$$\frac{d^2}{dt^2} \mathbf{r} + \gamma \frac{d}{dt} \mathbf{r} + \omega_R^2 \mathbf{r} = \frac{e}{m_e} \mathbf{e} E_0 \exp\{-i\omega_0 t\}, \quad (2.103)$$

где γ — постоянная затухания, ω_R — собственная частота колебаний электрона. При этом уравнении движения, сечение рассеяния

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 \sin^2 \theta \frac{\omega_0^4}{(\omega_R^2 - \omega_0^2)^2 + \gamma^2 \omega_0^2}. \quad (2.104)$$

При $\omega_0 \gg \omega_R$ сечение соответствует сечению для свободного электрона (2.98). Случай $\omega_0 \ll \omega_R$ соответствует рэлеевскому рассеянию с характерной зависимостью от длины волны $\sim 1/\lambda^4$:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_R = r_0^2 \sin^2 \theta \left(\frac{\omega_0}{\omega_R} \right)^4. \quad (2.105)$$

При $\omega_0 \approx \omega_R$ имеет место резонансное рассеяние (резонансная флуоресценция). Классическое сечение этого процесса,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 \sin^2 \theta \frac{\omega_0^2}{\gamma^2}, \quad (2.106)$$

может значительно превышать сечение рассеяния (2.98) на свободном электроде. Методы резонансной флуоресценции в спектроскопии плазмы рассматриваются в п. 3.4.1.

Список литературы

1. Демтредер В. Лазерная спектроскопия. Основные принципы и техника эксперимента. — М.: Наука, 1985. — 608 с.
2. Лебедева В. В. Техника оптической спектроскопии. — М.: Изд-во МГУ, 1977. — С. 343–372.

3. *Слюсарев Г. Г.* О возможном и невозможном в оптике. — М.: Физматгиз, 1960.
4. *Собельман И. И.* Еще раз о возможном и невозможном в оптике // УФН. 1974. Т. 113. Вып. 4. С. 701–705.
5. *Степанов Б. И.* Введение в современную оптику. Фотометрия. О возможном и невозможном в оптике. — Минск: Наука и техника, 1989. — С. 177–250.
6. *Фриш С. Э.* Оптические спектры атомов. — М.; Л.: Физматгиз, 1963. — 640 с.
7. *Собельман И. И.* Введение в теорию атомных спектров. — М.: Физматгиз, 1963. — 640 с.
8. *Митчел А., Земанский М.* Резонансное излучение и возбужденные атомы. — М.: ГТТИ, 1937.
9. *Ельяшевич М. А.* Атомная и молекулярная спектроскопия. — М.: Физматгиз, 1962. — 892 с.
10. Спектроскопия газоразрядной плазмы / Под ред. *С. Э. Фриша.* — Л.: Наука, 1970. — 360 с.
11. Plasma spectroscopy. — N.Y.: McGraw-Hills, 1964. — 580 p.; Principles of plasma spectroscopy. — N.Y.: Cambridge University Press, 1997. — 366 p.
12. *Фурсов В. С., Власов А. А.* // ЖЭТФ. 1936. Т. 6. С. 750; ЖЭТФ. 1939. Т. 9. С. 783.
13. *Вайнштейн Л. А., Собельман И. И.* // ДАН СССР. 1953. Т. 90. С. 757; Опт. и спектроск. 1959. Т. 6. С. 440.
14. *Карашева Т. Т., Оторбаев Д. К., Очкин В. Н. и др.* Доплеровское уширение спектральных линий и распределения возбужденных атомов и молекул по скоростям в неравновесной плазме // Электронно-возбужденные молекулы в неравновесной плазме: Сб. / Под ред. *Н. Н. Соболева.* — М.: Наука, 1985. — 186 с.
15. *Полякова Г. Н., Ратюк А. И.* Извлечение распределений по скоростям возбужденных частиц из доплеровского уширения спектральных линий. — Препринт / ХФТИ. № 81-1. — Харьков, 1981.
16. *Dicke R.* // Phys. Rev. 1953. V. 82. P. 472.
17. *Eng R. S., Calava A. R., Hartman T. C.* // Appl. Phys. Lett. 1972. V. 21. P. 303.
18. *Davies J. T., Vaughan J. M.* // Astrophys. J. 1963. V. 137. P. 1302.
19. Методы исследования плазмы / Под ред. *В. Лохте-Хольтгревена.* — М.: Мир, 1971. — 552 с.
20. *Bakshi V., Kearney R. J.* New tables of the Voigt function // JQSRT. 1989. V. 42. № 2. P. 11–115.
21. *Уизольд А.* Физика звездных атмосфер. — М.: ИЛ, 1949. — 630 с.
22. Методы исследования плазмы / Под ред. *В. Лохте-Хольтгревена.* — М.: Мир, 1971. — 552 с.
23. *Биберман Л. М., Воробьев В. С., Якубов И. Т.* Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы. — М.: Наука, 1982. — 375 с.
24. Спектроскопия газоразрядной плазмы / Под ред. *С. Э. Фриша.* — Л.: Наука, 1970. — 360 с.

25. Электронно-возбужденные молекулы в неравновесной плазме / Под ред. *Н. Н. Соболева*. — М.: Наука, 1985. — 186 с.
26. *Kramers H. A.* // *Phil. Mag.* 1924. V. 46. P. 836.
27. Оптическая пирометрия плазмы / Под ред. *Н. Н. Соболева*. — М.: ИЛ, 1960, 463 с.
28. *Животов В.К., Русанов В.Д., Фридман А.А.* Диагностика неравновесной химически активной плазмы. — М.: Энергоатомиздат, 1985. — 216 с.
29. *Колесников В. Н.* Спектроскопическая диагностика плазмы в УВИ диапазоне // *Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. 2 / Под ред. В. Е. Фортова*. — М.: Наука, 2000. — С. 491–507.
30. *Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П.* Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. — М.: Наука, 1966. — 686 с.
31. *Райзер Ю. П.* Физика газового разряда. — М.: Наука, 1982. — 536 с.
32. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Квантовая механика. — М.: Физматгиз, 1963; — М.: Наука, 1974.
33. *Месси Г.* Отрицательные ионы. — М.: Мир, 1979. — 754 с.
34. *Смирнов Б. М.* Отрицательные ионы. — М.: Атомиздат, 1978. — 176 с.
35. *Елецкий А.В., Смирнов Б.М.* Отрицательные ионы в плазме // *Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводные тома I–IV. Т. 1 / Под ред. В. Е. Фортова*. — М.: Наука, 2000. — С. 250–260.
36. Экимерные лазеры / Пер. с англ.; Под ред. *Н. Н. Соболева*. — М.: Мир, 1981. — 245 с.
37. *Лебедев В. С., Пресняков Л. П., Собоelman И. И.* Радиационные переходы молекулярного иона H_2^+ // *УФН.* 2003. Т. 173. № 5. С. 491–510.
38. *Пергамент М. И.* Диагностика плазмы по рассеянному излучению // *Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. 2 / Под ред. В. Е. Фортова*. — М.: Наука, 2000. — С. 569–572.

Г Л А В А 3

МЕТОДЫ ИЗЛУЧЕНИЯ, ПОГЛОЩЕНИЯ И РАССЕЯНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТЕЙ ЧАСТИЦ В ДИСКРЕТНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЯХ

3.1. Эмиссионные методы

Исторически эти методы явились основой для развития оптической спектроскопии вообще и спектроскопии плазмы, в частности. Классические эмиссионные методы наиболее просты в экспериментальной реализации и сводятся к измерениям интенсивностей в спектрах спонтанного излучения. Термином «классические» подчеркивается то, что техника измерений не связана с лазерами, используются приборы и системы на основе фильтров, призм, дифракционных решеток и их комбинаций. Эта техника, ее возможности и методология применения подробно описаны во многих книгах [1–3]. Связь интенсивности спектральных линий с плотностью (концентрацией, заселенностью) излучающих эти линии возбужденных частиц дается соотношением (2.57).

3.1.1. Идентификация спектров. Процессы возбуждения собственного свечения плазмы не отличаются, как правило, высокой селективностью даже в неравновесных условиях, и ее эмиссионные спектры имеют сильно развитую структуру, обусловленную оптическими переходами, начинающимися с возбужденных состояний одновременно для нескольких сортов частиц. После регистрации спектра, калибровки шкалы длин волн и коррекции интенсивностей на спектральную чувствительность детекторов, пропускание спектрального прибора и материалов в составе оптической системы возникает задача идентификации линий и их групп по принадлежности к определенным частицам и их квантовым состояниям, ответственным за переходы. Для задач диагностики предпочтительны, по возможности, хорошо изученные и относительно простые по структуре спектры атомов и малых молекул.

Поскольку энергетическая структура таких частиц известна, проблема идентификации носит скорее технический, чем прин-

ципиальный, характер, но на практике ее решение требует достаточно детальной информации об индивидуальных особенностях спектров. Как показывает опыт, весьма полезным в этом отношении оказывается соотнесение зарегистрированных спектров с индивидуальными спектрами или их фрагментами по внешнему виду. Это отражает врожденные человеческие способности к корреляции и распознаванию образов. Несмотря на то, что относительные интенсивности линий достаточно сильно зависят от условий в плазме (что, в общем-то, и лежит в основе многих методов диагностики), группировки совокупностей линий и полос, тенденции поведения интенсивностей часто настолько характерны, что во многих случаях позволяют уверенное узнавание даже в окружении большого числа других линий. Выделение таких индивидуальных обзорных спектров позволяет также уточнить калибровку шкалы длин волн и сужает проблему идентификации остальных фрагментов полного спектра, особенно при высоком спектральном разрешении. Надо сказать, однако, что в оригинальном виде такие спектры, служащие первичным материалом спектроскопических исследований, если и публикуются, то выборочно в отдельных атласах, отчетах, квалификационных работах и т. п. и, как правило, мало доступны. В случае атомных спектров ситуация несколько проще, поскольку схемы атомных термов с указанием основных переходов и соответствующих им длин волн (так называемые диаграммы Гротриана) часто приводятся в книгах по общим вопросам спектроскопии. Для многих атомов эти диаграммы приведены в справочнике [4]. Наиболее подробная и систематизированная, на сегодняшний день, подборка таких диаграмм приведена в специально посвященных этой теме книгах [5–7]. Сложнее, в смысле широкой доступности, обстоит дело с примерами молекулярных спектров плазмы. Одно из немногих исключений представляет книга [8], где приведены обзорные спектры ряда простых молекул в плазме, зарегистрированные фотографически. Хотя, в силу давности издания и малости тиража, она также уже превратилась в библиографическую редкость. Кроме того, определенные трудности ее использования возникают из-за давно устаревшей техники детектирования. По этим практическим соображениям в Приложении 4 приводится подборка спектров некоторых атомов и двухатомных молекул, проявляющихся в плазмах различного происхождения и часто используемых в диагностике и сопутствующих ей процедурах.

3.1.2. Абсолютные измерения. Напомним еще раз, что, когда говорится об абсолютных измерениях интенсивностей, имеется в виду измерение мощности излучаемого объектом света

(п. 2.1). Простейшей для таких измерений применительно к плазме является ситуация, когда выполняются следующие условия:

— спектральный прибор выделяет целиком изолированную спектральную линию перехода $u-l$, вероятность соответствующего ей перехода известна;

— плазма оптически тонкая;

— по условиям освещения входной апертуры спектрального прибора (щель, апертура интерферометра . . .) исследуемая плазма (или ее часть) может считаться точечным источником, т. е. все ее элементы дают одинаковый вклад в регистрируемый сигнал.

Тогда количество частиц N_u на уровне u определяется по формуле (2.57), если световой сигнал измеряется в абсолютных энергетических единицах, для чего следует откалибровать всю систему, включая осветительную оптику, собственно спектральный прибор, детектор и регистрирующую схему для длины волны перехода. Это обычно делается сравнением величин сигналов от плазменного и эталонного источников. При измерениях следует

контролировать, чтобы регистрируемый свет от эталонного и исследуемого источников излучался в одном и том же направлении и в одинаковый телесный угол, что обеспечивается, например, схемой, показанной на рис. 3.1 [2]. Здесь E — эталонный источник, P — плазменный объект. E и P расположены симметрично относительно

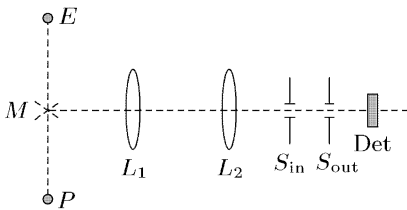


Рис. 3.1. Схема абсолютных измерений интенсивностей [2]

но оси системы (линзы L_1 и L_2) освещения входной апертуры S_{in} спектрального прибора. С помощью поворотного зеркала M линза L_1 может быть равномерно освещена каждым из источников. Линза L_2 перехватывает весь идущий от линзы L_1 свет и дает действительное изображение плоскости, в которой расположена линза L_1 в плоскости расположения S_{in} .

Если, как выше принято, спектр плазмы линейчатый, а спектр эталонного источника, как это обычно бывает, сплошной, то следует учитывать характеристики спектрального прибора и способ детектирования излучения. Схематически измерения сводятся к следующему. Пусть, для определенности, в качестве спектрального прибора используется монохроматор, входная и выходная апертуры которого суть равномерно освещаемые одинаковые по высоте щели с ширинами S_{in} и S_{out} . Применяется фотоэлектрическая регистрация света, размеры детектора (Det) превышают S_{out} . Тогда величина сигнала с детектора при регистрации

интенсивности I_{ul} излучения плазмы

$$W_{ul} = \eta_{ul} I_{ul} S_{in,ul}, \quad (3.1)$$

$S_{in,ul}$ — ширина входной щели, η_{ul} — фактор, учитывающий геометрию освещения, потери света на оптике, чувствительность детектора и характеристики электронной аппаратуры. При регистрации излучения эталонного источника со спектральной плотностью интенсивности I_ν величина сигнала

$$W_E = \eta_E S_{in,E} \int_{\Delta\nu_E} I_\nu d\nu. \quad (3.2)$$

Здесь интегрирование ведется по интервалу частот, попадающему в размер выходной щели. Если в этом интервале частот $\Delta\nu_E$ спектральная плотность I_ν практически не меняется, то ее можно вынести за интеграл. Примем также, что на этом частотном интервале дисперсия прибора D линейна так что $\Delta\nu_E = D S_{out,E}$, а ширина аппаратной функции $\Delta A < \Delta\nu_E$, как и ширина спектральной линии $\Delta\nu_{ul} < \Delta\nu_E$. Взяв отношение (3.2) к (3.1) получим для измеряемой интенсивности спектральной линии

$$I_{ul} = I_\nu \frac{W_{ul} \eta_E S_{in,E}}{W_E \eta_{ul} S_{in,ul}} D S_{out,E}. \quad (3.3)$$

Сделанные допущения обычно хорошо выполняются. Чтобы исключить влияние трудно контролируемых по отдельности факторов η_{ul} , η_E можно использовать схему освещения типа показанной на рис. 3.1 и производить измерение отношения сигналов так, чтобы частота перехода ν_{ul} была включена в интервал $\Delta\nu_E$ т. е. при том же положении диспергирующих элементов и $I_\nu = I_{\nu_{ul}}$. Для исключения различий, связанных с возможной нелинейностью регистрирующей системы, интенсивности сигналов от плазмы и эталона следует делать, по возможности, сопоставимыми путем подбора ширин входных щелей $S_{in,E}$ и $S_{in,ul}$. Если и эти условия выполнены, то в формуле (3.3) можно полагать $\eta_{ul}/\eta_E = 1$.

Таким образом, по отношению сигналов от плазменного и эталонного источников, можно найти абсолютную интенсивность линии I_{ul} , поскольку в эталонном источнике спектральная плотность I_ν известна в абсолютной мере, а остальные множители в (3.3), после исключения фактора η_{ul}/η_E , известны. Как правило, источники сравнения являются вторичными эталонами (по отношению к первичным, максимально воспроизводящим излучение абсолютно черного тела), аттестуемыми в метрологических лабораториях. Наиболее распространены вольфрамовые лампы накаливания (видимая область спектра), дейтериевые (200–400 нм) и водородные (120–200 нм) лампы [1, 2, 9].

3.1.3. Излучение протяженных неоднородных источников. Соотношение (2.57), связывающее интенсивность спектральной линии с плотностью частиц в излучающем состоянии справедливо лишь в локальном смысле. И только для однородных сред имеются простые связи (2.61), (2.62) между «первичной», не искаженной самопоглощением и реабсорбцией, интенсивностью света I^1 с единицы длины (п. 2.4) и полной интенсивностью по лучу наблюдения. Для неоднородных сред восстановление интенсивностей I^1 из серии измерений вдоль различных линий (проекций) наблюдения составляет задачу оптической томографии плазмы [1, 10–12].

Томографическая задача формулируется на базе уравнения переноса излучения [13], когда наблюдение на частоте ν ведется в направлении \mathbf{L} с текущей координатой l :

$$\frac{dI_\nu(l)}{dl} = I_\nu^1(l) - \kappa_\nu(l)I_\nu(l). \quad (3.4)$$

Здесь $I_\nu^1(l)$ и $\kappa_\nu(l)$ — локальные значения интенсивности и коэффициента поглощения. Если ограничиться двумерным случаем и ввести, в соответствии с рис. 3.2, оси координат x и y , угол ξ между направлением наблюдения и осью x , расстояние P по нормали от линии

наблюдения до начала координат, то решение (3.4) может быть записано в виде [11]

$$I_\nu(p, \xi) = \int_{-\infty}^{\infty} dl I_\nu^1(l) \exp \left\{ - \int \kappa_\nu(l) dl \right\}. \quad (3.5)$$

Для восстановления пространственных распределений $I_\nu^1(l)$ и $\kappa_\nu(l)$ следует использовать массивы данных измерений интегральных величин $I_\nu(p, \xi)$ вдоль различных линий наблюдения. Массив, в котором изменяется P , но сохраняется ξ , называется проекцией.

Реализация такой процедуры на практике оказывается сложной многофакторной задачей даже при упрощающих предположениях. Так, если плазма оптически тонкая и $\kappa_\nu(l) = 0$, то выражение (3.5) соответствует интегральному преобразованию Радона R :

$$I_\nu(p, \xi) = \int_{-\infty}^{\infty} dl I_\nu^1(x, y) \equiv R \{ I_\nu^1(x, y) \}. \quad (3.6)$$

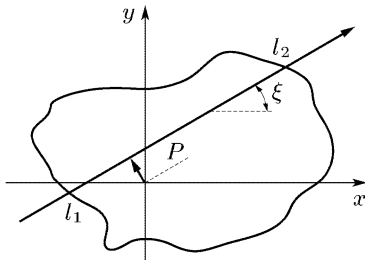


Рис. 3.2. Оси координат для двумерной томографии

Для нахождения $I_\nu^1(x, y)$ преобразование (3.6) должно быть обращено:

$$I_\nu^1(x, y) = R^{-1} \{I_\nu(p, \xi) + \varepsilon\}, \quad (3.7)$$

где ε — случайные ошибки измерений (шумы). Наличие шумов сильно осложняет проблему томографической реконструкции, и их правильный учет оказывается весьма существенным, что вообще характерно для обратных задач (п. 1.4). Надежности результатов способствует увеличение числа проекционных измерений и упрощение геометрии объекта.

Наиболее подробно исследованы и апробированы возможности спектрально-оптической томографии применительно к важному классу осесимметричных плазменных объектов. В этом случае изолинии значений локальных интенсивностей представляют собой окружности, так что $I_\nu^1(x, y) = I_\nu^1(r)$, r — модуль радиуса-вектора. Проекции $I_\nu(p, \xi)$ становятся независимыми от углов ξ . При проведении проекционных измерений по направлениям параллельно оси y (рис. 3.3) интенсивности суммируются вдоль хорд $(-y_0, y_0)$. Если плазма оптически тонкая, то преобразование Радона (3.6) сводится к уравнению Вольтерра 1-го рода, называемому также уравнением Абеля:

$$I_\nu(x) = -\frac{1}{\pi} \int_r^R I_\nu^1(x, y) dy = 2 \int_x^R \frac{I_\nu^1(r) r dr}{\sqrt{r^2 - x^2}}. \quad (3.8)$$

Решение (обращение) этого уравнения также носит имя Абеля:

$$I_\nu^1(x, y) = I_\nu^1(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^R \frac{dI_\nu(x)}{dx} \frac{dx}{\sqrt{x^2 - r^2}} = -\frac{1}{\pi r} \frac{d}{dr} \int_r^R I_\nu(x) \frac{x dx}{\sqrt{x^2 - r^2}}. \quad (3.9)$$

Данный частный случай иллюстрирует уже отмечавшуюся выше чувствительность решения к точности интегральных измерений, поскольку требуется выполнять дифференцирование $I_\nu(x)$ при

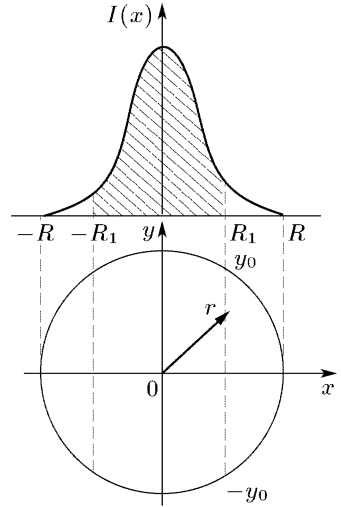


Рис. 3.3. Оси координат при восстановлении профиля интенсивности в осесимметричном источнике по хордовым измерениям

наличии сингулярности на нижнем пределе. Так, в [1] приводится пример, что только лишь субъективное проведение экспериментатором сглаживающей кривой по набору $I_\nu(x)$ с отклонениями до 20% от истинных значений приводит к ошибкам в восстановлении $I_\nu^1(x)$ до 400%, что соответствует 20-кратному усилению ошибки в исходных данных.

Восстановление локальных значений интенсивностей по проекционным измерениям требует осторожности и тестирования полученных результатов на модельных задачах. Оптимальным на сегодняшний день признаются численные решения (3.6) с применением методов статистической регуляризации [11, 12]. Последние при типичных нормально распределенных ошибках (шумах) эксперимента могут обеспечивать погрешности восстановления в пределах 10–15%. Надо сказать, однако, что такой результат достигается лишь при использовании дополнительной (априорной) информации относительно функции распределения искомым величин. Это могут быть вполне общие физические допущения, например, гладкость, неотрицательность, наличие определенного числа экстремумов и т. п.

Процедуры обращения (3.7), (3.9) справедливы только для оптически тонкой плазмы, что следует контролировать. Для неравновесной плазмы это предпочтительно делать экспериментально, проводя измерения поглощения на тех же частотах и по тем же направлениям, которые используются и в проекционных измерениях интегральных интенсивностей. Если оптическая толщина не отвечает условию $\kappa_\nu L < 1$, то задача эмиссионной томографии еще более усложняется и ее обсуждение в общей постановке пока вряд ли практично. Применительно к оптически плотным цилиндрическим плазмам в состоянии ЛТР процедура обращения Абеля рассмотрена в работе [10].

3.2. Методы поглощения с использованием классических излучателей

Измерение поглощения света, прошедшего через однородный объект, дает, при известной вероятности перехода, абсолютную величину разности заселенностей уровней, связанных переходом $u-l$ (п. 2.3). Это привлекательное обстоятельство не связано с ограничениями по условиям равновесия в плазме и лежит в основе многочисленных версий метода поглощения.

3.2.1. Поглощение на фоне сплошного спектра.

В этом случае просвечивающий плазму P источник E (рис. 3.4, *a*) имеет сплошной спектр. Спектральный прибор с входной щелью S_{in}

выделяет из сплошного спектра интервал частот $\Delta\nu$, которому принадлежит линия поглощения плазмы. В пределах $\Delta\nu$ интенсивность сплошного спектра меняется мало и выделяется только одна линия, т. е. $\Delta\nu_{\alpha\beta} > \Delta\nu$, где $\Delta\nu_{\alpha\beta}$ — расстояние в спектре до ближайшей соседней линии поглощения. С другой стороны, чтобы измерялось интегральное поглощение ((2.30), (2.31)), должно выполняться условие $\Delta\nu > \Delta\nu_{ul}$, где $\Delta\nu_{ul}$ — полуширина поглощающей линии. Как правило, путем подбора подходящего участка спектра эти условия могут быть удовлетворены даже при использовании спектрального прибора с умеренной дисперсией. Случаи, когда линии не могут быть разрешены, будут рассмотрены в п. 3.2.2.

Поскольку плазма испускает свет на том же переходе, на котором производится измерение поглощения, детектор Det освещается одновременно плазмой P и источником E . Чтобы не фиксировать свет от плазмы, может быть использован, например, прием, когда между плазмой и просвечивающим источником помещается прерыватель M (рис. 3.4, *a*) и применяется синхронное детектирование в системе регистрации. При этом, правда, необходимо убедиться, что в реально имеющем место диапазоне суммарных интенсивностей характеристики детектора и регистрирующей системы линейны, поскольку наличие постоянной подсветки смещает рабочую точку системы.

Чтобы связать измеряемое в такой схеме поглощение с заселенностями уровней вводят понятие полного поглощения A_G [14]:

$$A_G = \Delta\nu \frac{I_0 - I}{I_0} = \Delta\nu A_L, \quad (3.10)$$

где I_0 , I — интенсивности света от источника E до и после выхода из плазмы, безразмерная величина A_L — так называемая функция поглощения (в некоторых популярных источниках, например, [2, 15, 16] определения этой величины отличаются множителем $\pi/2$). Примем, что просвечиваемый участок длиной l однороден. Функция A_L вычисляется интегрированием по частотам спектральных плотностей интенсивностей $I_0(\nu)$ и $I(\nu)$ по полному контуру линии. При сделанных допущениях о ширине $\Delta\nu$

$$A_G = \int_{\Delta\nu} (1 - \exp\{-\kappa_{lu}(\nu)l\}) d\nu. \quad (3.11)$$

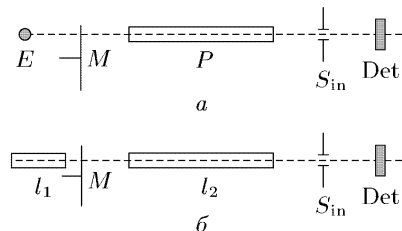


Рис. 3.4. Измерения поглощения: *a* — при использовании точечного источника сплошного спектра; *b* — в варианте двух трубок

При доплеровском уширении

$$A_G = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \Delta \nu_D \varkappa_{0,lu} l S(\varkappa_{0,lu} l), \quad (3.12)$$

при лоренцевом уширении

$$A_G = \frac{\pi}{2} \Delta \nu_L \varkappa_{0,lu} l S'(\varkappa_{0,lu} l). \quad (3.13)$$

Обозначения в (3.12), (3.13) те же, что в формулах (2.44), (2.54), (2.55), (2.61). В эксперименте непосредственно измеряются величины I_0 , I , $\Delta \nu$ и l , функции S и S' табулированы (Приложение 3), ширины линий определяются условиями в плазме (время жизни уровней, температура, состав, давление — п. 2.2). Отсюда определяются вначале A_L и A_G , затем $\varkappa_{0,lu}$, а заселенности уровней даются формулами (2.54), (2.56).

При смешанном (фойхтовском) уширении величины A_G как функции $\varkappa_{0,lu} l$ не имеют простых аналитических выражений и рассчитываются численно. Данные расчета в графическом виде называют «кривыми роста Ван-Гельда». Они приведены на рис. 3.5 для нескольких значений параметра Фойхта a (2.42). Эти кривые при $a = 0$ и $a = \infty$ (прямая линия) представляют (3.12) и (3.13), соответственно, как частные случаи.

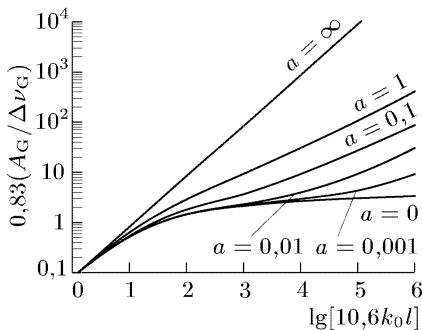


Рис. 3.5. Зависимость поглощения от оптической плотности при разных параметрах a Фойхта

Начиная с работы [14], величина A_G называется иногда эквивалентной шириной линии, что имеет под собой следующее основание. Если имеется линия с прямоугольным контуром шириной $\Delta^* \nu_{lu}$ и в его пределах поглощение $\varkappa_{0,lu} l = \infty$, а вне его пределов $\varkappa_{0,lu} l = 0$, то величина интеграла в (3.11) равна $A_G = \Delta^* \nu_{lu}$ т.е. величина полного поглощения численно равна ширине такой модельной линии. Совершенно аналогично величина полного поглощения может быть определена не в частотах, а в длинах волн.

Если говорить о заселенностях уровней, то, очевидно, что, при заданном коэффициенте поглощения, концентрационная чувствительность измерений по такой методике возрастает с увеличением длины l оптического пути. Из определения полного поглощения (3.10) и формул (3.12), (3.13) видно, что при задан-

ном коэффициенте поглощения, концентрационная чувствительность измерений по такой методике возрастает с увеличением длины l оптического пути. Из определения полного поглощения (3.10) и формул (3.12), (3.13) видно, что при задан-

ном $\kappa_{0,lu}l$ величина A_L , непосредственно измеряемая по интенсивностям I_0 и I в эксперименте, тем меньше, чем больше отношение $\Delta\nu/\Delta\nu_{D,lu}$ и $\Delta\nu/\Delta\nu_{L,lu}$. Это соответствует уменьшению измеряемого относительного поглощения и, в конечном счете, также лимитирует чувствительность измерений на фоне сплошного спектра. Принципиально возможно проведение измерений при предельно малых $\Delta\nu \ll \Delta\nu_{ul}$ и определение коэффициента поглощения в центре контура линии. Такая возможность также затруднительна в реализации, при этом предъявляются высокие требования к спектральному разрешению и резко снижается уровень регистрируемого сигнала от источника E . Для преодоления этих трудностей разработаны другие версии метода поглощения.

3.2.2. Линейчатое поглощение. В этом методе величина $\Delta\nu$ задается не спектральным прибором, а просвечивающим источником с линейчатым спектром, совпадающим, хотя бы частично, со спектром поглощения плазмы. Роль спектрального прибора ограничивается выделением отдельных компонент линейчатого спектра источника. Технически и методически такой подход может быть реализован несколькими способами, например, следующими.

— Просвечивающим источником служит плазма, по физическим условиям идентичная исследуемой плазме. Если это газоразрядные трубки, говорят о методе двух трубок (рис. 3.4, б).

— Дополнительного просвечивающего источника нет. Его роль играет сама плазма. Если плазма однородна, то распределенным источником являются части, более удаленные от детектора. Происходит самопоглощение света (п. 2.4). Чтобы использовать количественные связи интенсивности при конечной оптической плотности с коэффициентом поглощения, следует провести измерения при различных протяженностях плазмы. Если это разрядная трубка, то один электрод делается подвижным, либо вводится несколько электродов и разряд зажигается между различными парами электродов.

— Если вместо источника E (рис. 3.4, а) поместить зеркало, то роль источника будет играть собственное мнимое изображение плазмы P .

— Чувствительность к поглощению предыдущей схемы можно повысить, если трубку поместить между двумя зеркалами, одно из которых (со стороны детектора) полупрозрачное (многоходовая кювета). Измерения проводятся для случаев открытого и закрытого полностью отражающего зеркала.

Такой метод получил широкое применение в спектральном анализе (металлургия, химические производства, медицина, геология и т. д.), где он называется также методом атомной абсорбции.

Атомно-абсорбционный спектральный комплекс ориентирован на массовый элементный анализ и включает спектральный прибор, наборы источников линейчатых спектров и атомизаторы вещества. Вещество в атомизаторах находится в состоянии термического равновесия и связь концентрации атомов с поглощением устанавливается калибровками. Современные комплексы автоматизированы и производятся в промышленных масштабах. Это специальная область, которой мы касаться не будем, поскольку для физических исследований неравновесной плазмы требуются, как правило, менее специализированные, более гибкие подходы.

Эти и некоторые другие варианты рассмотрены в работе [15]. Ограничимся первым из перечисленных методом двух трубок (рис. 3.4, б), на примере которого остальные случаи нетрудно проанализировать. В этом случае регистрируется интенсивность свечения на выбранном переходе только от трубки длиной l_1 . Тогда функция поглощения A_L находится, в соответствии с (3.10), из двух измерений I_0 и I . Величина I_0 может быть измерена при незаполненной газом трубке длиной l_2 , величина I — в присутствии плазмы в этой трубке. Если в обеих трубках плазма однородна по лучу наблюдения, то, используя (2.58) и интегрируя по частотам, получим

$$I_0 = \int_0^{\infty} \frac{I_{ul}^1(\nu)}{\kappa_{lu}(\nu)} \left(1 - e^{-\kappa_{lu}(\nu)l_1}\right) d\nu, \quad (3.14)$$

$$I = \int_0^{\infty} \frac{I_{ul}^1(\nu)}{\kappa_{lu}(\nu)} \left(1 - e^{-\kappa_{lu}(\nu)l_1}\right) e^{-\kappa_{lu}(\nu)l_2} d\nu \quad (3.15)$$

и для A_L можно записать

$$A_L = 1 + \frac{\int_0^{\infty} \frac{I_{ul}^1(\nu)}{\kappa_{lu}(\nu)} \left(1 - e^{-\kappa_{lu}(\nu)l_2}\right) d\nu - \int_0^{\infty} \frac{I_{ul}^1(\nu)}{\kappa_{lu}(\nu)} \left(1 - e^{-\kappa_{lu}(\nu)(l_1+l_2)}\right) d\nu}{\int_0^{\infty} \frac{I_{ul}^1(\nu)}{\kappa_{lu}(\nu)} \left(1 - e^{-\kappa_{lu}(\nu)l_1}\right) d\nu}. \quad (3.16)$$

Интегралы, входящие в (3.16), как отмечалось в п. 2.4, выражаются через функции S^* , так что

$$A_L = 1 + \frac{l_2 S^*(\kappa_{0,lu} l_2) - (l_1 + l_2) S^*(\kappa_{0,lu} (l_1 + l_2))}{l_1 S^*(\kappa_{0,lu} l_1)}. \quad (3.17)$$

По (2.61) $S^* = S$ для доплеровского контура, $S^* = S'$ для лоренцева контура. Для смешанного уширения требуется прямое численное интегрирование. Можно ввести отношение $n = l_1/l_2$ и использовать его как параметр. На рис. 3.6 показаны примеры [15] результатов расчета $A_L(\kappa_{0,lu}l, n)$ по (3.17) для доплеровского контура $S^* = S$ при нескольких значениях n . Видно, что оптимальный выбор этого параметра при планировании эксперимента зависит от диапазона ожидаемых оптических плотностей. В случае трубок одинаковой длины, $l_1 = l_2 = l$, $n = 1$, формула (3.17) имеет вид

$$A_L = 2\left(1 - \frac{S^*(2\kappa_{0,lu}l)}{S^*(\kappa_{0,lu}l)}\right). \quad (3.17a)$$

В таблице 3.1 приведены численные значения функции поглощения (3.17a) для доплеровского (A_L) и лоренцева (A'_L) уширений. Для количественных измерений коэффициента поглощения и, затем, заселенностей уровней информация о виде уширения существенна, если необходимая точность абсолютных значений $\kappa_{0,lu}l$ должна быть лучше, чем в пределах фактора ~ 2 .

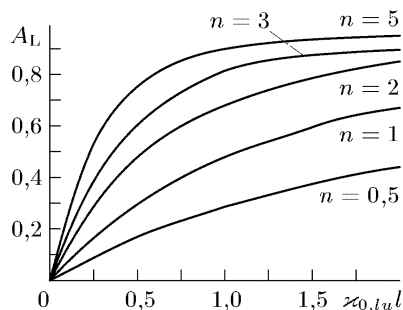


Рис. 3.6. Функция поглощения в зависимости от оптической плотности в методе двух трубок с различными соотношениями длин n [15]

Таблица 3.1

Значения функций поглощения

$\kappa_{0,lu}l$	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	2,0	4,0
A_L	0,066	0,130	0,238	0,329	0,404	0,469	0,673	0,806
A'_L	0,049	0,090	0,163	0,225	0,278	0,319	0,445	0,527
A_L^0	0,095	0,181	0,330	0,451	0,551	0,632	0,865	0,982

В нижней строке приведены значения функций поглощения $A_L^0 = 1 - \exp\{-\kappa_{0,lu}l\}$, если просвечивающий источник излучает монохроматическую линию с частотой, соответствующей максимуму линии поглощения плазмы $\kappa_{0,lu}$. Видно, что во всех трех случаях относительные изменения интенсивности линии источника, просвечивающего плазму с фиксированным значением $\kappa_{0,lu}$ сопоставимы между собой с точностью не хуже уже упомянутого фактора. Поэтому использование спектрального прибора высокого разрешения (например, интерферометра) или просвечивающего источника с линией излучения более узкой, чем поглощающая

линия, к принципиальному различию по концентрационной чувствительности не приведет. Существенно оговориться, однако, что минимальное фиксируемое в измерениях поглощение определяется шумовыми характеристиками как просвечивающего излучения, так и системы регистрации. Этот вопрос будет более подробно обсужден в п. 3.3.

Приведенные выше рабочие соотношения (3.16), (3.17) получены в предположении, что измерения ведутся по изолированной синглетной линии. Часто, однако, линии обладают тонкой структурой, не разрешаемой в эксперименте. Могут реализоваться три возможности: 1) истинные контуры отдельных компонент мультиплета практически не перекрываются ($\Delta\nu_{ul} \ll \Delta\nu_{\alpha\beta}$), но не могут быть разрешены используемой спектральной аппаратурой; 2) контуры полностью перекрыты ($\Delta\nu_{ul} \gg \Delta\nu_{\alpha\beta}$); 3) контуры перекрыты частично ($\Delta\nu_{ul} \sim \Delta\nu_{\alpha\beta}$), по отношению к этому случаю 1) и 2) являются частными.

Выражения для A_L получаются суммированием (3.14), (3.15) по компонентам α, β [15, 17]. В работе [15] получены выражения для случаев 1) и 2). В работе [17] рассмотрен третий случай в предположениях: а) уширение компонент одинаково и б) отношение «первичных» интегральных интенсивностей $I_{u\alpha, l\beta}^1$, как и интегральных коэффициентов поглощения $\varkappa_{l\beta, u\alpha}$, определяется отношением соответствующих, одинаковых для излучения и поглощения, сил переходов (2.52): $S_{u\alpha, l\beta} = S_{l\beta, u\alpha} = S_{\alpha, \beta}$;

$$I_{u1, l1}^1: \dots I_{u\alpha, l\beta}^1: \dots = \varkappa_{l1, u1}: \dots \varkappa_{l\beta, u\alpha}: \dots = S_{11}: \dots S_{\alpha, \beta}: \dots \quad (3.18)$$

Физическое предположение б) обозначает, что расщепление уровней, обуславливающее мультиплетность линии, мало по сравнению со средней тепловой энергией частиц и в результате столкновений относительные заселенности уровней тонкой структуры определяются их статистическими весами.

В общем случае ($\Delta\nu_{ul} \sim \Delta\nu_{\alpha\beta}$) в варианте идентичных трубок, $l_1 = l_2 = l$ [17],

$$A_L = \frac{\sum_{\alpha, \beta} \int_0^{\infty} \frac{\varphi_{\alpha\beta}(\nu) S_{\alpha\beta}}{\sum_{\alpha, \beta} \varphi_{\alpha\beta}(\nu) S_{\alpha\beta}} \left(1 - \exp \left\{ -\varkappa_{l1u1} l \sum_{\alpha, \beta} \frac{S_{\alpha\beta}}{S_{11}} \varphi_{\alpha\beta}(\nu) \right\} \right)^2 d\nu}{\sum_{\alpha, \beta} \int_0^{\infty} \frac{\varphi_{\alpha\beta}(\nu) S_{\alpha\beta}}{\sum_{\alpha, \beta} \varphi_{\alpha\beta}(\nu) S_{\alpha\beta}} \left(1 - \exp \left\{ -\varkappa_{l1u1} l \sum_{\alpha, \beta} \frac{S_{\alpha\beta}}{S_{11}} \varphi_{\alpha\beta}(\nu) \right\} \right) d\nu} \quad (3.19)$$

Здесь, для более компактной записи и, в соответствии с предположением а), использованы обозначения форм-факторов линий: $I_{u\alpha, l\beta}^1(\nu) = I_{u\alpha, l\beta}^1 \varphi_{\alpha\beta}(\nu)$, $\varkappa_{l\beta, u\alpha}(\nu) = \varkappa_{l\beta, u\alpha} \varphi_{\alpha\beta}(\nu)$, $\int \varphi(\nu) d\nu = 1$.

Если реализуются возможности 1) и 2), то выражения упрощаются. Так, если не разрешаемые компоненты не перекрываются ($\Delta\nu_{ul} \ll \Delta\nu_{\alpha\beta}$), то

$$A_L = \frac{\sum_{\alpha, \beta} \int_0^{\infty} \left(1 - \exp \left\{ -\varkappa_{l1u1} \varphi_{\alpha\beta}(\nu) \frac{S_{\alpha\beta} l}{S_{11}} \right\} \right)^2 d\nu}{\sum_{\alpha, \beta} \int_0^{\infty} \left(1 - \exp \left\{ -\varkappa_{l1u1} \varphi_{\alpha\beta}(\nu) \frac{S_{\alpha\beta} l}{S_{11}} \right\} \right) d\nu}. \quad (3.20)$$

Как и ранее, интегралы могут быть заменены функциями Ладенбурга–Левп, Ладенбурга–Райхе $S^*(\varkappa_{0, l\beta, u\alpha})$ (не путать с обозначениями для сил переходов, содержащих нижние индексы). Например, для дублетов

$$A_L = 2 \left[1 - \frac{S^*(2\varkappa_{0, l1u1} l) + \frac{S_{22}}{S_{11}} S^* \left(2 \frac{S_{22}}{S_{11}} \varkappa_{0, l1u1} l \right)}{S^*(\varkappa_{0, l1u1} l) + \frac{S_{22}}{S_{11}} S^* \left(\frac{S_{22}}{S_{11}} \varkappa_{0, l1u1} l \right)} \right]. \quad (3.21)$$

В случае перекрытия линий ($\Delta\nu_{ul} \gg \Delta\nu_{\alpha\beta}$) функция поглощения A_L рассчитывается по формулам для синглетных линий (3.16), (3.17), но коэффициент поглощения должен рассчитываться суммированием:

$$\varkappa_{lu}(\nu) = \sum_{\alpha, \beta} \frac{S_{\alpha\beta}}{S_{11}} \varkappa_{l\beta u\alpha} \varphi_{\alpha\beta}(\nu). \quad (3.22)$$

В качестве иллюстрации приведем примеры расчета функций поглощения для резонансных электронно-колебательно-вращательных переходов $A^2\Sigma - X^2\Pi$ радикала гидроксила ОН, выполненных в [17, 18] в связи с исследованиями разряда в парах воды. Из-за спинового расщепления вращательных уровней возбужденного состояния $A^2\Sigma$ в спектре, помимо шести главных P_1, P_2, Q_1, Q_2, R_1 и R_2 ветвей присутствуют еще четыре сателлитные P_{12}, Q_{12}, Q_{21} и R_{21} ветви, что приводит к образованию узких спектральных дублетов P_1 и P_{12}, Q_1 и Q_{21}, Q_2 и Q_{12}, R_1 и R_{21} (см. Приложение 4). В условиях измерений [5, 6] эти дублеты спектральным прибором не разрешались, но линии не перекрывались, что соответствует применимости формулы (3.21). Для

данного примера величина $\kappa_{0,l1,u1}$ обозначает коэффициент поглощения в центре главной линии дублета, S_{11} и S_{22} — силы главной и сателлитной линий (поскольку используется их отношение, то оно равно отношению вращательных факторов интенсивности — Приложение 5). В таблице 3.2 приведены значения A_L для диапазона $0,1 < \kappa_{0,l1,u1} < 3$ при доплеровском уширении. Символ $Q_1(1)$, например, обозначает дублет Q_1 и Q_{21} , соответствующий переходу с нижним вращательным уровнем $K'' = 1$ (K — квантовое число полного момента молекулы без спина), $P_2(5)$ — дублет P_2 и P_{12} с $K'' = 5$ и т. д. (сравните со значениями A_L для синглетных линий в таблице 3.1).

Таблица 3.2

Значения функций поглощения для дублетов во вращательной структуре перехода $A^2\Sigma-X^2\Pi$ радикала гидроксила OH

$\kappa_{0,l1,u1} \backslash A_L$	$Q_1(1)$	$Q_1(5)$	$Q_1(10)$	$Q_2(7)$	$Q_2(8)$	$P_2(7)$	$P_2(10)$
0,1	0,057	0,059	0,062	0,060	0,061	0,056	0,059
0,2	0,114	0,119	0,126	0,118	0,120	0,113	0,119
0,4	0,212	0,216	0,230	0,222	0,226	0,205	0,217
0,6	0,300	0,298	0,318	0,307	0,312	0,282	0,293
0,8	0,363	0,364	0,385	0,372	0,380	0,344	0,360
1,0	0,420	0,416	0,44	0,427	0,436	0,392	0,414
1,2	0,470	0,460	0,492	0,475	0,483	0,436	0,460
1,6	0,548	0,527	0,566	0,546	0,553	0,505	0,527
2,0	0,617	0,592	0,634	0,607	0,616	0,563	0,587
2,3	0,657	0,623	0,667	0,640	0,648	0,596	0,618
2,6	0,696	0,648	0,701	0,668	0,678	0,627	0,647
3,0	0,728	0,673	0,726	0,694	0,705	0,656	0,674

Более подробные таблицы см. в работах [17, 18].

3.2.3. Самопоглощение мультиплетных линий. При тех же предположениях, что и для вывода соотношений (3.19)–(3.21) и с помощью формулы (2.61) можно учесть самопоглощение мультиплетных линий [17]. В этом случае «первичная» интенсивность определяется суммой по компонентам мультиплета:

$$I_{ul}^1 = \sum_{\alpha, \beta} I_{u\alpha l\beta}^1. \quad (3.23)$$

Также просуммировать следует и выражения (3.14), (3.15). В случае $\Delta\nu_{ul} \gg \Delta\nu_{\alpha\beta}$ самопоглощение рассчитывается по форму-

ле (2.61) для синглетных линий, причем эффективное значение $\kappa_{0,l}L$ непосредственно определяется в измерениях поглощения. При разделенных компонентах $\Delta\nu_{ul} \ll \Delta\nu_{\alpha\beta}$ в случае не разрешаемого в измерениях дублета

$$\frac{I_{ul}^*}{I_{ul}^0} = \frac{1 + \frac{S_{22}}{S_{11}}}{S^*(\kappa_{0,l}L) + \frac{S_{22}}{S_{11}} S^* \left(\frac{S_{22}}{S_{11}} \kappa_{0,l}L \right)}. \quad (3.24)$$

Здесь $I_{ul}^* = I_{ul}^1 l$ — интенсивность дублета в отсутствии самопоглощения; I_{ul}^0 — измеряемая интенсивность, т. е. с учетом самопоглощения.

3.3. Спектроскопия поглощения с частотно-перестраиваемыми и широкополосными лазерами

Спектроскопия плазмы существенно расширила свои возможности благодаря применению лазеров с управляемой частотой генерации. К настоящему времени разработано и реализовано большое число приемов и схем получения лазерной генерации в широкой спектральной области. Некоторое общее представление о возможностях спектральной перестройки генерации лазерного излучения на основе различных активных сред в сочетании

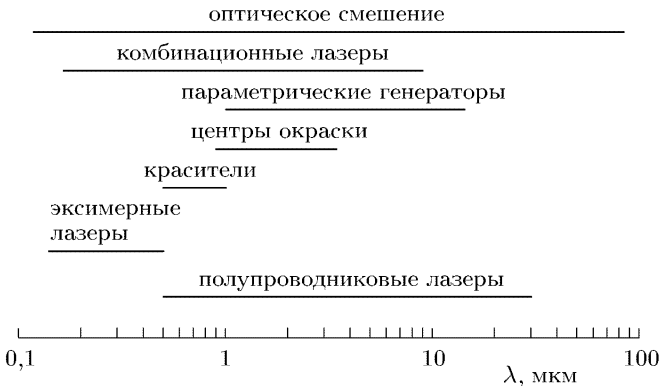


Рис. 3.7. Спектральные области перестройки лазерного излучения [19, 20]

с методами нелинейной оптики дает рис. 3.7. Приведенная схема не претендует на полноту, поскольку лазерная техника постоянно развивается.

3.3.1. О преимуществах лазерных источников перед классическими в прямых измерениях поглощения. Замена классических источников лазерными дает наиболее очевидные параллели для сравнения в схемах с прямой регистрацией изменения интенсивности излучения, пропущенного через объект, когда эти изменения происходят по закону ББЛ (2.44). По сравнению с классическими лазерные источники дают заметные преимущества в ряде, часто совокупных, отношений. Среди них:

— в лазерах сравнительно легко достигаются спектральные ширины полос излучения $\Delta\nu \leq 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, что для комбинаций классических источников и монохроматоров представляет определенную проблему. В одних случаях применение перестраиваемых лазеров вообще позволяет отказаться от классических спектральных приборов. В ряде других (как правило, из-за модовой структуры лазерного излучения) достаточно использовать простейшие монохроматоры для грубой фильтрации даже в измерениях с высоким спектральным разрешением;

— по сравнению с классическими методами линейчатого поглощения (п. 3.2.2), применение лазеров с контролируемой перестройкой частоты позволяет унифицировать и автоматизировать измерения, снимая проблему подбора источника излучения со спектром, согласованным со спектром поглощающего объекта. Снимается проблема учета самопоглощения в источнике. Как уже отмечалось выше, применение узкополосного источника само по себе не обеспечивает радикального повышения чувствительности. В лазере, однако, малая спектральная ширина сочетается с узкой направленностью излучения (или, как, например, в ряде полупроводниковых лазеров с малой апертурой, излучение с заметной, но дифракционной расходимостью может быть легко сколлимировано). Это допускает многопроходные измерения, увеличивающие оптическую толщину χ_{ul} ;

— большая мощность и узкая диаграмма направленности лазерного излучения позволяют во многих случаях избавиться от необходимости учета собственного свечения просвечиваемого плазменного объекта;

— высокие яркость и мощность излучения лазеров важны при исследованиях нестационарных объектов, когда спектр должен быть зарегистрирован за короткое время при быстром сканировании частоты (см. ниже, п. 3.3.3). Поглощение за малый временной интервал можно зарегистрировать с помощью фотопленки или матричных фотоприемников, детекторов с зарядовой связью и т. п. при приемлемом отношении сигнал/шум.

3.3.2. Об ограничении чувствительности шумами. Шумовой фактор лимитирует чувствительность прямых абсорбци-

онных измерений. Пусть лазер излучает пучок света мощностью P с поперечным сечением A и он полностью собирается на детекторе. Плотность мощности $I = P/A$. В идеальном случае минимально фиксируемые изменения мощности за счет поглощения ΔP_{\min} определяются квантовыми флуктуациями сигнала (дробовые шумы). При фотоэлектрической регистрации и пуассоновской статистике фотоэлектронов это минимальное изменение составляет [21, 22]

$$\Delta P_{\min} = \xi' \sqrt{\frac{Ph\nu_{lu}}{\Delta t \eta_D}}. \quad (3.25)$$

Здесь Δt — время регистрации, η_D — квантовый выход фотодетектора. Совокупность факторов $\xi \sim 1$ зависит от того, как определить приемлемое отношение сигнал/шум в конкретных измерениях, поэтому в последующих оценках мы его опускаем. Поскольку мощность лазерного излучения может быть достаточно большой, то, вообще говоря, следует учесть эффект насыщения — перераспределение заселенностей уровней частиц объекта. Для малых поглощений и в пренебрежении индуцированными переходами [21]

$$\Delta P = IA \frac{\sigma_{lu} N_l}{1 + I/I_s} L, \quad (3.26)$$

где L — длина поглощающего объекта, σ_{lu} — сечение поглощения, N_l — плотность частиц на уровне l (нижнем) I_s — насыщающая плотность мощности. Если в (3.26) считать, что $\Delta P = \Delta P_{\min}$, то, с учетом (3.25), полное минимально обнаружимое число частиц на уровне l в зоне лазерного пучка $N'_{\min} = N_l AL$:

$$N'_{\min} = \sqrt{\frac{Ph\nu_{lu}}{\Delta t \eta_D} \frac{1 + I/I_s}{I \sigma_{lu}}}. \quad (3.27)$$

Наименьшее значение N'_{\min} достигается при $I = I_s$:

$$N'_{\min} = \frac{2}{\sigma_{lu}} \sqrt{\frac{Ah\nu_{lu}}{\Delta t \eta_D I_s}}. \quad (3.28)$$

Величина насыщающей плотности мощности для двухуровневой системы выражается через время распада (релаксации) τ_{ul} из состояния u в состояние l ,

$$I_s = \frac{h\nu_{lu}}{\sigma_{lu} \tau_{ul}},$$

и для оценки чувствительности может быть использовано соотношение

$$N'_{\min} = 2 \sqrt{\frac{A \tau_{ul}}{\Delta t \eta_D \sigma_{lu}}}. \quad (3.29)$$

Чтобы перейти от числа частиц на основном поглощающем уровне к полному числу частиц, в (3.27)–(3.29) следует использовать не N'_{\min} , а $N_{\min} = N'_{\min} Q_{\text{in}}$, где Q_{in} — внутренняя статистическая сумма (1.7). При этом, однако, должно выполняться условие, что вид распределения частиц по уровням не нарушается излучением. Так, если при определении концентрации атомов по резонансным переходам $\sigma_{lu} \sim 10^{-12}$ см², $\tau_{ul} \sim 10^{-8}$ с, практически все атомы находятся в основном состоянии и $Q_{\text{in}} \sim 1$, $\Delta t \sim 1$ с, то величина $N_{\min} \sim 10^2$. Для суммарной по уровням концентрации молекул чувствительность снижается до типичной величины $N_{\min} \sim 10^8$. Это происходит, главным образом, из-за увеличения типичных значений, $\tau_{ul} \sim 10^{-4}$ с и $Q_{\text{in}} \sim 10^2$, в случае молекул.

Как отмечено, использование режима облучения с плотностью мощности близкой к насыщающей обеспечивает максимальную чувствительность. Это, однако, создает определенные трудности, связанные с нелинейной зависимостью величины поглощения ΔP от P , затрудняющей учет изменений лазерной мощности. Поэтому удобнее выбрать режим $I \ll I_s$ [22], причем чувствительность ухудшается не слишком сильно — по (3.27) для $I = 10^{-2} I_s$ величина N'_{\min} возрастает в 5 раз. При этом абсолютные значения лазерной мощности остаются высокими, их мощность и спектральная яркость существенно превышает соответствующие параметры классических источников. Так, типичная интенсивность насыщения для резонансных переходов в атомах $I_s \sim 10$ Вт · см⁻². При диаметре пучка 1 см² соответствующая мощность лазера 0,1 Вт, что многократно превышает типичные мощности классических источников после необходимой монохроматизации (п. 2.1).

Из-за большой мощности лазерного излучения отклик детектора велик и собственные тепловые шумы фотоприемника не оказывают критического влияния на измерения. Это особенно важно в ИК области спектра. Для $\lambda \sim 10$ мкм, при современных детекторах с $\eta_D \sim 0,4$ и обнаружительной способностью $D^* \sim 10^{10}$ см · Гц · Вт⁻¹ тепловыми шумами в таких измерениях можно пренебречь при $P > 1$ мВт. Подробнее см. [20–22].

3.3.3. Дiodная лазерная спектроскопия в ИК диапазоне. В этом получившем широкое распространение частном случае в качестве просвечивающего источника используются полупроводниковые диодные лазеры с накачкой электрическим током.

Область спектра варьируется от видимой до дальней ИК подбором лазерных диодов различного компонентного состава. Рисунок 3.8 иллюстрирует типичные спектральные диапазоны и обла-

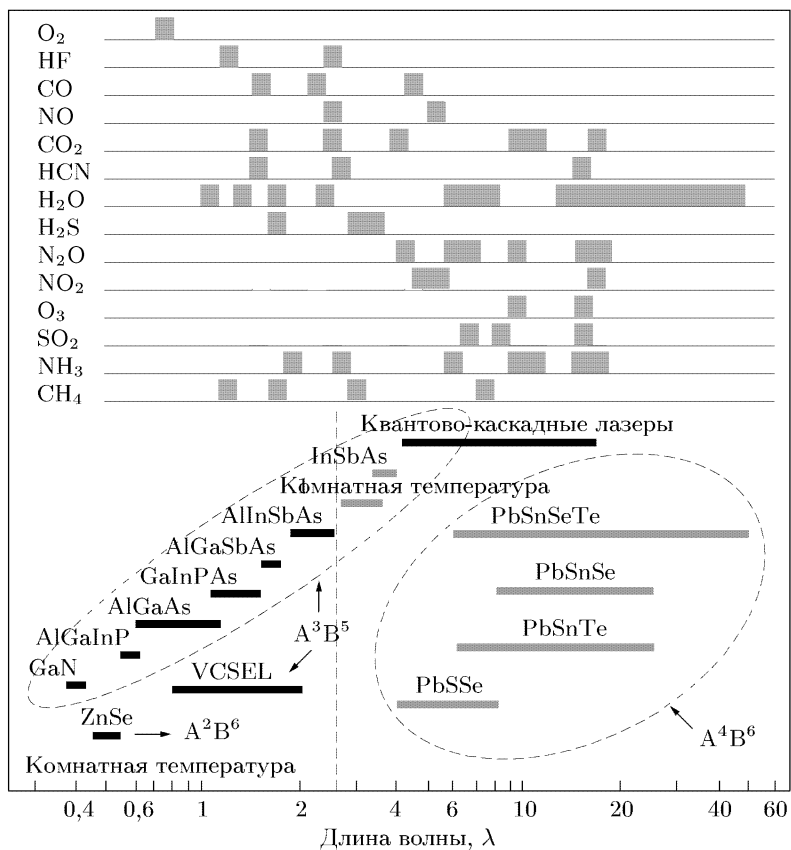


Рис. 3.8. Спектральные диапазоны диодных лазеров и области поглощения ряда молекул [23, 24]

сти характерных молекулярных спектров, перекрываемые различными диодами [23, 24]. Режим работы лазерных диодов может быть как непрерывным, так и импульсным. Лазеры на основе соединений A^2B^6 и A^3B^5 работают в ближней ИК области при комнатной температуре. Для работы более длинноволновых лазеров на основе соединений A^4B^6 требуется более глубокое охлаждение. На рис. 3.9 показана характерная блок-схема импульсно-периодического диодного лазерного спектрометра (ДЛС) [25]. Частота перестраивается изменением тока накачки диода и контролируется также их температурой. В случае [25] используются A^4B^6 диоды и температура поддерживается в диапазоне (20–90) К. Для разделения лазерных мод и грубого частотного контроля используется классический дифракционный монохроматор.

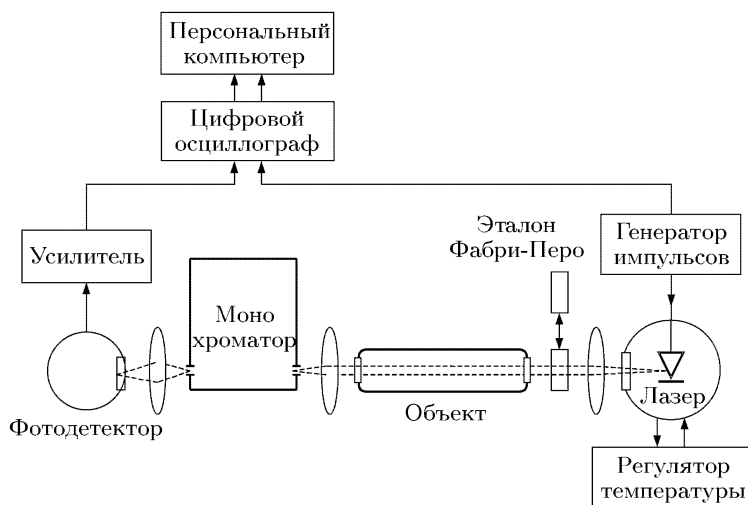


Рис. 3.9. Блок-схема диодного лазерного спектрометра [25]

Типичные возможности активной долговременной термостабилизации диода $\sim 10^{-2}$ К, а чувствительность частоты к температуре $\sim 1 \text{ см}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, что в комбинации обеспечивает спектральное разрешение $\sim 10^{-2} \text{ см}^{-1}$. Для повышения разрешения до $\sim 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ используется либо дополнительная оптическая схема синхронного запуска электроники [20], либо быстродействующий цифровой осциллограф с последующей программной обработкой данных.

Необходимо отметить, что для данного типа спектрометра в силу переменности модового состава излучения лазерных диодов частотная перестройка является не непрерывной, а кусочно-непрерывной. Изменением тока один лазерный диод заданного компонентного состава перекрывает область $200\text{--}300 \text{ см}^{-1}$, при этом близко примыкающие зоны истинно непрерывной перестройки составляют $(1\text{--}10) \text{ см}^{-1}$. Полное перекрытие спектрального диапазона достигается комбинированным изменением как тока накачки, так и температуры охлаждения диода. Такая особенность создает определенные сложности в работе со спектрометром, которые, однако, компенсируются высоким спектральным разрешением, что особенно важно для спектроскопии возбужденных молекул.

Сказанное можно проиллюстрировать важным примером молекулы CO_2 , имеющей 4 нормальных колебательных моды. Области длин волн, соответствующих спектрам этих мод находятся для антисимметричных колебаний в области 4 мкм, для симмет-

ричных — 8 мкм, для дважды вырожденных деформационных — в области 15 мкм. Наиболее очевидный путь исследования энергетических распределений молекул в этих модах — спектральные измерения в области указанных длин волн. Для антисимметричных и деформационных следует применить методы абсорбции, а для симметричных — комбинационное рассеяние. Однако при наличии техники высокого разрешения выгоднее другой путь. Целесообразно использовать дипольно-разрешенные в поглощении не только фундаментальные полосы, но также секвенциальные и составные переходы, например, вблизи фундаментальной полосы антисимметричных колебаний $\nu_1\nu_2\nu_3 - \nu_1\nu_2(\nu_3 + 1)$, где ν_1, ν_2, ν_3 — колебательные квантовые числа для симметричной деформационной и антисимметричной мод, соответственно. Вращательные структуры спектров оказываются сильно переналоженными, но содержат информацию о большом числе колебательно-вращательных состояний в узком спектральном интервале, определяемом ангармоничностью.

На рис. 3.10 показан фрагмент такого спектра в тлеющем разряде шириной $0,7 \text{ см}^{-1}$, в котором присутствуют переходы, связанные с 15 комбинационными состояниями, включая

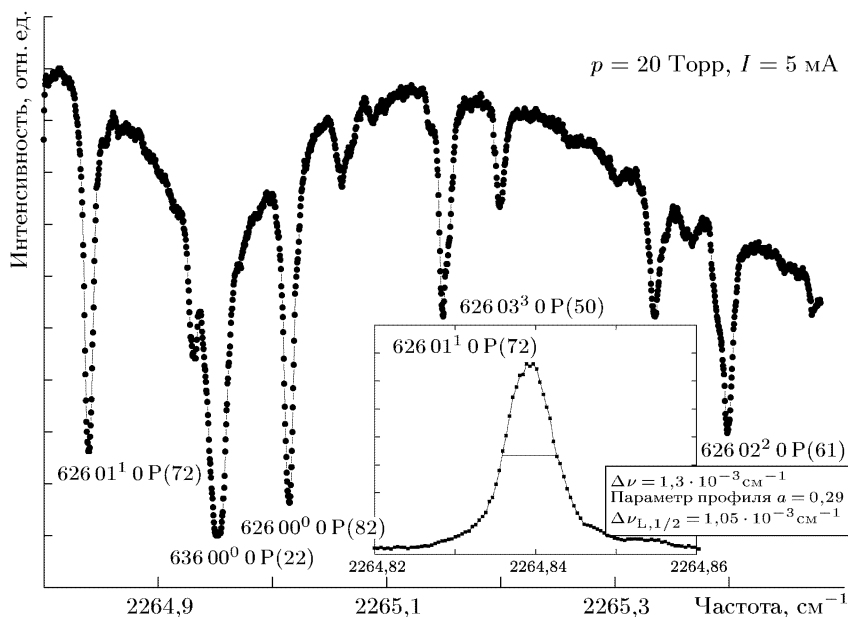


Рис. 3.10. Фрагмент спектра поглощения CO_2 в разряде. Дюодный спектрометр с цифровой регистрацией. На вставке — коэффициент поглощения для одной из линий фрагмента в увеличенном масштабе частот

изотопические модификации. Разрешение 10^{-4} см^{-1} и фиксируются реальные контуры линий колебательно-вращательных переходов.

В простейшем варианте однолучевых измерений (рис. 3.10) типичные значения минимально измеряемых (с точностью не хуже 10%) показателей поглощения $\chi l \sim 10^{-2} - 10^{-3}$.

Использование двухлучевой дифференциальной оптической схемы измерений допускает количественные измерения поглощения на уровне $\sim 10^{-4}$. Для уменьшения измеряемой величины поглощения до $\sim 10^{-5}$ в ДЛС непрерывного режима используются различные модуляционные схемы:

- модуляция частоты и амплитуды диодного лазера (по току накачки) [21, 26];
- штарковская или зеemanовская модуляция частоты молекулярного перехода [27, 28];
- модуляция скорости ионов электрическим полем (доплеровская модуляция) [29–31].

Подобные высокочувствительные измерения важны для различных плазменных объектов в том числе в плазмохимических реакторов. Ниже приводится список частиц, присутствующих в малых количествах в плазме и регистрируемых с помощью ДЛС [24] (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Частицы, присутствующие в малых количествах в плазме и регистрируемые с помощью ДЛС [24]

Нестабильные радикалы	Положительные ионы	Отрицательные ионы	Возбужденные частицы
AsH, BF, CCl, CF, CN, CS, FO, NCl, NF, NS, OH, OT, PO, PH, PCl, PN, PS, PF, SF, SCl, SiH, SO, SiN, BO ₂ , C ₂ D, CD ₂ , CH ₂ , CF ₂ , C ₂ O, C ₂ H, FCO, FO ₂ , HCO, HO ₂ , DO ₂ , NF ₂ , CD ₃ , CF ₃ , CH ₃ , CH ₂ F, NO ₃ , CBO, FBO, HBO, S ₂ O, HBNH	Ar ⁺ , ArH ⁺ , CF ⁺ , CCl ⁺ , HCl ⁺ , NO ⁺ , NeH ⁺ , SH ⁺ , CO ₂ ⁺ , ClH ₂ ⁺ , D ₃ ⁺ , DCO ⁺ , DN ₂ ⁺ , H ₃ ⁺ , HBr ⁺ , H ₂ D ⁺ , HD ₂ ⁺ , HCO ⁺ , HCS ⁺ , NH ₂ ⁺ , H ₂ O ⁺ , N ₂ H ⁺ , HCNH ⁺ , H ₃ O ⁺ , SH ₃ ⁺	C ₂ ⁻ , OH ⁻ , SH ⁻ , ClHCl ⁻ , FHF ⁻ , FDF ⁻ , N ₃ ⁻ , NCO ⁻ , NCS ⁻	I, Kr, D ₂ , N ₂

Некоторые практические вопросы и примеры использования техники ДЛС в спектроскопии плазмы будут рассмотрены в п.п. 4.2, 4.3, 5.3.

3.3.4. Нестационарные когерентные эффекты при регистрации поглощения. Обсуждаемые прямые методы поглощения основаны на выполнимости основного соотношения ББЛ (2.44). Использование лазерного излучения в ряде случаев требует анализа этой предпосылки.

При высокой интенсивности излучение может изменять условия равновесия исследуемой системы, перераспределять заселенности уровней частиц. Это обстоятельство уже учитывалось выше (см., например, (3.26)) в рамках формальной выполнимости закона ББЛ путем введения зависимости коэффициента поглощения от интенсивности с помощью фактора насыщающей интенсивности (нелинейность поглощения).

Другое важное свойство излучения — когерентность — стало особенно существенным в практической спектроскопии также именно в связи с использованием лазеров. Когерентность это согласованность нескольких периодических процессов. Согласованы они могут быть в пространстве и (или) во времени.

Пространственная когерентность излучения — согласованность фаз световой волны в различных точках пространства. Расстояние между наиболее удаленными точками, для которых это выполняется — длина когерентности.

Временная когерентность — согласованность фаз световой волны в одной точке пространства. Время, в течение которого сохраняется такая согласованность — время когерентности, которое может быть оценено по ширине спектра $\Delta\nu_r$:

$$T_c \approx (\Delta\nu_r)^{-1}. \quad (3.30)$$

Сочетание высокой интенсивности и пространственно-временной когерентности лазерного излучения может иметь отчетливые проявления в спектроскопических измерениях [32].

Качественно, причина и характер таких проявлений состоят в следующем. Обычно частицы среды излучают или поглощают свет независимо друг от друга и фазы их излучения не коррелированы. Если проходящее через среду излучение имеет длину когерентности меньше межатомного расстояния, то, по-прежнему, имеет место стохастичность актов излучения и поглощения. И именно в этих условиях справедлив закон ББЛ. Однако, если излучение когерентно на большем масштабе, то оно может индуцировать высокочастотную, когерентную в объеме поляризацию и навязать, тем самым, частицам определенные фазы процессов излучения-поглощения в макроскопической области. Естественно, иные случайные процессы, в частности, столкновения и спонтанная радиация, будут разрушать эту фазировку. Скорость разрушения упорядоченности фаз есть величина

обратная времени фазовой релаксации T_2 (называемого также временем поперечной релаксации). Разрушение превалирует, если T_2 меньше времени когерентности. Указанные условия проявления индуцированной когерентности может быть выражены неравенствами [32, 33]

$$\Omega_R = \frac{\mu_{ij} E_0}{2\hbar} \gg \frac{1}{T_2} > \frac{1}{T_c} \approx \Delta\nu_r, \quad (3.31)$$

где μ_{ij} — дипольный момент перехода $i \rightleftharpoons j$ в резонансе с частотой падающего излучения, E_0 — амплитуда напряженности электрического поля световой волны. Величина в левой части неравенств (3.31) имеет смысл частоты квантовых переходов частицы, индуцированных падающим светом и называемой также частотой Раби Ω_R . В таблице 3.4 показаны типичные значения Ω_R для некоторых переходов атомов и молекул с переходами в видимой области спектра при интенсивности 1 МВт/см². Здесь же приведены значения коэффициентов Эйнштейна A_{ij} спонтанного излучения ($0,63 + 8$ означает $0,63 \cdot 10^8$) [34].

Таблица 3.4

Значения частот Ω_R , коэффициентов Эйнштейна A и сечений σ_2

Переход	Na $^3P_{3/2} - ^3S_{1/2}$	K $^4P_{3/2} - ^4S_{1/2}$	ОН $^2\Sigma - ^2\Pi$	C ₂ $^3\Pi - ^3\Pi$	СН $^2\Delta - ^2\Pi$	CN $^2\Sigma - ^2\Sigma$
λ , нм	589	767,6	306	520	431,5	400
A , с ⁻¹	0,63 + 8	0,39 + 8	1,2 + 6	8,3 + 6	2,0 + 6	1,7 + 7
Ω_R , с ⁻¹	9,83 + 10	1,15 + 11	5,08 + 9	2,96 + 10	1,10 + 10	2,74 + 10
σ_2 , А ²	185	207	188			

Взаимодействие когерентного излучения с веществом приводит к многочисленным эффектам (квантовые бенины, фотонное эхо, оптическая нутация, индуцированная прозрачность и др.) составляет большое самостоятельное научное и прикладное направление. Последовательное макроскопическое описание системы большого числа частиц, взаимодействующих с полем излучения, проводится статистически с помощью формализма матрицы плотности [32, 35, 36]. При использовании методов количественной спектроскопии поглощения следует оценивать область условий, когда когерентные эффекты могут нарушать закон ББЛ. Эти отступления могут проявляться в условиях «переходных» режимов импульсного взаимодействия когерентного света со средой при временах, сопоставимых с временами T_2 фазовой релаксации. Времена T_2 определяются совокупностью процессов столкновений с дезактивацией i, j состояний, теплового движения

(доплеровский сдвиг), спонтанного излучения. Столкновительные сечения σ_2 дефазировки, как правило, достаточно велики в сравнении с сечениями многих других элементарных процессов. В этом отношении ситуация вполне аналогична той, что рассматривается при столкновительном уширении спектральных линий (п. 2.2.1). В последней строке таблицы приведены значения σ_2 в условиях воздушно-ацетиленового пламени при температуре газа ~ 2000 К. Сечения заметно превышают сечения, в том числе, упругих соударений ($\sim 10 A^2$). Для грубой оценки области возможных проявлений когерентности при комнатных температурах эффективное столкновительное время дефазировки может быть принято приблизительно на порядок меньшим, чем время между упругими столкновениями

$$T_2 \sim 10^{-8}/p \text{ (Торр)}, \text{ с.} \quad (3.32)$$

При давлениях менее 1 Торр и коэффициенте Эйнштейна $A \sim \sim 10^8 \text{ с}^{-1}$ конкурирующую со столкновениями роль в дефазировке играет спонтанный распад. Этих вопросов мы еще коснемся ниже, в п. 3.3.5 при обсуждении флуоресцентных методов измерения поглощения.

Переходные процессы могут наблюдаться при измерениях поглощения с помощью импульсных лазеров на фиксированной частоте или при быстром прохождении оптического резонанса. В последнем случае это может быть быстрое сканирование лазерной частоты либо, напротив, быстрое изменение частоты атомного перехода, например, при эффектах Штарка или Зеемана. Рисунок 3.11 иллюстрирует два случая «быстрого» и «медленного» сканирования доплеровского контура поглощения колебательно-вращательного перехода молекулы CO_2 в области 4,3 мкм [37]. В случаях *a*) и *б*) скорости сканирования частоты импульсного диодного лазера ($\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x$, $x = 0,14$) составляют, соответственно, $d\nu/dt = 10^5 \text{ см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $d\nu/dt = 10^6 \text{ см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Давление CO_2 1 Торр, доплеровская ширина $\Delta\nu_D = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ ($8,3 \cdot 10^8$ Гц), постоянная времени регистрирующей аппаратуры 2 нс. Таким образом, время резонансного взаимодействия $\Delta\nu_D/(d\nu/dt)$ составляет в первом случае $4 \cdot 10^{-8}$ с, во втором $4 \cdot 10^{-9}$ с. В первом случае зарегистрированный контур линии поглощения

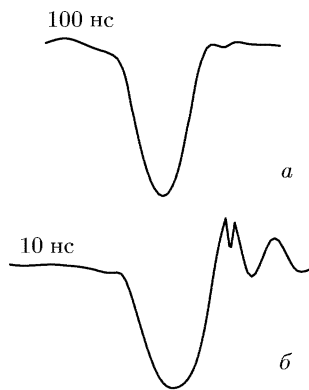


Рис. 3.11. «Медленное» (*a*) и «быстрое» (*б*) сканирование линии поглощения CO_2

доплеровский с поглощением в центре $\sim 0,9$. Во втором — видны существенные искажения контура, наличие осцилляций. В определенные моменты времени в случае б) наблюдается усиление падающего излучения. Физическая причина такого эффекта состоит в испускании света упорядоченных светом диполей в направлении падающего излучения в фазе с ним. Выполненные в той же работе [37] расчеты динамики поглощения с помощью формализма матрицы плотности хорошо согласуются с экспериментом.

3.3.5. Использование классических многопроходных кювет. В закон ББЛ (2.44) входит произведение $\varkappa L$. Для измерения малых \varkappa выгодно использовать большие пути просвечивания L . Эти приемы в классической спектроскопии хорошо известны и используют оптические схемы с многократными проходами света через объект навстречу друг другу под малыми углами. Приемлемая схема была разработана в [38] и получила название ячейки Уайта.

Развитие применений лазеров с хорошо коллимированными пучками в абсорбционной спектроскопии стимулировало дальнейшие разработки таких схем. В типичной современной конструкции длиной 50 см, ориентированной на использование лазеров в качестве просвечивающих источников в ближней ИК области (коэффициент отражения медных зеркал 0,987 для длины волны 1,65 мкм) реализуется эффективный оптический путь около 100 м (200 проходов) [39]. О современном положении дел в этом методе и новых подходах к конструированию многоходовых кювет см. в обзоре [40].

Естественно, что в пределах ячейки информация о пространственном распределении величины \varkappa утеривается.

Наряду с развитием этой техники были предложены и другие подходы, позволившие существенно увеличить эффективную длину взаимодействия света со средой. Рассмотрим их в последующих двух разделах.

3.3.6. Поглощение внутри лазерного резонатора. Метод внутриврезонаторной лазерной спектроскопии (ВРЛС) является развитием описанного выше метода. Его высокая чувствительность также основана на многократном прохождении света через поглощающее вещество, но теперь исследуемая среда помещается внутри резонатора лазера с полосой усиления, спектральная ширина которой превышает исследуемый фрагмент спектра (рис. 3.12). Ширина полосы определяется однородным уширением лазерного перехода и наличием большого числа резонаторных мод. Поглощение света исследуемой средой вносит в резонатор лазера дополнительные частотно-селективные потери.

Принципиальное отличие такой схемы от классической многоходовой кюветы состоит в том, что потери света на зеркалах в этом случае компенсируются усилением в активной среде (в пределах полосы усиления), тогда как именно такие потери ограничивают светосилу многоходовой кюветы с внешним источником света. При этом, однако, в активной лазерной среде ВРЛС-спектрометра не должно искажаться распределение интенсивностей по модам из-за поглощения в исследуемом объекте. Это накладывает ограничение на ширину исследуемых линий поглощения, которая должна быть малой по сравнению с однородным уширением контура усиления активной среды. Метод детально описан в оригинальных работах, обзорах и монографиях [21, 41–47а].

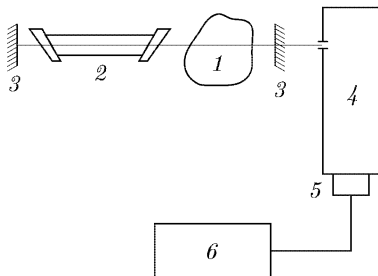


Рис. 3.12. Блок-схема внутрирезонаторного лазерного спектрометра: 1 — объект; 2 — активный элемент лазера; 3 — зеркала резонатора; 4 — монохроматор; 5 — приемник излучения; 6 — регистрирующая схема

Поглощение в методе ВРЛС определяется соотношением

$$I(\nu, t) = I_0(\nu, t) \exp\{-\kappa_{lu}(\nu)ct\}. \quad (3.33)$$

Здесь $I(\nu, t)$ — спектр лазерного излучения в момент времени t после начала генерации, $I_0(\nu, t)$ — спектр излучения в тот же момент при отсутствии исследуемой поглощающей среды, $\kappa_{lu}(\nu)$ — коэффициент поглощения на частоте ν , c — скорость света.

Соотношение (3.33) выражает закон ББЛ (2.44) для линейного поглощения с той лишь разницей в записи, что длина оптического пути выражена как произведение скорости света на время генерации $L_{\text{eff}} = ct$. Коэффициент поглощения для узкой спектральной линии,

$$\kappa_{lu} = (1/ct) \ln(I/I_0),$$

может быть измерен по отношению интенсивности излучения на частоте линии поглощения к интенсивности на близкой частоте вне линии поглощения I/I_0 . Если взять $I/I_0 = 1/e$, то $\kappa = 1/ct$. При длительности генерации $t = 300$ мкс регистрируются линии с коэффициентом поглощения $\kappa \sim 10^{-7}$ см $^{-1}$, а при $t = 3$ мс — с коэффициентом $\kappa \sim 10^{-8}$ см $^{-1}$, что соответствует эффективному поглощающему слою 1000 км. Это существенно превышает приводимые в предыдущем разделе эффективные длины классической многоходовой кюветы даже с внешним лазерным источником.

Отметим некоторые ограничения при использовании (3.33) в данном методе. Чувствительность метода ВРЛС увеличивается с длительностью импульса генерации, но даже при переходе к непрерывному режиму ($t \rightarrow \infty$) чувствительность остается конечной и определяется спонтанным шумом [42]:

$$\kappa_{lu,\min} = \gamma / (c, \langle M \rangle), \quad (3.34)$$

где γ — обратное время жизни фотона в резонаторе, $\langle M \rangle$ — среднее число фотонов в моде. При типичных значениях $\gamma = 3 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ и $\langle M \rangle = 3 \cdot 10^7$, величина $\kappa_{\min} \sim 3 \cdot 10^{-11} \text{ см}^{-1}$. Именно этой оценки предельной чувствительности метода придерживаются многие авторы. Длительность генерации, при которой достигается такая чувствительность, $t \sim \langle M \rangle \gamma \sim 1 \text{ с}$. При $t < (\langle M \rangle \gamma)$ справедливо (3.33), при $t > (\langle M \rangle \gamma)$ развитие спектральных провалов прекращается.

Следует также учитывать, что время t не всегда определяется длительностью импульса генерации и может уменьшаться из-за конечного времени существования лазерных мод за счет нелинейных, в частности, четырехволновых взаимодействий (FWM). В ряде случаев ограничения создаются рэлеевским рассеянием (RS) и (или) спонтанным излучением (SE). Выбор активной лазерной среды и ее режима должны учитывать эти обстоятельства.

Для целей ВРЛС используются лазеры различного типа. Первые эксперименты были выполнены с лазерами на стекле с Nd^+ с генерацией в области (1,055–1,067) мкм и длительностью импульсов $\sim (1-10)$ мкс, что соответствовало эффективной длине поглощения $L_{\text{eff}} \sim (300-3000)$ км. Различные варианты лазеров на центрах окраски (CCL) перекрывают участки ближнего и среднего ИК диапазонов — $\text{LiF} : \text{F}_2^+$ (0,86–0,99) мкм; $\text{LiF} : \text{F}_2^-$ (1,1–1,28) мкм; $\text{NaF} : \text{F}_2^-$ (0,98–1,4) мкм; $\text{NaCl} : \text{F}_2^+$ (1,48–1,56) мкм; $\text{KCl} : \text{LiF}$ (2,6–2,7) мкм. Лазеры на титан-сапфире перекрывают область (0,67–1,0) мкм; YAG Cr^{3+} (1,38–1,55) мкм. Из недавно опробованных интерес представляет среда $\text{Co} : \text{MgF}_2$ (1,6–2,5) мкм. Наибольшее распространение, однако, в ВРЛС имеют лазеры на красителях, перекрывающих всю видимую область спектра и обеспечивающие чувствительность на уровне указанного выше теоретического предела. Более подробные сведения приведены в работе [44].

В таблице 3.5 для лазеров различного типа показана совокупность параметров, определяющих чувствительность метода ВРЛС с указанием длительности t импульса генерации, эффективной длины L_{eff} поглощения и спектрального разрешения $\Delta\nu$. Указан также преобладающий фактор, ограничивающий чувствительность [45].

Таблица 3.5

Параметры, определяющие чувствительность метода ВРЛС [45]

Тип лазера	t , мс	$L_{\text{эф}}$, км	$\Delta\nu$, ГГц	Ограничивающий фактор
Красители	230	70000	45	FWM
Титан-сапфир	4,5	1300	100	FWM, RS
Диоды	0,13	40	3	SE
Волокно	0,43	130	1500	RS
Nd ⁺ -стекло	12	3600	300	t
Центры окраски	0,4	120	3000	t
Оптический параметрический генератор	$5 \cdot 10^{-6}$	0,0015	200	t

Для того, чтобы не слишком ухудшить разрешение, задаваемое межмодовыми интервалами лазеров, при регистрации следует использовать спектрограф достаточно высокого качества (в практических лабораторных установках ВРЛС разрешающая сила $\sim 10^6$).

На рис. 3.13 показан пример [47] спектра поглощения метастабильного синглетного кислорода на Q_1 -ветви (0, 0) полосы квадрупольного перехода $O_2(a^1\Delta_g-b^1\Sigma_g^+)$ (вероятность спонтанного перехода $0,0017 \text{ с}^{-1}$). Наблюдения велись в послесвечении ВЧ разряда в кислороде при давлении 1,9 Торр. При длительности импульса генерации $Co:MgF_2$ -лазера 0,22 мс регистрируемые коэффициенты поглощения были порядка 10^{-7} см^{-1} , а измеряемые концентрации $O_2(a^1\Delta_g)$ были порядка $(2-5) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

Естественно, как и в классических многоходовых кюветах, результаты измерений в методе ВРЛС усреднены по каустике распространяющегося излучения.

3.3.7. Измерения поглощения по затуханию света во времени. Закон ББЛ (2.44), (3.33) можно понимать и таким образом, что свет, распространяясь в среде, теряет интенсивность

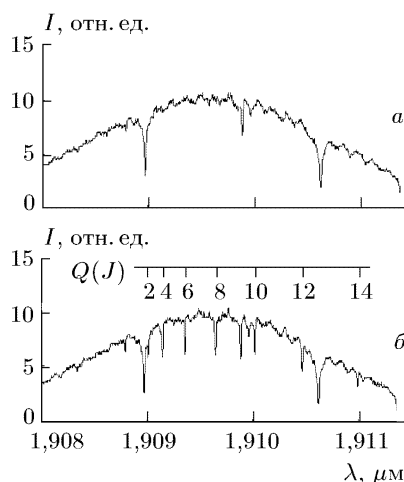


Рис. 3.13. Спектр внутррезонаторного поглощения на квадрупольных переходах метастабильного кислорода $O_2(a^1\Delta_g-b^1\Sigma_g^+)$ в послесвечении ВЧ разряда

во времени, поскольку (полагая показатель преломления $n = 1$) $L = ct$. Сравнительно недавно, в связи с распространением частотно-перестраиваемых лазеров с короткой длительностью импульсов, зеркал высокого оптического качества, малоинерционных детекторов и электроники, такой взгляд материализовался в соответствующих измерениях.

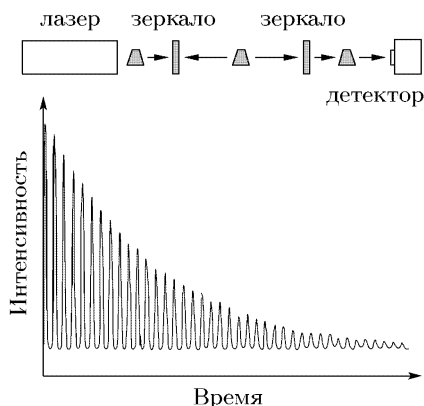


Рис. 3.14. Детектируемый сигнал при прохождении импульса света через ячейку с плотными зеркалами

Наибольшее распространение получил прием (в зарубежной литературе — CRDS — «cavity ringdown spectroscopy»), в котором регистрируются последовательные многократные прохождения света между высокоотражающими зеркалами (рис. 3.14). Импульсное лазерное излучение вводится в кювету и распространяется внутри нее в прямом и обратном

направлениях. Малая часть излучения проходит через зеркала, что и фиксируется детектором. При каждом круговом обходе кюветы часть энергии импульса теряется не только на пропускание зеркал, но и на поглощение в среде между зеркалами. Для пропускания эта доля равна $(1 - R)$, а для поглощения $A = (1 - \exp\{-\kappa ct\})$. Если зеркала имеют одинаковое отражение, то за время Δt импульс теряет в интенсивности величину

$$\Delta I = \frac{I(1 - R)A}{t_r/2} \Delta t, \quad (3.35)$$

где $t_r = 2L/c$ — время кругового обхода, L — длина ячейки. При $A, (1 - R) \ll 1$ интенсивность импульса спадает во времени экспоненциально:

$$I(t) = I_0 \exp\{-2(1 - R + A)t/t_r\}, \quad (3.36)$$

что и фиксируется как огибающая серии импульсов от детектора. Для пустой кюветы $A = 0$ и характерное время затухания $\tau_0 = L/(c(1 - R))$. Современные технологии позволяют изготавливать зеркала с коэффициентами отражения $R > 99,99\%$, поэтому затухание может быть достаточно «медленным», удобным для анализа. Так, при длине кюветы 50 см и $R = 99,99\%$ затухание $\tau_0 = 17$ мкс, а эффективное число обходов кюветы светом ~ 5000 . Коэффициент поглощения A определяется из (3.36) путем сравнения времен затухания импульсов для пустой и заполненной

кювет:

$$A = \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \frac{\tau_r}{2}. \quad (3.37)$$

Здесь время затухания

$$\tau = \frac{L}{c(1 - R + A)}. \quad (3.38)$$

В выражение (3.37) для определения поглощения методом затухания не входит величина интенсивности просвечивающего источника. Поэтому неизбежные флуктуации интенсивности в последовательности лазерных импульсов в первом приближении слабо отражаются на точности и чувствительности измерений. Минимальная регистрируемая величина оптической плотности

$$(\varkappa L)_{\min} = (1 - R)[(\tau_0 - \tau)/\tau_0]_{\min}. \quad (3.39)$$

В диапазоне (10^{-5} – 10^{-6}) с времен затухания точность измерений в 1% не составляет большой проблемы и, как следствие, поглощение при $\varkappa \sim (10^{-6}$ – $10^{-8})$ см $^{-1}$ может быть зарегистрировано при длинах кювет (10–100) см.

В полезных для оценок соотношениях (3.35)–(3.38) частота излучения явно не входит, т. е. предполагается, что спектр просвечивающего источника фиксирован относительно спектра поглощения. Подразумевалось также, что поглощающая среда однородна и занимает все пространство между зеркалами. В более общем случае время затухания частично заполненной кюветы должно быть записано в виде

$$\tau(\nu) = \frac{d}{c \left[|\ln R(\nu)| + \int_0^L \varkappa(\nu, x) dx \right]}, \quad (3.38a)$$

где d — размер поглощающей области вдоль оси x кюветы. Если среда однородна а $R \sim 1$ и слабо зависит от частоты, то

$$\tau(\nu) = \frac{d}{c[(1 - R) + \varkappa(\nu)d]}. \quad (3.38b)$$

Из-за зависимости от частоты $\varkappa(\nu)$ при перестройке частоты лазера набор измеряемых времен затухания определяет спектр поглощения вещества если строить величину $1/c\tau$ как функцию частоты. При этом резонансная часть располагается на «пьедестале» высотой $(1 - R)/d$.

Описанная схема высокочувствительных прямых измерений поглощения идеологически весьма проста и получает распространение. Следует, однако, помнить о некоторых требованиях.

- Необходимо использовать зеркала высокого качества. При высоких отражениях зеркал пропускание кюветы мало ($\sim 10^{-8}$ при $1 - R \sim 10^{-4}$), так что комбинация параметров мощности лазера и чувствительности детектора должны удовлетворять условию надежной регистрации сигнала. Обратная, положительная сторона состоит в том, что относительно невысокая мощность внутри кюветы, как правило, не насыщает поглощение.

- Время между лазерными импульсами должно превышать время затухания τ_0 ; выше мы пренебрегли наличием собственных частот (мод) кюветы. В этом отношении ситуация аналогична рассмотренной в предыдущем разделе для метода ВРЛС.

- Для обеспечения квазиконтинуума продольных и поперечных мод и подавления межмодовых биений на фоне затухания сигнала апертура a кюветы должна быть не слишком мала (число Френеля $N_F = a^2/\lambda L > 1$).

- Ширина спектра лазерного импульсного излучения должна превышать межмодовое расстояние, а длина когерентности — быть менее длины кюветы.

При использовании импульсных лазеров типа лазеров на красителях с лазерной накачкой с типичными длительностями импульсов $\sim 10^{-8}$ с, частотами повторения $\leq 10^2$ Гц и спектральными ширинами $\sim (0,1-1)$ см^{-1} указанные требования выполняются для реально используемых геометрий кювет. На рис. 3.15 приведен пример спектра поглощения на переходе радикала

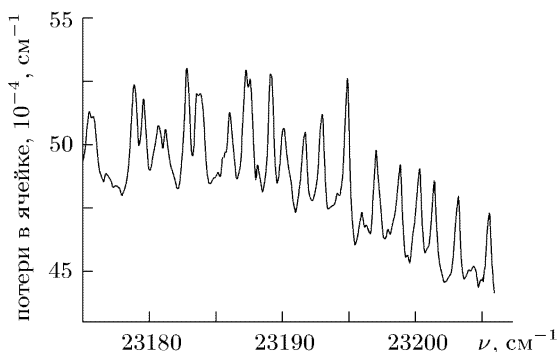


Рис. 3.15. Фрагмент спектра с малым поглощением $\text{CH}(X^2\Sigma(v''=0)-A^2\Delta(v'=0))$, зарегистрированный методом CRDS

$\text{CH}(X^2\Sigma(v''=0)-A^2\Delta(v'=0))$ в плазме расширяющейся струи каскадной дуги на смеси аргон-ацетилен (типичные полные плотности $\text{CH}(0,5-8) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$) [48]. В условиях этого эксперимента ширина спектра лазера на красителе ($0,4 \text{ см}^{-1}$) превышала как

межмодовые интервалы, так и доплеровскую ширину ($0,16 \text{ см}^{-1}$) линий поглощения. В данном примере размер плазмы по оси кюветы $\sim 20 \text{ см}$, так что величина $\varkappa \sim 2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$.

Развитие метода CRDS связывается, в частности, с учетом и использованием резонансных свойств кюветы. Эксперименты показывают, что применение узкополосного лазера в сочетании с перестройкой либо частоты лазера, либо собственной частоты кюветы позволяет регистрировать поглощение на уровне 10^{-10} см^{-1} [49].

Более подробно о различных схемах и реализациях метода CRDS см. в работах [50, 50a].

3.4. Непрямые методы регистрации поглощения лазерного света

Рассмотренные в разделах 3.1 и 3.2 методы поглощения основаны на регистрации изменений интенсивности света при пропускании его через объект. Эти прямые методы называют также трансмиссионными или абсорбционно-трансмиссионными. Их большое достоинство связано с возможностью прямых измерений абсолютных плотностей поглощающих состояний частиц без привлечения дополнительных измерений, если свет не вызывает насыщения перехода. Знание механизмов заселения и распада уровней, связанных переходом, не требуется.

Альтернативной может быть регистрация изменения того или иного параметра объекта, вызванного проходящим через него светом. В противоположность прямым методам линейной абсорбции используются явления, определяемые поведением возбужденного состояния. Это может быть, например, нагрев объекта при безызлучательном тушении. В этом случае тем или иным способом могут измеряться изменение температуры (оптико-калориметрические, оптико-термические и рефракционные методы) или связанные с этим колебания плотности (оптико-акустические методы). Проходящий свет может возбуждать люминесценцию объекта (флуоресцентные методы), производить прямую ионизацию частиц (фотоионизационные методы) или косвенным образом менять ионизационный баланс в плазме (оптико-гальванические методы). Более подробный перечень и обсуждение физических основ таких методов можно найти в книге [21].

Эти приемы наиболее эффективны, если они используют эффект, не присущий объекту в отсутствие облучения — бесфоновые методы. Такое условие часто весьма трудно выполнить для плазмы с ее многочисленными собственными процессами и явлениями — нагревом, свечением, колебаниями, проводимостью и пр.

Тем не менее, некоторые из названных приемов нашли успешное применение и в спектроскопии плазмы. Это, в первую очередь, лазерно-индуцированная флуоресценция и оптико-гальванический эффект с использованием частотно-перестраиваемых лазеров.

3.4.1. Индуцированная флуоресценция.

Общая характеристика. Если проходящий через объект свет от внешнего источника имеет частоту, соответствующую линии поглощения ν_{12} частицы, то, в трехуровневой схеме (рис. 3.16),

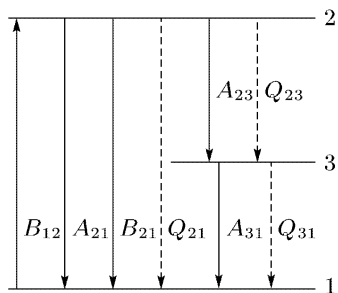


Рис. 3.16. Переходы в трехуровневой частице при ее возбуждении на частоте ν_{12} перехода 1–2. Сплошные стрелки — радиационные, штриховые — безызлучательные переходы

последующий радиационный распад возбужденного состояния сопровождается излучением кванта той же частоты $\nu_{21} = \nu_{12}$ либо другой ν_{23} . В первом случае переизлучение называют резонансной, а во втором — нерезонансной флуоресценцией (рассеянием). Будем в данном рассмотрении объединять их общим термином — индуцированная флуоресценция (ИФ). На рис. 3.16 сплошные стрелки соответствуют радиационным переходам, штриховые — безызлучательным. Исследования ИФ имеют давнюю историю, ссылки на более ранние работы см. в работе [16]. Существенное, а в настоящее время практически ис-

ключительное, развитие эти исследования и применения получили с использованием лазеров и устоялся термин — лазерно-индуцированная флуоресценция (ЛИФ).

Использование коллимированных пучков позволяет локализовать область ИФ в объеме $V_f = lA$, где A — площадь поперечного сечения пучка, l — размер вдоль пучка, определяемый углом наблюдения (рис. 3.17). Очень важным, если не главным, достоинством метода ЛИФ является его высокая чувствительность. Ее предельное значение легко оценить, следуя рассуждениям п. 3.3.2 с той разницей, что в данном случае измеряется не малое изменение мощности падающего излучения ΔP_{\min} , а минимальная мощность флуоресценции $P_{f,\min}$. Если мощность лазерного пучка P , плотность мощности $I = P/A$, \varkappa —

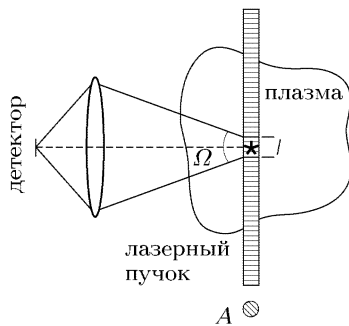


Рис. 3.17. Локализация индуцированного флуоресцентного сигнала

коэффициент поглощения, то мощность флуоресценции из объема наблюдения

$$P_f = IAl\kappa(I). \quad (3.40)$$

Оптимальная плотность мощности лазера соответствует насыщающей (п. 3.2):

$$I = I_s = \frac{h\nu_{12}}{2\sigma_{12}\tau_2}, \quad (3.41)$$

где τ_2 — время жизни уровня 2. При этом значение коэффициента поглощения уменьшается вдвое:

$$\kappa = \sigma_{12}(N_1 - N_2) = \sigma_{12}(N_1^0 - N_2^0)/2 \approx \sigma_{12}n/V_f. \quad (3.42)$$

Здесь также положено, что в отсутствие облучения $N_1^0 \gg N_2^0$, $N_1 - N_2 \approx N$, $n = N/V_f$ — число частиц в наблюдаемой области флуоресценции. Тогда

$$P_f = \left(\frac{h\nu_{12}}{2\sigma_{12}\tau_2} \right) A \left(\frac{\sigma_{12}n}{2Al} \right) l = \frac{h\nu_{12}}{4\tau_2} n. \quad (3.43)$$

Минимально обнаружимое число частиц n_{\min} зависит от возможности детектирования минимальной мощности флуоресценции $P_{f,\min}$:

$$n_{\min} = 4\tau_2 P_{f,\min}/h\nu_{12}.$$

Максимальная чувствительность достигается, если минимально регистрируемая мощность флуоресценции на резонансной частоте, например, ν_{21} ограничивается мощностью квантовых шумов детектора P_n с эффективностью η_D (ср. с (3.25)):

$$P_{f,\min} = P_n = h\nu_{21} B_D/\eta_D, \quad (3.44)$$

где B_D — полоса детектора (B_D^{-1} — время детектирования). Выгодна также ситуация, когда время жизни возбужденного уровня определяется, в основном, радиационными потерями $\tau_2^{-1} \approx A_{21}$. В реалистичной оценке должен также присутствовать геометрический фактор эффективности передачи флуоресценции на детектор $\eta_g = \Omega/4\pi$ (рис. 3.17). С этими замечаниями, для предельной чувствительности на частоте флуоресценции ν_{21} , величина

$$n_{\min} = \frac{4B_D}{A_{21}} (\eta_D \eta_g)^{-1}, \quad (3.45)$$

откуда видны потенциальные возможности ЛИФ. Наличие фактора $(\eta_D \eta_g)^{-1}$, значение которого на практике может составлять $\sim (10^2-10^4)$, легко компенсируется величиной B_D/A_{21} , например, при типичном времени регистрации 1 с и коэффициенте

Эйнштейна 10^8 с^{-1} . Смысл компенсации состоит в том, что за время регистрации одна и та же частица может многократно осуществлять цикл поглощение–флуоресценция и, вообще говоря, возможно детектирование при $n_{\min} < 1$.

Рассмотренный случай резонансной флуоресценции может редуцироваться и к в двухуровневой схеме, где наличие других уровней и связанных с ними диссипативных процессов может учитываться в виде поправок. Он соответствует наиболее быстрому циклу. При этом, однако, на практике возникает, дополнительное к рассмотренным, ограничение из-за наличия фонового рассеяния возбуждающего света, которое часто и становится определяющим. Если флуоресценция наблюдается на частоте, отличной от частоты лазерного света, например, на частоте ν_{23} (рис. 3.16), то фоновые ограничения подавляются за счет спектрального разделения, но более сложный флуоресцентный цикл замедляется, что, со своей стороны, понижает чувствительность. Несмотря на сделанные оговорки, еще в ранних модельных экспериментах [51, 52] действительно детектировались единичные атомы и ионы.

В целом, двухуровневое описание достаточно хорошо передает основные особенности и тенденции метода ЛИФ. Поэтому важные для применений особенности кинетики флуоресцентного процесса рассмотрим в этом приближении, делая оговорки о существенных ограничениях по мере необходимости.

Возбуждение ЛИФ непрерывным и импульсным светом. Выше мы уже воспользовались балансом скоростей заселения и разрушения энергетических уровней детектируемых частиц, откуда следовало, что высокая чувствительность обеспечивается за счет большой, насыщающей переход, мощности возбуждения. Поэтому часто полезно использовать мощные импульсные лазеры. К тому же, при синхронном детектировании это облегчает отделение флуоресцентного сигнала от различного рода помех, а зависимость развития сигнала во времени при возбуждении коротким лазерным импульсом позволяет судить о характере процессов в объекте, если правильно интерпретировать кинетику флуоресценции. В п. 3.3.4 уже указывалось, что в таких случаях, к тому же, следует принимать во внимание возможность проявления когерентных процессов, если взаимодействие света с осцилляторами среды имеет малое время.

Коснемся поэтому вначале вопроса об условиях применимости уравнений баланса населенностей уровней, при взаимодействии света со средой, о чем частично уже шла речь в п. 3.3.4. Более общим описанием является формализм матрицы плотности [32–36, 53], в котором диагональные элементы ρ_{ii} описывают заселенности уровней энергии, недиагональные ρ_{ij} выражают меру со-

гласованности фаз волновых функций, которым соответствуют эти собственные энергетические значения. Для описания перехода системы из когерентного состояния в некогерентное под воздействием внешних факторов вводится характерное время T_2 экспоненциального затухания ρ_{ij} . Примем, что

- атомная система двухуровневая;
- световая волна с круговой частотой ω плоская;
- частицы покоятся (не учитывается доплеровская дефазировка);
- изменения интенсивности света происходит за время τ_p , превышающее период светового колебания.

При этих предположениях уравнения для элементов матрицы плотности выведены в работе [9]. Выпишем их для одного диагонального и одного недиагонального элементов, определив, в соответствии со сделанными предположениями, медленно меняющуюся амплитуду σ_{21} ,

$$\rho_{21} = \sigma_{21} \exp\{-i\omega t\}, \quad (3.46)$$

и усреднив по интервалу $\Delta t \gg \tau_p$:

$$\frac{\partial \sigma_{21}}{\partial t} = \sigma_{21}[i(\omega - \omega_0) + Q'_{21}] + i\Omega_R(t)(\rho_{11} - \rho_{22}), \quad (3.47)$$

$$\frac{\partial \rho_{22}}{\partial t} = -i\Omega_R(t)(\sigma_{21} - \sigma_{21}^*) - (A_{21} + Q_{21})\rho_{22}. \quad (3.48)$$

Здесь ω_0 — центральная частота резонанса, $Q'_{21} = T_2^{-1}$ — скорость дефазировки (поперечной релаксации), Q_{21} — скорость разрушения заселенности столкновениями, A_{21} — скорость спонтанного радиационного распада верхнего уровня 2, индекс * — комплексное сопряжение, $\Omega_R(t) = \mu E(t)/2\hbar$ — частота Раби (3.31).

Рассмотрим условия, при которых (3.47), (3.48) сводятся к обычным балансным уравнениям с постоянными во времени скоростными коэффициентами. Уравнение (3.48) для заселенности возбужденного уровня 2 принимает традиционный вид, если первый член в его правой части описывает индуцированные полем процессы поглощения и вынужденного испускания. Из условия постоянства во времени коэффициентов скорости для этих процессов следует полагать, что величины σ_{21} соответствуют временам, когда они уже достигли стационарных значений и левая часть (3.47) равна нулю. Для вычисления заселенности ρ_{22} следует подставить (3.46) в (3.48) и использовать мнимую часть σ_{21} :

$$\text{Im}(\sigma_{21}) = \Omega_R(t)(\rho_{11} - \rho_{22}) \left[\frac{Q'_{21}}{(\omega - \omega_0)^2 + Q'^2_{21}} \right]. \quad (3.49)$$

Выражение в квадратных скобках в (3.49) есть дисперсионный контур резонанса $\varphi(\omega)$ (2.12) с $\gamma/2 = Q'_{21}$, $\omega = 2\pi\nu$.

Вид этого дисперсионного выражения соответствует сказанному в п. 3.3.4 о том, что скорость поперечной релаксации определяется непосредственно из стационарного контура линии (в данном случае флуоресценции). Учет дефазировки, связанной с доплеровскими сдвигами приводит (3.49) к виду, соответствующему фойхтовскому контуру резонанса [54].

Для ρ_{22} получим

$$\frac{\partial \rho_{22}}{\partial t} = 2\pi \Omega_R^2(t) \varphi(\omega) (\rho_{11} - \rho_{22}) - (A_{21} + Q_{21}) \rho_{22}. \quad (3.50)$$

В (3.50) входит частота Раби и, соответственно, дипольный момент перехода. Выразим через него коэффициенты Эйнштейна [33], полагая статистические веса уровней равными:

$$B = B_{12} = B_{21} = \frac{8\pi \mu^2}{3 \hbar^2}. \quad (3.51)$$

Учитывая также, что интенсивность света $I \sim E^2$, так что $\Omega^2 \sim \mu^2 E^2$, перепишем (3.50) в виде обычном для балансных уравнений:

$$\frac{\partial N_2}{\partial t} = \text{const } BI (N_1 - N_2) - (A_{21} + Q_{21}) N_2, \quad (3.52)$$

где заселенности ρ_{11} и ρ_{22} заменены более традиционными обозначениями N_1 и N_2 .

Таким образом, балансные уравнения, привлекаемые для интерпретации сигналов флуоресценции справедливы в условиях завершившейся фазовой релаксации после изменения интенсивности внешнего поля, т.е. в масштабе времен, превышающих обратную ширину статического контура линии (п. 3.3.4).

Насыщение и затухание индуцированной флуоресценции. Примем, что балансные уравнения применимы и рассмотрим двухуровневую систему — уровни 1 и 2 рисунка 3.16. Количества молекул на уровнях 1 и 2 в зоне возбуждения и высвечивания (диффузионным уходом возбужденных частиц также пренебрежем) $n_1 = N_1/V_f$ и $n_2 = N_2/V_f$ (3.42) и полное число частиц сохраняются:

$$n_0 = n_1(t) + n_2(t). \quad (3.53)$$

Пусть также спектральная ширина линии возбуждающего света превышает ширину контура линии перехода 1–2. Интенсивность флуоресценции $I_f \sim A_{12} n_2$ и, в обозначениях рис. 3.16,

$$\frac{\partial n_2}{\partial t} = B_{12} I(t) n_1(t) - (B_{21} I(t) + A_{21} + Q_{21}) n_2(t) \quad (3.54)$$

или, с учетом (3.53),

$$\frac{\partial n_2}{\partial t} = n_0 B_{12} I(t) - n_2(t)[a_2 + b_2 I(t)], \quad (3.55)$$

$$a_2 = A_{21} + Q_{21}, \quad b_2 = B_{12} + B_{21}. \quad (3.56)$$

А. Стационарное возбуждение. Левая часть (3.55) равна 0, интенсивность $I = I_0$,

$$n_2 = n_0 B_{12} I_0 (a_2 + b_2 I_0)^{-1}. \quad (3.57)$$

При малых мощностях $a_2 \gg b_2 I_0$ интенсивность флуоресценции,

$$I_f \sim n_2 = n_0 I_0 B_{12} / a_2, \quad (3.58)$$

пропорциональна мощности облучения, полной плотности частиц на поглощающем уровне и, при заданных коэффициентах Эйнштейна, обратно пропорциональна скорости тушения. При больших мощностях, $a_2 \ll b_2 I_0$, происходит полное насыщение, $n_{2,s} g_1 = n_{1,s} g_2$,

$$n_{2,s} = n_0 B_{12} / b_2 = n_0 (1 + g_1 / g_2)^{-1}, \quad (3.59)$$

интенсивность флуоресценции определяется только плотностью частиц и вырождением уровней. Мощность, при которой заселенность верхнего уровня составляет половину от заселенности при полном насыщении, $n_{2,s,1/2} = n_{2,s} / 2$ (мощность насыщения), равна, как это видно из (3.57), (3.59),

$$I_{0,s} = a_2 / b_2. \quad (3.60)$$

Б. Импульсное возбуждение. Если длительность возбуждения сопоставима или меньше, чем a_2^{-1} , b_2^{-1} , то производная в левой части (3.55) должна быть сохранена. Пусть, для определенности, импульс имеет форму близкую к прямоугольной. Времена нарастания и падения интенсивностей должны быть, по соображениям о когерентных явлениях, больше, чем обратная ширина линии перехода, но достаточно малы по сравнению с длительностью импульса, так чтобы конечной длительностью фронтов можно было пренебречь:

$$I(t) = \begin{cases} I_0 & \text{при } 0 < t < t_0 \\ 0 & \text{при } t > t_0 \end{cases}. \quad (3.61)$$

Тогда решение (3.55) будет, при $0 \leq t \leq t_0$, иметь вид

$$n_2(t) = n_0 B_{12} I_0 \frac{[1 - \exp\{-(a_2 + b_2 I_0)t\}]}{a_2 + b_2 I_0}; \quad (3.62)$$

при $t > t_0$

$$n_2(t) = \frac{n_0 B_{12} I_0}{a_2} [\exp \{a_2 t_0\} - 1] \exp \{-a_2 t\}. \quad (3.63)$$

Графически эти решения, при $t_0 = 5$ нс, $a_2 = 10^9$ с⁻¹, $b_2 I_0 = a_2$, $B_{12} = b_2/2$, $g_1 = g_2$, показаны на рис. 3.18 [55]. Характерные времена развития флуоресценции (по уровню $1/e$) после начала возбуждения $t_r = (a_2 + b_2 I_0)^{-1}$ и затухания после его окончания $t_d = a_2^{-1}$ в условиях рисунка составляют 0,5 нс и 1 нс, соответственно.

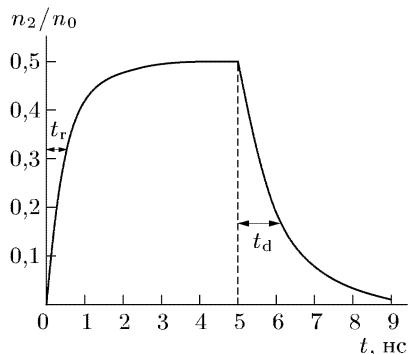


Рис. 3.18. Изменения интенсивности флуоресценции при импульсном возбуждении [55]

По аналогии с (3.60) при нестационарном возбуждении также вводят понятие мощности насыщения. Однако, величина $I_{0,s}$ уже не имеет столь простой связи со скоростью тушения, как в стационарном случае, а зависит также от длительности импульса возбуждения и его

формы. С учетом конечности интервала времени регистрации сигнала эти вопросы анализируются, например в работе [56].

Еще одно обстоятельство, которое следует учитывать в экспериментах с ИФ при насыщающих мощностях облучения связано с тем, что даже при сравнительно «жесткой» локализации измерений условия в наблюдаемом объеме могут различаться из-за пространственной неоднородности. Это относится и к стационарному и к импульсному возбуждению. При повышении мощности эффективный объем, в котором имеется насыщение, возрастает за счет «крыльев» в поперечном сечении пучка. Для гауссовых пучков эти вопросы рассмотрены в работах [57–59].

В принципе, двухуровневая схема позволяет достаточно хорошо передать основные качественные, а во многих случаях и количественные особенности кинетики ИФ. Разумеется, усложнение схемы энергетических термов позволяет с большими подробностями описать ИФ атомов и молекул в реальных условиях. При этом, однако, число уравнений баланса увеличивается, аналитические решения системы не всегда возможны или удобны для физической интерпретации эксперимента. Уже для трехуровневой схемы рис. 3.16 аналитически рассматриваются лишь предельные случаи, классифицируемые по соотношению скоростей межуровневых переходов. Более сложные схемы практически всегда анализируются

численно. Этим вопросам посвящено большое число, в основном ранних, работ. Их обзор можно найти в работе [21]. Более позднюю библиографию можно восстановить, например, из [60, 61].

Тушение ИФ и его учет. В выражениях типа (3.55)–(3.63), описывающих связь интенсивности ИФ с заселенностью нижнего уровня (для двухуровневой схемы с дипольно-разрешенным переходом в видимой области спектра — практически с полной плотностью частиц) входит величина a_2 (3.56), зависящая от частоты Q_{21} тушения возбужденного уровня столкновениями. В отличие от A_{21} , величина Q_{21} зависит от условий в исследуемом объекте. При повышенной плотности частиц этот процесс может быть существенным в сравнении со спонтанным распадом. Для его учета возможны и используются два приема. Первый состоит во внесении поправок на тушение с помощью известных скоростей (частот) тушения. Второй — в выборе схемы измерений, при которой в изучаемом объекте эффект тушения может быть исключен или учтен экспериментально.

А. Определение методом ИФ скоростей распада возбужденных уровней. Из измерений затухания ИФ с помощью (3.55)–(3.63) могут быть определены величины A_{21} и Q_{21} как при непосредственном наблюдении затухания ИФ, так и из измерений интенсивностей стационарной флуоресценции. И в том и в другом случае требуется варьирование давления газа, частицы которого ответственны за тушение.

Примеры измерений по затуханию ИФ приведены на рис. 3.19 [62]. Показано падение интенсивности ИФ со временем после выключения возбуждения аргона (возбуждение из метастабильного состояния на длине волны 750,4 нм, излучающее состояние $2p_1$) при различных давлениях тушащего газа CH_4 . В соответствии с (3.63) в полулогарифмическом масштабе наклоны зависимостей определяют величины $t_d = a_2^{-1}$ скоростей затухания. Частота тушения $Q_{21} = k_Q[Q]$ определяется плотностью частиц $[Q]$ тушащего газа и соответствующим коэффициентом скорости тушения k_Q :

$$a_2 = A_{21} + k_Q[Q]. \quad (3.64)$$

Представляя a_2 как зависимость от $[Q]$ или, при фиксированной температуре, от

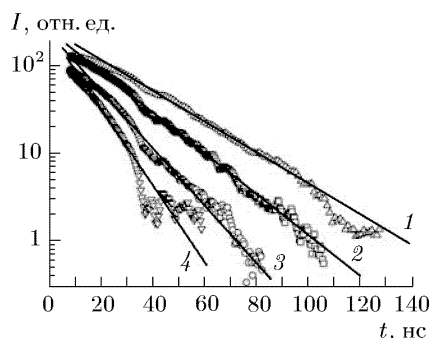


Рис. 3.19. Затухание флуоресценции Ar (750,4 нм) при различных давлениях тушащих молекул CH_4 : 1—0 Па; 2—90 Па, 3—180 Па; 4—310 Па

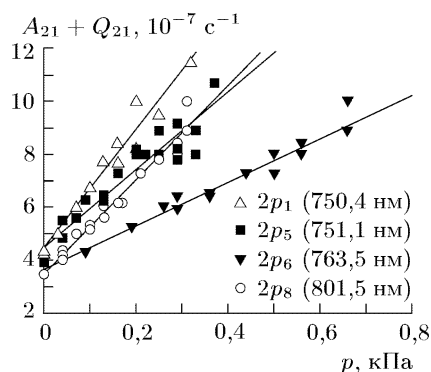


Рис. 3.20. Частоты распада состояний Ar ($2p_1, 2p_2, 2p_6, 2p_8$) при изменении давления тушащих молекул CH_4 . Температура 300 К

$\times 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, а для всей группы состояний эффективное значение $A_{21} = (4 \pm 0,5) \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$.

Коэффициенты скорости тушения ИФ столкновениями могут быть определены и по изменению интенсивности стационарной флуоресценции в зависимости от давления тушащего газа, используя соотношения (3.56)–(3.58). Например, при малых мощностях возбуждения из (3.58) видно, что при $A_{21} = k_Q[Q]$ интенсивность флуоресценции падает вдвое по сравнению со случаем $p_Q = 0$. На рис. 3.21 приведены результаты измерений [62], по-

давления p_Q , (так называемые графики Штерна–Фулмера), можно по их наклону определить k_Q . Примеры таких графиков показаны на рис. 3.20 [62] для случаев тушения газом CH_4 состояний Ar ($2p_1, 2p_5, 2p_6, 2p_8$). Если тушением собственным газом можно пренебречь, то экстраполяция a_2 к $p_Q = 0$ дает скорость радиационного распада A_{21} соответствующих состояний. Для приведенных примеров при $T = 300 \text{ К}$ коэффициенты k_Q составляют $(9,3; 6,0; 3,4; 7,4) \times$

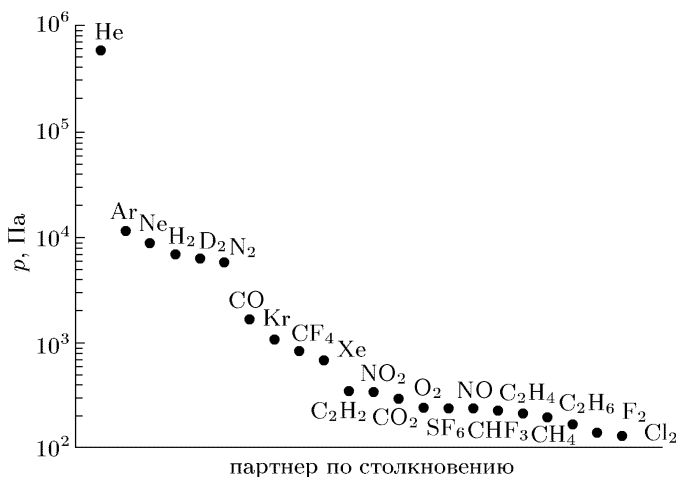


Рис. 3.21. Давления частиц тушащих газов, при которых интенсивность флуоресценции Ar (450,4 нм) уменьшается вдвое. Температура равна 300 К

казывающие давления различных газов, при которых интенсивность ИФ линии Ar ($\lambda = 750,4$ нм; возбужденное состояние $2p_1$) уменьшается вдвое.

Б. Некоторые способы подавления влияния столкновительного тушения.

Б1. Насыщение сигнала ИФ. Возможность избавиться от необходимости учета тушения ИФ столкновениями при изменениях плотностей частиц видна из соотношений (3.57), (3.59), (3.60) для больших мощностей возбуждения. Нетрудно оценить необходимые условия возбуждения. Пусть, для примера, (ширины линий и возбуждающего излучения, и перехода $\Delta\nu = 0,1$ см), тушение доминирует $Q_{21} = 10^3 A_{21}$. Если $I_0 = (cA\Delta\nu)^{-1}$ и условие насыщения (3.59) выполняется при $I_0 > 10^3 A_{21}/B_{21}$, то мощность возбуждающего непрерывного излучения P [Вт] $> 1,2 \times 10^4 A$ [см²]. При $P = 100$ Вт излучение должно быть сфокусировано до размера менее $8 \cdot 10^{-3}$ см⁻³, т.е. радиус фокусировки $\leq 0,5$ мм. Указанные параметры легко реализуются.

При практическом использовании такого приема следует контролировать выполнение принятых предположений:

- как упоминалось, неоднородное распределение интенсивности возбуждающего пучка по мере роста его мощности приводит к росту объема, в котором ИФ насыщается, так что геометрия наблюдения должна обеспечить необходимую локальность;

- двухуровневое приближение. Для реальных частиц (особенно молекул) каждый из «уровней» принадлежит к блоку состояний с некоторым распределением частиц. В условиях возбуждения мощным узкополосным излучением скорость фотопереходов может быть сравнимой со скоростью переходов частиц между этими состояниями (кросс-релаксация). При этом может затрудняться условие достижения насыщения, а при интерпретации зависимость интенсивности ИФ от параметров объекта необходимо привлекать модели релаксации. По последней причине применение данного способа на практике ограничивается простыми атомными системами.

Б2. Возбуждение состояний с быстрым контролируемым безызлучательным распадом. Выбирается такая схема возбуждения, когда верхний уровень находится в сильном взаимодействии со сплошным спектром (преддиссоциация, автоионизация) — рис. 3.22. Если за время воздействия возбуждающего света полная плотность исходных частиц в результате диссоциации или ионизации меняется незначительно и обратными процессами рекомбинации можно пренебречь, то формально система может рассматриваться как двухуровневая с условием (3.53). Рассмотрим вначале влияние перехода $2 \rightarrow d$,

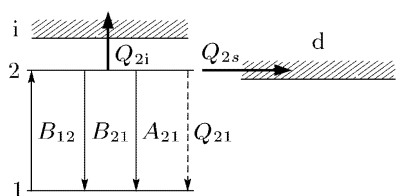


Рис. 3.22. Возбуждение флуоресценции в условиях взаимодействия верхнего уровня со сплошным спектром (i — ионизация, d — диссоциация)

$Q_{2s} \gg A_{21} + Q_{21}$ и $a'_2 \approx Q_{2s}$, то интенсивность перестает зависеть от скорости Q_{21} столкновительного тушения:

$$n_0 = n_2(Q_{2s} + b_2 I_0)(B_{12} I_0)^{-1}. \quad (3.64)$$

«Плата» за эту независимость — резкое снижение интенсивности ИФ. Наиболее подробно эта возможность исследована на примере радикала ОН, играющего важную роль в плазмохимических реакциях [20, 21]. Этот радикал испытывает преддиссоциацию в состоянии $\text{OH}(A^2\Sigma, v' = 3)$ из-за взаимодействия с отталкивательным состоянием $\text{OH}(^4\Sigma^-)$. Так, при типичных условиях в пламени атмосферного давления при возбуждении на длине волны 248 нм $\text{OH}(X^2\Pi, v'' = 0 \rightarrow A^2\Sigma, v' = 3)$ $A_{21} \approx 10^6 \text{ с}^{-1}$, $Q_{21} \approx 10^9 \text{ с}^{-1}$, $Q_{2s} \approx 10^{10} \text{ с}^{-1}$. Аналогичные измерения для H_2O и O_2 анализируются в работе [65].

При проведении таких измерений особое внимание должно быть обращено на выполнение предпосылки двухуровневой модели. Если, например, для компенсации потерь интенсивности ИФ увеличить мощность лазерного возбуждения до величины $B_{12} I > \tau_{\text{rot}}$ (τ_{rot} — время вращательной релаксации), это нарушит распределение молекул по вращательным уровням $\text{OH}(X^2\Pi, v'' = 0)$. Это, в свою очередь, вновь приведет к зависимости интенсивности флуоресценции от условий в плазме из-за конечности τ_{rot} [66].

Другая возможность ввести быстрые контролируемые потери частиц в возбужденном состоянии 2 связана с использованием фотопроцессов $2 \rightarrow i$ (фотоионизация, фотодиссоциация). Для этого удобно использовать дополнительный лазер с частотой излучения вне резонанса $1 \rightarrow 2$, но достаточной для перевода частицы из состояния 2 в непрерывный спектр. При этом мощности I_0 возбуждения ИФ и дополнительного лазера I_{2i} регулируются независимо, что дает возможность разделить вклады возбуждающего и дополнительного излучений в процесс $2 \rightarrow i$.

скорость которого Q_{2s} определяется спонтанным внутримолекулярным процессом. В квазистационарном случае за время возбуждения и наблюдения,

$$t > (A_{21})^{-1} + (B_{21})^{-1} + (B_{12})^{-1} + (Q_{21})^{-1} + (Q_{2s})^{-1},$$

интенсивность ИФ выражается в виде (3.57), где вместо a_2 входит $a'_2 = A_{21} + Q_{21} + Q_{2s}$. Если

Опять справедлива формула (3.57), в которой a_2 следует заменить на $a_2'' = A_{21} + Q_{21} + Q_{2i}$, где $Q_{2i} \sim I_{2i}\sigma_{2i}$ — скорость фотопроцесса $2 \rightarrow i$, σ_{2i} — соответствующее сечение. Из выражения (2.67a) для сечения фотоионизации видно, что частоту дополнительной подсветки желательнее выбирать вблизи пороговой. Если $Q_{2i} \gg A_{21} + Q_{21}$, то, аналогично (3.64)

$$n_0 = n_2(Q_{2i} + b_2 I_0)(B_{12} I_0)^{-1}. \quad (3.65)$$

В принципе, этот прием позволяет определить n_0 и при не слишком высоких мощностях дополнительной подсветки, не налагая условия $Q_{2i} \gg A_{21} + Q_{21}$. Для этого следует произвести измерения для двух различных значений I_{2i} при одинаковых условиях в плазме и с их помощью исключить Q_{21} из a_2'' и, соответственно, из (3.57). Тогда можно избежать больших потерь в интенсивности ИФ. Следует, однако, учитывать, что, из соображений точности измерений величина Q_{2i} должна быть, все-таки, сопоставимой с $A_{21} + Q_{21}$. Прием легко распространяется и на импульсные измерения, детали рассмотрены в работах [67, 68]. Отметим лишь, что для возбуждения состояния 2 из состояния 1 иногда используется многофотонное поглощение. При этом, практически, один или несколько фотонов могут осуществлять и возбуждение ИФ и переход $2 \rightarrow i$. В этом случае I_0 и I_{2i} не являются независимыми. Такая ситуация рассматривается в [62, 68].

Б3. Возбуждение короткими импульсами.

Наличие лазеров с короткими длительностями импульсов, $t_0 \sim 10^{-12} - 10^{-10}$ с, и соответствующей техники быстрой регистрации сигналов также позволяет минимизировать влияние тушения на измерения методом ИФ. Пусть, для простоты, флуоресценция возбуждается прямоугольным импульсом и поведение интенсивности ИФ во времени описывается формулами (3.62), (3.63). При $t > t_0$ и $t_0 \ll a_2 = A_{21} + Q_{21}$,

$$n_2(t) = n_0 B_{12} I_0 t_0 \exp(-a_2 t). \quad (3.66)$$

Если экстраполировать (3.66) к моменту начала импульса $t \rightarrow 0$ и обозначить это значение $\tilde{n}_2(0)$, то измеряемая плотность частиц не будет зависеть от скорости тушения:

$$n_0 = \frac{\tilde{n}_2(0)}{B_{12} I_0 t_0}. \quad (3.67)$$

Такой прием соответствует ранним предложениям [69] и впоследствии развивался многими авторами [60, 63, 70]. На рис. 3.23 показан пример экспериментальной записи сигнала флуоресценции радикала ОН в пламени атмосферного давления [60]. Длительность возбуждающего импульса 80 пс. Показаны временной ход

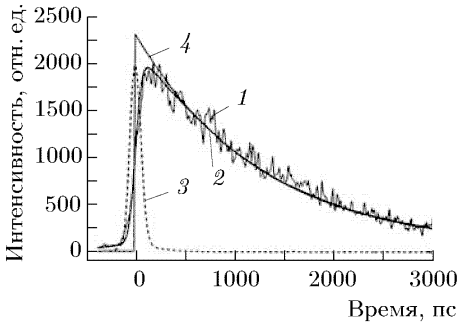


Рис. 3.23. Развитие во времени флуоресценции радикала ОН. Возбуждение на линии $R_2(10)$ полосы $\text{OH}(A-X, (1-0))$, излучение на линии $R_2(11)$ той же полосы: 1 — регистрируемая интенсивность; 2 — сглаженная зависимость; 3 — регистрируемая форма возбуждающего лазерного импульса; 4 — зависимость после устранения аппаратурной функции (лазерный импульс) и экстраполяции к моменту времени $t = 0$ [60]

В реальном плазменном объекте флуоресценция, индуцированная внешним источником, существует на фоне собственного излучения, что накладывает ограничения на возможности детектирования слабых сигналов ИФ. Приведем простейшие оценки области этого ограничения, принимая опять, что атомная частица — двухуровневая, а плазма оптически тонкая [71]. Для схемы эксперимента рис. 3.17 регистрируемая детектором мощность собственного (фонового) излучения на переходе $2 \rightarrow 1$ равна

$$P_{\text{ph}} = \frac{1}{4\pi} A_{21} h\nu_{12} \Omega V N_2, \quad (3.68)$$

где V — объем плазмы, дающий вклад в фоновый сигнал, N_2 — заселенность излучающего уровня в отсутствие внешнего облучения. Отношение заселенностей

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} \exp \left\{ \frac{h\nu_{12}}{k_B T_{\text{exc}}} \right\}, \quad (3.69)$$

где T_{exc} — температура возбуждения (п.1.3). Пусть интенсивность возбуждающего излучения приводит к полному насыщению перехода — выравниванию заселенностей на единицу статистического веса,

$$N_2^* g_1 = N_1^* g_2. \quad (3.70)$$

интенсивности ИФ, кривая отклика регистрирующей аппаратуры и экстраполяционная кривая.

При использовании такого подхода следует принимать во внимание возможность развития описанных выше когерентных эффектов на временах порядка времени фазовой релаксации. Поэтому экстраполяция кривой затухания ИФ должна проводиться по участку вне пределов этого времени. Тогда метод дает возможность определять скорость тушения ИФ столкновениями.

Ограничения собственным свечением плазмы.

Из условия сохранения полного числа частиц, $N_2^* + N_1^* = N_2 + N_1$, и (3.68)–(3.70) получаем

$$\frac{N_2^*}{N_2} = \frac{1 + (g_1/g_2) \exp\{h\nu_{12}/k_B T_{\text{exc}}\}}{1 + (g_1/g_2)}. \quad (3.71)$$

С учетом геометрического фактора отношение интенсивности ИФ к фоновой

$$\frac{P_f}{P_{\text{ph}}} = \frac{N_2^* - N_2}{N_2} \frac{V_f}{V}. \quad (3.72)$$

Условие локальности измерений требует, чтобы $V_f < V$. Поэтому для регистрации сигнала ИФ над фоном требуется, чтобы $N_2^* > N_2$ и, соответственно,

$$h\nu_{12} > k_B T_{\text{exc}}. \quad (3.73)$$

В ЛТР плазме температура возбуждения равна локальной равновесной температуре. В более сложных условиях частичного равновесия (п. 1.3.2) T_{exc} , как правило, не превышает температуру какой-либо подсистемы, обычно температуру электронов. При возбуждении ИФ в видимой и более длинноволновой областях спектра условие (3.73) выполняется для температур плазмы не более нескольких электрон-вольт. Это принципиальное ограничение, поэтому использование специальных приемов детектирования ИФ способно лишь в ограниченной мере смягчить неравенство.

Решением проблемы флуоресцентной диагностики сильно светящейся плазмы может быть, как видно из (3.73), переход в коротковолновую область спектра. Однако, проблему создания перестраиваемых лазеров в этой области нельзя на сегодня признать удовлетворительно решенной. В этой связи следует отметить недавние предложения об использовании не лазерных источников возбуждения, в частности, рентгеновского синхротронного излучения. В целом, по отношению к обсуждаемому методу, синхротронное излучение аналогично лазерному, но в иной области спектра. Оно имеет малую спектральную ширину, может перестраиваться по частоте и коллимироваться.

В работе [72] использовалось синхротронное излучение в области энергий фотонов (40–100) кэВ, $\lambda = (0,3-0,12) \text{ \AA}$, монохроматичностью $\Delta\lambda/\lambda \sim 10^{-3}$, расходимостью $\sim 10^{-5}$ рад, сечением пучка $1 \times 1 \text{ мм}^2$. Локальность измерений $\sim 1 \text{ мм}^3$. При этом условие (3.73) формально выполняется до температур возбуждения (10^8-10^9) К, что охватывает практически все реальные плазменные объекты. Принципиальная схема измерений также совершенно аналогична изображенной на рис. 3.17, хотя, конечно, техника регистрации возбуждающего излучения и ИФ характерны

для рентгеновской области. Для контроля интенсивности синхротронного излучения используется ионизационная камера, измерения интенсивности ИФ проводятся германиевым детектором.

Спектры флуоресценции, возбуждаемой столь «жестким» излучением соответствуют атомным переходам с участием внутренних электронных оболочек. На рис. 3.24 показан спектр индуцированной синхротронным излучением флуоресценции в центральной зоне высокояркостной галогенной лампы ($T \sim 6000$ К, давление $p \sim 10$ атм) в области (28–68) кэВ при возбуждении

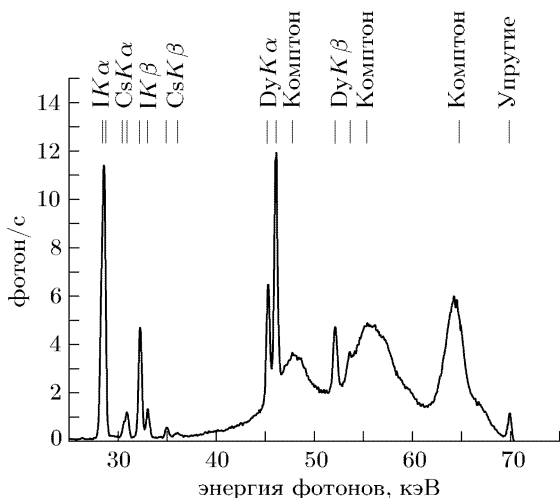


Рис. 3.24. Спектр флуоресценции галогенной лампы при возбуждении синхротронным излучением (69,8 кэВ)

фотонами с энергией 68,9 кэВ. Широкие пики с максимумами при 47,6 кэВ, 54,8 кэВ, и 64,6 кэВ связаны с комптоновским рассеянием синхротронного излучения на оболочке лампы, а более узкие — характеристические линии иода, цезия и диспрозия. По данным таких измерений исследуются пространственные распределения элементов в плазме, для чего проводится абсолютная калибровка с помощью ячейки с известной плотностью частиц.

Еще одна особенность рентгеновской ИФ — возможность исследования плазмы за стенками полостей, не прозрачными в традиционной для ЛИФ области спектра.

3.4.2. Оптико-гальваническая спектроскопия.

Использование оптико-гальванического (ОГ) эффекта для измерения поглощения света в плазме. Оптико-гальваническая спектроскопия (ОГС) основана на оптико-гальваническом эф-

фекте (ОГЭ) — изменении электрических характеристик плазмы при прохождении через нее света. Физическая причина ОГЭ состоит в перераспределении заселенностей уровней атомов или молекул при поглощении света. В результате различных радиационных и (или) столкновительных и (или) коллективных процессов изменяются плотности заряженных частиц, их подвижности и энергии, что сказывается на ионизационном балансе и проводимости. Изменение электрических свойств плазмы происходит, таким образом, в результате дополнительных по отношению к поглощению процессов. При этом зависимость величины эффекта от длины волны излучения носит резонансный характер.

В конечном счете ОГЭ регистрируется по изменению тока i и (или) напряжения U в электрической цепи газоразрядной плазмы (рис. 3.25) или с помощью специальных зондов, вводимых в плазму, в том числе в плазму не электрического происхождения.

Первые предложения о таком способе детектирования поглощения были сделаны еще в 1920-х годах, однако широкое практическое развитие они получили с применением частотно-перестраиваемых лазеров как источников просвечивающего излучения. Выясни-

лось, что чувствительность такого метода часто намного превосходит чувствительность методов прямой абсорбции. Вопросам физики и применений ОГЭ в спектроскопии плазмы посвящена книга [73, 73a] (из последних публикаций см. [73б]), поэтому в данном разделе ограничимся лишь качественным описанием, некоторыми простыми соотношениями без их вывода и отдельными иллюстрациями.

Примеры записи спектра разряда в смеси He–Ne показаны на рис. 3.26 как в случае обычной техники регистрации интенсивностей (А), так и в случае ОГС техники (Б). Наряду с высоким отношением сигнал/шум ОГ спектр имеет особенность по сравнению с обычным оптическим спектром. Если в оптическом спектре все линии соответствуют поглощению света, то в ОГ спектре для различных линий величина ΔU имеет различные знаки.

В описании механизма формирования ОГ спектра можно выделить два общих этапа. Во-первых, необходимо установить, каким образом поглощение света приводит к изменению плотности

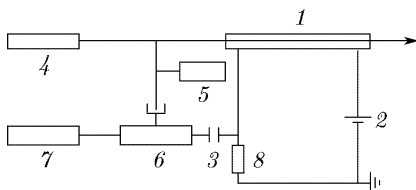


Рис. 3.25. Блок-схема опико-гальванических измерений: 1 — разряд; 2 — источник напряжения; 3 — конденсатор; 4 — лазер; 5 — модулятор; 6 — фазочувствительный детектор; 7 — записывающее устройство, 8 — сопротивление

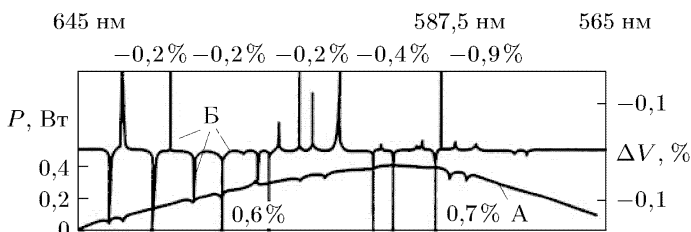


Рис. 3.26. Спектры поглощения разряда в смеси He–Ne: А — прямая регистрация изменений интенсивности излучения перестраиваемого лазера; Б — оптико-гальваническая регистрация

или энергии заряженных частиц. Во-вторых, следует связать эти изменения с изменением макроскопических характеристик объекта и параметров электрической цепи.

К настоящему времени физические основы метода ОГС нетермической плазмы наиболее разработаны для тлеющего разряда, когда изменения электрических параметров положительного столба носят характер малых возмущений. Можно показать, что при этом изменения тока Δi в цепи разряда пропорциональны светоиндуцированному изменению напряженности ΔE поля в положительном столбе, как для нормального, так и для *аномального* разрядов [73, 73а]:

$$\Delta i \sim -\Delta E. \quad (3.74)$$

При облучении разрядов светом видимого или ультрафиолетового диапазонов спектра, соответствующих областям электронных переходов в атомах или молекулах, механизмы ОГЭ связаны, как правило, с понижением порога ионизации электронным ударом или изменением скорости хемоионизации. При резонансном поглощении в области молекулярных колебательно-вращательных ИК спектров механизм изменения электрических параметров связан с тепловым вытеснением газа при переходе энергии внутреннего движения молекул в тепло (колебательно-вращательно-поступательная релаксация).

Интенсивности ОГ спектров могут быть существенно увеличены при облучении приэлектродных областей разряда, поскольку даже незначительное изменение скорости выбивания электронов из катода (в том числе возбужденными частицами) заметно влияет на ток.

Специфика ОГС безэлектродного ВЧ разряда состоит в комплексности импеданса, и за меру ОГ эффекта обычно выбирается светоиндуцированное изменение удельного энерговклада ΔQ . Теоретическая интерпретация спектра согласуется с экспериментом

для разрядов с низкой плотностью плазмообразующего газа уже в достаточно простой модели амбиполярной диффузии.

Регистрация ОГ спектров в термической плазме (например, пламена) производится с помощью введения дополнительных электродов или зондирования СВЧ полем. Изменения в поглощении слабого СВЧ поля при просвечивании связаны с понижением порога ионизации. При этом, в отличие от нетермических разрядов, интерпретация ОГ спектров упрощается, поскольку константа скорости ионизации изменяется по Аррениусу и для интерпретации не требуется привлечения кинетических схем. При наложении поля на дополнительные электроды следует учитывать поляризацию зарядов и их разделение, что, в частности, проявляется в динамике формирования ОГ сигнала и его насыщении по напряжению (модель «двух облаков»).

Для целей высокочувствительной ОГС используются так называемые термоионные диоды, представляющие собой ионные ловушки. В простейшем случае это катод (нагреваемая проволока) и анод, отстоящий от него на несколько миллиметров, обычно в виде цилиндра вокруг катода. Эмиссия катода создает область пространственного отрицательного заряда. Электроны могут преодолеть этот потенциальный барьер и в цепи диода существует ток без наложения напряжения, если материалы электродов имеют различную работу выхода. Если в область пространственного заряда попадает ион, барьер снижается, что приводит к увеличению тока через диод. В модифицированных версиях диодов отношение сигнала к шуму в ОГ спектрах имеет выигрыш более 10^2 раз по сравнению с тлеющим разрядом.

ОГС высокого разрешения. Большая часть чисто оптических методов линейной и нелинейной лазерной спектроскопии может включать технику ОГ детектирования. Последнее часто предпочтительно в силу высоких чувствительности и отношения сигнал/шум.

Внутридоплеровская ОГ спектроскопия насыщения и двухфотонного поглощения ОГС провала Лэмба может быть осуществлена методом так называемой интермодуляционной оптогальванической спектроскопии (ИМОГС, IMOGS) (рис. 3.27). Пучок частотно-перестраиваемого лазера расщепляется на два луча, которые затем пересекаются под углом близким к 180° . Амплитудная модуляция лучей с интенсивностями I_1 и I_2 ведется на двух частотах ω_1 и ω_2 . При настройке на центр доплеровского контура оба луча одновременно взаимодействуют с одной и той же группой атомов, для которых проекция скорости на направление лучей близка к нулю. Интенсивность линий ОГ спектра равна

$$\Delta I = C n_0 ((I_1 + I_2) - a(I_1 + I_2)^2), \quad (3.75)$$

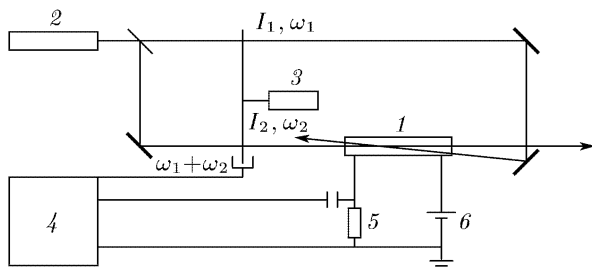


Рис. 3.27. Схема измерений с детектированием внутридоплеровского ОГ сигнала насыщения (ИМОГС): 1 — разряд; 2 — лазер; 3 — модулятор с двумя системами прорезей на диске; 4 — фазочувствительный детектор; 5 — сопротивление; 6 — источник напряжения

где C — константа пропорциональности, n_0 — заселенность поглощающего уровня, коэффициент a характеризует насыщение,

$$n_s = n_0(1 + a(I_1 + I_2)), \quad (3.76)$$

n_s — насыщенное значение населенности в области провала. При регистрации на суммарной частоте $\omega_1 + \omega_2$ линейный фон отсекается и регистрируется только сигнал насыщения. Пример внутридоплеровского ОГ спектра гелия в тлеющем разряде показан на рис. 3.28, а. Отношение сигнал/шум оказывается на два порядка выше, чем при прямой оптической регистрации.

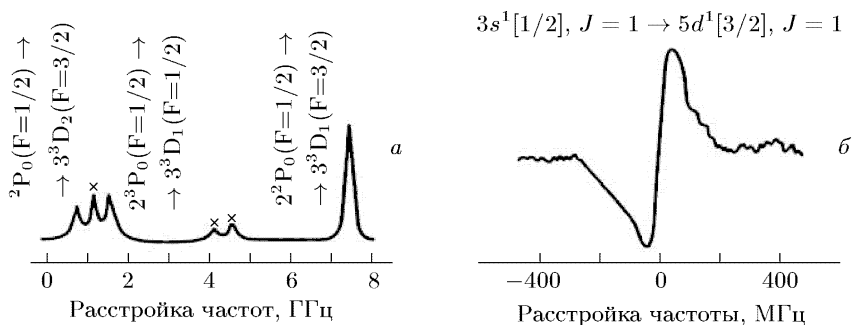


Рис. 3.28. Примеры записи ОГ спектров с исключением доплеровского уширения. Разряд в He-Ne: а — интермодуляционный (ИМОГС) спектр гелия; звездочками отмечены артефакты, свойственные спектрам насыщенного поглощения; б — спектр двухфотонного поглощения (ТОГС) неона

Аналогично, ОГС поглощения двух встречных фотонов (ТОГС) демонстрирует значительно более высокую чувствительность по сравнению с традиционной флуоресцентной техникой детектирования. Это, в частности, открывает практические возможности

двухфотонной спектроскопии переходов, для которых нижние уровни не являются основными или метастабильными и потому заселены слабо. Так, на рис. 3.28, б показан типичный вид сигнала ТОГС для ^{20}Ne на переходе $3s^1[1/2], J = 1 \rightarrow 5d^1[3/2], J = 1$, причем нижний уровень имеет время жизни 1,5 нс (используется частотная модуляция, при которой синхронный детектор отслеживает производную сигнала лоренцевой формы).

Узкие ОГ резонансы при взаимной модуляции встречных пучков поляризованного излучения. Так же, как и в технике

ИМОГС, используются встречные лучи, пересекающиеся в некоторой ограниченной области плазмы. При этом, однако, используется модуляция не амплитуд, а поляризаций (круговые или линейные) одного или обоих лучей — POLINEX (поляризационное интермодуляционное возбуждение). Типичная схема эксперимента изображена на рис. 3.29. В поляризационном модуляторе может использоваться ячейка Поккельса либо другие устройства с двулучепреломляющими средами. ОГ сигнал формируется как реакция на разность двух значений коэффициента поглощения в случае, когда встречные лучи имеют сначала противоположные,

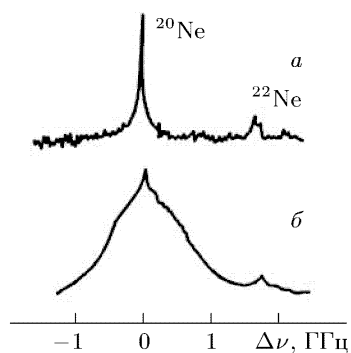


Рис. 3.30. Поглощение неона ($1s_5-2p_2$, 588,2 нм) в безэлектродном ВЧ разряде: а) метод POLINEX; б) метод ИМОГС

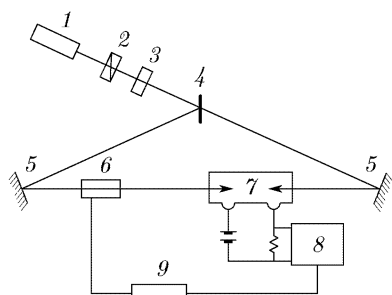


Рис. 3.29. Схема POLINEX: 1 — лазер; 2 — поляризатор; 3 — четвертьволновая пластинка; 4 — делитель пучка; 5 — зеркала; 6 — поляризационный модулятор; 7 — разряд; 8 — фазочувствительный детектор; 9 — высоковольтный усилитель

а затем одинаковые параметры циркулярной поляризации. В методе POLINEX атомы, которые в результате столкновения меняют проекции скорости на ось квантования (обычно совпадает с направлением лучей), больше не участвуют в формировании сигнала и не дают нежелательного вклада в «пьедестал», характерный для спектроскопии лэмбовского провала при амплитудной модуляции независимо от метода детектирования. Это преимущество иллюстрируется рис. 3.30.

Среди иных методов лазерной спектроскопии плазмы и газов

Таблица 3.6

Атомы, исследованные ОГС

H(1,5)							He(1,3)		
Li(3,5)	Be(4)	B(5)			O(5)		Ne(1-3)		
Na(3-6)	Mg(4,5)	Al(5)					Ar(1-3)		
K(3-5)	Ca(3-5)	Sc(5)	Ti(5)	V(5)	Cr(5)	Mn(3-5)	Fe(5)	Co(3,5)	Ni(5)
Cu(3,5)		Ga(3-5)					Kr(1,2)		
Rb(4,5)	Sr(1-3)	Y(3,5)	Zr(3)		Mo(3)				
Ag(5)	Cd(5)	In(3)	Sn(5)				Xe(2)		
Cs(1,2,4,5)	Ba(1,3-5)	La(3)							
Au(5)	Hg(1)	Tl(5)	Pb(5)	Bi(5)					
					U(3)				
Sm(3)	Eu(3,4)	Tu(5)	Yb(3,4)	Lu(5)					

Примечание: Номера в скобках указывают объект, в котором исследовался ОГЭ: 1 — разрядная трубка с постоянным током, 2 — ВЧ-разряд, 3 — полый катод, 4 — термодиод, 5 — пламя, 6 — разреженный газ

высокого разрешения, для которых ОГ детектирование в целом дает практические преимущества в отношении шумов и чувствительности (хотя это, конечно, зависит и от плазменного объекта и от особенности решаемой задачи), можно упомянуть следующие: спектроскопия с пересечением уровней; двухрезонансная спектроскопия; спектроскопия многоквантового и ступенчатого возбуждения [73, 73а].

К настоящему времени опыт работы с различными версиями ОГС уже достаточно велик. Приведем для справки перечень [73, 73а] атомов (табл. 3.6) и молекул (табл. 3.7), ОГ спектры которых исследовались в различных плазменных объектах.

3.5. Многофотонные процессы, комбинационное рассеяние

Квантовое состояние частицы может измениться при ее взаимодействии с несколькими фотонами. Если изменение происходит путем последовательных одноквантовых процессов через промежуточные уровни, это соответствует ступенчатому поглощению или каскадному излучению. Многофотонным называется взаимодействие, при котором в едином элементарном акте участвуют несколько фотонов одновременно. Рисунок 3.31 иллюстрирует некоторые примеры ступенчатого (а) и многофотонных (б, в) процессов [1].

3.5.1. Двухфотонное поглощение. Процесс соответствует рис. 3.31, б. Частица из состояния l возбуждается в состояние u фотонами $\hbar\omega_1$ и $\hbar\omega_2$ световых волн с волновыми векторами \mathbf{k}_1

Таблица 3.7

Молекулы, исследованные ОГ

Молекулы	Спектральная область, нм	Примечание
Cs ₂	620–650	Диод. Первые наблюдения молекулярных ОГ-спектров
In ₂ Yb ₂ CsKr CsAr	390–660	Диод. Электронные переходы эксимеров и эксимеров. Гибридные резонансы возбуждения атомов через промежуточные диссоциативные состояния молекул
LaO YO ScO	360–630	Пламя. Идентификация новых переходов
N ₂	563–615	Разряд постоянного тока. I ⁺ система и полосы Лейбгеттера ($c^1\Pi \rightarrow a''^1\Sigma$)
N ₂	598	ВЧ-разряд. Разрешение без доплеровского ограничения
N ₂	585–605	ВЧ-разряд. Идентификация новых полос
N ₂	595–615	Полный катод. Двойной оптический резонанс. Идентификация новых полос
N ₂	573–610	Разряд постоянного тока. Идентификация новых переходов между состояниями 2 ³ Π и состояниями вблизи границы диссоциации
I ₂	520–630	Слаботочный разряд постоянного тока. В → X-полосы, разрешение ограничено доплеровским уширением
I ₂	575–610	Спектры среднего разрешения
I ₂	532	Диод. Определение энергии средства электрона
CO	640–660	D ³ Π → A ³ Π-полосы
CO	550	Коллабельно-вращательные переходы в активной среде СО-лазера
NH ₂	570–615	Разряд постоянного тока. Первые наблюдения свободных радикалов
NH ₂	596–605	Разряд постоянного тока. Разрешение ограничено доплеровским уширением.
NH ₂	580–610	ВЧ-разряд

Таблица 3.7 (Продолжение)

Молекулы	Спектральная область, нм	Примечание
NH ₂	570–600	Разряд постоянного тока. ВЧ-разряд
NO ₂	6200	Диодный ИК-лазер. Разряд постоянного тока
HCO	580–620	ВЧ-разряд в CH ₃ CO. Исследование скоростей преддиссоциации
CN	643–682	A → X-полосы
NH ₃	9500	Разряд постоянного тока, полый катод, ВЧ-разряд. N ₂ O-лазер. Разрешение без доплеровского ограничения. Оптически-микроволновый резонанс
NH ₃	9500	Диодный ИК-лазер. Разряд постоянного тока
NH ₃	580–630	ВЧ-разряд
NH ₃	11250–9200	ВЧ-разряд. CO ₂ -лазер с дискретной перестройкой
He ₂	585–588	Ридберговские переходы
CO ₂	9300–10800	Коллебатльно-вращательные переходы в активной среде CO ₂ -лазера. ВЧ-разряд. CO ₂ -лазер с дискретной перестройкой
D ₂ O H ₂ CO SO ₂ H ₂ S H ₂ O SF ₆ N ₂ O	9700–9100 10600	Идентификация переходов, поиски переходов для лазеров дальней ИК-области с оптической накачкой
N ₂ ⁺	390	(0,0)-полосы перехода $x^2\Sigma \rightarrow V^2\Sigma$. Первые наблюдения ОГ спектров молекулярных ионов
CO ⁺	490	(0,0)-полоса перехода $x^2\Sigma \rightarrow V^2\Sigma$
NO	270	Пламя. Многофотонная ионизация
PO	302	Пламя. Многофотонная ионизация

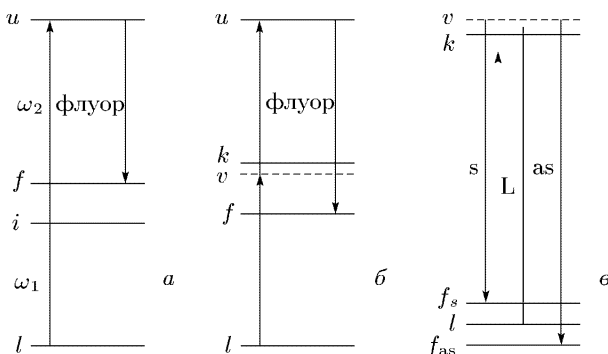


Рис. 3.31. Процессы взаимодействия частиц с несколькими фотонами: *a* — ступенчатое возбуждение флуоресценции; *б* — двухфотонное поглощение с возбуждением флуоресценции; *в* — спонтанное комбинационное комбинационное рассеяние в стоксовой (*s*) и антистоксовой (*as*) компонентах. Уровни: сплошные — реальные, штриховые — виртуальные; l — нижний, u — верхний, f — конечный, k — реальный вблизи виртуального, i и v — промежуточные

и \mathbf{k}_2 , единичными векторами электрического поля \mathbf{e}_1 и \mathbf{e}_2 , интенсивностями I_1 и I_2 , вектор скорости частицы \mathbf{v} . Уровень v — искусственно введенный, так называемый виртуальный, уровень k — один из реальных, их наличие обеспечивает отличную от нуля вероятность нахождения частицы в виртуальном состоянии v . Если $\mathbf{R}_{lk}\mathbf{R}_{ku}$ — матричные элементы дипольного момента для переходов $l-k$ и $k-u$, то вероятность возбуждения \tilde{B}_{lu} [20, 74] равна

$$\tilde{B}_{lu} = \frac{\gamma_{lu}}{\left\{[\omega_{lu} - \omega_1 - \omega_2 - \mathbf{v}(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2)]^2 + (\gamma_{lu}/2)^2\right\}} \times \left| \sum_k \left[\frac{(\mathbf{R}_{lk}\mathbf{e}_1)(\mathbf{R}_{ku}\mathbf{e}_2)}{(\omega_{kl} - \omega_1 - \mathbf{k}_1\mathbf{v})} + \frac{(\mathbf{R}_{lk}\mathbf{e}_2)(\mathbf{R}_{ku}\mathbf{e}_1)}{(\omega_{kl} - \omega_2 - \mathbf{k}_2\mathbf{v})} \right] \right|^2 I_1 I_2. \quad (3.77)$$

Первый множитель описывает форму спектральной линии двухфотонного перехода. Он, с точностью до фактора $\gamma_{lu}/2$ (в [20] используется нормировка контура на площадь) совпадает с формой контура однофотонного перехода ($\nu_{lu} = (\omega - \omega_{lu,0})/2\pi$) (2.12) с центральной частотой, $\omega_{lu,0} = \omega_1 + \omega_2 + \mathbf{v}(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2)$ для движущейся частицы, и однородной шириной γ_{lu} . При интегрировании по скоростям получается (опять же с точностью до нормировочного фактора) выражение для фойхтовского профиля (2.40), (2.41). Второй множитель характеризует вероятность двухфотонного процесса. Из выражения (3.77) видны основные его особенности по сравнению с однофотонным переходом.

1. Ширина линии зависит от направления падающих световых волн. Если обе волны идут в одном направлении, доплеровская составляющая, пропорциональная $|\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2|$ — максимальна. При встречном распространении $\mathbf{k}_1 = -\mathbf{k}_2$ доплеровская составляющая исчезает, что и лежит в основе бездоплеровской спектроскопии (см. 3.4.2).

2. Суммирование во втором множителе проводится по всем реальным уровням k , однако из структуры знаменателей видно, что основной вклад дают уровни вблизи виртуального. Это указывает также на способ оптимального, с точки зрения величины поглощения, подбора ω_1, ω_2 . Разумеется, то, что на рис. 3.31, б значения $\hbar\omega_1$ показано нижней, а $\hbar\omega_2$ — верхней стрелкой, совершенно условно. Их перестановка не влияет на результат многоквантового процесса, протекающего в одну стадию. Это видно из (3.77) — вероятность процесса есть квадрат суммы обеих амплитуд вероятностей.

3. Для всех двухфотонных процессов справедливы одинаковые правила отбора: $\bar{B}_{lu} \neq 0$, если $\mathbf{R}_{lk} \neq 0$ и $\mathbf{R}_{ku} \neq 0$, т. е. каждое из состояний k_i должно быть связано с уровнями l и u разрешенными однофотонными переходами и требуется, чтобы пары l, k и u, k имели различные, а пара l, u — одинаковые четности.

4. Произведения $(\mathbf{R}_{lk}\mathbf{e}_1)$ и $(\mathbf{R}_{ku}\mathbf{e}_2)$ зависят от поляризации лазерного излучения. Выбирая поляризацию, можно возбуждать различные состояния u . Например, две однонаправленные волны с правой круговой поляризацией вызывают двухфотонные переходы в атоме с $\Delta L = 2(s - d, \dots)$, а встречные волны с противоположной круговой поляризацией — переходы с $\Delta L = 0$.

Вычисление вероятности одновременного поглощения двух фотонов, в соответствии с (3.77) требуются значения матричных элементов \mathbf{R} , что составляет основную трудность. Поэтому, наряду с проведением соответствующих вычислений, для нахождения величины на практике прибегают к полуэмпирическим формулам. Распространено, по аналогии с классическим однофотонным поглощением (п. 2.3), использование понятия сечения двухфотонного поглощения как коэффициента поглощения в законе Бера–Бугера–Ламберта (2.44), отнесенного к плотности поглощающих частиц (2.53). Аналогия, конечно, не полная. Поскольку поглощается излучение сразу от двух источников с частотами ω_1 и ω_2 , для сохранения аналогии следует сделать выбор, поглощение какого из них описывается в виде (2.44), хотя, конечно результат от этого выбора не зависит. Допустим, что это излучение с частотой ω_2 . Тогда ослабление излучения при распространении вдоль z может быть описано и через коэффициент поглощения (сечение)

(2.44), (2.53) и через вероятность \tilde{B}_{lu} (3.77):

$$\frac{dI_2}{dz}(\omega_2) = \hbar\omega_2\tilde{B}_{lu}(N_u - N_l) = I_2\sigma(\omega_2)(N_u - N_l), \quad (3.78)$$

где $(N_u - N_l)$ — разность населенностей верхнего и нижнего состояний. Определенное таким образом сечение поглощения,

$$\sigma(\omega_2) = \tilde{B}_{lu}\hbar\omega_2/I_2, \quad (3.79)$$

хотя и имеет размерность $[\text{см}^2]$ «классического» сечения (2.53), но зависит теперь от интенсивности.

В подавляющем большинстве экспериментов по двухфотонному возбуждению реально используется один лазерный источник, частоты обоих фотонов $\omega_2 = \omega_1 = \omega$ и интенсивности $I_1 = I_2 = I$ совпадают. Если не учитывать энергию отдачи ($\mathbf{k}\mathbf{v}$) в знаменателе второй части выражения (3.77), то для сечения (3.79) можно записать:

$$\sigma = \frac{(2\pi)^3}{(\hbar c)^2} \hbar\omega g(\omega) |M_{lu}|^2 I, \quad M_{lu} = 2 \sum_k \frac{|\mu_{kl}| |\mu_{ku}|}{\hbar(\omega_{kl} - \omega)}, \quad (3.80)$$

где $g(\omega)$ — фактор формы линии (первый множитель в (3.77)), $\mu_{ij} = (\mathbf{R}_{ij}\mathbf{e})$. Из структуры второго множителя (3.77) и выражения (3.80) видно, что наибольший вклад в сумму дает уровень состояния k , ближайший к виртуальному v , поэтому часто вместо суммы ограничиваются одним членом.

Расчеты и измерения для ряда атомов и простых молекул приводят к характерным величинам, $\sigma \sim 10^{-35} I$, $[\text{см}^2]$.

Если интенсивность лазерного излучения измеряется в $[\text{Вт}/\text{см}^2]$, $I \sim 10^9 \text{ Вт}/\text{см}^2$, то величина $\sigma \sim 10^{-26} \text{ см}^2$, (характерное сечение однофотонного процесса $\sim 10^{-16} \text{ см}^2$).

Поскольку в (3.77), (3.77_2) $\tilde{B}_{lu} \sim I^2$, то часто сечение двухфотонного поглощения определяют как величину σ (которую также называют коэффициентом или скоростью двухфотонного процесса),

$$\sigma' = \sigma/I, \quad (\text{см}^4/\text{Вт}), \quad (3.81)$$

если I в $[\text{Вт}/\text{см}^2]$, или

$$\sigma'' = \hbar\omega\sigma', \quad [\text{см}^4 \cdot \text{с}], \quad (3.82)$$

если под интенсивностью понимается число фотонов, проходящих в 1 с через площадку 1 см^2 . Характерные значения $\sigma'' \sim (10^{-50} - 10^{-46}) \text{ см}^4 \cdot \text{с}$. В качестве внесистемной единицы для σ'' иногда, в честь автора первого теоретического рассмотрения явления двухфотонного возбуждения, используется Гепперт–Майер, $1 \text{ ГМ} = 10^{-50} \text{ см}^4 \cdot \text{с}$.

Следует, наконец, отметить, что в настоящее время в литературе наиболее часто за сечение двухфотонного поглощения принимают величину σ''' , выраженную в $[\text{см}^4]$. Она, в соответствии с (3.77_3), не зависит от фактора контура линии $g(\omega)$ и связана с σ'' :

$$\sigma'' = \sigma''' g(\omega) G^{(2)}, \quad [\text{см}^4]. \quad (3.83)$$

Сюда же включен множитель $G^{(2)}$ — фактор статистики фотонов, $G^{(2)} = 1$ для когерентного излучения; $G^{(2)} = 2$ для некогерентного излучения. Характерными для сечения, определенного таким образом, оказываются величины $\sigma''' \sim (10^{-36} - 10^{-30}) \text{ см}^4$.

Сведения о значениях сечений двухфотонного поглощения для ряда атомов, молекул и длин волн лазерного излучения приведены в таблицах Приложения 3.

3.5.2. Спонтанное комбинационное рассеяние. Спонтанное комбинационное рассеяние (СКР) можно рассматривать как двухфотонный процесс неупругого рассеяния фотона $\hbar\omega$ на молекуле (атоме), при котором одновременно меняются и частота фотона и внутренняя энергия частицы:

$$M(E_l) + \hbar\omega \rightarrow M(E_f) + \hbar\omega'. \quad (3.84)$$

При $\omega' = \omega_s < \omega$, СКР называется стоксовым, при $\omega' = \omega_{as} > \omega$ — антистоксовым (рис. 3.31, в). Если виртуальное состояние $E^v = E_l + \hbar\omega$ в цикле рассеяния совпадает с одним из собственных состояний частицы (уровнем $k \equiv v$), то рассеяние называют резонансным.

Интенсивность СКР в единице телесного угла равна

$$I_{ss} = N_l \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{lf} I_L l_{ss} d\Omega, \quad (3.85)$$

где $(d\sigma/d\Omega)_{lf}$ — дифференциальное сечение СКР, l_{ss} — длина объекта вдоль возбуждающего луча, с которой фиксируется рассеяние, N_l — заселенность начального состояния, I_L — интенсивность падающего излучения. Сечение рассеяния зависит от величины матричного элемента тензора поляризуемости и также пропорционально ω^4 . Выражения для вычисления сечений приведены в работах [20, 74]. В соответствии с указанными выше общими правилами для двухфотонных процессов, начальное и конечное состояния должны быть одинаковой четности. В частности, этому условию отвечают колебательные (в пределах фиксированного электронного состояния) уровни гомоядерных двухатомных молекул, переходы между которыми возможны при рассеянии, но запрещены в дипольном приближении для поглощения и излучения (так называемый альтернативный запрет). Если начальное

и конечные состояния суть колебательные уровни молекулы, то, например, для стоксовой компоненты, $v \rightarrow v + 1$:

$$I_{ss} \sim N_v(v+1)(\omega - (E_{v+1} - E_v)/\hbar)^4 I_L. \quad (3.86)$$

Для антистоксовой компоненты интенсивность СКР пропорциональна заселенности возбужденного уровня $v + 1$ и обычно много слабее стоксовой интенсивности.

Абсолютные значения сечений нерезонансного СКР малы $\sigma_{lf} \sim 10^{-30} \text{ см}^2$, поэтому в спектроскопии СКР требуются возбуждающие источники большой мощности. В настоящее время это практически всегда лазерные источники. Для разреженных сред, таких, как газы и плазма, оптимально использовать мощные импульсно-периодические лазеры. В табл. 3.8 приведены значения относительных сечений $(d\sigma/d\Omega)_{lf}$ для ряда молекул, когда состояния l и f соответствуют основному и первому возбужденным колебательным уровням основного электронного состояния, а рассеяние возникает при возбуждении светом с длиной волны 514,8 нм. Переход к абсолютным значениям может быть сделан по результатам измерений [75] для Q-ветви молекул N_2 с центром полосы 2331 см^{-1} при возбуждении светом различных частот ν_0 (длин волн λ_0). В диапазоне длин волн возбуждения (330–700) нм выполняется соотношение

$$(d\sigma/d\Omega)_{Q,N_2} = (5,05 \pm 0,1) \cdot 10^{-48} (\nu_0 - 2331 \text{ см}^{-1})^4 \text{ см}^6 \cdot \text{ср}^{-1}. \quad (3.87)$$

Для одной из сильных линий Ar^+ -лазера $\lambda_0 = 514,8 \text{ нм}$ величина $(d\sigma/d\Omega)_{Q,N_2} = 4,3 \cdot 10^{-31} \text{ см}^2 \cdot \text{ср}^{-1}$. На эту величину и нормированы приводимые в таблице данные.

Таблица 3.8
Значения относительных сечений [75]

Молекула	N_2	O_2	H_2	HCl	CO	NO
Полоса	2331	1555	4156	2886	2143	1877
Сечение	1	1	3,4	3,2	0,8	0,4
Молекула	CO_2	H_2O	NH_3	Cl_2	CCl	SF_6
Полоса	1388	3652	3334	554	459	775
Сечение	1,1	3,4	6,4	2,3	6,2	3,9

Более подробные данные для сечений как по перечню молекул, так и по длинам волн возбуждения приведены в [75].

3.5.3. Вынужденное комбинационное рассеяние. Выше предполагалось, что интенсивность рассеянного света мала и его влияние на вещество несущественно. Иная ситуация

возникает по мере увеличения интенсивности падающего излучения I_L (накачки). Интенсивность, в первую очередь, стоксова рассеяния также возрастает и следует принимать во внимание взаимодействие частиц как с падающим лазерным излучением на частоте ω_L , так и со стоксовым на частоте ω_s . Частицы взаимодействуют с каждой волной, что приводит к параметрическому взаимодействию с обменом энергией между падающей и рассеянной волнами. Это может выразиться в возникновении интенсивного направленного излучения на стоксовой частоте. Процесс называется вынужденным комбинационным рассеянием (ВКР) и подробно описан в ряде монографий, в том числе в [20, 74]. Появление антистоксова ВКР и направление его распространения определяются условием так называемого синхронизма (сохранение импульса):

$$2\mathbf{k}_L = \mathbf{k}_{as} + \mathbf{k}_s, \quad (3.88)$$

где \mathbf{k}_L , \mathbf{k}_{as} и \mathbf{k}_s — волновые вектора накачки, антистоксова и стоксова рассеяния. Векторная схема и переходы между уровнями при антистоксовом ВКР показаны на рис. 3.32. Здесь $k_1 = k_L$,

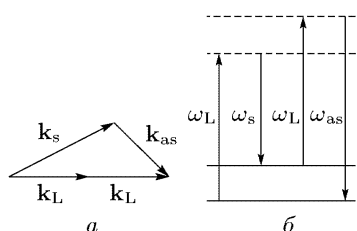


Рис. 3.32. Векторная (а) и уровневая (б) схемы ВКР

$k_2 = k_s$, $k_3 = k_{as}$. С микроскопической точки зрения это 4-х фотонный процесс, когда частица в едином акте поглощает два фотона и излучает два фотона, причем ее состояние не меняется. В отличие от СКР, антистоксов сигнал при ВКР может быть достаточно интенсивным, так как не требуется заселение возбужденного состояния за счет внутренних процессов (тепловых и др.). Более того,

оптимальны условия, когда максимальное число частиц находится именно на уровне, который является нижним в процессе ВКР.

ВКР является пороговым по I_L процессом, поскольку для распространения в среде нужно, чтобы усиление волны ВКР превышало потери. Тогда за счет стоксова рассеяния лазерных фотонов формируется волна на частоте ω_s с волновым вектором \mathbf{k}_s . Понятно, что интенсивность этой волны и процесса ВКР в целом будут зависеть от условий в рассеивающей среде. Это обстоятельство сильно ограничивает применение схемы ВКР в спектроскопии. Наличие порога, нелинейностей по интенсивности накачки и плотности частиц на исходном уровне приводит к тому, что динамический диапазон измерений оказывается очень узким, в рассеянии проявляются только наиболее заселенные состояния. Определение их невозмущенных заселенностей по интенсивностям в спектрах ВКР представляет в такой ситуации опреде-

ленную проблему. Поскольку в данной книге мы рассматриваем только методы, имеющие отношение к практической спектроскопии плазмы, единственной причиной для краткого описания ВКР является возможность реализации спектроскопической версии путем некоторой модификации ВКР схемы. На этом остановимся в следующем разделе.

3.5.4. Когерентное антистоксово рассеяние. Логическим развитием схемы ВКР, делающим технику вынужденного комбинационного рассеяния удобной для спектроскопических применений, является метод когерентного антистоксова рассеяния (КАРС) — рис. 3.33. В методе КАРС наряду с волной накачки $\omega_L = \omega_1$ используется вторая внешняя волна накачки $\omega_2 = \omega_s$,

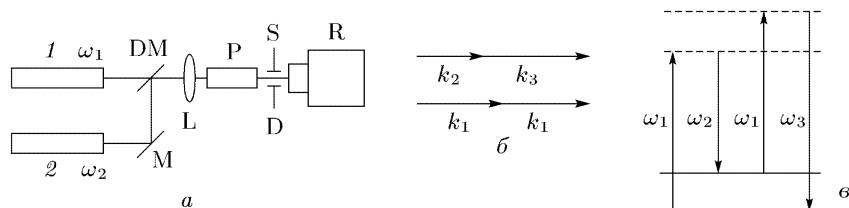


Рис. 3.33. Процесс КАРС: *а* — блок-схема спектрометра; 1 и 2 — лазеры с частотами ω_1 и ω_2 , М и DM — простое и дихроичное зеркала, L — линза, P — объект, S — спектральный прибор, D — детектор, R — система регистрации; *б* — коллинеарная векторная схема; *в* — уровневая схема

т. е. функции стоксова излучения ВКР схемы теперь выполняет дополнительное лазерное излучение ω_2 с интенсивностью, контролируемой независимо. Важно, что при такой организации схемы антистоксов сигнал $\omega_{as} = \omega_3$ можно сделать достаточно интенсивным, не достигая при этом порога ВКР. Антистоксово излучение когерентно и удовлетворяет условию (3.82) с $\mathbf{k}_L = \mathbf{k}_1$, $\mathbf{k}_S = \mathbf{k}_2$ и $\mathbf{k}_{as} = \mathbf{k}_3$. Показанная на рис. 3.33 векторная схема соответствует коллинеарному распространению волн накачки ω_1 и ω_2 .

За процесс КАРС ответственен член $\chi^{(3)}$ разложения наведенной светом поляризации по степеням напряженности электрического поля световой волны. Величина $\chi^{(3)}$ называется восприимчивостью третьего порядка и является тензором 4-го ранга с 81 компонентами [74]. Для локально-изотропных сред, к которым, как правило, могут быть отнесены газы и плазма, только 3 из них будут независимыми. Интенсивность антистоксова сигнала КАРС в приближении плоских волн накачки равна

$$I_3 = \frac{256\pi^4 \omega_3^2}{c^4 n^2(\omega_1) n(\omega_2) n(\omega_3)} |\chi^{(3)}|^2 I_1^2 I_2 l_{\text{int}}^2 \left[\frac{\sin(\Delta k l_{\text{int}}/2)}{\Delta k l_{\text{int}}/2} \right]^2. \quad (3.89)$$

Здесь I_1 и I_2 — интенсивности волн накачки ω_1 и ω_2 , n — показатель преломления с учетом дисперсии, Δk — фазовое рассогласование $\Delta k = k_3 - 2k_1 + k_2$, l_{int} — длина взаимодействия света со средой. При точном фазовом согласовании ($\Delta k = 0$) $I_3 \sim l_{\text{int}}^2$, при $\Delta k \neq 0$; I_3 — периодическая функция l_{int} , достигающая первого максимума на длине $l_c = \pi/\Delta k$, называемой длиной когерентности (рис. 3.34). При этой длине взаимодействия интенсивность рассеяния в $(2\pi)^2$ раз меньше, чем в случае точного фазового синхронизма. Условие $\omega_3 = 2\omega_1 - \omega_2$ еще не обеспечивает точного синхронизма из-за дисперсии среды $n(\omega)$ [76],

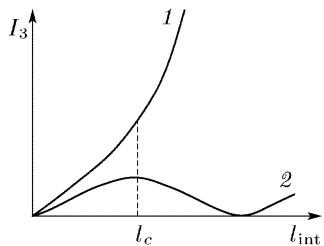


Рис. 3.34. Зависимость интенсивности сигнала КАРС от длины взаимодействия волн накачки с веществом: 1 — фазовое рассогласование $\Delta k = 0$; 2 — $\Delta k \neq 0$

$$l_c = \frac{\pi c}{(\omega_1 - \omega_2)^2} \left(2 \frac{\partial n}{\partial \omega} + \omega_1^2 \frac{\partial^2 n}{\partial \omega^2} \right)^{-1}, \quad (3.90)$$

хотя в газах и плазме из-за малости дисперсии синхронизм выполняется на большой длине. Для некоторых газов при нормальных условиях значения l_c приведены в табл. 3.9 [76] при условии, что расстройка частот накачки $(1/2\pi)(\omega_1 - \omega_2)$, см^{-1} , совпадает с частотой комбинационно-активной колебательной полосы молекулы.

С уменьшением давления длина l_c возрастает из-за уменьшения показателя преломления. Как видно из таблицы, даже для нормальных условий $l_c \sim (10-10^2)$ см, что часто позволяет на практике использовать простую зависимость для полного синхронизма $I_3 \sim l_{\text{int}}^2$. Это бывает тем более оправданно, что, поскольку $I_3 \sim I_1^2 I_2$, лазерные пучки накачки фокусируют в исследуемом объекте, локализуя область взаимодействия вдоль распространения (коллинеарных) пучков. Так, численными расчетами в [76] показано, что для коллинеарных гауссовых пучков ω_1 , ω_2 с дифракционной расходимостью и одинаковыми диаметрами d в плоскости фокусирующей линзы $3/4$ интенсивности сигнала КАРС генерируется в цилиндрическом объеме диаметром w_0 и длиной $6l_f$:

$$w_0 = 4\lambda f \pi d; \quad l_f = \pi w_0^2 / 2\lambda. \quad (3.91)$$

Здесь w_0 — диаметр пучков в фокусе линзы с фокусным расстоянием f . Если, например, длина волны накачки $\lambda = 0,53$ мкм (вторая гармоника Nd-YAG-лазера), диаметр лазерного пучка 1 см, то при $f = 10$ см величины $w_0 \approx 6 \cdot 10^{-4}$ см, $6l_f \approx 7 \cdot 10^{-2}$ см, а при $f = 50$ см величины $w_0 \approx 3 \cdot 10^{-3}$ см, $6l_f \approx 0,18$ см. Видно, что область генерации КАРС-сигнала имеет существенно

меньшие размеры в направлении нормальном к распространению пучков, чем вдоль этого направления. Даже при этом типичные «продольные» размеры $6l_f$ малы по сравнению с типичными l_c (табл. 3.9). Если, однако, $6l_f > l_c$, то в качестве l_{int} следует брать l_c .

Таблица 3.9

Типичные значения длин когерентности

Молекула	CO ₂	CO ₂	O ₂	NO	CO	N ₂	H ₂
Полоса, см ⁻¹	1288	1388	1556	1877	2143	2331	4155
l_c , см	210	180	140	98	75	63	20

Существуют приемы более жесткого ограничения продольно-го размера области взаимодействия при использовании неколлинеарной геометрии со специально подобранными углами сведения пучков накачки. Примером может быть схема BOXCARS, не нарушающая условие синхронизма (3.82) при неколлинеарном взаимодействии [77]. В ней луч накачки ω_1 расщепляется на два, которые затем сводятся в объекте под углом 2α , а луч ω_2 ориентируется под углом θ , так что направление рассеяния определяется углом φ (рис. 3.35). С учетом, для общности, дисперсии эти углы отвечают условиям:

$$n_2\omega_2 \sin \theta = n_3\omega_3 \sin \varphi, \quad (3.92a)$$

$$n_2\omega_2 \cos \theta + n_3\omega_3 \cos \varphi = 2n_1\omega_1 \cos \alpha, \quad (3.92б)$$

причем не обязательно, чтобы все лучи лежали в одной плоскости. Практика показывает, что при использовании линзовой оптики с одинаковыми радиусами схема BOXCARS (и ее последующие версии [78]) обеспечивает продольную локализацию l_{int} (уже при малых углах $\alpha \sim 5^\circ$) в несколько раз меньшую, чем $6l_f$ в коллинеарной схеме [79]. Еще одно практическое удобство, достигаемое в схеме BOXCARS, состоит в том, что разделение сигналов накачки и рассеяния достигается не только с помощью спектрального прибора (как в коллинеарной схеме), но и в пространстве. Последнее становится существенным при исследовании спектров с малыми комбинационными сдвигами, например, чисто вращательных молекулярных спектров. «Платой» за эти удобства оказывается снижение (в 5–10 раз) интенсивности рассеяния.

Если рассматривать один комбинационно-активный переход $l-f$ с частотой ω_{lf} и пренебречь влиянием нерезонансных факторов [74], то величина $\chi^{(3)}$ в (3.89) может быть выражена через

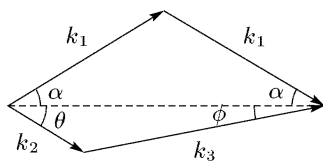


Рис. 3.35. Векторная неколлинеарная схема BOXCARS

сечение СКР (3.79):

$$\chi^{(3)} = \frac{(N_l - N_f)}{2\hbar n_2 \omega_2^4} n_1 c^4 \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{lf} \frac{1}{\omega_{lf} - \omega_1 + \omega_2 - i\Gamma_{lf}}, \quad (3.93)$$

где N_l и N_f — заселенности состояний l и f , Γ_{lf} — полуширина на полувысоте линии СКР.

Сопоставим возможности методов СКР и КАРС. Следуя [80], для оценки порядков величин сигналов рассеяния положим в (3.89) $\Delta k = 0$, т. е. $\sin c^2(\Delta k l_{\text{int}}/2) = [\sin(\Delta k l_{\text{int}}/2)/(\Delta k l_{\text{int}}/2)]^2 = 1$, $n_1 = n_2 = n_3 = 1$, в соответствии с (3.91) примем $l_{\text{int}} = l_f$. Поскольку в экспериментах СКР и КАРС геометрические факторы распространения сигналов рассеяния существенно различны, для удобства сравнения, как и в п. 3.3.2, перейдем от интенсивностей I [Вт/см²] к мощностям P [Вт] накачки и рассеяния.

В случае КАРС из (3.91) следует, что мощность рассеяния $P_3 = I_3 \pi (\omega_0/2)^2$ и, полагая $\lambda_1 \approx \lambda$, преобразуем (3.89) к виду

$$P_3 = \frac{2^{10} \pi^4 \omega_3^2}{c^4 \lambda^2} |\chi^{(3)}|^2 P_1^2 P_2. \quad (3.89a)$$

В выражении (3.93) для $\chi^{(3)}$ положим, что все частицы сосредоточены на уровне l , т. е. $N \approx N_l \gg N_f$, после чего при условии резонанса $\omega_{lf} = \omega_1 - \omega_2$

$$P_3 \approx \left(\frac{8\pi c \omega_1 \omega_3}{\hbar \omega_2^4} \right)^4 \left[\frac{N}{\Gamma_{lf}} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{lf} \right]^2 P_1^2 P_2. \quad (3.89б)$$

Для оценки мощности сигнала СКР в полном телесном угле $\Omega = 4\pi$ будем считать, что рассеяние возбуждается тем же лазером с частотой ω_1 и мощностью P_1 , что и в случае КАРС. Тогда выражение (3.79) соответствует мощности рассеяния с $l_{\text{ss}} = 1$ см объекта вдоль лазерного луча и отношение мощностей

$$\frac{P_3}{P_{\text{ss}}} \approx \left(\frac{8\pi c \omega_1 \omega_3}{\hbar \omega_2^4} \right)^4 \frac{N}{4\pi \Gamma_{lf}^2} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_{lf} P_1 P_2. \quad (3.89б)$$

Эффективность процесса КАРС возрастает по сравнению с СКР с ростом плотности частиц и мощностей лазерных источников.

Лазерные мощности в КАРС экспериментах на практике ограничиваются, в первую очередь (хотя и не только), эффектами насыщения, когда 4-фотонный процесс приводит к заметному изменению заселенности N_f уровня f по сравнению с N_l . Здесь универсальная оценка невозможна, поскольку, помимо прочего, ее результат зависит от индивидуальных релаксационных свойств среды. Если ориентироваться, например, на распростра-

ненные исследования молекулярных колебательных процессов, то лазеры с параметрами $W_1 \sim 100$ мДж, $W_2 \sim 5$ мДж с длительностью импульсов $\sim 10^{-8}$ с и низкой частотой повторения $\sim (10-100)$ Гц не приводят к заметному насыщению при давлениях газа $\sim (1-10)$ Торр. При типичном диаметре фокусировки $w_0 \sim 10^{-2}$ см это соответствует интенсивностям $I_1 \sim 10^{11}$ Вт/см², $I_2 \sim 5 \cdot 10^9$ Вт/см². При $\lambda_1 = 532$ нм (2 гармоника лазера на алюмо-иттриевом гранате), частоте молекулярных колебаний $(\omega_1 - \omega_2)/2\pi = 2000$ см⁻¹, характерных величинах $\Gamma_{lf} \sim 10^{-1}$ см⁻¹, $d\sigma/d\Omega \sim 10^{-30}$ см² · ср⁻¹, плотностях частиц, определяемых давлением p при комнатной температуре, отношение мощностей КАРС и СКС сигналов

$$P_3/P_{ss} \approx 10^{-5} P_1 [\text{Вт}] P_2 [\text{Вт}] p [\text{Торр}]. \quad (3.94)$$

При указанных мощностях $P_1 P_2 \sim 5 \cdot 10^{12}$ Вт² и давлении $p = 1$ Торр сигнал КАРС более, чем на 8 порядков мощнее сигнала СКР. Данную оценку для реальных экспериментов следует, однако, считать завышенной, поскольку формулы (3.89), (3.89а,б) получены в приближении плоских волн и однородных по сечению пучков. Наблюдаемые в эксперименте отношения (3.94) в (10–100) раз меньше [80]. Далее, при измерениях СКР жесткой фокусировки не требуется, поэтому мощность лазера в существенно меньшей степени ограничивается насыщением. Из соображений доступности, условий накопления импульсно-периодического сигнала, стойкости оптики, в СКР экспериментах могут применяться лазеры с энергией вплоть до ~ 10 Дж при длительности импульса $\sim 10^{-8}$ с. Однако, даже такое ослабление оценки (3.94) по-прежнему оставляет большое преимущество за КАРС измерениями. Проведенные в [74] аналогичные оценки минимально обнаружимых сигналов рассеяния, определяемые шумами детекторов, показывают, что, например, для рассеяния на частоте колебательного перехода H_2 КАРС имеет преимущество перед СКР уже при давлениях $p > 10^{-5}$ Торр.

Завершая обсуждение возможностей КАРС отметим, что применение этой техники, разработанной, в основном, в середине 1980-х годов, требует весьма детального анализа при интерпретации спектров, в том числе учета характера уширения линий, наличия нерезонансного фона, если исследуемые частицы составляют малую примесь в буферном газе [74]. К резкому (на несколько порядков) возрастанию сигнала КАРС могут приводить случайные резонансы, когда лазерные частоты совпадают с частотами электронных молекулярных переходов (РЕКАРС). Последнее успешно используется при изучении радикалов в плазме на уровне плотностей частиц ($10^{10}-10^{11}$) см⁻³ [81].

Список литературы

1. *Лебедева В. В.* Техника оптической спектроскопии. — М.: Изд-во МГУ, 1977. — 384 с.; Экспериментальная оптика. — М.: Изд-во МГУ, 1994. — 365 с.
2. *Фриш С. Э.* Техника спектроскопии. — Л.: ЛГУ, 1936. — 189 с.
3. *Мальшиев В. И.* Введение в экспериментальную спектроскопию. — М.: Наука, 1979. — 485 с.
4. *Радциг А. А., Смирнов Б. М.* Параметры атомов и атомных ионов. — М.: Энергоатомиздат, 1986. — 344 с.
5. *Яценко А. С.* Диаграммы Гроттриана нейтральных атомов. — Новосибирск: ВО Наука, 1993. — 136 с.
6. *Яценко А. С.* Диаграммы Гроттриана однократных ионов. — Новосибирск: Наука, 1996. — 128 с.
7. Яценко. Оптические спектры H- и He-подобных ионов. — Новосибирск: Наука, 2003. — 216 с.
8. *Пирс Р. У., Гейдон А. Г.* Отождествление молекулярных спектров. — М.: ИЛ, 1949.
9. *Аневский С. И., Золотаревский Ю. М., Иванов В. С. и др.* Спектро-радиометрия оптического излучения // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. 2 / Под ред. *В. Е. Фортова.* — М.: Наука, 2000. — С. 532–533.
10. *Grim H. R.* Plasma spectroscopy. — N.Y.: McGraw-Hills, 1964. — 580 p.; Principles of plasma spectroscopy. — N.Y.: Cambridge University Press, 1997. — 366 p.
11. *Пикалов В. В., Мельникова Т. С.* Томография плазмы. — Новосибирск: Наука, 1995.
12. *Пикалов В. В.* Томография плазмы // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. 2 / Под ред. *В. Е. Фортова.* — М.: Наука, 2000. — С. 563–569.
13. *Биберман Л. М., Воробьев В. С., Якубов И. Т.* Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы. — М.: Наука, 1982. — 375 с.
14. *Ladenburg R., Reiche F.* // Ann. D Phys. 1913. V. 42. P. 181.
15. Спектроскопия газоразрядной плазмы / Под ред. *С. Э. Фриша.* — Л.: Наука, 1970. — 360 с.
16. *Митчел А., Земанский М.* Резонансное излучение и возбужденные атомы. — М.: ГТТИ, 1937.
17. *Очкин В. Н., Савинов С. Ю., Соболев Н. Н.* Механизмы формирования распределений электронно-возбужденных молекул по колебательно-вращательным уровням в газовом разряде // Электронно-возбужденные молекулы в неравновесной плазме: Сб. / Под ред. *Н. Н. Соболева.* — М.: Наука, 1985. — С. 6–85.
18. *Очкин В. Н., Савинов С. Ю., Соболев Н. Н.* Определение заселенностей уровней радикала ОН методами линейчатого поглощения и излучения с учетом неразрешенной дублетной структуры // ЖПС. 1977. Т. 26. С. 900–905.

19. Справочник по лазерам. Т. 1, 2 / Под ред. А. М. Прохорова. — М.: Сов. Радио., 1978.
20. Демтредер В. Лазерная спектроскопия. Основные принципы и техника эксперимента. — М.: Наука, 1985. — 608 с.
21. Лазерная аналитическая спектроскопия / Под ред. В. С. Летохова. — М.: Наука, 1986. — 318 с.
22. Копылов С. М., Лысой Б. Г., Серегин С. Л., Чередниченко О. Б. Перестраиваемые лазеры на красителях и их применения. — М.: Радио и связь, 1991. — 240 с.
23. Надеждинский А. И. ДЛС сегодня — Zermatt TDLS-2003 // Общероссийский семинар по диодной лазерной спектроскопии (ДЛС): Тез. докл. — М.: ФИАН, 2004. — С. 3–5.
24. Андреев С. Н., Очкин В. Н. Абсорбционная ИК спектроскопия молекулярной плазмы высокого разрешения // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. 2 / Под ред. В. Е. Фортова. — М.: Наука, 2000. — С. 583–586.
25. Демьяненко А. В., Засавицкий И. И., Очкин В. Н. и др. Исследование распределений молекул CO₂ по колебательно-вращательным уровням в тлеющем разряде методом импульсной диодной лазерной спектроскопии // Квант. электрон. 1987. Т. 14, № 4. С. 851–859.
26. Хинкли Е. Д., Ку Р. Т., Келли П. Л. // В кн.: Лазерный контроль атмосферы / Под ред. Е. Д. Хинкли. — М.: Мир, 1979. — С. 28–344.
27. Weber W. H., Leslie D. H., Peters C. W. // J. Molec. Spectrosc. 1981. V. 89, № 1. P. 214–222.
28. Кривизун В. М., Курицын Ю. А., Снегирев Е. П. и др. // ЖПС. 1985. Т. 43. Вып. 4. С. 571–576.
29. Gudeman C. S., Begemann M. H., Pfaff J. et al. // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 50, № 10. P. 727–731.
30. Haese N.N., Pan F.S., Oka T. // Phys. Rev. Lett. // V. 50, № 20. P. 1575–1578.
31. Pan F., Oka T. Radial distribution of molecular ions in the positive column of DC glow discharge using infrared diode-laser spectroscopy // Phys. Rev. 1987. V.A36, № 5. P. 2297–2310.
32. Лазерная и когерентная спектроскопия / Под ред. Дж. Стейнфелда. — М.: Мир, 1982. — 629 с.
33. Карлов Н. В. Лекции по квантовой электронике. — М.: Наука, 1983. — 320 с.
34. Daily J. W. Coherent optical transient spectroscopy of flames // Appl. Opt. 1979. V. 18, № 3. P. 360–367.
35. Мейтланд А. М., Дани М. Введение в лазерную физику. — М.: Наука, 1978. — 408 с.
36. Yariv A. Quantum electronics. — N.Y.: Wiley, 1975.
37. Засавицкий И. И., Куримкулов М. А., Надеждинский А. И., Очкин В. Н. и др. Нестационарные когерентные эффекты при быстрой записи спектра поглощения // Опт. и спектроск. 1988. Т. 65. Вып. 6. С. 1198–1202.
38. White J. U. // JOSA. 1942. V. 32. P. 285.

39. *Nadezhdinski A. I., Berezin A. G., Chernin S. M. et al.* // Spectrochim. Acta. 1999. V. 55a. P. 2083.
40. *Chernin S. M.* Development of multipass matrix system // J. Mothern Opt. 2001. V. 44, № 4. P. 619–632.
41. *Пахомычева Л. А., Свириденков Э. А., Сучков А. Ф., Титова Л. В., Чурилов С. С.* // Структура спектра генерации лазеров с неоднородным уширением контура усиления // Письма ЖЭТФ. 1970. Т. 12. С. 43.
42. Intracavity Laser Spectroscopy / Ed. by *E. A. Sviridenkov and S. N. Sinita* // Proc. SPIE. 1998. V. 3342.
43. *Лукьяненко С. Ф., Макогон М. М., Сеница С. Н.* Внутривибраторная лазерная спектроскопия. — Новосибирск: Наука, 1995.
44. *Очкин В. Н., Распопов Н. А.* Внутривибраторная спектроскопия плазмы // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. 2 / Под ред. *В. Е. Фортова.* — М.: Наука, 2000. — С. 586–588.
45. *Baev V. M., Latz T., Toshek P. E.* Laser intracavity absorption spectroscopy // Appl. Phys. 1999. V. B69. P. 171–202.
46. *Бураков В. С., Райков С. Н.* Внутривибраторная лазерная спектроскопия: диагностика плазмы и спектральный анализ // ЖПС. 2002. Т. 69, № 4. С. 425–447.
47. *Пазюк В. С., Подмарьков Ю. П., Распопов Н. А., Фролов М. П.* Регистрация синглетного кислорода $O_2(a^1\Delta_g)$ методом внутривибраторной лазерной спектроскопии по поглощению на переходе $a^1\Delta_g-b^1\Sigma_g^+$ // Квант. электрон. 2001. Т. 31. № 4. С. 363–366.
- 47а. *Фролов М. П., Подмарьков Ю. П.* Внутривибраторная лазерная спектроскопия. — М.: МФТИ, 2003. — 68 с.
48. *Engeln R., Letourneur R. J. Y., Voogaards M. G. H. et al.* Detection of CH in an expanding argon/acetylene plasma using cavity ring-down absorption spectroscopy // Chem. Phys. Lett. 1999. V. 310. P. 405–410.
49. *Romanini D., Kachanov A. A., Stoeckel F.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 270. P. 538.
50. *Berden G., Peeters R., Meijer G.* Cavity ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications // In: Reviews in Physical Chemistry. 2000. V. 19, № 4. P. 565–607.
- 50а. *Kassi S., Romanini D., Campargue F. et al.* Very high sensitivity CW-cavity ring down spectroscopy: Application to the $A^1\Delta_g-X^3\Sigma_{og}^-(1)O_2$ band near $1.58\mu m$ // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 409. P. 281–285.
51. *Greenless G. W., Clark D. R., Kaufman S. L.* // Opt. Commun. 1977. V. 23. P. 236.
52. *Бальжин В. И., Летохов В. С., Мишин В. И.* // Письма в ЖЭТФ. 1977. Т. 26. С. 492.
53. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Квантовая механика: Нерелятивистская теория. — М.: Наука, 1974. — 752 с.
54. *Daily J. W.* Use of rate equations to describe laser excitation in flames // Appl. Opt. 1977. V. 16, № 8. P. 2322–2327.

55. *Olivares D. R., Hieftje G. M.* Saturation of energy levels in analytical atomic fluorescence spectrometry — I. Theory // *Spectrochim. Acta*. 1978. V. 33B. P. 79–99.
56. *Van Dijk C. A., Omenetto N., Winefordner J. D.* // *Appl. Spectr.* 1981. V. 35, № 3. P. 389–396.
57. *Daily J. W.* // *Appl. Opt.* 1978. V. 17, № 2. P. 225.
58. *Blackburn M. B., Mermet J. M., Boutilhe G. B., Winefordner J. D.* // *Appl. Opt.* 1979. V. 18, № 11. P. 1804.
59. *Mailander M.* Determination of absolute transition probabilities and particle densities by saturated fluorescence excitation // *J. Appl. Phys.* 1978. V. 49. P. 1256–1259.
60. *Bronkhinke A., Bulter A., Rolon J. C., Kohse-Hoinghaus K.* ps-LIF measurements of minor species concentration in a counterflow diffusion flame interacting with a vortex // *Appl. Phys.* 2001. V. B72. P. 491–496.
61. *Ochkin V. N., Savinov S. Yu., Tskhai S. N. et al.* Nonlinear optical technique for plasma diagnostics // *IEEE Trans. On Plasma Sci.* 1998. V. 26, № 5. P. 1502–1513.
62. *Francis A., Gans T., Nieme K.* Measurement of quenching coefficients and development of calibration methods for quantitative spectroscopy of plasmas at elevated pressures. Spectroscopy of nonequilibrium plasma at elevated pressures / Ed. by *V. N. Ochkin* // *Proc. SPIE*. 2002. V. 4460. P. 122–133.
63. *Rothe E. W., Andresen P.* Application of eximer lasers to combustion diagnostics: a review // *Appl. Opt.* 1997. V. 36, № 18. P. 3971–4033.
64. *Oda T., Ono R.* Application of LIF technique to atmospheric pressure plasmas. Spectroscopy of nonequilibrium plasma at elevated pressures // Ed. by *V. N. Ochkin* // *Proc. SPIE*. 2002. V. 4460. P. 263–273.
65. *Andresen P., Bath A., Groger W. et al.* LIF with tunable eximer lasers as a possible method for instantaneous temperature field measurements at high pressures: check with an atmospheric flame // *Appl. Opt.* 1988. V. 27, № 2. P. 365–378.
66. *Rothe E. W., Gu Y.-W., Reck G. P.* Laser-induced predissociative fluorescence: dynamics and polarization and the effect of lower-state rotational energy transfer on quantitative diagnostics // *Appl. Opt.* 1996. V. 36, № 6. P. 934–947.
67. *Salmon J. T., Laurendeau N. M.* Absolute concentration measurements of atomic hydrogen in subatmospheric premixed $H_2O/O_2/N_2$ flat flames with photoionization controlled-loss spectroscopy // *Appl. Opt.* 1987. V. 26, № 14. P. 2881–2891.
68. *Seitzman J. M., Haumann J., Hanson R. K.* Quantitative two-photon imaging of carbon monoxide in combustion gases // *Appl. Opt.* 1987. V. 26, P. 2892–2899.
69. *Stepowski D., Cottreau M. J.* Direct measurement of OH local concentration in a flame from the fluorescence induced by a single laser pulse // *Appl. Opt.* 1979. V. 18, № 3. P. 354–356.

70. *Beaud P., Radi P.P., Franzke D. et al.* Picosecond investigation of the collisional deactivation of $\text{OH}(A^2\Sigma, v' = 1, N' = 4, 12)$ in an atmospheric pressure flame // *Appl. Opt.* 1998. V. 37, № 15. P. 3354–3367.
71. *Раздобарин Г. Т., Толстяков С. Ю.* Диагностика плазмы методом резонансной флуоресценции // *Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. 2 / Под ред. В. Е. Фортова.* — М.: Наука, 2000. — С. 579–583.
72. *Curry J. J., Adler H. G., Shastri S. D. et al.* Using synchrotron radiation as a laser: X-ray induced fluorescence in high pressure lighting plasmas // *Proc. X Int. Conference on laser aided plasma diagnostics.* Fukuoka, Japan, 2001. P. 362–372.
73. *Очкин В.Н., Преображенский Н.Г., Шапарев Н.Я.* Оптогальванический эффект в ионизованном газе. — М.: Наука, 1991. — 159 с.
- 73а. *Ochkin V. N., Preobrazhensky N. G., Shaparev N. Y.* Optogalvanic effect in ionized gas. — London–Moscow: Gordon and Breach Science Publishers, 1998. — 197 p.
- 73б. *Zhechev D., Bundaleska N., Costello G. T.* Instrumental contributions to the time-resolved optogalvanic signal in a hollow cathode discharge // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2005. V. 38. P. 2237–2243.
74. *Азманов С. А., Коротеев Н. И.* Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света: Активная спектроскопия рассеяния света. — М.: Наука, 1981. — 544 с.
75. *Шреттер Х., Клекнер Х.* Сечения комбинационного рассеяния в газах и жидкостях // *Спектроскопия комбинационного рассеяния в газах и жидкостях: Сб. / Под ред. А. Вебера.* — М.: Мир, 1982. — С. 154–202.
76. *Regnier P., Moya F., Taran J. P. E.* Gas concentration measurement by coherent anti-Stokes scattering // *AIAA J.* 1974. V. 12, № 6. P. 826–831.
77. *Eckbreth A. C.* BOXCARS: crossed beam, phase matched CARS generation in gases // *Appl. Phys. Lett.* 1978. V. 32, № 7. P. 421–423.
78. *Prior Y.* Three-dimensional phase matching in four-wave mixing // *Appl. Opt.* 1980. V. 10. P. 1741–1743.
79. *Hall R. J., Eckbreth A. C.* Coherent anti-Stokes Raman spectroscopy: application to combustion diagnostics // *In: Laser applications / Eds. J. T. Ready, R. K. Erf.* — N.Y.: Academic Press. 1978. V. 5. P. 213–309.
80. *Ниблер Д., Найттен Г.* Спектроскопия когерентного антистоксова рассеяния света // *Спектроскопия комбинационного рассеяния в газах и жидкостях: Сб. / Под ред. А. Вебера.* — М.: Мир, 1982. — С. 310–370.
81. *Doerk T., Jauernak P., Hadrich S. et al.* Resonance enhanced CARS applied to the CH radicals // *Optics Comm.* 1995. V. 118. P. 637–647.

ИНТЕНСИВНОСТИ В СПЕКТРАХ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ПЛАЗМЫ ВО ВНУТРЕННИХ И ПОСТУПАТЕЛЬНЫХ СТЕПЕНЯХ СВОБОДЫ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

4.1. Доплеровское уширение, распределение частиц по скоростям, температура нейтрального газа

Температура нейтрального газа — одна из фундаментальных характеристик слабоионизованной плазмы, прямо или косвенно влияющая практически на все протекающие в плазме процессы. Она определяет плотности частиц и их геометрические профили, скорости физических и химических процессов, направленность и интенсивность тепловых потоков, приведенные напряженности электрического поля и средние энергии электронов и т. д. Поступательные степени свободы нейтральных частиц, как правило, являются одним из основных резервуаров вкладываемой в плазму энергии. Так, анализ многочисленных исследований показывает, что в газоразрядной плазме доля электрической энергии, преобразуемая в нагрев нейтрального газа, составляет (0,2–0,6) для разрядов в инертных газах, (0,5–0,7) в N_2 , (0,4–0,9) в CO , (0,8–0,9) в CO_2 , H_2 и CCl_4 , (0,7–0,8) в SF_6 и т. д. Эти доли в неоднородной плазме зависят также от координат и формируются как результат многих элементарных процессов, учесть которые теоретически часто весьма сложно. Поэтому измерения температуры газа — одно из важных направлений диагностики плазмы.

К часто привлекаемым спектральным методам относится измерение формы и ширины излучаемых плазмой спектральных линий с доплеровским уширением. Как и многие другие, он берет начало от исследований равновесных разреженных нагретых газов и плазмы, а в последствие распространен и на область неравновесных условий. Такое перенесение основано на соображениях о быстром, порядка времени между газокинетическими столкновениями, установлении максвелловского распределения скоростей атомов и молекул. Надо, однако, сказать, что подобная аргументация не в полной мере может быть использована,

особенно в эмиссионной спектроскопии, когда верхний уровень оптического перехода часто имеет время жизни также сопоставимое со временем максвеллизации. Этой типичной ситуацией и уделяется основное внимание в данном параграфе.

Форма контура линии с доплеровским уширением и функция распределения частиц по скоростям связаны соотношениями (2.26), (2.27). Для изотропной среды с максвелловским распределением частиц контур линии и температура газа определяются формулами (2.28), (2.29), соответственно.

Если хотя бы одна из предпосылок, использованных при получении указанных соотношений (изотропия, максвелловское распределение и условие (2.37)) не выполняется, будем, в соответствии с терминологией работ [1, 2], называть доплеровское уширение аномальным. Оно многократно отмечалось в различных условиях неравновесных разрядов, рекомбинирующей лабораторной плазме, пламенах, ионосфере и т. п. В данном разделе мы уделим ему основное внимание и отметим возможности диагностики в таких ситуациях.

Вначале, однако, напомним моменты, достаточно общие для анализа экспериментально зарегистрированного доплеровского контура.

4.1.1. Замечания по обработке контура.

А. Регистрируемый и истинный контуры. В линейчатых спектрах плазмы при умеренных плотностях и вкладываемых мощностях ширины контуров линий обычно малы и для их изучения используется техника высокого спектрального разрешения. Во многих случаях важен учет искажений, вносимых спектральным прибором. Для такого учета вводится понятие аппаратной функции $a(\nu)$, смысл которой состоит в том, что монохроматическая составляющая спектра регистрируется как профиль $a(\nu)$ [3]. Связь истинного контура $\varphi(\nu)$ с наблюдаемым в эксперименте $\varphi^e(\nu)$ дается уравнением так называемой «свертки»

$$\int_{-\infty}^{\infty} a(\nu - \nu')\varphi(\nu')d\nu' = \varphi^e(\nu) = \varphi_0^e(\nu) + \varepsilon(\nu). \quad (4.1)$$

Здесь учитывается, что: а) регистрируемый сигнал содержит шумовую компоненту $\varepsilon(\nu)$ с нулевым средним; б) аппаратная функция не меняется в пределах контура линии и нормирована

$$\int_{-\infty}^{\infty} a(\nu)d\nu = 1. \quad (4.2)$$

Если ширина (на полувысоте) аппаратной функция мала по сравнению с шириной истинного контура, так, что $a(\nu - \nu')$ может быть заменена δ -функцией, то, по (4.1), $\varphi^e(\nu) = \varphi(\nu)$. Это выполняется, например, если контур линии исследуется с помощью узкополосных перестраиваемых лазеров в видимой [4] или ИК [5] областях спектра. В общем же случае для нахождения истинного контура требуется решение интегрального уравнения (4.1). Это обратная, в математическом смысле некорректная (по Адамару), задача. Она может быть решена точно, если вид $a(\nu)$ также известен точно и шумы отсутствуют. В противном случае стандартные решения могут иметь высокую погрешность или вообще расходиться. Поэтому для таких задач разрабатываются специальные методы, минимизирующие погрешности. К ним, в частности, относятся модифицированные Фурье и итерационные методы статистической регуляризации. Они, как и методы определения вида аппаратных функций применительно к анализу контуров спектральных линий рассматриваются в работе [4].

Б. Области преимущественно доплеровского уширения. При решении большинства практических задач спектроскопии плазмы естественным уширением можно пренебречь, поскольку, за исключением специальных случаев (автоионизация [6], предиссоциация [7, 8]), оно определяется радиационным распадом и даже для сильных переходов с временем жизни уровня $\sim 10^{-8}$ с в видимой области спектра его величина $\sim 10^{-4}$ Å ($4 \cdot 10^{-4}$ см $^{-1}$). Если такое пренебрежение не оправданно, то учет естественного уширения может быть сделан по рекомендациям п. 2.2.3.

При нормальном доплеровском уширении выделение лоренцевской компоненты из смешанного контура (2.40) может быть также проведено методами, указанными в п. 2.2.3. Однако, самыми простыми оценками легко выделить области условий, когда контур линии можно считать уширенным преимущественно из-за нормального доплер-эффекта. Если сечение уширения столкновениями (2.10) σ' (см 2) а эффективные частоты столкновений частиц выразить через мольную массу μ (г/моль), давление p (Торр) и температуру T (К), то лоренцева ширина $\Delta\nu_L$ (Гц) равна

$$\Delta\nu_L = 1,99 \cdot 10^{23} p \sigma' (\mu T)^{-1/2}. \quad (4.3)$$

Сечения σ' , вообще говоря, зависят от сорта частиц и конкретного оптического перехода. Сведения о них можно найти, например, в обзоре [9]. Соответствующие значения поперечников оптических столкновений для различных атомов и молекул и в различных областях спектра а от фиолетового до микроволнового могут отличаться в несколько раз. В качестве оценочного

в работе [6] рекомендуется значение поперечника $\sim 5 \cdot 10^{-8}$ см, и $\sigma' \sim 2 \cdot 10^{-16}$ см². Используя это значение, формулы (4.3) и (2.29a), можно записать условие, при котором лоренцева и доплеровская ширины равны друг другу:

$$p \approx 1,8 \cdot 10^{-15} \nu_0 T. \quad (4.4)$$

Линии, соответствующие этому условию показаны на рис. 4.1. В области частот УФ и видимого диапазона доплеровское уширение доминирует даже при достаточно высоких давлениях,

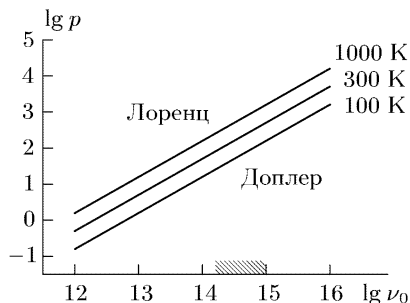


Рис. 4.1. Оценка условий нормально-доплеровского и лоренцева уширений. Область частот видимого спектра заштрихована

тогда как в ИК и субмиллиметровой областях роль ударного уширения существенна уже при давлениях в единицы и даже доли Торр.

В. Вид распределения частиц по скоростям. Если естественным и ударным уширением пренебречь или выделить только доплеровское, то, в соответствии с (2.25) и (2.26), из формы контура можно получить вид распределения излу-

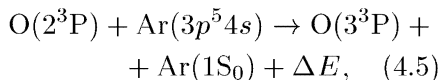
чающих или поглощающих частиц по лучевым скоростям $f(v_z)$ и, в соответствии с (2.27), по модулю скорости $f(v)$. Процедура получения $f(v)$, очевидно, предполагает дифференцирование (2.27), что является еще одним, помимо отделения аппаратного искажения, этапом решения обратной математической задачи. Даже если полагать ядро $K(v, \nu)$ известным точно, то наличие реальных шумов и погрешностей измерений контура $\varphi^e(\nu)$ вновь требует привлечения уже упоминавшихся выше методов математической обработки. Применительно к спектроскопической проблеме эти методы, использующие преобразования Фурье, регуляризации, сглаживающих сплайн-функций и тестирования модельных решений, описаны в [1, 10].

4.1.2. Примеры аномального доплеровского уширения и неравновесных распределений нейтральных частиц по скоростям в плазме. В качестве примера приведем результаты исследований контуров спектральных линий атома кислорода $\lambda = 8446 \text{ \AA}$ перехода ($3^3P_{0,1,2} - 3^3S_1^o$) в тлеющем разряде в смеси $O_2 - Ar$ [1]. Контуров для все трех линий совпадали. На рис. 4.2 показаны нормированные к площади контуры

(кривые 1–6) линий при различных давлениях газа. Контуры зарегистрированы с помощью сканирующего эталона Фабри-Перо, измерения относятся к оси разряда, аппаратные искажения устранены. Видно, что с увеличением давления контур сужается. Контур 7 рассчитан для нормального доплеровского уширения при максвелловском распределении излучателей с температурой 330 К, соответствующей температуре газа при давлении 0,2 Торр.

На рис. 4.3 приведено семейство (1–5) функций распределения атомов $O(3P_{0,1,2})$ по скоростям, полученных при обработке контуров (см. рис. 4.2)

в предположении изотропности с ядром $K(v, \nu) = 1/v$ в (2.27). Здесь же показана расчетная кривая 6 для максвелловского распределения при $T = 330$ К. Все кривые построены в относительных единицах и нормированы к одной площади. Экспериментальные распределения даже качественно отличаются от максвелловского, поэтому понятие температуры распределения использовать нельзя. Наличие возбужденных атомов со скоростями, существенно превышающими таковые для основной массы газа, связываются в [1] с экзотермичностью реакции возбуждения при столкновениях атомов в основном состоянии $O(2^3P)$ с метастабильными атомами аргона:



так, что часть энергии ΔE передается в энергию поступательного движения $O(3^3P)$.

Другой пример — контуры линий во вращательной структуре электронно-колебательных полос второй положительной системы $N_2(C^3\Pi - B^3\Pi)$. Эксперименты [1] проводились с разрядом

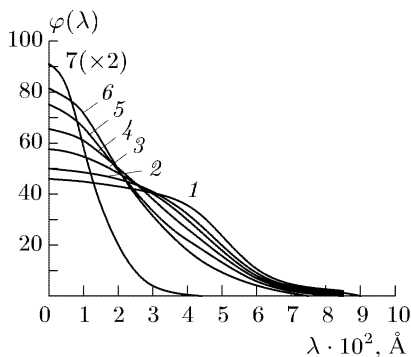


Рис. 4.2. Контурсы спектральной линии 8446 Å атома кислорода. Разряд в O_2 -Ar(1:9). Диаметр трубки 2 мм, температура стенки $T = 300$ К, ток 20 мА. Давления, Торр: 1—0,2; 2—0,5; 3—1, 4—3, 5—10, 6—15, 7— доплеровский контур для максвелловского распределения при $T = 330$ К

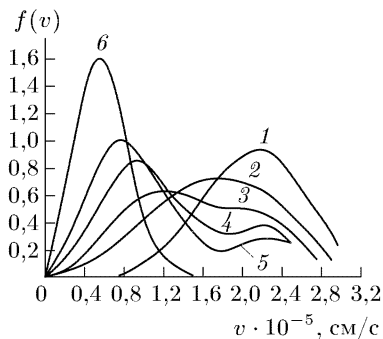


Рис. 4.3. Распределения возбужденных атомов $O(3^3P_{0,1,2})$ по скоростям. Условия — см. рис. 4.2

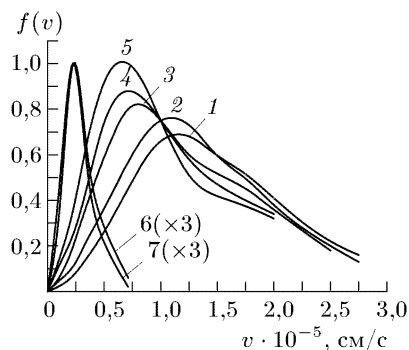
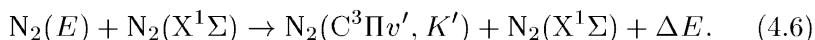
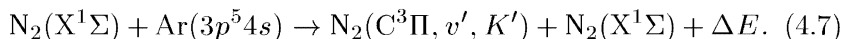


Рис. 4.4. Распределения скоростей возбужденных молекул $N_2(C^3\Pi, v' = 0)$. Разряд в N_2 -He(1:10). Диаметр трубки 20 мм, ток 20 мА, стенка охлаждается до 77 К, температура на оси 150 К. Давления, Торр: 1 и 6—0,5; 2—1; 3—2; 4—3, 5—5. Кривые 1–5 для $K' = 26$, 6—для $K' = 3$, 7—максвелловское распределение при $T = 150$ К

в зависимости от энергии связанного состояния. В данном случае приобретение молекулой дополнительной скорости происходит при заселении $N_2(C^3\Pi)$ путем тушения молекулами основного состояния $N_2(X^1\Sigma)$ более высоковозбужденного состояния $N_2(E)$:



В условиях [1] молекулы с высокими значениями K' возбуждаются преимущественно в реакции (4.6), тогда как молекулы $N_2(C^3\Pi)$ с малыми K' возбуждаются при столкновении молекул $N_2(X^1\Sigma)$ с электронами. Это и объясняет различие распределений молекул с различными K' по скоростям. К аналогичным результатам и выводам приводят эксперименты с разрядами в смеси N_2 -Ar, где избыток энергии выделяется в реакции



4.1.3. Возбуждение и релаксация атомов и молекул с неравновесной скоростью при взаимодействиях с тяжелыми частицами. Из сказанного выше ясно, что процесс возбуждения электронных состояний атомов и молекул сопровождается возмущениями распределений частиц по скоростям. Распределения формируются под влиянием двух факторов. Во-первых,

в смеси N_2 -He при давлениях 0,5–5 Торр и охлаждении трубки жидким азотом. На рис. 4.4 показаны распределения по скоростям молекул $N_2(C^3\Pi)$ в одном и том же колебательном состоянии $v' = 0$ и на вращательных уровнях $K' = 3$, $K' = 26$. Распределения различны. Молекулы на уровне $K' = 3$ формируют распределение, близкое к максвелловскому при температуре газа. Молекулы же с $K' = 26$ имеют распределения со средними энергиями, уменьшающимися по мере роста давления, аналогично тому, что наблюдается для предыдущего примера с кислородом. Таким образом, для молекул возникает своеобразная сортировка возбужденных частиц по скоростям

при возбуждении образуются частицы с распределением по скоростям $f^s(\mathbf{v})$ (функция источников). Во-вторых, за время жизни возбужденных частиц из-за релаксационных процессов $f^s(\mathbf{v})$ преобразуется к виду $f(\mathbf{v})$, определяемому в эксперименте.

А. *Функция источников.* Из общего кинетического уравнения в [11] выведены уравнения для функций распределения по скоростям продуктов бимолекулярной реакции при заданных начальных распределениях по скоростям исходных частиц и дефекта энергии реакции. При ряде упрощающих предположений о потенциалах взаимодействия частиц получены аналитические выражения для распределений рождающихся частиц $f^s(\mathbf{v})$. Этот результат для модели твердых шаров в [1] обобщен на случай, когда возбуждены и внутренние степени свободы (колебательные и вращательные) исходных частиц и рассчитаны функции источников для реакций (4.6), (4.7). На рис. 4.5 приведен пример рассчитанной функции распределения по модулю скорости $f^s(v)$ частиц $N_2(C^3\Pi, v' = 0, K' = 26)$, рождающихся в реакции (4.7). В данном случае предполагалось, что молекулы $N_2(X^1\Sigma)$ находятся в основном колебательном состоянии $v'' = 0$, а их распределение по вращательным уровням — бальцмановское, при вращательной температуре $T = 150$ К, равной газовой.

Из законов сохранения энергии и импульса следует, что в пределе $T \rightarrow 0$ в пространстве скоростей должно получаться δ -распределение с наивероятнейшей скоростью

$$v^{T \rightarrow 0} = \sqrt{\frac{2\Delta E}{m_{N_2}(1 + m_{N_2}/m_{Ar})}}, \quad (4.8)$$

m_{N_2} , m_{Ar} — массы частиц, ΔE — разность энергий состояний $Ar(^3P_2)$ и $N_2(C^3\Pi, v' = 0, K' = 26)$. Релаксационные соударения с более холодными невозбужденными частицами сглаживают подобные (рис. 4.5) распределения электронно-возбужденных частиц, обуславливают появление частиц с малыми скоростями.

Важно учитывать, что процесс релаксации скоростей частиц может наблюдаться спектроскопически лишь в течение времени

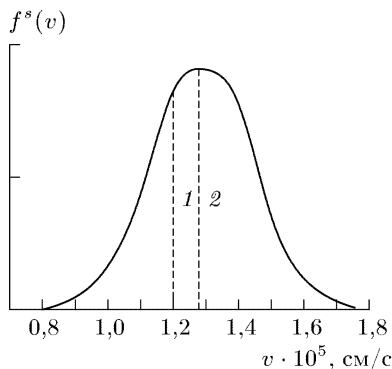


Рис. 4.5. Функция источника для реакции (4.5), $v' = 0$, $K' = 26$; метастабильный атом $Ar(^3P_2)$. 1 и 2 — наивероятнейшие скорости при $T = 150$ К и $T = 0$ К

их жизни в фиксированном излучающем состоянии. Рассмотрим это подробнее.

Б. Релаксация средней кинетической энергии частиц с конечным временем жизни. Примем простейшие предположения: — молекулы взаимодействуют как твердые шары; — молекулы с нетепловыми распределениями скоростей составляют малую примесь в буферном равновесном газе, в процессе релаксации буферный газ не нагревается;

— на всех этапах релаксации распределения по модулю скорости $f(v)$ аппроксимируются максвелловскими с теми же наименее вероятнейшими скоростями.

Рассмотрим изменение во времени средней кинетической энергии \bar{E}_N частиц N в термостате частиц M с плотностью n_M :

$$d\bar{E}_N = -n_M \tilde{v}_{N,M} \sigma_{N,M} \Delta \bar{E}_N dt, \quad (4.9)$$

$\tilde{v}_{N,M}$ — средняя скорость относительного движения частиц N и M ; $\Delta \bar{E}_N$ — средняя энергия, теряемая молекулой при одном столкновении; $\sigma_{N,M}$ — газокинетическое сечение столкновений N с M . Связь $\tilde{v}_{N,M}$ со средней скоростью \bar{v}_N молекул N и потери средней энергии установлены в работе [12]:

$$\tilde{v}_{N,M} = \bar{v}_N \left(\frac{m_N T_M}{m_N T_N} + 1 \right)^{1/2}, \quad (4.10)$$

$$\Delta \bar{E}_N = \mu \bar{E}_N \left(1 - \frac{T_M}{T_N} \right), \quad \mu = \frac{8}{3} \frac{m_N m_M}{(m_N + m_M)^2}. \quad (4.11)$$

С учетом этих связей релаксационное уравнение может быть переписано в виде

$$-\frac{d\bar{E}_N}{dt} = 4n_M \sigma_{N,M} (3\pi m_N)^{-1/2} \mu \left(\frac{m_N}{m_M} \bar{E}_N + \bar{E}_M \right)^{1/2} (E_N - E_M). \quad (4.12)$$

Отметим, что, если отклонения от равновесия малы $\bar{E}_N \sim \bar{E}_M$, то уравнение (4.10) переходит в известное релаксационное уравнение Ландау–Теллера с постоянным временем релаксации τ_{tt} (см., например, [13]):

$$\begin{aligned} -\frac{d\bar{E}_N}{dt} &= \frac{1}{\tau_{tt}} (\bar{E}_N - \bar{E}_M), \quad \tau_{tt}^{-1} = \\ &= 4n_M \sigma_{N,M} (\bar{E}_M / 3\pi m_N) \mu \left(\frac{m_N}{m_M} + 1 \right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Решение уравнения (4.12) при начальном условии $\overline{E}_N(t=0) = \overline{E}_N^0$ имеет вид

$$\overline{E}_N(t) = \overline{E}_M \left(1 + \frac{m_N}{m_M} \right) \frac{[c \exp\{t/\tau_{tt}\} + 1]^2}{[c \exp\{t/\tau_{tt}\} - 1]^2} - \frac{m_N}{m_M} \overline{E}_M, \quad (4.14)$$

$$c = \left[\left(\overline{E}_N^0 + \frac{m_N}{m_M} \overline{E}_M \right)^{1/2} + \left(\overline{E}_M \left(1 + \frac{m_N}{m_M} \right) \right)^{1/2} \right] \times \\ \times \left[\left(\overline{E}_N^0 + \frac{m_N}{m_M} \overline{E}_M \right)^{1/2} - \left(\overline{E}_M \left(1 + \frac{m_N}{m_M} \right) \right)^{1/2} \right]^{-1}.$$

На рис. 4.6 показана зависимость от времени $\overline{E}_N(t)$ для $N = N_2$, $M = Ar$, $\overline{E}_{N_2}^0 = 2250$ К (что соответствует поступательной энергии азота при возбуждении в процессе (4.7)); $\overline{E}_{Ar} = 150$ К. Видно, что релаксация происходит быстро — быстрее, чем по экспоненте с единым временем τ_{tt} , характеризующем релаксацию для малых отклонений от равновесия (4.13). В 6 раз энергия \overline{E}_{N_2} уменьшается уже через $t = 0,5\tau_{tt}$, а через $t = 3\tau_{tt}$ величина $\overline{E}_{N_2} \approx \overline{E}_{Ar}$.

В описанных выше экспериментах контуры линий излучения дают информацию о стационарных распределениях возбужденных частиц по скоростям. При сопоставлении результатов расчетов и экспериментов следует учитывать, что излучающие частицы образовались, вообще говоря, в разное время по отношению к моменту наблюдения (высвечивания) и длительность их пребывания в возбужденном состоянии статистически различна. Поэтому при использовании (4.14) для анализа экспериментальных результатов необходимо усреднение по времени жизни τ_r возбужденного состояния. Вероятность того, что частица испустит фотон за время от t до $t + dt$ дается

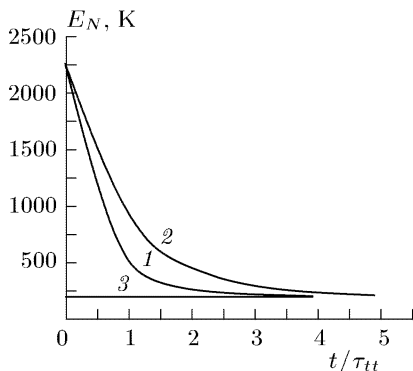


Рис. 4.6. Релаксация средней кинетической энергии \overline{E}_N . $N = N_2(C^3P, v' = 0, K' = 26)$, буферный газ термостата ($M = Ar$) при $T = 150$ К, $\overline{E}_N(t=0) = 2250$ К. 1 — изменения \overline{E}_N ; 2 — экспоненциальное изменение по (4.11); 3 — температура термостата

Поэтому при использовании (4.14) для анализа экспериментальных результатов необходимо усреднение по времени жизни τ_r возбужденного состояния. Вероятность того, что частица испустит фотон за время от t до $t + dt$ дается

формулой [14]

$$dW(t) = \frac{1}{\tau_r} e^{-t/\tau_r} dt. \quad (4.15)$$

Усредняя, в соответствии с этим, выражение (4.12), получаем

$$\langle \bar{E}_N(n_M, \sigma_{N,M}) \rangle = \frac{1}{\tau_r} \int_0^{\infty} \bar{E}_N(n_M, \sigma_{N,M}, t) \exp\left\{-\frac{t}{\tau_r}\right\} dt. \quad (4.16)$$

Сопоставляя расчеты по (4.16) с экспериментальными данными по доплеровскому уширению, можно определить эффективные сечения соударений $\sigma_{N,M}$, приводящих к релаксации энергии поступательного движения излу-

чающих частиц. Рисунок 4.7 показывает пример соответствия измерений и расчета по (4.14), (4.16) для реакции (4.7) с $v' = 0$, $K' = 26$ в виде зависимости энергии азота от плотности аргона, составляющего основную долю смеси с азотом. Наилучшее согласие достигается при $\sigma_{N,M} = (4,1 \pm 1,5) \cdot 10^{-15} \text{ см}^{-2}$, $N = \text{N}_2$, $M = \text{Ar}$. Видно, что результат расчета чувствителен к выбору сечения. В данном примере сечение близко к газокинетическому для столкновений частиц в основных электронных состояниях $\sigma_{\text{N}_2, \text{Ar}}^0 = 4,3 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ [15]. В принципе, такого совпадения может и не быть, поскольку эффективный поперечник частицы увеличивается с ростом возбуждения. Так, аналогичные описанным, измерения [1] для

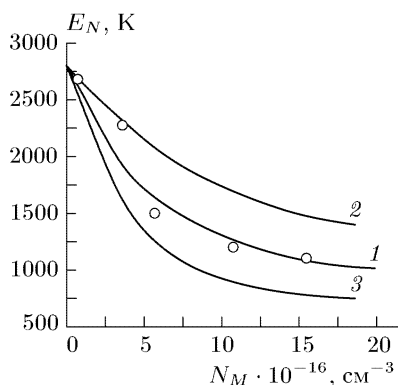


Рис. 4.7. Зависимости средней кинетической энергии $\text{N}_2(\text{C}^3\text{П}, v' = 0, K' = 26)$ от плотности газа смеси $\text{N}_2\text{-Ar}(1:9)$. Точки — эксперимент. Трубка диаметром 20 мм, ток 20 мА, охлаждение жидким азотом. Кривые — расчет по (4.12) с сечениями $\sigma_{N,M} = 4,1 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ (1), $2 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ (2), $8 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ (3). $N = \text{N}_2, M = \text{Ar}$

разряда в смеси $\text{N}_2\text{-He}$ дали значение $\sigma_{N,M} = (5,8 \pm 0,5) \times 10^{-15} \text{ см}^{-2}$ при том, что $\sigma_{N,M}^0 = (4,1 \pm 1,5) \cdot 10^{-15} \text{ см}^{-2}$, $N = \text{N}_2, M = \text{He}$ [15]. Заметим, что эти величины значительно превышают рекомендованные для оценки лоренцева уширения для атомов (п. 4.1.1.Б).

В. Релаксация вида распределений частиц по скоростям при больших отклонениях от равновесия и конечном времени жизни. Теоретический анализ трансформаций вида распределений ча-

стиц по скоростям $f(v)$ сложнее, чем рассмотренная выше задача об изменениях средней энергии \bar{E} при принятом условии сохранения вида распределения (каноническое приближение). Для нахождения $f(v)$ требуется решение кинетического уравнения (КУ) Больцмана. Применительно к рассматриваемым спектроскопическим задачам, когда отклонения от равновесия велики, а массы релаксирующих частиц и частиц термостата сопоставимы, требуется применение численных схем. Для интерпретации аномального уширения в [1] рассматриваются два подхода.

Первый предполагает решение нестационарного КУ и усреднение по временам жизни состояний, связанных оптическим переходом, аналогично (4.16), но уже в отношении функции распределения. Последнее физически оправданно, если время жизни не зависит от скорости, как это имеет место, например, при радиационном распаде. При втором подходе решается стационарное КУ с источниками возбужденных частиц. Оба подхода дают результаты, согласующиеся между собой и с экспериментом. На рис. 4.8 показаны распределения по скоростям атомов $O(3^3P)$, возбуждаемых метастабильным аргоном в процессе (4.5) для двух давлений газа. Условия соответствуют рис. 4.2. Расчеты выполнены в модели твердых шаров.

Если, резюмируя сказанное в п. 4.1.3, вновь обратиться к практическому вопросу об измерении температуры газа в неравновесной плазме по доплеровским ширинам, то следует отметить, что

— характер поступательного движения электронно-возбужденных частиц не всегда соответствует таковому для основной массы невозбужденных частиц;

— эти различия, проявляющиеся в аномальном доплеровском уширении, определяются

экзотермическими механизмами возбуждения излучающих состояний и скоростями поступательной релаксации;

— наибольшие отклонения от нормального доплеровского контура возможны для линий, возбуждаемых при нерезонансных взаимодействиях тяжелых частиц в плазме пониженной

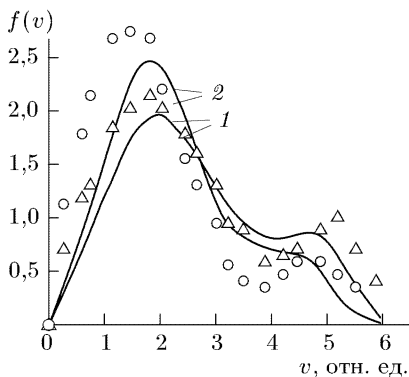


Рис. 4.8. Распределения скоростей атомов кислорода в разряде в смеси O_2 -Ar(1:9). Условия — см. рис. 4.2. Точки — измерения по доплеровскому уширению, кривые — расчет при $\sigma_{N,M} = 4,1 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$. $N = O(3^3P)$, $M = \text{Ar}$

плотности, когда за время жизни излучающего состояния число столкновений с невозбужденными частицами недостаточно для завершения поступательной релаксации;

— если механизм возбуждения спектра не известен, то следует проводить сопоставительные измерения температуры по линиям различных электронных переходов и различных частиц.

Сводка данных об экспериментальных исследованиях аномального доплеровского уширения при взаимодействиях тяжелых частиц до 1985 года приведена в работе [1], к которой можно добавить дополнительно более поздние ссылки, содержащиеся в работе [16] и книге [17].

4.1.4. Об измерении температуры газа по доплеровскому уширению линий атомов и молекул, возбуждаемых электронами. Важный, а часто основной, канал возбуждения электронных состояний атомов и молекул — прямой электронный удар. При столкновении электрона с атомом скорости частиц изменяются:

$$\mathbf{v}' = \mathbf{v} - \frac{m_e}{M}(\mathbf{v}'_e - \mathbf{v}_e), \quad (4.17)$$

\mathbf{v} и \mathbf{v}' — скорости атома до и после столкновения, \mathbf{v}_e и \mathbf{v}'_e — то же для электронов, M и m_e — массы атома и электрона. Для различных приложений наиболее интересны случаи $v'_e \ll v_e$ и $v'_e \approx v_e$, где v — модуль скорости. Первый случай реализуется в низкотемпературной плазме, когда, как правило, средняя энергия электронов меньше, чем порог возбуждения электронных состояний и в возбуждении основную роль играют электроны вблизи порога. Второй случай характерен для возбуждения пучком быстрых электронов со скоростями $v_e \gg v_e^a$ (v_e^a — скорость атомных электронов).

В первом случае вектором \mathbf{v}'_e можно пренебречь, и из (4.17) следует, что относительное изменение модуля скорости атома, при столкновении с электроном при энергии вблизи пороговой, равно

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{m_e}{M} \frac{v_e}{v}. \quad (4.18)$$

Если $v = v^p = \sqrt{2kT/M}$ — наиболее вероятная скорость теплового движения, $v_e = v_e^t$ — скорость электронов, соответствующая порогу возбуждения, то

$$\Delta w = \frac{\Delta v}{v^p} = \frac{m_e v_e^t}{\sqrt{2kTM}}. \quad (4.19)$$

В табл. 4.1 даны значения этой величины в % для двух значений температур при возбуждении некоторых важных для диагностики плазмы состояний атомов и молекул.

Таблица 4.1

Значения величины Δw (4.19)

Атом, молекула, возбужденное состояние	Порог возбуждения, эВ	$v_e^t \cdot 10^{-8}$, см · с ⁻¹	Δw , при 100 К	Δw , при 300 К
H($n = 4$)	12,75	2,12	90	52
H ₂ (d ³ Π)	13,87	2,21	66	38
D ₂ (d ³ Π)	13,88	2,21	47	27
He(3d ¹ D)	23,07	2,85	60	35
N ₂ (C ³ Π)	11,03	1,97	16	9
CO(B ¹ Σ)	10,77	1,88	15	9

Из таблицы видно, что, несмотря на разницу масс, при возбуждении атома электроном может заметно изменяться скорость атома. Величина $\Delta w = \Delta v / \Delta v^p$ тем больше, чем меньше масса атома, чем выше порог возбуждения и ниже газовая температура.

Возбуждение быстрыми электронами ($v_e' \approx v_e$) достаточно хорошо изучено. Задача допускает борновское приближение, ее решение описано в работе [18]. Основную роль играют столкновения с рассеянием электронов на малые углы, максимальная величина передаваемого импульса $p_{\max} \sim m_e v_e^a$. Физически такой результат вполне очевиден — передача импульса, существенно превышающая импульс атомных электронов сопровождается ионизацией. По этой причине для оценки относительного изменения скорости атомов, возбуждаемых пучком быстрых электронов по-прежнему пригодна формула (4.19).

Для описания доплеровского контура линии, возбуждаемой электронным ударом, следует найти функцию распределения возбужденных частиц по оси наблюдения Oz . Пусть до взаимодействия с электроном это распределение максвелловское (см.(1.4)):

$$f_M(v_z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}v^p} \exp \left\{ - \left(\frac{v_z}{v^p} \right)^2 \right\}. \quad (4.20)$$

После столкновения с электроном z -скорость атома v_z' . Пусть время жизни возбужденного атома меньше времени свободного пробега и частицы не испытывают соударений. Тогда распределение излучающих атомов имеет вид

$$f(v_z') = \int_{-\infty}^{\infty} f_M(v_z) f_{\text{exc}}(v_z, v_z') dv_z, \quad (4.21)$$

где функция $f_{\text{exc}}(v_z, v'_z)$ описывает распределение возбужденных атомов по компоненте скорости v'_z при условии, что до столкновения с электроном атомы имели скорость v_z . При изотропном распределении скоростей электронов функция $f_{\text{exc}}(v_z, v'_z)$ с помощью формулы (4.17) может быть связана с изменениями Δv модуля скорости:

$$f_{\text{exc}}(v_z, v'_z) = \begin{cases} \frac{1}{2\Delta v}, & \text{если } |v'_z - v_z| \leq \Delta v, \\ 0, & \text{если } |v'_z - v_z| > \Delta v. \end{cases} \quad (4.22)$$

Подставляя (4.19), (4.22) в (4.21) получим

$$f(v'_z) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}\Delta v v^{\text{p}}} \int_{v'_z - \Delta v}^{v'_z + \Delta v} \exp \left\{ - \left(\frac{v_z}{v^{\text{p}}} \right)^2 \right\} dv_z. \quad (4.23)$$

Из сравнения (4.20) и (4.23) видно, что распределения скоростей для возбужденных и невозбужденных атомов различаются, причем распределение (4.23), вообще говоря, не максвелловское. Заметим, что распределение (4.23) получено в предположении изотропного распределения скоростей электронов, т. е. для условий, типичных, в локальном смысле, для низкотемпературной плазмы.

Введем величину $\tilde{\omega} = (\nu - \nu_0)/\Delta\nu_{\text{D}}^{\text{e}}$, где ν и ν_0 , как и в (2.19)–(2.22) — текущая и центральная частоты, а $\Delta\nu_{\text{D}}^{\text{e}}$, для удобства нормировки, — полуширина доплеровского контура по уровню $1/e$, в отличие от чаще используемой полной ширины на высоте $\Delta\nu_{\text{D}}$ в (2.23). Тогда из (4.19), (4.23) следует, что контур спектральной линии описывается формулой

$$\varphi(\tilde{\omega})d\tilde{\omega} = \frac{1}{4\Delta w} [\text{erf}(\tilde{\omega} + \Delta w) - \text{erf}(\tilde{\omega} - \Delta w)] d\tilde{\omega}, \quad \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\tilde{\omega})d\tilde{\omega} = 1. \quad (4.24)$$

Если же при возбуждении проекция скорости на ось наблюдения не меняется, контур линии будет нормальным доплеровским (гауссовым) (2.24) с заменой $u \rightarrow \tilde{\omega}$. Это имеет место в упомянутом примере возбуждения коллимированным электронным пучком при наблюдении нормально к оси пучка.

На рис. 4.9 показаны контуры линий, нормированные на единичную площадь. Контуры 2 и 3, описываемые (4.24), шире гауссова 1, их ширина увеличивается с ростом Δw . Для $\Delta w = 0,3$ отличие от гауссовой ширины около 3%, для $\Delta w = 0,6$ — 13%. На рис. 4.10 представлены зависимости систематической погрешности $\Delta T/T$ при определении температуры по ширинам линий

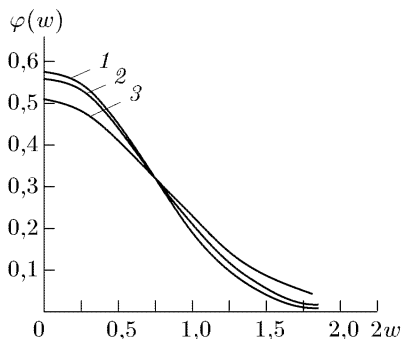


Рис. 4.9. Контурсы спектральных линий: 1 — гауссов контур; 2 и 3 — контуры (4.21) при $\Delta w = 0,3$ и $\Delta w = 0,6$

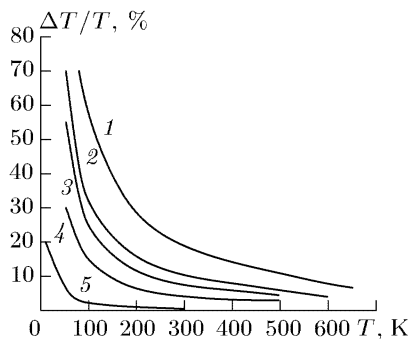


Рис. 4.10. Зависимости систематических погрешностей определения температуры нейтрального газа по ширинам линий H (1), H₂ (2), D₂ (3), N₂ и CO (5) от температуры

некоторых атомов и молекул от истинной температуры газа без учета этого дополнительного уширяющего фактора. Если для измерений используются линии сравнительно тяжелых частиц (N₂, CO), то при реально встречающихся в условиях плазмы температурах погрешность мала. Для легких атомов и молекул ошибка возрастает. Погрешность превосходит 10% в случае атома водорода при $T < 550$ К, в случаях H₂ — при $T < 300$ К, He — $T < 250$ К, D₂ — $T < 150$ К. Результаты систематических измерений температур газа в разрядах с криогенным охлаждением соответствуют приведенным расчетам [1]. Из данных рис. 4.10 можно приблизительно оценить абсолютную, не зависящую от температуры и легко учитываемую, систематическую погрешность измерений, связанную с этим эффектом: для H — $\Delta T = 55$ К, для H₂ — $\Delta T = 30$ К.

Резюмируя, можно сказать, что, за исключением отмеченных легких атомов и молекул при низких температурах охлаждения, измерения доплеровских ширин линий, возбуждаемых электронным ударом, обеспечивают точность определения величин температур нейтрального газа плазмы, приемлемую для большинства практических задач.

4.1.5. Спектроскопические проявления движения ионов в плазме. Электрические поля в плазме вызывают направленное движение заряженных частиц. Это приводит к доплеровскому сдвигу спектральных линий, излучаемых ионами. Кроме того, благодаря явлению резонансной перезарядки с сохранением скоростей взаимодействующих атома и иона в собственном газе [19], возникает и направленное движение нейтральных частиц,

также сопровождаемое сдвигом линий. Эти проявления и их использование для диагностики плазмы описаны в обзоре [20]. В нем рассмотрены случаи, когда возбуждение иона в излучающее состояние происходит прямым электронным ударом из основного состояния атома. Принимается, что скорость иона в момент возбуждения совпадает со скоростью атома. Как следует из предыдущего раздела, такое пренебрежение может считаться оправданным для сравнительно тяжелых частиц и при температурах выше комнатной. Более высокий порог возбуждения ионов по сравнению с порогом возбуждения связанных состояний нейтралов принципиально ситуацию не меняет.

Изменение скорости возбужденного иона происходит под действием электрического поля и проявляется в спектре за время жизни излучающего состояния. Если z -компонента скорости v_z за время t изменяется по сравнению с z -компонентой v_{z0} возбуждаемого атома $v_z = v_{z0} + (eE/M)t$ (поле E направлено вдоль z , M — масса атома), то распределение излучающих частиц по v_z (совпадающее с распределением интенсивности в доплеровском контуре (2.25), (2.26)) может быть найдено путем усреднения по времени жизни τ_r с учетом (4.15). Если распределение атомов по v_{z0} максвелловское, то для средней проекции скорости \bar{v}_z и ее среднего квадрата справедливо [20]

$$\bar{v}_z = \bar{v}_{z0} + \tau_r \frac{eE}{M}, \quad (4.25)$$

$$\bar{v}_z^2 = \bar{v}_{z0}^2 + 2\bar{v}_{z0} + 2 \left(\tau_r \frac{eE}{M} \right)^2. \quad (4.26)$$

При возбуждении иона из основного состояния атома $\bar{v}_{z0} = 0$ и по известному времени жизни излучающего состояния, по сдвигу линии из (4.25), может быть найдено электрическое поле.

Если возбуждение верхнего уровня оптического перехода иона происходит из основного состояния иона и время жизни иона значительно превышает время его высвечивания, так, что $\bar{v}_{z0} \gg \tau_r(eE/M)$, то измерения сдвига и полуширины линии, в соответствии с (4.25) и (4.26), дают сведения о средних величинах скорости и энергии ионов в основном состоянии. Полагая далее, что распределение скоростей невозбужденных ионов максвелловское и может быть охарактеризовано температурой T_i , возможно связать эту температуру с температурой нейтральных частиц газа T_g и скоростью дрейфа v_d иона A^+ в окружении частиц B с массой M_B по приближенной формуле [21]:

$$T_i = T_g + \frac{M_B v_d^2 (A^+)}{3k_B}. \quad (4.27)$$

Простота формулы (4.27) основана на знании v_d , что составляет самостоятельную задачу — проведение измерений или решение кинетического уравнения. Другой подход к описанию средней энергии (температуры) ионов может быть основан на модели релаксации средней энергии, описанной выше в п. 4.1.3.Б. При этом

в формулах (4.15–4.16) под τ_T следует понимать время жизни иона в основном состоянии τ_i . Этот подход использовался, в частности, при интерпретации измерений доплеровского уширения и сдвига линий ионов металлов в плазме вакуумной дуги [17]. На рис. 4.11 показаны результаты измерений средней энергии ионов по контурам линий переходов Cu^+ в буферном газе N_2 при отклонениях кинетической энергии ионов от равновесия более, чем на 10 эВ. Данные измерений (усреднено по шести спектральным линиям) хорошо описываются формулой (4.12). Величины сечения соударений и времени жизни иона в плазме

используются как подгоночные параметры и составляют $\sigma_{N,M}^0 = (4,1 \pm 1,5) \cdot 10^{-15} \text{ см}^{-2}$ ($N = \text{Cu}^+$, $M = \text{N}_2$) и $\tau_i = 10^{-5} \text{ с}$ ($i = \text{Cu}^+$). В таких методах исследования движения ионов в основном состоянии существенно предположение о том, что возбужденный ион в излучающем состоянии в течение радиационного времени жизни не испытывает столкновений с изменением скорости. По этой причине они применимы, главным образом, к плазмам низкого давления.

4.2. Распределения молекул по вращательным уровням

4.2.1. О выделении больцмановских ансамблей в системе связанных состояний частиц. В разделе 1.3 при классификации моделей неравновесной плазмы введено понятие парциальных температур в пределах групп связанных состояний частиц. Это весьма полезный и широко применяемый прием, который, если допустим, позволяет существенно понизить число параметров, описывающих состояние плазмы. При этом формула

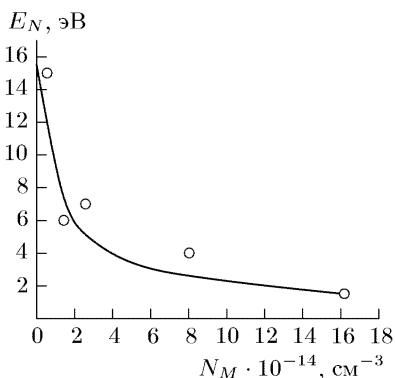


Рис. 4.11. Зависимость средней кинетической энергии иона Cu^+ в вакуумной дуге [17]. Буферный газ — азот ($M = \text{N}_2$). Точки — измерения по аномальному доплеровскому уширению (усреднено по 6 переходам). Кривая — расчет по (4.12)

Больцмана (1.5) справедлива хотя и для ограниченного, но часто большого числа уровней, что дает возможность описывать запас энергии в выделенных степенях свободы внутренних движений частиц с помощью «температур возбуждения».

Поясним это положение на простейшем примере неизотермической смеси частиц сортов A и B с плотностями N^A , N^B , массами m_A , m_B и максвелловскими распределениями по скоростям при температурах T_A и T_B . Пусть частицы A имеют n энергетических уровней с заселенностями N_i ($1 \leq i \leq n$). При столкновениях частиц происходят переходы между уровнями частиц A с константами скоростей $k_{ij}^{A,B}$, причем при переходах $i \rightleftharpoons j$ партнер по столкновению (A или B) рассматривается как бесструктурная частица. В стационарных условиях

$$0 = \frac{dN_i}{dt} = \sum_{j \neq i} [N_j(N^B k_{ji}^B + N^A k_{ji}^A) - N_i(N^B k_{ij}^B + N^A k_{ij}^A)] - N_i A_i + \Phi_i. \quad (4.28)$$

Здесь $i, j = 1, 2, \dots, n$, A_i — скорость перехода частиц с уровня i в состояния вне n рассматриваемых, Φ_i — скорость заселения уровня i от внешнего источника. Примем также, что скорости переходов $i \rightleftharpoons j$ при столкновениях превышают скорости обмена с внешними системами:

$$N^{A,B} k_{ij}^{A,B}, N^{A,B} k_{ji} \gg A_i, \Phi_i / N_i. \quad (4.29)$$

Тогда однородная система (4.28) имеет единственное решение для N_i / N_j ($\det \|N^B(k_{ji}^B - k_{ij}^B) + N^A(k_{ji}^A - k_{ij}^A)\| = 0$, в чем легко убедиться, складывая строки):

$$\frac{N_j}{N_i} = \frac{N^B k_{ij}^B + N^A k_{ij}^A}{N^B k_{ji}^B + N^A k_{ji}^A}. \quad (4.30)$$

Используя принцип детального баланса, получим (см. также [22, 23])

$$\frac{N_j g_j}{N_i g_i} = \frac{N^B k_{ji}^B \exp\left\{-\frac{\Delta E_{ij}}{k_B T_{AB}}\right\} + N^A k_{ji}^A \exp\left\{-\frac{\Delta E_{ji}}{k_B T_A}\right\}}{N^B k_{ij}^B + N^A k_{ij}^A}, \quad (4.31)$$

где g — статистический вес, ΔE_{ij} — разница энергий уровней i и j , k_B — постоянная Больцмана, $T_{AB} = (T_A m_B + T_B m_A) \times (m_A + m_B)^{-1}$. Распределение (4.31), вообще говоря, не больцмановское (1.5), но переходит в него с $T_{AB} = T$ при $T_A = T_B = T$.

Пусть A — атомы или молекулы, B — электроны, тогда $T_{AB} \approx T_B$. В условиях слабоионизованной молекулярной

плазмы типично $N_A/N_B \sim 10^5-10^9$ и для оценки положим $k_{ij}^{A,B} \sim \bar{v}^{A,B} \bar{\sigma}^{A,B}$, $\bar{v}^B \sim 10^3 \bar{v}^A$, $\bar{\sigma}^A \sim \bar{\sigma}^B \sim 10^{16}$ см². Если также разность энергий рассматриваемых уровней достаточно мала и $\exp\{-\Delta E_{ij}/k_B T_B\} \sim 1$, то (4.31) переходит в (1.5) с $T = T_A$. То есть при сделанных предположениях и использованных типичных параметрах в системе уровней устанавливается больцмановское распределение при температуре, равной температуре поступательной степени свободы тяжелых частиц. Плазма, таким образом, отвечает модели ЧЛТР (п. 1.3) по признаку существования парциальных температур — двух постулированных поступательных газа T_A , электронов T_B и устанавливающейся температуры возбуждения уровней T_A . Физический смысл результата данной оценки достаточно прост — столкновения частиц A между собой и с электронами приводят к эффективному статистическому перераспределению заселенностей в системе уровней. То, что температура возникающего распределения совпадает с кинетической температурой тяжелых частиц A объясняется их значительно большей плотностью.

Принятым условиям «компактности» структуры уровней и большим, близким к газокинетическим, сечениям переходов между уровнями при столкновениях с тяжелыми частицами отвечают уровни вращательной энергии молекул в фиксированном электронно-колебательном состоянии. Этими соображениями и руководствуются, привлекая спектроскопические методы определения температуры газа $T_A = T$ неравновесной плазмы по относительным заселенностям вращательных уровней молекул. Температура возбуждения в этом случае называется вращательной температурой $T_r = T$. Если система вращательных уровней (обычно нумеруемых квантовыми числами J , N или K — Приложение 4) принадлежит к верхнему состоянию оптического перехода, то интенсивность вращательной компоненты спектра

$$I_{J'J''} = \text{const } \nu^A \exp\left\{-\frac{F(J')}{k_B T}\right\} S_{J'J''}, \quad (4.32)$$

где $\nu_{J'J''}$ — частота перехода $J' - J''$, $F(J)$ — вращательный терм, $S_{J'J''}$ — фактор интенсивности во вращательной структуре (Приложение 5). Измеряя относительные интенсивности вращательных линий, по углу наклона α прямой,

$$\ln \left[\frac{\text{const } I_{J'J''}}{\nu_{J'J''}^A S_{J'J''}} \right] = f(F(J')), \quad (4.33)$$

можно определить температуру газа:

$$k_B T \sim \text{ctg } \alpha. \quad (4.34)$$

Вместе с тем, уже из (4.29)–(4.31) видны ограничения такого подхода. В частности, условие (4.29) хорошо выполняется для молекул в основных электронно-колебательных состояниях. Из (4.28) видно, что для возбужденных электронных состояний с малым радиационным временем жизни (A_i сводится к коэффициенту Эйнштейна) заселенности определяются механизмами возбуждения,

$$N_i = \Phi_i / A_i, \quad (4.35)$$

и возможность введения температуры возбуждения (вращательной температуры $T_A = T_r$) определяется спецификой Φ_i . Следует также учитывать, что для легких молекул с большой вращательной постоянной условие компактности энергетической структуры по сравнению с $k_B T$ распространяется на ограниченное число вращательных уровней, что может нарушать сделанные для оценок допущения и в отношении основных электронных состояний молекул.

Указанные соображения и качественный характер оценок вызывают большое число экспериментальных и более детальных теоретических исследований вопроса о вращательных распределениях в неравновесных условиях. Наряду с измерениями по доплеровским контурам, отождествление вращательной температуры с газовой служит одним из главных методов термометрии плазмы и важно понимать его возможности и ограничения.

4.2.2. Распределения молекул по вращательным уровням в электронном состоянии с большим временем жизни. Условие (4.29) справедливости приведенных выше простых классических оценок подразумевает, в частности, что время жизни электронно-колебательного состояния, к которому относится ансамбль вращательных уровней, имеет время жизни $\tau_i = 1/A_i$, достаточное для установления стационарного вращательного распределения. К таковым относятся основные и долгоживущие метастабильные состояния. Использование единого времени установления вращательного распределения и большая частота переходов $i \rightleftharpoons j$ предполагают, в свою очередь, что расстояние между соседними уровнями $i = K, j = K + 1$ меньше энергии поступательного движения $\Delta E_{K,K+1} \approx 2BK \ll k_B T$ (K — номер вращательного уровня, B — вращательная постоянная). Тогда формируется больцмановское вращательное распределение. Для большинства молекул в основных состояниях и в широком круге экспериментальных условий это выполняется вплоть до больших K , о чем можно судить по наблюдаемым в спектрах интенсивностям линий. Типичное время установления распределения не намного превышает время между газокинетическими столкнове-

ниями [24, 25]. Например, по данным различных авторов, при температурах вблизи комнатной необходимое для этого число Z столкновений в собственном газе составляет (5–20) для N_2 и O_2 , (10–15) для CO_2 и CH_4 , (5–8) для SF_6 и CCl_4 .

На рис. 4.12 показан пример КАРС-спектра азота в тлеющем разряде [26]. Определенные из интенсивностей линий с помощью формул (3.83)–(3.85) заселенности вращательных уровней N_K показаны на этом же рисунке в виде зависимости $\ln(N_K/g_K)$ от величины $F(K)/B_v = K(K+1)$, пропорциональной вращательной энергии в состоянии $N_2(1\Sigma, v=1)$ (см. Приложение 4, (П.4.3), $B_v = 1,47 \text{ см}^{-1}$ — вращательная постоянная). Линейность зависимости в этих координатах говорит о распределении г

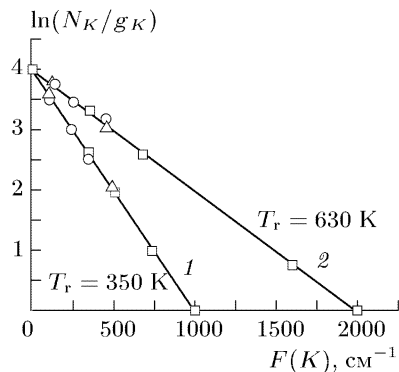


Рис. 4.13. Зависимости заселенности вращательных уровней $OH(X^2\Pi, v=0)$ от энергии вращательного терма. Измерения по линиям ветвей: $\square - Q_1$, $\circ - R_2$, $\triangle - P_1$. 1 и 2 — давления паров воды 0,5 Торр и 4 Торр. Разряд в охлаждаемой водой разрядной трубке диаметром 20 мм, ток 15 мА

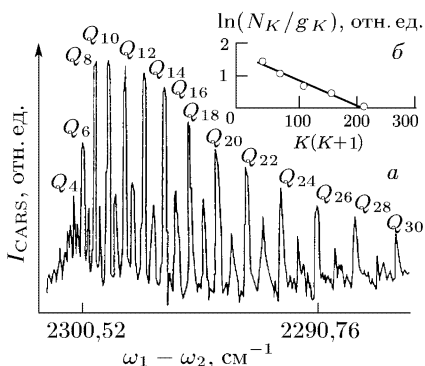


Рис. 4.12. Вращательная структура КАРС-спектра полосы $N_2(1\Sigma, v=1 \rightarrow v=2)$. Разряд в азоте в трубке диаметром 36 мм, давление 9,5 Торр, ток 50 мА: *a* — вид спектра; *б* — относительные заселенности вращательных уровней от $K(K+1)$, вращательная температура 600 К [29]

Больцмана, в данном случае, с температурой $T_r = 600 \text{ К}$. Эта температура отождествляется авторами [26] с газовой температурой, $T_r = T$.

На рис. 4.13 приведены аналогичные вращательные распределения в основном состоянии радикала гидроксила $OH(2\Pi, v=0, B_v = 18,5 \text{ см}^{-1})$, полученные в [6] методом линейчатого поглощения (п. 3.2.2). Величины вращательных температур совпадают с температурами газа, что контролировалось измерениями независимыми методами.

Картина формирования распределений становится более сложной, если расстояние между неэквидистантными вращательными уровнями сопоставимо или

превышает среднюю тепловую энергию поступательного движения $\Delta E_{K,K+1} \geq k_B T$. Сделанные выше классические оценки в этой области условий не справедливы. Для молекул типа N_2 , CO , O_2 это имеет место для уровней с небольшими K при температурах (1–20) К, например, в условиях быстрых течений разреженных газов и плазмы [28]. Однако, для легких молекул типа H_2 , D_2 , HD с большой вращательной постоянной такая ситуация может встречаться и в газовых разрядах. Так, для $H_2(X^1\Sigma)$ величина $B_v \approx 60 \text{ см}^{-1}$, к тому же трудно перемешиваемые столкновениями орто- и пара-модификации чередуются с изменением номера вращательного уровня (Приложение 1) и уже при малых K стационарное вращательное распределение может отличаться от больцмановского. Конкретный вид распределения зависит от соотношения скоростей возбуждения уровней электронами, тяжелыми частицами, диффузии и др.

На рис. 4.14 показаны вращательные распределения $H_2(1^1\Sigma, v=0)$ в голове страты в охлаждаемом жидким азотом разряде в водороде при различных давлениях газа. Измерения проведены методом КАРС [29]. Различным давлениям соответствуют различные температуры газа, определенные термопарой и по доплеровскому уширению с согласующимися результатами. Наклоны прямых 1–4 на рисунке соответствуют этим температурам. При температурах 230 К и 180 К распределения практически больцмановские с этими же вращательными температурами. При $T = 145 \text{ К}$ заметно небольшое отклонение в сторону перезаселения уровней по мере увеличения номера. Более существенные отклонения наблюдаются в охлаждаемом разряде в смеси H_2 – He — рис. 4.15. Различия для разрядов в H_2 и H_2 – He при той же температуре газа авторы [29, 30] связывают с изменением средней энергии и плотности электронов. Такой вывод сделан на основе сопоставления измерений с теоретическим рассмотрением [31], в результате которого предложены рекуррентные соотношения для заселенностей уровней ротатора при одновременном возбуждении тяжелыми частицами и электронами. При этом параметры нейтрального и электронного компонентов задаются феноменологически. Состояние теоретических исследований о возбуждении вращений молекул в основном электронном состоянии описано в обзорах [32, 33].

4.2.3. Возбуждение электронно-колебательно-вращательных (ЭКВ) уровней молекул электронным ударом.

А. Наблюдения и общие соображения. Исследованиям процессов возбуждения электронных оболочек молекул электронами посвящено большое количество работ (см. [33–35]). Наиболее

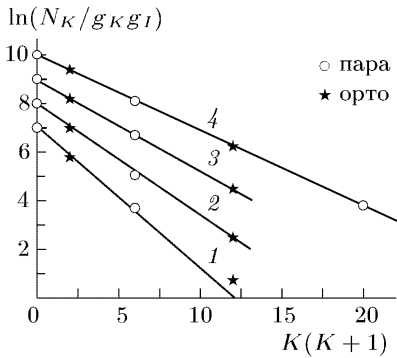


Рис. 4.14. Зависимости заселенностей вращательных уровней $\text{H}_2(1^1\Sigma, v=0)$ от $K(K+1)$. Разряд в H_2 , диаметр трубки 20 мм, ток 40 мА, охлаждение жидким азотом. Давления, Торр: 1—0,5; 2—1; 3—2; 4—4. Измерения в головке страты. Прямые соответствуют больцмановским распределениям с температурами $T = 145 \text{ K}$ (1), 180 K (2), 230 K (3), 280 K (4)

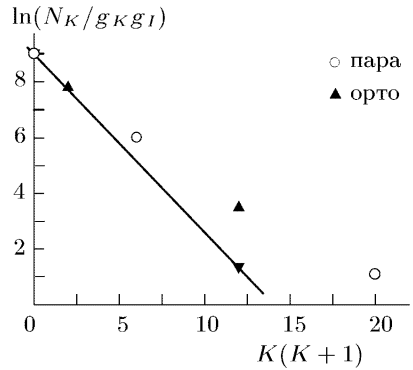


Рис. 4.15. Зависимости заселенностей вращательных уровней $\text{H}_2(X^1\Sigma, v=0)$ от $K(K+1)$. Разряд в $\text{H}_2\text{-He}(1:3)$, диаметр трубки 20 мм, ток 40 мА, охлаждение жидким азотом. Давление 0,5 Торр. Прямая — больцмановское распределение при $T = 145 \text{ K}$

подробная информация извлекается из экспериментов с электронными пучками, распространяющимися в газе или с пересекающимися электрон-молекулярными пучками. В таких экспериментах молекулы находятся преимущественно в основном электронно-колебательном состоянии и для определения сечений возбуждения отдельных колебательных уровней возбужденных электронных состояний достаточно монохроматизация энергий электронов пучка $\sim 0,1\text{--}0,3 \text{ эВ}$, что сочетается с возможностями детектирования возникающего свечения [36].

Характерный масштаб вращательной структуры $\sim 10^{-3} \text{ эВ}$, в основном состоянии заселено значительное число вращательных уровней, что затрудняет определение сечений индивидуальных вращательных переходов. Традиционно ограничиваются соображением, что легкий электрон не может сообщить молекуле значительного момента количества движения. В терминах квантовых чисел это соответствует правилу отбора $\Delta K \approx 0$. Отсюда следует, что если в основном состоянии вращательное распределение больцмановское, то между вращательными температурами T''_r и T'_r основного и возбужденного состояний выполняется соотношение

$$T''_r B'_v = T'_r B''_v. \quad (4.36)$$

Эта точка зрения констатирована, в частности, в известной монографии [37]. Однако, изучение интенсивностей тонкой структуры электронных спектров гомоядерных молекул, возбуждаемых электронами приводит к выводу, что это правило, по крайней мере строго, не выполняется. Для переходов с короткоживущих возбужденных состояний это приводило бы к чередованию интенсивностей в возбужденном электронным ударом спектре, соответствующему влиянию ядерного спина на статистику уровней, чего не наблюдается в действительности [38]. Поэтому следует использовать какие-то иные, по сравнению с указанным правилом отбора, ограничения на величину передаваемого момента импульса. В частности, для целей исследования газовых потоков с помощью диагностического электронного пучка обсуждалась аналогия с оптическими вероятностями [39]. Она соответствует дипольному приближению Бете–Борна для «обобщенной силы осциллятора», равной при больших энергиях зондирующих электронов (\sim кэВ) оптической силе осциллятора (для дипольно-разрешенных переходов) [23]. Последующие экспериментальные исследования по возбуждению молекул электронами показали, что и эта модель встречает затруднения. Спектроскопические измерения при низких газовых температурах обнаружили заметные превышения вращательной температуры над газовой и тенденцию распределений по уровням к отклонению от Больцмановских [40]. Аналогичные факты, в том числе и при температурах газа, близких к комнатным отмечены и в работах [19, 20], причем величина и характер различий зависят от энергии электронов даже при энергиях много больших порога возбуждения. Таким образом, общезначимый вопрос о возможных изменениях вращательного состояния молекулы при возбуждении ее электронными состояниями электронами имеет практическое значение в диагностике плазмы и газовых потоков.

Говоря о теоретических работах, отметим, что последовательное решение задачи о возбуждении отдельных вращательных уровней при изменении электронной конфигурации молекулы в результате ее взаимодействия с электроном методами квантовой механики чрезвычайно сложно. Привлечение же модельных представлений, в том числе, фактически постулируемых, отмеченных выше, требует ясных критериев применимости. С этим, по-видимому, связано различие мнений по этому вопросу.

Одна из первых оценок возможных изменений вращательных состояний в обсуждаемом процессе была предпринята А. Д. Сахаровым [22] на основе классических соображений при прицельном параметре, равном размеру молекулы. На примере молекулы азота указывалось на возможность изменения вращательных чисел

вплоть до $\Delta K \approx 5-7$. Несомненно качественный характер оценки не нашел, однако, последующего использования. В связи с экспериментами по возбуждению молекул H_2 электронным пучком в триоде в [43] делалась попытка теоретического анализа в рамках модели объединенных атомов при энергиях электронов много выше пороговой. Из расчетов следовало, что $\Delta K \approx 0$, в противоречии с наблюдениями излучения на переходах с уровней при высоких K . Высказано мнение, что либо груба модель, либо в заселении излучающего состояния $\text{H}_2(d^3\Pi)$ играют роль вторичные процессы, причем последнему отдавалось преимущество.

Укажем также на теоретические работы [44–47], использующие адиабатическое приближение. Предполагается, что за время столкновения с партнером ядра молекулы не успевают сместиться и задача разбивается на два этапа — сначала рассматривается рассеяние на молекуле с неподвижными ядрами, а затем учитывается их движение. Такой подход был предложен Чейзом [48] при решении задачи о возбуждении ядер нуклонами и позже распространен на столкновения с электронами [49]. При этом электронное состояние полагалось фиксированным. В работе [44] последнее ограничение было преодолено и, в общем виде, рассмотрена задача о возбуждении электронами электронно-колебательно-вращательных (ЭКВ) уровней. Малым параметром задачи служит отношение времени соударения к характерному времени внутренних движений молекулы. В работе [47], однако, было обращено внимание, что в случае столкновения с электроном наличие дополнительного, хотя и связанного с первым, малого параметра — отношение масс электрона и ядер — позволяет рассчитывать на то, что область применимости приближения можно распространить и на область припороговых энергий, когда скорость электрона мала и время столкновения увеличивается. Основываясь на этом приближении и технике T -матрицы рассеяния получены аналитические выражения для сечений возбуждения ЭКВ уровней [44–47]. В работах [44, 47] эти формулы приведены для различных комбинаций типов связи моментов начального и конечного электронных состояний молекулы. Приведем формулу для случая, когда спин-орбитальное взаимодействие мало, мультиплетная структура в спектре не разрешается и имеет смысл говорить о суммарном по индексу мультиплетности r сечении:

$$\begin{aligned} \sigma_{K''K'} &= \sum_{J'} \sigma_{J''J'} = \\ &= (2K + 1) \sum_r [Q_r + Q_r^*] \begin{pmatrix} K' & r & K'' \\ A' & A'' - A' & -A'' \end{pmatrix}^2. \end{aligned} \quad (4.37)$$

Здесь в больших круглых скобках — $3j$ -символ, J — квантовое число полного момента, L — квантовое число проекции орбитального момента электронов на ось молекулы; величины с двумя штрихами относятся к основному состоянию, с одним — к возбужденному, Q — электронный матричный элемент, не зависящий от вращательных чисел. Наличие двух наборов Q_r и Q_r^* отражает вклад двух частей — зависящих и не зависящих от спина возбуждающегося электрона. При возбуждении состояний с изменением спина молекулы все $Q_r = 0$, без изменения — $Q_r^* = 0$. При $L' = L''$ выражение (4.37) переходит в полученное в работе [49] для возбуждения вращений молекул без изменения электронного состояния.

Б. Экспериментальное определение изменений вращательных состояний молекул электронным ударом в плазме. Идею измерений изменения углового момента при электрон-молекулярных столкновениях можно пояснить с помощью (4.37). Эта формула имеет простую интерпретацию, если начальным является Σ -состояние ($L'' = 0$). В этом случае, как нетрудно убедиться с учетом свойств $3j$ -символов, для переходов из низшего вращательного состояния с $K'' = J'' = 0$ сумма по r содержит единственный член $r = K''$ и $\sigma_{0,K'}$ совпадает с соответствующими парциальными сечениями. Интерпретация аналогична и когда $L'' = 0$.

В цикле работ [47, 50, 51] описаны исследования спектров газового разряда в следующей постановке. Изучались спектры молекулы водорода с большой вращательной постоянной в условиях разряда, для которых имеются сведения (п. 4.2.2) о вращательных распределениях в основном электронном состоянии. В слабых разрядах с охлаждением жидким азотом для орто- $\text{H}_2(X^1\Sigma, v = 0, K'' - \text{нечетные})$ заселенным оказывается преимущественно один уровень $K'' = 1$. Вращательные распределения в возбужденных электронных состояниях $\text{H}_2(d^3\Pi, I^1\Pi)$ определялись по интенсивностям во вращательной структуре спектра излучения ЭКВ переходов $d^3\Pi - a^3\Sigma, I^1\Pi - B^1\Sigma$. В возбужденных Π -состояниях как для орто-, так и для пара-модификаций присутствуют уровни со всеми возможными $K' = 1, 2, 3, \dots$. Вместе с тем, орто- и пара-молекулы в возбужденных состояниях с $L \neq 0$ могут быть различены в спектроскопическом эксперименте за счет правил отбора для оптических переходов (Приложение 4). Малое радиационное время жизни $\sim 10^{-8}$ с возбужденных состояний соответствует условию (4.35) отсутствия перераспределения молекул по уровням этих состояний за счет столкновений с атомами и молекулами при низких (0,1–10 Торр) давлениях газа. Электронные состояния возбуждались прямым электронным ударом, что подтверждало зависимости интенсивностей в спектрах от

токов и давлений. Таким образом, в эксперименте, в соответствии с (4.35), определялись константы скорости заселения вращательных состояний как результат усреднения сечений по скоростям электронов $A_i = a_{1,1+\Delta K} = \langle v_e \sigma_{K''=1, K'} \rangle$. Измеренные значения $a_{1,1+\Delta K}$ представлены на рис. 4.16. Для возбуждения различных электронных состояний эти значения также несколько различны. В целом, видно, что наиболее вероятны переходы с изменениями $\Delta K = 0$ и 1, хотя, в отличие от оптических правил отбора, при электронном возбуждении возможны и изменения момента с $\Delta K = 2-5$, но с уменьшающейся вероятностью.

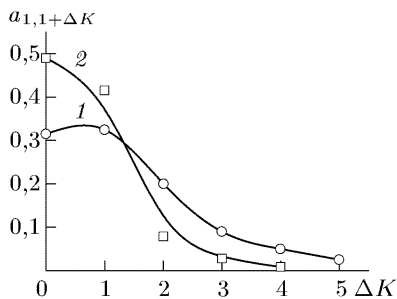


Рис. 4.16. Зависимость констант скоростей возбуждения вращательных уровней от ΔK для переходов ${}^1\Sigma-d^3\Pi(1)$ и ${}^1\Sigma-1^1\Pi(2)$ водорода

Как ясно из постановки экспериментов [47, 50, 51], в них может быть определен лишь вектор значений $a_{1, K'}$. Для нахождения полной матрицы $a_{K'', K'}$ следует привлечь дополнительные соображения, в том числе, с использованием выражения (4.37). Если принять, что энергетические зависимости $\sigma_{K'' K'}$ с различными K'' , K' близки или совпадают, то $a_{K'', K'} = \langle v_e \sigma_{K'', K'} \rangle \approx \bar{v}_e \bar{\sigma}_{K'', K'}$, где \bar{v}_e — средняя скорость электронов, $\bar{\sigma}_{K'', K'}$ — эффективное сечение процесса, совпадающее, с точностью до множителя, с сечением в (4.37). Тогда $a_{K'', K'} \sim \sigma_{K'' K'}$ и к их относительным величинам это выражение может быть применено. Так, в случае возбуждения состояния $H_2(d^3\Pi)$ со слабым спин-орбитальным взаимодействием в формуле (4.37) следует положить $Q_r = 0$, а набор Q_r^* может быть найден из сопоставления с экспериментальными данными для $a_{1, K'}$. Расчеты, проведенные в работе [47] на примере возбуждения этого состояния, показали, что с удовлетворительным приближением матрица $a_{K'', K'}$ может быть восстановлена с помощью допущения о «симметрии»,

$$a_{K'', K''+\Delta K} = a_{K'', K''-\Delta K}, \quad (4.38)$$

и «подобия»,

$$\frac{a_{1,1+\Delta K_1}}{a_{1,1+\Delta K_2}} = \frac{a_{K'', K''+\Delta K_1}}{a_{K'', K''+\Delta K_2}}, \quad (4.39)$$

ее элементов.

С помощью полученной матрицы могут быть рассчитаны распределения по ЭКВ уровням при известных вращательных

распределениях в основном электронном состоянии. Если в основном состоянии эти распределения больцмановские, то ЭКВ распределения могут быть рассчитаны при разных температурах и сравнены с экспериментом. Такие сопоставления показаны на рис. 4.17. В этих примерах распределения по ЭКВ уровням состояния $\text{H}_2(d^3\Pi, v=0)$ определялись по спектру системы Фулхера

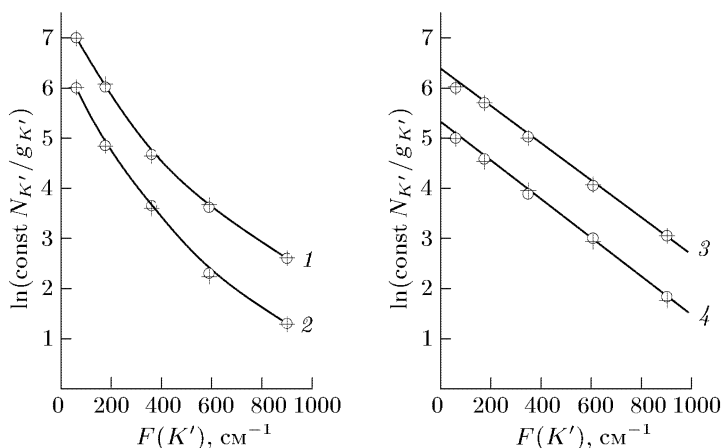


Рис. 4.17. Распределения $\text{H}_2(d^3\Pi, v'=0)$ по вращательным уровням. Разряд в H_2 , диаметр трубки 20 мм, ток 30 мА, давление 0,5 Торр. 1, 2 — $T = 300$ К; 3, 4 — $T = 800$ К. 1, 3 — ортоводород, 2, 4 — параоводород. \circ — измерения, $+$ — расчет с использованием $a_{K'K''}$

(Приложение 4), в расчетах использованы соотношения (4.38), (4.39) и зависимость 1 рис. 4.16. Температура газа определялась независимыми методами — КАРС-измерениями, а также по доплеровскому уширению линий атомов и молекул водорода. Расчетные и измеренные распределения хорошо согласуются. При близкой к комнатной температуре ЭКВ распределения не являются больцмановскими, в отличие от распределений в основном $\text{H}_2(1\Sigma)$ состоянии (рис. 4.14). С ростом температуры газа T распределение в $\text{H}_2(d^3\Pi)$ приобретает больцмановский характер. При $T = 800$ К вращательное распределение практически больцмановское, а вращательная температура $T_r = 410$ К связана с газовой (равной вращательной температуре основного состояния) соотношением (4.36), учитывающим различие вращательных констант (Приложение 4). С точностью до (4.36) «копирование» вращательного распределения при возбуждении молекул электронным ударом выполняется лишь в случае

$$k_B T \gg B_v'' \quad (4.40)$$

Это следует учитывать при измерениях газовой температуры по относительным интенсивностям. Относительно строгости неравенства можно отметить, например, что, если через точки, описывающие заселенности вращательных уровней в полулогарифмической зависимости от энергии вращательных термов, провести прямую (4.33) по методу наименьших квадратов, то температура, определяемая, с учетом (4.36), по ее наклону (4.34), будет отличаться от газовой менее, чем на 10% при $k_B T > 7B_v''$ [47].

Если (4.40) выполняется, а это, как правило, имеет место для относительно тяжелых молекул и не слишком низких температур, то конкретный вид матрицы $a_{K'',K'}$ не столь существенен, может быть применено приближение $\Delta K \approx 0$. Это подтверждает большой практический опыт измерений газовых температур плазмы по относительным интенсивностям во вращательной структуре электронных эмиссионных спектров молекул, но только при условии, что спектры возбуждаются прямым электронным ударом.

4.2.4. Возбуждение ЭКВ уровней тяжелыми частицами. Если эффекты, связанные с сообщением момента импульса молекуле электроном при возбуждении электронной оболочки молекулы обнаруживаются в весьма ограниченной области условий, то возбуждение вращений тяжелыми частицами может быть более выраженным. Сильные отступления энергии вращений молекул от равновесных значений многократно отмечались в работах по спектроскопии неравновесных химических реакторов, лазерных сред, газовых течений (см., например, о спектрах C_2 , CH , CuH [37], о спектрах CN , NH [52], библиографию в работе [38] и др.). Ситуация вполне аналогична той, что уже обсуждалась в п. 4.1 о нетепловом поступательном движении атомов и молекул и возникает в результате перераспределения дефекта энергии в нерезонансных взаимодействиях. Рассмотрим ее на примерах, достаточно типичных в спектроскопии плазмы.

А. Радикалы OH , фиолетовые полосы. Этому объекту посвящены многочисленные, в том числе ранние, исследования [53–56]. На рис. 4.18 показаны зависимости величины

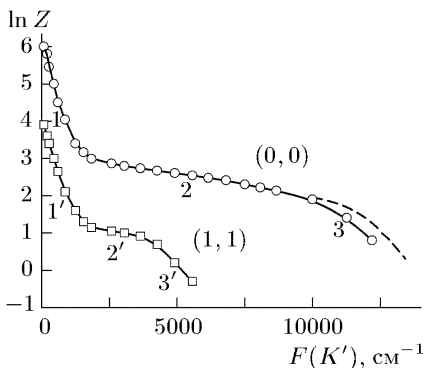
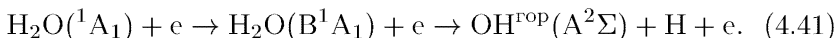


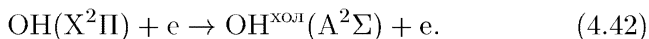
Рис. 4.18. Распределения $OH(A^2\Sigma, v')$ по вращательным уровням. $v' = 0$ — зависимость 1–2–3, $v' = 1$ — зависимость 1'–2'–3'. Разряд в парах воды, диаметр трубки 20 мм, ток 20 мА, охлаждение водой. Штриховая кривая с поправкой на преддиссоциацию

$Z = \text{const } I_{K'K''}/[\nu^4(S_{K'K''} + S'_{K'K''})]$, описывающей, с точностью до небольшой поправки на реабсорбцию при измерениях на переходе $\text{OH}(A^2\Sigma - 2\Pi)$, распределение $N_{K'}/g_{K'}$ молекул $\text{OH}(A^2\Sigma)$ по вращательным уровням в разряде в парах воды при давлении 0,5 Торр [38]. Измерения проведены по (0, 0) и (1, 1) колебательным полосам. Кривая 1–2–3 соответствует колебательному состоянию $v' = 0$, 1'–2'–3'-состоянию $v' = 1$ (из-за небольшого различия вращательных постоянных $B_{v'=0}$ и $B_{v'=1}$ масштаб по оси абсцисс незначительно искажен для кривой 1'–2'–3'). Зависимости состоят из трех характерных участков. Участки 1, 1' и 2, 2' почти прямолинейны, вращательные температуры, определяемые по их наклону (4.34) резко различаются и составляют, соответственно, $T_1 \approx T_{1'} \approx 490 \text{ K}$, $T_2 \approx 10000 \text{ K}$, $T_{2'} \approx 9000 \text{ K}$. Участки 3, 3' характеризуются более быстрым, по сравнению с 2, 2', уменьшением заселенности уровней. Такие распределения носят достаточно универсальный характер и наблюдались в ряде пламен [57–59], непрерывном [38, 56], высокочастотном [53а] и импульсном [54] разрядах, при фотодиссоциации молекул воды [60].

Группы молекул, образующих ансамбли с высокими вращательными температурами называют «горячими», а группы, ответственные за низкотемпературный участок — «холодными». Различные предположения о причинах формирования таких распределений проанализированы в [16]. В условиях газового разряда горячие радикалы образуются при диссоциации молекул H_2O через промежуточное состояние:



Молекулы с быстрыми вращениями образуются за счет избытка деформационной колебательной энергии, поскольку в конфигурации $\text{H}_2\text{O}(X^1A_1)$ угол между $\text{O}-\text{H}$ связями $\alpha_{\text{НОН}} = 104^\circ 27'$, а в конфигурации $\text{H}_2\text{O}(B^1A_1)$ $\alpha_{\text{НОН}} = 180^\circ$. Параллельно происходит и возбуждение из основного состояния:



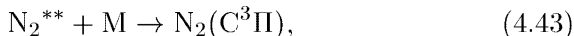
Уровни $\text{OH}(A^2\Sigma, v', K')$ с высокими значениями K' заселяются практически исключительно молекулами горячей группы в процессе (4.41), тогда как уровни с небольшими K' возбуждаются одновременно в процессах (4.41), (4.42). Поскольку это независимые механизмы, то, вычитая из полного распределения часть, соответствующую горячим молекулам, можно выделить холодную группу. Соответствующая формализованная процедура [27, 38] приводит к выводу о том, что холодная группа оказывается бальмановской с температурой газа (см. также ниже, пункт Б).

Заселенность уровней молекул групп 3, 3' быстро уменьшается с ростом K' и это связано, с одной стороны, с конечностью избытка деформационной колебательной энергии и, с другой — с проявлением преддиссоциации. Штриховая кривая, примыкающая к зависимости 1–2–3, показывает расчетные значения заселенностей в предположении отсутствия преддиссоциации.

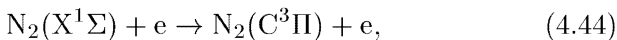
Б. Молекулы N_2 , вторая положительная система. Это одна из наиболее хорошо изученных в спектроскопическом отношении систем (переход $C^3\Pi-V^3\Pi$, Приложение 4), которая часто используется для диагностики плазмы и измерений газовой температуры, в частности. И в этом случае, однако, в неравновесных условиях могут проявляться эффекты, требующие специального анализа. На рис. 4.19 кривая 1

описывает вращательное распределение $N_2(C^3\Pi, v' = 0)$, полученное из интенсивностей во вращательной структуре (0, 0) полосы излучения азота в разряде с охлаждаемыми стенками [61]. Распределение, в целом, аналогично описанному в предыдущем примере с гидроксидом. Также имеются холодные и горячие группы. Зависимость 2 относится к холодной группе, если ее выделить вычитанием горячей из полного распределения. Температуру, определяемая по наклону зависимости 2 оказывается равной температуре газа, что подтверждается совпадением с результатами измерений по спектру излучения системы Ангстрема CO (зависимость 3), по вращательному распределению радикалов CN в основном состоянии $X^2\Sigma, v'' = 0$, определяемому по линейчатому поглощению и по измерениям термопарой.

В данном примере горячие молекулы возникают в результате тушения высоковозбужденных молекул,



тяжелыми частицами. Холодная группа формируется при возбуждении из основного состояния



электронами [61].

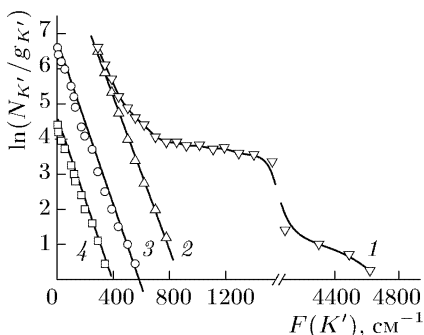
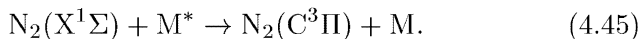


Рис. 4.19. Распределения молекул по вращательным уровням. Разряд в смеси $CO-N_2-He(1:2,5:10)$, давление 1 Торр. Диаметр трубки 20 мм, ток 5 мА: 1— $N_2(C^3\Pi, v' = 0)$; 2—холодная группа $N_2(C^3\Pi, v' = 0)$; 3— $CO(B^1\Sigma, v' = 0)$; 4— $CN(X^2\Sigma, v'' = 0)$. Температура, определяемая по наклону прямых 2, 3 и 4— $T = 130\text{ К}$

Похожие и даже более выраженные неравновесности во вращательных состояниях наблюдаются при нерезонансном возбуждении $N_2(C^3\Pi)$ метастабильными атомами:



Случай с возбуждением атомами $M^* = Ar(3p^5 4s)$ детально изучен в работе [38].

4.2.5. Об измерении газовой температуры при наличии параллельных каналов возбуждения вращений молекул. Приведенные примеры показывают, что, несмотря на существенно небольшие распределения излучающих молекул по вращательным уровням возбужденных электронно-колебательных состояний, вращательная температура основного состояния (и, с точностью до обычно малых отклонений, обсужденных в п.п. 4.2.2 и 4.2.3 — газовая температура) может быть определена, если удастся из общего распределения выделить группу молекул, возбужденную прямым электронным ударом. Полагая распределение двухтемпературным, следует экстраполировать горячее больцмановское распределение на область малых вращательных энергий исходя из того, что заселенность вращательного уровня

$$\frac{N_{K'}}{g_{K'}} = N_{v'} \times \left[x \left(\frac{1}{Q_{r,c}} \right) \exp \left\{ -\frac{F(K')}{k_B T_c} \right\} + (1-x) \frac{1}{Q_{r,h}} \exp \left\{ -\frac{F(K')}{k_B T_h} \right\} \right]. \quad (4.46)$$

Здесь T_c и T_h — вращательные температуры холодной и горячей групп; x — доля молекул холодной группы; $Q_{r,c}$ и $Q_{r,h}$ вращательные статистические суммы холодного и горячего ансамблей, равные $kT_c/B_{v'}$ и $kT_h/B_{v'}$, соответственно, при условии $B_{v'} \ll k_B T_{c,h}$ (Приложение 1). Правомерность, надежность и точность такого приема определяются рядом условий:

А. Распространение вида распределения горячих молекул на область низких вращательных уровней. Температура горячего распределения должна быть существенно выше газовой. Тогда большая часть этого распределения отчетливо наблюдается в эксперименте в области высоких вращательных уровней. В области малых вращательных квантовых чисел холодные и горячие распределения перекрываются. Возможность экстраполяции подтверждается эмпирически (см. выше и [27, 38, 51, 61]) и расчетами в рамках так называемой статистической модели. Модель предполагает случайный характер энергетических перераспределений системы при сильном взаимодействии частиц [62]. Для рас-

смаатриваемых примеров расчеты вращательных распределений горячих молекул выполнены в [63] с учетом результатов работ [64] о распаде электронно-возбужденной молекулы воды и [65] о распаде 4-атомного возбужденного комплекса $ABCD$ на фрагменты AB и CD . Избыток энергии реакции, приходящийся на рассматриваемую степень свободы определяется из наблюдаемого в эксперименте уровня с максимальным возбуждением. В данном случае это вращательные уровни с максимально наблюдаемыми K' в состояниях $\text{OH}(A^2\Sigma, v' = 0)$ и $\text{N}_2(C^3\Pi, v' = 0)$, образующихся при распаде комплексов $(\text{H-OH})^*$ и $(\text{N}_2-\text{N}_2)^*$. На рис. 4.20 показано сопоставление эксперимента и расчета [63]

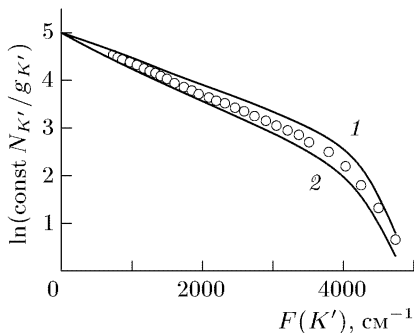


Рис. 4.20. Вращательные распределения $\text{N}_2(C^3\Pi, v' = 0)$. Точки — эксперимент. Линии — расчет по статистической модели при $\rho = 0,25$ (1) и $\rho = 0,1$ (2)

для азота. Точки — эксперимент. Зависимости 1 и 2 — расчет по статистической теории при двух значениях параметра теории $\rho = 0,1$ и $\rho = 0,25$ (ρ^2 — отношение моментов инерции фрагментов и комплекса).

Б. Спектральное разрешение. Для разделения групп важно, чтобы спектральное разрешение и динамический диапазон измерений были достаточны для регистрации отдельных вращательных компонент спектра. Нередко соседние колебательные полосы перекрываются. Так, во 2^+ системе азота, удобная для диагностики в иных отношениях, R -ветвь $(0, 0)$ полосы свободна от переналожения с $(1, 1)$ полосой лишь в области $K' < 29$, хотя при высоком разрешении (Приложение 4) могут наблюдаться линии с $K' \leq 50$. Для измерений температуры газа наименее благоприятен случай, когда по условиям эксперимента разрешаемый участок спектра ограничен диапазоном, в котором плотности и интенсивности излучения горячих и холодных молекул сопоставимы. Поскольку группы формируются различными механизмами, соотношение плотностей относящихся к ним молекул может зависеть от условий в плазме.

В примере с гидроксиллом порог первой стадии реакции (4.41) составляет ~ 10 эВ, а реакции (4.42) ~ 4 эВ и отношение их скоростей чувствительно к виду распределения электронов по скоростям. На рис. 4.21 показано поведение отношения плотностей $G = N_{\text{OH}}^h / N_{\text{OH}}^c$ при добавлении гелия в разряд в парах воды

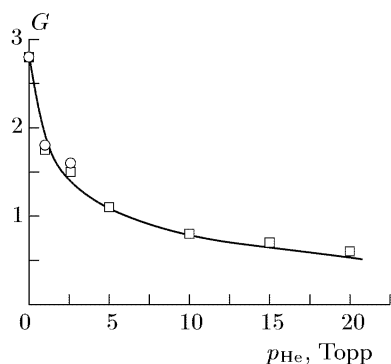


Рис. 4.21. Зависимость отношения G плотностей холодной и горячей групп $\text{OH}(X^2\Pi, v=0)$ от давления гелия: \square — спектральные измерения; \circ — расчет по результатам зондовых измерений распределения скоростей электронов и спектральных измерений концентрации $\text{OH}(X^2\Pi)$

является $\text{N}_2(E^3\Sigma)$ с большим радиационным временем жизни. Пороги возбуждения электронами состояний $\text{N}_2(C^3\Pi)$ и $\text{N}_2(E^3\Sigma)$ отличаются лишь на $\sim 0,7$ эВ, составляя ~ 11 эВ и $\sim 11,7$ эВ, соответственно (Приложение 4). С другой стороны, это отношение может весьма сильно варьироваться в процессе развития импульсного разряда. На рис. 4.22 приведены распределения $\text{N}_2(C^3\Pi, v'=0)$ по вращательным уровням в охлаждаемом жидким азотом разряде в смеси $\text{N}_2\text{--CO--He}$, измеренные по спектрам 2^+ системы с разрешением во времени. Давление 1 Торр, длительность импульса тока ~ 10 мкс с фронтом ~ 5 мкс, ток в максимуме ~ 1 кА. Через 300 нс после начала импульса тока наблюдается только холодное распределение с температурой 130 К, обусловленное прямым электронным возбуждением. Через 7,5 мкс распределение отличается от больцмановского, появляются горячие молекулы, ро-

(0,5 Торр). Оно меняется из-за изменения средней энергии электронов, причем с ростом давления гелия увеличивается количество холодных молекул, тогда как количество горячих молекул остается практически неизменным [66]. Результаты расчета G , использующие данные зондовых измерений распределений электронов и концентраций гидроксидов в основном электронном состоянии [66] хорошо соответствуют спектральным данным и также приведены на рисунке.

Напротив, в случае $\text{N}_2(C^3\Pi)$ отношение G практически постоянно в различных разрядных условиях. Как показано в [38, 61], возбужденным состоянием N_2^{**} в условиях газового разряда яв-

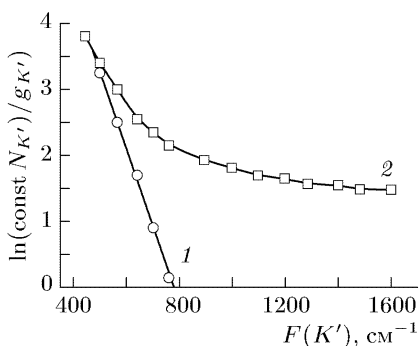


Рис. 4.22. Вращательные распределения $\text{N}_2(C^3\Pi)$ в импульсном разряде: 1 и 2 — через 300 нс и 7,5 мкс после начала импульса

ждающиеся в более инерционных взаимодействиях тяжелых частиц. Интерпретация спектральных измерений температуры даже с высоким спектральным разрешением, но без достаточного разрешения во времени в данных условиях была бы весьма затруднена.

В. Влияние условий в плазме на величину вращательной температуры горячей группы. Если время жизни молекулы в излучающем возбужденном электронном состоянии меньше, чем время между столкновениями частиц, то распределение по уровням определяется условием (4.35) т.е. механизмом возбуждения каждого уровня в отдельности. При этом скорость возбуждения Φ_i складывается из суммы скоростей, вообще говоря, различных процессов. Холодная группа воспроизводит, с точностью до обсужденных выше поправок (4.36)–(4.39), распределение молекул в основном состоянии с температурой газа (за исключением специальных случаев, описанных в п. 4.2.2). Горячие молекулы образуют статистический ансамбль с температурой, определяемой дефектом энергии элементарного акта взаимодействия тяжелых частиц и не равной температуре газа. Так, в наших примерах для $\text{OH}^{\text{гop}}(A^2\Sigma, v' = 0)$ в процессе (4.41) $T_h \sim 10000$ К, для $\text{N}_2(C^3\Pi, v' = 0)$ при $M^{**} = \text{N}_2(E^3\Sigma)T_h \sim 2100$ К.

С увеличением давления плазмообразующего газа может проявляться влияние столкновений. Если, что типично для низкотемпературной плазмы, электронно-возбужденные молекулы чаще всего сталкиваются с частицами в основных электронных состояниях, а сечения переходов между вращательными состояниями близки к газокинетическим, исходное вращательное распределение будет модифицироваться с изменением давления. Описание этих трансформаций представляет сложную задачу, поскольку система существенно многоуровневая и релаксация вращательных движений должна рассматриваться совместно с поступательной релаксацией. Сечения обоих процессов сопоставимы, а отклонения от равновесия могут быть велики (см. п. 4.1).

При приближенном описании экспериментальных данных можно допустить, что в процессе трансформаций вращательных и поступательных распределений холодные и горячие частицы ведут себя как независимые ансамбли с индивидуальными поступательными и вращательными температурами (каноническое приближение). Если вращательные постоянные B_v и $B_{v'}$ молекулы в основном и возбужденном электронно-колебательных состояниях близки, то столкновения не влияют на вращательное распределение холодных молекул, поскольку уже при низком давлении $p \rightarrow 0$ их вращательная температура совпадает с кинетической температурой термостата невозбужденных

частиц $T_c(p=0) \approx T$. Для горячих молекул в стационарных условиях можно записать феноменологическое соотношение [67]

$$T_h(p) - T = \frac{[T_h(p=0) - T]}{1 + \alpha p}. \quad (4.47)$$

Физический смысл коэффициента α может быть пояснен, если сопоставить (4.47) с общим релаксационным уравнением Ландау–Теллера (для малых отклонений, ср. с (4.10), (4.11))

$$T_h(t) - T = [T_h(t=0) - T] \exp \left\{ -\frac{t}{\tau} \right\}, \quad (4.48)$$

описывающим изменение температуры вращательного ансамбля с характерным временем релаксации τ под влиянием столкновений. В спектроскопическом эксперименте система наблюдается (в среднем) в стадии релаксационного процесса на момент τ_l времени жизни излучающего состояния. Из сравнения (4.47), (4.48) следует, что $\alpha = \tau_l/\tau_1$, где τ_1 — время релаксации при единичном давлении ($p = 1$ Торр):

$$\frac{1}{T_h(p) - T} = \frac{1}{T_h(p=0) - T} \left(1 + \frac{\tau_l}{\tau_1} p \right). \quad (4.49)$$

Принимая во внимание, что $\tau_l^{-1} = \tau_r^{-1} + \tau_q^{-1}$, где τ_r и τ_q — времена жизни, определяемые излучением и тушением при столкновениях, следует различить два предельных случая.

Если $\tau_l = \tau_r$, то зависимость $1/[T_h(p) - T]$ от p линейна с наклоном $(\tau_r/\tau_1)/[T_h(p=0) - T]$. На рис. 4.23 приведены результаты работы [67], в которой изучалось изменение интенсивностей

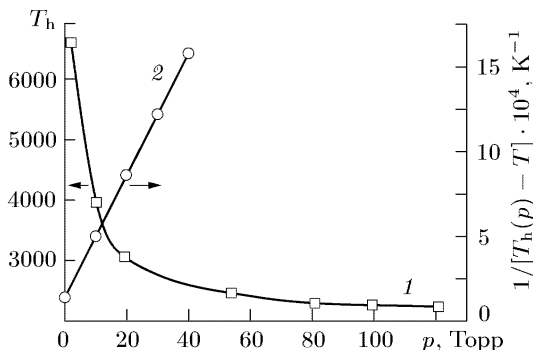


Рис. 4.23. Влияние столкновений на вращательную температуру

во вращательной структуре полос Свана (см. Приложение 4) при изменении давления газа в ацетилен-кислородном пламени.

Молекулы с быстрым вращением в состоянии $C_2(A^3\Pi)$ образовывались в химических реакциях (о механизмах см., например, [68]). Указанная зависимость линейна в области давлений до 50 Торр, ее наклон соответствует приведенному времени вращательной релаксации $\tau_1 = 3 \cdot 10^{-6}$ с при $\tau_r = 8 \cdot 10^{-7}$ с. Естественно, что эта величина не является сколь-нибудь универсальной и зависит от условий возбуждения спектров. Так, в условиях плазмы газового разряда в СО для этого состояния C_2 найдено значение $\tau_1 = 3 \cdot 10^{-5}$ с [68]. Поэтому для определения температуры газа с помощью экстраполяции (4.46) следует использовать значение T_h , определяемое непосредственно в проводимом эксперименте.

Если время жизни электронно-колебательного состояния в целом определяется столкновительным тушением, то $\tau_l = \tau_q$, $\tau_q = \tau_{q1}/p$, τ_{q1} — время жизни, определяемое тушением при давлении $p = 1$ Торр. Тогда член в круглых скобках в (4.49) будет $(1 + (\tau_{q1}/\tau_1))$ и вращательная температура T_h не зависит от давления. Если, к тому же, сечение тушения значительно превышает сечение вращательной релаксации и $\tau_{q1} \ll \tau_1$, то в стационарных условиях $T_h(p) = T_h(p = 0)$. В последнем случае вращательная температура горячего ансамбля постоянна и определяется элементарным процессом возбуждения. При этом для определения газовой температуры можно использовать это значение T_h при всех давлениях. Именно такая ситуация имеет место в нашем примере с гидроксидом. Сечение вращательной релаксации в $OH(A^2\Sigma, v' = 0)$ при столкновениях с молекулами воды составляет $\approx 1 \text{ \AA}^2$, тогда как при тех же столкновениях сечение тушения электронного состояния не зависит от номера вращательного уровня и составляет $\approx 70 \text{ \AA}^2$ [38].

4.3. Интенсивности в колебательной структуре спектров и распределения молекул по колебательным уровням

4.3.1. Элементы колебательной кинетики, энергия и температура колебаний. В моделях плазмы с частичным равновесием наряду с поступательными, вращательными и др. температурами используется понятие колебательной температуры, характеризующее запас энергии плазмы в колебаниях молекул. Для пояснения этого понятия, в принципе, как и в случае вращательных температур, следует обратиться к условиям баланса (типа стационарных (4.28)) молекул в различных колебательных состояниях и попытаться выделить ансамбли состояний, плотности которых связаны между собой малым числом параметров,

в частности, парциальной температурой. Вопросам колебательной кинетики посвящена обширная литература (например, [13, 24, 25, 69, 70]), мы же ограничимся простейшими, необходимыми для целей оптической спектроскопии плазмы, сведениями.

Если провести усреднение по скоростям и вращательным уровням, молекула может рассматриваться как осциллятор, вообще говоря, ангармонический. Важная особенность взаимодействия молекул состоит в том, что, наряду с прямой трансформацией колебательной энергии в энергию поступательного движения (VT -обмен), эффективны процессы обмена колебательными квантами (VV -обмен). Система уравнений баланса заселенности колебательного уровня с номером n при VV - и VT -процессах имеет вид

$$\frac{dN_n}{dt} = \left(\frac{dN_n}{dt} \right)_{VT} + \left(\frac{dN_n}{dt} \right)_{VV}, \quad (4.50)$$

$$\left(\frac{dN_n}{dt} \right)_{VT} = Z \left\{ \sum_m P_{mn} N_m - \sum_m P_{nm} N_n \right\}, \quad (4.51)$$

$$\left(\frac{dN_n}{dt} \right)_{VV} = \frac{Z}{N} \left\{ \sum_{m,s,l} Q_{mn}^{sl} N_s N_m - \sum_{m,s,l} Q_{nm}^{ls} N_l N_m \right\}. \quad (4.52)$$

Здесь $m, n, s, l = 0, 1, 2, \dots$; $s \neq l$, $m \neq n$; $N = \sum N_n$ — полное число частиц; Z — частота газокинетических столкновений; P_{nm} — вероятность VT -перехода $n \rightarrow m$ при столкновении с превращением энергии колебательного кванта в кинетическую энергию; Q_{mn}^{sl} — вероятность VV -обмена при столкновениях двух молекул на уровнях m и s и переходом их на уровни n и l , соответственно.

Наличие VV -обмена делает систему (4.50)–(4.52) нелинейной. Ее анализ проводят при различных упрощающих предположениях. Отметим два главных из них.

А. Приближение гармонического осциллятора. Если пренебречь ангармоничностью, то справедливы следующие правила:

$$P_{nm} = 0 \quad \text{для} \quad m \neq n \pm 1, \quad (4.53)$$

$$P_{n+1,n} = (n+1)P_{10}, \quad (4.54)$$

$$Q_{mn}^{sl} = \begin{cases} (m+1)sQ_{01}^{10}, & n = m+1, \quad l = s-1, \\ m(s+1)Q_{10}^{01}, & n = m-1, \quad l = s+1, \\ 0, & n \neq m \pm 1, \quad l \neq s \pm 1. \end{cases} \quad (4.55)$$

Для вероятностей процессов с участием молекул на нижних колебательных уровнях из принципа детального баланса следуют

связи

$$Q_{01}^{10} = Q_{10}^{01}; \quad P_{01} = P_{10}e^{-\theta}; \quad \theta = \frac{h\nu_{10}}{k_B T}. \quad (4.56)$$

Зависимости вероятностей от кинетической температуры газа аппроксимируются выражениями

$$\ln P_{10} \sim - \left(\frac{\mu\nu_{10}^2}{T} \right)^{1/3}, \quad Q_{01}^{10} \sim C_1 T + C_2 T^{-1}. \quad (4.57)$$

Здесь ν_{10} — частота колебаний, C_1 и C_2 — константы, учитывающие, соответственно, вклады короткодействующей и дальнедействующей составляющих потенциала взаимодействия, μ — приведенная масса сталкивающихся частиц. При использовании соотношений (4.53)–(4.56) система (4.50)–(4.52) сводится к балансному уравнению:

$$\frac{dN_n}{dt} = Z P_{10} \{ (n+1)N_{n+1} - [(n+1)e^{-\theta} + n]N_n + ne^{-\theta}N_{n-1} \} + Z Q_{10}^{01} \{ (n+1)(1+\bar{\alpha})N_{n-1} - [(n+1)\bar{\alpha} + n(1+\bar{\alpha})]N_n + n\bar{\alpha}N_{n-1} \}, \quad (4.58)$$

$\bar{\alpha}$ — число колебательных квантов на одну молекулу в среднем,

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{N} \sum_l l N_l. \quad (4.59)$$

Если (4.58) умножить на $h\nu_{10}n$ и просуммировать по n , это приведет к уравнению Ландау–Теллера (ср. с (4.11)) для релаксации колебательной энергии $E_v = \sum E_n N_n(t)$,

$$\frac{dE_v}{dt} = \frac{E_v - E_v^0}{\tau_v}, \quad (4.60)$$

с характерным временем релаксации

$$\tau_v = \left[Z P_{10} (1 - e^{-\theta}) \right]^{-1}, \quad (4.61)$$

E_v^0 — равновесная энергия, соответствующая больцмановскому распределению частиц по колебательным уровням с температурой, равной кинетической температуре газа. Отсюда

$$E_v(t) - E_v^0 = [E_v(t=0) - E_v^0] \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_v} \right\}. \quad (4.62)$$

Тот же результат получится, если величину $(dN_n/dt)_{VV}$ (второе слагаемое) в (4.58) формально опустить, поскольку резонансный обмен квантами гармонического осциллятора с эквидистантными уровнями не меняет полной колебательной энергии и $\tau_v = \tau_{VT}$.

На практике ситуация с «выключенным» VV -обменом реализуется, если молекулы составляют малую примесь в газе из частиц, с которыми обмен либо сильно затруднен (молекулы с существенно отличающимися квантами) либо невозможен (одноатомный газ). Наличие VV -обмена важно для формирования вида распределения молекул по колебательным уровням в процессе изменения запаса энергии. В большинстве практически интересных случаев (см., например, [13], с. 94) выполняется соотношение $Q_{01}^{10} = Q_{10}^{01} \gg P_{01}$, в силу чего в процессе релаксации колебаний имеются два характерных времени $\tau_{VV} \sim 1/Z P_{10}$ и $\tau_{VT} \sim 1/Z Q_{01}^{10}$. При этом на каждом этапе «медленной» VT -релаксации вид распределения определяется «быстрым» VV -обменом и может быть установлен решением (4.58) в пренебрежении членом $(dN_n/dt)_{VT}$ (первое слагаемое):

$$N_n = N_0 \exp \left\{ -\frac{nh\nu_{10}}{k_B T_v} \right\}. \quad (4.63)$$

Здесь T_v — колебательная температура, не совпадающая, вообще говоря, с газовой и определяющая запас колебательной энергии:

$$E_v = h\nu_{10} N \left[\exp \left\{ \frac{h\nu_{10}}{k_B T_v} \right\} - 1 \right]^{-1}. \quad (4.64)$$

Распределение (4.63) называют квазистационарным, в процессе VT -релаксации оно «подстраивается» к текущему запасу колебательной энергии (4.62). Чтобы получить истинно стационарное распределение молекул по колебательным уровням, в уравнение (4.50) следует включить источники энергии:

$$\frac{d\tilde{N}_n}{dt} = \frac{dN_n}{dt} + W_n. \quad (4.65)$$

Положительными источниками могут быть, например, фотовозбуждение, экзотермические химические реакции. В плазме важнейшим источником является возбуждение колебаний молекул электронами. Отрицательные — излучение, передача энергии колебаний во внутренние степени свободы третьих частиц и т. д. Если, однако, скорость VV -обмена превышает скорость рождения или гибели квантов колебательной энергии в результате действия внешних источников, то стационарное распределение является больцмановским (4.63).

Б. Влияние ангармоничности. Колебательные уровни реальной молекулы не равноудалены друг от друга из-за ангармонизма

ΔE (Приложение 4):

$$E_n = E_1 n - \Delta E n(n-1) \quad \text{или} \quad E_n - E_{n-1} = E_1 - 2(n-1)\Delta E, \quad (4.66)$$

$E_1 = h\nu_{10}$. Ангармонизм, как правило, невелик, типично $\Delta E/E_1 \sim 10^{-2}$, однако при больших n он может сказываться на протекании релаксационных процессов. Правила (4.53)–(4.55) для вероятностей P и Q перестают быть строгими и должны быть скорректированы введением поправочных факторов, зависящих от квантовых чисел, температуры газа и величины ангармонизма. Примеры [13] расчетов вероятностей $P_{n,n-1}$ и $Q_{n,n-1}^{01}$ для молекулы N_2 приведены на рис. 4.24. Из-за увеличения дефекта резонанса с разницей $(n-m)$ вероятности обмена Q растут медленнее, а для вероятностей P — быстрее с ростом n , чем для гармонического осциллятора. Как и для гармонического осциллятора, для нижних уровней $P_{n,n-1} \ll Q_{n,n-1}^{01} n$ это соотношение меняется. При таком положении дел описание процессов релаксации в терминах квазистационарных распределений для всей совокупности уровней не имеет смысла так как разделение VV - и VT -

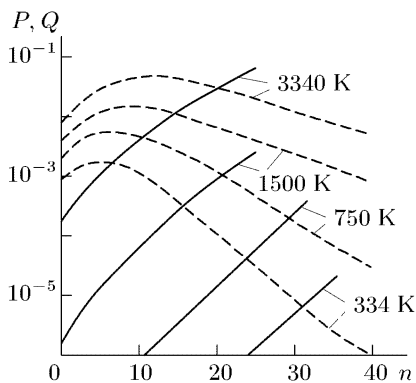


Рис. 4.24. Зависимости вероятностей $P_{n,n-1}$ (сплошные кривые) и $Q_{n,n-1}^{0,1}$ (штриховые кривые) от номера колебательного уровня n для молекулы N_2 при различных температурах

процессов по принципу различия их характерных времен не имеет оснований. С целью максимально использовать этот удобный подход ограничиваются частью уровней, для которых $P \ll Q$. Как видно из рис. 4.24, число таких уровней, особенно при умеренных газовых температурах, может быть достаточно велико. Пренебрегая, по-прежнему, многоквантовыми переходами, можно использовать уравнение (4.50) без учета VT -процессов, как и при получении решения (4.63). При этом, однако, принцип детального баланса, используемый для установления связей между вероятностями взаимно обратных актов VV -обмена приводит к тому, что, в отличие от (4.55), (4.56), эти вероятности различны:

$$Q_{n+1,n}^{m,m+1} = Q_{n,n+1}^{m+1,m} \exp \left\{ -\frac{(E_{n+1} - E_n) - (E_{m+1} - E_m)}{k_B T} \right\}. \quad (4.67)$$

Выполняя отмеченные в предыдущем пункте действия, получим отличный от (4.63) результат для колебательного распределения:

$$N_n^T = N_0 \exp \left\{ -n \left[\frac{E_1}{k_B T_1} - (n-1) \frac{\Delta E}{k_B T} \right] \right\}. \quad (4.68)$$

Здесь, как и выше, T — кинетическая температура газа, а $T_1 = (E_1/k_B) \ln(N_0/N_1)$ — температура заселения (п. 1.3) первого возбужденного колебательного уровня. Распределение (4.68) носит название триноровского, по имени автора его предсказавшего. При условии $(n-1)\Delta E/k_B T \ll E_1/(k_B T_1)$ оно переходит в (4.63). Чем больше ангармонизм и чем ниже температура, тем

сильнее эти различия. Схематически распределение (4.68) показано зависимостью 1 на рис. 4.25. Оно имеет минимум для уровня с номером n_0 :

$$n_0 = \frac{E_1}{2\Delta E} \frac{T}{T_1} + \frac{1}{2}. \quad (4.69)$$

Следует, конечно, учитывать, что в области больших $n > n_0$ пренебрежение VT -процессами, сделанное при выводе (4.68), неправомерно, особенно если молекулы находятся в окружении атомарного газа, и их следует учитывать. Это усложняет уравнения

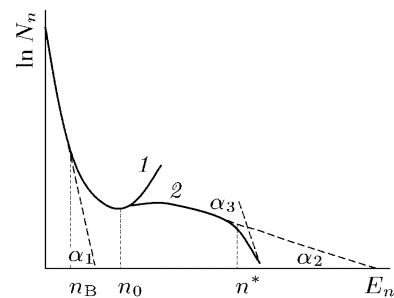


Рис. 4.25. Распределения по колебательным уровням: 1 — распределение Тринора; 2 — распределение с учетом VT -процессов

(4.50) и их решение требует привлечение численных методов. Обзоры основных компромиссных упрощений, допускающих сравнительно простые аналитические решения, находящиеся в разумном согласии с численными расчетами, приведены, в частности, в [13, 70]. Типичный качественный результат такого рода расчетов изображен на рис. 4.25 кривой 2. До уровня n_B распределения практически бальцмановские, совпадающие с (4.63) (штриховая прямая с углом наклона α_1). В интервале $n_B < n < n_0$ распределение отлично от бальцмановского и удовлетворительно описывается триноровской зависимостью (4.68) (кривая 1). Значение n_0 определяется (4.69) и соответствует условию, когда вероятности VV - и VT -процессов сближаются (рис. 4.24). При $n > n_0$ возникает область «плато», где VV - и VT -процессы одновременно играют роль и (4.68) является неудовлетворительным приближением. При $n \sim n^*$ процессы VT становятся преобладающими и заселенности уровней быстро уменьшаются с увеличением номера уровня. Исходя из вида распределения можно судить о возможности и целесообразности использования для его описания

трех значений температур, определяемых, аналогично (4.34), по углам наклона α_1 , α_2 и α_3 :

$$T_{1,2,3} = (1/k_B) \operatorname{ctg} \alpha_{1,2,3}. \quad (4.70)$$

Температура T_1 определена выше (4.68). Как правило, плотность молекул на уровнях $n > n_0$ мала, $N_{n > n_B} \ll N_1$ и T_1 определяет важную характеристику системы — запас колебательной энергии E_v по (4.64) с $T_v = T_1$ и $\nu_{nm} = \nu_{10}$. Это обстоятельство, как нетрудно понять, подчеркивает одновременно и важность нулевого, гармонического приближения.

Поскольку при $n > n^*$ происходит быстрый обмен энергией между колебаниями и трансляционным движением, температура T_3 близка к температуре газа.

Парциальная температура T_2 не имеет столь же простого смысла и полезна как формальный параметр при описании процессов в системе уровней $n_0 < n < n^*$, что важно, например, при анализе условий частичной инверсии в лазерах.

Более детальные теории учитывают также наличие многоквантовых переходов, источников накачки колебаний, радиационные переходы и т. д., однако, качественная картина распределений типа 2 на рис. 4.25, в целом, сохраняется.

В. Смесь двухатомных молекул и многоатомные молекулы. Если газ содержит два сорта молекул A и B , которые обмениваются квантами колебаний, то такой процесс называется VV' обменом в дополнение к VV - и VT -процессам. В группе нижних уровней $n^A < n_B^A$, $n^B < n_B^B$ (4.69) для каждого осциллятора возможно гармоническое приближение и введение колебательных температур T_v^A, T_v^B . Если частоты таких осцилляторов относятся как $p\nu^A \approx q\nu^B$, где p и q — небольшие целые числа, то при VV' -обмене наиболее вероятны переходы, для которых

$$E_m^A - E_m^B \approx E_l^B - E_s^B, \quad (4.71)$$

где $|m - n| = p$, $|s - l| = q$. Следуя описанным выше рассуждениям, можно показать [13], что в стационарных условиях ($t > \tau_{VV}^{A,B}, \tau_{VV'}$) колебательные температуры связаны соотношением

$$\frac{pE_1^A - qE_1^B}{k_B T} = \frac{pE_1^A}{k_B T_v^A} - \frac{qE_1^B}{k_B T_v^B}. \quad (4.72)$$

В многоатомной молекуле различные виды колебательного движения (моды) характеризуются, вообще говоря, различными частотами, которым можно поставить в соответствие осцилляторы. Из-за различия частот при столкновениях осцилляторов

между собой в первую очередь, как и в двухатомных молекулах, происходит VV -обмен, устанавливающие парциальные колебательные температуры мод. Обмен квантами между модами аналогичен VV' -обмену квантами сталкивающихся двухатомных молекул. Все осцилляторы находятся в состоянии VT -взаимодействия с поступательным движением. Из-за различия вероятностей VV' - и VT -обменов для различных мод и возможного различия скоростей их возбуждения колебательные температуры мод могут существенно отличаться. Если для всех мод VV - и VV' -процессы быстрее VT -релаксации и воздействия внешних источников, то соотношение температур аналогично (4.72). Обобщение (4.72) на произвольное количество мод, учет их ангармонизма и особенностей ферми-взаимодействия вырожденных колебаний проведены в [13, 70].

Отмеченные выше основные результаты рассмотрения процессов взаимодействия молекулярных колебаний между собой и с другими степенями свободы получены в предположении, что электронное состояние молекул фиксировано и время его жизни превышает все характерные времена VV -, VV' - и VT -процессов. Это предположение не слишком ограничивает использование теоретических результатов на практике, поскольку, как правило, и в условиях низкотемпературной плазмы также, подавляющая доля молекул находится в основных электронных состояниях. Они определяют запас колебательной энергии и играют важную роль в общей картине плазменных процессов.

Концепция колебательных температур блока низко расположенных уровней часто оказывается весьма продуктивной для выяснения энергодоланса неравновесной системы и плазмы, в частности. Заметим также, что теоретические количественные расчеты колебательных распределений и температур требуют сведений о большом числе вероятностей элементарных процессов в существенно многоуровневых системах, их зависимостей от температуры газа, учета внешних источников. Поэтому развитие теории молекулярных колебательных процессов в значительной мере опирается на экспериментальные исследования.

4.3.2. Измерения колебательных температур и распределений методами спектроскопии поглощения. Частоты ν_{lu} молекулярных колебаний приходятся на ИК область спектра. Для исследования колебательных распределений дипольных молекул в основных электронных состояниях методами поглощения наиболее эффективна техника перестраиваемых узкополосных источников ИК излучения. Воспользуемся величиной интегрального коэффициента поглощения линии κ_{lu} (2.44), (2.45) и выразим коэффициент Эйнштейна через силу линии S_{lu}

(2.52). Для выделенного колебательно-вращательного перехода она обычно (Приложение 4) представляется в виде

$$S_{lu} = g_l g_u |R_{v'v''}|^2 S_{J'J''}, \quad (4.73)$$

где $|R_{v'v''}|^2$ — квадрат матричного элемента дипольного момента колебательного перехода, $S_{J'J''}$ — сила линии во вращательной структуре перехода (фактор Хенля–Лондона). Обозначим заселенность уровня на единицу статистического веса (Приложение 1) $n = N/g$, $n_m = n_m(J, v)$,

$$\varkappa_{lu} = \frac{8\pi^3}{3hc} n_l \nu_{lu} |R_{v'v''}|^2 S_{J'J''} \left(1 - \frac{n_u}{n_l}\right) \quad (4.74)$$

или

$$n_l - n_u = \frac{8\pi^3}{3hc} \varkappa_{lu} [\nu_{lu} |R_{v'v''}|^2 S_{J'J''}]^{-1} \equiv \varkappa_{lu} Z_{lu}. \quad (4.75)$$

Здесь и далее в п.п. 4.3.2–4.3.6 для обозначения колебательных уровней мы, наряду с $n, m, p, q \dots$ используем принятое в спектроскопии обозначение v . Это сделано для того, чтобы при написании формул избежать путаницы также стандартного обозначения для заселенности уровня на единицу статвеса с его номером.

Для дипольных переходов $J' - J'' = 0 \pm 1$ и при сильном колебательном возбуждении величины n_l и n_u , относящиеся к колебательным уровням v' и v'' могут быть сопоставимы, а, иногда, в некоторой области колебательных уровней, и инвертированы. Поэтому из измеренных коэффициентов поглощения соотношения (4.2), (4.3) сами по себе не позволяют получить значения заселенностей раздельно. Если, однако, возможно провести измерения поглощения для серии колебательно-вращательных переходов с последовательно меняющимися значениями колебательных чисел, то можно составить цепочку уравнений (4.75):

$$\begin{aligned} n_i - n_k &= \varkappa_{ik} Z_{ik}, \\ n_k - n_l &= \varkappa_{kl} Z_{kl}, \\ &\dots\dots\dots \\ n_m - n_n &= \varkappa_{mn} Z_{mn}. \end{aligned} \quad (4.75a)$$

Суммируя (4.75a), получим

$$n_i - n_n = \sum_{p,q} \varkappa_{pq} Z_{pq}. \quad (4.76)$$

При условии достаточного количества переходов в каскаде заселенностью наиболее высокого уровня n можно пренебречь

и, таким образом, определить n_i и, последовательно, заселенности вращательных уровней различных колебательных состояний вплоть до $i - 1$. Правомерность сделанного пренебрежения заселенностью n_n проверяется путем ограничения n различными значениями. Если величина $\ln(n_k)$ является линейной функцией энергии вращательного терма, то наклон зависимости (4.34) определяет вращательную температуру. Заселенности колебательных уровней определяются обычным способом:

$$N_v = n_i(J) Q_r g_v, \quad (4.77)$$

где Q_r — вращательная статистическая сумма, g_v учитывает возможное вырождение колебательных состояний (Приложение 1).

В работе [71] анализировалось возможное упрощение схемы измерений и обработки. Если колебательная температура T_v не слишком велика, а вращательная T_r — не слишком мала, то вращательная температура может быть определена по наклону зависимости $\ln(\varkappa/Z)$ от энергии вращательного терма в пределах выделенной колебательной полосы. Упомянутые ограничения на температуры соответствуют условию

$$|\Delta G| \ll 1, \quad G = \frac{N'_v Q_r(v'')}{N''_v Q_r(v')} \exp \left\{ [F''_v(J'') - F'_v(J')] \frac{hc}{k_B T} \right\} \quad (4.78)$$

во всем исследуемом диапазоне изменений J . Здесь $F_v(J)$ — вращательные термы в пределах колебательного состояния. Приемлемость такого упрощения выясняется в результате обработки экспериментальных данных по факту линейности $\ln(\varkappa/Z)$.

На рис. 4.26 показаны примеры измерений методом диодной лазерной спектроскопии (п. 3.3.3) распределений молекул CO_2 по вращательным уровням для четырех различных колебательных состояний (а) и распределений молекул CO_2 по колебательным уровням (б) [71]. Ширина лазерной линии значительно меньше ширины контуров линий поглощения и при частотном сканировании измерялся интегральный коэффициент поглощения для отдельных вращательных компонент колебательных переходов $v''_1 v''_2 v''_3 - v'_1 v'_2 v'_3$, v_1, v_2, v_3 — колебательные числа для симметричной, деформационной и антисимметричной мод, l — квантовое число, характеризующее вырождение уровней деформационных колебаний. Измерения проведены в активной среде малогабаритного волноводного CO_2 лазера. Заметим (п. 3.3.3), что колебательное распределение зафиксировано в диапазоне энергий 14000 см^{-1} , тогда как используемая для этого область спектра менее 100 см^{-1} в области $4,5 \text{ мкм}$. При этом определены заселенности около 1000 вращательных и 30 колебательных уровней. В данном примере чувствительность измерений $\sim 10^8 \text{ см}^{-3}$ для

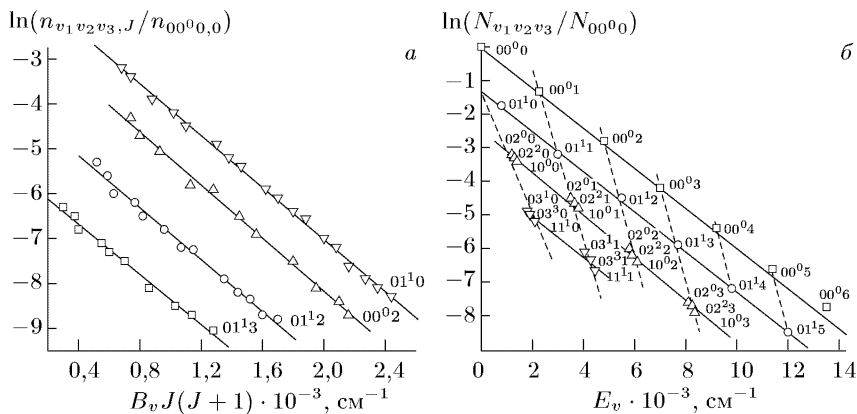


Рис. 4.26. Распределения молекул CO_2 по уровням на оси разряда в капилляре из керамики BeO , диаметр 2 мм. Смесь $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-He}(1:1:8)$, давление 60 Торр, ток 9 мА: *a* — вращательные распределения в различных колебательных состояниях; *б* — колебательные распределения

вращательного состояния или $\sim 10^{11} \text{ см}^{-3}$ для полной плотности молекул. Это соответствует поглощению $\Delta I/I \sim 10^{-2}$ при длине оптического пути 8 см. Рис. 4.26, *a* демонстрирует больцмановские распределения молекул по вращательным уровням с температурой $T_r = 530 \pm 10 \text{ К}$, что совпадает со значением газовой температуры, определенной независимо. Из рис. 4.26, *б* видно наличие двух колебательных температур. Одна из них определяется наклоном штриховых прямых, проведенных через точки, обозначающие заселенности уровней, отличающихся последовательно на один квант симметричных или деформационных колебаний $\Delta v_1 = 1$, $\Delta v_2 = 1$. Эта температура совпадает с вращательной и газовой и равна $T_{1,2} = 520 \pm 10 \text{ К}$, что говорит о тесной связи этих типов колебаний с поступательным движением. Другая колебательная температура (сплошные прямые) определяется относительными заселенностями колебательных уровней, отличающихся на квант антисимметричных колебаний $\Delta v_3 = 1$ и равна $T_3 = 2040 \pm 20 \text{ К}$. Высокая точность измерений позволяет увидеть слабую тенденцию перезаселения по отношению к больцмановскому для уровней с $v_3 > 4$. Это определено связано с ангармоничностью, поэтому указанное значение T_3 определено по наклонам зависимостей с $v_3 \leq 4$.

При измерении заселенностей по интегральным коэффициентам поглощения учета специфики механизма уширения линий не требуется (п. 2.3). Если же измерения проводятся на фиксированной частоте в пределах контура поглощения, то следует учитывать форм-фактор, используя формулы п. 2.2. Такая ситуация

возникает, например, при измерениях поглощения с использованием в качестве источников излучения дискретно перестраиваемых по частоте газовых лазеров. Учет выполняется проще, если исследуются те же молекулы, что и молекулы с лазерными переходами, поскольку, как правило, измерения можно с разумной точностью (хотя это тем не менее следует оценивать) отнести к центру контура поглощения, даже если исследуемая молекула находится в условиях, отличных от условий лазерной среды. Уже к настоящему времени генерация реализована на многих сотнях колебательно-вращательных переходов молекул, которые могут быть использованы для диагностики плазмы, а часто и являются предметом изучения в неравновесных условиях (CO_2 , CO , N_2O , CS_2 , галогеноводороды и др.). Организация измерений и обработка результатов измерений поглощения, в целом, аналогичны описанным выше, если использовать вместо (4.74) формулу для коэффициента поглощения в центре контура, связывая их соотношениями (2.54), (2.56) или численные расчеты для фойхтовского профиля (п. 2.2.3). Пример [72] исследования распределения молекул CO по колебательным уровням в газовом разряде с использованием дискретно перестраиваемого CO лазера с дисперсионным резонатором приведен на рис. 4.27. Показанная там же

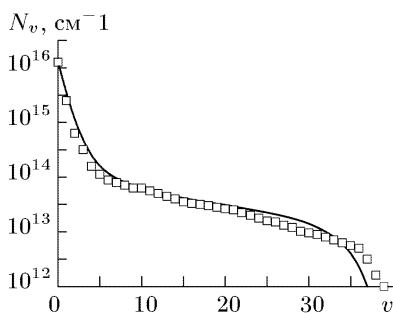


Рис. 4.27. Распределение молекул CO по колебательным уровням. Активная среда CO лазера. Точки — измерения, сплошная кривая — расчет

сплошная кривая демонстрирует возможности современного расчета, учитывающего VV - и VT -обмены, радиационный распад, многоквантовые переходы, возбуждение колебаний электронами и ряд других деталей.

Отметим, что при обработке данных измерений коэффициентов поглощения (усиления) на колебательно-вращательных переходах в широком диапазоне колебательных квантовых чисел приближение гармонического осциллятора для аппроксимации зависимости $R_{v'v''}$ недопустимо. Требуются результаты более точных расчетов или специальных измерений. Некоторые сведения будут приведены ниже, в следующем параграфе.

Постановка эксперимента и обработка данных могут быть изменены, если решается задача не о нахождении детальных поуровневых распределений, а об определении колебательных температур в предположении об их существовании в исследуемых

условиях. Такой подход распространен и теоретически оправдан, по крайней мере, для группы нижних уровней, определяющих запас колебательной энергии (п. 4.3.1Б, рис. 4.25). Проиллюстрируем это на примере зондирования плазмы излучением малой (не насыщающей поглощения) интенсивности на переходах CO_2 лазера. С той или иной полнотой этот прием использовался во многих работах, в основном, для исследования разнообразных лазерных сред на основе CO_2 (см., например, [73, 74]). На рис. 4.28, *a* показан фрагмент схемы нижних колебательных уровней CO_2 и указаны лазерные переходы основной (традиционной), «секвенциальной» и «горячей» полос. Относительные заселенности и соответствующие им температуры находятся из комбинаций значений коэффициентов поглощения (усиления) для различных колебательно-вращательных переходов.

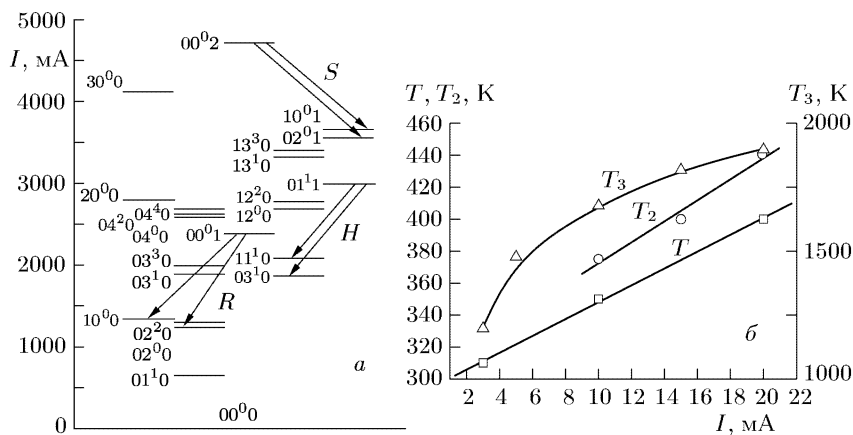


Рис. 4.28. К измерениям распределений CO_2 по колебательно-вращательным уровням и температур по поглощению (усилению) на лазерных переходах: *a* — нижние колебательные уровни и лазерные переходы; *R* — традиционные, *H* — горячие и *S* — секвенциальные переходы; *b* — колебательные T_2, T_3 и газовая T температуры в зависимости от тока разряда в $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-He}(1:1:8)$ в трубке диаметром 11,5 мм, давление 5 Торр

Можно, например, составить отношения коэффициентов поглощения для центров линий $\chi_{0,s}$ секвенциальных, $\chi_{0,h}$ горячих и $\chi_{0,r}$ традиционных полос при фиксированном J . Та трудность, что, в силу свойств симметрии уровней, переходы различных полос могут оканчиваться на уровнях с четным либо нечетным J , преодолевается путем усреднения коэффициентов поглощения для соседних вращательных компонент полосы. Используя формулы (4.74), (4.77), полагая (при вычислении энергии

вращательных уровней) вращательные постоянные равными для всех рассматриваемых колебательных уровней и считая зависимость матричных элементов от колебательных чисел как для гармонического осциллятора,

$$|R_{v,v+1}|^2 = (v+1)|R_{0,1}|^2, \quad (4.79)$$

получим

$$\frac{\alpha_{0,s}}{\alpha_{0,r}} = 2 \exp \left\{ -\frac{h\nu_3}{k_B T_3} \right\}, \quad (4.80)$$

$$\frac{\alpha_{0,h}}{\alpha_{0,r}} = \exp \left\{ -\frac{h\nu_2}{k_B T_2} \right\}. \quad (4.81)$$

Вращательная температура полагается равной газовой и определяется подгонкой зависимости измеренных коэффициентов поглощения при различных J по формуле (4.74). На рис. 4.28, б показан пример результатов измерений зависимостей колебательных T_3 , T_2 и вращательной (газовой) T температур от тока разряда в активном элементе CO_2 лазера, полученные этим способом. Как и в примере измерений методом диодной спектроскопии, температура деформационной моды мало отличается от газовой.

Использование для абсорбционной ИК спектроскопии колебательно-вращательных переходов тепловых и иных широкополосных источников просвечивающего излучения требует применения спектрометров высокого разрешения. Так, в работе [75] проводились измерения колебательных температур в радиочастотном разряде в CF_4 методом поглощения света от элемента накаливания, для анализа спектра применялся фурье-спектрометр с разрешением $\sim 0,12 \text{ см}^{-1}$. Это позволяло использовать секвенции колебательных полос межмодовых переходов $m\nu_2 - \nu_3$ при $m = 0, 1, 2$ и 3 , разделенные в спектре на $\sim 2 \text{ см}^{-1}$ в рабочей области спектра $\sim 1280 \text{ см}^{-1}$ и измерить колебательную температуру T_2 моды ν_2 . Вращательная структура полос в таком эксперименте не разрешалась, поэтому производилось сопоставление расчетной и наблюдаемой форм полос в области R -ветви, свободной от наложений с соседними ветвями. В условиях [75] измеренные таким способом температуры $T_r = 350 \text{ К}$, $T_2 = 400 \text{ К}$.

В методах абсорбционной спектроскопии зондирующее излучение может быть сколлимировано, что локализует измерения поперек пучка, но вдоль пучка данные измерений усреднены.

4.3.3. Эмиссионные методы в ИК области. По сравнению с измерениями и обработкой спектров электронных переходов в видимой области, анализ колебательно-вращательных ИК спектров осложнен рядом обстоятельств, в первую очередь:

1) более низким разрешением стандартных спектральных приборов; 2) ограниченной чувствительностью детекторов в сочетании с меньшими интенсивностями спонтанного излучения ($\sim \nu^4$, см. (2.41), (2.32)); 3) высокой, как правило, заселенностью колебательно-вращательных уровней и связанной с этим реабсорбцией.

Исследования проводятся как с высоким спектральным разрешением, когда выделяются колебательные полосы и их вращательные компоненты, так и без разрешения вращательной структуры и даже групп колебательных полос. В последнем случае обычно прибегают к сопоставлениям экспериментальных и модельных спектров с варьируемыми параметрами (прямая задача).

Несомненно преимущество методов высокого разрешения. Для этого используются модуляционные светосильные приборы типа Фурье или СИСАМ [11]. Работа [12] дает пример такого подхода (см. также [13]). Исследовались колебательно-вращательные распределения молекул N_2O в тлеющем разряде в смеси N_2O-N_2 (1:25) при парциальном давлении N_2O 0,14 Торр. Спектральное разрешение (СИСАМ) $\sim 0,3 \text{ см}^{-1}$ в исследуемом диапазоне 2100–2300 см^{-1} . Измерительная схема прокалибрована по излучению черного тела (п. 3.1.2). На рис. 4.29 показан участок эмиссионного спектра молекулы. Обработанные экспериментальные результаты показаны на рис. 4.30,а в виде зависимостей наблюдаемых интенсивностей I^*/i ($i = \nu_{J'J''}^A g_{J'} S_{J'J''}$) от величины $m(m+1)$,

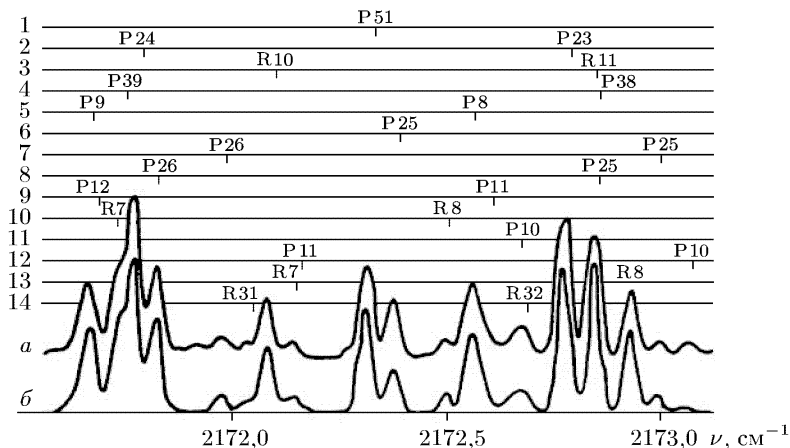


Рис. 4.29. Фрагмент ИК спектра излучения N_2O в разряде [77, 78]: а — эксперимент; б — расчет. Полосы: 1 — 00^01-00^00 , 2 — 00^02-00^00 , 3 — 00^03-00^02 , 4 — 01^11-01^10 , 5 — 01^12-01^11 , 6 — 02^21-02^20 , 7 — 10^01-10^00 , 8 — 02^01-02^00 , 9 — 03^11-03^10 , 10 — 02^22-02^21 , 11 — 03^31-03^30 , 12 — 11^11-11^10 , 13 — 02^02-02^01 , 14 — 01^13-01^12

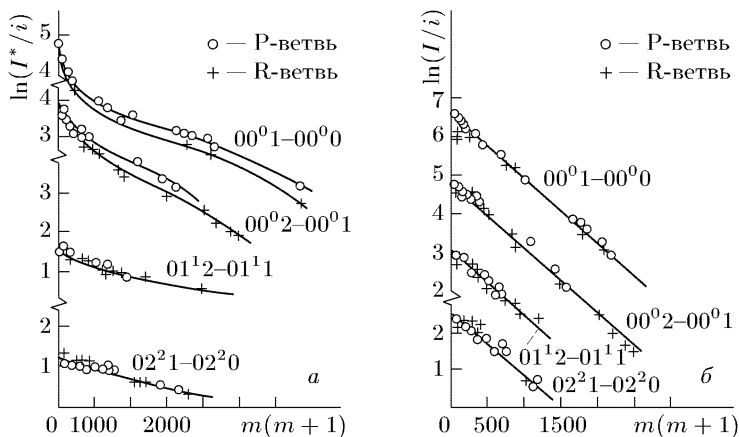


Рис. 4.30. Интенсивности во вращательной структуре ИК полос N_2O [77, 78]:
 а — эксперимент; б — обработка с учетом реабсорбции

пропорциональной энергии вращательных термов ($m = J''$ для Р-ветви, $m = J'' + 1$ для R-ветви). В полулогарифмическом масштабе зависимости в целом не линейны, поскольку интенсивности I^* не скорректированы на реабсорбцию. Ее учет проводится по формуле (2.43) для доплеровского уширения. Функция S^* зависит от коэффициента поглощения (Приложение 3) и, следовательно, от вида колебательно-вращательного распределения и реабсорбция учитывалась по итерационной схеме. Для отдельных полос, соответствующих переходам, заканчивающимся на возбужденных колебательных уровнях, зависимости близки к линейным. Их наклоны используются для определения T_r как первое приближение (полоса $02^2 1-02^2 0$ дает значение $T_r = 475$ К), а температуры симметричной и деформационных мод полагаются равными $T_1 = T_2 = T_r$. Эти значения используются для учета реабсорбции во всех полосах и процедура последовательно повторяется. Критерием сходимости является линейность распределений с единым наклоном, как показано на рис. 4.30, б. После этого определяются полные заселенности колебательных уровней и соответствующие им колебательные температуры. В условиях [12] $T_1 = T_2 = T_r = 350$ К, $T_3 = 1320$ К. Практическая возможность выполнения такой процедуры зависит от экспериментальных условий. В частности, существенна однородность объекта по лучу наблюдения, а для сходимости итераций важен выбор первого приближения. Такие исследования достаточно трудоемки.

Как правило и как показывает приведенный пример, учет влияния конечной оптической плотности более важен для группы нижних колебательных уровней. Вид распределения в области

более высоких уровней может быть восстановлен из измерений интенсивностей при учете реальной зависимости вероятности оптических переходов между колебательными уровнями. При этом, как уже отмечалось в предыдущем разделе, важно учесть влияние ангармоничности, ограничивающие применимость (4.79). В табл. 4.2 приведены значения коэффициентов Эйнштейна одно-квантовых переходов для некоторых двухатомных молекул [79].

Таблица 4.2
Коэффициенты Эйнштейна $A_{v+1,v}$, с^{-1} для некоторых молекул в основных электронных состояниях

v	CO	HF	DF	HCl	DCI
0	33,4	191,35	54,4	34,6	9,53
1	64,5	340,21	97,3	59,4	17,2
2	92,9	445,34	129	74,7	23,0
3	118	517,6	151	81,1	27,0
4	142	582	163	79,7	29,3
5	164,3	581,94	167	71,9	30,1
6	182	568,14	163	59,8	29,4
7	200,1	537,95	153	45,2	27,5

При таких измерениях заселенности колебательных уровней определяются лишь в относительных единицах, поскольку для их связи с полной концентрацией частиц необходимо вычисление колебательной статистической суммы (см. (1.6) и Приложение 1), в которую заселенности нижних уровней дают определяющий вклад. Экстраполяция же распределения на область нижних уровней требует определенной осторожности и дополнительных исследований.

Во избежание этих трудностей может быть использован подход с измерениями интенсивностей на частотах многоквантовых переходов (гармоник). Поскольку вероятности оптических переходов $A_{v',v''}$ при $v' - v'' > 1$ для относительно низко расположенных уровней малы по сравнению с вероятностями $A_{v,v-1}$, реабсорбция гораздо слабее. С ростом v роль ангармоничности увеличивается, вероятности двух-и трех квантовых переходов становятся сопоставимыми с вероятностями одноквантовых. Однако, из-за достаточно общей тенденции уменьшения заселенностей колебательных уровней с ростом номера, проблема учета реабсорбции при регистрации спектров гармоник практически снимается для всего блока колебательных уровней. И если в области уровней с малыми v это удобство «оплачивается» падением интенсивностей, то с ростом v вероятности переходов с $v' - v'' > 1$ сравниваются или даже превосходят вероятности одноквантовых

переходов. В табл. 4.3 приведены значения коэффициентов Эйнштейна $A_{v',v''}$ основных, двух- и трехквантовых колебательных переходов $\text{CO}(X^1\Sigma)$ [79].

Таблица 4.3

Коэффициенты Эйнштейна $A_{v',v''}$, с^{-1} для молекулы $\text{CO}(X^1\Sigma)$

v''	$v' - v'' = 1$	$v' - v'' = 2$	$v' - v'' = 3$	v''	$v' - v'' = 1$	$v' - v'' = 2$	$v' - v'' = 3$
0	35,790	1,033	0,014	19	291,192	144,749	25,336
1	68,840	3,065	0,056	20	288,418	154,288	28,918
2	99,225	6,040	0,145	21	284,630	163,567	32,748
3	127,035	9,932	0,297	22	279,910	172,535	36,814
4	152,351	14,656	0,527	23	274,335	181,135	41,100
5	175,231	20,187	0,859	24	267,982	189,319	45,589
6	195,802	26,455	1,307	25	260,928	197,047	50,261
7	214,107	33,394	1,894	26	253,243	204,275	55,092
8	230,263	40,947	2,637	27	245,000	210,965	60,056
9	244,349	49,045	3,556	28	236,267	217,085	65,127
10	256,460	57,621	4,666	29	227,110	222,602	70,274
11	266,679	66,601	5,984	30	217,594	227,491	75,468
12	275,099	75,924	7,526	31	207,781	231,726	80,678
13	281,812	85,513	9,302	32	197,733	235,287	85,871
14	286,904	95,297	11,326	33	187,508	238,155	91,015
15	290,469	105,207	13,604	34	177,162	240,317	96,076
16	292,592	115,172	16,142	35	166,749	241,759	101,023
17	293,363	125,129	18,944	36	156,322	242,470	
18	292,868	135,009	22,010	37	145,931		

Указанные значения рассчитаны для вращательного числа $J = 0$. Оцениваемая авторами [136] (из сопоставления с данными измерений относительных вероятностей другими авторами) точность абсолютных значений $\sim 8\%$ для $v \leq 15$ и $\sim 25\%$ для $v = 35-37$. Некоторые расхождения для величины $A_{v+1,v}$ у молекулы CO , приводимые различными авторами в таблицах 4.1 и 4.2 находятся в пределах этой точности.

На рис. 4.31 приведен спектр колебательных переходов молекулы CO с $v' - v'' = 2, 3$ в положительном столбе охлаждаемого разряда [80]. Видно, что интенсивности сопоставимы. На рис. 4.32 представлены результаты исследований [81] распределений молекул CO по колебательным уровням таким методом в радиочастотном (27 МГц) разряде в смеси $\text{CO-Ne-O}_2(1:4:x)$, $x = 0, 0,25, 0,45$ при общем давлении 1,8 Торр. Распределения восстановлены из спектров гармоник с $v' - v'' = 2$, наблюдавшихся в эксперименте вплоть до $v \leq 30$. Вид распределений чувствителен к химическому составу плазмообразующего газа, хотя во всех случаях их характер качественно согласуется с уже приводившимися результатами (рис. 4.25, 4.27).

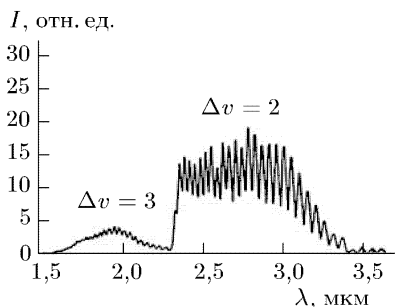


Рис. 4.31. Спектр переходов СО с $\Delta v = 2$ и 3. Разряд в смеси СО–N₂–He(1 : 2 : 10) в трубке диаметром 25 мм с охлаждением жидким азотом, давление 15 Торр, ток 10 мА. Номер верхнего уровня возрастает с длиной волны. Для $\Delta v = 2$ видны переходы $2 \leq v' \leq 26$

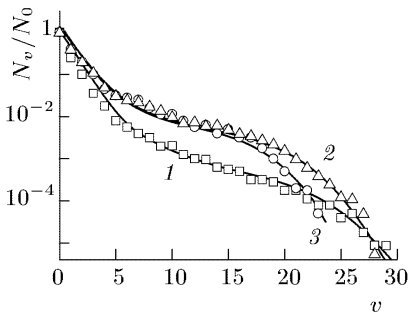


Рис. 4.32. Колебательные распределения СО₂. ВЧ разряд 27 МГц в трубке диаметром 18 мм. Длина разряда 70 мм. Мощность 4,4 Вт/см³. Смесь СО₂–He–O₂(1 : 4 : x). 1, 2, 3 – x = 0; 0,25; 0,45

4.3.4. Комбинации методов излучения и поглощения, обращение спектра. В предыдущем разделе на примере работы [77] описан эмпирический прием учета реабсорбции, основанный на критериях внутренней согласованности и физической разумности результатов обработки измеренных интенсивностей излучения для большого числа переходов. Неявно он соответствует подбору совокупности коэффициентов поглощения в функции Ладенбурга S^* в (2.43). Однако, и это уже отмечалось, легко представить себе ситуации, когда коррекции должны быть столь велики, что апелляции к указанным критериям затруднены или даже не возможны. Альтернативным может быть подход, когда конечное поглощение в измерениях интенсивностей учитывается прямо, путем специальной постановки эксперимента.

Если, как часто и бывает, используется техника умеренного спектрального разрешения и излучение колебательно-вращательных полос регистрируется в интервале частот $\Delta\nu$, можно, руководствуясь (2.58), ввести аналог соотношения Кирхгофа (1.24), (1.25), усредненного по этому интервалу:

$$I_{\Delta\nu} \approx A I^0(\nu_0, T), \quad (4.82)$$

$A = \int_{\Delta\nu} (1 - e^{-\kappa_\nu l}) d\nu$ — интегральное поглощение, ν_0 — частота

в центре интервала $\Delta\nu$, l — протяженность объекта. Величина I^0 имеет смысл средней по интервалу $\Delta\nu$ интенсивности излучения

черного тела со спектром (1.15) при условии, что изменения планковской функции u_ν в этом интервале малы [80]. При этом температура в (1.15) равна температуре возбуждения уровней перехода, в нашем случае — колебательной температуре. Величина A может рассчитываться или измеряться. В работе [81] при измерениях температуры антисимметричной моды CO_2 в расширяющемся потоке первоначально нагретого газа выполнены расчеты интегрального поглощения в различных моделях полос, рекомендованы аналитические аппроксимации. В работах [32, 83] интегральное поглощение определялось экспериментально из кривых роста (см. п. 3.2.1). Несмотря на распространенность этих и близких к ним версий измерений, основанных на использовании (4.82), их общая трудность связана с раздельным определением интенсивностей излучения и поглощения. Это усложняет процедуру и ведет к накоплению ошибок.

В работе [84] описана техника измерений колебательных температур методом так называемого обращения спектральных линий в ИК области, ранее применявшаяся для измерения температур равновесных пламен по спектрам видимого диапазона. Существо метода состоит в том, чтобы одновременно (и в одном телесном угле) зарегистрировать интенсивности излучения диагностируемого объекта и просвечивающего его источника света со сплошным спектром. Обращение спектра соответствует условию, когда суммарная интенсивность источника и объекта равна интенсивности источника в отсутствие объекта. Такое условие означает, что собственное излучение объекта компенсирует убыль интенсивности регистрируемого излучения просвечивающего источника из-за поглощения в объекте. Это условие может быть установлено на основании закона Кирхгофа и формулы Планка [85]. Его просто пояснить и из следующих микроскопических соображений.

Пусть имеются два связанных оптически переходом уровня l и u с заселенностями N_l и N_u . Число спонтанных переходов в единицу времени в единице объема и число вынужденных переходов, вызванных полем излучения со спектром $u_{\nu T}$ черного тела, используемого для просвечивания, равно $N_u A_{ul} + N_u B_{ul} u_{\nu T}$. Число актов поглощения составляет $N_u B_{ul} u_{\nu T}$. Если имеет место обращение, то

$$N_u A_{ul} + N_u B_{ul} u_{\nu T} = N_u B_{ul} u_{\nu T}, \quad (4.83)$$

или, учитывая также условие равенства телесных углов,

$$u_{\nu T} h \nu_{ul} (N_u B_{ul} - N_l B_{lu}) \frac{\Omega}{4\pi} = N_u A_{ul} h \nu_{ul} \frac{\Omega}{4\pi}, \quad (4.83a)$$

Ω — телесный угол. Подставив $u_{\nu T}$ в виде (1.16) получим (1.5)

$$\frac{N_u}{N_l} = \frac{g_u}{g_l} \exp \left\{ -\frac{h\nu_{ul}}{k_B T} \right\}, \quad (4.84)$$

т. е. обращение происходит при относительной заселенности уровней u и l , соответствующей температуре возбуждения, равной температуре просвечивающего источника. Выражение для $u_{\nu T}$ можно применить и для источника, не являющегося черным телом — в этом случае T имеет смысл яркостной температуры [84].

Условие обращения не зависит ни от вероятности перехода ни от механизма уширения линии. Поэтому, если имеется несколько пар уровней, относительные заселенности которых описываются (4.84), то условия обращения для них одинаковы. Однако, для обсуждаемой здесь задачи измерения колебательных температур, если вращательная структура колебательных полос в эксперименте не разрешается, следует принять во внимание, что при различии вращательных и колебательных температур условия обращения для линий вращательной структуры различны. Если, например, температура обращения на линиях Р-ветви T_R , то при вращательной (газовой) температуре T обращение на линиях R-ветви соответствует колебательной температуре [84, 86]:

$$T_R = \frac{h\nu_{J,J-1} T_P T}{h\nu_{J,J+1} T + 2B_v(2J+1)T_P}. \quad (4.85)$$

Если регистрация ведется на линиях одной ветви и температура обращения на переходах $J'_{1,v'} - J''_{2,v'}$ равна T_{12} , а на переходах $J'_{3,v'} - J''_{4,v''}$ равна T_{34} , то связь между ними имеет вид

$$\frac{1}{T_{34}} = \frac{1}{T_{12}} \frac{h\nu_{12}}{h\nu_{34}} + \frac{B_v [J'_3(J'_3+1) - J''_1(J''_1+1) - J''_4(J''_4+1) + J''_2(J''_2+1)]}{h\nu_{34}} \frac{1}{T}. \quad (4.86)$$

При наблюдении сразу на нескольких линиях эффективная температура обращения Θ отличается от истинной колебательной температуры, соответствующей обращению на Q-ветви. Величина отличия $\Delta\Theta$ зависит от выбора участка спектра и может быть учтена. Если $\varphi(\nu)$ — пропускание спектрального прибора, то условие обращения имеет вид

$$\sum_{J',J''} \varphi(\nu_{J',J''}) N'_J (A_{J',J''+1} + A_{J',J''-1} + B_{J',J''+1} u_{\nu_{J',J''+1}} \Theta + + B_{J',J''-1} u_{\nu_{J',J''-1}} \Theta) = \sum_{J',J''} \varphi(\nu_{J',J''}) \times \times (N_{J''+1} B_{J''+1,J'} u_{\nu_{J''+1,J'}} + N_{J''-1} B_{J''-1,J'} u_{\nu_{J'',J''-1}} \Theta). \quad (4.87)$$

В работе [86] проведены расчеты поправок $\Delta\Theta$ применительно к измерениям для молекул CO, CO₂. При использованном спектральном ограничении (интерференционные фильтры с полушириной $\sim 0,07$ мкм в области 4,2–4,7 мкм и дисперсионные фильтры с полушириной ~ 2 мкм в области 15 мкм) величина $\Delta\Theta/\Theta$ не превышает (2–3) %.

Другая поправка к Θ связана с ангармонизмом, когда, как следует из (4.68), температуры для различных пар уровней различны:

$$T_{v+1} = (E_1 - 2\Delta E v) \left(\frac{E_1}{T_1} - \frac{2\Delta E}{T} v \right)^{-1}. \quad (4.88)$$

Как показано в [86], эта поправка к Θ для нахождения T_1 также невелика и составляет в условиях этой работы $(\Theta - T_1)/T_1 \leq \leq (3-4)$ %. Хотя температуры T_v при $v > 1$ могут заметно отличаться от T_1 , однако, абсолютные заселенности высоких колебательных уровней все же малы по сравнению с заселенностью уровня $v = 1$ и их вклад в измерения быстро убывает, если центр $\varphi(\nu)$ близок к центру частоты перехода $v = 1 \rightarrow v = 0$. Несмотря на их малость, они могут быть учтены.

Схема эксперимента [84, 86] по обращению молекулярных ИК полос приведена на рис. 4.33. Источник света 1 (полость в нагретом током графите) зеркалом M_1 проектируется в разрядную трубку 2. С помощью зеркала M_2 на входную площадку приемника 3 проектируются изображения просвечивающего источника и разряда.

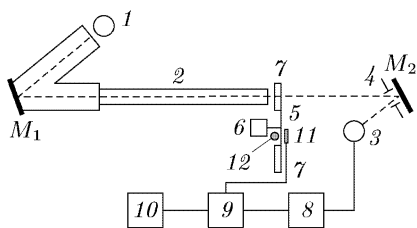


Рис. 4.33. Схема обращения спектра.
Обозначения — см. текст

Излучения модулируются диском 5, вращаемым синхронным мотором 6. Диск имеет два окна, закрытые интерференционными (дисперсионными) фильтрами 7. Один из фильтров настроен на частоту молекулярного колебательного перехода, другой имеет пропускание вне полос поглощения (излучения) разряда.

Потки света поочередно попадают на приемник, сигналы с которого поступают на усилитель 8 и, затем, на мостовую схему 9 с двухканальным синхронным детектором. Синхронизация осуществляется сигналами с фотосопротивления 11, освещаемого лампочкой 12. Схема 9 работает таким образом, что сигналы от разных фильтров поступают на разные плечи моста. Величина разбалансировки моста регистрируется схемой 10. Зеркала M_1, M_2 — вогнутые длиннофокусные, с внешним металлическим

напылением. Использование зеркал предпочтительнее линз, поскольку они не имеют хроматических аберраций. Для обеспечения условия (4.83а) необходимо, чтобы телесный угол Ω_p пучков света от разряда не превышал угол Ω_n света от источника, в противном случае получатся завышенные значения температур обращения. Это достигается ограничением размера зеркала M_2 .

На рис. 4.34 показаны результаты измерений колебательных температур T_3 и T_2 молекулы CO_2 в условиях активной среды CO_2 лазера. Придерживаясь этого примера мы можем сопоставить результаты измерений, выполненных различными авторами и методами. Мы видим те же тенденции, что и в представленных выше результатах. Температура T_3 значительно превышает T_2 , в то время как последняя практически совпадает с температурой газа.

Метод обращения достаточно прост и надежен. Ограничения измеряемых в стационарных условиях [84, 86] температур (≤ 2500 К) связаны с предельными температурами нагрева источника 1. При измерениях более высоких температур в качестве источника могут быть использованы, например, высокояркостные мощные капиллярные разряды в плотных газах. Последнее требует, однако, тщательной калибровки по яркостным температурам в ИК области [87].

4.3.5. Комбинационное рассеяние. Возможности изучения колебательных распределений методом комбинационного рассеяния видны из формул (3.79), (3.83). Ввиду малости сечений рассеяния в качестве источников возбуждающего света предпочтительны мощные лазеры. Для удобства регистрации обычно применяются лазеры видимого диапазона, поскольку как для стоксовой, так и для анистоксовой компонент при характерных частотах молекулярных колебаний могут быть использованы доступные высокочувствительные фотоумножители. Для исследования стационарных объектов могут использоваться непрерывные лазеры в сочетании с техникой накопления слабых сигналов.

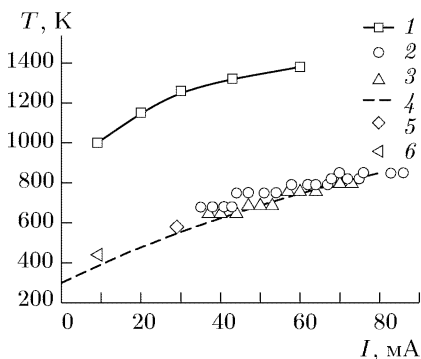


Рис. 4.34. Температуры в разряде в $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-He}(2:1:8)$. Давление 4 Торр. Диаметр трубки 20 мм. 1–3 — измерения методом обращения; 1 — T_3 , 2 — T_2 , 3 — T_2 при добавках 0,5 Торр H_2O ; 4 — температура газа (расчет); 5 — вращательная температура, измеренная по 2^+ системе азота, 6 — температура газа, измеренная по усилению лазерного сигнала

Импульсные лазеры подходят и для стационарных и для импульсных объектов, эффективен импульсно-периодический режим с синхронным детектированием сигнала. Для повышения чувствительности в схеме спонтанного рассеяния (СКР) используют многократное прохождение лазерного света через объект с помощью зеркал. При достаточно большом времени накопления сигнала рассеяния схема СКР может быть с успехом применена для восстановления колебательных распределений. Так, при накоплении 2500 импульсов установлены распределения в основном электронном состоянии азота в импульсном разряде при давлении N_2 270 Торр, наблюдались уровни с $v \leq 19$. Этот и другие результаты измерений методом СКР описаны в книге [78].

Более широко и эффективно применяется техника КАРС. Она и ее достоинства в сравнении с СКР описаны в п. 3.5.4. Здесь отметим ее более частные особенности применительно к обсуждаемой задаче.

В соответствии с (3.89), (3.93) интенсивность колебательного спектра пропорциональна $(\Delta N_v)^2$, где ΔN_v — разность заселенностей колебательных уровней, связанных комбинационным переходом:

$$\Delta N_v = \sum_J (N_{v,J} - N_{v+1,J}). \quad (4.89)$$

Следует принять во внимание зависимость ряда величин в (3.93) от v [88].

1. Сечение рассеяния

$$\frac{d\sigma_v}{d\Omega} \sim \frac{d\sigma_0}{d\Omega} (v+1)f(v), \quad (4.90)$$

где фактор $f(v)$ учитывает ангармоничность. Для представления о величинах этого фактора во второй строке таблицы 4.4 приведены его значения, рассчитанные при потенциале Морзе для молекулы $N_2(X^1\Sigma)$

Таблица 4.4

Значения факторов $f(v)$, $s^a(v)$, $s^b(v)$

v	0	1	3	7	10	13	14	16
$f(v)$	1	1,01	1,04	1,09	1,14	1,18		1,20
$s^a(v)$	1,05	1,09	1,19	1,38	1,52	1,66	1,71	
$s^b(v)$	1,28	1,45	1,81	2,51	2,94			

2. Для больших v следует учитывать влияние изменения частоты колебательного перехода на ширину линии γ . Эта зависимость слабая для столкновительного уширения, доплеровское

уширение пропорционально частоте (2.23). Если спектральная ширина лазерного излучения превышает доплеровскую, то корректирующий фактор в (3.93) составляет ω_v/ω_0 .

3. Для переходов между уровнями с различными v могут в разной мере проявляться эффекты возмущения (насыщения) заселенностей уровней. Это, в первую очередь, следует учитывать для газа низкой плотности, когда столкновительные процессы формирования распределений недостаточно быстры, чтобы можно было полностью пренебречь радиационными переходами при рассеянии мощного излучения. Предложенная и реализованная на примере молекулы азота в работе [88] процедура учета насыщения состоит в том, что для нескольких нижних уровней $v \leq (3-8)$ влияние насыщения определяется экспериментально при различных мощностях лазерного излучения. Далее для них же производится расчет, подбираются необходимые подгоночные параметры и расчет распространяется на все наблюдаемые в эксперименте уровни. В третьей строке таблицы 4.4 приведены значения корректирующего множителя $s^a(v)$ к формуле (3.89) для условий эксперимента [88] — разряд в N_2 при давлении 2 Торр, энергия одномодовых лазеров $W_1 = 80$ мДж, $W_2 = 3$ мДж, диаметр разряда 20 мм, диаметр пучков 6 мм, фокус линзы 710 мм, длительность импульсов 12 нс. В четвертой строке приведены значения этого фактора при более жесткой фокусировке линзой с фокусным расстоянием 500 мм и прочих равных условиях.

4. Абсолютные значения N_v находятся суммированием (4.89) по ΔN_v . Сколь бы велико ни было число наблюдаемых переходов $v \rightarrow v-1$ в рассеянии, заселенностью самого верхнего уровня $N_{v_{\max}+1}$ приходится либо пренебречь, либо найти ее путем экстраполяции:

$$N_v = \sum_{v'=v}^{v_{\max}} \Delta N'_v + N_{v_{\max}+1}. \quad (4.91)$$

Погрешности измерений заселенностей нижних уровней в результате такой экстраполяции усиливают погрешности определения сопоставимых заселенностей уровней, примыкающих к v_{\max} . В условиях эксперимента, указанных выше, при погрешности 5% определения отношения $N_{v=1}/N_{v=0}$, обработка КАРС-спектра для высоких уровней $v = 12-14$ приводит к погрешности заселенностей с фактором ~ 2 .

Описываемый случай представляет пример высокочувствительных КАРС-измерений, в которых определяются заселенности колебательных уровней $\sim 10^{14}$ см $^{-3}$. При вращательной температуре, определяемой в том же эксперименте с разрешенной вращательной структурой $T = 540 \pm 30$ К это соответствует

заселенности вращательных уровней $N_{v=14, J=10} = 6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, $N_{v=14, J=2} = 3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Для молекул водорода, имеющих в 3,4 раза большее сечение рассеяния и примерно в 30 раз большую вращательную постоянную сообщалось о чувствительности КАРС-измерений $N_{v=2, J=2} = 3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ [89].

Требования к точности и чувствительности КАРС-измерений ослабляются, если ставится задача определения заселенностей

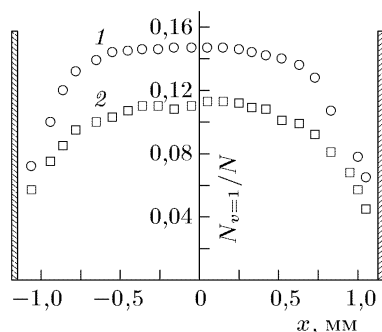


Рис. 4.35. Радиальный профиль возбуждения первого колебательного уровня азота в волноводном CO_2 лазере. Мощность ВЧ возбуждения 75 Вт: 1 — без генерации, 2 — с генерацией

нескольких нижних колебательных уровней и (или) T_1 или аналогичных величин. На рис. 4.35 приведены примеры измерений отношения заселенности $N_{v=1}$ молекулы N_2 к полной плотности N этих молекул [90]. Колебательная температура $T_1 = 1600 \text{ К}$ соответствует $N_{v=1}/N = 0,107$, $T_1 = 2000 \text{ К}$ — $N_{v=1}/N = 0,152$. Измерения проведены с пространственным разрешением $0,07 \text{ мм}$ между стенками волновода активного элемента CO_2 лазера с ВЧ возбуждением. Два профиля соответствуют случаям с лазерной генерацией и без нее. При генерации плотность молекул на верхнем лазерном уровне $\text{CO}_2(00^01)$ уменьшается, это отражается на запасе колебательной энергии молекул азота, находящихся в тесном колебательном обмене с CO_2 .

4.3.6. Измерения колебательных температур молекул в основных электронных состояниях по спектрам электронных переходов. Это косвенные методы. Их разработка связана, в основном, с попытками перенести эмиссионные измерения из ИК в видимую или УФ области, где техника спектральных измерений проще в отношении спектральных приборов, детектирования, учета реабсорбции.

К ним относится метод измерения T_{vX} основного электронного состояния X по относительным интенсивностям колебательных полос переходов между возбужденными электронными состояниями C–B [91–94]. Условия применимости: C возбуждается из X прямым электронным ударом и распадается радиационно. Тогда стационарная заселенность колебательных уровней состояния C

$$N_{vC} = \frac{n_e N_0}{A_{vC}} \sum_{v_X} \langle v_e \sigma_{vX vC} \rangle N_{vX}, \quad (4.92)$$

где N_0 — заселенность уровня $v_X = 0$, v_e и n_e — скорость и плотность электрона, $\sigma_{v_X v_C}$ — сечение возбуждения $v_X - v_C$, A_{v_C} — скорость радиационного распада уровня v_C . Теоретически [95] и экспериментально [96, 97] показано, что возбуждение молекулы электронным ударом происходит в соответствии с принципом Франка–Кондона: $\sigma_{v_X v_C} \sim q_{v_X v_C}$. Если канал C–B — основной радиационный канал, то

$$A_{v_C} = \sum_{v_B} A_{v_C v_B} \sim \sum_{v_B} |R_e|^2 q_{v_C v_B}, \quad (4.93)$$

$|R_e|$ и $q_{v_C v_B}$ — матричный элемент электронного момента перехода и фактор Франка–Кондона. Константа скорости возбуждения $\langle v_e \sigma \rangle$ оказывается пропорциональной не только $q_{v_C v_B}$, но и фактору, учитывающему значение функции распределения электронов по энергиям $f(\varepsilon)$ при пороговых энергиях возбуждения $\varepsilon = \varepsilon^*$ [94, 98] и из (4.91) следует

$$N_{v_C} = \text{const} \sum_{v_X} q_{v_X v_C} \sqrt{\varepsilon_{v_X v_C}^*} f(\varepsilon_{v_X v_C}^*) N_{v_X} \left[\sum_{v_B} |R_e|^2 q_{v_C v_B} \right]^{-1}, \quad (4.94)$$

где $\varepsilon_{v_X v_C}^*$ — пороговое значение энергии возбуждения, $f(\varepsilon)$ — функция распределения электронов по энергиям. N_{v_C} — вообще говоря, небольшиемановское распределение, но, для того, чтобы избежать трудностей решения обратной задачи восстановления N_{v_X} по N_{v_C} , его параметризуют, вводя эффективную температуру T_{v_C} (например, производя редуцирование к больцмановскому виду по методу наименьших квадратов). Тогда связь T_{v_C} и T_{v_X} легко рассчитывается. Подробные расчеты применительно к измерениям по 2^+ системе азота проведены в [38, 91, 94, 98]. На рис. 4.36 показаны примеры измерений T_{v_X} основного электронного состояния $N_2(X = X^1\Sigma, C = C^3\Pi, B = B^3\Pi)$. Наличие зависимости результатов измерений колебательных температур основного состояния от $f(\varepsilon)$ представляет определенную трудность метода. В некоторых частных случаях ее можно избежать. Так, в [99, 100] было обращено внимание, что матрица $q_{v_X v_C}$ для молекулы $CO(X = X^1\Sigma, C = B^1\Sigma, B = A^1\Pi)$ практически диагональна т. е. $\sum_{v_X, v_C} q_{v_X v_C \neq v_X} \ll q_{v_X v_C = v_X}$. Поскольку величины колебательных

квантов и ангармонизм молекулы а состояниях $X^1\Sigma$ и $B^1\Sigma$ близки (таблица П.4.5 Приложения 4), то разницей в пороговых энергиях $\varepsilon_{v_X v_B}^*$ можно пренебречь. В этом случае из (4.91), (4.93) следует копирование колебательных распределений $N_{v_X} \sim N_{v_C}$, и равенство колебательных температур $T_{v_X} = T_{v_C}$. С учетом малости времени жизни состояния $B^1\Sigma$ (табл. П.4.5) полосы Ангстрема

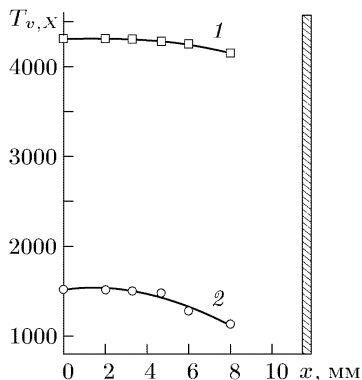


Рис. 4.36. Радиальные распределения колебательных температур $T_{v,x}$ азота в разряде в трубке диаметром 23 мм, ток 30 мА, измеренные по спектру 2^+ системы: 1 — N_2 , 2 Тторр; 2 — $CO_2-N_2-He(1:3:6)$, 6,9 Тторр

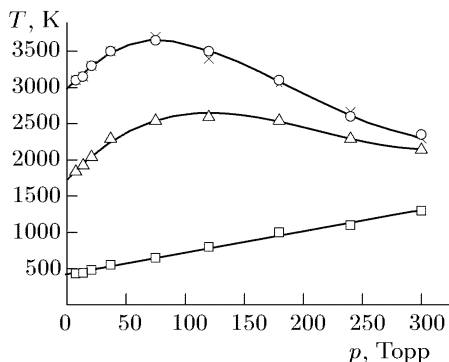


Рис. 4.37. Температуры в разряде в смеси $CO-N_2-He-Xe-O_2(1:4:15:0,5:0,03)$: \square — температура газа (ДЛС). Колебательные температуры в основных электронных состояниях: Δ — азот, $T_{v,x}$; \circ и \times — окись углерода, измерения методами ДЛС и по полосам Ангстрема

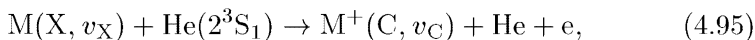
$V^1\Sigma-A^1\Pi$ являются удобным «термометром» для определения T_v основного электронного состояния CO. На рис. 4.37 показаны примеры результатов измерений [100] колебательных температур в разряде в смеси газов различными методами — $T_{v,CO(x)}$ (диодная спектроскопия, полосы Ангстрема), $T_{v,N_2(x)}$ (КАРС). Здесь же приведены значения температуры газа T (диодная спектроскопия поглощения в $CO(X)$). Для молекулы CO независимые измерения дают хорошо совпадающие результаты. Соотношение между $T_{v,CO(x)}$ и $T_{v,N_2(x)}$ находится в соответствии с формулой (4.72) при $p = q = 1$.

Применимость метода в общем случае ограничена по плотности тяжелых частиц плазмы, пока столкновения молекул в электронно-возбужденных состояниях в течение радиационного времени жизни не приводят к перераспределению заселенностей колебательных уровней N_{vC} . По данным [99] для молекул $N_2(C_3\Pi)$ и $CO(A^1\Pi)$ эти условия выполняются при давлении газа $p < 100$ Тторр, хотя из данных рис. 4.37 видно, что и при давлении до 300 Тторр метод хорошо работает.

Упомянем кратко другие косвенные методы, основанные на наблюдении интенсивностей в спектрах электронных переходов (см также дальнейшие ссылки в [38, 78, 101]).

Для измерений T_v в основном состоянии молекул может быть использованы относительные интенсивности в колебатель-

ной структуре спектра возбужденного молекулярного иона, образующегося при столкновении молекулы в основном электронном состоянии с метастабильным атомом. Возбуждение короткоживущего иона происходит в соответствии с принципом Франка-Кондона и дальнейшие рассуждения, в основном, аналогичны изложенным выше в данном разделе о возбуждении электронным ударом. Примером может служить реакция



где $M = \text{N}_2(X^1\Sigma), \text{CO}(X^1\Sigma)$.

Некоторые экспериментальные методики основаны на том, что резонансные уровни атомов щелочных металлов имеют сравнительно небольшие (несколько эВ) потенциалы и заселяются при столкновениях с колебательно-возбужденными молекулами. Этот факт использовался еще в ранних работах (см. [102]) для определения T_v азота в ударных волнах и потоках по температуре возбуждения линий следов натрия («подкрашивание»). Последняя находилась методом обращения резонансных спектральных линий атомов в видимой области спектра.

В ряде работ (см. [78]) описаны измерения T_v по доплеровскому уширению линий щелочных добавок. Такая возможность обосновывается тем, что при столкновениях щелочных атомов с рядом колебательно-возбужденных молекул (в том числе N_2, CO_2) образуются промежуточные ионные комплексы с сильными внутренними взаимодействиями. При их распаде примесные атомы прибретают кинетическую энергию, равную колебательной энергии партнера по столкновению. Соответствующая этим предпосылкам метода область условий оказывается достаточно узкой

$$h\nu_{v_X} < T_{v_X} < h\nu_{v_X} (M_1/M_2)^2, \quad M_1 \gg M_2, \quad (4.96)$$

где $h\nu_{v_X}$ — колебательный квант молекулы в основном состоянии, $M_{1,2}$ — массы молекулы и щелочного атома.

Методы с малыми добавками-индикаторами относятся к группе так называемых актинометрических методов (подробнее см. ниже, в п. 5.4). При их использовании, помимо указанных, следует учитывать несколько обстоятельств. Если добавки вносятся искусственно (не как, например в МГД генераторах), то свойства плазмы могут быть искажены. Поскольку электронно-возбужденные состояния атомов находятся в резонансе с высокими колебательными уровнями молекул, то результаты измерений интенсивностей в спектрах атомов могут быть скоррелированы с величиной колебательной энергии основного электронного состояния

молекулы лишь в случае, когда в области этих уровней выполняется приближение гармонического осциллятора. Это имеет место, когда колебательные и газовые температуры молекул, в соответствии с (4.68), (4.88), различаются незначительно.

4.4. Распределение частиц по электронным уровням

Экспериментально заселенности электронно-возбужденных состояний атомов и молекул вполне успешно определяются традиционными методами эмиссионной спектроскопии в видимой и ультрафиолетовой областях спектра (п. 3.1). Связь интенсивностей разрешенного линейчатого спектра с заселенностями уровней дается простыми соотношениями (2.41)–(2.43). Заселенности метастабильных уровней также могут быть определены классическими или лазерными методами поглощения (п. 3.2–3.4 и ниже, раздел 5). Не обсуждая более эту сторону вопроса, отметим лишь, что получаемые таким образом сведения могут быть использованы непосредственно для установления радиационных потерь в энергобалансе плазмы. Поскольку вероятности оптических переходов между электронными уровнями, как правило, велики, то, даже при малых стационарных заселенностях уровней, этот вклад может быть заметным.

Если же говорить о спектроскопии как о диагностическом методе определения плазменных параметров, то следует констатировать, что установление связей между заселенностями электронных уровней с основными характеристиками плазмы (концентрации и энергии электронов, нагрев нейтральной компоненты) в отсутствие полного или локального равновесия является весьма сложной задачей теории плазмы. Аналитически эти связи может быть установлены лишь в узких диапазонах условий, при том, что проблеме посвящено очень большое число работ (см., например, ссылки в книгах [69, 78, 103–108]). В отличие от вращательных и колебательных ансамблей молекул в долгоживущих электронных состояниях, трудно описать сколь ни будь заметную долю электронных уровней с помощью малого числа параметров. Вводимые по аналогии понятия температур $T_{e,d}$, $T_{e,exc}$ для ограниченных групп уровней (п. 1.3.2) часто формальны, хотя и полезны, поскольку понижают число параметров полного распределения. Физическая интерпретация таких парциальных параметров требует численного моделирования на основе баланса заселенностей отдельных уровней (именно так и рассчитаны зависимости рис. 1.4). Наиболее, по-видимому, важное исключение составляют группы уровней вблизи границы ионизации.

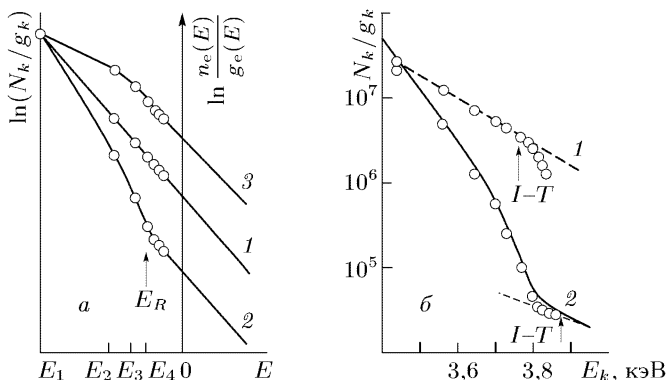


Рис. 4.38. Распределения атомов по уровням: *a*—качественная картина; 1—равновесная плазма, 2 и 3—режимы ионизации и рекомбинации; *б*—эксперимент [109], разряд в парах цезия, 1—плотность атомов цезия $N_a = 1,1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$; концентрация и температура электронов $n_e = 4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ и $T_e = 2250 \text{ К}$, 2— $N_a = 1,2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, $n_e = 6,5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, $T_e = 3850 \text{ К}$. Наклон штриховых прямых определяет T_e . Сплошная линия—расчет по модели МДП [69]

Последнее может быть пояснено рис. 4.38 [69, 78]. На рис. 4.38, *a* представлена качественная картина для распределений трех видов. Прямая 1 соответствует равновесию, ее наклон определяет единую температуру плазмы. В данном случае энергия отсчитывается от границы ионизации, энергии связанных уровней отрицательны. Номера k уровней в данном случае с конкретными квантовыми числами не связываются. Заселенности уровней даются формулой Больцмана (1.6)

$$N_{k,0} = N_{a,0} \frac{g_k}{Q_a} \exp \left\{ -\frac{E_1 - E_k}{k_B T} \right\}. \quad (4.97)$$

Здесь $N_{k,0}$, $N_{a,0}$ —равновесные концентрация атомов и заселенность уровня, g_k —статистический вес уровня, Q_a —внутренняя статсумма Q_{in} в (1.6) для атома. Участок прямой в области положительных энергий описывает распределение свободных электронов $f_e(E) = \ln(n_{e,0}(E)/g_e(E))$. Здесь $n_{e,0}$ —равновесная концентрация электронов, $g_e(E)$ —их статистический вес (Приложение 1). Если $N_{i,0}$ —равновесная концентрация ионов, то, аналогично (1.13), концентрация электронов однозначно связана с заселенностью любого уровня константой равновесия K_k :

$$\frac{n_{e,0} N_{i,0}}{N_{k,0}} = K_k = \frac{g_k h^3}{2Q_i (2\pi k_B m T)^{3/2}} \exp \left\{ \frac{E_k}{k_B T} \right\}, \quad (4.98)$$

Q_i —внутренняя статистическая сумма иона.

Допустим, что концентрация электронов в плазме уменьшилась, а их температура T_e сохранилась. Тогда часть прямой 1 в области положительных энергий на рис. 4.38, а сдвинется параллельно вниз. Это приведет к искажению распределения и в области связанных состояний, а соотношение (4.97) если и сохранится, то только для группы уровней k , непосредственно примыкающих к континууму. Такое отклонение от равновесия называют ионизационной неравновесностью — распределение 2. Похожее положение дел сохранится и в противоположном случае, если при той же температуре T_e концентрация $n_{e,0} > n_{e,0}$ (рекомбинационная неравновесность), чему соответствует распределение 3. Указанные соображения и лежат в основе измерений температуры электронов по относительным заселенностям в группе высоковозбужденных уровней атома. Если спектроскопические измерения дают значения заселенностей уровней в абсолютной мере, то может быть определена и концентрация электронов, если в (4.97), (4.98) в экспоненциальном множителе использовать эффективную температуру возбуждения уровня (см. п. 1.3.2). Для этого требуется также дополнительно знать концентрацию атомов, ионов и найти величины статсумм. Ясно, что это требует проведения подробных поуровневых измерений либо использования теоретической модели. Последнее возможно, как уже говорилось, при большом числе предположений.

Наиболее разработанной является модель так называемого модифицированного диффузионного приближения (МДП). В этом приближении переходы электрона в системе возбужденных уровней атома уподобляются случайным блужданиям в форме диффузии в энергетическом пространстве. Дискретность уровней учитывается дополнительно, что в конечном итоге приводит к уравнениям, аналогичным известным уравнениям Фоккера–Планка в конечно-разностной версии. В развитие этой теории важный вклад сделали авторы книги [69], где она подробно описана. В аналитической форме результаты теории могут быть получены в случае, когда кинетика переходов между уровнями определяется столкновениями атомов с электронами. Мы не приводим здесь достаточно громоздких формул МДП для высоковозбужденных уровней, поскольку они, вместе с примерами их использования, содержатся в ряде книг, в том числе в [69, 78]. Включение в рассмотрение радиационного распада приводит к необходимости комбинировать аналитические результаты с численными методами. Условие малости влияния радиационных процессов ограничивает число рассматриваемых уровней, поскольку интенсивность излучения убывает с ростом номера уровня $\sim k^{-3}$, а сечения ударных процессов растут $\sim k^4$. В результате энергетический

интервал связанных состояний может быть разбит на области $E < E_R$, где доминируют ударные процессы и $E > E_R$, где уровни возбуждаются при столкновениях, а рассеяются излучением. Эта граница условно показана стрелкой на рис. 4.38, *a*, для ее оценки в [69] предлагается формула

$$E_R = [n_e / (4,5 \cdot 10^{13})]^{1/4} (k_B T_e)^{-1/3}, \quad (4.99)$$

где $k_B T_e$ выражены в эВ, n_e — в см^{-3} .

В указанной области применимости (заселенности определяются столкновениями атомов с электронами и радиационным распадом) теория МДП удовлетворительно согласуется с экспериментом и подтверждает приведенные выше качественные рассуждения. На рис. 4.38, *b* показаны результаты измерений [109] распределений атомов Cs в разряде в парах цезия низкой плотности для двух комбинаций N_a, n_e, T_e и расчета по МДП для одного из них. Помимо удовлетворительного описания распределения, расчет дает также значения n_e, T_e , совпадающие с измеренными как спектроскопическим, так и зондовым методами.

Помимо отмеченных, еще одним ограничением существующих теоретических моделей, описывающих распределения частиц по электронным уровням, является «загрубление» реальной квантовой структуры уровней k . Ее учет подразумевает включение информации о вероятностях элементарных процессов в отношении уровней, отличающихся не только энергией, но и квантовыми числами — главными, орбитальными, спиновыми, схемами связи моментов. Это весьма сложно сделать уже для большинства атомов и особенно проблематично для электронных состояний молекул. Поэтому сведения о распределениях таких частиц по электронным состояниям берутся обычно из эксперимента и привязаны к конкретным условиям плазмы. Вводимые эмпирически температуры T_{ed} полных распределений по электронным уровням, если и возможны, то, как правило, отличаются от других

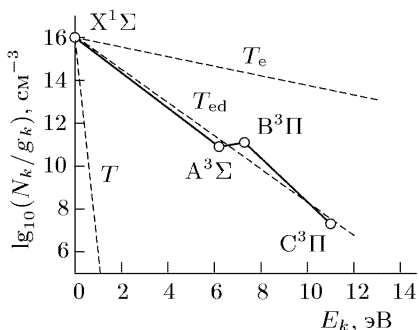


Рис. 4.39. Распределения молекул азота по электронным состояниям [103]. Тлеющий разряд в азоте. Давление 0,7 Торр, плотность тока 10 $\text{мА}/\text{см}^2$. Наклоны штриховых линий соответствуют температуре электронов T_e и газа T ; T_{ed} — эффективная температура экспериментального распределения. E_R — граница ударной и радиационной областей; $I-T$ — граница перекрытия уровней по Инглису–Теллеру (п. 7.3)

парциальных температур плазмы с ЧЛТР равновесием (п. 1.3.2). На рис. 4.39 приведен пример распределения молекул азота в глущем разряде в группе нескольких электронных состояний [103]. Там же приведены линии, соответствующие больцмановским распределениям при температурах электронов и нейтрального газа. Экспериментальные значения заселенностей возбужденных состояний на много порядков величины отличаются от их значений, определяемых из ЧЛТР распределений с парциальными температурами электронов и газа Их интерпретация и использование для определения плазменных параметров должны строиться основе уровневой кинетики с возможно более полным учетом элементарных процессов. Примеры таких исследований можно найти в книге [103].

Список литературы

1. Карашева Т. Т., Оторбаев Д. К., Очкин В. Н. и др. Доплеровское уширение спектральных линий и распределения возбужденных атомов и молекул по скоростям в неравновесной плазме // Электронно-возбужденные молекулы в неравновесной плазме: Сб. / Под ред. Н. Н. Соболева. — М.: Наука, 1985. — 186 с.
2. Полякова Г. Н., Ратюк А. И. Извлечение распределений по скоростям возбужденных частиц из доплеровского уширения спектральных линий. — Препринт / ХФТИ. № 81-1. — Харьков, 1981.
3. Малышев В. И. Введение в экспериментальную спектроскопию. — М.: Наука, 1979. — 479 с.
4. Lange H., Bussiahn R. Tunable diode laser absorption spectroscopy / / In: Spectroscopy of nonequilibrium plasma at elevated pressures / Ed by V. N. Ochkin // Proc. SPIE. 2002. V. 4460. P. 177–187.
5. Андреев С. Н., Очкин В. Н., Савинов С. Ю. Влияние температуры на ударное уширение спектральных линий молекулы CO_2 // Квант. электрон. 2002. Т. 32, № 7. С. 647–653.
6. Фриш С. Э. Оптические спектры атомов. — М.; Л.: Физматгиз, 1963. — 640 с.
7. Ельяшевич М. А. Атомная и молекулярная спектроскопия. — М.: Физматгиз, 1962. — 892 с.
8. Grim H. R. Plasma spectroscopy. — N.Y.: McGraw-Hills, 1964. — 580 p.; Principles of plasma spectroscopy. — N.Y.: Cambridge University Press, 1997. — 366 p.
9. Чен Ш., Такео М. Уширение и сдвиг спектральных линий, создаваемые посторонними газами // УФН. 1958. Т. 66. Вып. 3. С. 392–474.
10. Lelevkin V. M., Otorbaev D. K., Schram D. C. Physics of non-equilibrium plasmas. North-Holland, 1992. — 418 p.
11. Wipple E. J., Jr. Theory of reaction product velocity distribution // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 1345–1351.

12. *Deschamps J., Ricard A.* Transfert d'excitation dans les mélanges argon-azote // *J. Phys.* 1973. V. 34. P. 123–128.
13. *Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А.* Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры. — М.: Наука, 1980. — 512 с.
14. *Ельяшевич М.А.* Атомная и молекулярная спектроскопия. — М.: Физматгиз, 1962. — 892 с.
15. *Мак-Даниэль И.* Процессы столкновений в ионизованных газах. — М.: Мир, 1962. — 832 с.
16. *Barbeau C., Jolly J.* // *J. Phys.* 1990. V. D23. P. 1168.
17. *Lelevkin V. M., Otorbaev D. K., Schram D. C.* Physics of non-equilibrium plasmas. — Amsterdam: North-Holland, 1992. — 418 p.
18. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. Нерелятивистская теория. — М.: Наука, 1974. — 752 с.
19. *Сена Л. А.* Столкновения электронов и ионов с атомами газа. — М.-Л.: Гостехиздат, 1948.
20. *Захарова В. М., Каган Ю. М.* О движении ионов и атомов в плазме // Спектроскопия газоразрядной плазмы: Сб. / Под ред. С. Э. Фриша. — Л.: Наука, 1970. — С. 291–318.
21. *Словецкий Д. И.* Температура тяжелых частиц в плазме электрических разрядов // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том III / Под ред. В. Е. Фортова. — М.: Наука, 2000. — С. 304–305.
22. *Сахаров А. Д.* Температура возбуждения в плазме газового разряда // Изв. АН СССР; Сер. Физ. 1948 Т. 12. С. 372–375.
23. *Бауэр Э.* Методы расчета сечений неупругих столкновений при низких энергиях // В кн.: Кинетические процессы в газах и плазме / Под ред. А. Хохитима. — М.: Атомиздат, 1971. — С. 327–363.
24. *Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П.* Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. — М.: Наука, 1966. — 686 с.
25. *Ступоченко Е. В., Лосев С. А., Осипов А. И.* Релаксационные процессы в ударных волнах. — М.: Наука, 1965. — 482 с.
26. *Vereschagin K. A., Smirnov V. V., Bodronosov A. V. et al.* Local non-intrusive diagnostics of electron components of plasma glow discharge in nitrogen by CARS spectroscopy. In Spectroscopy of nonequilibrium plasma at elevated pressures / Ed. V. N. Ochkin // Proc. SPIE. 2002. V. 4460. P. 111–121.
27. *Очкин В. Н., Савинов С. Ю., Соболев Н. Н.* Определение заселенностей уровней радикала ОН методами линейчатого поглощения и излучения с учетом неразрешенной дублетной структуры // ЖПС. 1977. Т. 26. С. 900–905.
28. *Сковородко П. А., Шарафутдинов Р. Г.* Кинетика заселенностей вращательных уровней в свободной струе азота // ПМТФ. 1981. № 5. С. 40–49.
29. *Очкин В. Н., Савинов С. Ю., Соболев Н. Н., Цхай С. Н.* Локальные распределения молекул $\text{H}_2(\text{X}^1\Sigma)$ по вращательным уровням в тлеющем разряде // ЖТФ. 1988. Т. 58. Вып. 7. С. 1283–1290.

30. Цай С. Н. Возбуждение вращательной структуры спектров двухатомных молекул в неравновесной газоразрядной плазме: Дисс . . . канд. физ.-мат. наук. — М.: ФИАН, 1989.
31. Лавров Б. П., Островский В. Н., Устимов В. И. О механизме формирования неравновесной заселенности вращательных уровней молекул в плазме // ЖТФ. 1988. Т. 50. С. 2072–2088.
32. Lane N.F. The theory of electron-molecule collisions // Rev. Mod. Phys. 1980. V. 52. P. 29–119.
33. Смирнов Б. М. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. — М.: Атомиздат, 1968. — 363 с.
34. Мак-Даниэль И. Процессы столкновений в ионизованных газах. — М.: Мир, 1967. — С. 240–268.
35. Елецкий А. В., Смирнов Б. М. Элементарные процессы в плазме // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том I / Под ред. В. Е. Фортова. — М.: Наука, 2000. — С. 190–266.
36. Скубенчик В. В., Повч М. М., Запесочный И. П. Возбуждение двухатомных молекул при столкновениях с моноэнергетическими электронами // Хим. выс. энергий. 1977. Т. 11. С. 116–123.
37. Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure. 1. Spectra of diatomic molecules. — 2nd ed. — N.Y.: D. van Nostrand, 1951. — 658 p. Русский перевод 1 изд. — Г. Герцберг. Спектры и строение двухатомных молекул. — М.: ИЛ, 1949. — 648 с.
38. Очкин В. Н., Савинов С. Ю., Соболев Н. Н. Механизмы формирования распределений электронно-возбужденных молекул по колебательно-вращательным уровням в газовом разряде // Электронно-возбужденные молекулы в неравновесной плазме: Сб. / Под ред. Н. Н. Соболева. — М.: Наука, 1985. — С. 6–85.
39. Muntz E. P. Static temperature measurements in a flowing gas // Phys. Fluids. 1962. V. 5. P. 80–90.
40. Ashkenas H. Rotational temperature measurements in electron-beam excited nitrogen // Phys. Fluids. 1967. V. 10. P. 2509–2516.
41. Culp G., Stair A. T. Effective rotational temperature of $N_2^+(3914\text{\AA})$ excited by monoenergetic electrons in a crossed beam // J. Chem. Phys. 1967. V. 64. P. 57–62.
42. Allison J., Kondon T., Zare R. N. Laser induced fluorescence measurement of the nascent rotational distribution of $N_2(X^2\Sigma)$ formed by electron impact on N_2 // Chem. Phys. Lett. 1979. V. 64. P. 202–204.
43. Baltayan P., Nedelec O. Polarization of molecular lines by electron impact. United atom and Born approximations // Atom. and Molec. Phys. 1971. V. 4. P. 1332–1338.
44. Рубин П. Л. Вероятности заселения вращательных уровней при электронном возбуждении двухатомных молекул // ЖЭТФ. 1973. Т. 65. С. 1375–1381.
45. Лавров Б. П., Островский В. Н., Устимов В. И. Об определении сечений и констант скорости электронно-вращательного возбуждения молекул электронным ударом // Письма в ЖТФ. 1979. Т. 5. С. 366–358.

46. Лавров Б. П., Островский В. Н., Устимов В. И. Вращательные переходы при возбуждении электронных состояний молекул электронным ударом // ЖЭТФ. 1979. Т. 76. С. 1521–1529.
47. Оторбаев Д. К., Очкин В. Н., Рубин П. Л. и др. Возбуждение вращательных уровней электронных состояний молекул электронным ударом в газовом разряде // Электронно-возбужденные молекулы в неравновесной плазме: Сб. / Под ред. Н. Н. Соболева. — М.: Наука, 1985. — С. 6–85.
48. Chase D. M. Adiabatic approximation for scattering processes // Phys. Rev. 1956. V. 104. P. 838–842.
49. Оксюк Ю. Д. Возбуждение вращательных уровней двухатомных молекул при электронном ударе в адиабатическом приближении // ЖЭТФ. 1956. Т. 49. С. 1261–1273.
50. Оторбаев Д. К., Очкин В. Н., Соболев Н. Н. и др. О передаче значительных моментов импульса при электронном возбуждении молекул // Письма в ЖЭТФ. 1978. Т. 28. С. 424–429.
51. Бреховецкий А. П., Котликов Е. Н., Оторбаев Д. К. и др. Возбуждение электронно-колебательно-вращательных уровней молекул водорода электронным ударом в неравновесной плазме газового разряда // ЖЭТФ. 1980. Т. 79. С. 1687–1703. (1980)
52. Gorbal M. R., Savadatti M. I. Rotational structure of CN emission from active nitrogen flames // JQSRT. 1981. V. 26, № 5. P. 457–462; Math N. N., Savadatti M. I. Rotational distribution in simultaneously excited electronic states of NH // JQSRT. 1986. V. 35, № 6. P. 501–502.
53. Oldenberg O. On abnormal rotation of molecules // Phys. Rev. 1934. V. 46. P. 210–215.
- 47a. Broida H. P., Kane W. R. Rotational intensity distribution of OH and OD in electrodeless discharge through water vapour // Phys. Rev. 1953. V. 89. P. 1053–1059.
54. Pichamuthy J. P., Hassler J. S., Coleman H. D. Gas-temperature measurement in pulsed H₂O laser discharges // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. P. 4562–4565.
55. Horie T., Nagura T., Otsuka M. Radiative collisions between electronic and molecular beams // J. Phys. Soc. Jap. 1956. V. 11. P. 1157–1170.
56. Meinel H., Krauss L. Über die Besetzung der Rotationszustände von OH und C₂ in Niederdruckplasmen // JQSRT. 1969. V. 9. P. 443–460.
57. Ferdinand J. The comparison of the spectroscopic and probe electron temperature measurements // Phys. Lett. 1970. V. A31. P. 370–371.
58. Broida H. P. Rotation temperature of OH in methane-air flames // J. Chem. Phys. 1954. V. 19. P. 1383–1390.
59. Гейдон А. Спектроскопия пламен. — М.: ИЛ, 1959. — 382 с.
60. Carrington T. Angular momentum distribution and emission spectrum of OH(A²Σ) in the photodissociation of H₂O // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. P. 2012–2018.

61. *Очкин В. Н., Савинов С. Ю., Соболев Н. Н.* Неравновесное распределение молекул $N_2(C^3\Pi)$ по вращательным уровням в газовом разряде // *ЖЭТФ*. 1978. Т. 75. С. 463–472.
62. *Никитин Е. Е., Уманский С. Я.* Статистическая теория бимолекулярных реакций // В кн.: *Химия плазмы* / Под ред. *Б. М. Смирнова*. Вып. 1. — М.: Атомиздат, 1974. — С. 8–66.
63. *Очкин В. Н., Савинов С. Ю., Соболев Н. Н.* Суперпозиция вращательных распределений молекул в неравновесной плазме и статистическая модель распада возбужденных комплексов // *Ж. кратких сообщений по физике*. № 2. М.: ФИАН, 1980. — С. 9–14.
64. *Horie T., Kasuga T.* Statistical model including angular momentum conservation for abnormal rotation of OH split from water // *J. Chem. Phys.* 1964. V. 40. P. 1683–1686.
65. *Kimura M., Watanabe S., Horie T.* Initial distributions of vibrational and rotational populations predicted by statistical model for two atomic species split from four atomic complex // *J. Phys. Soc. Jap.* 1972. V. 32. P. 1348–1358.
66. *Савинов С. Ю., Скала И., Штиранд О.* О влиянии гелия на характер распределения радикалов гидроксила по вращательным уровням в тлеющем разряде // *Ж. Кратких сообщений по физике*. 1982. № 7. — М.: ФИАН, 1982. — С. 15–21.
67. *Bleekrode R.* Pressure dependence of rotation intensity distribution in C_2 «swan» emission from low-pressure oxyacetylen flames // *J. Chem. Phys.* 1966. V. 45. P. 3153–3154.
68. *Kini K. S., Savadatti M. I.* Investigation of the $C_2(A^3\Pi-X^3\Pi)$ band system excited in a discharge through carbon monoxide // *J. Phys.* 1977. V. B10, № 6. P. 1139–1149.
69. *Биберман Л. М., Воробьев В. С., Якубов И. Т.* Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы. — М.: Наука, 1982. — 375 с.
70. *Каторгин Б. И., Степанов А. А., Щеглов В. А.* Основы кинетики, газодинамики и оптики неравновесных сред. — М.: Изд-во МАИ, 2002. — Т. 1: — 612 с.; — Т. 2: — 664 с.
71. *Демьяненко А. В., Засавицкий И. И., Очкин В. Н. и др.* Исследование распределения молекул CO_2 по колебательно-вращательным уровням в тлеющем разряде методом импульсной диодной лазерной спектроскопии // *Квант. электрон.* 1987. Т. 14, № 4. С. 841–859.
72. *Кочетов И. В., Словецкий Д. И.* Кинетика колебательно-возбужденных молекул // В кн.: *Энциклопедия низкотемпературной плазмы*. Вводный том III / Под ред. *В. Е. Фортова*. — М.: Наука, 2000. — С. 308.
73. *Бабаев И. К.* Исследование абсолютных заселенностей колебательных уровней активной среды CO_2 : Дисс. . . . канд. физ.-мат наук. — М., 1972.
74. *Витteman В. Я.* CO_2 -лазер. — М.: Мир, 1990. — 360 с.

75. *Haverlag M., F. J. de Hoog, Kroesen G. M. W.* Vibrational and rotational excitation in a capacitively coupled 13.56 MHz radiofrequency CF_4 plasma studied by infrared absorption spectroscopy // *J. Vac. Sci. Technol.* 1991. V. A9, № 2.
76. *Лебедева В. В.* Техника оптической спектроскопии. М.: Изд-во МГУ, 1977. — 384 с.; Экспериментальная оптика. — М.: Изд-во МГУ, 1994. — 365 с.
77. *Farrenq R.* // *J. Mol. Spectrosc.* 1974. V. 49. P. 28–288.
78. *Животов В. К., Русанов В. Д., Фридман А. А.* Диагностика неравновесной химически активной плазмы. — М.: Энергоатомиздат, 1985. — 216 с.
79. *Landhoff S. R., Baushlicher C. W.* Global dipole moment function for the $X^1\Sigma$ ground state of CO // *J. Chem. Phys.* 1995. V. 102, № 13. P. 5220–5225.
80. *Пеннер С. С.* Количественная молекулярная спектроскопия и излучательная способность газов. — М.: ИЛ, 1963. — 492 с.
81. *Кудрявцев Н. Н., Новиков С. С., Светличный И. Б.* Экспериментальное определение температуры уровня 001 молекулы углекислого газа в неравновесном потоке смесей $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2(\text{He})$ // *Физ. горения и взрыва.* 1977. Т. 13, № 2. С. 205–212.
82. *Бахир Л. П., Тиманович В. В.* Методика определения параметров активной среды проточных электроразрядных CO_2 -лазеров по поглощению и излучению в центрах полос 001–000, 101–000 молекулы CO_2 // *ЖПС.* 1985. Т. 52, № 4. С. 553–559.
83. *Бахир Л. П., Елов В. В., Киселев О. М. и др.* Исследование энергетических параметров активной среды CO_2 -лазеров с замкнутым контуром по поглощению и излучению в области 4.3 мкм // *Квант. электрон.* 1998. Т. 15, № 1. С. 91–100.
84. *Микаберидзе А. А., Очкин В. Н., Соболев Н. Н.* Измерение колебательных температур молекул в основном электронном состоянии методом обращения спектральных линий в инфракрасной области спектра. CO_2 -лазер // *JQSRT.* 1972. V. 12, № 4. P. 169–188.
85. *Митчел А., Земанский М.* Резонансное излучение и возбужденные атомы. — М.: ГТТИ, 1937. — 285 с.
86. *Микаберидзе А. А.* Оптическая пирометрия газового разряда молекулярных лазеров // *Газовые лазеры и их применения: Сб.* — М.: Наука, 1977. С. 58–101.
87. *Галактионов И. И., Коровкина Т. Д., Михалевский В. Д., Подмошенский И. В.* Измерение температуры и концентрации CO_2 за ударной волной по ИК полосам // *ТВТ.* 1969. Т. 7, № 1. С. 85–89.
88. *Massabeaux B., Gousset G., Lefebvre M., Pealat M.* Determination of $\text{N}_2(X)$ vibrational level populations and rotational temperatures using CARS in a DC low pressure discharge // *J. Physique.* 1987. V. 48. Novembre. P. 1939–1949.
89. *Pealat M., Taran J. P., Bacal M., Hillion F.* Rovibrational molecular populations and negative ions in H_2 and D_2 magnetic multicusp discharges // *J. Chem. Phys.* 1985. V. 82, № 11. P. 4943–4953.

90. *Kishimoto T., Wenzel N., Grosse-Wilde H., Marowsky G.* Population dynamics of a CO₂ laser studied by coherent anti-Stokes Raman scattering // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 69, № 4. P. 1872–1881.
91. *Новгородов М. З., Очкин В. Н., Соболев Н. Н.* Измерение колебательных температур в ОКГ на CO₂. — Препринт / ФИАН. № 172. — М., 1969. — 25 с.; *ЖТФ* // 1970. Т. 40. С. 1268–1275.
92. *Bleekrode R.* A study of the spontaneous emission from CO₂-N₂-He-H₂ laser discharge. C-V emission of N₂ // *IEEE J. Quant. Electron.* 1969. V. QE5. P. 57–60.
93. *Гагарин С. Г., Полак Л. С., Словецкий Д. И.* Восстановление относительной заселенности колебательных уровней молекул в основном состоянии по заселенностям колебательных уровней возбужденных электронных состояний // IV Всесоюзная конференция по физике и генераторам низкотемпературной плазмы (1970): Тез. докл. Алма-Ата, 1977. С. 33.
94. *Очкин В. Н.* К вопросу о взаимосвязи колебательных распределений молекул N₂ в состояниях X и C. — Препринт / ФИАН СССР. № 102. — М., 1972. — 23 с.
95. *Мессу Г., Бархон Е.* Электронные и ионные столкновения. — М.: ИЛ, 1958. — 604 с.
96. *Скубенич В. В.* Экспериментальное исследование эффективных сечений возбуждения N₂, O₂ и CO медленными электронами: Дисс. . . . канд. физ.-мат. наук, Ужгород, 1969.
97. *Williams A. J., Doering J. P.* An experimental study of the low energy electron scattering spectrum of nitrogen // *Planet and Space Sci.* 1969. V. 17. P. 1527–1537.
98. *Мнацаканян А. Х.* Усреднение сечений возбуждения и поглощения двухатомных молекул по колебательной структуре // *Опт. и спектроск.* 1971. Т. 30. С. 1015–1018.
99. *Андреев С. Н., Керимкулов М. А., Мирзакаримов Б. А. и др.* Влияние столкновений на распределение молекул по колебательным уровням возбужденных электронных состояний в газовом разряде // *ЖЭТФ.* 1992. Т. 101. Вып. 6. С. 1732–1748.
100. *Евсин О. А., Куприянова Е. Б., Очкин В. Н. и др.* Определение колебательной температуры молекул в низкотемпературной плазме по интенсивностям полос системв Ангстрема CO(B¹Σ-A¹Π) // *Кратк. сообщ. по физ.* 1994. №9, 10. С. 53–58.
101. *Очкин В. Н.* Физические проблемы, задачи и методы спектральной и оптической диагностики низкотемпературной плазмы // *Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. 2.* / Под ред. *В. Е. Фортова.* С. 411–424. — М.: Наука, 2000.
102. *Оптическая пирометрия плазмы* / Под ред. *Н. Н. Соболева.* — М.: ИЛ, 1960. — 463 с.
103. *Словецкий Д. И.* Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. — М.: Наука, 1980. — 310 с.
104. *Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводные тома I–IV* / Под ред. *В. Е. Фортова.* — М.: Наука, 2000.

-
105. *Grim H.R.* Plasma spectroscopy. — N.Y.: McGraw-Hills, 1964. — 580 p.; Principles of plasma spectroscopy. — N.Y.: Cambridge University Press, 1997. — 366 p.
 106. *Бекефи Дж.* Радиационные процессы в плазме. — М.: Мир, 1978. — 438 с.
 107. Методы исследования плазмы / Под ред. *В. Лохте-Хольтгревена.* — М.: Мир, 1971. — 552 с.
 108. Диагностика плазмы / Под ред. *Р. Хаддлстоуна, С. Леонарда.* — М.: Мир, 1967. — 515 с.
 109. *Антонов Е. Е., Корчевой Ю. П., Лукашенко В. И.* Экспериментальное исследование тушения азотом возбужденных состояний атома цезия // ТВТ. 1976. Т. 14, № 6. С. 1151–1158.

ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

5.1. Общие замечания

При измерениях концентрации частиц в плазме следует различить задачи элементного спектрального анализа и диагностики. Методы *спектрального анализа* в 1930-х–1950-х годах стимулировали развитие спектроскопии, ее приложений в технологиях, промышленности и разработаны во многих деталях. Они основаны на связи интенсивности спектральных линий с концентрацией частиц. Последняя находится в результате *калибровок* при специальном внесении анализируемой пробы в плазменный объект с фиксированными параметрами и выбора удобных *аналитических линий* [1, 2]. При такой постановке вопроса именно *состав исходной пробы* и требуется определить. Если проба содержит молекулярные компоненты, то в плазменном объекте они диссоциируют (атомизуются), но степень ионизации элементов не должна быть велика. Условия в используемом для этих целей плазменном объекте обычно отвечает ЛТР-состоянию (пламена, дуги), введение пробы слабо влияет на свойства плазмы. В последние годы в качестве такого объекта часто используется индуктивно-связанная плазма [3].

К задачам *диагностики* плазмы относится, в том числе, определение *сортов и плотностей* молекул, атомов и ионов *при взаимных превращениях* частиц в плазме, вообще говоря, в *неравно-весных условиях*. Для качественного анализа химического состава плазмы достаточно идентифицировать эмиссионные спектры в возможно широкой области.

Количественный анализ практически полностью базируется на методах определения населенностей дискретных энергетических уровней (п. 3). Связь заселенностей выделенных энергетических состояний (формулы (2.46), (2.58), (3.85) и др.) с полной плотностью частиц устанавливается в рамках модели, с помощью которой описывается плазма.

Для измерения концентрации атомов, как правило, достаточно определения заселенностей основного состояния, поскольку

в условиях низкотемпературной плазмы заселенностью возбужденных уровней можно пренебречь и величина внутренней статистической суммы (С.С.) (1.7) может быть заменена статистическим весом основного состояния $Q_{\text{in},a} \sim g_1$ (Приложение 1).

При нахождении концентрации молекул с их развитой системой термов задача усложняется. Статистическая сумма внутренних движений является произведением колебательных, вращательных и электронных С.С.

$$Q_{\text{in}} = Q_e Q_v Q_r. \quad (5.1)$$

Как и для атомов, практически для всех двухатомных и многоатомных молекул множитель Q_e можно заменить статистическим весом основного электронного состояния. Это подтверждается многочисленными исследованиями распределений молекул по электронным уровням, например, рис. 4.39. Исключения могут составлять некоторые молекулы с мультиплетным основным электронным состоянием, например, NO_2 , ClO_2 , свободные радикалы. В этих случаях заселенности компонент основного состояния следует определять экспериментально. Некоторый, хотя и небольшой вклад в Q_e могут иногда давать метастабильные состояния. Скорее исключением, чем правилом, в этом отношении можно считать пример кислорода $\text{O}_2(^1\Delta)$, который может накапливаться в разрядах в количествах до нескольких процентов по отношению к концентрации в основном состоянии [4].

Величины Q_v и Q_r в неравновесных условиях должны, вообще говоря, находится путем прямого суммирования (1.7). Однако, как показано в предыдущей главе, молекулы в основных электронных состояниях во многих случаях формируют ансамбли с колебательными T_v и вращательными T_r температурами. Это весьма полезное обстоятельство позволяет вычислять С.С. по формулам Приложения 1, подставляя в них соответствующие температуры распределений. Следует оговориться относительно корректности вычисления Q_v в гармоническом приближении. Отклонения от больцмановского колебательного распределения зависят от конкретных условий. Если, однако, обратиться к реально изученным распределениям (например, рис. 4.27, 4.32), то подсчет прямым суммированием (1.7) показывает, что отличие Q_v от его значения, вычисленного в гармоническом приближении с температурой $T = T_1$ (4.68), как правило, не превышает нескольких процентов. Это связано, хотя и с не экспоненциальным, но достаточно быстрым убыванием заселенностей уровней с номерами от 1 до n_0 (4.69). Обычно такие различия сопоставимы с экспериментальными погрешностями, хотя и эти возможные различия целесообразно оценивать.

С учетом сказанного для определения полной плотности как атомов, так и молекул методами спектроскопии в неравновесной плазме предпочтительно ставить задачу измерения заселенностей уровней основных электронных состояний.

5.2. Определение концентраций атомов методами поглощения

5.2.1. Нейтральные невозбужденные атомы. Если одним из описанных в п. 3 методов измерена величина поглощения, то по формулам п. 2.3 может быть найдена плотность поглощающих частиц. Для этого необходимо знать вероятность радиационного перехода. В табл. 5.1 приводятся выборочные сведения о параметрах переходов участием основного электронного состояния. В столбце 1 указан элемент, его порядковый номер и символ уровня основного состояния l , в столбце 2 — верхний уровень u , в столбце 3 — длина волны λ (нм), 4 и 5 столбцы — статистические веса уровней, 6 и 7 столбцы — коэффициенты Эйнштейна A_{ul} спонтанного излучения (10^8 с^{-1}) и силы осцилляторов в поглощении f_{lu} . В столбце 8 приведены значения длин волн флуоресценции, возбуждаемой при поглощении лазерного излучения на частоте перехода $u-l$. В столбце 9 указаны сведения о некоторых других линиях поглощения из основного состояния без детализации параметров.

Использованы сведения о вероятностях переходов из ряда источников. При наличии предпочтение отдавалось базам данных Национального института стандартов (NIST, США) [5]. Другие источники указаны в таблице. Идентификация переходов и статистические веса — справочники [6–9]. Данные о флуоресценции — [10]. Сведения ограничены переходами, длины волн которых приходятся на видимую, ближние УФ и ИК области.

Оценим, исходя из этих сведений, плотности частиц, которые могут быть измерены при прямой регистрации поглощения просвечивающего объект излучения от внешнего источника. Допустим, что поглощение относится к центру доплеровской линии и пренебрежем индуцированными переходами. Используя (2.37), (2.38), (2.33), выражая коэффициент поглощения $\kappa_{0,lu}$ в см^{-1} , λ_{lu} и $\Delta\lambda_D$ в нм, плотность частиц N_u в см^{-3} , получаем

$$N_l \approx 1,21 \cdot 10^{19} \frac{1}{f_{lu}} \frac{\Delta\lambda_D}{\lambda_{ul}^2} \kappa_{0,lu}. \quad (5.2)$$

Для лоренцева уширения формула, аналогичная (5.2), получается из (2.56). Если ширина линии просвечивающего источника

Таблица 5.1
Переходы в атомах с участием основного состояния и их вероятности

Элемент, Основное состояние, l	Верхний уровень, u	λ , нм	g_l	g_u	$A_{ul} \cdot 10^8$, c^{-1}	f_{lu}	$\lambda_{фл}$, нм	Другие линии, нм. Примечания
1	2	3	4	5	6	7	8	9
³ Li (² S _{1/2})	² P ^o	323,27	2	6	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	323,3	Около 20 линий в области 233,4–323,3 с $f_{lu} \sim 10^{-3} - 10^{-5}$
	² P ₁ ^o	670,78	2	4	0,37	0,75		
⁴ Be (² 1S ₀)	¹ P ^o	234,86	1	3	5,56	1,38	234,8	313,0; 313,1; 454,8
	² D ^o	208,9	2	4	1,8	0,24		Дублеты 208,89; 208,95; 249,68; 249,17. Для переходов, указанных вторыми, нижний уровень ² P _{3/2} с энергией 15,3 см ⁻¹ ; $A_{ul} = 2,1 \cdot 10^8 c^{-1}$, $f_{lu} =$ $= 0,21$ и $A_{ul} = 2,4 \cdot 10^8 c^{-1}$ и $f_{ul} =$ $= 0,11$, соответственно
² S ^o	249,6	2	2	1,2	0,11			
¹¹ Na (³ S _{1/2})	² P ₃ ^o	589,0	2	4	0,62	0,65	589,0	30 линий в области 243,4–330,3 с $f_{lu} \sim$ $\sim 10^{-3} - 10^{-6}$
	² P _o	589,6	2	2	0,62	0,32		
¹² Mg (³ 1S ₀)	¹ P ^o	202,6	1	3	0,84	0,16	285,2	Слабые ($f_{lu} \sim 10^{-6} - 10^{-12}$) линии в области 456–458
	¹ P _o	285,2	1	3	4,95	1,81		
¹³ Al (³ P _{1/2} ^o)	² S ^o	394,4	2	2	0,48	0,12	308,2	211,8; 213,0; 219,9; 225,8; 226,3; 236,7; 237,2; 256,8; 265,2 с $f_{lu} \sim 10^{-2} - 10^{-3}$
	² D ^o	308,2	2	4	0,61	0,17	309,2	
¹⁴ Si (³ P ₀)	³ D ^o	220,8	1	3	0,31	$6,8 \cdot 10^{-2}$	298,8	243,9 с $f_{lu} = 2 \cdot 10^{-3}$
	³ P _o	251,4	1	3	0,61	0,17		
¹⁹ K (⁴ S _{1/2})	² P ^o	404,4	2	4	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	404,4	20 линий области 232–405 с $f_{lu} \sim$ $\sim 10^{-3} - 10^{-6}$
	² P _o	766,5	2	4	0,39	0,62		
	² P _o	767,6	2	6	0,39	1,02		
	² P _o	769,9	2	2	0,38	0,34		

Таблица 5.1 (Продолжение)

Элемент, Основное состояние, l	Верхний уровень, u	λ , нм	g_l	g_u	$A_{ul} \cdot 10^8$, с^{-1}	f_{lu}	$\lambda_{\text{фл}}$, нм	Другие линии, нм. Примечания
^{20}Ca (4^1S_0)	1^1P°	239,9	1	3	0,17	$4,3 \cdot 10^{-2}$	671,7	$215,1$; $220,1$; $227,5$; $239,9$ с $f_{ik} \sim 10^{-3}$ – 10^{-6} ; $254,1$; $261,8$; $272,2$ с $f_{ik} \sim 10^{-4}$
	1^1P°	272,1	1	3	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-4}$	422,7	
	1^1P°	422,7	1	3	2,18	1,75		
^{21}Sc ($4^2\text{D}_{1/2}$)	2^1P°	269,3	4	2	0,16	$8,8 \cdot 10^{-3}$		40 линий в области 211–638 с $f_{ik} \sim 10^{-1}$ – 10^{-4}
	2^1D°	270,7	4	4	0,31	$3,4 \cdot 10^{-2}$		
	2^1F°	390,7	4	6	1,66	0,57		
	2^1D°	402,0	4	4	1,63	0,4		
^{22}Ti (4^3F_2)	3^1F°	294,2	5	5	1,0	0,13		230,0; 242,8; 252,0; 259,4; 260,0; 263,2; 264,1; 266,2; 297,0; 334,1; 335,8; 337,0; 363,5; 501,4 с $f_{lu} = 10^{-2}$ – 10^{-3}
	3^1F°	293,3	5	7	$9,6 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	296,7	
	3^1D°	394,9	5	3	0,48	$6,8 \cdot 10^{-2}$		
	3^1G°	318,6	5	7	0,8	0,17		
	3^1F°	398,2	5	5	0,38	$8 \cdot 10^{-2}$		
	3^1G°	368,55	5	7		0,22		
^{23}V ($4^4\text{F}_{3/2}$)	4^1F°	305,3	4	6	1,3	0,18		Около 15 линий в области 209–430 с $f \sim 10^{-2}$. В [10] для измерений ЛИФ рекомендуется линия 283,8, флуоресценция при 286,4
	4^1G°	318,4	4	2	2,4	0,95		
	4^1D°	381,8			0,67	$7,3 \cdot 10^{-2}$		
^{24}Cr (4^7S_3)	5^1P°	335,2	7	7	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	464,6	Около 15 линий в области 209–430, с $f = 10^{-1}$ – 10^{-4}
	7^1P°	360,5	7	5	1,62	0,23		
	7^1P°	425,4	7	9	0,31	0,1		
	7^1P°	357,9	7	9	1,48	0,37		
^{25}Mn ($4^6\text{S}_{5/2}$)	6^1P°	279,5	6	8	3,7	0,58	279,5	7 линий в области 257–402 с $f = 10^{-2}$ – 10^{-4}
	6^1P°	403,1	6	8	1,7	$5,5 \cdot 10^{-2}$		
^{26}Fe (4^5D_4)	5^1D°	252,28	9	9	2,9	0,28		12 линий в области 208–386, с $f_{ik} = 10^{-1}$ – 10^{-3}
	5^1P°	271,9	9	7	1,4	0,12		
	5^1F°	296,7	9	11	0,27	$4,4 \cdot 10^{-2}$	373,5	

Таблица 5.1 (Продолжение)

Элемент, Основное состояние, l	Верхний уровень, u	λ , нм	g_l	g_u	$A_{ul} \cdot 10^8$, с^{-1}	f_{lu}	$\lambda_{\text{ФЛ}}$, нм	Другие линии, нм. Примечания
^{27}Co ($4^1\text{F}_{4/2}$)	4G°	240,7	10	12	3,6	0,38	340,5	15 линий в области 229-353 с $f_{lu} = 10^{-1}-10^{-3}$
	4F°	304,4	10	10	0,19	$2,6 \cdot 10^{-2}$		
	4F°	352,7	10	10	0,13	$2,4 \cdot 10^{-2}$		
^{28}Ni (4^3F_4)	3G°	232,0	9	7	6,9	0,68	310,1	20 линий в области 230-363 с $f_{lu} = 10^{-1}-10^{-3}$
	3F°	301,9	9	7	$6,4 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-3}$		
^{29}Cu ($4^2\text{S}_{1/2}$)	2P°	324,7	2	4	1,39	0,44	510,5	30 линий в области 208-515 с $f_{lu} = 10^{-1}-10^{-3}$
	2P°	327,3	2	2	1,37	0,22		
^{30}Zn (4^1S_0)	1P°	213,9	1	3	7,09	1,46	307,6	202,5; 206,2
	3P°	307,6	1	3	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$		
^{31}Ga ($4^2\text{P}^{\circ}_{1/2}$)	2D°	299,4	2	4	$7 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	294,4	
	2D°	287,4	2	4	1,2	1,2		
	2S°	403,3	2	2	0,49	0,12		
	2S°	266,0	2	2	0,12	$1,3 \cdot 10^{-2}$		
	2D°	245,0	2	4	0,28	$5 \cdot 10^{-2}$		
	2S°	237,1	2	2	$5,7 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$		
^{32}Ge (4^3P_0)	3D°	204,2	1	3	1,1	0,21	275,4	189,0, $f_{lu} = 0,16$
	1P°	249,8	1	3	0,13	$3,7 \cdot 10^{-2}$		
	3P°	265,2	1	3	0,85	0,27		
^{33}As ($4^3\text{S}_{3/2}$)	4P°	197,3	4	2	2	$5,8 \cdot 10^{-2}$	534,9	
	4P°	193,8	4	4	2	0,11		
^{34}Se (4^3P_2)	3S°	196,0	5	3	3,6 [11]	0,12		
	5S°	207,4	5	5	4,9 [10]	0,32		

Таблица 5.1 (Продолжение)

Элемент, Основное состояние, l	Верхний уровень, u	λ , нм	g_l	g_u	$A_{ul} \cdot 10^8$, с^{-1}	f_{lu}	$\lambda_{\text{фл}}$, нм	Другие линии, нм. Примечания
^{37}Rb ($5^2\text{S}_{1/2}$)	2P°	420,2	2	4	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$	420,1	334,9; 421,6; 358,7; 359,2
	2P°	780,0	2	4	0,37	0,67		
	2P°	794,8	2	2	0,34	0,32		
^{38}Sr (5^1S_0)	1P°	242,8	1	3	0,17	$4,5 \cdot 10^{-2}$		689,3
	1P°	293,1	1	3	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$7,3 \cdot 10^{-3}$	16,7	
	1P°	460,7	1	3	2,01	1,92		
	1P°	256,9	1	3	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$		
^{39}Y ($2\text{D}_{3/2}$)	2D°	294,8	4	4	0,35	$4,6 \cdot 10^{-2}$	302,2	4 линии 268–292 7 линий 299–464 с $f_{lk} = 10^{-1} - 10^{-2}$. 5 линий 602–880 с $f_{lu} \sim 10^{-2}$
	2F°	297,5	4	6	0,35	$7 \cdot 10^{-2}$		
	2P°	355,3	4	4	0,23	$4,4 \cdot 10^{-2}$		
	2F°	407,7	4	6	1,1	0,41		
	2D°	414,3	4	4	1,6	0,41		
^{40}Zr (5^3F_2)	3D°	296,1	5	5	3,0 [10]	$3,3 \cdot 10^{-2}$	301,1	Более 30 линий 224–677
^{41}Nb ($5^6\text{D}_{1/2}$)	6D°	374,2	2	4	1,0 [10]	$4,2 \cdot 10^{-2}$	376,4	Более 20 линий 353–525 [6]. В центре дуги выделяются сильные линии, интенсивности которых относятся к интенсивности линии 374 как 353,5—8,6; 354,4—2,1; 371,1—1,2; 374,2—6,4; 376,5—1,3; 411,7—1,1; 413,7—8,6; 416,8—13
	5P°	294,4	7	7	0,37	$4,8 \cdot 10^{-2}$	444,3	
^{42}Mo (5^7S_3)	7P°	313,3	7	9	1,79	0,34		300,2; 311,2; 315,8; 320,8; 345,6; 346,6 с $f_{lu} \sim 10^{-2}$
	7P°	317,0	7	7	1,37	0,21		
	7P°	319,4	7	5	1,53	0,17		
	7P°	379,8	7	9	0,69	0,2		
	7P°	390,3	7	5	0,62	0,1		
	7P°	386,4	7	7	0,62	0,14		
	7P°	386,4	7	7	0,62	0,14		

Таблица 5.1 (Продолжение)

Элемент, Основное состояние, l	Верхний уровень, u	λ , нм	g_l	g_u	$A_{ul} \cdot 10^8$, s^{-1}	f_{lu}	$\lambda_{фл}$, нм	Другие линии, нм. Примечания
^{44}Ru (5^5F_5)	5^5F^o	287,5	11	11	6,7 [10]	0,83	297,7	3 линии переходов $5^5\text{F}-5^5\text{D}$, 3^3F , 3^3H в области 257–274
	5^5G^o	349,9	11	13	0,87 [11]	0,19		
	5^5D^o	372,8	11	11	0,76 [11]	0,16		
^{45}Rh ($5^4\text{F}_{9/2}$)	2^2F^o	312,4	10	8	$4,6 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	328,1	4 линии в области 238–344
	4^4F^o	339,7	10	10	0,65	0,11		
	4^4G^o	350,2	10	10	0,43	$7,9 \cdot 10^{-2}$		
	4^4D^o	349,2	10	12	1,3 [10]	0,28		
		369,2	10	8	0,9	0,15		
^{46}Pd (4^1S_0)	3^3P^o	276,3	1	3	0,62 [10]	0,21	361,7	244,8; 247,6 — переходы $1^1\text{S}-1^1\text{P}$, 2^1D
^{47}Ag ($5^2\text{S}_{1/2}$)	2^2P^o	328,1	2	4	1,4	0,45	338,3	206,1; 207,0
	2^2P^o	338,3	2	2	1,3	0,22		
^{48}Cd (5^1S_0)	1^1P^o	228,8	1	3	5,3	1,2	326,1	
	3^3P^o	326,1	1	3	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$		
^{49}Ir ($5^2\text{P}_{1/2}$)	2^2D^o	256,0	2	4	0,4	$7,9 \cdot 10^{-2}$	325,9	238,9; 277,5 переходы $2^2\text{P}-4^2\text{P}$; 246,0 — переход $2^2\text{P}-2^2\text{S}$
	2^2D^o	303,9	2	4	1,3	0,36		
	2^2S^o	410,2	2	2	0,56	0,14		
^{50}Sn (5^3P_0)	3^3P^o	207,3	1	3	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-3}$	300,9	
	3^3D^o	224,6	1	3	1,6	0,36		
	3^3S^o	254,7	1	3	0,21	$6 \cdot 10^{-2}$		
	3^3P^o	286,3	1	3	0,54	0,2		
^{51}Sb ($5^4\text{S}_{1/2}$)	4^4P^o	217,6	4	4	1,8 [11]	0,17	231,1	202,4; 212,7; 206,8; 217,6 — переходы $4^4\text{S}-2^2\text{P}$, $2^2\text{P}_{1/2}$, $4^4\text{P}_{5/2}$, $4^4\text{P}_{3/2}$
	4^4P^o	231,1	4	4	1,5 [10]	0,12		
	4^4P^o	206,8	4	6	1,8 [11]	0,17		

Таблица 5.1 (Продолжение)

Элемент, Основное состояние, l	Верхний уровень, u	λ , нм	g_l	g_u	$A_{ul} \cdot 10^8$, с^{-1}	f_{lu}	$\lambda_{\text{фл}}$, нм	Другие линии, нм. Примечания
^{52}Te (5^3P_2)	5S°	225,9	5	5	0,33 [10]	$5,6 \cdot 10^{-2}$	253,0	214,3 переходы $3\text{P}-3\text{S}$
^{55}Cs ($6^2\text{S}_{1/2}$)	2P°	455,5	2	4	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$		361,1; 387,6; 459,3 — переходы $2\text{S}-2\text{P}$ $f_{lu} = 10^{-3} \cdot 10^{-4}$ 441,7 — переход $2\text{S}-2\text{D}$
	2P°	852,1	2	4	0,33	0,7		
	2P°	894,3	2	2	0,29	0,34		
^{56}Ba (6^1S_0)	1P°	307,2	1	3	0,41	0,17	472,6	270,2; 388,9; 413,2; 791,1 с $f_{lu} \sim 10^{-3}$
	1P°	350,1	1	3	0,19	0,1	553,5	
	1P°	553,5	1	3	1,19	1,64		
^{57}La ($6^2\text{D}_{3/2}$)	2D°	357,4	4	4	0,88 [11]	0,16	583,9	15 линии в области 357–754
	2D°	550,1	4	4	0,32 [10]	0,14		
	2P°	392,8	4	2	0,7 [11]	$4,5 \cdot 10^{-2}$		
^{59}Pr ($6^4\text{I}_{9/2}$)	4I	495,1	10	10	0,84	0,31		
^{60}Nd ($6^2\text{D}_{3/2}$)	5H°	562,0	9	7	0,67 [10]	0,82	562,0	14 линии в области 454–663
	5K°	492,4	9	11	0,9 [11]	0,4		
^{62}Sm (6^7F_0)	5F°	497,6	1	3	0,16	0,18		
	7D°	471,7	1	3	0,31	0,31		
^{63}Eu ($6^8\text{S}_{7/2}$)	8P°	287,9	8	10	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$	536,1	Несколько десятков линий в области 270–711
	10G°	333,4	8	6	0,34	$4,3 \cdot 10^{-2}$		
	7P°	459,4	8	10	1,4	0,55		
	8P°	462,7	8	8	1,3	0,32		
		466,2	8	6	1,47	0,36		

Таблица 5.1 (Продолжение)

Элемент, основное состояние, l	Верхний уровень, u	λ , нм	g_l	g_u	$A_{ul} \cdot 10^8$, с^{-1}	f_{lu}	$\lambda_{\text{фл}}$, нм	Другие линии, нм. Примечания																																																																																																							
^{64}Gd (6^3D_2)	$^5\text{F}^{\circ}$	308,7	5	7	1,7 [10]	0,34	313,8	Более 20 линий с интенсивностями в дуге [9], превышающими интенсивность линии 308,7; в т.ч. 301,0 в 23 раза; 307,7 — 7; 309,9 — 5; 368,4 — 25; 404,5 — 20; 405,5 — 10; 430,6 — 12; 432,7 — 23; 447,6 — 10, 6 слабых линий в области 457–745																																																																																																							
	$^7\text{P}^{\circ}$	368,4	5	7	1,3 [11]	0,26			^{65}Tb ($6^6\text{H}^{\circ}_{15/2}$)	$^6\text{H}^{\circ}$	432,7	16	16	7,2 [10]	2,02	432,7	Линии с сопоставимой с 432,7 интенсивностью в дуге [9] 431,9; 433,8. Слабая линия 579,6	$^6\text{H}^{\circ}$	419,5	17	17	0,72	0,19		15 линий в области 372–833	^{66}Dy (6^5I_8)	$^5\text{H}^{\circ}$	461,2	17	15	$8,2 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$^6\text{I}^{\circ}$	325,9	17	19	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	^{67}Ho ($6^4\text{I}^{\circ}_{15/2}$)	$^4\text{I}^{\circ}$	405,4	16	16	24 [10]	5,9	405,4	20 линий в области 395–661	$^3\text{H}^{\circ}$	415,1	13	11	1,8	0,39	20 линий в области 333–659	^{69}Tm ($6^2\text{F}^{\circ}_{7/2}$)	$^2\text{F}^{\circ}$	388,3	8	6	1	0,17		20 линий в области 374–590	$^2\text{F}^{\circ}$	409,4	8	6	0,9	0,17	$^3\text{H}^{\circ}$	410,6	8	10	0,6	0,19	$^3\text{H}^{\circ}$	438,6	8	8	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	^{70}Yb (6^1S_0)	$^1\text{P}^{\circ}$	246,4	1	3	0,91	0,25			$^1\text{S}^{\circ}$	267,2	1	3	0,12	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$^1\text{F}^{\circ}$	346,4	1	3	0,62	0,33	$^1\text{P}^{\circ}$	398,8	1	3	1,76	1,26	$^3\text{P}^{\circ}$	555,6	1
^{65}Tb ($6^6\text{H}^{\circ}_{15/2}$)	$^6\text{H}^{\circ}$	432,7	16	16	7,2 [10]	2,02	432,7	Линии с сопоставимой с 432,7 интенсивностью в дуге [9] 431,9; 433,8. Слабая линия 579,6																																																																																																							
	$^6\text{H}^{\circ}$	419,5	17	17	0,72	0,19		15 линий в области 372–833																																																																																																							
^{66}Dy (6^5I_8)	$^5\text{H}^{\circ}$	461,2	17	15	$8,2 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$																																																																																																									
	$^6\text{I}^{\circ}$	325,9	17	19	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$			^{67}Ho ($6^4\text{I}^{\circ}_{15/2}$)	$^4\text{I}^{\circ}$	405,4	16	16	24 [10]	5,9	405,4	20 линий в области 395–661	$^3\text{H}^{\circ}$	415,1	13	11	1,8	0,39	20 линий в области 333–659	^{69}Tm ($6^2\text{F}^{\circ}_{7/2}$)	$^2\text{F}^{\circ}$	388,3	8	6	1	0,17		20 линий в области 374–590	$^2\text{F}^{\circ}$	409,4	8	6	0,9	0,17	$^3\text{H}^{\circ}$	410,6	8	10	0,6	0,19	$^3\text{H}^{\circ}$	438,6	8	8	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	^{70}Yb (6^1S_0)	$^1\text{P}^{\circ}$	246,4	1	3	0,91	0,25			$^1\text{S}^{\circ}$	267,2	1	3	0,12	$3,8 \cdot 10^{-2}$	$^1\text{F}^{\circ}$	346,4	1	3	0,62	0,33	$^1\text{P}^{\circ}$	398,8	1	3	1,76	1,26	$^3\text{P}^{\circ}$	555,6	1		3	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$																										
^{67}Ho ($6^4\text{I}^{\circ}_{15/2}$)	$^4\text{I}^{\circ}$	405,4	16	16	24 [10]	5,9	405,4	20 линий в области 395–661																																																																																																							
	$^3\text{H}^{\circ}$	415,1	13	11	1,8	0,39	20 линий в области 333–659																																																																																																								
^{69}Tm ($6^2\text{F}^{\circ}_{7/2}$)	$^2\text{F}^{\circ}$	388,3	8	6	1	0,17		20 линий в области 374–590																																																																																																							
	$^2\text{F}^{\circ}$	409,4	8	6	0,9	0,17																																																																																																									
	$^3\text{H}^{\circ}$	410,6	8	10	0,6	0,19																																																																																																									
	$^3\text{H}^{\circ}$	438,6	8	8	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$																																																																																																									
^{70}Yb (6^1S_0)	$^1\text{P}^{\circ}$	246,4	1	3	0,91	0,25																																																																																																									
	$^1\text{S}^{\circ}$	267,2	1	3	0,12	$3,8 \cdot 10^{-2}$																																																																																																									
	$^1\text{F}^{\circ}$	346,4	1	3	0,62	0,33																																																																																																									
	$^1\text{P}^{\circ}$	398,8	1	3	1,76	1,26																																																																																																									
	$^3\text{P}^{\circ}$	555,6	1	3	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$																																																																																																									

Таблица 5.1 (Продолжение)

Элемент, Основное состояние, l	Верхний уровень, u	λ , нм	g_l	g_u	$A_{ul} \cdot 10^8$, s^{-1}	f_{lu}	$\lambda_{фл}$, нм	Другие линии, нм. Примечания
^{71}Lu ($6^2D_{3/2}$)	$2P^0$	298,9	4	3	1,1 [10]	0,11		15 линий в области 273–574
	$1D^0$	308,0	4	6	0,18 [10]	$3,8 \cdot 10^{-2}$		
	$1D^0$	337,6	4	4	2,23	0,38		
	$2F^0$	356,8	4	6	0,59	0,17		
	$2D^0$	451,9	4	4	0,21	$6,4 \cdot 10^{-2}$		
^{72}Hf (6^3P_2)	$3G^0_3$	349,7	5	7	0,18	0,46		18 линий в области 298–714
	$1P^0_1$	377,6	5	3	0,20	0,043		
^{73}Ta ($4F_{3/2}$)	$6D^0$	326,0	4	4	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$9,2 \cdot 10^{-4}$		20 линий в области 273–541
	28689^0K	348,5	4	4	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$		
	$6D^0$	373,1	4	6	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$		
	$4D^0$	391,8	4	2	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$		
	$2D^0$	481,2	4	4	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$		
	$4D^0$	540,2	4	2	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$		
^{74}W (6^5D_0)	34342^0K	291,1	1	3	$7,7 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-2}$	402,8	
	31323^0K	319,2	1	3	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$		
	$5F^0$	384,7	1	3	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$		
	$7D^0$	466,0	1	3	10^{-2}	$9,8 \cdot 10^{-3}$		
	$7F^0$	498,3	1	3	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$		
^{75}Re ($6^6S_{5/2}$)	$6D^0$	289,6	6	8	0,22 [10]	$3,7 \cdot 10^{-2}$	439,1	23 линии в области 230–528, некоторые по интенсивности в дуге [9] превышают линии 289,6, в том числе 346,0 — в 130 раз, 346,5 — 80, 345,2 — 35, 488,9 — 5
	$6P^0$	346,05	6	6	0,31 [11]	$7,5 \cdot 10^{-2}$		
	$6P^0$	346,47	6	8	0,25 [11]	$4,5 \cdot 10^{-2}$		
	$6P^0$	345,19	6	4	0,18 [11]	$2,1 \cdot 10^{-2}$		

Таблица 5.1 (Продолжение)

Элемент, Основное состояние, l	Верхний уровень, u	λ , нм	g_l	g_u	$A_{ul} \cdot 10^8$, c^{-1}	f_{lu}	$\lambda_{фл}$, нм	Другие линии, нм. Примечания	
^{76}Os (6^5D_4)	$5P^0$	280,7	9	7	4,5 [10]	0,41	304,1	20 линий в области 233–442, по интенсивности в дуге [9] превышают линию 280,7, в т.ч. 290,9 — в 4 раза; 305,9 — 4; 426,6 — 2 раза	
	$7F^0$	305,87	9	9	0,29 [11]	$4,1 \cdot 10^{-2}$			
	$7F^0$	330,16	9	11	0,1	$2 \cdot 10^{-2}$			
^{77}Ir ($4F_{9/2}$)	$6G^0$	284,9	10	10	0,22	$2,7 \cdot 10^{-2}$		15 линий в области 215–380	
	$6G^0$	292,5	10	12	0,14	$2,2 \cdot 10^{-2}$			
	33874° K	$4F^0$	295,1	10	8	$2,8 \cdot 10^{-2}$			$3 \cdot 10^{-3}$
		$4F^0$	263,97	10	10	0,47 [11]			$4,9 \cdot 10^{-2}$
	^{78}Pt (6^3D_3)	$3F^0$	265,94	7	9	0,81 [11]			0,11
$3F^0$		293,0	7	7	2,1 [10]	0,27			
^{79}Au ($6^2S_{1/2}$)	$2P^0$	242,79	2	4	1,99	0,35			
	$2P^0$	267,59	2	2	1,64	0,18			
^{80}Hg (6^1S_0)	$3P^0$	253,6	1	3	$8 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	253,6	227,0; 265,6	
	$1P^0$	184,95	1	3	7,5	1,15 [11]			
	$2S$	377,57	2	2	0,62	0,13			
^{81}Tl ($6^2P^0_{1/2}$)	$2S$	258,0	2	2	0,18	$1,8 \cdot 10^{-2}$	352,9	231,6; 238,0 с $f_{ik} \sim 10^{-2}$	
	$2D$	276,79	2	4	1,26	0,29			
	$2S$	377,57	2	2	0,62	0,13			
^{82}Pb (6^3P_0)	$3D^0$	217,0	1	3	1,5	0,32	405,8	205,3; 202,2 с $f_{ik} \sim 10^{-2}$	
	$3P^0$	283,3	1	3	0,58	0,21			
^{83}Bi ($6^4S^0_{3/2}$)	$4P$	206,17	4	4	0,89	$6,6 \cdot 10^{-2}$	472,2	227,6; 202,1; 211,0 с $f_{ik} \sim 10^{-2}$	
	$4P$	222,8	4	6	2,6	0,29			
	$2D$	223,1	4	2	2,07	0,15			
	$4P$	306,77	4	2	2,07	0,15			
^{92}U ($7^5L_6^0$)	$7N$	358,49	13	13	0,19 [11]	$5,3 \cdot 10^{-2}$	311,5	14 линий в области 310–870	
	$5M$	311,5	13	15	1,7 [10]	1,7 [10]			
	$7N$	358,48	13	15	0,18	0,18			
	$5M$	$5M$	387,10	13	13	0,24 [11]			0,24 [11]

сопоставима с шириной линии поглощения или поглощение измеряется на фоне сплошного спектра, формула (5.2) корректируется с помощью соотношений п. 3.2.

Пусть для обеспечения достаточной точности измерений, изменение интенсивности света, прошедшего через объект протяженностью L см, должны находиться в пределах $0,1 < I_{lu}(L)/I_{lu}(0) < 0,9$. Это, в соответствии с (2.44), означает, что $0,1 < \kappa_{0,lu}L < 2,3$. Допустим, измеряется концентрация атомов титана в сильноточной дуге низкого давления, используемой в технологии напыления металлических пленок [12]. Температура газа $T = 500$ К, давление 10^{-3} Торр. Длина волны поглощающего перехода 398,2 нм, $f_{ul} = 0,09$ (табл. 5.1), $\Delta\lambda_D = 1,5 \cdot 10^{-3}$ нм, просвечивающий источник — лампа с полым катодом и более узкой линией. Протяженность объекта 50 см, т. е. $2 \cdot 10^{-3} < \kappa_{0,lu}L < 4,610^{-2} \text{ см}^{-1}$. При этом благоприятная область измерений оказывается в интервале $2,2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3} < N < 5,1 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$. Если измерения ведутся на длине волны 318,6 нм, $f_{ul} = 0,17$, то $1,5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3} < N < 3,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$. На рис. 5.1, а показаны ре-

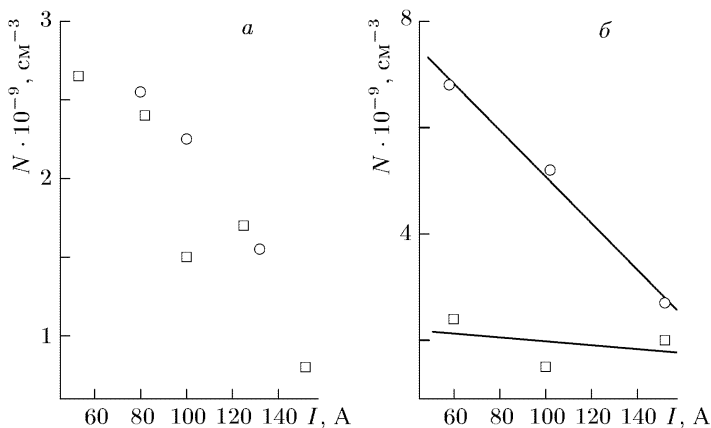


Рис. 5.1. Зависимости концентраций атомов и ионов титана в дуге низкого давления от тока (по [12]): а — Ti, давление $5 \cdot 10^{-3}$ Торр, \square — $\lambda = 398,2$ нм, \circ — $\lambda = 318,6$ нм; б — Ti^+ , $\lambda = 324,2$ нм, \square — 10^{-3} Торр, \circ — 10^{-2} Торр

зультаты измерений в этих условиях [12]. Они находятся вблизи нижней границы указанной благоприятной области. Разумеется, эта область определяется схемой регистрации поглощения. Например, при использовании двухлучевой схемы вполне допустимы измерения в более широком динамическом диапазоне $0,01 < I_{lu}(L)/I_{lu}(0) < 0,99$, а применение высокочувствительных методов, например, ЛИФ или ОГ (п. 3.4), могут су-

цественно уменьшить минимально измеряемые поглощения, на много порядков увеличивая концентрационную чувствительность. В табл. 5.2 приведены предельные концентрации атомов (в $\text{нг}/\text{см}^3$), регистрируемых с применением различных версий абсорбционных методов в равновесном пламени [13]. Здесь обозначены: ОГ — оптогальванический, АБ — прямое поглощение, ЭМ — эмиссионный метод, ФЛ_н — флуоресцентный при возбуждении некогерентными источниками света, ФЛ_л — флуоресцентный с применением лазеров.

Таблица 5.2
Пределы обнаружения атомов в пламенах, $\text{нг} \cdot \text{см}^{-3}$

Атом	Длина волны, нм	ОГ	АБ	ЭМ	ФЛ _н	ФЛ _л
Ag	328,1	1	1	2	0,1	4
Al	309,3	0,1				
Au	242,8	1				
Ba	307,2	0,2	20	1		8
Bi	306,8	2	50	20000	5	3
Ca	300,7	0,1	1	0,1	20	0,08
Co	252,1	0,08				
Cr	298,6	2	2	2	5	1
Cr	301,8	2				
Cs	455,5	0,004				
Cu	282,4	100	1	0,1	0,5	1
Cu	324,8	100				
Fe	298,4	4				
Fe	302,1	2	4	5	8	30
Ga	287,4	0,007	50	10	10	0,9
Ga	294,4	0,1				
In	303,9	0,006	30	0,4	100	0,2
K	404,4	0,1				
Li	610,4	0,012				
Li	639,3	0,4				
Li	670,8	0,001	1	0,02		0,5
Lu	308,2	0,2	1	0,02		0,5
Mg	285,2	0,1	0,1	5	0,1	0,2
Mn	279,5	0,02	0,8	1	1	0,4
Na	285,3	0,05	0,8	0,1		0,1
Na	589	0,01				
Ni	300,2	0,08	5	20	3	2
Pb	283,3	0,09				
Pb	280,2	0,6	10	100	10	13
Rb	420,2	0,1				
Sc	301,9	0,2				
Sn	284	0,3				
Sn	286,3	2	20	100	50	
Sr	460,7	0,4				
Tl	291,8	0,09	20	20	8	4

Типичные пределы обнаружения (10^{-3} – 10^2) нг/см³. В ряде случаев, например для Pb, переходы между возбужденными уровнями дают более низкие пределы обнаружения, чем переходы из основного состояния. Это связано с вероятностями переходов и может быть использовано в условиях равновесия, так же, как и эмиссионный метод. В отсутствие равновесия, как уже неоднократно отмечалось, для соотнесения результаты измерений в этих случаях требуются дополнительные исследования. Во многих случаях предпочтительнее оказывается оптико-гальваническое детектирование поглощения. В последнем случае предел обнаружения ограничен электрическими шумами в пламени, соответствующими пределу обнаружения $\sim 10^5$ см⁻³. Для лития этот предел достигнут.

5.2.2. Метастабильные атомы. Для метастабильных состояний атомов оптические переходы на нижележащие уровни энергии запрещены правилами отбора для дипольного излучения. И хотя запрет смягчается более высокими приближениями, как правило, по мере увеличения порядкового номера элемента [14–16], радиационное время жизни в атомных масштабах оказывается большим. В условиях плазмы время жизни электронных метастабильных состояний чаще всего определяется столкновениями с окружающими частицами и стенками. Результаты столкновений весьма разнообразны, но селективны по квантовым состояниям частиц как до, так и после взаимодействия, поскольку энергии состояний обычно велики по сравнению с $k_B T$ и взаимодействие с тепловым движением затруднено. Концентрации таких частиц могут быть достаточно высоки и измеримы традиционными методами поглощения по разрешенным переходам.

В табл. 5.3 приведены параметры таких переходов в атомах, когда нижнее состояние перехода метастабильное. При составлении таблицы использованы данные работ [5–8, 11, 14, 17–19]. Структура таблицы и ограничения по спектральной области переходов аналогичны табл. 5.1. В ряде случаев во втором столбце наряду со значением энергии указано радиационное время жизни метастабильного уровня.

На рис. 5.2, *a–b* приведены примеры измерений концентраций атомов инертных газов в метастабильных состояниях. Рис. 5.2, *a* показывает изменение концентраций He(2^3S_1) и He(2^1S_0) вдоль оси разряда атмосферного давления в гелии с плоскими электродами [20a]. Диаметр положительного столба 20 мм, ток 1 А. Расстояние отсчитывается от катода. Аксиальные и радиальные распределения находились из измерений интегрального коэффициента поглощения на линиях 389 нм (2^3S_1) и 501 нм (2^1S_0) с просвечивающим источником сплошного спектра.

Таблица 5.3

Переходы в атомах с участием метастабильного состояния и их вероятности

Элемент, Основное состояние, l	Мета- стабильный терм l_i (τ , с)	E_{li} , эВ	Возбужден- ный терм u	λ_{lu} , нм	g_l	g_u	$A_{ul} \cdot 10^8$, с $^{-1}$	f_{lu}
1	2	3	4	5	6	7	8	9
$^1\text{H}(1^2\text{S}_{1/2})$	$2^2\text{S}_{1/2}$ (0,12)	10,2	$3^2\text{P}_{3/2}^0$ $4^2\text{P}_{1/2}^0$	656,272 486,13	2 2	4 2	0,22 $9,7 \cdot 10^{-2}$	0,435 0,1
	2^3S_1 (7900)	19,82	3^3P 4^3P	388,865 318,774	3 3	5 5	$9,48 \cdot 10^{-2}$ $5 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-2}$ $2 \cdot 10^{-2}$
$^2\text{He}(1^1\text{S}_0)$	2^1S_0 (0,02)	20,62	3^1P 5^1P	501,568 396,473	1 1	3 3	0,13 $7 \cdot 10^{-2}$	$0,15 \cdot 10^{-2}$ $5 \cdot 10^{-2}$
	$3s[3/2]_2^0$ или (3^3P_2^0) (20)	16,62	$3p[5/2]_3$ $3p[3/2]_1$ $3p[3/2]_2$	640,225 621,728 614,306	5 5 5	7 3 5	$5,1 \cdot 10^{-2}$ $6,37 \cdot 10^{-2}$ 0,28	$4,39 \cdot 10^{-2}$ $2,22 \cdot 10^{-2}$ 0,153
$^{10}\text{Ne}(2^1\text{S}_0)$	$3s[1/2]_{10}^0$ (3^3P_0^0) (400)	16,72	$3p[3/2]_1$ $3p[1/2]_1$	626,650 616,359	1 1	3 3	0,25 0,146	0,44 0,246
	3^3P_1^0 (0,002)	2,712	3^3D	383,230	3	5	1,25	0,46
$^{12}\text{Mg}(3^1\text{S}_0)$	3^3P_2^0	2,717	4^3S_1	518,360	5	3	0,57	0,14
	3^1S_0 (1,1)	1,909	4^1P_1^0	390,552	1	3	0,118	$8,3 \cdot 10^{-2}$
$^{18}\text{Ar}(3^1\text{S}_0)$	$4s[3/2]_2^0$ (4^3P_2^0) (60)	11,55	$4p[1/2]_1$ $4p[5/2]_3$ $4p[5/2]_2$ $4p[3/2]_1$ $4p[3/2]_2$	912,297 811,531 801,479 772,376 763,511	5 5 5 5 5	3 7 5 3 5	0,19 0,33 $9,6 \cdot 10^{-2}$ $5,7 \cdot 10^{-2}$ 0,27	0,14 0,45 $9,2 \cdot 10^{-2}$ $3 \cdot 10^{-2}$ 0,24

Таблица 5.3 (Продолжение)

Элемент, Основное состояние, l	Мета- стабильный терм l , (τ , с)	E_l , эВ	Возбужден- ный терм u	λ_{lu} , нм	g_l	g_u	$A_{ul} \cdot 10^8$, с^{-1}	f_{lu}
$^{18}\text{Ar}(3^1\text{S}_0)$	$4s[3/2]_2^0$ (4^3P_2^0) (60)	11,55	$4p[3/2]_1$	714,704	5	3	$4,5 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$
			$4p[3/2]_2$	706,722	5	5	$3,9 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$
			$4p[1/2]_1$	696,543	5	3	$6,7 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$
			$5p[5/2]_3$	420,067	5	7	$1,03 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$
			$6p[3/2]_2$	355,430	5	5	$3 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$
$^{20}\text{Ca}(4^1\text{S}_0)$	$4s[1/2]_0^0$ или (4^3P_0^0) (50)	11,72	$4p[3/2]_1$	866,794	1	3	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-2}$
			$4p[3/2]_1$	794,818	1	3	0,19	0,54
			$4p[1/2]_1$	772,421	1	3	0,12	0,32
	4^3P_0^0	1,879	5^3S_1	610,272	1	3	$8,3 \cdot 10^{-2}$	0,14
			4^3D_1	442,544	1	3	0,42	0,37
			4^3P_1	428,936	1	3	0,57	0,47
	4^3P_1^0 ($3,5 \cdot 10^{-4}$)	1,886	5^3S_1	612,222	3	3	0,25	0,14
			4^3D_1	443,569	3	3	0,34	0,1
			4^3D_2	443,496	3	5	0,63	0,3
			4^3P_1	428,301	3	5	0,43	0,2
			6^3S_1	395,705	3	3	$9,8 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$
4^3P_2^0	1,899	5^3S_1	616,218	5	3	0,48	0,15	
		4^3D_2	445,589	5	5	0,2	$6 \cdot 10^{-2}$	
		4^3D_3	445,478	5	7	0,87	0,36	
		5^3P_2	430,253	5	5	1,2	0,34	
		6^3S_1	397,37	5	3	0,18	$2,5 \cdot 10^{-2}$	
		3^3P_1	300,92	5	3	0,43	$3,5 \cdot 10^{-2}$	

Таблица 5.3 (Продолжение)

Элемент, Основное состояние, l	Мета- стабильный терм l , (τ , с)	E_l , эВ	Возбужден- ный терм u	λ_{lu} , нм	g_l	g_u	$A_{ul} \cdot 10^8$, с^{-1}	f_{lu}
$^{20}\text{Ca}(4^1\text{S}_0)$	3^1D_2 (17)	2,709	4^1F_3^o	487,813	5	7	0,19	$9,4 \cdot 10^{-2}$
			4^1P_1^o	671,769	5	3	0,12	$4,9 \cdot 10^{-2}$
			5^1F_3^o	435,508	5	7	0,19	$7,4 \cdot 10^{-2}$
			6^1P_1^o	504,162	5	3	0,33	$7,6 \cdot 10^{-2}$
			6^1F_3^o	410,853	5	7	0,9	0,32
	5^1P_1^o	452,694	5	3	0,41	$7,5 \cdot 10^{-2}$		
$^{21}\text{Sc}(4^2\text{D}_{3/2})$	$4^4\text{F}_{5/2}$	1,432	$4^4\text{D}_{3/2}^o$	473,765	6	4	8,8	2,0
			$4^4\text{D}_{5/2}^o$	474,103	8	6	9,1	2,3
			$4^4\text{F}_{9/2}$	474,383	10	8	9,8	2,6
$^{22}\text{Ti}(4^3\text{F}_2)$	4^5F_5	0,833	5^5F_4	455,55	11	9	0,12	$3 \cdot 10^{-2}$
			$4^2\text{G}_{7/2}$	320,557	8	10	1,3	0,25
$^{23}\text{V}(4^4\text{F}_{3/2})$	$4^2\text{G}_{9/2}$	1,375	$4^2\text{F}_{7/2}^o$	305,039	10	8	0,53	$5,9 \cdot 10^{-2}$
			4^5S_2	0,941	5	7	0,75	0,12
$^{24}\text{Cr}(4^7\text{S}_3)$	$4^6\text{D}_{9/2}$	2,114	5^5P_3^o	272,650	5	7	0,75	0,12
			5^5P_3^o	298,865	5	7	0,52	0,1
			4^5P_3^o	520,842	5	7	0,5	0,29
			$4^6\text{D}_{9/2}^o$	404,136	10	10	1,0	0,26
			$4^6\text{F}_{11/2}^o$	380,671	10	12	0,59	0,15
$^{25}\text{Mn}(4^6\text{S}_{5/2})$	$4^6\text{D}_{7/2}$	2,143	$4^6\text{F}_{9/2}^o$	382,351	8	10	0,52	0,14
			$4^6\text{D}_{7/2}^o$	405,554	8	8	0,43	0,15
			$4^6\text{D}_{5/2}$	2,164	6	8	0,43	0,13
	$4^6\text{D}_{3/2}^o$	404,874	6	6	0,75	0,12		

Таблица 5.3 (Продолжение)

Элемент, Основное состояние, l	Мета- стабильный терм l_1 (τ, c)	E_{l_1} , эВ	Возбужден- ный терм u	λ_{lu} , нм	g_l	g_u	$A_{ul} \cdot 10^8$, c^{-1}	f_{lu}
$^{25}\text{Mn}(4^6\text{S}_{5/2})$	$4^6\text{D}_{3/2}$	2,178	$4^6\text{F}_{5/2}^0$	384,107	4	6	0,33	0,11
			$4^6\text{D}_{5/2}^0$	408,294	4	6	0,3	0,11
$^{26}\text{Fe}(4^5\text{D}_4)$ (50)	$4^6\text{D}_{1/2}$	2,187	$4^6\text{F}_{3/2}^0$	326,023	2	4	0,38	0,12
			$4^6\text{D}_{3/2}^0$	407,941	2	4	0,38	0,19
	4^5F_5	4^5D_4^0	526,954	11	9	9	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$4,3 \cdot 10^{-3}$
		5^4F_6^0	373,486	11	11	11	0,9	0,19
		5^5F_6^0	358,12	11	13	13	1,02	0,23
	4^5F_4	4^5D_3^0	382,588	9	7	7	0,6	0,1
		4^5G_5^0	357,01	9	11	11	0,68	0,16
	4^5F_3	4^5F_3^0	375,824	7	7	7	0,63	0,13
		4^5G_3^0	361,877	5	7	7	0,73	0,23
		4^5P_3^0	868,862	7	7	7	$7,7 \cdot 10^{-3}$	$8,8 \cdot 10^{-3}$
$^{27}\text{Co}(4^4\text{F}_{9/2})$	$a^4\text{F}_{7/2}$	0,101	$4^4\text{D}_{5/2}^0$	252,897	8	6	2,8	0,2
			$4^4\text{F}_{7/2}^0$	243,221	8	8	2,6	0,23
			$4^4\text{G}_{9/2}^0$	241,162	8	10	3,9	0,42
	$a^4\text{F}_{5/2}$	$4^4\text{D}_{3/2}^0$	2535,96	6	4	4	2,0	0,13
		$4^4\text{F}_{5/2}^0$	2436,66	6	6	6	2,5	0,22
		$4^4\text{G}_{7/2}^0$	2414,46	6	8	8	3,6	0,42
$a^4\text{F}_{3/2}$	$4^4\text{D}_{1/2}^0$	254,425	4	2	2	3,0	0,16	
	$4^4\text{F}_{3/2}^0$	243,904	4	4	4	2,8	0,25	
	$4^4\text{G}_{5/2}^0$	241,529	4	4	6	3,6	0,49	

Таблица 5.3 (Продолжение)

Элемент, Основное состояние, l	Мета- стабильный терм l , (τ , с)	E_l , эВ	Возбужден- ный терм u	λ_{lu} , нм	g_l	g_u	$A_{ul} \cdot 10^8$, с^{-1}	f_{lu}
$^{27}\text{Co}(4^1\text{F}_{9/2})$	$b^4\text{F}_{9/2}$	0,432	$4^4\text{D}_{7/2}^0$	350,228	10	8	0,8	0,12
			$4^4\text{G}_{11/2}^0$	345,351	10	12	1,1	0,27
			$4^4\text{F}_{9/2}^0$	340,512	10	10	1,0	0,17
$^{28}\text{Ni}(4^3\text{F}_4)$	4^3F_3	0,165	4^3G_3^0	231,234	7	7	5,5	0,44
			5^1P_1^0	513,707	5	3	$8,6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
			5^3F_2^0	208,555	5	5	2,6	0,17
			5^1P_1^0	338,057	5	3	1,3	0,13
$^{29}\text{Cu}(4^2\text{S}_{1/2})$	$a^1\text{D}_2$	0,423	$z^1\text{P}_1^0$	547,690	1	3	$9,5 \cdot 10^{-2}$	0,13
			4^3D_1^0	232,997	5	3	5,3	0,26
			$4^2\text{P}_{3/2}^0$	510,554	6	4	$2 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$
$^{30}\text{Zn}(4^1\text{S}_0)$	$v^4\text{D}_{5/2}$	1,389	$2\text{P}_{3/2}^0$	261,837	6	4	0,31	$2,1 \cdot 10^{-2}$
			$4^2\text{D}_{3/2}$	1,642	4	2	$1,65 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$
			$2\text{P}_{3/2}^0$	276,637	4	4	$3,6 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
$^{30}\text{Zn}(4^1\text{S}_0)$	4^3P_0^0	4,006	5^3S_1	468,014	1	3	0,14	0,14
			4^3D_1	328,233	1	3	0,9	0,44
			4^3D_1	330,294	3	3	0,67	0,11
$^{30}\text{Zn}(4^1\text{S}_0)$	4^3P_1^0 ($2 \cdot 10^{-6}$)	4,030	4^3D_2	330,258	3	5	1,25	0,34
			5^3S_1	472,225	3	3	0,43	0,43
			4^3D_3	334,502	5	7	1,64	0,38
$^{30}\text{Zn}(4^1\text{S}_0)$	4^3D_2 (10^3)	0,102	4^3D_2	334,557	5	5	0,4	$6 \cdot 10^{-2}$
			4^3D_1	334,594	5	3	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-3}$

Таблица 5.3 (Продолжение)

Элемент, Основное состояние, l	Мета- стабильный терм l_2 (τ , с)	E_l , эВ	Возбужден- ный терм u	λ_{lu} , нм	g_l	g_u	$A_{ul} \cdot 10^8$, с^{-1}	f_{lu}
$^{31}\text{Ga}(4^2\text{P}_{1/2}^0)$	$4^2\text{P}_{3/2}^0$ (200)	0,102	$5^2\text{S}_{1/2}$	417,206	4	2	1,06	0,14
			$4^2\text{D}_{3/2}$	294,424	4	4	0,27	0,035
			$4^2\text{D}_{5/2}$	294,364	4	6	1,4	0,27
$^{32}\text{Ge}(4^3\text{P}_0)$	4^3P_1^0 (320)	0,069	4^3D_2	206,865	3	5	1,2	0,13
			5^3P_0	270,963	3	1	2,8	0,1
		0,175	4^3D_3	209,426	5	7	0,97	$8,9 \cdot 10^{-2}$
			5^3P_2	265,118	5	5	1,2	0,13
			5^3P_1	275,459	5	3	1,1	$7,5 \cdot 10^{-2}$
$^{33}\text{As}(4^2\text{S}_{3/2}^0)$	4^1D_2 (6,7)	0,883	5^3P_1^0	303,906	5	3	2,8	0,23
			5^3P_0	326,95	5	3	0,29	$2,8 \cdot 10^{-2}$
		2,029	5^3P_0^0	468,583	1	3	$9,5 \cdot 10^{-2}$	$9,4 \cdot 10^{-2}$
			5^1P_0	422,66	1	3	0,21	0,17
		1,313	$4^2\text{D}_{3/2}^0$ (13)	234,984	4	2	3,1	0,13
$^{34}\text{Se}(4^3\text{P}_2)$	$4^2\text{P}_{1/2}^0$ (180)	1,353	$4^2\text{P}_{1/2}^0$	249,291	4	2	0,12	$5,6 \cdot 10^{-3}$
			$4^2\text{D}_{5/2}^0$	228,812	6	4	2,8	0,15
		2,255	$5^2\text{P}_{1/2}^0$	286,044	2	2	0,55	$6,8 \cdot 10^{-2}$
		2,312	$5^2\text{P}_{3/2}^0$	278,022	4	4	0,78	$9 \cdot 10^{-2}$
		0,247	4^3P_1 (5,9)	203,985	3	3	1,7	0,10
	4^3P_0 (11,5)	0,314	5^3S_1	206,279	1	3	0,56	0,11

Таблица 5.3 (Продолжение)

Элемент, Основное состояние, l	Мета- стабильный терм l , (τ , с)	E_l , эВ	Возбужден- ный терм u	λ_{lu} , нм	g_l	g_u	$A_{ul} \cdot 10^8$, с^{-1}	f_{lu}
$^{36}\text{Kr}(4^1\text{S}_0)$	5s[3/2] $_2^2$ или 5^3P_2^0 (85)	9,915	5p[3/2] $_1$	769,45	5	3	$5,6 \cdot 10^{-2}$ 0,13 0,36	$3 \cdot 10^{-2}$ 0,13 0,5
			5p[5/2] $_2$	810,44	5	5		
			5p[5/2] $_3$	811,29	5	7		
	5s[1/2] $_0^{10}$ или 5^3P_0^0 (0,5)	10,56	5p[1/2] $_0$	768,52	3	1	0,49 0,24	0,14 0,26
			5p[3/2] $_1^7$	850,89	3	3		
$^{39}\text{Y}(4^2\text{D}_{3/2})$	$4^2\text{D}_{5/2}$	0,0658	5^2F_7^0	467,485	6	8	0,14 3,1	0,06 0,51
			5^2F_3^0	410,238	6	4		
$^{40}\text{Zr}(^3\text{F}_2)$	5^3F_4	0,154	5^3G_6^0	360,119	9	11	1,4	0,33
$^{41}\text{Nb}(5^6\text{D}_{1/2})$	$5^6\text{D}_{5/2}$	0,049	5^6F_7^0	410,092	6	8	0,76	0,26
			5^6F_9^0	407,973	8	10		
			5^6F_0^0	405,894	10	12		
$^{42}\text{Mo}(5^7\text{S}_3)$	5^5S_2	1,335	5^5S_1^0	334,017	5	7	0,12 0,36 0,33	$1,2 \cdot 10^{-2}$ 0,23 $9,2 \cdot 10^{-2}$
			5^5P_3^0	550,649	5	7		
			5^5P_1^0	557,045	5	3		
$^{44}\text{Ru}(6^5\text{F}_5)$	6^5F_4	0,15	5^5G_5^0	343,674	9	11	0,47	0,10
$^{45}\text{Rh}(5^4\text{F}_{9/2})$	$5^4\text{F}_{7/2}$	0,19	5^4F_7^0	352,802	8	8	0,85 0,88	0,16 0,13
			$5^4\text{D}_{5/2}^0$	365,799	8	6		
$^{46}\text{Pd}(4^1\text{S}_0)$	5^3D_3	0,814	5^3P_2^0	363,470	7	5	1,0 1,3	0,14 0,3
			5^3F_4^0	340,458	7	9		

Таблица 5.3 (Продолжение)

Элемент, Основное состояние, l	Мета- стабильный терм l_1 (τ , с)	E_{l_1} , эВ	Возбужден- ный терм u	λ_{lu} , нм	g_l	g_u	$A_{ul} \cdot 10^8$, с $^{-1}$	f_{lu}
$^{46}\text{Pd}(4^1\text{S}_0)$	5^3D_2	0,96	5^3F_3^o	360,955	5	7	0,82	0,22
			5^3D_2^o	342,124	5	5	0,95	0,17
$^{48}\text{Cd}(5^1\text{S}_0)$	5^3P_0^o	3,734	6^3S_1	467,815	1	3	0,14	0,13
			5^3D_1	340,365	1	3	0,86	0,45
			6^3D_1	283,69	1	3	0,28	0,1
			6^3S_1	479,992	3	3	0,4	0,14
$^{49}\text{In}(5^2\text{P}_{1/2}^o)$	5^3P_1 ($2 \cdot 10^{-6}$)	3,800	5^3D_1	346,765	3	3	0,67	0,12
			5^3D_2	346,620	3	5	1,36	0,41
			6^3S_1	508,582	5	3	0,62	0,14
			5^3D_3	361,051	5	7	1,53	0,42
$^{50}\text{Sn}(5^3\text{P}_0)$	5^3P_2	3,946	6^3D_3	298,06	5	7	0,59	0,1
			$6^3\text{S}_1/2$	451,130	4	2	0,96	0,15
			$5^2\text{D}_{3/2}$	325,856	4	4	0,23	0,04
			$5^2\text{D}_{5/2}$	325,609	4	6	1,47	0,35
$^{50}\text{Sn}(5^3\text{P}_0)$	5^3P_1 (12)	0,21	6^3P_0^o	303,412	3	1	1,5	$6,9 \cdot 10^{-2}$
			6^3P_2^o	270,651	3	5	0,46	$8,4 \cdot 10^{-2}$
			5^3D_2^o	235,484	3	5	1,23	0,17
			6^3P_1^o	317,505	5	3	0,69	$6,3 \cdot 10^{-2}$
$^{50}\text{Sn}(5^3\text{P}_0)$	5^3P_2 (16)	0,425	6^3P_2^o	283,999	5	5	1,7	0,21
			6^3P_3^o	242,949	5	7	0,96	0,12
			6^1P_1^o	326,234	5	3	1,6	0,15
			6^1P_3^o	242,171	5	7	1,46	0,18
$^{50}\text{Sn}(5^3\text{P}_0)$	6^3P_1^o (1,0)	1,068	6^3P_1^o	380,102	5	3	0,28	$3,6 \cdot 10^{-2}$
			6^3P_1^o					

Таблица 5.3 (Продолжение)

Элемент, Основное состояние, l	Мета- стабильный терм l , (τ , с)	E_l , эВ	Возбужден- ный терм u	λ_{lu} , нм	g_l	g_u	$A_{ul} \cdot 10^8$, с^{-1}	f_{lu}
$^{50}\text{Sn}(5^3\text{P}_0)$	5^1S_0 (0,12)	2,128	6^3P_1^o	563,171	1	3	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$3,4 \cdot 10^{-2}$
			6^1P_1^o	452,47	1	3	0,26	0,24
$^{51}\text{Sb}(5^4\text{S}_{1/2}^o)$	$5^2\text{D}_{5/2}^o$ (10)	1,222	$6^2\text{P}_{3/2}$	287,792	6	4	1,8	0,11
		8,315	$6\text{p}[3/2]_1^o$ или 6^3P_2^o (150)	840,919 823,163	5 5	3 5	$1 \cdot 10^{-2}$ 0,22	$6,4 \cdot 10^{-3}$ 0,23
$^{56}\text{Ba}(6^1\text{S}_0)$	$6s[1/2]_{10}^o$	9,447	$6\text{p}[1/2]_1$	796,734	1	3	$3 \cdot 10^{-3}$	$8,6 \cdot 10^{-3}$
		1,12	7^3F_2^o	390,991	3	5	0,49	0,19
			6^3P_1^o	599,709	3	3	0,27	0,15
			6^3P_0	601,947	3	1	1,4	0,25
			6^3D_1	659,532	3	3	0,39	0,25
$^{64}\text{Gd}(6^9\text{D}_2^o)$	5^1D_2	1,413	$4,307_3^o$	428,310	5	7	0,64	0,25
			$4,036_6^o$	472,645	5	3	0,46	$9,2 \cdot 10^{-2}$
			$3,541_1^o$	582,628	5	3	0,56	0,17
			$3,325_3^o$	648,291	5	7	0,44	0,39
			6^9P_3	371,357	7	7	0,96	0,2
$^{64}\text{Gd}(6^9\text{D}_2^o)$	6^9D_4^o	0,0661	6^9D_5	407,870	9	11	0,59	0,18
			6^9F_4	432,569	9	9	0,43	0,12
		0,124	6^9D_6	405,364	11	13	0,67	0,19
		0,213	6^9D_6	417,554	13	13	0,42	0,11
	6^{11}F_2^o	0,985	6^{11}D_6	440,314	15	13	1,27	0,32

Таблица 5.3 (Продолжение)

Элемент, Основное состояние, l	Мета- стабильный терм l_1 , (τ , с)	E_{l_1} , эВ	Возбужден- ный терм u	λ_{lu} , нм	g_l	g_u	$A_{ul} \cdot 10^8$, с^{-1}	f_{lu}
$^{64}\text{Gd}(6^9\text{D}_2^0)$	6^{11}F_8^0	1,054	6^9G_8	440,925	17	17	4,96	1,25
	$^{71}\text{Lu}(6^7\text{D}_{3/2})$	0,247	$6^2\text{F}_{5/2}^0$	384,118	6	6	0,25	$5,5 \cdot 10^{-2}$
		0,249	$6^6\text{P}_{5/2}^0$	333,780	6	6	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$
	$^{73}\text{Ta}(6^4\text{F}_{3/2})$	$6^4\text{F}_{7/2}$	0,458	$3,919_{/2}^0$ $5,641_{9/2}^0$	362,662 317,029	8 8	10 10	$7,1 \cdot 10^{-2}$ $8,5 \cdot 10^{-2}$
0,697			$4,10_{11/2}^0$ $3,686_{7/2}^0$	364,206 414,789	10 10	12 8	$5,8 \cdot 10^{-2}$ $1,8 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$ $3,7 \cdot 10^{-3}$
$^{74}\text{W}(6^5\text{D}_0)$	$6^6\text{D}_{1/2}$	1,21	$4\text{P}_{3/2}^0$ $3,852_{3/2}^0$	593,976 469,190	2 2	4 4	$1,6 \cdot 10^{-2}$ $4,1 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$ $2,7 \cdot 10^{-2}$
		1,655	$3,445_{11/2}^0$ $3,567_{9/2}^0$ $4,117_{7/2}^0$	692,738 648,537 503,737	10 10 10	12 10 8	$1 \cdot 10^{-2}$ $5,8 \cdot 10^{-2}$ $4,4 \cdot 10^{-2}$	$8,7 \cdot 10^{-3}$ $3,7 \cdot 10^{-2}$ $1,3 \cdot 10^{-2}$
	6^5D_1	0,207	6^5P_1^0 6^7D_1^0	376,845 505,330	3 3	3 3	$3,5 \cdot 10^{-2}$ $1,9 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-3}$ $7,3 \cdot 10^{-3}$
		0,412	6^5P_2^0 6^5D_1^0	383,505 408,833	5 5	5 3	$5,2 \cdot 10^{-2}$ $4,1 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$ $6,2 \cdot 10^{-4}$
6^5D_3	0,599	6^5F_4^0 6^7D_3^0	375,792 468,051	7 7	9 7	$1,4 \cdot 10^{-2}$ $1,4 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$ $4,6 \cdot 10^{-3}$	
	0,711	6^5P_3^0 6^5D_3^0	410,270 421,938	9 9	7 7	$4,9 \cdot 10^{-2}$ $6,1 \cdot 10^{-3}$	$9,6 \cdot 10^{-3}$ $1,3 \cdot 10^{-3}$	

Таблица 5.3 (Продолжение)

Элемент, Основное состояние, l	Мета- стабильный терм $l, (\tau, c)$	$E_l, \text{эВ}$	Возбужден- ный терм u	$\lambda_{lu}, \text{нм}$	g_l	g_u	$A_{ul} \cdot 10^8,$ c^{-1}	f_{lu}
$^{74}\text{W}(6^5\text{D}_0)$	6^7S_3	0,366	$4,646^2_7\text{P}_4$	289,645 400,875	7 7	5 9	1,26 0,17	0,113 $5 \cdot 10^{-2}$
		1,181	$4,259^0_3,884^0_1$	402,879 458,685	1 1	3 3	$2 \cdot 10^{-2}$ $4,2 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$ $4 \cdot 10^{-3}$
	$^{77}\text{Ir}(6\text{a}^4\text{F}_{9/2})$	$\text{b}^4\text{F}_{9/2}$	0,351	$6^6\text{F}^0_{7/2}$	322,078	10	8	0,24
0,784			$6^6\text{F}^0_{11/2}$	269,423	10	12	0,48	$6,3 \cdot 10^{-2}$
		$6^6\text{F}^0_{9/2}$	266,198	10	10	0,25	$2,7 \cdot 10^{-2}$	
$^{79}\text{Au}(6^2\text{S}_{1/2})$	$\text{a}^4\text{F}_{7/2}$	0,784	$5,009^0_9/2$	293,464	8	10	0,2	$3,2 \cdot 10^{-2}$
			$4,201^0_{7/2}$	362,867	8	8	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$
	$\text{b}^4\text{F}_{3/2}$	0,881	$6^6\text{G}^0_{9/2}$	357,372	8	10	$5,4 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
			$6^2\text{D}^0_{5/2}$	312,278	6	4	0,19	$1,8 \cdot 10^{-2}$
			$6^2\text{D}^0_{3/2}$	627,817	4	2	$3,4 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$
$^{80}\text{Hg}(6^1\text{S}_0)$	6^3P^0_0 (1,45)	4,667	7^3S_1	404,656	1	3	0,21	0,15
			6^3D_1	296,728	1	3	0,45	0,18
	3P^0_1	4,887	8^3S_1	275,278	1	3	$6,1 \cdot 10^{-2}$	$2,08 \cdot 10^{-2}$
			7^3S_1	435,835	3	3	0,56	0,16
			7^1S_0	407,781	3	1	$4 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$
6^3D_2	5,461	6^3D_2	312,566	3	5	0,66	0,16	
		8^3S_1	289,360	3	3	0,16	$2 \cdot 10^{-2}$	
3P^0_2 (6,5)	5,461	7^3S_1	546,074	5	3	0,49	0,13	
		6^3D_3	365,014	5	7	1,3	0,36	
		8^3D_2	302,347	5	5	$9,4 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	

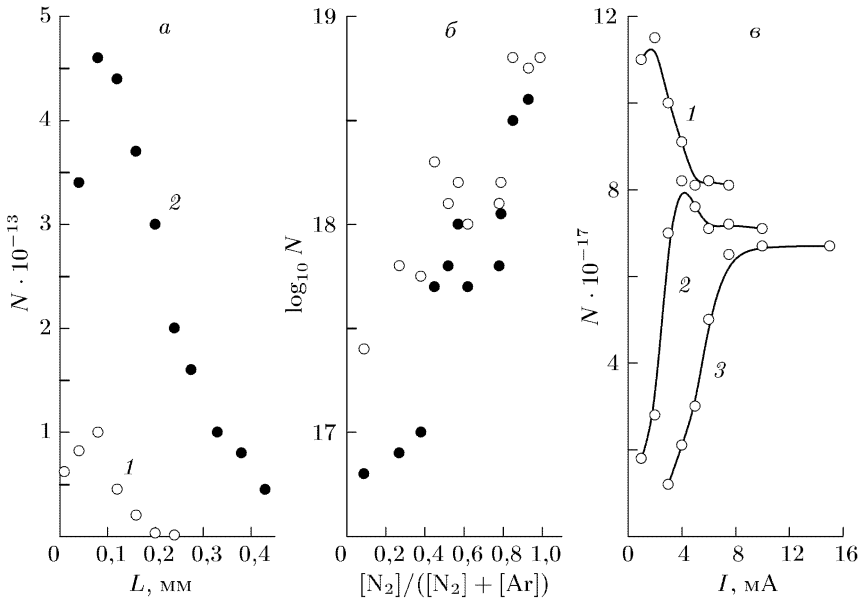


Рис. 5.2. Концентрации метастабильных атомов, см^{-3} . Условия — см. текст: *a* — катодная область разряда постоянного тока атмосферного давления в гелии (ток 1 А, L — расстояние от катода, 1 — $\text{He}(2^1\text{S}_0)$, 2 — $\text{He}(2^3\text{S}_1)$); *б* — концентрации $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ в разряде поверхностной СВЧ волны в $\text{Ar}-\text{N}_2$; *в* — концентрации $\text{Xe}(^3\text{P}_2)$ в разряде полого микрокатада (1 — 20 Торр, 2 — 40 Торр, 3 — 75 Торр) [206]

На рис. 5.2, б изображены изменения концентрации $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ в зависимости от соотношения компонент смеси плазмообразующего газа $\text{Ar}-\text{N}_2$ [206]. Разряд в кварцевой трубке диаметром 7,5 мм, поддерживается поверхностной волной 2,4 ГГц при постоянной плотности электронов $n_e = 1,2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$. В этих экспериментах измерения выполнены методом линейчатого поглощения с дополнительным разрядом в аргоне. Интервал изменения концентраций $10^{11}-10^{13} \text{ см}^{-3}$. При работе этим же методом в разряде постоянного тока при длине оптического пути 60 см минимальные регистрируемые концентрации $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ составляли $5 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}$ [17].

В работе [20в] измерения интегрального поглощения для определения концентраций $\text{Xe}(^3\text{P}_1, ^3\text{P}_2)$ в разряде полого микрокатада (длина разряда 1,8 мм) использовался перестраиваемый диодный лазер. Рисунок 5.2, в иллюстрирует результаты измерений концентраций $\text{Xe}(^3\text{P}_2)$ (переход 823 нм) от тока разряда при различных давлениях ксенона.

5.2.3. Положительные ионы малой кратности. В условиях неравновесной низкотемпературной плазмы (гл. 1) степень ионизации атомов и молекул, как правило, относительно невелика и при изучении зарядового баланса плазмы, ионно-молекулярных реакций и др., в первую очередь, интерес представляет поведение ионов малой кратности. В табл. 5.4 приведены сведения о длинах волн и вероятностях переходов с участием уровня основного состояния иона, которые могут быть использованы при измерениях их концентраций ионов. Как и в табл. 5.1–5.3, указаны элементы и переходы с поглощением в области спектра от УФ до ближней ИК [5–8, 11, 14, 17–19].

Процедура измерений концентраций ионов методами поглощения и их чувствительность аналогичны таковым в отношении нейтральных атомов. Пример результатов измерения концентраций ионов титана стандартным методом линейчатого поглощения при однократном прохождении светом плазмы дуги низкого давления показан на рис. 5.1, б.

5.3. Определение концентраций молекул методом поглощения

По сравнению с атомами молекулы имеют более развитые спектры, что вносит свою специфику в решение задачи об определении их концентраций в неравновесных условиях. В экспериментальном плане это связано с повышением требований к спектральному разрешению, светосиле и динамическому диапазону аппаратуры. При обработке атомных и молекулярных спектров, в принципе, используются те же формулы п. 2.3. На практике, однако, в случае молекул возникает ряд дополнительных обстоятельств. Необходимо знать значительно большее число вероятностей оптических переходов, требуется достаточно детальный анализ связей концентраций молекул на выделенном в эксперименте электронно-колебательно-вращательном уровне с полной концентрацией частиц, что в отсутствие равновесия далеко не тривиально. Последнее требует исследования вида распределений частиц по уровням, группировки их в ограниченное число ансамблей и решается методами, описанными в п. 4. В отношении вероятностей оптических переходов, как правило, используется приближение, основанное на разделении ядерных и электронных движений в молекуле.

5.3.1. Вероятности оптических переходов двухатомных молекул. Методы и результаты расчетов и измерений вероятностей радиационных переходов в двухатомных молекулах обобщены и систематически обновляются во многих обзорах,

монографиях и электронных базах данных. К относительно недавним и достаточно полным источникам можно отнести работы [21, 22]. Приведем некоторые основные выражения для радиационных характеристик, нужных при использовании приводимых в литературе справочных материалов.

Нахождение концентраций частиц по измерениям поглощения базируется на основном соотношении (2.46). Если пренебречь

Таблица 5.4

Переходы с участием основного состояния ионов и их вероятности

Элемент, Основное состояние. l	Верхний уровень	λ , нм	g_l	g_u	$A_{ul} \cdot 10^8,$ c^{-1}	f_{lu}
1	2	3	4	5	6	7
$^4\text{Be}^+(2^2\text{S}_{1/2})$	$^2\text{P}_{5/2}^{\circ}$	313,063	2	6	1,15	0,51
	$^2\text{P}_{3/2}^{\circ}$	313,042	2	4	1,15	0,34
	$^2\text{P}_{1/2}^{\circ}$	313,106	2	2	1,15	0,17
$^6\text{C}^+(2^2\text{P}_{1/2}^{\circ})$	$^4\text{P}_{3/2}$	232,469	2	4	$7,3 \cdot 10^{-7}$	$5,9 \cdot 10^{-8}$
$^7\text{N}^+(2^3\text{P}_0)$	$^3\text{D}_1^{\circ}$	1083,98	1	3	3,2	0,17
	$^2\text{D}_{3/2}$	9897,90	2	4	13	0,11
$^7\text{N}^{2+}(2^2\text{P}_{1/2}^{\circ})$	$^2\text{P}_{5/2}^{\circ}$	279,79	2	6	2,67	0,94
	$^2\text{P}_{3/2}^{\circ}$	279,553	2	4	2,68	0,63
	$^2\text{P}_{1/2}^{\circ}$	280,270	2	2	2,66	0,31
$^{12}\text{Mg}^+(3^2\text{S}_{1/2})$	$^4\text{P}_{1/2}$	233,440	2	2	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-6}$
$^{20}\text{Ca}^+(4^2\text{S}_{1/2})$	$^2\text{P}_{5/2}^{\circ}$	394,52	2	6	1,48	1,04
	$^2\text{P}_{3/2}^{\circ}$	393,366	2	4	1,5	0,69
	$^2\text{P}_{1/2}^{\circ}$	396,847	2	2	1,46	0,34
$^{21}\text{Sc}^+(4^3\text{D}_1)$	$^3\text{P}_2^{\circ}$	356,770	3	5	0,35	0,11
	$^3\text{F}_2^{\circ}$	364,279	3	5	1,13	0,37
	$^3\text{D}_1^{\circ}$	358,092	3	3	1,23	0,24
	$^3\text{P}_0^{\circ}$	336,193	3	1	1,17	$6,6 \cdot 10^{-2}$
	$^3\text{D}_2^{\circ}$	356,770	3	5	0,35	0,11
$^{22}\text{Ti}^+(4^4\text{F}_{3/2})$	$^4\text{G}_{5/2}^{\circ}$	338,77	4	6	1,09	0,28
	$^4\text{F}_{3/2}^{\circ}$	324,199	4	4	1,16	0,18
	$^2\text{F}_{5/2}^{\circ}$	320,344	4	6	$2,1 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$
	$^4\text{D}_{1/2}^{\circ}$	307,298	4	2	1,6	0,11
$^{23}\text{V}^+(3^5\text{D}_0)$	$^5\text{D}_1^{\circ}$	268,309	1	3	0,34	0,11
	$^5\text{F}_1^{\circ}$	270,522	1	3	$4,3 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$
$^{25}\text{Mn}^+(4^7\text{S}_3)$	$^7\text{P}_3^{\circ}$	259,373	7	7	2,6	0,26
	$^7\text{P}_2^{\circ}$	260,569	7	5	2,7	0,2

Таблица 5.4 (Продолжение)

Элемент, Основное состояние, l	Верхний уровень	λ , нм	g_l	g_u	$A_{ul} \cdot 10^8$, c^{-1}	f_{lu}
$^{26}\text{Fe}^+ (4^6\text{D}_{9/2})$	$^6\text{D}_{9/2}^o$	259,936	10	10	2,2	0,22
	$^6\text{F}_{11/2}^o$	238,204	10	12	3,8	0,33
	$^6\text{P}_{7/2}^o$	234,350	10	8	1,7	0,11
	$^6\text{F}_{9/2}^o$	237,374	10	10	0,33	$2,8 \cdot 10^{-2}$
$^{28}\text{Ni}^+ (3^2\text{D}_{5/2})$	$^2\text{D}_{5/2}$	399,306	6	6	$5,2 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$
$^{30}\text{Zn}^+ (4^2\text{S}_{1/2})$	$^2\text{P}_{1/2}^o$	206,191	2	2	3,2	0,2
	$^2\text{P}_{3/2}^o$	202,551	2	4	3,3	0,41
$^{38}\text{Sr}^+ (5^2\text{S}_{1/2})$	$^2\text{P}_{1/2}^o$	421,552	2	2	1,27	0,34
	$^2\text{P}_{3/2}^o$	407,771	2	4	1,42	0,71
$^{39}\text{Y}^+ (5^1\text{S}_0)$	$^3\text{P}_1^o$	420,047	1	3	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$1,75 \cdot 10^{-2}$
	$^1\text{D}_1^o$	349,609	1	3	0,35	0,19
	$^1\text{P}_1^o$	311,204	1	3	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$5,7 \cdot 10^{-3}$
$^{48}\text{Cd}^+ (5^2\text{S}_{1/2})$	$^2\text{P}_{1/2}^o$	226,502	2	2	3,0	0,23
	$^2\text{P}_{3/2}^o$	214,441	2	4	3,0	0,41
$^{56}\text{Ba}^+ (6^2\text{S}_{1/2})$	$^2\text{P}_{1/2}^o$	493,409	2	2	0,95	0,35
	$^2\text{P}_{3/2}^o$	455,403	2	4	1,17	0,73
$^{57}\text{La}^+ (5^3\text{F}_2)$	$^3\text{D}_2^o$	408,672	5	5	0,51	0,13
$^{60}\text{Nd}^+ (6^6\text{I}_{7/2})$	$^6\text{K}_{9/2}^o$	430,358	8	10	0,47	0,16
$^{63}\text{Eu}^+ (6^9\text{S}_4)$	$^9\text{P}_3$	420,505	9	7	0,71	0,15
	$^9\text{P}_4$	412,970	9	9	0,69	0,18
	$^9\text{P}_5$	381,967	9	11	1,27	0,34
$^{64}\text{Gd}^+ (6^{10}\text{D}_{5/2}^o)$	$^8\text{D}_{7/2}$	333,138	6	8	0,55	0,12
$^{65}\text{Tb}^+ (6^7\text{H}_8)$	$^7\text{H}_{17/2}$	350,917	16	18	1,1	0,34
$^{66}\text{Dy}^+ (6^6\text{I}_{17/2})$	$^6\text{K}_{19/2}^o$	353,170	18	20	1,4	0,29
$^{67}\text{Ho}^+ (6^5\text{H}_8)$	29412, cm^{-1}	339,898	17	17	0,63	0,11
$^{68}\text{Er}^+ (6^4\text{H}_{13/2})$	29641	337,276	14	16	1,3	0,24
	25592	390,631	14	12	0,28	$5,5 \cdot 10^{-2}$
$^{69}\text{Tm}^+ (6^3\text{F}^o_4)$	31927	313,126	9	11	1,1	0,2
	28875	346,220	9	11	0,45	0,1
	25980	384,802	9	7	0,5	$8,6 \cdot 10^{-2}$
$^{70}\text{Yb}^+ (6^2\text{S}_{1/2})$	$^2\text{P}_{3/2}^o$	328,927	2	4	1,8	0,58
	$^2\text{P}_{1/2}^o$	369,419	2	2	1,4	0,29
$^{71}\text{Lu}^+ (6^1\text{S}_0)$	$^3\text{D}_1^o$	219,554	1	3	$4 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$
$^{80}\text{Hg}^+ (6^2\text{S}_{1/2})$	$^2\text{P}_{1/2}^o$	194,227	2	2	3,43	0,19

вынужденным излучением, то для интегрального поглощения линии на электронном переходе с нижним J'' и верхним J' вращательными уровнями можно записать связь коэффициента поглощения с концентрацией на нижнем уровне:

$$\kappa_{J''J'} = \frac{8\pi^3 \nu_{J''J'}}{g''_J 3hc} \hat{S}_{J''J'} N_{J''}. \quad (5.3)$$

Здесь $\hat{S}_{J''J'}$ — сила линии (по сравнению с (2.52) введен верхний символ для различения полной силы линии с приводимыми ниже вращательными факторами), $N_{J''}$ — плотность поглощающих молекул на нижнем уровне, $\nu_{J''J'}$ — частота. Сила линии, в свою очередь, выражается в дипольном приближении через матричные элементы оператора \mathbf{P} электрического дипольного момента молекулы:

$$\hat{S}_{J''J'} = \hat{S}_{J'J''} = \sum_{M'M''} |\langle \Psi'_M | \mathbf{P} | \Psi''_{M''} \rangle|^2, \quad (5.4)$$

где Ψ_M — волновые функции для индивидуальных магнитных состояний Зеемана.

Дальнейшая общепринятая схема составления выражений для радиационных характеристик перехода строится на допущении, известном как приближение Борна-Оппенгеймера (БО) о возможности представления функции Ψ_M в виде произведения электронной, колебательной и вращательной волновых функций. В случае изотропного неполяризованного излучения, с помощью (5.4) это дает для вращательных линий разрешенных по спину ($\Delta S = 0$) электронно-колебательных переходов выражение

$$\hat{S}_{J'J''} = |\langle \Psi'_v | R_e(r) | \Psi''_v \rangle|^2 S_{J'J''} = |R_{v'v''}|^2 S_{J'J''}. \quad (5.5)$$

Здесь R_e — момент электронного перехода, r — межъядерное расстояние, v' и v'' — верхнее и нижнее колебательные числа перехода, $S_{J'J''}$ — фактор Хенля–Лондона (ХЛ), характеризующий зависимость радиационной характеристики от вращательных состояний, $R_{v'v''}$ — момент электронно-колебательного перехода. При записи $\hat{S}_{J''J'}$ в форме (5.5) принцип БО использован лишь частично — выделена только часть волновой функции, связанной с вращением молекулы. При более последовательном использовании этого принципа в квадрат матричного элемента $|R_{v'v''}|^2$ вводится как множитель квадрат от интеграла перекрытия колебательных волновых функций,

$$q_{v'v''} = |\langle \Psi'_v | \Psi''_v \rangle|^2, \quad (5.6)$$

известный как фактор Франка–Кондона (ФК). Однако, как показывает практика и более детальные рассмотрения, последняя

процедура содержит в себе основные неточности приближения БО. Поэтому, эмпирически такое разделение, хотя и производят, но делают это, оставляя в R_e зависимость (обычно слабую) от колебательных квантовых чисел через межъядерное расстояние:

$$|R_{v'v''}|^2 \approx q_{v'v''} |R_e(r_{v'v''})|^2. \quad (5.7)$$

Такой прием называют приближением r -центроиды.

Сила линии $\hat{S}_{J''J'}$ одинакова для поглощения и излучения и не зависит от способа нормировки факторов ХЛ. Часто в литературе приводятся и иные характеристики, в том числе для описания электронно-колебательных и электронных переходов в целом. Если моменты переходов R выражать в атомных единицах $a_0 e$ (a_0 — боровский радиус, e — заряд электрона), силу линии в единицах $a_0^2 e^2 = 6,46 \cdot 10^{-36}$ CGSE, коэффициент A Эйнштейна в $[c^{-1}]$, волновые числа в $[cm^{-1}]$, радиационное время жизни τ в секундах, а силы осцилляторов безразмерны, то

— сила электронного перехода

$$S_e = (2 - \delta_{0,A'+A''})(2S + 1) |R_e(r)|^2, \quad (5.8)$$

— сила электронно-колебательной полосы

$$S_{v'v''} = (2 - \delta_{0,A'+A''})(2S + 1) |R_{v'v''}|^2, \quad (5.9)$$

— сила осциллятора полосы

$$f_{v'v''} = L_1 \frac{(2 - \delta_{0,A'+A''})}{(2 - \delta_{0,A''})} \nu_{v'v''} |R_{v'v''}|^2, \quad (5.10)$$

— сила осциллятора линии

$$f_{J'J''} = L_1 \frac{(2 - \delta_{0,A'+A''})}{(2 - \delta_{0,A''})} \nu_{J'J''} |R_{v'v''}|^2 \frac{S_{J'J''}}{2J'' + 1}, \quad (5.11)$$

— коэффициент Эйнштейна полосы

$$A_{v'v''} = L_2 \frac{(2 - \delta_{0,A'+A''})}{(2 - \delta_{0,A'})} \nu_{v'v''}^3 |R_{v'v''}|^2, \quad (5.12)$$

— коэффициент Эйнштейна линии

$$A_{J'J''} = L_2 \frac{(2 - \delta_{0,A'+A''})}{(2 - \delta_{0,A'})} \nu_{J'J''}^3 |R_{v'v''}|^2 \frac{S_{J'J''}}{2J' + 1}, \quad (5.13)$$

— радиационное время жизни

$$\tau_{v'}^{-1} = L_2 \frac{(2 - \delta_{0,A'+A''})}{(2 - \delta_{0,A'})} \sum_v^n \nu_{v'v''}^3 |R_{v'v''}|^2. \quad (5.14)$$

Здесь $L_1 = 8\pi^2 m c a_0^2 / 3h = 3,04 \cdot 10^{-6}$, $L_2 = 64\pi^4 a_0^2 e^2 / 3h$; множитель $(2 - \delta_{0,A'+A''})$ связан с нормировкой факторов ХЛ $S_{J'J''}$,

множители $(2 - \delta_{0,A'}) (2 - \delta_{0,A''})$ учитывают двукратное вырождение электронного состояния с $\Lambda \neq 0$ (Λ — удвоение), $\delta_{mn} = 1$ при $m = n$ и $\delta_{mn} = 0$ при $m \neq n$.

При этих определениях связь интегрального по контуру линии коэффициента поглощения с концентрацией молекул на уровне J'' , v'' электронного состояния m имеет вид

$$\int_{line} \kappa_{J''J'}(\nu) d\nu = \kappa_{J''J'} = \frac{8\pi^3}{3hc} N_{mv'J''\nu J''J'} \frac{S_{v'v''}}{(2 - \delta_{0,A'+A''})(2S+1)} \frac{S_{J'J''}}{2J+1}, \text{ см}^{-2}, \quad (5.15)$$

или

$$\kappa_{J''J'} = \frac{8\pi^3}{3hc} (a_0e)^2 N_{ev''J''\nu J''J'} \times \frac{S_e(r_{v'v''})}{(2 - \delta_{0,A'+A''})(2S+1)} q_{v'v''} \frac{S_{J'J''}}{2J''+1}, \text{ см}^{-2}. \quad (5.16)$$

В последнем выражении, по сравнению с (5.3), включен множителем квадрат дипольного момента $a_0^2e^2$, чтобы при измерениях плотности N в см^{-3} и волнового числа ν в см^{-1} можно было пользоваться значением S_e в атомных единицах, сохранив размерность $\kappa_{J''J'}(\nu)$ в см^{-1} и $\kappa_{J''J'}$ в см^{-2} , соответственно. Коэффициент $8\pi^3 a_0^2e^2/3hc \approx 2,7 \cdot 10^{-18}$.

Если интегральный коэффициент поглощения $\kappa_{J''J'}$ или связанные с ним величины (п. 2) тем или иным методом (п. 3.2–3.6) определены, то для нахождения концентрации $N_{ev''J''}$ по (5.15), (5.16) требуется привлечение данных о входящих в формулы величинах. Укажем ссылки на некоторые источники, где эти данные для двухатомных молекул подобраны наиболее полно и систематически:

- константы, связанные со структурой молекул [23–25];
- силы осцилляторов электронных переходов S_e [21];
- таблицы факторов Франка–Кондона $q_{v'v''}$ [22];
- таблицы r -центроид [26];
- сводки формул для расчета факторов Хенля–Лондона $S_{J'J''}$ [27] (Приложение 5).

Комплектные данные существуют для ограниченного числа даже двухатомных молекул.

5.3.2. Измерение концентраций двухатомных молекул по поглощению на линиях электронного спектра. Ниже, в табл. 5.5 приводятся сведения, необходимые при обсуждаемых измерениях для ряда молекул. Помимо указанных выше

Таблица 5.5
 Параметры электронных переходов двухатомных молекул с участием основного электронного состояния

Молекула, переход, типы связи	Частота перехода ν_{00} , см ⁻¹	ω_e , см ⁻¹ $\omega_e x_e$, см ⁻¹ осн. сост.	B_e , см ⁻¹ α_e , см ⁻¹ осн. сост.	S_e , ат. ед. $(a_0 e)^2$	$q_{0,\nu}^{\max}$	$q_{1,\nu}^{\max}$	$Y = A/B_e$
AlO($X^2\Sigma(b) - B^2\Sigma(b)$)	20635	979,23 6,97	0,6413 0,0058	$1,12 \pm 0,35$	$q_{00} = 0,723$	$q_{11} = 0,337$	
VO($X^2\Sigma(b) - A^2\Pi$)	23646 23521	1885,69 11,81	1,782 0,0166	$0,004 \pm 0,016$	$q_{03} = 0,12$	$q_{11} = 0,187$	$122,3/1,402(^2\Pi)$
BaO($X^1\Sigma(b) - A^1\Sigma(b)$)	16772	669,76 2,02	0,3126 0,0014	1,09	$q_{04} = 0,165$	$q_{12} = 0,152$	
BeO($X^1\Sigma(b) - B^1\Sigma(b)$)	21197	1487,32 11,83	1,651 0,019	0,56	$q_{00} = 0,89$	$q_{11} = 0,7$	
C ₂ ($X^1\Sigma(b) - D^1\Sigma(b)$)	43226	1854,71 13,34	1,8198 0,0176	$0,42 \pm 0,05$	$q_{00} = 0,997$	$q_{11} = 0,993$	
CF($X^2\Pi - A^2\Sigma(b)$) $-B^2\Delta$	42924 49340	1308,1 11,10	1,417 0,0184	$0,84 \pm 0,16$ 0,88	$q_{03} = 0,338$ $q_{00} = 0,676$	$q_{10} = 0,205$ $q_{10} = 0,282$	$77,1/1,417(^2\Pi)$ $0,76/1,32(^2\Delta)$
CH($X^2\Pi - A^2\Delta$, $-B^2\Sigma^-(b)$, $-C^2\Sigma^+(b)$)	23217 25698 31778	2858 63,0	14,457 0,53	$0,32 \pm 0,02$ $0,17 \pm 0,1$ 0,29	$q_{00} = 0,901$ $q_{00} = 0,865$ $q_{00} = 0,999$	$q_{11} = 0,98$ $q_{11} = 0,569$ $q_{11} = 0,998$	$27,9/14,46(^2\Pi)$ $-1,0/14,9(^2\Delta)$
CN($X^2\Sigma(b) - A^2\Pi$, $-B^2\Sigma(b)$)	9245 25752	2068,59 13,09	1,90 0,017	$0,41 \pm 0,12$ $0,93 \pm 0,07$	$q_{00} = 0,503$ $q_{00} = 0,918$	$q_{10} = 0,37$ $q_{11} = 0,78$	

Таблица 5.5 (Продолжение)

Молекула, переход, типы связи	Частота перехода ν_{00} , см ⁻¹	ω_e , см ⁻¹ $\omega_e x_e$, см ⁻¹ осн. сост.	B_e , см ⁻¹ α_e , см ⁻¹ осн. сост.	S_e , ат. ед. $(a_0 e)^2$	$q_{0, \nu'}$ ^{max}	$q_{1, \nu'}$ ^{max}	$Y = A/B_e$
CS((X ¹ Σ(b)-A ¹ Π(b))	38798	1285 6,46	0,82 0,006	0,08	$q_{00} = 0,781$	$q_{11} = 0,42$	
Cu ₂ (X ¹ Σ(b)-B ¹ Π(b))	20396	264,5 1,025	0,1087 0,0006	1,7	$q_{01} = 0,32$	$q_{10} = 0,41$	
K ₂ (X ¹ Σ(b)-B ¹ Π(b))	15368	92,02 0,2829	0,0567 0,000165	26	$q_{02} = 0,249$	$q_{10} = 0,250$	
LaO(X ² Σ(b)-B ² Σ(b), -C ² Π)	17838 14671 15150	812,7 2,22	0,3526 0,0014	5,3 6,08	$q_{00} = 0,86$ $q_{00} = 0,997$	$q_{11} = 0,618$ $q_{11} = 0,990$	221,4/0,34(² Π)
Li ₂ (X ¹ Σ(b)-A ¹ Σ(b))	14021	351,43 2,61	0,6726 0,007	12,2	$q_{03} = 0,190$	$q_{12} = 0,197$	
MgO(X ¹ Σ(b)-B ¹ Σ)	16500	785,0 5,1	0,574 0,005	0,8	$q_{00} = 0,933$	$q_{11} = 0,945$	
NO(X ² Π-B ² Π, -A ² Σ(b), -C ² Π)	45392 44080 52251	1904 14,07	1,672 0,0171	0,078 ± 0,005 0,079 ± 0,11 0,36	$q_{0,12} = 0,061$ $q_{01} = 0,330$ $q_{01} = 0,32$	$q_{1,8} = 0,068$ $q_{10} = 0,262$ $q_{10} = 0,25$	123/1,7(² Π) 31/1,09(² Π) 3,0/2,0(² Π)
OH(X ² Π-A ² Σ)	32684	3737,76	18,91 0,72	0,042 ± 0,001	$q_{00} = 0,907$	$q_{10} = 0,893$	139/16,9(² Σ) 139/18,5(² Π)
S ₂ (X ³ Σ ⁻ (b)-B ³ Σ ⁺ (b))	31689	725,6 2,844	0,2954 0,0016	5,5	$q_{0,13} = 0,0668$	$q_{19} = 0,669$	

Таблица 5.5 (Продолжение)

Молекула, переход, типы связи	Частота перехода ν_{00} , см^{-1}	ω_e , см^{-1} $\omega_e x_e$, см^{-1} осн. сост.	B_e , см^{-1} α_e , см^{-1} осн. сост.	S_e , ат. ед. $(a_0 e)^2$	$q_{0, \nu'}$ ^{max}	$q_{1, \nu'}$ ^{max}	$Y = A/B_e$
SO($X^3\Sigma^-(b)-A^3\Pi$)	38095	1149,2 5,6	0,7208 0,0057	5,5	$q_{00} = 0,58$	$q_{12} = 0,35$	160/0,61($^3\Pi$)
SiF($X^2\Pi-B^2\Sigma(b)$)	34638	857,19 4,735	0,5812 0,005	8,8	$q_{02} = 0,241$	$q_{10} = 0,217$	162/0,627($^2\Pi$)
SiO($X^1\Sigma(b)-A^1\Pi(b)$)	42641	1241,55 5,966	0,7267 0,005	1,3	$q_{01} = 0,255$	$q_{10} = 0,279$	
TiO($X^3\Delta-A^3\Phi$)	14163 14096 14019	1009,02 4,498	0,5354 0,0030	43,7	$q_{00} = 0,72$	$q_{12} = 0,33$	49/0,53($^3\Delta$) 55/0,51($^3\Phi$)
CO ⁺ ($X^2\Sigma(b)-A^2\Pi$)	20408	2214 15,16	1,997 0,019	0,21±0,06	$q_{01} = 0,43$	$q_{12} = 0,36$	-117/1,59($^2\Pi$)
N ₂ ⁺ ($X^2\Sigma(b)-B^2\Sigma(b)$)	25556	2207 16,1	1,9318 0,0188	0,97±0,01	$q_{00} = 0,651$	$q_{12} = 0,406$	

литературных источников, использованы отдельные оригинальные публикации и учтены обновления в современных электронных базах данных, в частности, www.chem.msu.ru химического факультета МГУ. В первом столбце указаны молекула, состояния, связывающие электронный переход и типы связей по Гунду (F. Hund) для этих состояний. Выбор молекул и переходов ограничен, с одной стороны, наличием полного комплекта данных и, с другой — областью спектра переходов 200–1000 нм. Частоты переходов (волновые числа) указаны во втором столбце. В третьем и четвертом столбцах приведены константы колебательной ($\omega_e, \omega_e x_e$) и вращательной (B_e, α_e) структуры термов. В пятом — сила электронного перехода S_e , соответствующая равновесной конфигурации r_{00} . При и этом выборе учитывается, что измерения предпочтительнее производить для наиболее заселенного колебательного уровня $v'' = 0$ основного электронного состояния. В 6 и 7 столбцах указаны значения факторов Франка–Кондона, максимальных для $v'' = 0$ и $v'' = 1$. В 8 столбце в виде дроби указано отношение константы спин-орбитального расщепления к вращательной постоянной $Y = A/B_e$, если состояния имеют промежуточный тип связи. Эти значения используются при вычислении факторов Хенля–Лондона $S_{J',J''}$ по формулам Приложения 5.

В отсутствие представлений о характере равновесия плазмы полная концентрация частиц должна определяться прямым суммированием их концентраций на отдельных уровнях, что, имея в виду развитую структуру энергетического спектра молекул, практически нереально. В условиях ЛТР связь концентрации двухатомных молекул $N_{e,v,J}$ на одном колебательно-вращательном уровне электронного состояния e с полной концентрацией молекул N , в соответствии с (1.6), имеет вид

$$N_{e,v,J} = N \frac{g_{e,v,J}}{Q} \exp \left\{ -\frac{E_e + E_v + E_J}{k_B T} \right\}, \quad (5.17)$$

где E_e, E_v, E_J — энергии электронного, колебательного и вращательного движений, $g_{e,v,J}$ — статистический вес уровня, Q — статистическая сумма молекулы (Приложение 1). Обозначим для краткости $N_{e,v,J} = N_J, J = J''$. В частично неравновесном состоянии (модель ЧЛТР, п. 1.3) могут быть введены температуры распределений в различных степенях свободы — электронной T_{el} , колебательной T_v и вращательной T_r .

$$N_J = N \frac{g_I^{a,s}(2J+1)}{Q} \exp \left\{ -\frac{1}{k_B} \left(\frac{E_e}{T_{el}} + \frac{E_v}{T_v} + \frac{E_r}{T_r} \right) \right\}. \quad (5.18)$$

Здесь заменено $g_{e,v,J} = g_I^{a,s}(2J+1)$, $g_I^{a,s}$ — ядерный статвес антисимметричных и симметричных уровней, $Q = Q_n Q_{in}$,

$Q_n = (2I_1 + 1)(2I_2 + 1)\sigma^{-1}$, I_1 , I_2 — спины ядер, σ — число симметрии (1 для гетероядерных и 2 для гомоядерных молекул). Для гетероядерных молекул $g_I^{a,s} = Q_n$, для гомоядерных — см. табл. 5 Приложения 1

$$Q_{in} = Q_{el} Q_v Q_r = \sum_{el} Q'_{el} \sum_v Q'_v \sum_J Q'_J, \quad (5.19)$$

$$Q'_{el} = (2 - \delta_{0,\Lambda})(2S + 1) \exp \left\{ -\frac{E_e}{k_B T_{el}} \right\}, \quad (5.20)$$

$$Q'_v = \exp \left\{ -\frac{E_v}{k_B T_v} \right\}, \quad Q'_r = \exp \left\{ -\frac{E_J}{k_B T_r} \right\}.$$

Из (5.18)–(5.20) следует, что большое преимущество имеют методы определения концентраций, если результатом измерения является концентрация молекул на уровне, относящемся к основному электронному состоянию. Для прямых методов поглощения важно, что уровни основного состояния, как правило, заселены гораздо сильнее, чем уровни электронно-возбужденных состояний и измерения коэффициентов поглощения при прочих равных условиях проще. В п. 4 на многих примерах показано, что введение парциальных температур вращений и колебаний по модели ЧЛТР для основного электронного состояния оправдывается в широкой области существования плазмы, чего часто нельзя заключить в отношении электронно-возбужденных состояний молекул. При наличии колебательных и вращательных температур, соответствующие статистические суммы, вычисляемые прямым суммированием по (5.19), (5.20) даются простыми выражениями (11) и (13) Приложения 1. При этом, конечно, сохраняется необходимость знания электронной статсуммы Q_{el} , а введение единой температуры распределения по электронным уровням проблематично (п. 4.4). Благоприятным оказывается то обстоятельство, что величина Q_{el} обычно не слишком сильно отличается от электронной статсуммы основного состояния и это отличие можно, как свидетельствует опыт, оценивать во многих случаях достаточно приближенно без серьезных последствий для результата измерений. Например, в слаботочном тлеющем разряде в азоте пониженного давления (п. 4.4) типичные значения вращательных и колебательных статсумм: $B_v \sim 2 \text{ см}^{-1}$, $T_r \sim 300 \text{ К}$, $Q_r \sim 150$; $h\nu_v \sim 3400 \text{ К}$, $T_v \sim 3000 \text{ К}$, $Q_v \sim 3$. Допустим, что электронные состояния молекулы заселяются прямым электронным ударом, а разрушаются также при столкновениях с электронами и радиационно. При этом наибольший вклад в Q_{el} , помимо основного ($X^1\Sigma, 2S + 1 = 1, \delta_{0,\Lambda} = 1$) дает первое

метастабильное ($A^3\Sigma, 2S + 1 = 3, \delta_{0,\Lambda} = 1$) состояние с энергией ~ 6 эВ. При максвелловском распределении скоростей электронов с $k_B T_e \sim 2,3$ эВ вклад метастабильного состояния составляет около 15% — $Q_{el} \approx 1 + 3 \exp\{-3\} \approx 1,15$. Эта грубая оценка сверху не учитывает дезактивации метастабильных молекул при соударениях со стенками, в процессах передачи энергии партнерам и др. Реальная доля метастабильных молекул в приведенных выше условиях [28, 29] составляет $\sim 10^{-4}$ (рис. 4.39). Тем не менее, такого рода оценками не следует пренебрегать полностью. В этом отношении выделяется пример плазмы разряда в O_2 , когда так называемый синглетный кислород $O_2(^1\Delta, 2S + 1 = 1, \delta_{0,\Lambda} = 0, \text{ энергия } 1 \text{ эВ})$ плохо разрушается на стенках и при специально подобранных режимах разряда ($k_B T_e \approx 1$ эВ) может накапливаться в количествах до (20–30)% (см. обзор [30]) от количества кислорода в основном состоянии $O_2(X^3\Sigma, 2S + 1 = 3, \delta_{0,\Lambda} = 1)$. При этом $Q_{el} \approx 3 + 2(0,2-0,3) \approx 3,4-3,6$ по экспериментальным данным.

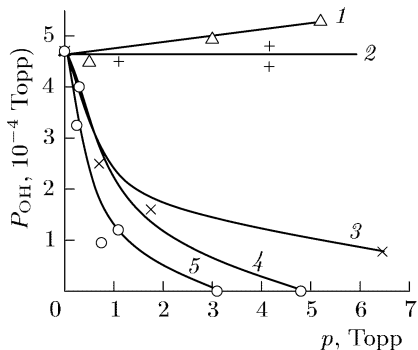


Рис. 5.3. Зависимости парциального давления ОН от давления газа, добавленного к парам воды, $p_{H_2O} = 0,3$ Торр. Разряд в трубке диаметром 24 мм, ток 30 мА: 1 — N_2 ; 2 — He; 3 — $CO_2-N_2-He(1:3:6)$; 4 — O_2 ; 5 — CO_2

чувствительности и динамического диапазона. Максимальная чувствительность при условии $k_B T_v < h\nu_{01}$ достигается при J_{max} в максимуме больцмановского вращательного распределения

$$J_{max} = \sqrt{\frac{k_B T_r}{2B_v}} - \frac{1}{2}. \quad (5.21)$$

На рис. 5.3 приведен пример измерений парциальных давлений радикалов гидроксила в тлеющем разряде методом линейчатого поглощения на электронном переходе $OH(X^2\Pi-A^2\Sigma)$ [31].

5.3.3. Измерения по поглощению в колебательно-вращательных спектрах. Измерения концентраций молекул могут проводиться по поглощению в ИК области на линиях колебательно-вращательных переходов без изменения электронного состояния. В формуле (5.15) для силы колебательной полосы $S_{v'v''}$,

определяемой (5.9), $|R_{v',v''}|^2 = |R_{v',v''}^e|^2$, где e — индекс электронного состояния. В силу (5.4), если ψ — волновые функции колебательно-вращательных состояний, сила линии отлична от 0 только при наличии у молекулы постоянного дипольного момента.

В табл. 5.6 приведены сведения о вероятностях колебательных переходов $v'' = 0 \rightleftharpoons v' = 1$ некоторых 2-атомных молекул в основных электронных состояниях. Эти данные частично перекрываются с данными табл. 4.2 (некоторые различия находятся в пределах погрешностей, указываемых в источниках). Здесь приводятся несколько взаимосвязанных величин (Приложение 2), поскольку

Таблица 5.6

Вероятности радиационных колебательных переходов в основных ИК полосах некоторых двухатомных молекул

Молекула, осн. сост.	\varkappa_{01} [см ⁻² ·атм ⁻¹]	$ R_{01} ^2$ [D ²]	A_{10} [с ⁻¹]	f_{01}	ν_{10} [см ⁻¹]
CO(X ¹ Σ)	270	$1,1 \cdot 10^{-2}$	35	$1,1 \cdot 10^{-5}$	2170
OH(X ² Π)	100	$2,5 \cdot 10^{-3}$	40,6	$4,3 \cdot 10^{-6}$	3737
NO(X ² Π)	120	$5,7 \cdot 10^{-3}$	12,3	$5 \cdot 10^{-6}$	1904
HF(X ¹ Σ)	400	$8,6 \cdot 10^{-3}$	190	$1,6 \cdot 10^{-5}$	4138
DF(X ¹ Σ)	220	$6,5 \cdot 10^{-3}$	54,5	$9 \cdot 10^{-6}$	2998
HCl(X ¹ Σ)	140	$4,1 \cdot 10^{-3}$	34,5	$5,7 \cdot 10^{-6}$	2991
DCl(XΣ)	74	$3,1 \cdot 10^{-3}$	9,5	$3,1 \cdot 10^{-6}$	2145
HBr(XΣ)	55	$1,8 \cdot 10^{-3}$	10,7	$2,3 \cdot 10^{-6}$	2649

в литературе они часто даются по отдельности, а их определения в разных работах могут отличаться множителями. Первый столбец — молекулы и их основные электронные состояния. Во втором столбце указаны, в соответствии с (2.30), значения коэффициента поглощения \varkappa_{01} перехода $v'' = 0 \rightarrow v' = 1$, проинтегрированного по всем ветвям колебательной полосы. Условия измерения этой величины обычно таковы, что заселенности колебательных уровней $N_1 \ll N_0$, индуцированным (2.31) излучением можно пренебречь и N_0 соответствует известной полной плотности $N_0 \approx N$. Это практически всегда измерения при комнатной температуре в равновесном газе, для большинства двухатомных молекул $k_B T \approx 210$, см⁻¹ $\ll \nu_{10}$, см⁻¹ и пренебрежение заселенностями возбужденных колебательных уровней оправдано с хорошей точностью. Во многих литературных источниках интегральный коэффициент \varkappa_{01} приводят к парциальному давлению молекул 1 атм при температуре 296 К с размерностью \varkappa_{01} [см⁻²·атм⁻¹], обозначают \tilde{S}_{lu} [см⁻²·тм⁻¹] и называют интенсивностью (например, [11–13]). В других источниках, например в базе данных HITRAN (см. описание и ссылки, например, в работах [14, 15])

эта величина также называется интенсивностью, но приводится к одной молекуле \tilde{S}_{lu}^H [см⁻¹/(молекула · см⁻²)], $\tilde{S}_{lu} = \tilde{S}_{lu}^H N_L$, $N_L = 2,7 \cdot 10^{19}$ см⁻³ — число Ломшмидта. Предупреждая возможную путаницу, отметим необходимость различать обозначения сил линий и полос в формулах (5.8)–(5.16) с обозначениями интенсивностей поглощения (интегральных коэффициентов поглощения). Поэтому в данном тексте мы при обозначении интенсивностей используем волнистый знак сверху (что не делается в оригинальных работах и требуется различение по смыслу). В указанных условиях экспериментально определяемое значение интегрального коэффициента поглощения основной колебательной полосы связано, например, с силой осциллятора соотношением [32]

$$\varkappa_{01} [\text{см}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}] \equiv \tilde{S}_{lu} [\text{см}^{-2} \cdot \text{атм}^{-1}] = 2,38 \cdot 10^7 f_{lu}, \quad (5.22)$$

связь с остальными фундаментальными характеристиками вероятности радиационного перехода устанавливаются формулами (5.8)–(5.14). Так, третий столбец — квадрат матричного элемента $|R_{01}|^2$ приведен в атомных единицах D^2 ($1D = 10^{-18}$ CGSE). В четвертом и пятом столбцах — коэффициент Эйнштейна A_{10} [с⁻¹] и безразмерная сила осциллятора f_{01} , соответственно. Шестой столбец — волновое число ν_{10} центра полосы перехода 0–1.

Из сравнения табл. 5.5 и 5.6 следует, что чувствительность измерений по поглощению, в целом, выше на электронных переходах, чем на колебательных. При той же концентрации молекул на колебательно-вращательном уровне J'' основного состояния отношение интегральных (по линии) коэффициентов поглощения, в соответствии с (5.8), (5.15), (5.16),

$$\frac{\varkappa_{J''J'}^{\text{el}}}{\varkappa_{J''J'}^{\text{vib}}} = \frac{\nu_{J''J'}^{\text{el}}}{\nu_{J''J'}^{\text{vib}}} \frac{|R_e|^2 q_{v'v''} S_{J''J'}^{\text{el}}}{|R_{v'v''}^{\text{vib}}|^2 S_{J''J'}^{\text{vib}}}. \quad (5.23)$$

Здесь индексы el, vib отмечают соответствующие величины для электронных и колебательных переходов. В области максимальной чувствительности (табл. 5.5) для малых v', v'' факторы $q_{v'v''} \sim 1$. Аналогично, из вычислений по формулам Приложения 5, $S_{J''J'}^{\text{el}}/S_{J''J'}^{\text{vib}} \sim 1$. Например, в случае радикала ОН для переходов P ветвей ($X^2\Pi, v'', J'' = 7/2 - A^2\Sigma, v', J' = 5/2$) и ($X^2\Pi, v'', J'' = 7/2 - X^2\Pi, v', J' = 5/2$) отношение $S_{J''J'}^{\text{el}}/S_{J''J'}^{\text{vib}} \approx 0,8$, величина $q_{00} \approx 0,9$, отношение волновых чисел $\nu^{\text{el}}/\nu^{\text{vib}} \approx 9$. И хотя сила электронного перехода $\text{OH}(^2\Pi - ^2\Sigma)$ невелика, $S_e = 4|R_e|^2 \approx 4 \cdot 10^{-2} D^2$, отношение (5.23) оказывается ~ 30 .

В практическом плане это, однако, не означает, что методы ИК поглощения менее эффективны. Развитые в настоящее время методы лазерной спектроскопии (п. 3) позволяют регистрировать малые поглощения в ИК области. В диагностике плазмы рекордная концентрационная чувствительность не всегда является решающим фактором, в то время как методы ИК поглощения достаточно универсальны и могут определять концентрации сразу нескольких компонент. Взаимная дополнительность методов поглощения на электронных и колебательных переходах связана также с тем, что электронные переходы с участием основного состояния для большинства молекул приходится на неудобную для диагностики ВУФ область спектра, а ИК методы ограничены молекулами с собственным дипольным моментом.

5.3.4. Поглощение двухатомных молекул в метастабильных электронных состояниях. В принципиальном отношении абсорбционные измерения концентраций молекул в метастабильных электронно-возбужденных состояниях по поглощению на электронных переходах мало отличаются от измерений концентраций в основных состояниях. Различие уже обсуждалось выше и состоит в том, что доля метастабильных молекул по отношению к общему количеству молекул данного сорта обычно мала, хотя концентрации метастабильных молекул и невозбужденных радикалов в плазме могут быть сопоставимы.

Определение таким методом концентраций метастабильных молекул в плазме описано во многих работах. Так, измерения концентраций $N_2(A^3\Sigma)$ проводились, например, в [28, 29] (см. также рис. 4.39). Отметим работу [38], в которой впервые были прямо измерены концентрации синглетного кислорода $O_2(^1\Delta)$ (с радиационным временем жизни 45 мин) методом внутривибронного поглощения (п. 3.3, рис. 3.13). В этом случае, когда крайне ограничен выбор переходов для измерений, использовался запрещенный переход $O_2(a^1\Delta_g \rightarrow b^1\Sigma_g)$ с длиной волны 1,91 мкм и сечением поглощения $\sim 7 \cdot 10^{-22} \text{ см}^2$. Регистрируемые концентрации синглетного кислорода составили $\sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

5.3.5. ИК поглощение многоатомными молекулами. Применение ИК методов, в целом, предпочтительнее для измерений концентраций многоатомных молекул. Главная причина состоит в том, что структура электронных спектров и даже их фрагментов у многоатомных молекул весьма сложна, часто размыта из-за перекрытий, а сведения о вероятностях электронных переходов ограничены. В ИК области измерения поглощения многоатомных молекул с небольшим числом атомов, в общих чертах, вполне аналогичны измерениям для двухатомных молекул. При этом, однако, возникают новые, требующие учета обстоятельства.

Наличие у многоатомных молекул нескольких типов колебаний приводит к более развитой, чем у двухатомных молекул, структуре ИК спектра поглощения в широком диапазоне частот.

Таблица 5.7

Интегральные коэффициенты (интенсивности) поглощения \tilde{S}_{lu} [см⁻² · атм⁻¹] для некоторых колебательных полос многоатомных молекул

Молекула	Полоса, ν , см ⁻¹	\tilde{S}_{lu}
CO ₂	3716	39
	2349	2706
	667	187
N ₂ O	1285	383
	2223	1650
H ₂ O	1595	300
	3755	100
COS	2079	2633
	2064	4300
C ₂ H ₂	729	723
	3287	278
C ₂ N ₂	2150	30
NH ₃	950	600
	1627	110
	3337	20
PH ₃	2323	260
HCN	712	204
	3312	241
DCN	2629	136
CNCl	2214	78
CS ₂	1523	2520
SiF ₄	1031	2635
SF ₆	947	4800
CF ₄	633	4540

3–7 атомных молекул, измеренных в равновесных условиях при комнатных температурах [32].

Расчет факторов Хенля–Лондона проводится по тем же соотношениям Приложения 5, что и для двухатомных молекул, принимая во внимание, что верхний и нижний колебательные уровни могут иметь различную симметрию (Σ , Π , Δ ...).

Как правило, при сопоставимых массах молекул, величина вращательной постоянной многоатомных молекул меньше таковой для двухатомных. В экспериментальном плане эти обстоятельства определяют высокие требования к светосиле и спектральному разрешению аппаратуры, используемым оптическим материалам. При определении концентраций молекул весьма существенным становится вопрос о величине внутренней статистической суммы и точности ее определения. Эта проблема возникает уже на стадии экспериментального определения вероятностей колебательных переходов даже в условиях термодинамического равновесия, если энергии колебательных квантов хотя бы некоторых мод сопоставимы с $k_B T$. Поэтому, для нахождения не зависящих от плотности газа характеристик вероятностей радиационных переходов, наряду с измерениями интегрального поглощения, тщательно рассчитываются полные внутренние статистические суммы [28] (Приложение 1).

В табл. 5.7 приведены сведения об интегральных коэффициентах поглощения для некоторых характерных ИК полос

При измерениях полных концентраций многоатомных молекул в неравновесной плазме для учета доли частиц на возбужденных уровнях требуются исследования их распределений в различных степенях свободы внутренних движений. Это может быть сделано методами, описанными в гл. 4. В такой ситуации огромные преимущества дают методы лазерной абсорбционной спектроскопии высокого разрешения и светосилы. Их применения, фактически, уже описаны нами в гл. 4. Приведем для иллюстрации пример результатов обработки спектров поглощения спектров поглощения молекул CO_2 в разряде при измерениях колебательно-вращательных распределений и соответствующих им температур (рис. 4.26, а, б). На рис. 5.4 показаны изменения концентрации молекул углекислого газа в активной среде волноводного CO_2 лазера из-за диссоциации в зависимости от тока разряда [37].

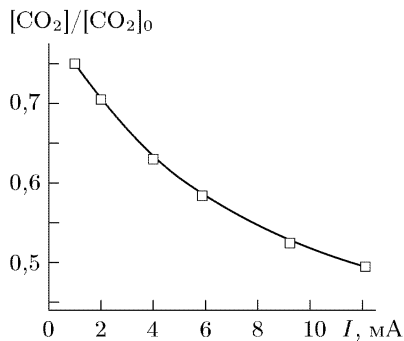


Рис. 5.4. Изменения концентрации CO_2 в результате диссоциации в разряде. Условия указаны на рис. 4.26

5.3.6. Поглощение молекулярными ионами. Измерения концентраций молекулярных ионов методами спектроскопии поглощения проводятся как по электронным, так и по колебательно-вращательным переходам основного состояния. В табл. 5.8 приведены сведения об электронных переходах с участием основных состояний для распространенных молекулярных ионов CO^+ и N_2^+ .

Успехи развития методов абсорбционной лазерной ИК спектроскопии (п. 3) стимулировали с начала 1980-х годов многочисленные исследования свойств молекулярных ионов, механизмов их возникновения и поведения в условиях низкотемпературной газоразрядной плазмы. Этим вопросам посвящены, в частности, обзоры [39, 40]. В табл. 5.9 приведен, по материалам [39, 40] с небольшими дополнениями, перечень двух- и многоатомных ионов, зарегистрированных и исследованных в газовых разрядах по поглощению на колебательно-вращательных переходах. В первом столбце указан ион и его основное электронное состояние. Во втором — колебательные полосы. В третьем — тип источника просвечивающего лазерного излучения (см. рис. 3.7, 3.8): НС — разностные частоты при нелинейном смешивании; ЦО — лазеры на центрах окраски; ДЛ — диодные лазеры. Четвертый столбец — примечания и комментарии.

Таблица 5.8

**Параметры электронных переходов молекулярных ионов
с участием основного электронного состояния**

Молекула, переход $l-u$, типы связи	Частота перехода ν_{00} , см^{-1}	ω_e , см^{-1} $\omega_e x_e$, см^{-1} осн. сост.	B_e , см^{-1} α_e , см^{-1} осн. сост.	S_e , ат. ед. $(a_0 e)^2$
CO^+ ($X^2\Sigma(b)-A^2\Pi$)	20408	2214 15,16	1,997 0,019	$0,21 \pm 0,06$
N_2^+ ($X^2\Sigma(b)-B^2\Sigma(b)$)	25556	2207 16,1	1,9318 0,0188	$0,97 \pm 0,01$

Результаты исследований используются как для целей диагностики плазмы, так и для установления комплексной спектроскопической информации о молекулярных ионах. В качестве примера приведем некоторые результаты исследований разрядов в аргоне, где ионы ArH^+ возникали и регистрировались из-за присутствия следов водорода [41]. Для регистрации спектров поглощения использовался перестраиваемый диодный лазер. Лазерный луч проходил параллельно оси разряда, радиальное разрешение около 2 мм. Регистрировались переходы $v'' = 0, J'' = 3 \rightarrow v' = 1, J' = 2$ ($2525,475 \text{ см}^{-1}$) и $v'' = 0, J'' = 3 \rightarrow v' = 1, J' = 2$ ($2525,414 \text{ см}^{-1}$). Матричные элементы колебательных переходов иона достаточно велики ($|R_{10}|^2 = 6,25 \cdot 10^{-2} D^2$, $|R_{21}|^2 = 1,17 \times 10^{-1} D^2$). Наряду с большой величиной вращательной постоянной

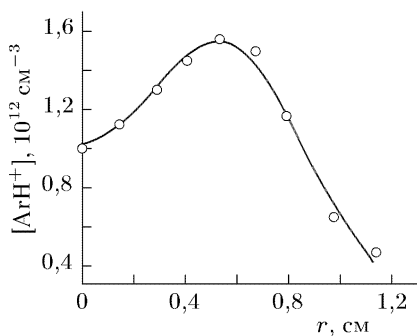


Рис. 5.5. Радиальное распределение ArH^+ . Разряд в аргоне со следами водорода. Диаметр трубки 25 мм, ток 1,25 А, давление 6 Торр

ограничивающей вращательную статистическую сумму (Приложение 1), это обеспечивало хорошую чувствительность измерений. В условиях эксперимента при длине пути 2 м поглощение достигало 17%. Измерялись также доплеровские уширение и сдвиг для измерения кинетической температуры (вращательная ей приравнивалась) и скорости дрейфа ионов. На основании этих данных рассчитывалась колебательная температура и полная внутренняя статистическая сумма иона, что позволяло определить концентрации ионов. На рис. 5.5 показаны радиальные распределения ионов в разрядной трубке, форма которых сильно отличается

Таблица 5.8 (Продолжение)

Молекула, переход $l-u$, типы связи	$q_{0,v'}^{\max}$	$q_{1,v'}^{\max}$	$Y = A/B_e$
CO^+ ($X^2\Sigma(b)$ - $A^2\Pi$)	$q_{01} = 0,43$	$q_{12} = 0,36$	$-117/1,59$ ($^2\Pi$)
N_2^+ ($X^2\Sigma(b)$ - $B^2\Sigma(b)$)	$q_{00} = 0,651$	$q_{12} = 0,406$	

от бесселевой, предписываемой диффузионной теорией разряда Шоттки.

5.4. Актинометрические методы

Часто прямые спектральные методы измерений концентрации частиц в неравновесной плазме по интегральному поглощению применить затруднительно. Например, частицы могут не иметь ИК (дипольного) спектра поглощения, а спектры электронного поглощения приходятся на сложную в экспериментальном отношении ВУФ область. Различные варианты методов нерезонансного рассеяния (п. 3.5) имеют ограничения по чувствительности. В первую очередь, эти проблемы возникают для атомных радикалов, которые, в силу высокой химической активности, имеют малые концентрации, исчезают вне плазмы и, в отличие от многих молекулярных радикалов, не имеют сильных линий поглощения в удобной для измерений области спектра.

С другой стороны, такие частицы в плазме могут иметь достаточно интенсивные эмиссионные электронные спектры, но, как уже обсуждалось, в неравновесных условиях соотношение этих интенсивностей с концентрацией невозбужденных частиц — весьма сложная задача. Хотя, в отдельных случаях, такое соотношение оказывается возможным с помощью специальных приемов косвенных измерений. К ним относится техника так называемой актинометрии. В ее основе лежит сопоставление интенсивностей спектров двух частиц различного сорта. Концентрацию X одних частиц следует определить, а концентрация других A известна. Частица сорта A называется актинометром.

Интенсивность $I_{X,A}$ излучения частиц X, A при переходах $u-l$ для оптически тонкого слоя плазмы имеет вид

$$I_{X,A} = C_{X,A} h\nu_{ul}^{X,A} A_{ul}^{X,A} k_u^{X,A} N_{X,A} (q_u^{X,A} + (\tau_u^{X,A})^{-1})^{-1}. \quad (5.24)$$

Таблица 5.9
Ионы, зарегистрированные методами абсорбционной ИК лазерной спектроскопии в плазме

Ион (осн. сост.)	Полосы (l, u)	Техника	Примечания, комментарии
NeH ⁺ (X ¹ Σ)	(0,1)	НС	Разряд 2 м, $\nu_{01} = 2910,95 \text{ см}^{-1}$, $B_0 = 33,56 \text{ см}^{-1}$
NeH ⁺ (X ¹ Σ)	(0,1)	НС	Разряд 2 м; $^{20}\text{NeH}^+ - \nu_{01} = 2900 \text{ см}^{-1}$, $B_0 = 17,88 \text{ см}^{-1}$, $\omega_e x_e = 111 \text{ см}^{-1}$; $^{22}\text{NeH}^+ - \nu_{01} = 2894 \text{ см}^{-1}$, $B_0 = 17,80 \text{ см}^{-1}$
ArH ⁺ (X ¹ Σ)	(0, 1), (1, 0)	ДЛ	$\nu_{01} = 2589,3 \text{ см}^{-1}$, $B_0 = 10,27 \text{ см}^{-1}$, $\omega_e x_e = 61,6 \text{ см}^{-1}$; $\nu_{12} = 2470,5 \text{ см}^{-1}$, $B_1 = 9,9 \text{ см}^{-1}$; измерения концентраций, температур, подвижностей (см. текст)
OH ⁺ (X ³ Σ)		ДЛ	Вращательные переходы (ДЛ); НС-полоса (0,1); модуляция скорости; $\omega_e = 3113,37$, $\omega_e x_e = 78,52$, $B_e = 18,9$
OH ⁻ (X ¹ Σ), OD ⁻ (X ¹ Σ)		ДЛ	Вращательные переходы (ДЛ); НС-полоса (0,1); модуляция скорости; OH ⁻ : $\omega_e = 3700$, $B_e = 18,9$; OH ⁻ : $\omega_e = 2700$, $B_e = 10,02$
HC1 ⁺ (X ² Π _{3/2})	(0, 1), (1, 2)	ДЛ	^{35}Cl , ^{37}Cl [9, 10]; H ³⁵ Cl ⁺ : $\omega_e = 2673,69$, $\omega_e x_e = 52,54$, $B_e = 9,96$
CO ⁺ (X ² Σ ⁺)		ДЛ	Разряд переменного тока в гелии с примесями CO, N ₂ . Поглощение в основном состоянии и на электронном переходе $^2\Sigma(v=0) \rightarrow \text{A}^2\Pi_{1/2}(v=1)$; модуляция скорости; $\omega_e = 2214,2$, $\omega_e x_e = 15,16$, $B_e = 1,98$
CF ⁺	(0,1)-(6-7)	ДЛ	
C ₂ ⁻ (X ² Σ)		ДЛ	$\omega_e = 1781,04$, $\omega_e x_e = 11,58$, $B_e = 1,75$
CCl ⁺ (X ¹ Σ)	(0, 1), (1, 2)	ДЛ	$\omega_e = 1175$, $\omega_e x_e = 5$
NO ⁺	(0, 1), (1, 2)	ДЛ	
H ₃ ⁺	$\nu_2, 2\nu_1 - \nu_2$	НС, ЦО, ДЛ	Модуляция скорости; радиальные распределения в разряде (см. текст)
H ₂ D ⁺ , HD ₂ ⁺	ν_1, ν_2, ν_3	НС, ДЛ	
NeH ⁺ (X ¹ Σ)	(0,1)	НС	Разряд 2 м, $\nu_{01} = 2910,95 \text{ см}^{-1}$, $B_0 = 33,56 \text{ см}^{-1}$

Таблица 5.9 (Продолжение)

Ион (осн. сост.)	Полосы (l, u)	Техника	Примечания, комментарии
D_3^+	ν_2	ДЛ	
HCO^+	ν_1, ν_2, ν_3	ЦО, НС, ДЛ	Польный катод; модуляция скорости; для $\nu_1: \nu_{01} = 3088,74 \text{ см}^{-1}$, $B_0 = 1,487 \text{ см}^{-1}$
DCO^+	ν_1, ν_3	ДЛ	
HN_2^+, DN_2^+	ν_1, ν_2, ν_3	ЦО, ДЛ	Модуляция скорости; для $HN_2^+ \nu_1: \nu_{01} = 3233,95 \text{ см}^{-1}$, $B_0 = 1,541 \text{ см}^{-1}$; для $DN_2^+ \nu_1: \nu_{01} = 2636,98 \text{ см}^{-1}$, $B_0 = 1,286 \text{ см}^{-1}$
H_2F^+	ν_1, ν_3	ЦО	Модуляция скорости; для $\nu_1: \nu_{01} = 3334,67 \text{ см}^{-1}$, $B_0 = 12,88 \text{ см}^{-1}$
HCS^+	ν_1, ν_2	ЦО, ДЛ	
CO_2^+	ν_2, ν_3	ДЛ	Подробное обсуждение спектра [39, 40]
HBF^+	ν_3	ДЛ	
FHF^-	ν_3	ДЛ	
H_2Cl^+	ν_2	ДЛ	
H_2O^+	ν_3	НС	
NH_2^-	ν_1, ν_3	ЦО	
H_3O^+, D_3O^+	ν_2, ν_3, ν_4	ЦО, НС, ДЛ	Модуляция скорости
CH_3^+	ν_3	НС	
H_3S^+	ν_1, ν_3	НС	
HCO_2^+	ν_1	НС	
HN_2O^+	ν_1	НС	
$H_2CN^+, HDCN^+$	ν_1, ν_2	НС	модуляция скорости; для $\nu_2(\text{C-H связь}): \nu_2 = 3187,86 \text{ см}^{-1}$
NH_4^+	ν_3	НС, ЦО	модуляция скорости; более 200 линий, $\nu_3 = 3143,14 \text{ см}^{-1}$, $B_3 = 5,8 \text{ см}^{-1}$
NH_3D^+	ν_4	НС	отдельные линии моды ν_3

$N_{X,A}$ — концентрации частиц X, A в основных электронных состояниях (предполагается, что они практически совпадают с полными концентрациями); $k_u^{X,A}$ — скорости возбуждения из основных состояний верхних уровней u переходов в расчете на одну частицу; $\tau_u^{X,A}$ — радиационные времена жизни состояний u ; $q_u^{X,A}$ — частоты безызлучательного распада u вследствие столкновений (тушение); $A_{ul}^{X,A}$ — коэффициенты Эйнштейна переходов; $C_{X,A}$ — коэффициенты, определяемые телесными углами собираемого излучения, пропусканием оптики и спектральной чувствительностью детектирования. Искомая концентрация

$$N_X = N_A \frac{I_X C_A \nu_{ul}^A A_{ul}^A k_u^A q_u^A + (\tau_u^A)^{-1}}{I_A C_X \nu_{ul}^X A_{ul}^X k_u^X q_u^X + (\tau_u^X)^{-1}}. \quad (5.25)$$

Если в условиях плазмы низкого давления и при малых радиационных временах жизни можно полагать $q \ll \tau_u^{-1}$, то единственным вопросом остается выяснение отношения скоростей возбуждения излучающих состояний. Первое практическое предложение о решении этого вопроса было высказано и апробировано в работах [42, 43] при важном дополнительном допущении о том, что верхние уровни переходов возбуждаются прямым электронным ударом:

$$k_u = n_e \int_0^{\infty} f(v_e) \sigma_{e,u}(v_e) v_e dv_e, \quad (5.26)$$

$\sigma_{e,u}$ — сечение возбуждения уровня u из основного состояния g , v_e — скорость электронов, $f(v_e)$ — функция распределения электронов по скоростям. Дальнейшие рассуждения базируются на борновском приближении для вычисления сечения [29]:

$$\sigma_{e,u}(v_e) = |M_e(\Delta E_{gu})|^2 \varphi(\varepsilon_e / \Delta E_{gu}) q_{v',v''}^{g'u}. \quad (5.27)$$

Здесь M_e^2 — величина сечения в максимуме, φ описывает зависимость сечения от энергии электронов $\varepsilon_e = mv_e^2/2$, ΔE_{gu} — энергия верхнего уровня по отношению к основному (пороговая энергия возбуждения), $q_{v',v''}^{g'u}$ — фактор Франка–Кондона (для возбуждения молекулярных электронно-колебательных полос). Величины $|M_e|^2$ вычисляются в приближении Бете–Борна через силы осцилляторов f_{gu} переходов [29]. Для разрешенных g – u переходов атомов

$$|M_e(\Delta E_{gu})|^2 = 1,48\pi a_0^2 (Ry / \Delta E_{gu})^2 f_{gu}, \quad (5.28)$$

Ry — потенциал ионизации атома водорода, a_0 — радиус Бора. Аналогичные формулы для молекул приведены, например, в ра-

ботах [44–46]. Функция φ в этом же приближении имеет вид

$$\varphi(\varepsilon_e/\Delta E_{gu}) = 2,7(\Delta E_{gu}/\varepsilon_e) \ln(\varepsilon_e/\Delta E_{gu}). \quad (5.29)$$

Строго говоря, это приближение вблизи порога не является обоснованным, однако, сравнение расчетов по (5.28) с экспериментальными данными показывает, что для разрешенных переходов имеется неплохое согласие, а функция $\varphi(\varepsilon_e/\Delta E_{gu})$ (5.29), действительно, является универсальной, с максимумом около $\varepsilon_e/\Delta E_{gu} \approx 4$, и слабо зависящей от типа состояний g, u , сорта атома или молекулы. На рис. 5.6, *a* показаны примеры расчета и измерений зависимости сечения от энергии электро-

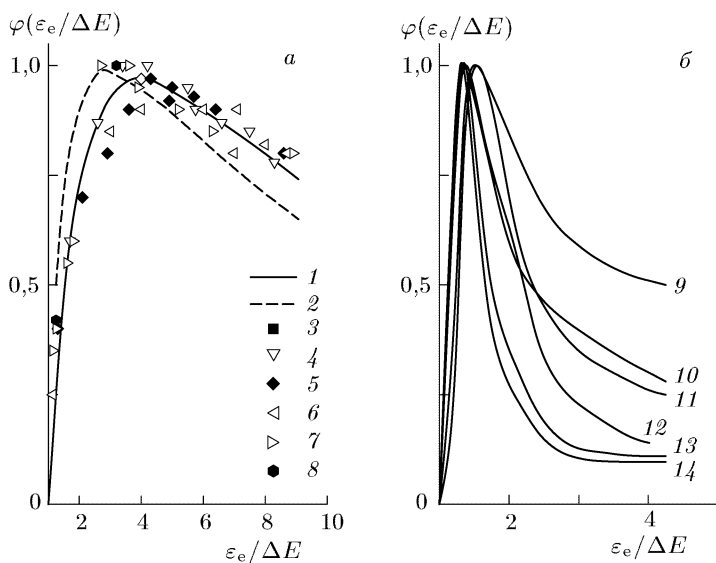


Рис. 5.6. Зависимости сечения возбуждения (отн. ед.) ряда молекул от энергии электронов (в единицах порога возбуждения). Оптически разрешенные (*a*) и запрещенные (*b*) переходы: 1 — среднее по экспериментальным данным (3–8), 2 — расчет по формулам (27)–(29), 3 — $\text{H}(1\text{S}-2\text{P})$, 4 — $\text{H}_2(\text{X}^1\Sigma-\text{B}^1\Sigma)$, 5 — $\text{H}_2(\text{X}^1\Sigma-\text{C}^1\Pi)$, 6 — $\text{H}_2(\text{X}^1\Sigma-\text{D}^1\Pi)$, 7 — $\text{CO}(\text{X}^1\Sigma-\text{A}^1\Pi)$, 8 — $\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma-\text{b}^1\Pi)$, 9 — $\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma-\text{a}^1\Pi)$, 10 — $\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma-\text{B}^3\Pi)$, 11 — $\text{CO}(\text{X}^1\Sigma-\text{a}^3\Pi)$, 12 — $\text{H}_2(\text{X}^1\Sigma-\text{b}^3\Sigma)$, 13 — $\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma-\text{A}^3\Sigma)$, 14 — $\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma-\text{C}^3\Pi)$

нов в единицах пороговых энергий для разрешенных переходов. Несколько сложнее обстоит дело с возбуждением на оптически запрещенных переходах — примеры приведены на рис. 5.6, *b*, хотя и в этом случае максимумы сечений группируются вблизи значений $\varepsilon_e/\Delta E_{gu} \approx 1,2-1,6$. Часто в низкотемпературной плазме средняя энергия электронов $\bar{\varepsilon}_e < \Delta E_{gu}$ и основной вклад

в константу скорости возбуждения (5.26) вносят электроны с энергиями вблизи максимума сечения.

На основании сказанного можно полагать [42, 43], что, если линии излучения частиц X и актинометра A имеют близкие энергии возбуждения, то отношение констант скоростей возбуждения в (5.25) должно слабо зависеть от распределения $f(v_e)$ и, следовательно, от условий в плазме. При этом, конечно, должно выполняться: а) возбуждение состояний u частиц X и A происходит прямым электронным ударом; б) столкновительное тушение уровней u мало за время спонтанного распада (и других внутримолекулярных процессов типа преддиссоциации, автоионизации . . .); в) пороговые значения энергий возбуждения состояний u частиц X и A близки; г) желательно (но не строго обязательно) чтобы переходы $g \rightarrow u$ обеих частиц были одного типа (запрещенные или разрешенные). В реальных условиях эти условия если и выполняются, то с ограниченной точностью. Тем не менее, когда это возможно проверить независимыми измерениями, актинометрический метод демонстрирует удовлетворительные результаты.

Как упоминалось, актинометрический метод был применен в [42, 43] для определения концентраций N_O атомов кислорода при изучении плазмохимических процессов в разряде в углекислом газе, когда актинометром служили стабильные молекулы CO , концентрация которых измерялась методом хроматографии при отборе проб после выключения разряда. Этот прием впоследствии применялся, в частности, при измерениях N_O в активной среде CO лазера [47] и в ВЧ разряде в кислороде [48]. Заметим, что результаты измерений [47] хорошо коррелируют с результатами [49] измерений в близких условиях методом электронного парамагнитного резонанса. Наиболее активно метод применялся в условиях плазмохимических реакторов при исследованиях травления материалов, используемых в микроэлектронике. В табл. 5.10 приведена выборочная сводка ссылок на работы по актинометрии плазмы.

В табл. 5.11 указаны параметры частиц A и X , позволяющие оценить соответствие их комбинаций предпосылкам актинометрической процедуры в условиях ее применения.

Примеры применения актинометрического метода показаны на рис. 5.7 и 5.8. В первом случае это результаты измерения аксиального профиля атомов кислорода (актинометр — молекулы CO) в разряде в CO_2 в трубке с тремя металлическими электродами — на концах и в центре [29]. Видна эффективная роль рекомбинации атомов на металле. В работе [56] изучался процесс травления покрытия SiO_2 на электродах в разрядах в смесях $CF_4/O_2/Ar$, NF_3/Ar , F_2/Ar . Авторы отметили корреляцию скорости травления с плотностью образующихся в разряде атомов

Таблица 5.10

Литературные источники данных по акцинометрии плазмы

$A \backslash X$	O	CO, CO ⁺	CO ₂ , CO ₂ ⁺	F	Cl	Br	H	N	N ₂ , N ₂ ⁺	CF _x
Ar	50–52	50, 53	50	50, 51, 53–55	57, 58	59			60	50, 53, 55
CO	42, 43, 47	47								
N ₂	50, 51	50, 53	50	50, 51, 54, 55	58					53, 55
Ne									60	
He	47	47								
Kr							61	61, 62		
Xe	61									

Таблица 5.11

Некоторые параметры частиц для составления акцинометрических пар

A, X	g	u	l	$E_u, \text{эВ}$	$\lambda_{ul}, \text{нм}$	$\tau_u, \text{нс}$
Ar	$3p^6 \ ^1S_0$	$6s[3/2]_2$	$4p[5/2]_3$	14,84	703,02	360
		$4p'[1/2]_0$	$4s'[1/2]_1$	13,48	750,39	21
		$4p'[1/2]_1$	$4s'[1/2]_1$	13,33	826,45	60
Kr	$4p^6 \ ^1S_0$	$5p'[3/2]_2$	$5s'[1/2]_1$	10,56	826,32	34,1
Xe	$5p^6 \ ^1S_0$	$6s[3/2]_2$	$7p[3/2]_2$	11,00	462,43	105,6
F	$2p^5 \ ^2P_{3/2}$	$3p \ ^2P_{3/2}$	$3s \ ^2P_{3/2}$	14,75	703,75	26
Cl	$3p^5 \ ^2P_{3/2}$	$4p \ ^4D_{7/2}$	$4s \ ^4P_{5/2}$	10,40	837,60	36
H	$1s \ ^2S_{1/2}$	$3d \ ^2D_{3/2,5/2}$	$2p \ ^2P_{1/2,3/2}$	12,09	656,4	17,6
N	$3p^3 \ ^4S_{3/2}$	$3p^4 \ ^3S_{3/2}$	3s	12,0	742–746	29,6
			$^4P_{1/2,3/2,5/2}$			
O	$2p^4 \ ^3P_{0,1,2}$	$3p \ ^3P_{0,1,2}$ $3p^5 \ ^5P_1$	$3s \ ^3S_1$	10,99	844,6	35,1
			$3s \ ^5S_2$	10,74	777,5	30
CO	$X^1\Sigma$	$B^1\Sigma$ $A^1\Pi$	$A^1\Pi$	10,78	412–612	30
			$X^1\Sigma$	8,07	114–280	15
CO ⁺	$X^2\Sigma$	$B^2\Sigma$	$X^2\Sigma$	5,69	180–315	50
N ₂	$X^1\Sigma$	$C^3\Pi$	$B^3\Pi$	11,05	281–498	40
CF	$X^2\Pi$	$B^2\Delta$	$X^2\Pi$	6,1	197–220	20

фтора (акцинометр Ar) — рис. 5.8. В плане обсуждаемого метода в данном примере отметим динамический диапазон измеряемых концентраций, составляющий три порядка величины.

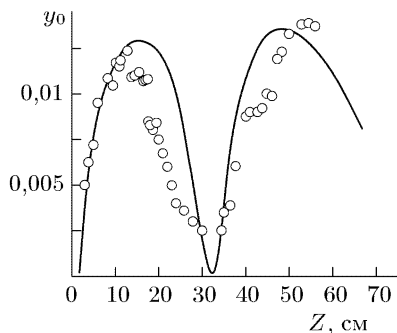


Рис. 5.7. Продольный профиль относительной (к полной концентрации частиц) концентрации y_0 атомов кислорода в трубке с тремя электродами. Разряд в CO_2 , $p = 1,1$ Торр, ток 30 мА, длина разряда 640 мм, диаметр 32 мм. Точки — измерения, кривая — аппроксимация эксперимента по кинетической схеме [29]

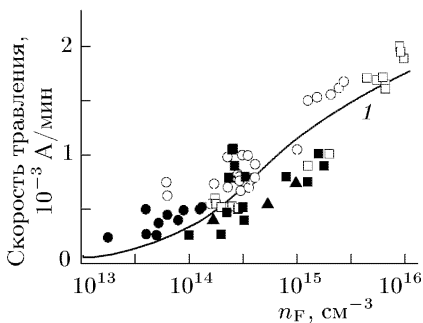


Рис. 5.8. Скорость травления SiO_2 в зависимости от концентрации атомов фтора: \circ и \bullet — $\text{CF}_4\text{-O}_2$, \square и \blacksquare — $\text{NF}_3\text{-Ar}$, \blacktriangle — $\text{F}_2\text{-Ar}$. Заполненные символы — один из электродов покрыт кремнием; 1 — аппроксимация экспериментальных данных по кинетической схеме [56]

Привлекательная черта актинометрии, безусловно, состоит в ее технической простоте, этот метод может быть положен в основу работы датчиков контроля плазменных процессов и т. п. Надо, однако, отдавать себе отчет в том, что надежность измерений полностью зависит от указанных выше предпосылок. Вместе с положительным, в целом, опытом, встречались отдельные случаи, когда метод испытывал затруднения. Так, в работе [63] при измерении концентраций радикалов CCl в разряде в CCl_4 отмечались противоречивые результаты. Причина оказалась в том, что свечение радикалов, по крайней мере частично, обязано рождению возбужденных CCl^* при диссоциации CCl_2 , CCl_3 , CCl_4 . В работе [57] исследовались ВЧ разряды в $\text{CF}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ и Cl_2/Ar . В первом случае актинометрические и независимые лазерно-флуоресцентные измерения дали совпадающие результаты по концентрации атомов фтора. Во втором случае обнаружилось, что эти методы также дают согласующиеся результаты по измерениям концентрации атомов хлора, за исключением динамики концентрации в приэлектродном слое, хотя при усреднении по периоду электрического поля наблюдалось совпадение. Причина различий состояла в том, что в моменты времени, когда электрод играл роль катода, в катодном слое существенную роль в возбуждении Cl^* играют механизмы взаимодействия тяжелых частиц, в частности, диссоциативное прилипание. Это проявилось в аномальном доплеровском уширении актинометрических

линий. Такого рода явления были нами рассмотрены в п. 4.1 и они, конечно, нарушают предпосылки акцинометрии.

В последние годы идеи акцинометрии получают новые направления развития, в частности, с применением техники лазерной флуоресценции (ЛИФ). Как уже обсуждалось в гл. 3, метод ЛИФ относится к непрямым методам поглощения. Доля поглощенного излучения может быть очень мала и трудно измерима, особенно, если это многофотонное поглощение. Поэтому корреляция интенсивности сопутствующей флуоресценции с концентрацией поглощающих частиц требует калибровки. При равновесии такие калибровочные методики достаточно хорошо отработаны (см., например, [10]), но они совершенно непригодны в неравновесных условиях.

Если, однако, в выражении (5.21) под скоростями возбуждения излучающих состояний подразумевать скорости оптической накачки $k_u \sim I_{lu}\sigma_{lu}$ (I_{lu} — интенсивность излучения, возбуждающего флуоресценцию, σ_{lu} — сечение фотопоглощения), то измеряемая концентрация частиц N_X выражается через концентрацию частиц акцинометра N_A в виде (5.4.2), где $k_u^A/k_u^X \sim I_{lu}^A\sigma_{lu}^A/I_{lu}^X\sigma_{lu}^X$. Для возбуждения на разрешенных (в том числе резонансных в видимой и ближней УФ областях) переходах сечения, как правило, известны (см., например, таблицы 5.1, 5.2 и цитируемую при них литературу). Для большинства, однако, частиц, у которых переходы с участием основного состояния приходится на далекую УФ область, полезными оказываются методы двухфотонного (п. 3.5) возбуждения флуоресценции (ТАЛИФ).

В работах [48, 63–65] такие приемы использовались для измерения плотностей атомов Н, О, N с использованием акцинометрических атомов Кг и Хе.

Двухфотонное возбуждение флуоресценции этих частиц производится лазерами УФ диапазона 224–226 нм (рис. 5.9). Измеренные [62] отношения сечений соответствующих двухфотонных возбуждений,

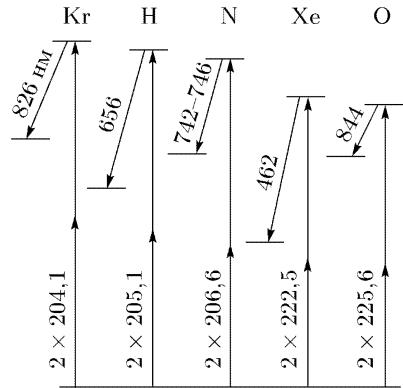


Рис. 5.9. Схемы двухфотонного возбуждения атомов Кг, Н, N, Хе, О

$$\frac{\sigma_u^{Kr}(5p'[3/2]_2)}{\sigma_u^H(3^2D_J)} = 0,62; \quad \frac{\sigma_u^{Kr}(5p'[3/2]_2)}{\sigma_u^N(3^2D_J)} = 0,67; \quad \frac{\sigma_u^{Xe}(5p'[3/2]_2)}{\sigma_u^O(3p^3P_J)} = 0,36,$$

точность $\sim 5\%$. Большое преимущество ЛИФ-актинометрии по сравнению с актинометрией спонтанного излучения состоит в том, что в ЛИФ-версии не требуется знания распределения электронов по скоростям. С помощью ЛИФ проще учесть и тушение u -состояний. В табл. 5.12 приводятся данные о константах скоростей тушения ($q [c^{-1}] = k_q [cm^3 \cdot c^{-1}] N_q [cm^{-3}]$, N_q — плотность тушащих частиц) состояний, участвующих в измерениях. Эти сведения могут быть использованы в актинометрии не только низкого, но и повышенного давления [64]. Поскольку ЛИФ-возбуждение производится в импульсно-периодическом режиме, сигнал может быть выделен на фоне спонтанной эмиссии плазмы синхронным детектированием.

Таблица 5.12

Константы скоростей тушения

Тушащая частица	Kr ($5p'[3/3]_2$) 826,3 нм	H ($3d^2D_{3/2,5/2}$) 656,3 нм	N ($3p^4S_{3/2}$) 745 нм	Xe ($7p[3/2]_2$) 426,4 нм	O ($3p^3P_{0,1,2}$) 844,6 нм
H ₂	8,44	20,4	1,11	28,5	10,9
N ₂	3,35	20,1	0,41	14,0	5,9
O ₂	6,34	32,6	6,63	20,6	9,3
He	0,78	0,18	0,11	2,33	0,007
Ar	1,29	3,93	0,37	3,16	0,25
Kr	1,46	7,15	3,16	5,91	—
Xe	3,78	19,8	7,75	5,05	—
CH ₄	6,27	25,0	5,81	—	—

Надо, однако, учитывать, что ЛИФ-версия заметно сложнее в технической реализации по сравнению с измерениями спонтанного свечения плазмы. Это пока ограничивает ее массовые применения и в физических измерениях и на технологических установках, но она может быть хорошей методической основой выявления условий применения актинометрии спонтанного излучения, а быстрое развитие лазерной техники позволяет определенно говорить и о ближайших практических перспективах. Об актинометрии по спонтанному излучению см. также обзоры [12, 66, 67].

5.5. Отрицательные ионы

Многие атомы и молекулы способны захватывать внешние электроны, образуя отрицательные ионы (ОИ) [68-70]. Разность энергий основных состояний атома (молекулы) и их ОИ $E_0 - E_0^- = E_A$ называется энергией сродства, ее нужно затра-

тить для отрыва захваченного электрона. В табл. 5.13 приведены значения E_A , эВ для некоторых частиц.

Таблица 5.13

Энергии средства электронов

H	O	F	S	Cl	Se	C	I	Au	Pt
0,75	1,46	3,4	2,07	3,61	2,02	1,26	3,07	2,31	2,13
K	Na	Rb	Si	OH	CH	NH	O ₂	CO ₃	NO
0,5	0,55	0,49	1,39	1,83	0,7	0,38	0,45	2,8	2,7

Типичные значения $E_A < E_0$, поэтому, чтобы ОИ могли присутствовать в заметных количествах, требуются достаточно интенсивный источник образования свободных электронов и низкая кинетическая температура. В случае равновесия это прямо следует из формул для закона действующих масс (1.9)–(1.13), по которым концентрации ОИ могут быть рассчитаны. В неравновесных условиях такие соображения, вообще говоря, не корректны, требуется анализ кинетики элементарных процессов, но их качественная сторона сохраняется. В неравновесных условиях важную роль играют экспериментальные методы регистрации ОИ.

5.5.1. Измерение концентраций. Спектроскопический метод основан на явлении фотораспада (фотоотрыва, фотоотлипания) ОИ:



Это соответствует сплошному спектру поглощения для связанно-свободных переходов с граничной частотой $h\nu = E_A$. Обратный этому процесс — фотоприлипание,



дает соответствующий континуум в излучении. Сечения фотораспада σ_d и фотоприлипания σ_a связаны соотношением детального равновесия

$$\sigma_a = \frac{g_i}{g_a} \frac{k^2}{q^2} \sigma_d, \quad (5.32)$$

g_a, g_i — статистические веса атома и иона, $k = 2\pi\nu/c$ — волновое число фотона, q — волновое число электрона; $hq/2\pi = (2mE_e)^{1/2}$, $g_i = (2L^- + 1)(2S^- + 1)$, $g_a = (2L^a + 1)(2S^a + 1)$, L^- и S^- — квантовые числа орбитального момента и спина ОИ, L^a и S^a — то же для атома. Существуют теоретические и экспериментальные методы определения сечений процессов (ОИ 1) и (ОИ 2) [68, 69]. На рис. 5.10 приведены сечения σ_d для некоторых атомов

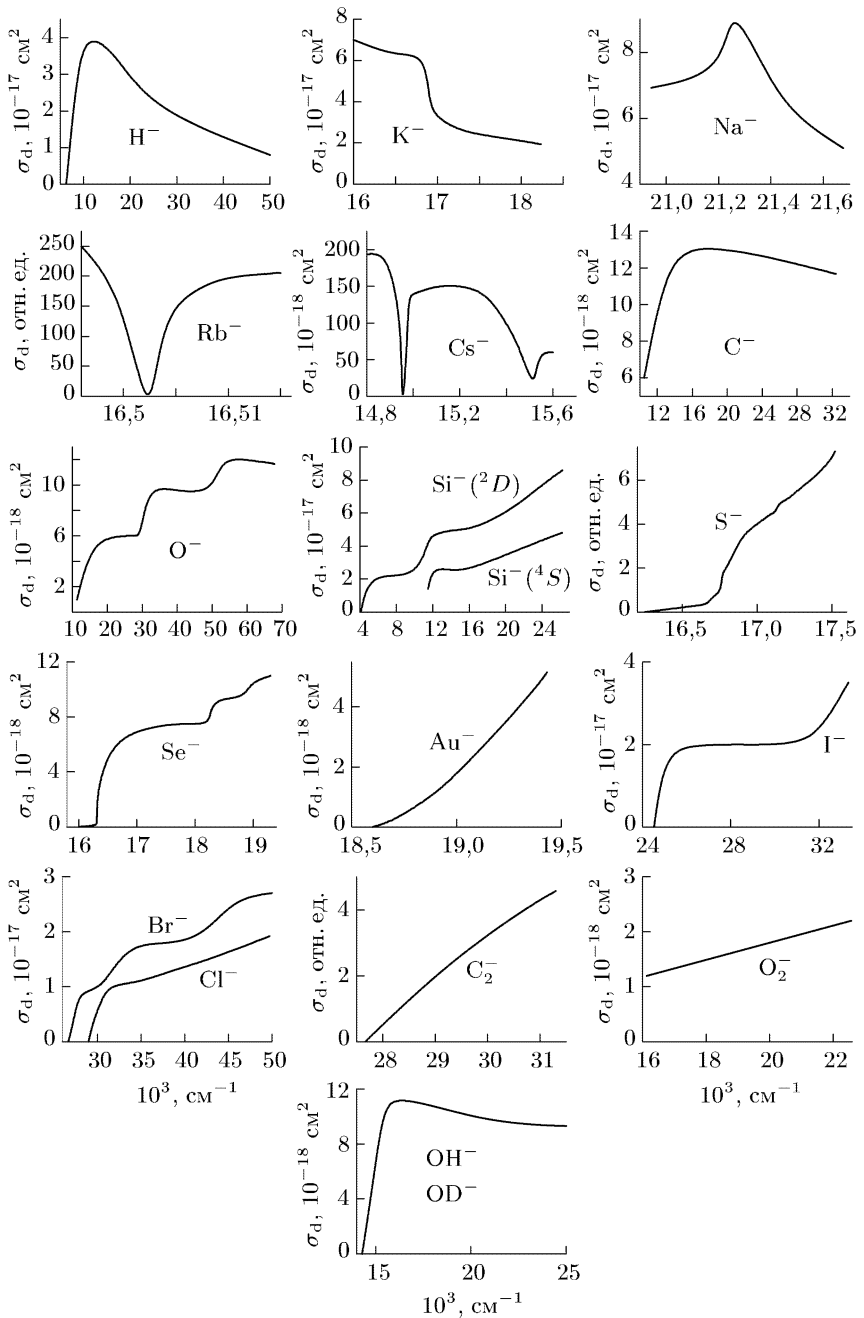


Рис. 5.10. Сечения фотоотрыва для некоторых атомов и молекул

и молекул [68–73]. Типичные значения $\sigma_d \sim 10^{-18} - 10^{-16} \text{ см}^2$. При плотностях ОИ $\sim 10^{10} \text{ см}^{-3}$ коэффициент поглощения $\kappa \sim 10^{-8} - 10^{-6} \text{ см}^{-1}$. Поэтому при измерениях плотностей ОИ методами поглощения следует использовать высокочувствительные версии абсорбционных методов (п. 3). Однако, и при столь малых поглощениях следует принимать во внимание, что просвечивающее излучение может быть существенно возмущающим, поскольку каждый акт поглощения приводит к гибели ОИ. Изменению плотности ОИ N^- соответствует изменение плотности электронов в облучаемом объеме:

$$\Delta n_e(t) + N^-(t) = N_0^-(t), \quad (5.33)$$

где N_0^- — невозмущенная излучением плотность ОИ. Для света с интенсивностью I и частотой ν [3, 4]

$$\frac{d\Delta n_e}{dt} = \frac{\sigma_a(\nu)I(\nu)}{h\nu} (N_0^- - \Delta n_e), \quad (5.34)$$

$$\Delta n_e(t) = N_0^- \left[1 - \exp \left\{ -\frac{\sigma_a(\nu)}{h\nu} \int I(\nu) dt \right\} \right]. \quad (5.35)$$

При облучении импульсным светом интеграл в (5.35) есть энергия импульса. Изменение числа электронов в плазме за счет облучения может быть определено, например, независимыми спектроскопическими, зондовыми или радиочастотными методами. Тогда, аппроксимируя зависимость измеренных Δn_e от энергии импульса, в соответствии с (5.35), можно получить величину невозмущенной плотности N_0^- . Пример такого рода зависимости показан на рис. 5.11. При таком способе измерений из насыщения зависимости можно непосредственно наблюдать, при какой энергии импульс света возмущает плотность зарядов. Если удастся связать силу тока разряда с плотностью электронов (например, с помощью специальной калибровки или по известным подвижностям электронов и ионов), то измерения удобно проводить методом высокочувствительной оптико-гальванической спектроскопии (п. 3.4.2). Такие измерения выполнялись во многих работах (см., например [13, 75–78]). На рис. 5.12 показан пример результатов измерений [76] плотности N^- относительно концентрации электронов в сильноточной дуге низкого давления. В данном случае доля ОИ относительно невелика и составляет $N_0^-/n_e \sim 10^{-3} - 10^{-2}$ при n_e в диапазоне $10^{11} - 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Встречаются, однако, и совершенно иные ситуации. Так, в разрядах во фтор- и хлор-содержащих газах плотность ОИ может намного превышать плотность электронов, и величины $N_0^-/n_e \sim 50$ [77, 78].

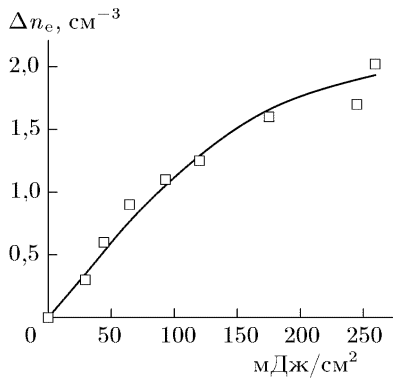


Рис. 5.11. Зависимость избыточной электронной плотности при фотоотрыве от энергии просвечивающего излучения. Разряд в NF_3 . Точки — измерения, кривая — аппроксимация по (5.35) при $N_0^- = 2,4 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$ [13, 77]

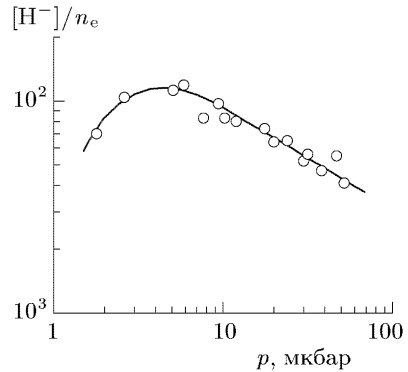
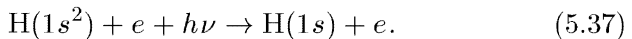
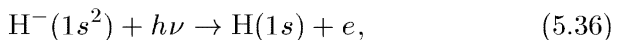


Рис. 5.12. Отношение плотности H^- к плотности электронов в зависимости от давления водорода. Сильноточная дуга [13, 76]

5.5.2. Поглощение света ионами H^- в водородной ЛТР плазме. Особый интерес существует к оптическим свойствам водородной плазмы. В первую очередь он связан с тем, что в радиационном балансе звездных атмосфер заметную роль играют отрицательные ионы. Известно, например, что в фотосфере Солнца большой вклад в поглощение света видимого диапазона дают ионы H^- , хотя их плотности и малы — $\text{H}^-/\text{H} \sim 10^{-8}$. По понятным причинам прямые измерения их концентрации затруднены, однако, поскольку состояние плазмы в таких условиях может быть неплохо описано в приближении модели ЛТР (п. 1.3.1), они могут быть рассчитаны. Поскольку, кроме того, атом водорода является простейшим, предпринимались многочисленные попытки количественного теоретического анализа соответствующего спектра поглощения (см. [79]). Были проведены квантово-механические и термодинамические расчеты спектра связанно-свободных $b-f$ и свободно-свободных $f-f$ переходов:



Поскольку это, соответственно, двух- и трех-частичные процессы, удобно полный коэффициент поглощения $\kappa = \kappa^{(36)} + \kappa^{(37)}$ выразить через константу скорости η суммарного фото-

поглощения:

$$\kappa(\nu) = \kappa^{(36)}(\nu) + \kappa^{(37)}(\nu) = \eta(\nu) N_{\text{H}} n_e, \quad (5.38)$$

$$\kappa^{(36)} = \sigma_{\text{H}} - N_{\text{H}}^-, \quad \kappa^{(37)} = \eta^{(37)} N_{\text{H}} n_e. \quad (5.39)$$

Здесь, как обычно, размерность κ [см^{-1}], а η [см^5].

Результаты расчета констант скоростей $\eta(\lambda)$ для различных температур показаны на рис. 5.13 (по оси ординат отложены константы $\xi(\lambda) = \eta(\lambda)[1 - \exp(-h\nu/kT)]$, что соответствует коррекции на вынужденные переходы). В видимой области спектра

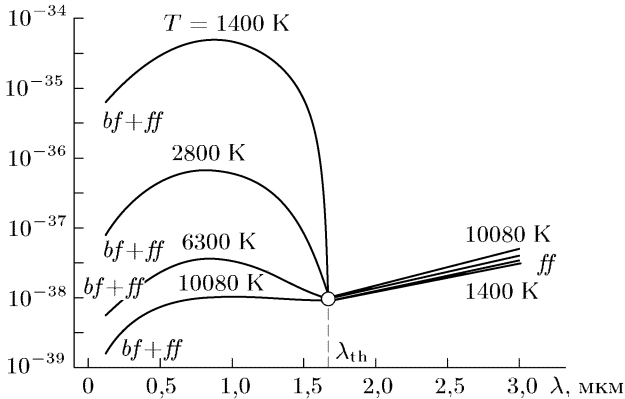


Рис. 5.13. Константы скоростей поглощения света отрицательными ионами водорода при различных температурах

основной вклад дают $b-f$ переходы (5.36), а в области $\lambda > \lambda_{\text{th}} = 1,644$ мкм — $f-f$ переходы (5.37). Результаты [79] показывают также, что в ультрафиолетовой области $\lambda < 0,3$ мкм вклад в поглощение могут давать ионы H_2^+ , существенный при температурах $T < (4000-5000)$ К.

Для того, чтобы с помощью данных рис. 5.13 определить коэффициент поглощения, нужно знать плотности N_{H} и n_e . Необходимые плотности может быть рассчитаны по формулам для закона действующих масс (1.12) и ее частного случая — формуле Саха — (1.13). С графической точностью они могут быть найдены из результатов таких расчетов, приведенных на рис. 1.3, з. Так, при $T = 10000$ К, давлении 1 атм, $N_{\text{H}} \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $n_e \approx 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (см. рис. 1.3, з), $\xi(0,55 \text{ мкм}) \approx 10^{-38} \text{ см}^5$ (рис. 5.13) и $\kappa(0,55 \text{ мкм}) \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$.

В области сравнительно низких температур ($T < (1-2)$ эВ) в формулах (1.12), (1.13) внутренние статистические суммы могут быть заменены на статистические веса основных электронных

состояний частиц $g_e, g_H = 2, g_{H^+}, g_{H^-} = 1$. Энергия связи атома водорода $E_H = 13,606$ эВ, отрицательного иона $E_{H^-} = 0,754$ эВ. Подставляя эти данные в (1.12), (1.13), и полагая также $n_e \approx N_{H^+}$, получаем

$$N_{H^-} = 8,28 \cdot 10^{-23} T^{-3/2} \exp \left\{ \frac{0,754}{T} \right\} n_e N_H, \quad (5.40)$$

$$n_e^2 = 3,018 \cdot 10^{21} T^{3/2} \exp \left\{ -\frac{13,606}{T} \right\} N_H. \quad (5.41)$$

Здесь T — в [эВ], N и n — [см⁻³]. Если взять типичные для фотосферы Солнца температуру $T = 6000$ К = 0,517 эВ, и плотности атомов водорода (10^{16} – 10^{17}) см⁻³, то интерполяция данных рис. 5.13 дает $\xi(0,55$ мкм, 6000 К) $\approx 5 \cdot 10^{-38}$ см⁵. Если $N_H = 10^{16}$ см⁻³, то $n_e = 6,46 \cdot 10^{12}$ см⁻³, $N_{H^-} = 6,19 \cdot 10^8$ см⁻³, $\varkappa(0,55$ мкм, 6000 К) $\approx 3,2 \cdot 10^{-9}$ см⁻¹. При той же температуре и $N_H = 10^{17}$ см⁻³ величины $n_e = 2,04 \cdot 10^{13}$ см⁻³, $N_{H^-} = 1,95 \cdot 10^9$ см⁻³, $\varkappa(0,55$ мкм, 6000 К) $\approx 1,02 \cdot 10^{-7}$ см⁻¹. Толщина солнечной фотосферы $\sim 3 \cdot 10^8$ см, и механизмы (5.36), (5.37) уже, в дополнение к иным, обеспечивают ее высокую оптическую плотность в сплошном спектре.

Список литературы

1. *Бабушкин А. А., Бажулин П. А., Королев Ф. А. и др.* Методы спектрального анализа. — М.: МГУ, 1962. — 510 с.
2. *Чулановский В.М.* Введение в молекулярный спектральный анализ. — М.; Л.: ГИТТЛ, 1950. — 368 с.
3. *Томсон М., Уолш Д.Н.* Руководство по спектрометрическому анализу с применением индуктивно-связанной плазмы. — М.: Наука, 1988.
4. *Ionin A. A., Napartovich A. P., Yuryshch N. N.* Problem of development of oxygen-iodine laser with electric discharge production of singlet delta oxygen // Proc. SPIE. 2002. V. 4760.
5. *Wiese W. L., Smith M. W., Glennon B. M.* Atomic transition probabilities. V. 1 — Washington: NSRDS-NBS-4, 1966; *Wiese W. L., Smith M. W., Miles B. M.* Atomic transition probabilities. V. 2. — Washington: NSRDS-NBS-22, 1969; Электронная база данных NIST, 2002.
6. *Meggors W.F., Curliss C.H., Scribner B.F.* Tables of spectral lines intensities. — Washington: NBS, 1961. V. 32. Part 1, 2.
7. *Moore C.* Atomic energy levels. — Washington: NBS, 1961. Circular 467. V. 1,2.
8. *Moore C.E.* An ultraviolet multiplet table. — Washington, circular 488, sections 1–5, 1950–1962.

9. *Стриганов А. Р., Одинцова Г. А.* Таблицы спектральных линий атомов и ионов. — М.: Энергоиздат, 1982. — 312 с.
10. *Большов М. А.* Лазерный атомно-флуоресцентный анализ // В кн.: Лазерная аналитическая спектроскопия / Под ред. *В. С. Летохова*. — М.: Наука, 1986. — 318 с.
11. Справочник констант элементарных процессов с учетом атомов, ионов, электронов и фотонов / Под ред. *А. Г. Жиглинского*. С.-Пб.: С.-Пб ГУ, 1994. — 336 с.
12. *Lelevkin V. M., Otorbaev D. K., Schram D. C.* Physics of non-equilibrium plasmas. North-Holland, 1992. — 418 p.
13. *Очкин В. Н., Преображенский Н. Г., Шапарев Н. Я.* Оптогальванический эффект в ионизованном газе. — М.: Наука, 1991. — 159 с.; *Ochkin V. N., Preobrazhensky N. G., Shaparev N. Y.* // Optogalvanic effect in ionized gas. — London—Moscow: Gordon and Breach Science Publishers, 1998. — 197 p.
14. *Фриш С. Э.* Оптические спектры атомов. — М.; Л.: Физматгиз, 1963. — 640 с.
15. *Собельман И. И.* Введение в теорию атомных спектров. — М.: Физматгиз, 1963. — 640 с.
16. *Ельяшевич М. А.* Атомная и молекулярная спектроскопия. — М.: Физматгиз, 1962. — 892 с.
17. Электронно-возбужденные молекулы в неравновесной плазме / Под ред. *Н. Н. Соболева*. — М.: Наука, 1985. — 186 с.
18. *Смирнов Б. М.* Возбужденные атомы. — М.: Энергоиздат, 1982. — 231 с.
19. *Радциг А. А., Смирнов Б. М.* Параметры атомов и атомных ионов. — М.: Энергоатомиздат, 1986. — 344 с.
20. Spectroscopy of nonequilibrium plasma at elevated pressures / Ed. by *V. N. Ochkin* // Proc. SPIE.2002. V. 4460. 350 p.
 - а) *Arkhipenko V. I., Simonchik L. V.* The high-current self-sustained atmospheric pressure discharge with normal current density. P. 1–16;
 - б) *Ferreira C. M., Tatarova E., Guerra V. et. all.* Wave driven molecular discharges as a sources of active species. P. 99–110;
 - в) *Lange H., Bussiahn R.* Tunable diode laser absorption spectroscopy for plasmas at elevated pressures. P. 177–187.
21. Вероятности оптических переходов двухатомных молекул / *Л. А. Кузнецова, Н. Е. Кузьменко, Ю. Я. Кузяков, Ю. А. Платинин*; Под ред. *Р. В. Хохлова*. — М.: Наука, 1980. — 320 с.
22. *Кузьменко Н. Е., Кузнецова Л. А., Кузяков Ю. Я.* Факторы Франка—Кондона двухатомных молекул. — М.: МГУ, 1984. — 340 с.
23. *Huber K. P., Herzberg G.* Molecular spectra and molecular structure. IV. Constants of diatomic molecules. — N.-Y.: Van Nostrand, 1979. — 716 p.
24. *Герцберг Г.* Спектры и строение простых свободных радикалов. — М.: Мир, 1974. — 208 с.
25. *Herzberg G.* Molecular spectra and molecular structure. 1. Spectra of diatomic molecules. — 2nd ed. — N.Y.: D. van Nostrand, 1951. — 658 p.

26. *McCallum J. C., Nichols R. W., Jairman W. R.* CRESS spectroscopic reports. — Toronto: York University. № 1(1970), 2(1971), 3(1972), 4(1972), 5(1972).
27. *Kovach I.* Rotational structure in the spectra of diatomic molecules. — Budapest: Akademiai Kiado, 1969. — 320 p.
28. *Очкин В. Н., Савинов С. Ю., Соболев Н. Н.* Механизмы формирования распределений электронно-возбужденных молекул по колебательно-вращательным уровням в газовом разряде // Электронно-возбужденные молекулы в неравновесной плазме / Под ред. Н. Н. Соболева. — М.: Наука, 1985. — С. 6–85.
29. *Словецкий Д. И.* Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. — М.: Наука, 1980. — 310 с.
30. *Ionin A. A., Napartovich A. P., Yuryshv N. N.* Problem of development of oxygen-iodine laser with electric discharge production of singlet delta oxygen // Proc. SPIE. 2002. V. 4760.
31. *Очкин В. Н., Шубина Н. А.* Влияние добавок паров воды на процессы в плазме газового разряда лазера на CO_2 // Хим. выс. энергий. 1972. Т. 6, № 1. С. 26–30.
32. *Пеннер С. С.* Количественная молекулярная спектроскопия и излучательная способность газов. — М.: ИЛ, 1963. — 492 с.
33. *Kim R.* The integral intensity of carbon monoxide fundamental band // JQSRT. 1983. V. 30, № 5. P. 413–416.
34. *Falcone P. K., Hanson R. K., Kruger C. H.* Tunable diode laser measurements of the band strength and collision halfwidths of nitric oxide // JQSRT. 1983. V. 29, № 3. P. 205–222.
35. *Rothman L. S., Young L. D. J.* Infrared energy levels and intensities of carbon dioxide-II // JQSRT. 1981. V. 25, № 5. P. 505–524.
36. *Goldman A., Gamache R. R., Perrin A. et al.* HITRAN partition functions and weighted transition-moments squared // JQSRT. 2000. V. 66. P. 455–486.
37. *Демьяненко А. В., Засавицкий И. И., Очкин В. Н. и др.* Исследование распределений молекул CO_2 по колебательно-вращательным уровням в тлеющем разряде методом импульсной диодной лазерной спектроскопии // Квант. электрон. 1987. Т. 14, № 4. С. 851–859.
38. *Пазюк В. С., Подмарьков Ю. П., Распопов Н. А., Фролов М. П.* Прямая регистрация синглетного кислорода методом внутривибрационной спектроскопии по поглощению на переходе // Квант. электрон. 2001. Т. 31, № 4. С. 363–366.
39. *Gudeman S., Saykally R. J.* Velocity modulation infrared laser spectroscopy of molecular ions // Ann. Rev. Phys. Chem. 1984. V. 35. P. 387–418.
40. *Sears T. J.* Infrared absorption spectroscopy of molecular ions using tunable lasers // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2. 1987. V. 83, P. 111–126.
41. *Pan F., Oka T.* Radial distribution of molecular ions in the positive column of DC glow discharge using infrared diode-laser spectroscopy // Phys. Rev. V. A36, № 5. P. 2297–2310.

42. Полак Л. С., Словецкий Д. И., Соколов А. С., Федосеева Т. В. Исследование механизма диссоциации CO_2 в тлеющем разряде // В кн.: Экспериментальное и теоретическое исследование неравновесных физико-химических процессов. — М.: Наука, 1974. — С. 188–226.
43. Полак Л. С., Словецкий Д. И., Соколов А. С., Федосеева Т. В. Исследование механизмов физико-химических процессов в тлеющем разряде в двуокиси углерода // В кн.: Неравновесная химическая кинетика. — М.: Наука, 1974.
44. Мессу Г., Бархон Е. Электронные и ионные столкновения. — М.: ИЛ, 1958. — 604 с.
45. Смирнов Б. М. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. — М.: Атомиздат, 1968. — 363 с.
46. Takayanagi K. // Progr. Theor. Phys. Suppl. 1967. № 40. P. 216–248.
47. De EBenedictis S., Cramarossa F., d'Agostino R. Infrared and visible analysis of He-CO and He-CO-O₂ radio frequency discharges // J. Appl. Phys. 1984. V. 55, № 2. P. 413–424.
48. Katsch H. M., Tewes A., Quandt E. et al. Detection of atomic oxygen: improvement of actinometry and comparison with laser spectroscopy // J. Appl. Phys. 2000. V. 88, № 11. P. 6232–6238.
49. Трубочеев Э. А., Очкин В. Н., Азатян В. В. Концентрации атомарного кислорода в пламе разряда СО лазера // Ж. кратких сообщений по физике. 1973. №3. С. 3–6.
50. D'Agostino R., Cramarossa F., De Benedictis S. et al. Spectroscopy diagnostics of CF_4 -O₂ plasmas during Si and SiO₂ etching processes // J. Appl. Phys. 1981. V. 52, № 3. P. 1259–1265.
51. D'Agostino R., Colaprico V., Cramarossa F. et al. // Proc. VII ESCAMPIG. Bari, 1984. P. 107.
52. Walkup R. E., Saenger K. L., Sewyn G. S. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. P. 2668.
53. Vinogradov G.K., Polak L.S., Sloetsky D.I. et al. // Proc. XV ICPIG. Minsk, 1981. P. 620.
54. Coburn J. W., Chen M. // J. Appl. Phys. 1980. V. 51. P. 3134.
55. D'Agostino, Cramarossa F., Colaprico V. et al. Mechanisms of etching and polymerization in radiofrequency discharges of CF_4 -H₂, CF_4 -C₂F₄, C₂F₆-H₂, C₃F₈-H₂ // J. Appl. Phys. 1983. V. 54, № 3. P. 1284–1288.
56. Donnelly V. M., Flamm D. L., Dauteront-Smith W. C. et al. Anisotropic etching of SiO₂ in low-frequency CF_4/O_2 and NH_3/Ar plasmas // J. Appl. Phys. 1984. V. 55, № 1. P. 242–252.
57. Gottsho R. A., Donnelly V. M. Optical emission actinometry and spectral line shapes in rf glow discharges // J. Appl. Phys. 1984. V. 56, № 2. P. 245–250.
58. Flamm D. L., Donnelly V. M., Bruce R. H. et al. // Proc. V Int. Symp. On Plasma Chemistry (ISPC-5). 1981. Edinburgh, 1981. V. 1. P. 307.
59. Ibbotson D. E., Flamm D. L., Donnelly V. M. // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. P. 5974.
60. Ricard A. // Proc. XVII ICPIG. Budapest, 1985.

61. *Doebele H.F., Niemi K., Sculz-von Der Gathen V.* Laser induced fluorescence diagnostics of atomic radicals in non-equilibrium plasmas at elevated pressure // Proc. LAPD 10, p. 71–80, Fukuoka, 2001.
62. *Filippov A. V., Mankelevich Y. A., Pal A. F. et al.* Spectroscopy, actinometry and simulation of a DC discharge in CO/H₂ gas mixtures. In Spectroscopy of nonequilibrium plasma at elevated pressures / Ed. by V. N. Ochkin // Proc. SPIE. 2002. V. 4460. P. 285–295.
63. *Gottsho R. A., Davis G. P., Burton R. H.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1983. V. 1. P. 622.
64. *Francis A., Gans T., Niemi K. et al.* Measurement of quenching coefficients and development of calibration methods for quantitative spectroscopy of plasmas at elevated pressures // SPIE. Proc. 2002. V. 4460. P. 122–133.
65. *Goechlich A., Kavetski T., Doebele H. F.* // J. Chem. Phys. 1998. V. 108. P. 9362.
66. *Оторбаев Д. К.* Оптическая актинометрия плазмы // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. 2 / Под ред. В. Е. Фортова. — М.: Наука, 2000. — С. 606–609.
67. *Gottsho R. A., Miller T.A.* // Pure Appl. Chem. 1984. V. 56. P. 189.
68. *Мессу Г.* Отрицательные ионы. — М.: Мир, 1979. — 754 с.
69. *Смирнов Б. М.* Отрицательные ионы. — М.: Атомиздат, 1978. — 176 с.
70. *Елецкий А. В., Смирнов Б. М.* Отрицательные ионы в плазме // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. 1 / Под ред. В. Е. Фортова. — М.: Наука, 2000. — С. 250–260.
71. *Taillet J.* Determination des concentrations en ions negatifs par photodetachment-éclair // C.R. Acad. Sci. Paris. 1969. V. 269. P. 52–54.
72. *Mandl A.* Electron photodetachment cross sections of Cl⁻ and Br⁻ // Phys. Rev. 1976. V. A14, № 1. P. 345–348.
73. *Hong S.P., Woo S.B., Helmy E. M.* Photodetachment of thermally relaxed CO₃⁻ // Phys. Rev. 1977. V. A15, № 4. P. 1563–1569.
74. *Bacal M., Hamilton G. W., Bruneteau A. M. et al.* Measurement of H₂⁻ in a plasma photodetachment // J. de Physique. 1979. V. 40, C7. P. 791–792.
75. *Gottsho R. A., Gaebe C. E.* Negative ion kinetics in RF glow discharges // IEEE Trans. 1986. Plasma Sci. V. PS-14, № 2. P. 92–102.
76. *Pealat M., Taran J. P., Bacal M., Hillion F.* Rovibrational molecular populations and negative ions in H₂ and D₂ magnetic multicusp discharges // J. Chem. Phys. 1985. V. 82, № 11. P. 4943–4953.
77. *Grundberg K. E., Hebner G. A., Verduen G. T.* Negative ion densities in NF₃ discharges // Appl. Phys. Lett. 1984. V. 44. P. 299–302.
78. *Kramer J.* The optogalvanic effect in 13.56 MHz chlorine discharge // J. Appl. Phys. 1986. V. 60. P. 3072–3080.
79. *Лебедев В. С., Пресняков Л. П., Собельман И. И.* Радиационные переходы молекулярного иона H₂⁺ // УФН. 2003. Т. 173, № 5. С. 491–510.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ В ПЛАЗМЕ

Электрическое поле (ЭП) — важнейший параметр, определяющий свойства плазмы. В газовых разрядах электрический потенциал внешнего источника является первопричиной возникновения и поддержания плазмы, а самосогласованное пространственное распределение ЭП и вольт-амперные характеристики лежат в основе классификации разрядов. ЭП плазмы может быть вызвано осцилляциями (ленгмюровскими, ионно-акустическими и пр.), поглощением внешнего излучения (свет или СВЧ), механизмами образования пространственного заряда (катодный слой). Локальное ЭП в области дебаевского экранирования r_D создается случайным разделением зарядов при их статистическом движении (см. Введение). Следует поэтому различать ЭП с различной длиной корреляции по отношению к r_D .

ЭП во многом определяет кинетику плазменных процессов. Приближение локального поля в физике плазмы является важнейшим, при котором величина приведенного поля E/N (N — плотность газа) определяет функции распределения электронов по энергиям. Это позволяет масштабировать такие важные параметры, как коэффициенты переноса, константы скоростей возбуждения, ионизации частиц и др. с помощью величины E/N .

Спектроскопические методы определения ЭП основываются на эффекте Штарка — изменении волновых функций и их собственных значений энергии состояний атомов, молекул и ионов при воздействии на них внешнего поля. Это сказывается на зависимости от поля характеристик излученного, поглощенного и рассеянного излучения (частота, интенсивность, поляризация), что и используется для измерений параметров ЭП и связанных с ним параметров. Ниже в данном разделе мы используем обозначение \mathbf{E} для зависящего от времени и \mathbf{F} — для статического (квазистатического) ЭП. Различные версии методов штарковской спектроскопии рассматриваются в п.п. 6.1, 6.2, используются, в основном, материалы обзорно-аналитических публикаций [1–4].

Простейшая схема, поясняющая влияние ЭП на спектр, показана на рис. 6.1 [4]. Группы состояний A и B включают подуровни α, α' и β, β' . Расстояние между уровнями α, α' значительно меньше расстояния от них до любых других, так, что группа A может считаться изолированной от других внутриатомных состояний (приближение двух изолированных уровней). При помещении атома в ЭП угловой момент квантуется вдоль направления z поля со значениями $m\hbar$ (m — магнитное квантовое число).

Рис. 6.1. Переходы в системе с двумя изолированными α, α' уровнями

Результатом воздействия оказывается смещение уровней энергии α, α' . Энергии уровней α, α' в электрическом поле F можно представить следующим образом [8]:

$$W_{\alpha}^F = \frac{1}{2}(W_{\alpha} + W_{\alpha'}) + \frac{1}{2}[(W_{\alpha} - W_{\alpha'})^2 + 4|\langle \gamma_{\alpha'} j_{\alpha'} m | z | \gamma_{\alpha} j_{\alpha} m \rangle|^2 e^2 F^2]^{1/2}, \quad (6.1)$$

$$W_{\alpha'}^F = \frac{1}{2}(W_{\alpha} + W_{\alpha'}) - \frac{1}{2}[(W_{\alpha} - W_{\alpha'})^2 + 4|\langle \gamma_{\alpha'} j_{\alpha'} m | z | \gamma_{\alpha} j_{\alpha} m \rangle|^2 e^2 F^2]^{1/2},$$

j — квантовое число полного углового момента, а γ — набор других, кроме j и m , квантовых чисел для уровней α и α' . Сопровождающее смещение термов изменение частоты перехода, например, $\alpha' - \beta'$, может служить мерой величины F приложенного ЭП.

При не слишком сильных полях, когда энергия взаимодействия дипольного момента с ЭП мала по сравнению с величиной $(W_{\alpha} - W_{\alpha'})$, $x(F) \equiv |\langle \gamma_{\alpha'} j_{\alpha'} m | z | \gamma_{\alpha} j_{\alpha} m \rangle| e F / (W_{\alpha} - W_{\alpha'}) \ll \ll 1$, смещения уровней энергии α и α' квадратично зависят от поля F :

$$W_{\alpha}^F = \frac{1}{2}(W_{\alpha} + W_{\alpha'}) + \frac{1}{2}(W_{\alpha} - W_{\alpha'}) \left[1 + \frac{4|\langle \gamma_{\alpha'} j_{\alpha'} m | z | \gamma_{\alpha} j_{\alpha} m \rangle|^2 e^2 F^2}{(W_{\alpha} - W_{\alpha'})^2} \right]^{1/2} \approx \approx W_{\alpha} + |\langle \gamma_{\alpha'} j_{\alpha'} m | z | \gamma_{\alpha} j_{\alpha} m \rangle|^2 \frac{e^2 F^2}{W_{\alpha} - W_{\alpha'}}, \quad (6.1a)$$

$$W_{\alpha'}^F \approx W_{\alpha'} - |\langle \gamma_{\alpha'} j_{\alpha'} m | z | \gamma_{\alpha} j_{\alpha} m \rangle|^2 \frac{e^2 F^2}{W_{\alpha} - W_{\alpha'}}.$$

При увеличении поля F до значений, при которых выполняется условие $x(F) \gg 1$, зависимость смещения указанных уровней от F переходит в линейную:

$$\begin{aligned}
 W_{\alpha}^F &= \frac{1}{2}(W_{\alpha} + W_{\alpha'}) + \\
 &+ \frac{1}{2} \left[(W_{\alpha} - W_{\alpha'})^2 + 4 |\langle \gamma_{\alpha'} j_{\alpha'} m | z | \gamma_{\alpha} j_{\alpha} m \rangle|^2 e^2 F^2 \right]^{1/2} \approx \\
 &\approx \frac{1}{2}(W_{\alpha} + W_{\alpha'}) + |\langle \gamma_{\alpha'} j_{\alpha'} m | z | \gamma_{\alpha} j_{\alpha} m \rangle| eF \approx \\
 &\approx W_{\alpha} + |\langle \gamma_{\alpha'} j_{\alpha'} m | z | \gamma_{\alpha} j_{\alpha} m \rangle| eF, \\
 W_{\alpha'}^F &\approx W_{\alpha'} - |\langle \gamma_{\alpha'} j_{\alpha'} m | z | \gamma_{\alpha} j_{\alpha} m \rangle| eF. \quad (6.16)
 \end{aligned}$$

Взаимодействовать могут только состояния с одинаковыми m и различной четностью [5–9], в противном случае матричный элемент в (6.1а) равен нулю. Этот же матричный элемент определяет вероятность радиационного дипольного перехода $\alpha - \alpha'$, длина волны которого для близких уровней приходится на инфракрасную или микроволновую область спектра. Удобно выразить его значение через соответствующую силу осциллятора f перехода, (умноженная на статистический вес g , она инвариантна для излучения и поглощения см. (2.49)), поскольку эти данные приводятся в справочной спектроскопической литературе (см. п. 5 и ссылки в нем) [4, 5]:

$$|\langle \gamma_{\alpha'} j_{\alpha'} m | z | \gamma_{\alpha} j_{\alpha} m \rangle|^2 = |\langle m, 0 | j_{\alpha} m \rangle|^2 \frac{3gf\lambda_c^2 m_e c^2}{8\pi^2 (2j_{\alpha} + 1)(W_{\alpha} - W_{\alpha}')}, \quad (6.2)$$

где $\lambda_c = 2,43 \cdot 10^{-10}$ см и $m_e c^2 = 511$ кэВ — комптоновская длина волны и масса покоя электрона, $|\langle m, 0 | j_{\alpha} m \rangle|$ — коэффициент Клебша–Гордона [5, 8].

Для целей измерения параметров ЭП привлекательно и другое обстоятельство. Если в отсутствие поля переходы $\alpha - \beta$ и $\alpha' - \beta'$ разрешены, а переходы $\alpha' - \beta$ и $\alpha - \beta'$ в дипольном приближении запрещены, то смешивание состояний α, α' при наложении ЭП такой запрет ослабляет. Отношение интенсивностей «запрещенных» и «разрешенных» переходов

$$\frac{I_{\alpha\beta'}}{I_{\alpha\beta}} = \frac{(W_{\alpha} - W_{\beta'}) A_{\alpha'\beta'}}{(W_{\alpha} - W_{\beta}) A_{\alpha\beta}} R(x), \quad R(x) = \left(\frac{2x}{1 + \sqrt{1 + 4x^2}} \right)^2. \quad (6.3)$$

Здесь A — коэффициент Эйнштейна, x определяется по (6.1а). Для отношения интенсивности «запрещенного» $\alpha' - \beta$ перехода к интенсивности «разрешенного» $\alpha' - \beta'$ перехода также можно

воспользоваться формулой (6.3), в которой надо сделать замены: $\alpha \rightarrow \alpha'$, $\alpha' \rightarrow \alpha$, $\beta \rightarrow \beta'$, $\beta' \rightarrow \beta$. Измерения этих отношений позволяют определять величину ЭП F . График функции

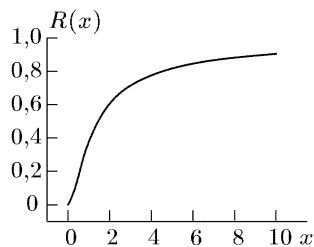


Рис. 6.2. Функция $R(x)$

$R(x)$ показан на рис. 6.2. В соответствии с этим рисунком при увеличении напряженности ЭП F до значений, при которых $|\langle \gamma_{\alpha'} j_{\alpha'} m | z | \gamma_{\alpha} j_{\alpha} m \rangle| eF \sim \sim 3 |W_{\alpha} - W_{\alpha'}|$, отношение интенсивностей $I_{\alpha\beta'}/I_{\alpha\beta}$ в (6.3) насыщается. Это происходит в той же области величин полей, где и зависимость смещения положения уровней от поля (6.1) переходит от квадратичной к линейной.

Заметим, что в обзоре [4] также приведено выражение для отношения интенсивностей «запрещенных» и «разрешенных» переходов. Оно правильно описывает предельные случаи $x \ll 1$ и $x \gg 1$. Однако, в промежуточной области использование формулы (4) из [4] может приводить к неточностям и следует пользоваться приведенной выше формулой (6.3).

Если переходы с различными m спектрально разрешаются, соотношение (6.1) может прямо использоваться для измерения F . Если нет, то следует учитывать результат усреднения по m , углу наблюдения и поляризациям излучаемых фотонов. В этом случае важна роль механизма возбуждения свечения. Если возбуждение происходит непосредственно в плазме, например, электронами с распределением скоростей без выраженной анизотропии, то такой механизм не селективен по m . При возбуждении же флуоресценции лазерным излучением следует учитывать направление вектора поляризации этого излучения по отношению к вектору ЭП \mathbf{F} . Необходимые соотношения для выполнения таких усреднений можно найти в работе [5].

Соотношения (6.1), (6.3) в большинстве случаев полезны для качественной интерпретации влияния ЭП на спектр. Говоря о количественной стороне и конкретных реальных системах следует анализировать справедливость сделанных допущений, в частности, об «изолированности» уровней.

Аналогично, в основе спектральных методов измерения индукции B магнитных полей (МП) лежит эффект Зеемана расщепления, частотного сдвига и поляризации света.

Укажем характерные масштабы значений внутриатомных F_A ЭП и B_A МП:

$$F_A = e a_B^{-2} \approx 5,1 \cdot 10^9 \text{ В/см} = 1,7 \cdot 10^7 \text{ СГС},$$

$$B_A = R_y / 137 \mu_B \approx 1,7 \cdot 10^7 \text{ Гс} = 1,7 \cdot 10^3 \text{ Тл},$$

где a_B , μ_B — радиус и магнетон Бора, $Ry \approx 13,6$ эВ — постоянная Ридберга. Значения F_A и B_A весьма велики, однако спектроскопические проявления внешних полей наблюдаются и при существенно меньших значениях, особенно с увеличением главного квантового числа n . Так, критическое значение электрического поля, при котором атом ионизируется, $F_{кр} = F_A/16n^4$, при $n = 10$ $F_{кр} \sim 3 \cdot 10^4$ В/см.

Влияние внутренних, связанных с протеканием тока, магнитных полей на свойства плазмы проявляется, главным образом, при больших токах. Это имеет место в импульсных сильноточных разрядах, установках типа ТОКАМАК, СТЕЛЛАРАТОР и т. п. (см. обзоры [1, 2]). При этом велика электронная плотность, а большой энерговыход ведет к нагреву, поэтому плазма таких объектов, как правило, приближается к равновесному состоянию. Поскольку в данной книге рассматривается, главным образом, неравновесная плазма, акцент будет сделан на измерения ЭП. Об измерениях магнитных полей см. п. 6.3.

6.1. Измерения электрических полей по спонтанному излучению атомов в плазме

6.1.1. Водородоподобные атомы. Этот случай важен для спектроскопии плазмы по двум причинам.

А. Спектр атома водорода (дейтерия) весьма чувствителен к наличию ЭП. Уровни водорода вырождены (в пренебрежении тонкой структурой) по квантовому числу l орбитального момента. Существуют поэтому состояния ϕ_k , представляющие собой суперпозицию состояний с одним и тем же значением главного квантового числа n и различными значениями l , в которых атом имеет ненулевое среднее значение проекции вектора дипольного момента \mathbf{d} на ось z : $\langle \phi_k | d_z | \phi_k \rangle \neq 0$. Если атом находится в состоянии ϕ_k , то распределение электронной плотности в нем является нецентральной (в отличие от случая, когда атом находится в состоянии с фиксированным значением орбитального квантового числа l). Будем считать, что ось z выбрана вдоль направления вектора ЭП \mathbf{F} . В состоянии ϕ_k отлично от нуля среднее значение оператора $\hat{V} = -d_z F$, являющегося оператором дипольного взаимодействия атома с полем F : $\hat{V}_{kk} \equiv \langle \phi_k | \hat{V} | \phi_k \rangle \neq 0$. В результате уже в первом приближении теории возмущений и при малых полях мы получаем линейное по полю F расщепление уровней энергии водородоподобного атома (линейный эффект Штарка).

Описание эффекта удобно проводить в параболической системе координат. Тогда формула для расщепления уровня энергии

атома водорода в поле F имеет вид (см., например, [5–11])

$$\Delta W = (3/2)n(n_1 - n_2)a_B e F, \quad n_1, n_2 = 0, 1, 2, \dots, n - 1. \quad (6.4)$$

Здесь n — главное квантовое число, а n_1 и n_2 — параболические квантовые числа. Крайние подуровни штарковского мультиплета отвечают случаю $|n_1 - n_2| = n - 1$. Положение крайних штарковских подуровней энергии определяется соотношением: $\Delta W^{(\text{lat})} = \pm(3/2)n(n - 1)a_B e F$.

Для больших значений n соотношение

$$|\Delta W^{(\text{lat})}| \approx (3/2)n^2 a_B e F \quad (6.5)$$

можно получить из простого квазиклассического рассмотрения [12]. Взаимодействие атома водорода с полем \mathbf{F} максимально тогда, когда большая полуось эллиптической орбиты, по которой вращается атомный электрон, направлена вдоль вектора \mathbf{F} . В свою очередь, среднее значение радиуса-вектора \mathbf{r} , проведенного из ядра атома водорода в точку, где находится атомный электрон, будет максимальным в предельном случае сильно вытянутого эллипса, вырождающегося в отрезок прямой. В последнем случае атомный электрон совершает прямолинейное движение по оси z между предельными точками $z = 0$ и $z = 2a$. Здесь $z = 0$ — это точка, в которой находится ядро атома водорода, а a — величина большой полуоси. Среднее значение модуля радиуса-вектора \mathbf{r} определяется соотношением

$$r_{\text{av}} = \int_0^{2a} dr r / v(r) \left(\int_0^{2a} dr / v(r) \right)^{-1}. \quad (6.6)$$

В (6.6) v — скорость атомного электрона. Скорость v и модуль радиуса-вектора атомного электрона \mathbf{r} связаны соотношением

$$v(r) = em_e^{-1/2} [2/r - 1/(a_B n^2)]^{1/2}, \quad (6.7)$$

которое следует из закона сохранения энергии. Подставляя (6.7) в (6.6), получаем: $r_{\text{av}} = (3/2)n^2 a_B$. Поскольку $|\Delta W^{(\text{lat})}| = er_{\text{av}} F$, мы приходим к соотношению (6.5).

Матричные элементы, определяющие дипольное взаимодействие атома водорода с ЭП \mathbf{F} в сферической системе координат, даются следующей формулой [5]:

$$\langle nlm | eFz | n(l-1)m \rangle = \frac{3}{2} e F a_0 n \left[\frac{(n^2 - l^2)(l^2 - m^2)}{4l^2 - 1} \right]^{1/2}. \quad (6.8)$$

Решение секулярного уравнения, в котором матричные элементы возмущения определяются формулой (6.8), дает уже в первом приближении отличное от нуля смещение уровней. То есть,

и классическое и квантовое рассмотрение приводит к выводу, что расщепление уровней энергии водородоподобных атомов (Н-атомов) линейно зависит от напряженности ЭП F .

Линейный характер зависимости расщепления уровней от F виден также и из общего выражения (6.1). В случае вырождения энергии по l или слабом расщеплении энергетических уровней с разными орбитальными моментами ($W_\alpha - W_{\alpha'} \approx 0$) и уже при любых малых значениях ЭП расщепление будет определяться выражением (6.1.б) и линейно зависеть от F .

Б. Другое обстоятельство, определяющее практический интерес к эффекту Штарка в водороде, обусловлено тем, что с увеличением главного квантового числа n (а присутствие в спектрах излучения переходов с таких уровней характерно для плазмы) любые атомы становятся водородоподобными (Н-атомы) [7–10].

При линейном расщеплении спектр переходов между этими уровнями определяется выражением

$$I^{(e)}(\Delta\omega) = \sum_{\alpha, \beta} G_{\alpha, \beta}(e) \delta(\Delta\omega - \kappa_{\alpha\beta} F). \quad (6.9)$$

В выражении (6.9) α и β — уровни, относящиеся к верхнему A и нижнему B состояниям, частота $\Delta\omega$ измеряется от несмещенной частоты перехода, $G_{\alpha, \beta}$ — интенсивность штарковской компоненты $\alpha \rightarrow \beta$, $\kappa_{\alpha\beta}$ — постоянная Штарка для перехода $\alpha \rightarrow \beta$, e — единичный вектор поляризации излучаемого фотона, дельта-функция $\delta(\Delta\omega - \kappa_{\alpha\beta} F)$ указывает спектральное положение центральных частот компонент $\alpha \rightarrow \beta$. Значения $G_{\alpha, \beta}(e)$ и $\kappa_{\alpha\beta}$ могут быть рассчитаны с помощью формул, приведенных в [5]. Напряженность электрического поля можно определить по (6.9) при сопоставлении экспериментальных значений расщепления спектральной линии Н-атома и интенсивностей ее штарковских компонент с расчетом.

По сказанному выше, выражение (6.9) для спектра при линейном штарк-эффекте является хорошим приближением в случае $F > \hbar\omega_{fs}^{(B)} \langle d^{(A)} \rangle^{-1} \equiv F^*$, где $\hbar\omega_{fs}^{(B)}$ характерное значение расщепления тонкой структуры нижнего уровня B , а $\langle d^{(A)} \rangle$ типичное значение дипольного момента верхнего уровня A атома водорода. Для бальмеровских спектральных линий водорода значение F^* можно грубо оценить как $(30n^2)$ кВ/см, где n — главное квантовое число верхнего уровня. Зачастую штарковские компоненты не разрешены из-за уширения линий и ограниченного спектрального разрешения, тогда штарковский эффект проявляется как уширение перехода $A \rightarrow B$.

В качестве примера на рис. 6.3 представлен профиль спектральной линии H_δ ($\lambda = 410$ нм), записанный в области катода в тлеющем разряде в водороде [13] при $F \approx 1200$ В/см, давлении 0,6 Торр, плотности тока $0,8$ мА/см². Расчетная кривая построена с учетом доплеровского уширения отдельных компонент и аппаратной функции спектрального прибора. На вставке рис. 6.3 показана структура штарковского спектра для линии

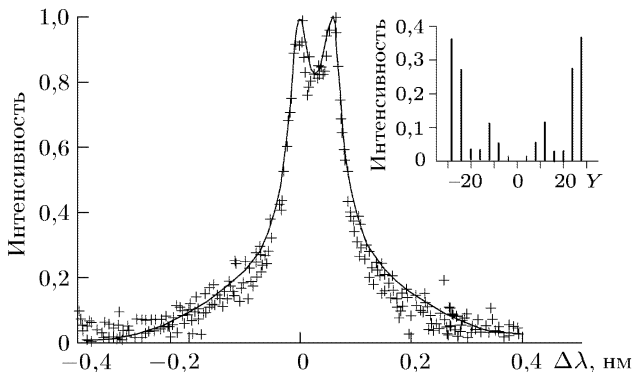


Рис. 6.3. Измеренный (значки) и рассчитанный (кривая) контуры линии H_δ при $F = 1200$ В/см. На вставке — расчетный спектр π -компонент ($\Delta m = 0$)

водорода H_δ . Параметр Y характеризует спектральное положение штарковских компонент, расположенных на частоте $\Delta\omega = 3hYF/(2m_e e)$ от центра ($\Delta\omega = 0$) рассматриваемой спектральной линии. В условиях эксперимента [13] минимальное ЭП, которое могло быть измерено по штарковскому уширению линии

H_δ составляло несколько десятков В/см. На рис. 6.4 показан результат измерения распределения поля в катодном слое при этих условиях.

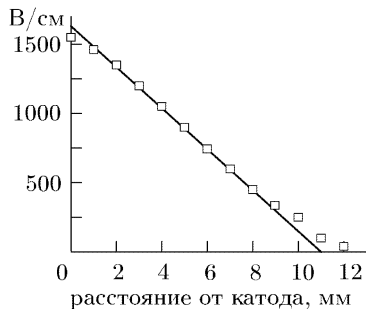


Рис. 6.4. Напряженность ЭП в катодном слое. Значки — измерения, прямая — аппроксимация

Направление вектора \mathbf{F} в плазме может быть определено с использованием поляризационных измерений спектра излучения и теоретической зависимости $G_{\alpha,\beta}$ от e . Наиболее «сильные» спектральные компоненты $\alpha \rightarrow \beta$ с вектором поляризации e , перпендикулярным вектору \mathbf{F} , в среднем, располагаются ближе к несмещенной частоте перехода $A \rightarrow B$, чем спектральные компоненты $\alpha \rightarrow \beta$ с вектором поляризации e параллельным вектору \mathbf{F} .

Пусть распределение ЭП в плазме описывается функцией $W(\mathbf{F}) = W(F, \theta, \phi)$, где θ и ϕ — углы в сферической системе координат, определяющие направление вектора \mathbf{F} , значение $W(\mathbf{F})d^3\mathbf{F}$ — вероятность нахождения конца вектора \mathbf{F} в элементарном объеме $d^3\mathbf{F}$. Такая ситуация возможна, например, когда ЭП \mathbf{F} является полем низкочастотной плазменной турбулентности или полем, создаваемым хаотически двигающимися ионами. Интегрируя уравнение (6.9) по функции распределения $W(\mathbf{F})$, можно получить выражение для спектра излучения [3]:

$$I^{(e)}(\Delta\omega) = \sum_{\alpha', \beta'} \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta G_{\alpha' \beta'} e) \frac{W(\Delta\omega/\kappa_{\alpha' \beta'}, \theta, \phi)}{\kappa_{\alpha' \beta'}} + I_0^{(e)}(\Delta\omega), \quad (6.10)$$

где α' и β' состояния, для которых $\kappa_{\alpha' \beta'} \neq 0$, $I_0^{(e)}$ — полный спектр несмещенных (центральных) компонент (при $\kappa_{\alpha' \beta'} = 0$). На рис. 6.5 показан контур спектральной линии H_{α} ($\lambda = 656$ нм), записанный в [14] в анодной области мощного ионного диода для двух ортого-

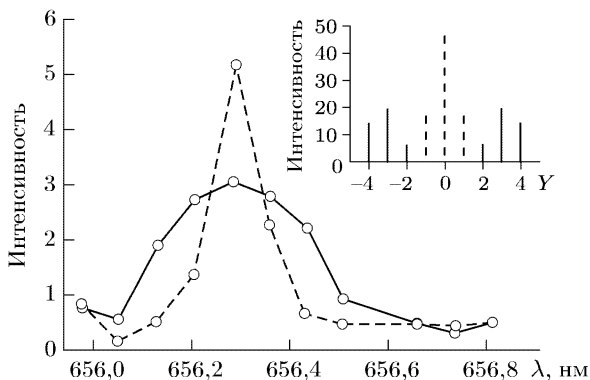


Рис. 6.5. Контур линии H_{α} при возбуждении ионным пучком. Сплошные и штриховые линии — наблюдения вдоль и поперек направлению пучка

нальных поляризацій, одна из которых совпадает с направлением ионного пучка. Видно существенное различие в ширинах этих контуров, которое связано с существованием «одномерной» турбулентности в плазме, электрический вектор которой направлен перпендикулярно поверхности анода. Значение средней амплитуды турбулентного ЭП оценивалось в [14] как 5 кВ/см. На вставке рис. 6.5 показана структура штарковского спектра линии H_{α} . Штриховые и сплошные линии соответствуют ортогональной и параллельной направлению вектора \mathbf{F} поляризациям.

Измерение регулярных квазимонохроматических ЭП (например, полей СВЧ) $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \cos \omega t$ можно проводить, опираясь на теорию развитую в [15], где показано, что спектр атома водорода в поле $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \cos \omega t$ описывается выражением

$$I^{(e)}(\Delta\omega) = \sum_{p=-\infty}^{+\infty} S_p^{(e)} \delta(\Delta\omega - p\omega), \quad S_p^{(e)} = \sum_{\alpha, \beta} G_{\alpha\beta}(\mathbf{e}) J_p^2\left(\frac{\kappa_{\alpha\beta} E_0}{\omega}\right), \quad (6.11)$$

$J_p(\kappa)$ — функция Бесселя. Спектр излучения, таким образом, состоит из ряда спутных линий, смещенных на частоту $\Delta\omega = p\omega$ ($p = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) от несмещенной ($\Delta\omega = 0$) линии перехода $A \rightarrow B$. Амплитуда ЭП E_0 может быть получена из отношения интенсивностей двух спутников S_p/S_q или из профиля суммарного контура группы спутников в спектре излучения. На рис. 6.6 показаны зависимости отношения интенсивностей S_1/S_0

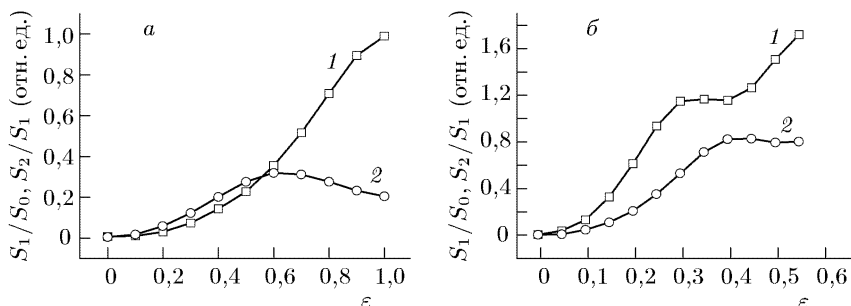


Рис. 6.6. Отношения спутников S_1/S_0 (1) и S_2/S_1 (2) для линий H_α (а) и H_β (б) в зависимости от приведенного ЭП

и S_2/S_1 от приведенной напряженности ЭП; $\varepsilon = 3\hbar E_0/(2m_e e\omega)$, для линий H_α и H_β . Зависимости построены с использованием результатов численных расчетов работы [16] и соответствуют направлению наблюдения перпендикулярно направлению ЭП без использования поляризационных элементов. На рис. 6.7 показан контур спектральной линии дейтерия D_γ в плазме в области фокусировки СВЧ излучения с частотой $f = 34,8$ ГГц [17]. В присутствии СВЧ излучения (кривая 1) видны два спутника на частотах $\Delta\omega = \pm\omega$. Отношение интенсивностей спутников на частотах $\Delta\omega = \pm\omega$ и $\Delta\omega = 0$ в представленном случае соответствует амплитуде СВЧ поля $E_0 \approx 1,24$ кВ/см. На вставке рис. 6.7 показана зависимость отношения интенсивностей спутников S_1/S_0 от напряженности приведенного поля $\varepsilon = 3\hbar E_0/(2m_e e\omega)$ для линии D_γ , при наблюдении перпендикулярно направлению ЭП.

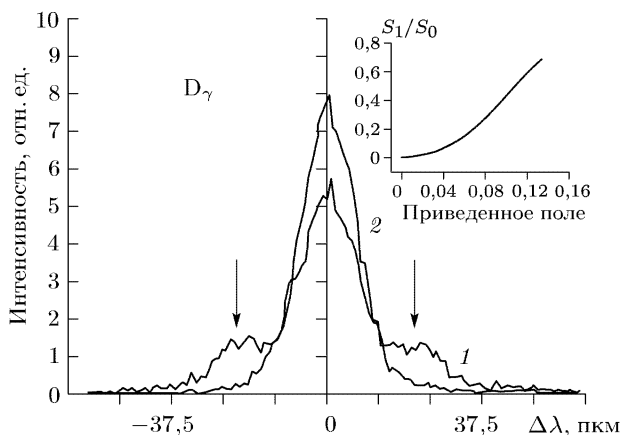


Рис. 6.7. Контуры линии D_γ , зарегистрированные при включенном (1) и выключенном (2) СВЧ поле. Вертикальные стрелки показывают положение спутников $\pm\omega$. На вставке показано отношение интенсивностей спутников в зависимости от приведенной амплитуды СВЧ поля

Случай турбулентной плазмы с сильными шумами и осцилляциями, когда ЭП турбулентности $\mathbf{E}_{\text{turb}}(t)$ не являются регулярными, а представляют из себя суперпозицию набора независимых гармоник с произвольными фазой ϕ_j и частотой ω_j , для спектральной диагностики $\mathbf{E}_{\text{turb}}(t)$ рассмотрен теоретически в работе [18] (см. также [3]).

6.1.2. Неводорородоподобные атомы. Достаточно последовательное аналитическое рассмотрение этого случая возможно при принятом выше допущении об изолированной двухуровневой системе (рис. 6.1). Примем дальнейшее упрощение и рассмотрим схему, когда верхняя подсистема A состоит из двух уровней α и α' , в то время как нижняя подсистема B состоит только из одного уровня β . Будем полагать, что в отсутствии ЭП переход $\alpha \rightarrow \beta$ разрешен, а переход $\alpha' \rightarrow \beta$ запрещен в дипольном приближении. Под действием статического ЭП \mathbf{F} происходят перемешивание волновых функций соответствующих уровням α и α' , штарковский сдвиг уровней (6.1), появление линий «запрещенных» переходов (6.3). Спектр излучения перехода $(\alpha, \alpha') \rightarrow \beta$ можно представить в виде

$$I(\Delta\omega) = I_\alpha \delta(\Delta\omega - \omega_{\alpha\beta} - \sigma_F) + I_f \delta(\Delta\omega - \omega_{\alpha'\beta} + \sigma_F), \quad (6.12)$$

$$I_\alpha = \cos^2(\eta/2), \quad I_f = \sin^2(\eta/2), \quad \eta = \arctg[2\mathbf{d}_{\alpha\alpha'}\mathbf{F}(\hbar\omega_{\alpha\alpha'})],$$

$$\sigma_F = [(1 + \text{tg}^2 \eta)^{1/2} - 1]/2.$$

Частота $\omega_{\kappa\kappa'}$ определяет расстояние между уровнями κ и κ' , $\mathbf{d}_{\alpha\alpha'}$ — матричный элемент дипольного момента атома между

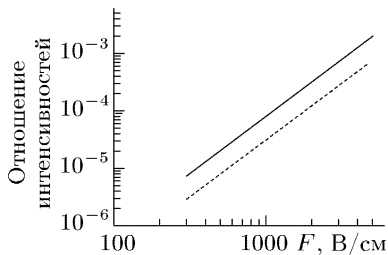


Рис. 6.8. Отношение интенсивностей линий запрещенного (2^1P-4^1P , $\lambda = 491,1$ нм) и разрешенного (2^1P-4^1D , $\lambda = 492,2$ нм) переходов гелия. Поляризация излучения параллельна (сплошная линия) и перпендикулярна (штриховая линия) направлению вектора \mathbf{F} статического ЭП

состояниями α и α' . Первый член в правой части уравнения соответствует разрешенным, а второй член — запрещенным спектральным линиям. Отметим, что, в отличие от водородных атомов, в пределе слабых полей ($|\mathbf{2d}_{\alpha\alpha'}\mathbf{F}/(\hbar\omega_{\alpha\alpha'})| \ll 1$) величина σ_F описывает квадратичное по полю F смещение уровней энергии. В принятом приближении для отношения интенсивностей I_a разрешенной к I_f запрещенной компонент может быть получено соотношение, аналогичное (6.3). В качестве примера на рис. 6.8 показана зависимость отношения интенсивностей

запрещенной спектральной линии 4^1P-2^1P ($\lambda = 491,1$ нм) и разрешенной спектральной линии 4^1D-2^1P ($\lambda = 492,2$ нм) атома гелия в ЭП F [3].

Рассмотрим случай переменного электрического поля $\mathbf{E}_0 \cos \omega t$ с относительно небольшой амплитудой E_0 так, что $|\mathbf{d}_{\alpha\alpha'}\mathbf{E}_0/[2\hbar(\omega_{\alpha\alpha'} - \omega)]| \ll 1$. Тогда спектр излучения для перехода $(\alpha, \alpha') \rightarrow \beta$ будет иметь следующий вид [3]:

$$I(\Delta\omega) = \delta(\Delta\omega - \omega_{\alpha\beta}) + S_- \delta(\Delta\omega - \omega_{\alpha'\beta} - \omega) + S_+ \delta(\Delta\omega - \omega_{\alpha'\beta} + \omega), \quad (6.13)$$

где $S_{\pm} = \{\mathbf{d}_{\alpha\alpha'}\mathbf{E}_0/[2\hbar(\omega_{\alpha\alpha'} \pm \omega)]\}^2$. Первое слагаемое в правой части уравнения (6.13) соответствует разрешенной спектральной линии $\alpha \rightarrow \beta$, а второе и третье — сателлитам запрещенной спектральной линии $\alpha' \rightarrow \beta$. С уменьшением частоты ω оба сателлита стремятся к положению запрещенной спектральной линии и, в пределе $\omega \rightarrow 0$, вместо двух сателлитов появляется запрещенная спектральная линия на частоте $\Delta\omega = \omega_{\alpha'\beta}$. При этом спектр $I(\Delta\omega)$ описывается уравнением (6.12), при $|\eta| \ll 1$. Для измерения амплитуды поля E_0 может быть использовано отношение интенсивностей одного сателлита запрещенной линии $\alpha' \rightarrow \beta$ и разрешенной линии $\alpha \rightarrow \beta$. Частота ω может быть определена из измерения расстояния между спектральным положением двух сателлитов, которое равно 2ω . Этот метод изучения осцилли-

рующих полей по сателлитам был предложен в [19] и впервые применен для диагностики плазмы в [20].

В случае сильных осциллирующих полей ($|\mathbf{d}_{\alpha\alpha'}\mathbf{E}_0/(2\hbar\omega_{\alpha\alpha'})| > 1$) отношение интенсивностей сателлитов в спектре излучения (6.13) становится функцией амплитуды ЭП: $S_-/S_+ = f(E_0)$. В адиабатическом приближении эта зависимость рассчитана в работе [18]. Удобство использования зависимости S_-/S_+ от E_0 для диагностики ЭП $\mathbf{E}_0 \cos \omega t$ связано с тем фактом, что в ряде случаев объем V_E локализации ЭП $\mathbf{E}_0 \cos \omega t$, из которого происходит излучение сателлитов оказывается много меньше объема V , из которого излучают разрешенные спектральные линии. Применение же традиционной диагностики, основанной на измерении зависимости S_{\pm}/I_a от E_0 может в этой ситуации приводить

к погрешностям из-за различия локализации соответствующих областей эмиссии. Такие квазилокальные измерения зависимости S_-/S_+ от E_0 были использованы для диагностики плазмы взаимодействующей с сильным СВЧ полем в [21]. На рис. 6.9 показаны спектры излучения ($4^1D, 4^1F$) $\rightarrow 2^1P$ в гелии, записанные в [21]. Переход $4^1D \rightarrow 2^1P$ разрешенный, а $4^1F \rightarrow 2^1P$ — запрещенный. Контур спектральной линии, испускаемой из области, отвечающей условию плазменного резонанса $\omega \approx \omega_{pe}$ имеет два сателлита (S_{\pm}) запрещенной линии $4^1F \rightarrow 2^1P$ (ω_{pe} — плазменная электронная частота). Полученное из этой зависимости значение $E_0 = (6,2 \pm 0,4)$ кВ/см.

Направления осциллирующего электрического поля, $\mathbf{E}(t) = 2^{-1}[\mathbf{E}_0(t)\exp(-i\omega t) + \mathbf{E}_0^*(t)\exp(i\omega t)]$, могут быть получены из поляризационных измерений сателлитов запрещенных спектральных линий. Состояние поляризации поля $\mathbf{E}(t)$ определяется элементами тензора $\sigma_{kk'} = \{E_{0k}E_{0k'}^*\}_{av}$, где $E_{0k}(t)$ ($k = 1, 2, 3$) — декартовы координаты комплексной амплитуды \mathbf{E}_0 , $\{\dots\}_{av}$ — усреднение по времени, звездочка означает комплексное сопряжение [22]. Чтобы получить все элементы тензора $\sigma_{kk'} = \{E_{0k}E_{0k'}^*\}_{av}$ необходимо провести серию поляризационных измерений спектров излучения как дипольно-разрешенных, так и запрещенных

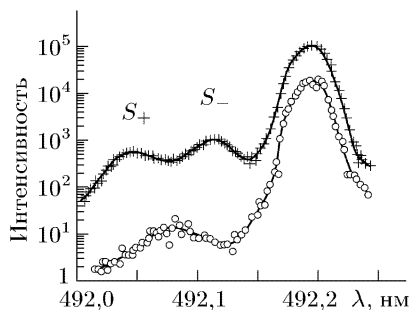


Рис. 6.9. Спектры гелия в области линии 492 нм в двух областях плазмы. Верхний — в области распространения СВЧ излучения мощностью 60 кВт. Нижний — вне области СВЧ

линий. Эта серия должна включать измерения спектров излучения как с линейной, так и с круговой поляризациями.

Говоря о классических штарковских эмиссионных методах, можно отметить следующие их достоинства и удобства. Во-первых, это наличие большого количества опубликованных данных по влиянию поля на контуры спектральных линий излучения атомов и ионов. Во-вторых, имеются развитые теоретические подходы, учитывающие, в том числе, эффекты временного поведения электрических полей плазмы. В-третьих, традиционная техника эмиссионной спектроскопии не требует сложного экспериментального оборудования. В-четвертых, эмиссионные методы играют ключевую роль в астрофизике, где использование активных методов диагностики невозможно. В то же время штарковские методы, основанные на анализе спектров собственного излучения плазмы, имеют некоторые ограничения. В частности, во многих случаях пространственное и временное разрешение измерений ЭП, основанное на эмиссионных методах, недостаточно высокое. Другое ограничение связано с эффектами доплеровского и столкновительного уширения, которые могут маскировать штарковскую структуру контура линии излучения. Наконец, в разрядах существуют «темные» области, где излучение спектральных линий не наблюдается. Эти ограничения отчасти преодолеваются лазерными спектральными методами.

6.2. Лазерная штарковская спектроскопия

Практически все особенности излучения лазеров с перестраиваемой частотой по сравнению с классическими вспомогательными источниками и собственным излучением плазмы оказываются полезными и в этом разделе спектроскопии плазмы:

- узкий спектр лазерного излучения обеспечивает высокое разрешение при изучении штарковских мультиплетов в спектрах поглощения;

- большая интенсивность в сочетании со специальными приемами детектирования поглощения (флуоресцентные ЛИФ, гальванические ОГ, внутрирезонаторные ВРЛС) обеспечивает высокую чувствительность и селективность измерений методами линейной спектроскопии;

- направленность пучков может быть использована в измерениях с пространственным разрешением;

- возможно использование методов нелинейной спектроскопии поглощения и рассеяния как для улучшения пространственного и спектрального разрешения (исключение доплеровского уширения, см. п. 3.5.1), так и для подавления эффектов столкновений при когерентном многофотонном смешении (п. 3.5.3, 3.5.4).

6.2.1. Штарковская спектроскопия атомов. Параметры ЭП могут определяться методами спектроскопии с частотно-перестраиваемыми лазерами при использовании оптических переходов с участием атомных уровней с большими значениями главного квантового числа (ридберговские атомы). Высокая чувствительность ридберговских атомов к влиянию ЭП обусловлена большим дипольным моментом и малыми расстояниями между энергетическими уровнями противоположной четности [8]. Как упоминалось выше, картина расщепления таких уровней близка к таковой для атома водорода с линейной зависимостью величины расщепления от поля. На рис. 6.10, *а* показана картина расщеп-

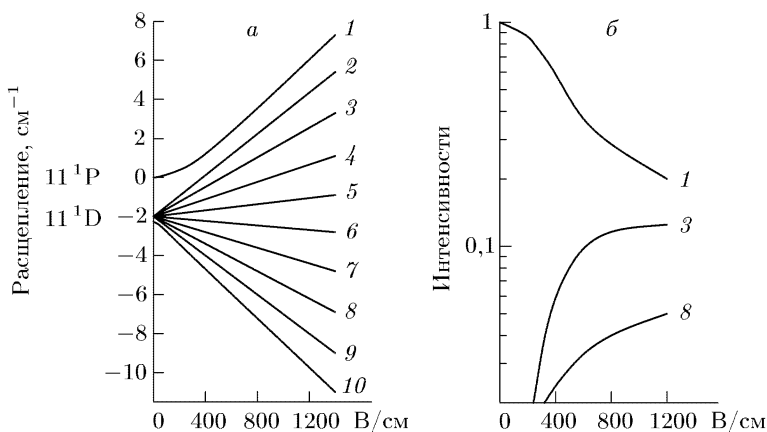


Рис. 6.10: *а*—расщепление уровня He ($n = 11, m = 0$); *б*—относительные интенсивности компонент

ления уровня гелия с $n = 11$ [4, 23]. В приведенном масштабе отличие расщепления от линейного заметно лишь для уровня $11P$ в области $E \leq 200$ В/см (состояние $11S$ находится много ниже по шкале энергий, вне поля рисунка). В данном примере фиксировано значение $m = 0$. В эксперименте такая картина может быть зарегистрирована при возбуждении атома из метастабильного состояния $2^1S(l = 0, m = 0)$ лазерным излучением, поляризованным вдоль направления ЭП ($\Delta m = 0$). Аналогичные иллюстрации, полученные прямыми расчетами, можно найти, например, в [24] для Li ($n = 15$), He ($n = 19$) [25], Ne ($n = 19$) [26] и др. На рис. 6.10, *б* показаны зависимости относительных интенсивностей компонент от величины ЭП.

При регистрации спектров помимо прямых измерений поглощения могут быть применены значительно более чувствительные оптико-гальванические и флуоресцентные методы (п. 3.4).

Главное квантовое число n штарковского мультиплета выбирается как компромисс между достаточной для формирования сигнала, связанного с поглощением, силой осциллятора ($\sim n^{-3}$) и величиной штарк-эффекта ($\sim n^2$). Дополнительное ограничение на величину n накладывается взаимодействием с соседними состояниями, плотность которых в спектре с ростом n возрастает. Отступление от схемы с «изолированными» уровнями (рис. 6.1) усложняет расчеты и интерпретацию расщепления и интенсивностей в мультиплетах, если, к тому же, затруднены прямые экспериментальные калибровки. Мощность и поляризация лазерного излучения также должны быть оптимизированы с учетом целей и условий проведения измерений. При относительно небольших мощностях и отсутствии насыщения перехода частотные характеристики и интенсивности компонент могут быть непосредственно использованы для измерений величины поля. Локализация области измерений может обеспечиваться, например, при ступенчатом возбуждении ридберговского уровня через промежуточное состояние в пересекающихся лазерных пучках.

На рис. 6.11, *а*, *б* показаны спектры штарковских мультиплетов в гелии (2^1S-11^1P) [4] и неоне ($2p^53p^3P_1-2p^5(2P_{1/2})11d'$) [26] при ОГ детектировании. И в том и в другом случаях использовались разряды с плоскими алюминиевыми электродами. Лазерное излучение, поляризованное перпендикулярно оси разряда, проходило на различных расстояниях от поверхности катода в области катодного падения с типичными значениями напряженности ЭП $\sim 10^2-10^3$ В/см. В условиях рис. 6.11, *б*, например, использовались два лазера на красителях, накачиваемых импульсным азотным лазером. Лучи пересекались под небольшим углом. Один из лазеров, генерирующий на длине волны 588,2 нм, производит возбуждение атома неона из метастабильного состояния $2p^53s^3P_2$ в состояние $2p^53p^3P_1$, а второй — с задержкой в несколько наносекунд, перестраиваемый вблизи длины волны 439,3 нм — из $2p^53p^3P_1$ на штарковский мультиплет $2p^5(2P_{1/2})11d'$. Задержка нужна для исключения ОГ эффекта на первой ступени возбуждения. Этому исключению способствует и тот факт, что лазерное возбуждение на первом этапе не дает сильного ОГ эффекта так как канал ассоциативной ионизации не работает из-за недостаточности энергии состояния. Напротив, вторая ступень обеспечивает эффективную ионизацию именно по этому каналу. Достижимое пространственное разрешение $\sim 10^{-3}$ см $^{-3}$.

В экспериментах [27] исследовались радиальные распределения напряженности поля в положительном столбе тлеющего разряда пониженного давления. Типичные значения напряженности в таких условиях ~ 10 В/см. При этом, даже для высоких значений $n \geq 26$ отдельные компоненты штарковских мультиплетов

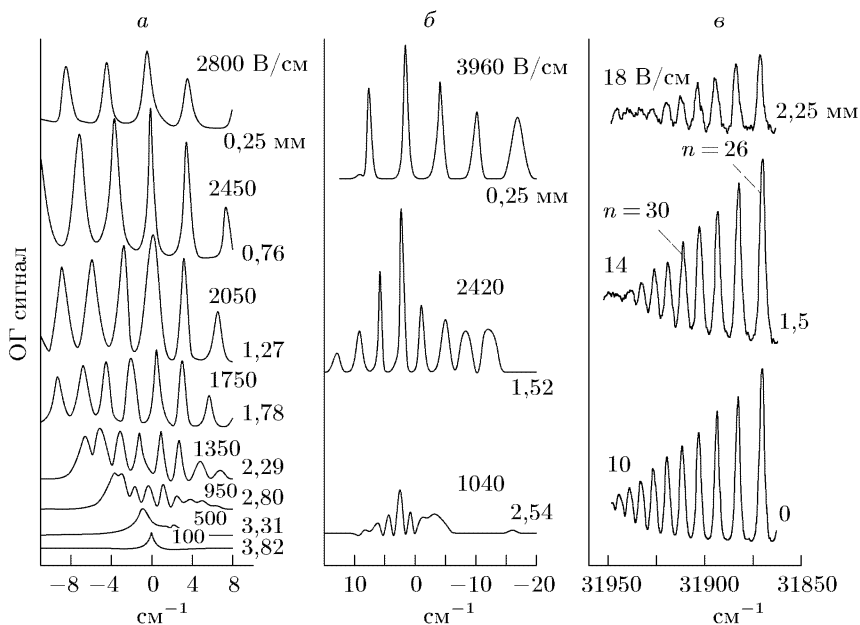


Рис. 6.11. Штарковские ОI спектры в области катодного падения тлеющих разрядов в гелии (2^1S-n^1P) при давлениях 3,5 Торр (а), 1,25 Торр (б) и неона ($3^3P_1-2^3P_{1/2}1d'$) при давлении 2 Торр (в [26]); а — $n = 11$ [4]; б — $n = (26-35)$ [4]. Значения напряженностей ЭП на рис. а приведены с графической точностью из работы [4]

в спектре перекрываются из-за доплеровского уширения. Примеры спектров, зарегистрированных на различных расстояниях от оси разряда в гелии при давлении 1,25 Торр и токе 1,2 мА в трубке диаметром 6 мм приведены на рис. 6.11, в. При использовании лазеров, однако, достаточно точно определяется уширение мультиплетов в целом. Эти данные могут быть смоделированы расчетами штарк-эффекта с учетом ширины линии лазерного излучения, а напряженность поля определяется из сравнения результатов расчета и измерений, аналогично описанному в п. 6.1.1. Для водородоподобных легких ридберговских атомов в [27] принималось (ср. с (6.4), (6.5)), что расстояние между крайними компонентами спектрального мультиплета [7, 8]

$$\Delta\omega = \frac{3h}{2\pi m_e Z} (n_u^2 - n_l^2) F, \quad (6.14)$$

n_u, n_l — главные квантовые числа верхнего и нижнего уровней перехода, F — напряженность ЭП в атомных единицах, $Z = 1$ для нейтральных атомов.

Из рис. 6.11, в видно, что максимальное значение $n_{u,\max}$, для наблюдаемых в спектре переходов уменьшается с ростом F . Это обусловлено известным эффектом Инглиса–Теллера (п. 2.1.2, [7, 8, 28–30]) ограничения серии, когда штарковское уширение водородного уровня становится сравнимым с расстоянием между соседними уровнями: $3eFa_B n^2 = e^2/a_B n^3$. Это дает простую оценку для границы серии,

$$F \text{ (В/см)} = 1,7 \cdot 10^9 (n_{u,\max})^{-5}, \quad (6.15)$$

что также может использоваться в измерении напряженности поля.

В работах [27, 31] было учтено также, что электрическое поле в условиях рис. 6.11, в складывается из постоянного поля от источника, поддерживающего разряд, имеющего векторный характер и статистического поля, направления которого усредняются за время наблюдения объемного заряда в дебаевской сфере (п. 1.1). В силу этого для нахождения постоянного поля численный коэффициент в (6.11) полагался равным $1,2 \cdot 10^9$. Подробнее об эффекте Штарка в плазменных микрополях см. ниже, гл. 7.

Значения напряженностей, определенные по уширению и по обрыву серий дали совпадающие результаты. При типичных ширинах мультиплетов $(2-3) \text{ см}^{-1}$ и ширине лазерной линии $0,15 \text{ см}^{-1}$ точность измерений поля по (6.14) оценивается как 1 В/см при значениях поля $F \sim 10 \text{ В/см}$. Значения напряженности поля также указаны на рис. 6.11, в.

Предельный переход к высоким значениям n соответствует приближению любых атомов к водородной схеме оптических переходов, однако, характеристики штарк-эффекта для многоэлектронных атомов, пригодные для количественных измерений, требуют расчетов, учитывающих такую приближенность. Они усложняются с увеличением массы атома по сравнению с легкими H, He, Ne, но также проводятся. Так, в работе [32] соответствующие расчеты выполнены для атома аргона, их результаты подтвердились при экспериментальной проверке [33]. Используя эти данные, авторы [32, 34] провели измерения напряженности поля в разрядах по переходам аргона с ЛИФ-регистрацией. В первых экспериментах [32] чувствительность составляла 140 В/см при измерениях в области катодного падения при давлении аргона 5 Торр . В более поздних измерениях при использовании ступенчатой схемы возбуждения лазерной флуоресценции аргона [35] (подробнее о методе см. ниже, п. 6.2.3) достигнута чувствительность 3 В/см при измерениях напряженности в индукционно-связанной плазме низкого (10^{-2} – 10^{-3} Торр) давления.

Если поглощение зондирующего излучения регистрируется методом ЛИФ, то сведения о поляризации флуоресцентного света также могут быть дополнительно использованы для измерения величины ЭП. Примером может служить работа [36], где такие исследования выполнены в периферических слоях плазмы ТОКАМАКа. В атомах гелия лазерным излучением возбуждались n^1D состояния из метастабильного состояния $\text{He}(2^1S)$. В дипольном приближении переходы $1S \rightarrow 1D$ запрещены, но при наличии ЭП происходит перемешивание n^1P и n^1D состояний, ослабляющее запрет и интенсивность флуоресценции на переходах $n^1D \rightarrow 2^1P$ может, как уже говорилось о методе ЛИФ, служить мерой ЭП. В данном случае, однако, заметный вклад в возбуждение дают квадрупольные переходы, так что интенсивность флуоресценции

$$I_{fl} \propto n_{2S} \rho_L [\kappa_S(F) + \kappa_Q], \quad (6.16)$$

где ρ_L — плотность мощности лазерного иллучения, n_{2S} — заселенность метастабильного уровня, κ_S — зависящий от поля «дипольный» коэффициент поглощения, κ_Q — «квадрупольный» коэффициент поглощения. Для разделения вкладов переходов различной мультипольности можно воспользоваться различием правил отбора по m и, как следствие, различием поляризаций возбуждаемой по различным каналам флуоресценции. Напряженность поля может быть получена из зависимости

$$F = G(D_p), \quad (6.17)$$

где D_p — степень поляризации флуоресценции, а $G(D_p)$ — функция, которая рассчитывается теоретически. Если поляризация лазерного излучения параллельна оси z , то величина D_p определяется соотношением $D_p = (I^z - I^y)/(I^z + I^y)$, где I^z и I^y — интенсивности флуоресцентного излучения с z - и y -поляризациями, соответственно. При возбуждении уровня 5^1D гелия чувствительность этого метода в условиях измерений в работе [36] составила ~ 10 В/см.

Возможность измерения не только абсолютной величины, но и направления вектора ЭП основывается на различии спектров поглощения лазерного излучения на дипольно-разрешенных переходах при разных углах между линейной поляризацией лазерного излучения и вектором ЭП \mathbf{F} . Это следует из правил отбора по магнитному квантовому числу: $\Delta m = 0$, когда лазерная поляризация параллельна вектору ЭП, и $|\Delta m| = 1$, когда она перпендикулярна вектору ЭП. Пусть вектор ЭП \mathbf{F} лежит в плоскости xz , но направление его неизвестно. Для нахождения направления вектора \mathbf{F} можно измерить значение интенсивностей I_μ^x

и I_μ^z сигнала, характеризующего поглощение лазерного излучения на линиях μ штарковского мультиплета для двух направлений поляризаций лазерного излучения, параллельных осям x и z , соответственно. Используя экспериментально полученное отношение $R_\mu(F) = I_\mu^x(F)/I_\mu^z(F)$ и теоретическую зависимость R_μ от угла θ между направлением вектора \mathbf{F} и осью z , можно определить θ , и, следовательно, направление вектора \mathbf{F} . Этот прием впервые применялся при измерениях радиальных распределений величины и направления ЭП в положительном столбе разряда в гелии [37]. Более детально поляризационные эффекты изучались в разряде в аргоне [34]. На рис. 6.12 теоретическая

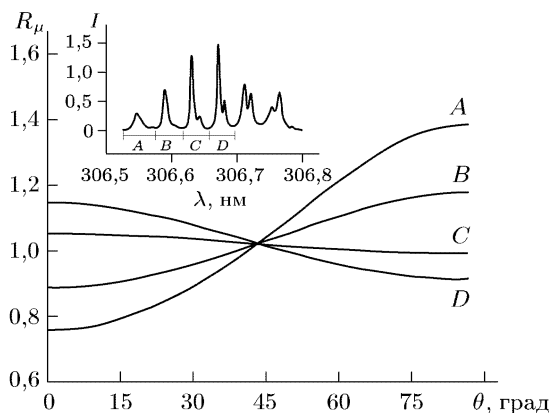


Рис. 6.12. Зависимость отношения $R_\mu(\theta)$ при $F = 3$ кВ/см. На вставке показан вид спектра (ОГ-детектирование) перехода $4s[3/2]_2 \rightarrow n = 9$ A, B, C, D

зависимость $R_\mu(\theta)$, рассчитанная при $F = 3$ кВ/см представлена для четырех штарковских компонент лазерного ОГ спектра перехода с метастабильного нижнего уровня $4s[3/2]_2$ на верхний уровень с главным квантовым числом $n = 9$ атома аргона. Было получено хорошее согласие экспериментальных и теоретических ОГ спектров аргона для различных углов θ и различных компонент штарковского спектра μ [35]. Погрешность измерения угла оценивалась в пределах $15\text{--}20^\circ$.

Упомянем также метод измерения напряженности СВЧ поля по интенсивности флуоресценции, возбуждаемой лазерным излучением с высокой плотностью мощности. Если на водородоподобный атом падают световая волна $\mathbf{E}_L = \mathbf{E}_{0L} \cos(\omega_L t + \phi_L)$ и СВЧ ЭП $\mathbf{E}_M = \mathbf{E}_{0M} \cos(\omega_M t + \phi_M)$, то в спектре флуоресценции присутствуют резонансные частоты:

$$\omega_L \approx \omega_{AB} + k\omega_M, \quad k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (6.18)$$

где ω_{AB} — частота атомного перехода между нижним уровнем «B» и верхним уровнем «A». Измеряются и сравниваются с расчетными зависимости интенсивности флуоресценции от интенсивности лазерного излучения. Метод был предложен в работе [38] и реализован в работе [39], где измерялись амплитуды СВЧ волны по флуоресценции на линии водорода H_{α} в диапазоне СВЧ мощности (40–60) кВт. Измеренные величины 4,3 кВ/см (45 кВт) и 5,5 кВ/см (60 кВт) подтверждены независимыми измерениями. О теории метода см. работы [40–42].

6.2.2. ЛИФ полярных молекул в электрическом поле. Аналогично ридберговским атомам двухатомные молекулы обладают близкорасположенными подуровнями противоположной четности. Такие близкорасположенные подуровни — подуровни Λ -удвоения — имеются в состояниях с $\Lambda \neq 0$, где Λ — проекция электронного орбитального углового момента на межъядерную ось. Подуровни молекулы обозначаются буквами «e» и «f». По определению (см. [43, 44]) подуровень «e» — это подуровень, имеющий четность $(-1)^J$, а подуровень «f» — это подуровень с четностью $(-1)^{J+1}$, где J — вращательное квантовое число уровня энергии молекулы. Здесь считается, что J — целое число. Для полярных двухатомных молекул подуровни Λ -удвоения связаны матричным элементом дипольного момента. Поэтому спектры полярных молекул, находящиеся в состояниях с $\Lambda \neq 0$, могут быть весьма чувствительны к действию ЭП Ф.

Спектральный метод измерения ЭП в плазме на основе штарк-эффекта и ЛИФ полярных двухатомных молекул был предложен в [45] (см. также, например, [46–48]). Лазерным излучением молекула из основного состояния $1^1\Sigma^+$ возбуждается в электронное состояние $1^1\Pi$ (рис. 6.1, 6.13). Электрическое поле (ЭП) перемешивает волновые функции подуровней Λ -дублета, и структура спектра флуоресценции для переходов с их участием модифицируется. Предположим, что полярная двухатомная молекула со структурой энергетических уровней, показанной на рис. 6.13, возбуждается лазерным излучением на переходе $R(J)$. Возбуждающее

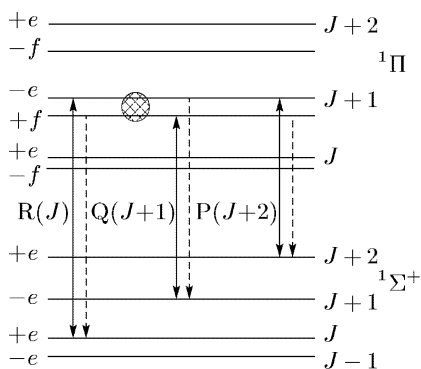


Рис. 6.13. Фотовозбуждение флуоресценции на переходах $1^1\Pi-1^1\Sigma$. Сплошные стрелки — разрешенные, штриховые — запрещенные переходы. Заштрихованный кружок символизирует перемешивание состояний

излучение возбуждает молекулу на переходе $R(J)$. Возбуждающее

излучение имеет ширину линии больше расстояния между уровнями Λ -дублета $\Delta_{ef}^{(J+1)}$ для вращательного уровня $J + 1$ состояния $^1\Pi$. В отсутствие поля \mathbf{F} в спектре возникающей флуоресценции присутствуют линии R(J) и P($J + 2$), линии Q($J + 1$) нет. Если ЭП присутствует и перемешивает состояния дублета, то появляется линия Q($J + 1$). В случае, когда лазерное излучение поляризовано вдоль z , параллельно \mathbf{F} , интенсивности P($J + 2$) и «новой» Q($J + 1$) линий в ЛИФ спектре описываются следующими выражениями [45]:

$$\begin{aligned} I_Q^z &= \sum_M \left\{ \frac{M^2 [(J+1)^2 - M^2]}{(J+1)^2(2J+1)(2J+3)} \left[\frac{\Phi^2}{1 + \Phi^2} \right] \right\}, \\ I_P^z &= \sum_M \left\{ \frac{[(J+1)^2 - M^2] [(J+2)^2 - M^2]}{(2J+1)(2J+3)^2(2J+5)} \left[\frac{2 + \Phi^2}{1 + \Phi^2} \right] \right\}, \\ I_Q^x &= \sum_M \left\{ \frac{[(J+1) - M^2] [(J+1)(J+2) - M^2]}{2(J+1)^2(2J+1)(2J+3)} \left[\frac{\Phi^2}{1 + \Phi^2} \right] \right\}, \\ I_P^x &= \sum_M \left\{ \frac{[(J+1) - M^2] [(J+2)(J+3) + M^2]}{2(2J+1)(2J+3)^2(2J+5)} \left[\frac{2 + \Phi^2}{1 + \Phi^2} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (6.19)$$

где $\Phi = 2\mu F M / [p(J+1)(J+2)]^2$, (J для Σ -состояния), M — проекция \mathbf{J} на \mathbf{F} , μ — дипольный момент молекулы в состоянии $^1\Pi$. (Заметим, что в [45] в выражении для Φ пропущен множитель $2p$). Пределы суммирования от $-J$ до J . Нетрудно видеть, что параметр Φ зависит от величины Λ -расщепления (Приложение 4, (П.4.6a)) $\Delta^{(J+1)} = p(J+1)(J+2)$, p — константа удвоения. Индексы z и x обозначают направления наблюдения флуоресценции.

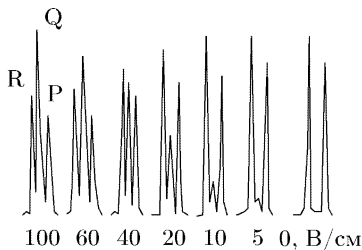


Рис. 6.14. Фрагменты спектров ЛИФ молекулы NaK при возбуждении состояния $V^1\Pi(v' = 5, J' = 4)$ с уровня основного состояния $X^1\Sigma(v'' = 0, J'' = 5$, линия P(5))

Ввиду сильной зависимости $\Phi \sim J^{-4}$ имеется возможность определять напряженность ЭП в широком динамическом диапазоне, варьируя J . Естественно, что возбуждение можно проводить и на частотах переходов P- или Q-ветвей. Тогда наложение ЭП будет дополнять спектр флуоресценции линиями Q- или P- и R-ветвей, соответственно. На рис. 6.14 показаны фрагменты спектра флуоресценции молекулы NaK при возбуждении на линии P(5) перехода

$X^1\Sigma$, $v'' = 0 \rightarrow V^1\Pi$, $v' = 5$ лазерным излучением, поляризованным перпендикулярно направлению ЭП различной напряженности [49]. Появление линий, обусловленных наложением поля заметно уже при $F \sim 5$ В/см (по оценкам [49] при таких полях штарковское расщепление порядка естественной ширины и полностью маскируется доплеровским уширением).

Сравним формулу (6.19) с формулой (6.3). Если в формулах (6.19) не учитывать, для наглядности, суммирование по M , то для отношения интенсивностей запрещенной (Q) и разрешенной (P) линий в спектре флуоресценции нетрудно получить выражение

$$\frac{I_Q}{I_P} \propto \frac{\Phi^2}{2 + \Phi^2} \propto \frac{x^2}{1 + x^2}. \quad (6.20)$$

Здесь $x = D_{ef} F / \Delta_{ef}^{(J+1)}$, причем величина D_{ef} с точностью до численного множителя совпадает с матричным элементом дипольного момента между подуровнями Λ -удвоения e и f . Из сопоставления формул (6.3) и (6.20) нетрудно видеть, что в предельных случаях малых полей F ($x \ll 1$) и больших полей F ($x \gg 1$) они идентичны. Однако в промежуточной области ($x \sim 1$), когда величина дипольного взаимодействия атома (молекулы) с полем F того же порядка, что и расстояние между близкими верхними уровнями, имеется заметное различие. Причина такого различия заключается в следующем. В случае формулы (6.3) речь идет о спонтанных радиационных переходах из верхнего уровня α . Роль ЭП F заключается лишь в модификации дипольных матричных элементов $d_{\alpha\beta'}$ и $d_{\alpha\beta}$ для переходов с уровня α на нижние уровни β и β' . Вследствие этого появляется зависимость от поля F сил осцилляторов для рассматриваемых переходов $\alpha \rightarrow \beta'$ и $\alpha \rightarrow \beta$, а значит и интенсивностей соответствующих спектральных линий. В случае формулы (6.20) речь идет о лазерно-индуцированной флуоресценции. В этом случае поле F модифицирует также и дипольные матричные элементы, связывающие нижние уровни электронного состояния Σ и подуровни Λ -удвоения e и f . Следствием этого являются два эффекта. Во-первых, возникает зависимость от поля F населенностей подуровней Λ -удвоения e и f , поскольку заселение указанных подуровней происходит при лазерном возбуждении из нижнего электронного состояния Σ . Во-вторых, появляется зависимость от поля F сил осцилляторов для переходов из состояний Λ -удвоения e и f на нижние уровни, принадлежащие электронному состоянию Σ . Таким образом, основная причина, приводящая к отличию формул (6.3) и (6.20), заключается в том, что формула (6.20) учитывает эффект, который не охватывается формулой (6.3) — наличие зависимости населенностей верхних подуровней (подуровней Λ -удвоения e и f) от поля F .

Отметим существенное ограничение этого метода. Формулы (6.19) получены в предположении о чисто радиационном заселении и распаде уровней ^1P состояния. Это приемлемо лишь для условий плазмы (и газа) малой плотности, когда столкновениями частиц в ^1P состояниями с окружающими частицами, приводящими к переходам между уровнями Λ -дублета и зеемановскими уровнями с различными M , можно пренебречь. Систематические сведения о сечениях таких столкновений отсутствуют и условие применимости (6.19) в виде $\tau_r < \tau_c$ (τ_r , τ_c — времена радиационного распада и газокинетических столкновений) следует считать приближенным (заметим, что сечения тушения $\text{NaK}(^1\text{P})$ атомами инертных газов и простыми неполярными молекулами, согласно измерениям [49] составляют $\sigma \sim (1-3) \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$). В работе [50] формулы, аналогичные (6.15), выведены в предположении, что зеемановские уровни с различными M из-за столкновений имеют одинаковые заселенности в пределах каждого из Λ -уровней.

В этом, противоположном предыдущему предельном случае, для возбуждения на R -ветви (рис. 6.10), поляризации лазерного излучения параллельно направлению z ЭП и наблюдении флуоресценции по оси x формулы имеют вид [50]

$$I_Q = \frac{1}{(J+1)^2(2J+1)(2J+3)^2} \times$$

$$\times \sum_{M=-(J+1)}^{J+1} \sum_{M_1=-J}^J [(J+1)^2 - M_1^2] \times$$

$$\times [(J+1)(J+2) + M^2] (1 - \cos \beta_M \cos \beta_{M_1}),$$

$$(6.21)$$

$$I_P = \frac{1}{(2J+1)(2J+3)^3(2J+5)} \times$$

$$\times \sum_{M=-(J+1)}^{J+1} \sum_{M_1=-J}^J [(J+1)^2 - M_1^2] \times$$

$$\times [(J+2)(3J+7) - M^2] (1 + \cos \beta_M \cos \beta_{M_1}),$$

где

$$\cos \beta_M = (1 + \Phi_M^2)^{-1/2}, \quad \Phi_M = \frac{2\mu MF}{(J+1)(J+2)\Delta_{ef}^{(J+1)}}. \quad (6.22)$$

При записи (6.21), (6.22) предусмотрено также, что $\Delta^{(J+1)}$ может быть аппроксимировано различными выражениями (табл. 6.1, Приложение 4).

К аналогичным эффектам перемешивания могут приводить и столкновения с электронами. По этим причинам область применимости этого высокочувствительного метода — низкие давления и степень ионизации. Оценка роли столкновений может быть выполнена экспериментально. Можно, например, проконтролировать присутствие запрещенных линий при минимальных полях. Если это возможно проверить по условиям эксперимента, то измеренные пространственные распределения F от катода к аноду должны при интегрировании дать полное падение напряжения на электродах. Полезную информацию могут дать измерения при различных давлениях газа плазмы.

Другая трудность связана с тем, что выбор молекул, отвечающих предпосылкам метода в приемлемой для измерений области спектра ограничен. До настоящего времени в измерениях использовались лишь 4 молекулы, некоторые сведения о которых приведены табл. 6.1.

Таблица 6.1

Константы полярных двухатомных молекул

Молекула	BCl	BH	CS	NaK
Переход	$X^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ ($\lambda \sim 270$ нм)	$X^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ ($\lambda \sim 430$ нм)	$X^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ ($\lambda \sim 260$ нм)	$X^1\Sigma^+ - B^1\Pi$ ($\lambda \sim 585$ нм)
$\mu(^1\Pi)$, Дебай	0,93	0,58	0,67	2,4
$\Delta^{(J+1)}(^1\Pi)$, см ⁻¹	$2,5 \cdot 10^{-5}$ $J(J+1)$	0,0389-0,0027 $(v+1/2)$ $J(J+1)$	$2,5 \cdot 10^{-4}$ $J(J+1)$	$6,5 \cdot 10^{-7}$ $J(J+1)$ (для $v' = 1$)

Несмотря, однако, на эти ограничения метод нашел достаточно широкое практическое применение. Указанные в табл. 6.1 молекулы часто образуются в плазмохимических реакторах, реализующих технологии травления, очистки поверхностей и т. д. при низкой плотности плазмы. Проведены подробные исследования ЭП в реакторах с высоким пространственным и временным разрешением, динамики приповерхностных слоев и т. д. (см., например, [51]).

6.2.3. Многофотонное возбуждении атомов. Одна из проблем выбора рабочей частицы в штарковской ЛИФ спектроскопии связана с тем, что длины волн переходов из основного электронного состояния в возбужденные у большинства стабильных атомов и молекул приходятся на УФ и ВУФ области спектра вне полос перестройки стандартных лазеров (рис. 3.7). Эта проблема в ряде случаев преодолевается методами многофотонного возбуждения флуоресценции.

В работе [52] была применена нелинейно-оптическая схема возбуждения $(2 + 1)$ -фотонами. В этой схеме (рис. 6.15, а) атом водорода возбуждался с помощью двухфотонного поглощения из основного состояния в состояние с $n = 2$ УФ лазерным излучением $\lambda = 243$ нм. При поглощении встречных фотонов снимается

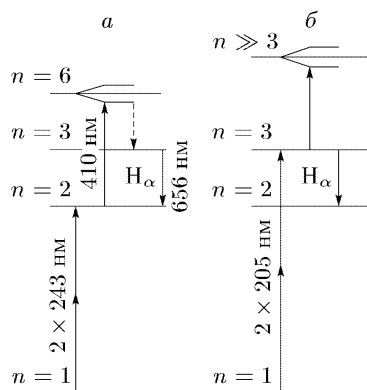


Рис. 6.15. Схемы $(2 + 1)$ -фотонной штарковской спектроскопии водорода: а — возбуждение H_{α} с участием каскадных переходов; б — прямое возбуждение H_{α}

доплеровское ограничение спектрального разрешения (п. 3.5.1). Длины волн второго лазера перестраиваются в области компонент штарковского мультиплета перехода $n = 2 \rightarrow n = 6$. ЭП F можно было определить из расщепления уровня $n = 6$. Спектр поглощения регистрировался по изменению интенсивности флуоресценции H_{α} , возникающей в результате каскадных спонтанных переходов $n = 6 \rightarrow \dots \rightarrow n = 3$. Чувствительность в условиях тлеющего разряда [52] составила около 50 В/см.

Для исключения лимитирующей чувствительности стадии возбуждения детектируемой линии

H_{α} через спонтанные каскадные переходы в [53] предложено развитие идеи $(2 + 1)$ -фотонной схемы (рис. 6.15, б). В этой версии двумя фотонами возбуждается непосредственно уровень $n = 3$, с которого излучением второго перестраиваемого лазера сканируются мультиплеты переходов $n_l = 3 \rightarrow n_u \gg 3$. Поглощение фиксируется по уменьшению интенсивности флуоресценции H_{α} (fluorescence — dip spectroscopy). Этот прием позволил наблюдать состояния вплоть до $n_u = 55$ (при $F = 0$). Необходимо отметить, что мощность УФ лазеров накачки в обоих случаях должна быть ограничена, чтобы предотвратить быструю фотоионизацию атомов из состояний $n = 2$ или $n = 3$. С другой стороны, использование несфокусированных лазерных пучков позволяет получать пространственное распределение с простой оптической схемой и CCD камерой. Данная версия $(2 + 1)$ -схемы обладает более высокой чувствительностью, измеряемые напряженности ЭП оказываются около 5 В/см. Большое число доступных наблюдению ридберговских состояний обеспечивает широкий динамический диапазон измеряемых ЭП. О применениях $(2 + 1)$ -фотонных схем в диагностике плазмы см., например, работы [54, 55] и обзоры [40, 56].

Заметим, что fluorescence-dip-техника детектирования, предложенная вначале для штарковской спектроскопии двухфотонных процессов, успешно затем применялась и в спектроскопии поглощения при ступенчатых схемах возбуждения. Она, в частности, использовалась в уже цитированной в разделе 6.2.1 работе [35] при измерениях напряженности поля по штарковским мультиплетам атома аргона и, по-видимому, может быть распространена и на иные случаи, когда поглощение происходит частицами в метастабильных состояниях.

Альтернативой ЛИФ детектирования в субдоплеровской штарковской спектроскопии двухфотонного поглощения может быть оптико-гальваническое детектирование. Так, в работе [57] ОГ эффект использовался для регистрации спектра поглощения $H(1S-2S, 3S, 3D)$. В измерениях напряженности ЭП чувствительность составила около 30 В/см.

Резюмируя, можно сказать, что появление методов лазерной спектроскопии высокого разрешения, основанных на регистрации спектральных компонент с изменяющимися, в зависимости от приложенного поля, интенсивностями в молекулах и записи спектров штарковских мультиплетов с участием высоких ридберговских уровней в атомах существенно расширили возможности диагностики ЭП плазмы. К общим ограничениям этих методов относятся:

- все схемы с ЛИФ детектированием испытывают затруднения при диагностике плазмы с интенсивным собственным свечением, поэтому они с наибольшим успехом используются для изучения сложной структуры полей в «темных» приэлектродных или пристеночных слоях;

- возможности методов для измерения коррелированных полей ограничены сравнительно низкими плотностями электронов, типично $n_e \sim 10^{13} \text{ см}^{-3}$, в силу эффектов перемешивания состояний и наличия в плазме статистических полей объемных зарядов;

- как и методы, основанные на регистрации «запрещенных» в отсутствие поля компонент, измерения штарковского расщепления также ограничены давлением газа, при котором уширение компонент мультиплета становится сопоставимым с расстоянием между уровнями с соседними значениями главного квантового числа n и тушением люминесценции. По порядку величины типично уширение $\Delta\nu/N \sim 10^{17} \text{ см}^2$ при $n > 10$, энергетический зазор между ридберговскими уровнями $\sim 10^5/n^3 \text{ (см}^{-1}\text{)}$, число компонент $2n - 1$ [58], и при давлении более 10 Торр ($N > 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) измерения проблематичны.

Некоторые из указанных трудностей могут быть минимизированы с использованием новых методов когерентной лазерной спектроскопии.

6.2.4. Когерентная штарковская спектроскопия четырехволнового рассеяния. Схема процессов, на которых основывается этот метод, является развитием схем КАРС спектроскопии (п. 3.5.4) и показана на рис. 6.16 в сопоставлении с ними. Случаи *a* и *б* соответствуют общей и вырожденной схемам

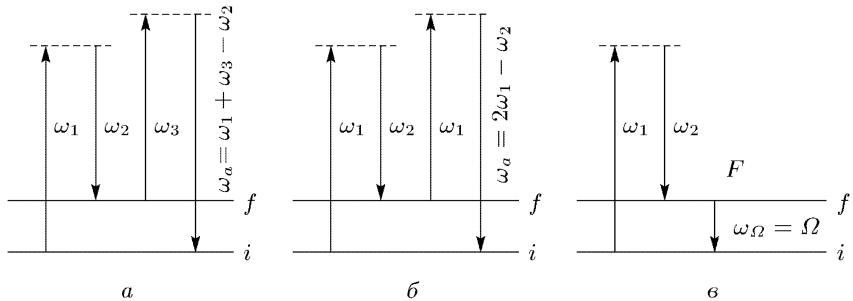


Рис. 6.16. Схемы четырехфотонных переходов: *a* — невырожденный процесс КАРС; *б* — вырожденный процесс КАРС (рис. 3.33); *в* — генерация ИК излучения во внешнем статическом поле ($\omega_3 = 0$)

КАРС. Схема штарковской спектроскопии рассеяния поясняется рис. 6.16, *в* и, по существу, является предельным случаем невырожденной схемы *б*, когда рассеиваемая волна имеет частоту $\omega_3 \approx 0$, что соответствует помещению частицы в (квази)статическое ЭП. Результатом рассеяния является новая волна с частотой $\omega_\Omega = \Omega$ комбинационно-активного молекулярного колебательного перехода. Продолжая аналогию с феноменологической КАРС-схемой и полагая направления векторов поляризации пучков накачки и ЭП совпадающими, можно представить интенсивность излучения, индуцированного статическим ЭП при бигармонической накачке, в виде (ср. с (3.83а, б))

$$I_\Omega \sim |\chi_\Omega^{(3)}|^2 I_1 I_2 F^2. \quad (6.23)$$

Поэтому по интенсивности I_Ω можно определить напряженность ЭП.

Переход от полей с частотами в области оптических к постоянному полю достаточно формален, но удобен тем, что позволяет использовать развитую теорию КАРС. Физический же смысл возникновения ИК излучения достаточно прост. В отсутствие поля в пределах электронного состояния излучательный переход запрещен по четности, в присутствии поля в комбинирующие состояния «подмешиваются» иные электронные состояния с другой четностью [8]. В принципе, появление рассеянного излучения

на собственной частоте комбинационного перехода так же, как и в описанных выше в п.п. 6.2.1–6.2.3 случаях, есть проявление снятия запрета на излучение, однако, имеется и принципиальное отличие. Описанное рассеяние представляет многофотонный когерентный процесс. В нем рассеивающая частица не фиксируется в промежуточных состояниях с конечными временами жизни и роль столкновений резко уменьшается. Экспериментальные исследования показывают, что связь интенсивности рассеяния с величиной напряженности ЭП (6.23) сохраняется вплоть до давлений в единицы и десятки атмосфер [59].

По этой причине естественной областью применения метода рассеяния к исследованиям газовых разрядов является область повышенных давлений.

Экспериментальная техника, реализующая такой метод базируется на КАРС-спектрометре (рис. 3.33), в котором предусмотрен дополнительный канал регистрации ИК излучения. Подробно установка и методика измерений описаны, например, в работах [40, 59–61].

Для исследования направления вектора ЭП следует определить поляризацию рассеянного излучения [62]. Следуя указанной выше аналогии, используем КАРС-теорию для выражения поляризации рассеяния (п. 3.5.4). Для изотропной среды и трех волн накачки вектор нелинейной поляризации может быть определен через компоненты тензора нелинейной восприимчивости третьего порядка $\chi_{ijkl}^{(3)} = \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_\Omega; 0, \omega_1, -\omega_2)$ и электрические вектора волн накачки. Опуская частотные аргументы, для поляризации, определяющей направление вектора напряженности поля рассеянного излучения, можно записать [63], что

$$\mathbf{P}_\Omega^{(3)} = 6F E_1 E_2 \left\{ \chi_{1122}^{(3)} \mathbf{e} (\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2^*) + \chi_{1212}^{(3)} \mathbf{e}_1 (\mathbf{e} \mathbf{e}_2^*) + \chi_{1221}^{(3)} \mathbf{e}_2^* (\mathbf{e} \mathbf{e}_1) \right\}, \quad (6.24)$$

где F, E_1, E_2 — напряженности, $\mathbf{e}, \mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2$ — единичные векторы, показывающие направления постоянного поля и волн накачки ω_1 и ω_2 , соответственно; χ_{ijkl} — компоненты тензора нелинейной восприимчивости. Восприимчивости $\chi^{(3)}$ являются тензорами 4 ранга с 81 компонентами, однако в силу симметрии для изотропной среды, только три из них независимы $\chi_{1111} = \chi_{1122} + \chi_{1212} + \chi_{1221}$. Для полностью симметричных колебаний, в частности, для молекулы H_2 в основном электронном состоянии $\chi_{1212}^{(3)} = \chi_{1221}^{(3)}$. В этом случае остаются независимыми только две компоненты тензора нелинейной восприимчивости. Из (6.24) следует, что

сигнал имеет максимальную интенсивность при условии параллельности поляризации всех трех полей. Поворачивая плоскость поляризации одной из волн накачки, например ω_1 , при сохранении поляризации волны накачки ω_2 параллельно постоянному полю, можно определить все компоненты тензора восприимчивости.

При коллинеарных векторах поляризации волн накачки ($\mathbf{e}_1 \parallel \mathbf{e}_2$) вектор поляризации сигнала можно представить в виде

$$\mathbf{P}_\Omega^{(3)} = 6F E_1 E_2 \left\{ \chi_{1122}^{(3)} \mathbf{e} + 2\chi_{1212}^{(3)} \cos \varphi \cdot \mathbf{e}_1 \right\}, \quad (6.25)$$

где φ — угол между вектором постоянного поля \mathbf{e} и векторами поляризации волн накачки $\mathbf{e}_1 \parallel \mathbf{e}_2^*$. Таким образом, по направлению поляризации ИК сигнала находится ориентация постоянного электрического поля. Могут быть использованы различные процедуры измерений [62].

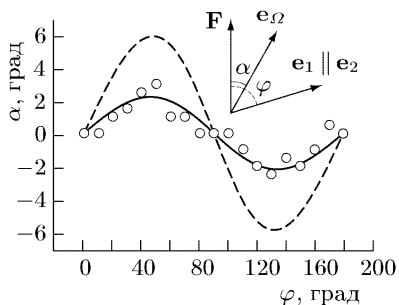


Рис. 6.17. Зависимость угла α отклонения вектора поляризации \mathbf{e}_Ω рассеянного излучения от направления вектора ЭП \mathbf{F} от угла φ между коллинеарными векторами $\mathbf{e}_1 \parallel \mathbf{e}_2$ и вектором \mathbf{F} ЭП. Сплошная кривая — расчет для N_2 по (6.24). Точки — измерения для N_2 . Штриховая кривая — расчет для N_2

электрического поля малы (по измерениям в работе [62] отношение $\chi_{1122}^{(3)}/\chi_{1212}^{(3)} = 17,3 \pm 2,1$). Рассчитанные в работах [40, 62] отклонения показаны на рис. 6.17, в сплошной кривой. Максимальное отклонение составляет $\sim 3^\circ$. Рассчитанные отклонения для молекулы азота [40] также показаны на рис. 6.17.

Как следует из (6.24), в случаях $\mathbf{e}_1 \parallel \mathbf{e}_2 \parallel \mathbf{e}$ или $\mathbf{e}_1 \parallel \mathbf{e}_2 \perp \mathbf{e}$ поляризация ИК сигнала $\mathbf{e}_\Omega \parallel \mathbf{e}$ (рис. 6.17). Таким образом, проведя два измерения с поляризациями излучения лазеров в двух ортогональных плоскостях можно измерить компоненты вектора электрического поля, которые будут определяться через интен-

Например, если $\mathbf{e}_1 \parallel \mathbf{e}_2$, то при известном направлении вектора ЭП \mathbf{F} можно построить зависимость угла α между векторами поляризации ИК сигнала и вектором поля от угла φ между коллинеарными векторами поляризации лазеров и вектором поля (рис. 6.17). Измерение поляризации ИК сигнала с помощью анализатора перед приемником излучения, позволяет определить направление вектора напряженности электрического поля по построенной зависимости. Для молекулы водорода отклонения вектора поляризации ИК излучения от вектора постоянного элект-

сивности ИК сигнала:

$$\sqrt{I_{\Omega t}} \propto \chi_{1111} F_t E_1 E_2, \quad \sqrt{I_{\Omega n}} \propto \chi_{1122} F_n E_1 E_2. \quad (6.26)$$

Пример исследования ЭП в разряде в водороде при атмосферном давлении, скользящем по поверхности феррита, выполненного в работе [64], иллюстрируется рис. 6.18. Исследовался механизм

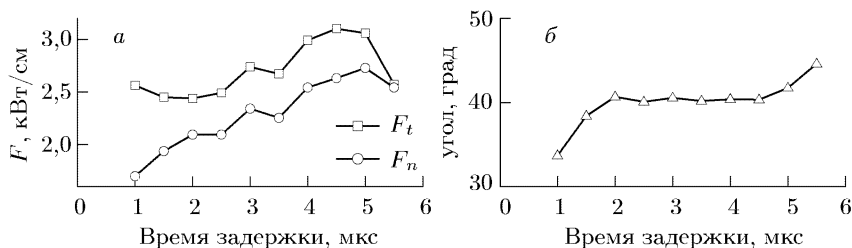


Рис. 6.18. Скользящий разряд по поверхности феррита. Поведение во времени: тангенциальной F_t и F_n составляющих напряженности ЭП (а); угла поворота вектора ЭП по отношению оси распространения лидера разряда (б)

распространения разряда, для чего поле измерялось в промежутке между распространяющимися катодо- и анодо-направленными лидерами в зависимости от времени по отношению к моменту коммутации напряжения. Приведены зависимости для нормальной и тангенциальной составляющих ЭП, а также для угла поворота его вектора относительно оси распространения разряда.

Заключая настоящий раздел, посвященный методам спектроскопических исследований электрических полей в плазме и газе, отметим, что в последние годы в этой области отмечается заметный прогресс.

В классической эмиссионной спектроскопии новые, более точные и надежные результаты получены для диагностики по спектрам водородных и неводородоподобных атомов. Развита и проверена экспериментально новые подходы в изучении гармонических и негармонических колебаний плазмы и плазменных турбулентностей. В то же время в классических экспериментальных методах остаются ограничения по чувствительности, связанные со спектральным и пространственным разрешением, доплеровским уширением.

Применение лазерных методов в штарковской спектроскопии плазмы открывает новые возможности изучения электрических параметров плазмы, обеспечивая измерение электрических полей в широком динамическом диапазоне. Классическая и лазерная штарковская спектроскопия развиваются, дополняя друг друга. Их комбинации позволяют в настоящее время исследовать плазму в широкой области давлений и состава.

6.3. Исследования магнитных полей

В соответствии с общими замечаниями в начале главы 6, ограничимся краткими сведениями об основных оптических и спектральных методах измерения магнитных полей.

6.3.1. Измерения, основанные на эффекте Фарадея.

При распространении света в однородной плазме вдоль линии магнитного поля наблюдается эффект Фарадея — вращение плоскости поляризации световой волны. Если индукция магнитного поля B в Гс, λ — длина волны в см; протяженность плазмы L в см; плотность электронов n_e в см^{-3} , то угол поворота поляризации φ , рад (см., например, [65, 66]) равен

$$\varphi \approx 2,6 \cdot 10^{-17} \lambda^2 B n_e L. \quad (6.27)$$

Это соотношение используется для измерений поля и из него видно, что чувствительность не высока. При зондировании плазмы излучением с длиной волны в видимой области $\lambda = 5 \cdot 10^{-5}$ см, $B = 10^4$ Гс, $n_e = 10^{19}$ см^{-3} , $L = 1$ см величина $\varphi \approx 7 \cdot 10^{-3}$, т.е. около полградуса. В принципе, современные методы измерений поворота плоскости поляризации могут фиксировать $\varphi \sim 10^{-7}$, однако, это сопряжено с применением весьма прецизионной техники [67]. Более существенно, однако, что эффект Фарадея является лишь одним из механизмов возникновения двулучепреломления плазмы из-за ее наведенной магнитным полем анизотропии. Последняя может быть обусловлена также наличием различного рода неоднородностей. Поэтому увеличение длины волны λ , снижающее пространственное разрешение, не всегда приведет к повышению чувствительности измерений. В качестве границ области применимости метода в работе [65] указываются:

— правомерность приближения геометрической оптики (незменность параметров плазмы на длине волны по линии распространения излучения);

— частота зондирующего излучения должна превышать частоты: плазменную (1.2), электронную циклотронную $\omega_c = 1,76 \cdot 10^7 B$, Гц, частоту столкновений;

— отсутствие линий поглощения вблизи длины волны зондирующего излучения.

В соответствии с (6.27), в эксперименте должна быть предусмотрена возможность измерения плотности электронов.

Практически метод эффективен при значениях $B \geq 10^4$ Гс, характерных в условиях лазерной плазмы, z -пинча, плазменного фокуса, линейных разрядов при токах $\geq 10^3$ А и подобных плазменных объектов при зондировании излучением видимой области спектра.

В ряде работ по фарадеметрии применяется своеобразная комбинация контактных и оптических методов. При этом световой луч пропускается через твердотельный датчик в плазме. Материал датчика прозрачен и имеет большую постоянную Верде, так что поворот плоскости поляризации обусловлен, в основном, эффектом Фарадея в датчике, даже если его размеры малы. При этом, конечно, все общие ограничения для контактных методов должны быть преодолены. Подробнее и дальнейшие ссылки см. в работе [66].

6.3.2. Спектральные методы. Прямые методы основаны на эффекте Зеемана — влиянии магнитного поля на структуру спектра и поляризацию излучения. В магнитном поле с индукцией B атомные уровни с квантовым числом полного момента J расщепляются на $2J + 1$ магнитных подуровней с энергиями компонент относительно нерасщепленного уровня

$$E^{(B)}(\alpha, J, m) = g(\alpha, J)\mu_0 m B, \quad (6.28)$$

где m — квантовое число проекции \mathbf{J} на выделенное поле направление ($m = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$), μ_0 — магнетон Бора, g — фактор Ланде, α — набор квантовых чисел, кроме J и m . Картины расщепления уровней и спектральных линиях приведены в многочисленных книгах (см., например, [7, 8]). Для перехода $k \rightarrow i$ правила отбора $\Delta J = 0, \pm 1$ (кроме $J = 0 \rightarrow J = 0$); $\Delta m = 0, \pm 1$. При $g_i \neq g_k$ число компонент спектрального зеемановского мультиплета определяется значениями J и α . При $g_i = g_k$ это триплет, соответствующий переходам $\Delta m = 0$ (несмещенная π — компонента) и $\Delta m = \pm 1$ (симметрично смещенные σ — компоненты). При наблюдении вдоль поля \mathbf{B} в последнем случае наблюдаются две циркулярно-поляризованные σ — компоненты, при наблюдении поперек поля все компоненты поляризованы линейно, причем π — вдоль поля, σ — перпендикулярно полю. Соотношение (6.28) и поляризационные правила составляют основу спектральной диагностики магнитного поля.

Оценка величины расщепления может быть сделана по формулам для простого (без учета спинового расщепления) эффекта Зеемана [5]:

$$\Delta\lambda = \pm 4,67 \cdot 10^{-5} \lambda^2 B, \quad \Delta\nu = \pm 4,67 \cdot 10^{-5} B, \quad (6.29)$$

где λ в см, ν в см^{-1} , B в Гс. Так, при уже довольно большом поле $B = 2 \cdot 10^4$ Гс, расщепление $\Delta\lambda = \pm 0,23 \text{ \AA}$, что сопоставимо с доплеровским уширением компонент. Поэтому часто в эксперименте по диагностике плазмы наблюдаются не отдельные разрешенные компоненты, а суммарный уширенный контур, форма

которого зависит от величины поля. Возможны различные подходы к исключению доплеровского уширения, например, с помощью моделирования контура при известной газовой температуре. Полезно использовать дополнительные поляризационные

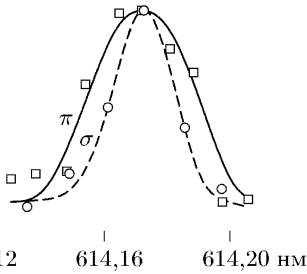


Рис. 6.19. Профили линий Ba^+ , $\lambda = 614,17$ нм

измерения, когда вклад π - и σ -компонент может быть разделен. Пример таких измерений приведен на рис. 6.19. Исследовался контур линии иона $Ba^+(6p^2P-5d^2D)$, $\lambda = 614,17$ нм) в условиях плазменного коммутатора [11, 68]. Показаны контуры линий π - и σ -компонент, разделенных по поляризациям при поперечном к полю наблюдении. И те и другие компоненты имеют одинаковые доплеровские ширины, поэтому эффект влияния магнитного поля может быть выделен как разность ширин профилей. В данном примере это соответствует величине индукции $B = 6$ кГс.

Упомянем еще об одном приеме измерений магнитных полей, связанном с инъекцией пучков нейтральных частиц в плазму. Это косвенный метод, основанный на том, что при движении атома со скоростью \mathbf{v} в магнитном поле возникает динамический эффект Штарка («motional Stark effect») в лоренцевом электрическом поле с напряженностью $\mathbf{F}_L = [\mathbf{v} \times \mathbf{B}]/c$. Для водородоподобных атомов с линейным штарк-эффектом величина расщепления может быть оценена (пренебрегая расщеплением нижнего уровня перехода) как [7, 70]

$$\Delta\omega_{mS} \approx ea_0 n^2 |[\mathbf{v} \times \mathbf{B}]|/\hbar, \quad (6.30)$$

а отношение величин динамического эффекта Штарка к зеемановскому сдвигу для нерелятивистского пучка

$$\frac{\Delta\omega_{mS}}{\Delta\omega_Z} \approx \frac{n^2 v_n}{\alpha c} = \left(\frac{2E_a}{M_a c^2} \right)^{1/2} n^2 \alpha^{-1} \sin \theta, \quad (6.31)$$

$\alpha = 1/137$, v_n — перпендикулярная магнитному полю компонента скорости атома, E_a и M_a — энергия и масса атома, θ — угол между направлениями магнитного поля и движения пучка. Динамический штарковский сдвиг компонент может по величине превышать зеемановский уже при не слишком больших энергиях атомов пучка, вводимого в плазму либо в диагностических целях либо для ее нагрева. Так, для линии H_α водорода $\Delta\omega_{mS}/\Delta\omega_Z \sim 1$ при $E_a \sim 1$ кэВ. При $E_a \sim 100$ кэВ динамическое штарковское

расщепление на порядок превышает зеемановское, что делает такой метод измерений индукции магнитного поля более предпочтительным, чем прямые наблюдения зеемановского расщепления. Подробнее и дальнейшие ссылки см. в работах [11, 69].

Список литературы

1. *Очкин В. Н., Преображенский Н. Г., Шапарев Н. Я.* Оптогальванический эффект в ионизованном газе. — М.: Наука, 1991. — 159 с.; *Ochkin V. N., Preobrazhensky N. G., Shaparev N. Y.* Optogalvanic effect in ionized gas. — London–Moscow: Gordon and Breach Science Publishers, 1998. — 197 p.
2. *Гавриленко В. П.* Спектроскопические методы определения электрических полей в плазме // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. 1 / Под ред. *В. Е. Фортова*. — М.: Наука, 2000. — С. 354–366; Там же. Т. 2. — С. 559–563.
3. *Gavrilenko V. P., Ochkin V. N., Tskhai S. N.* Progress in plasma spectroscopic diagnostics based on Stark effect in atoms and molecules. In: Spectroscopy of nonequilibrium plasma at elevated pressures / Ed. by *V. N. Ochkin* // Proc. SPIE. 2002. V. 4460. P. 207–229.
4. *Lawler J. E., Doughty D. A.* The measurement and analysis of electric fields in glow discharge plasmas // Adv. Atom. a. Mol. Opt. Phys. 1994. V. 34. P. 171–206.
5. *Bethe H. A., Salpiter E. E.* Quantum mechanics of one- and two-electron atoms. — N.Y.: Plenum Press, 1977; *Бете Г., Солпитер Э.* Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами. — М.: Физматгиз, 1960.
6. *Grim H. R.* Plasma spectroscopy. — N.Y.: McGraw-Hills, 1964. — 580 p.; Principles of plasma spectroscopy. — N.Y.: Cambridge University Press, 1997. — 366 p.
7. *Фриш С. Э.* Оптические спектры атомов. — М.; Л.: Физматгиз, 1963. — 640 с.
8. *Собельман И. И.* Введение в теорию атомных спектров. — М.: Физматгиз, 1963. — 640 с.
9. *Oks E.* Plasma Spectroscopy. The Influence of Microwave and Laser Fields. — Berlin: Springer, 1995.
10. *Бурева Л. А., Гавриленко В. П., Лисица В. С.* Атом во внешних полях // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. 1 / Под ред. *В. Е. Фортова*. — М.: Наука, 2000. — С. 354–366.
11. *Гавриленко В. П.* Спектроскопические методы определения магнитных полей в плазме. Т. 2 // Энциклопедия низкотемпературной плазмы / Под ред. *В. Е. Фортова*. — М.: Наука, 2000. — С. 556–558.
12. *Inglis D. R., Teller E.* Ionic Depression of Series Limits in One-Electron Spectra // Astrophys. J. 1939. V. 90. P. 439–448.
13. *C. Barbeau, Jolly J.* Electric field measurement in the cathode sheath of a hydrogen glow discharge // Appl. Phys. Lett. V. 58. 1991. P. 237–239.

14. *Sarid E., Maron Y., Troyansky L.* Spectroscopic investigation of fluctuating anisotropic electric fields in a high-power-diode plasma // *Phys. Rev. E.* 1993. V. 48. P. 1364–1374.
15. *Blochinzew D.I.* Zur Theorie des Starkeffects im Zeitveranderlichten Field // *Phys. Z. (USSR).* 1933. V. 4. P. 1364–1374, 501–515.
16. *Окс Е.А., Шагиев Ю.М.* Таблицы профилей линий серии Бальмера водорода в поле $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \cos \omega t$. — Препринт/ Ин-т прикл. физ. № 77. — Горький, 1983.
17. *Kamp A., Himmel G.* Determination of RF electric field strengths in deuterium from satellite structure of Balmer lines // *Appl. Phys. B. Photophys. and Laser Chem.* 1988. V. B 47. P. 177–185.
18. *Окс Е.А., Гавриленко В.П.* Квазилокальный принцип измерений электрических полей в плазме по сателлитам запрещенных спектральных линий гелия // Письма в ЖТФ. 1983. Т. 9. Вып. 5. С. 257–260.
19. *Baranger M., Mozer B.* Light as a Plasma Probe // *Phys. Rev.* 1961. V. 123. P. 25–28.
20. *Kunze H.-J., Griem H. R.* Laboratory observation of plasma satellites on the 21P–41D and 23P–43P lines of helium // *Phys. Rev. Lett.* 1968. V. 21. P. 1048–1052.
21. *Брижисиев М. П., Гавриленко В. П., Егоров С. В. и др.* // Методика квазилокальных измерений электрических полей в плазме по сателлитам запрещенных спектральных линий гелия // ЖЭТФ. 1983. Т. 85. Вып. 3. С. 893–908.
22. *Гавриленко В.П.* Спектроскопический метод определения состояния поляризации осциллирующих электрических полей в плазме // ЖЭТФ. 1993. Т. 103. Вып. 2. С. 455–466.
23. *Den Hartog E.A., Doughty D.A., Lawler J.E.* Laser optogalvanic and fluorescence studies of the cathode region of a glow discharge // *Phys. Rev. A*38. 1988. P. 2471–2491.
24. *Буреева Л. А., Лисица В. С.* Возмущенный атом. — М.: ИЗДАТ, 1997. — 464 с.
25. *Shoemaker J. R., Ganguly B. N., Garscadden A.* Stark spectroscopic measurement of spatially resolved electric field and electric field gradients in a glow discharges // *Appl. Phys. Lett.* 1991. V. 52, № 24. P. 327–239.
26. *Doughty D. A., Salih S., Lawler J. E.* Two step optogalvanic effect using intersecting laser beams: a pinpoint discharge diagnostics // *Phys. Lett.* 1984. V. 103A. P. 41–44.
27. *Ganguly B. N., Garscadden A.* Optical diagnostics of positive column dc discharge by Ridberg Stark spectroscopy // *Appl. Phys. Lett.* 1984. V. 46, № 6. P. 540–542.
28. Методы исследования плазмы / Под ред. *В. Лохте-Хольтгревена*. — М.: Мир, 1971. — 552 с.
29. *Биберман Л. М., Воробьев В. С., Якубов И. Т.* Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы. — М.: Наука, 1982. — 375 с.
30. *Райзер Ю. П.* Физика газового разряда. — М.: Наука, 1982. — 536 с.

31. A.Garscadden. Gas discharge laser diagnostics update // In: Radiative Processes in Discharge Plasmas / Ed by *J. M. Proud and L. H. Luessen*. — N.Y.: Plenum Press. 1986. — P. 467–494.
32. *Gavrilenko V. P., Kim H. J., Ikutake T. et al.* Measurement method for electric fields based on Stark spectroscopy of argon atoms // *Phys. Rev.* 2000. V. E62. P. 7201–7208.
33. *Kim J. H., Lee J. H., Wang K. W., Choi Y. W.* Temporal behavior of the wall voltage in a surface-type alternating current plasma display panel cell using laser induced fluorescence spectroscopy // *J. Appl. Phys.* 2001. V. 89, № 5. P. 2539–2541.
34. *Gavrilenko V. P., Kim H. J., Ikutake T. et al.* Method to measure the electric field vector in an argon glow discharge using laser polarization spectroscopy // *Phys. Rev.* 2001. V. E63. P. 7401–7404.
35. *Takizawa K., Sasaki K., Kono A.* Sensitive measurements of electric field distributions in low-pressure Ar plasmas by laser-induced fluorescence-dip spectroscopy // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 84, № 2. P. 185–187.
36. *Takiyama K., Katsuta T., Watanabe M. et al.* Spectroscopic method to directly measure electric field distribution in tokamak plasma edge // *Rev. Sci. Instrum.* 1997. V. 68. P. 1028–1031.
37. *Ganguly B. N., Garscadden A.* Electric field vector measurement in a glow discharge // *Phys. Rev.* 1985 V. A32, P. 2544–2545.
38. *Гавриленко В. П., Окс Е. А.* Новый принцип лазерных измерений микроволновых полей в плазме // *Письма ЖТФ.* 1984. Вып. 10. С. 609–610.
39. *Полушкин И. Н., Рябикин М. Ю., Шагиев Ю. М., Язенков В. В.* Метод локальных измерений микроволновых полей с помощью резонансной лазерной флуоресценции атома водорода // *ЖЭТФ.* 1985. Т. 62. С. 953.
40. *Gavrilenko V. P., Ochkin V. N., Tskhai S. N.* Progress in plasma spectroscopic diagnostics based on Stark effect in atoms and molecules. In *Spectroscopy of nonequilibrium plasma at elevated pressures* / Ed. by *V. N. Ochkin* // *Proc. SPIE.* 2002. V. 4460. P. 207–229.
41. *Oks E. A., Boddeker St., Kunze H.-J.* Spectroscopy of atomic hydrogen in dense plasma in the presence of dynamic fields: Intra-Stark spectroscopy // *Phys. Rev.* 1991. V. A44. P. 8338–8347.
42. *Gavrilenko V. P., Oks E. A.* Enhancement of spectroscopic method for mapping microwave fields in tokamak plasmas // *Rev. Sci. Instrum.* 1999. V. 70. P. 363–367.
43. *Brown J. M., Hougen J. T., Huber K.-P. et al.* The labeling of parity doublet levels in linear molecules // *J. Mol. Spectrosc.* 1975. V. 55. P. 500–503.
44. *Хьюбер К. П., Герцберг Г.* Константы двухатомных молекул. — М.: Мир, 1984.
45. *Moore C. A., Davis G. P., Gottscho R. A.* Sensitive, nonintrusive, in-situ measurement of temporally and spatially resolved plasma electric fields // *Phys. Rev. Lett.* 1984. V. 52. P. 538–541.

46. *Derouard J., Sadeghi N.* Effect of a weak electric field on the fluorescence of a polar molecule in A¹Π electronic states: e-f zero field anticrossings in NaK (B¹Π) // *Opt. Commun.* 1986. V. 57. P. 239–243.
47. *Debontride H., Derouard J., Edel P. et al.* Transient current and sheath motion following the photoelectron-initiated avalanche in dc glow discharges // *Phys. Rev.* 1989. V. A40. P. 5208–5219.
48. *Yamagata Y., Kawano Y., Muraoka K. et al.* In-situ calibration for electric field measurements in glow-discharge plasmas by laser-induced fluorescence using the optogalvanic technique // *J. Appl. Phys. Japan.* 1991. V. 30. P. 166–170.
49. *Derouard J., Debontride H., Nguen T.D., Sadeghi N.* Time resolved Stark spectroscopy in NaK. Measurement of permanent electric dipole, radiative lifetimes, and collisional rate constants // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. P. 5936–5943.
50. *Maurmann S., Gavrilenko V., Kunze H.-J., Oks E.* Use of fluorescence spectroscopy of CS for measurements of electric fields in a discharge plasma // *J. Phys.* 1996. V. D29. P. 1525–1531.
51. *Gottsho R.A.* Glow discharge sheath electric fields: Negative ions, power and frequency effects // *Phys. Rev.* 1987. V. A36, № 5. P. 2233–2242.
52. *Booth J.P., Fadallah M., Derouard J., Sadeghi N.* Electric field measurements in discharges by 2 + 1 photon laser Stark spectroscopy of atomic hydrogen // *Appl. Phys. Lett.* 1994. V. 65. P. 819–821.
53. *Czarnetzki U., Luggenhölsher D., Döbele H. F.* Sensitive electric field measurement by fluorescence-dip spectroscopy of Rydberg states of atomic hydrogen // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 81. P. 4532–4595.
54. *Czarnetzki U., Luggenhölsher D., Döbele H. F.* Investigation on ionic processes and dynamics in the sheath region of helium and hydrogen discharges by laser spectroscopic electric field measurements // *Appl. Phys.* 2001. V. A72. P. 509–521.
55. *Czarnetzki U., Luggenhölsher D., Döbele H. F.* Space and time resolved electric field measurements in helium and hydrogen RF-discharges // *Plasma Sources Sci. Technol.* 1999. V. 8. P. 230–248.
56. *Ochkin V.N., Savinov S. Yu., Tskhai S.N., Czarnetzki U. et al.* Nonlinear optical techniques for plasma diagnostics // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 1998. V. 26, № 5. P. 1502–1513.
57. *Grützmacher K., Steiger A., Seidel J., De la Rosa M.I., Perez C.* Local E-field measurements via Stark-splitting of hydrogen resonance lines, Proc // 10th Internat. Symp. on LaserAided Plasma Diagnostics, Umino-nakamichi, Fukuoka, Japan, 24–28 Sept., 2001. P. 487–495.
58. *Lebedev V.S., Beigman I.L.* Physics of highly excited atoms and ions. — Berlin: Springer, 1998. — 298 p.
59. *Евсин О. А., Куртиянова Е. Б., Очкин В. Н. и др.* Измерение напряженности электрических полей в газах и плазме методом КАРС // *Квант. электрон.* 1995. Т. 22, № 3. С. 295–299.

60. Желтиков А. М., Коротеев Н. И., Наумов А. Н. и др. Измерение электрических полей в плазме с помощью поляризационной техники когерентного четырех волнового взаимодействия // Квант. электрон. 1999. Т. 26, № 1. С. 73–76.
61. Tskhai S. N., Akimov D. A., Mitko S. V. et al. Time resolved polarization-sensitive measurements of the electric field in sliding discharge by means of dc field-induced coherent Raman scattering // J. Raman Spectrosc. 2001. V. 32. P. 177–181.
62. Акимов Д. А., Желтиков А. М., Коротеев Н. И. и др. Когерентное рамановское рассеяние в молекулярном водороде в постоянном электрическом поле // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т. 70, №6. С. 375–379.
63. Ахманов С. А., Коротеев Н. И. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света: Активная спектроскопия рассеяния света. — М.: Наука, 1981. — 544 с.
64. F.A. van Goor, Mitko S.V., Ochkin V.N. et al. Arc discharge sliding over a conducting surface // J Russ. Laser Res. 1997. V. 18. P. 247–259.
65. Полухин С.Н. Измерение магнитных полей в плазме по эффекту Фарадея. Т. 2 // Энциклопедия низкотемпературной плазмы / Под ред. В. Е. Фортова. — М.: Наука, 2000. — С. 552–555.
66. Захарова Ю. П. Контактные методы фарадеметрии для локальных измерений магнитного поля в плазме. Там же. — С. 555–556.
67. Богданов Ю. В., Канорский С. И., Собельман И. И., Сорокин В. Н. и др. Исследование ударного уширения компонент сверхтонкой структуры уровня линии висмута 648 нм методом фарадеевской спектроскопии // Опт. и спектроскоп. 1986. Т. 61. С. 446–453.
68. Sarfaty M., Spitalnik R., Arat R. et al. // Plasma Phys. 1995. V. 2. P. 2583.
69. Grim H. R. Plasma spectroscopy. — N.Y.: McGraw-Hills, 1964. — 580 p.; Principles of plasma spectroscopy. — N.Y.: Cambridge University Press, 1997. — 366 p.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ ПЛАЗМЫ

Ввиду важности данных о концентрации и энергетическом распределении свободных электронов плазмы, а также большого диапазона вариаций этих параметров, разработаны и развиваются несколько групп методов, включая зондовые [1–4] и СВЧ [5, 6]. Мы остановимся на оптических и спектральных методах.

7.1. Интерферометрия

Интерферометрические методы измерения плотности вещества хорошо известны [7–9]. Особенность применения к диагностике низкотемпературной плазмы с низкой, как правило, степенью ионизации заключается в сравнительно малой плотности вещества и необходимости разделения вкладов в рефракцию (показатель преломления) как электронов, так и тяжелых частиц.

Показатель преломления ионизованного газа на частоте ω [6–10] равен

$$n \approx 1 + 2\pi \left(\sum_j \chi_j N_j - \frac{n_e e^2}{m_e \omega^2} \right) = 1 + n^0 + n^e. \quad (7.1)$$

Здесь первое слагаемое в скобках учитывает рефракцию от тяжелых частиц (атомы, молекулы, ионы), второе — от электронов. Нейтральный газ состоит из частиц различных сортов N_j с поляризуемостями χ_j . Показатели преломления n^0 и n^e относятся к нейтральной и электронной компонентам. Формула (7.1) получена при условиях: частота зондирующего излучения ω находится вне резонанса с оптическим переходом ($|\omega - \omega_{ik}| \gg \Delta\omega_{ik}$, $\Delta\omega_{ik}$ — ширина линии перехода); частота излучения превышает плазменную и электронную циклотронную частоты ($\omega^2 \gg \omega_L^2 = 4\pi n_e e^2 / m_e$, $\omega \gg \omega_e \approx eB / m_e c$), а также частоту соударений электронов с тяжелыми частицами ($\omega \gg \nu_{эф}$).

Вклад электронов в рефракцию определяется выражениями (λ [см]):

$$(n^e)^2 = 1 - \frac{\omega_L^2}{\omega^2}, \quad n^e - 1 \approx -\frac{1}{2} \frac{\omega_L^2}{\omega^2} = -\frac{e^2 \lambda^2}{2\pi m_e c^2} n_e \approx -4,49 \cdot 10^{-14} \lambda^2 n_e. \quad (7.2)$$

Часто в низкотемпературной плазме основную долю вклада тяжелых частиц в рефракцию определяют частицы в основных электронных состояниях $i = 1$. Поскольку частоты резонансных переходов обычно находятся в вакуумной фиолетовой области спектра (следует иметь в виду такие важные исключения, как, например, щелочные атомы, молекулярные радикалы см. п.п. 5.2, 5.3), а зондирование производится видимым светом, то $\lambda \gg \lambda_{ik}$. При этом дополнительном условии значения поляризуемостей и показателей преломления для тяжелых частиц вычисляются по формулам Коши:

$$\chi = a + b/\lambda^2, \quad n^0 - 1 = (A + B/\lambda^2)N/N_L, \quad (7.3)$$

$N_L = 2,687 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ — число Лоренца. Значения констант a , b , а также A , B (последние при нормальных условиях — 0°C , 760 Торр, т.е. $N = N_L$) для невозбужденных частиц некоторых газов приведены в табл. 7.1 [6, 10].

Таблица 7.1

Значения констант для невозбужденных частиц некоторых газов

	He	Ar	Ne	Kr	Xe
$a, 10^{-24} \text{ см}^3$	0,206	1,650	0,394	2,480	4,04
$b, 10^{-35} \text{ см}^{-1}$	0,474	9,260	0,947	17,3	41
$\chi, (632,8 \text{ нм}) 10^{-24} \text{ см}^3$	0,207	1,680	0,397	2,52	4,14
$A, 10^{-5}$	3,48	27,97	6,66	41,89	68,23
$B, 10^{-4} \text{ см}^2$	0,08	1,56	0,16	2,92	6,92
	H ₂	N ₂	O ₂	Воздух	Hg
$a, 10^{-24} \text{ см}^3$	0,805	1,76	1,58	1,7	5,2
$b, 10^{-35} \text{ см}^{-1}$	6,2	13,3	8	9,67	118
$\chi, (632,8 \text{ нм}) 10^{-24} \text{ см}^3$	0,82	1,8	1,6	1,73	5,5
$A, 10^{-5}$	13,58	29,06	26,41	28,5	
$B, 10^{-4} \text{ см}^2$	1,02	2,24			

Для видимого диапазона спектра зависимость поляризуемости и показателя преломления от длины волны слабая, $a \gg b/\lambda^2$, $A \gg B/\lambda^2$. Пренебрегая этой зависимостью и полагая линейную

связь поляризуемости и рефракции от плотности частиц (закон Гладстона–Даля), можно записать (для частиц одного сорта)

$$n^0 - 1 \approx 2\pi\chi N = C_a N, \quad (7.4)$$

$C_a = 2\pi\chi$ — рефракция в расчете на одну частицу, $\chi = A/2\pi N$. Такая форма записи имеет определенное удобство, поскольку и (7.2) и (7.3) одинаково (линейно) зависят от плотности соответствующих частиц. С использованием данных табл. 7.1, для водородной, например, плазмы формула (7.1) может быть представлена в виде

$$n - 1 = -4,49 \cdot 10^{-14} \lambda^2 n_e + \left(0,51 \cdot 10^{-23} + \frac{0,38 \cdot 10^{-33}}{\lambda^2} \right) N_{\text{H}_2}. \quad (7.5)$$

В основе экспериментальных интерферометрических схем измерения электронной плотности лежит регистрация сдвига фазы световой волны, прошедшей через плазму по отношению к волне, прошедшей вне нее. Обычно для этого световой пучок разбивается на два, один проходит через кювету с плазменным объектом, второй через кювету сравнения близкой конструкции. Далее пучки сводятся и наблюдается интерференционная картина, из которой по сдвигам полос и определяется изменение фазы. Фазовый набег $\Delta\varphi$ определяется оптической длиной плазмы от z_1 до z_2 :

$$\Delta\varphi = \frac{\omega}{c} \int_{z_1}^{z_2} [n(x, y, z) - n_0] dz. \quad (7.6)$$

Для однородной плазмы длиной $z_2 - z_1 = L$, в соответствии с (7.1), в набег фазы дают вклады как тяжелые частицы, так и электроны. Если кювета сравнения заполнена плазмообразующим газом, то для однокомпонентного газа сдвиги фазы $\delta\varphi_0$ и $\delta\varphi_e$ за счет изменения плотностей нейтрального и электронного компонентов равны

$$\Delta\varphi = \delta\varphi_0 + \delta\varphi_e = \frac{2\omega L\pi}{c} \left(k\Delta N - \frac{e^2}{m_e\omega^2} \Delta n_e \right). \quad (7.7)$$

Если кювета сравнения вакуумирована, то $\Delta N = N$, $\Delta n_e = n_e$. Различие частотных зависимостей составляющих для электронов и тяжелых частиц в (7.1), (7.7) позволяет разделить их вклады, используя различные источники зондирующего излучения с частотами ω_1 и ω_2 и измеренные фазовые набег. Для электронной составляющей из (7.7) следует, что

$$\Delta n_e = \left(\frac{\Delta\varphi_2}{\omega_2} - \frac{\Delta\varphi_1}{\omega_1} \right) \frac{\omega_1^2 \omega_2^2}{\omega_2^2 - \omega_1^2} \frac{cm_e}{2L\pi e^2}. \quad (7.8)$$

Подставляя (7.8) в (7.7), получим значение ΔN . Соотношение (7.7) позволяет ориентироваться в выборе источника зондирующего излучения. На рис. 7.1 [7] показаны зависимости отношения фазовых сдвигов от степени ионизации плазмы. Различные длины волн соответствуют типичным, используемым в диагностических экспериментах лазерным и СВЧ источникам. При расчете зависимостей взято типичное (см. табл. 7.1) значение поляризуемости $\chi = 10^{-24} \text{ см}^3$. Чем ниже степень ионизации тем более длинноволновое излучение целесообразно использовать. Следует, однако, учитывать одно из указанных выше ограничений на справедливость формулы (7.1) о малости плазменной частоты по сравнению с частотой зондирующего излучения. При сближении этих частот зондирующий свет ослабляется. На рис. 7.2 показаны величины фазовых сдвигов за счет электронов в единицах $\delta\varphi_e/2\pi L$ для излучения различных длин волн. Разные масштабы на осях ординат соответствуют двум случаям организации измерений. В первом случае (левая ось) излучение проходит плазму однократно. Во втором плазма находится внутри многопроходной кюветы (п. 3.3.5) с эффективным числом проходов равным 100. В такое же число раз увеличивается и фазовый набег на 1 см плазмы, однако в такое же число раз уменьшается и максимальная измеряемая концентрация электронов из-за ослабления зондирующего сигнала. Это показано штриховыми линиями. Ослабление связано

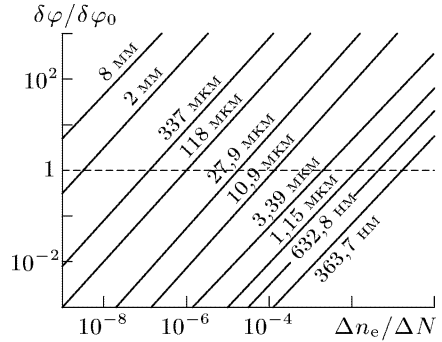


Рис. 7.1. Соотношение вкладов электронов и тяжелых частиц в сдвиг фазы прошедшего через плазму излучения от степени ионизации

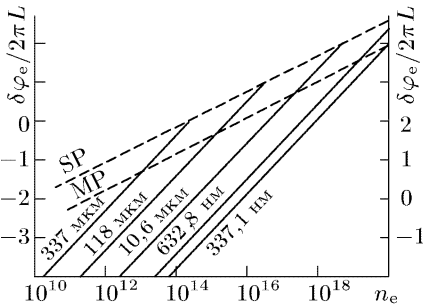


Рис. 7.2. Фазовые сдвиги при прохождении 1 см плазмы в зависимости от концентрации электронов. Линии SP и MP — границы пропускания излучения в 1-проходной и 100-проходной кюветах, соответственно

с тем, что при плотности электронов $n_e > n_{cr} = m\omega^2/4\pi e^2 \approx 1,2 \cdot 10^4 (f [\text{МГц}])^2 \approx 10^{13} (\lambda [\text{см}])^{-2}$, $[\text{см}^{-3}]$, плазма отражает

падающее на нее электромагнитное излучение с частотой $\omega = 2\pi f$ (длиной волны λ) [5].

Минимальное измеряемое значение n_e зависит не только от длины волны и оптической длины пути ($nL_{\text{эф}}$), но и от выбора конкретной интерферометрической схемы, способов учета неидеальности интерферометра и регистрации фазового сдвига. Эти вопросы рассматриваются, например, в [7, 9–12]. При использовании трехзеркального интерферометра с гомодинной техникой регистрации фазового сдвига вплоть до $\delta\varphi_e \sim 10^{-6}$ и с использованием субмиллиметрового лазера достигается чувствительность $n_e L \geq 10^8 \text{ см}^{-2}$. В массовых измерениях с $\delta\varphi_e \sim 10^{-2}$ также в субмиллиметровой области более типичны значения $n_e L \geq 10^{13} \text{ см}^{-2}$, а для видимого излучения $\lambda \sim 5000 \text{ \AA}$ $n_e L \geq 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

В связи с обсуждаемой проблемой интерферометрических измерений электронной плотности можно упомянуть большое число экспериментальных приемов, в том числе с визуализацией интерференционной картины, фотоэлектрическим смещением интерферирующих сигналов, интерферометрии в областях аномальной дисперсии (вблизи резонансных линий) и др. При исследованиях пространственно-неоднородных плазменных структур удобны голографические методы.

Среди других оптических схем определения n_e , основанных на рефракции плазмы, помимо интерферометрии можно указать на различные модификации измерений отклонения зондирующего луча. Подробнее, помимо уже цитированных в данном разделе, см. работы [13, 14].

7.2. Штарковское уширение спектральных линий

7.2.1. Общие замечания. В п. 2.2 уже отмечалось, что специфика формирования контура спектральной линии в плазме проявляется как результат взаимодействия излучающих атомов и молекул с заряженными частицами. Указывалось также, что наряду с ударным уширением электронами и ионами, важным может оказаться уширение из-за эффекта Штарка в плазменных микрополях (статистическое или квазистатическое уширение). Поскольку на этот счет существует обширная и достаточно доступная литература, например, работы [15–26], мы в данном разделе вопросов теории если и коснемся, то только в отношении их результатов, для введения основных используемых понятий и оценок условий проявления в плазме тех или иных механизмов уширения. Мы остановимся на практических аспектах использо-

вания вида контура спектральной линии для определения концентрации заряженных частиц.

При условии обоснованного выбора спектральных линий метод измерения концентрации электронов n_e по штарковскому уширению обеспечивает огромный диапазон измерений. Так, в обзоре, приведенном в книге [26], отмечаются измерения от $n_e = 0,1 \text{ см}^{-3}$ до $n_e = 10^{24} \text{ см}^{-3}$. В первом случае речь идет о межзвездной среде ($T_e = 50 \text{ К}$) и измерения проводятся в радиодиапазоне по переходам между ридберговскими уровнями углерода со значениями главного квантового числа $n \leq 740$. Второй пример относится к лазерной плазме ($T_e \sim 10^7 \text{ К}$), а измерения проводятся в рентгеновской области по линиям переходов высокоионизованных ионов. Энергии фотонов в этих примерах различаются на 11 порядков величины. При выборе линий большое значение имеет выявление области условий, при которых штарковское уширение не маскируется другими механизмами, выполняется условие малой оптической толщины, а область локализации измерений позволяет считать ее однородной. Невыполнение этих условий не делает измерения n_e невозможными, но усложняет обработку экспериментальных данных.

Плотность заряженных частиц n_{ch} в обсуждаемом методе определяется при сопоставлении расчетного и измеренного контуров. В общем случае следует принимать во внимание и ударный и статистический механизмы уширения. Следуя рассуждениям, описанным в п. 2.2.1, можно ориентировочно разделить области условий, когда один из механизмов имеет преимущество. Если среднее расстояние между заряженными частицами $\sim n_{ch}^{-1/3}$ превышает радиус сферы возмущающего взаимодействия ρ_0 , выражаемого формулой (2.4), то взаимодействия носят импульсный характер и основную роль играет ударный механизм, в обратном случае — статистический. Поэтому в качестве критерия может быть выбрано сравнение величины безразмерного параметра $h_m = n_{ch}\rho_0^3$ с единицей. При $h_m < 1$ справедливо ударное, а при $h_m > 1$ — статистическое приближение. И в том и в другом случаях возмущение энергетической структуры излучателя с заряженной частицей проявляется как эффект Штарка.

7.2.2. Плазменные микрополя. При статистическом подходе исследуется возмущение энергетической структуры излучающей частицы электрическим полем, создаваемым в месте нахождения частицы совокупностью окружающих ее заряженных частиц. Возможны различные конфигурации этого окружения, которые создают различные поля. Полагается, что для каждой спектральной компоненты тонкой структуры линии перехода $\alpha - \beta$

распределение интенсивности $I_{\alpha\beta}(\omega)$ определяется функцией распределения электрических полей (по модулю) $W(F) = W(|\mathbf{F}|)$:

$$I_{\alpha\beta}(\omega)d\omega = I_{\alpha\beta}W(F)dF. \quad (7.9)$$

Здесь $I_{\alpha\beta}$ — полная интенсивность компоненты. Если действующее поле не меняет относительных интенсивностей компонент, возмущения независимы и плазма оптически тонкая, то общее распределение интенсивности в линии получается суммированием (7.9) по компонентам α и β тонкой структуры. Чтобы описать контур линии, необходимо: а) знать вид функции $W(F)$ и б) установить связь между величиной поля и частотным сдвигом компонент. В данном разделе остановимся на пункте а).

Первое и наиболее известное решение задачи о распределении напряженностей плазменного поля получено Хольцмарком в ранней работе [27] в предположении, что все частицы ведут себя как идеальный газ, электроны и ионы имеют заряды e . Поле квазистационарно и создается всей совокупностью хаотично расположенных неподвижных невзаимодействующих ионов (взаимодействие с электронами носит ударный характер, см. ниже). Функция распределения Хольцмарка имеет вид

$$W_H(\gamma) = \frac{2}{\pi\gamma} \int_0^{\infty} dx \exp[-(x/\gamma)^{3/2}] x \sin x, \quad (7.10)$$

$$\gamma = F/F_H, \quad F_H = 2,603eN_e^{2/3}.$$

Значения функции табулированы, в том числе, в [16, 18, 22, 24]. В сильных полях ($\gamma \gg 1$) функция $W_H(\gamma) \approx 1,496\gamma^{-5/2}$, в слабых ($\gamma \ll 1$) — $W_H(\gamma) \approx 4\gamma^2/(3\pi)$.

В большом цикле последующих работ ряд ограничений модели Хольцмарка был устранен. Более общее распределение $W(\gamma)$, учитывающее эффекты взаимной корреляции ионов и экранировку их электрических полей было получено в работе [28]. Отклонение функции $W(\gamma)$ от функции Хольцмарка $W_H(\gamma)$ зависит от безразмерного параметра $a = r_0/r_D$, где $r_0 = (3/4\pi)^{1/3}N^{-1/3}$ — среднее расстояние между ионами, r_D — радиус Дебая (1.1). При этом распределению Хольцмарка отвечает случай $a = 0$ (или $r_D \rightarrow \infty$). Рисунок 7.3 показывает функции распределения ионного электрического микрополя для нескольких значений параметра a , включая функцию Хольцмарка (случай $a = 0$).

Характер связи напряженности плазменного поля с величиной создаваемого им частотного сдвига линии определяется атомной структурой излучающей частицы. Здесь разделяются случаи линейного и квадратичного эффекта Штарка.

7.2.3. Линейный эффект Штарка. В этом случае частотный сдвиг штарковской компоненты пропорционален полю. Поскольку заряд e на расстоянии r создает поле $\sim r^{-2}$, то в формуле (2.13) $m = 2$, $C_m = C_2$ и частотный сдвиг равен

$$(\omega - \omega_0)_{\alpha\beta} = B_{\alpha\beta} F, \quad B_{\alpha\beta} = (C_2)_{\alpha\beta} / Ze. \quad (7.11)$$

Для статистической модели выражение (7.9) запишется теперь в виде

$$I_{\alpha\beta}(\omega) d\omega = \frac{I_{\alpha\beta}}{B_{\alpha\beta}} W \left(\frac{\omega - \omega_0}{B_{\alpha\beta}} \right) d\omega, \quad (7.12)$$

Суммарный по всем штарковским компонентам контур линии,

$$I(\omega) d\omega = Ze \sum_{\alpha,\beta} \frac{I_{\alpha\beta}}{(C_2)_{\alpha\beta}} W \left(Ze \frac{\omega - \omega_0}{(C_2)_{\alpha\beta}} \right) d\omega, \quad (7.13)$$

может быть прямо вычислен по известной функции $W(\gamma)$ (рис. 7.3) и относительным интенсивностям штарковских компонент. Параметр γ в функции Хольцмарка (7.10) (и в аналогичных скорректированных функциях) содержит плотность ионов и эта плотность может быть определена из сопоставления расчетного и измеренного контуров (при сопоставлении должны быть учтены дополнительные факторы уширения и аппаратурные искажения). Поскольку плазма квазинейтральна и однозарядна, концентрация ионов совпадает с концентрацией электронов. При этом, однако, следует быть уверенным, что уширение зарядами определяется ионами и справедливо статистическое рассмотрение. Для этого полезно сделать оценки.

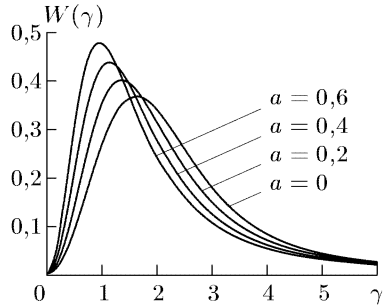


Рис. 7.3. Функции распределения ионного электрического микрополя для нескольких значений параметра $a = r_0/r_D$. Случай $a = 0$ — распределение Хольцмарка

Используя в (2.14) значения α_m при $m = 2$ для линейного эффекта, запишем выражения для введенных в п. 7.2.1 параметров h_m уширения электронами и ионами:

$$m = 2: \quad h_{2,e} = n_e \left(\frac{\pi C_2}{v_e} \right)^3, \quad h_{2,i} = n_i \left(\frac{\pi C_2}{v_i} \right)^3. \quad (7.14)$$

Взяв пример атома водорода с линейным эффектом Штарка и экспериментальные значения C_2 для него, получим для первых

трех членов серии Бальмера в плазме при температуре $1,2 \cdot 10^4$ К [25] следующие значения параметров:

	$H_\alpha (n = 3 - n = 2)$	$H_\beta (n = 4 - n = 3)$	$H_\gamma (n = 5 - n = 4)$
$h_{2,e}$	$1,3 \cdot 10^{-20} n_e$	$1,0 \cdot 10^{-19} n_e$	$0,5 \cdot 10^{-18} n_e$
$h_{2,i}$	$0,8 \cdot 10^{-15} n_i$	$0,6 \cdot 10^{-14} n_i$	$3,0 \cdot 10^{-14} n_i$

Видно, что уже при умеренных плотностях $n_{ch} \geq 10^{14}$ механизм квазистатического уширения ионами ответственен за формирование контуров этих линий, тогда как этот же механизм, но с участием электронов, начинает сказываться при существенно больших концентрациях. Такой результат имеет простой физический смысл — скорости электронов велики, времена их пролета вблизи атома малы, возмущения носят кратковременный, импульсный характер. Тяжелые ионы более «статичны». Заметим попутно, что отношение значений параметров $h_{2,ch}$ с разными n хорошо соответствует зависимости «константы» от главного квантового числа верхнего уровня перехода $C_2 \sim n(n-1)$ — см. п. 2.2.1. На рис. 7.4 приведены примеры расчетов [24] областей применимости статистического приближения для более широкого

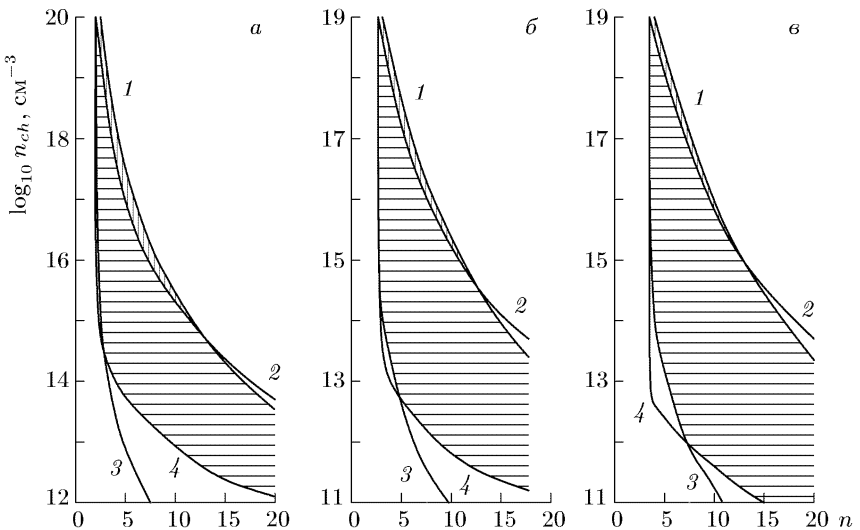


Рис. 7.4. Уширение линий водорода в ЛТР плазме с температурой 10^4 К. Области квазистатического уширения в сериях Лаймана (а), Бальмера (б), Пашена (в) — заштрихованы. Горизонтальные штрихи — действие ионов (протонов), вертикальные штрихи — действие электронов. Причины ограничения действия квазистатического механизма: 1 — эффект Инглица-Теллера, 2 и 3 — минимальные для выполнения условий $h_{2,e,i} > 1$ по (7.14) концентрации электронов и ионов, соответственно; 4 — равенство штарковской ширины доплеровской

диапазона квантовых чисел n линий переходов атома водорода в сериях Лаймана, Бальмера и Пашена в условиях плазмы при температуре 10^4 К. Указаны различные причины ограничений областей — эффект Инглиса–Теллера (кривые 1, эффект будет обсужден в следующем п. 7.3); границы $h_{2,e,i}$ — кривые 2, 3. Видно, что вклад электронов в уширение проявляется лишь в узкой области вблизи верхнего предела по плотности заряженных частиц. Хотя приведенные на рисунке границы весьма схематичны, они, в целом, дают правильные оценки величин. Важно, что для уширения область действия квазистатического механизма достаточно широка и включает многие экспериментально реализующиеся параметры. За счет выбора серии и номера верхнего уровня перехода водорода и водородоподобных атомов может реализовываться большой динамический диапазон измеряемых плотностей электронов.

Наиболее подробно линейное штарковское уширение изучено именно у линий водорода. В результате многочисленных уточнений теории достигнуто практически полное согласие расчетов и экспериментов как по ширинам, так и по форме контуров. Подробные таблицы для штарковских контуров и полуширин линий водорода и ионизованного гелия ЛТР плазмы приведены в книге [24] и отражают состояние вопроса к середине 1970-х годов. Чаще всего они и используются при практической диагностике плазмы. В более поздней работе [29] по этой классической проблеме устранено остававшимся небольшое расхождение в форме контура вблизи центра, что было достигнуто последовательным учетом динамики ионов.

Расчеты и эксперименты показывают, что штарковская ширина на полувывсоте контура линии водорода в зависимости от концентрации электронов может описываться простой аппроксимационной формулой

$$\Delta\lambda_s = C_s n_e^{2/3}. \quad (7.15)$$

Здесь C_s — константа, слабо зависящая от температуры и плотности электронов. При статистическом уширении величина $C_s = C_2$ и растет ($\sim n^2$) с увеличением главного квантового числа. Ударный механизм, как показывает теория, дает более быстрый рост ($\sim n^4$). В диапазоне $T = (5-40) \cdot 10^3$ К и $n_e = (10^{14}-10^{17})$ см $^{-3}$ C_s изменяется на (20–30)%. Для линии H_β

$$\Delta\lambda_s \approx (1,8-2,3) \cdot 10^{-9} n_e^{2/3}, \text{ нм}. \quad (7.16)$$

На рис. 7.5 приведены зависимости ширин линий H_α и H_β по (7.10), (7.16) от n_e при $T = 20000$ К. На рис. 7.6 более детально

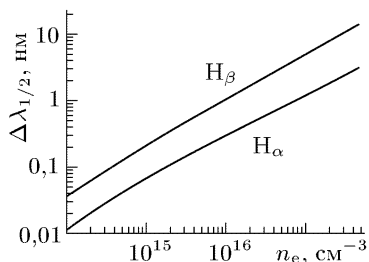


Рис. 7.5. Зависимость ширины на полувысоте линий H_{α} и H_{β} от плотности электронов. Температура заряженных частиц $2 \cdot 10^4$ К

показаны относительные изменения этих ширин в указанном диапазоне параметров [29, 30].

При изменении в указанном диапазоне электронной плотности ширина H_{β} меняется приблизительно от 0,04 нм до 0,5 нм, что надежно измеряется с помощью интерференционных, дифракционных и призмных спектральных приборов. Линия имеет относительно невысокий потенциал возбуждения и достаточно интенсивна в свечении плазмы даже если водород присутствует в следовых концентрациях. При этом нижний уровень перехода возбужденный и во многих случаях плазма может считаться оптически тонкой. Поскольку штарковское уширение этой линии и теоретически исследовано наиболее подробно и чувствительность ее ширины к изменениям электронной тем-

пературы присутствует в следовых концентрациях. При этом нижний уровень перехода возбужденный и во многих случаях плазма может считаться оптически тонкой. Поскольку штарковское уширение этой линии и теоретически исследовано наиболее подробно и чувствительность ее ширины к изменениям электронной тем-

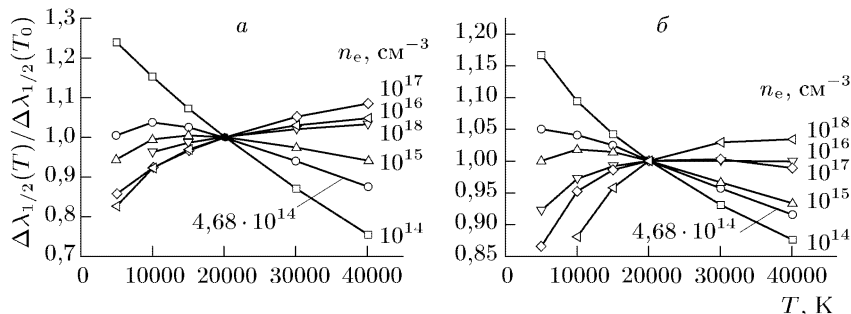


Рис. 7.6. Зависимость отношения $\Delta\lambda_{1/2}(T)/\Delta\lambda_{1/2}(T_0)$ от температуры заряженных частиц для линий H_{α} (а) и H_{β} (б) при различных плотностях электронов n_e ($\Delta\lambda_{1/2}$ — ширина контура на полувысоте, $T_0 = 2 \cdot 10^4$ К)

пературы сравнительно невелика (рис. 7.6), H_{β} является одной из наиболее популярных линий при измерениях n_e . Практика показывает, что характерная достигаемая точность не хуже 5%.

7.2.4. Квадратичный эффект Штарка. В не подобных водороду атомах уширение и сдвиг спектральных линий квадратичны по величине приложенного поля и в формуле (2.14) $m = 4$. В этом случае

$$h_{4,e} = n_e \pi C_4 / 2v_e, \quad h_{4,i} = n_i \pi C_4 / 2v_i. \quad (7.17)$$

Как отмечалось в п.2.2.1, типичные значения $C_4 \sim \sim (10^{-15}-10^{-12}) \text{ см}^4/\text{с}$. При характерных значениях скоростей электронов и ионов $v_e = 5 \cdot 10^7 \text{ см/с}$, $v_i = 2 \cdot 10^5 \text{ см/с}$,

$$h_{4,e} = 3(10^{-19}-10^{-22})n_e, \quad h_{4,i} = 0,75(10^{-17} - 10^{-20})n_i.$$

Из-за более слабой зависимости параметра уширения h_4 от скорости, разделение вкладов статистического и ударного механизмов уширения по областям параметров плазмы не столь контрастно, как в случае линейного эффекта Штарка. При умеренных плотностях заряженных частиц $n_{\text{ch}} < 10^{16} \text{ см}^{-3}$ величины $h_{4,e}, h_{4,i} \ll 1$, т. е. и электроны и ионы уширяют линии по ударному механизму. Поскольку, по (2.20) уширение в этом случае $\Delta\nu_4 \sim v^{1/3}$, основной вклад в ударное уширение дают электроны, вклад ионов $\sim (v_i/v_e)^{1/3} = (m_e/M_i)^{1/6} \sim (0,15-0,2)$. Статистический механизм превалирует при плотностях $n_{\text{ch}} > (10^{17}-10^{18}) \text{ см}^{-3}$. Одновременно следует принимать во внимание, что и при умеренных плотностях статистическое уширение ионами может сказываться на форме контура линии в ее крыле. Такое статистическое крыло располагается с длинноволновой (при $C_4 < 0$) или коротковолновой ($C_4 > 0$) стороны от центра линии. Граница частотных отстроек от центра контура, после которой эффект существенен, дается параметром (2.24). Для рассматриваемого случая $m = 4$ и эта область отстроек (в длинах волн) имеет вид

$$\lambda_0 - \lambda > \frac{\lambda_0^2 v_i^{4/3}}{2\pi c C_4^{1/3}}. \quad (7.18)$$

Например, для линии натрия (атомный вес $A = 23$, $\lambda = 616,07 \text{ нм}$, $C_4 = 3,6 \cdot 10^{-13} \text{ см}^4/\text{с}$, $h_{4,i} = 0,006$) в плазме ($T = 5000 \text{ K}$, $n_e = 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) граница (длинноволновая) отстройки, в сравнении с доплеровской шириной, $\lambda_0 - \lambda = 2,75\Delta\lambda_D$. В этом случае асимметрия контура практически незаметна. Если значения C_4 велики, эффект статистического крыла может быть сильным. В тех же условиях для линии $\lambda = 498,28 \text{ нм}$ ($C_4 = 4,1 \cdot 10^{-11} \text{ см}^4/\text{с}$, $h_{4,i} = 0,7$) и $\lambda_0 - \lambda = 0,47\Delta\lambda_D$, и асимметрия оказывает влияние на измеряемую ширину линии. Примеры иллюстрируются рис. 7.7 и взяты из работ [31, 16].

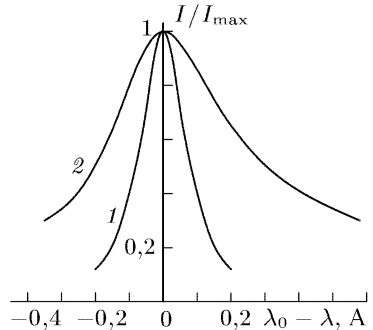


Рис. 7.7. Проявление статистического крыла. Контурсы линий атома натрия. 1 — $\lambda = 616,07 \text{ нм}$, 2 — $\lambda = 498,28 \text{ нм}$ [31, 16]

Теория уширения линий за счет квадратичного эффекта Штарка подробно рассмотрена в [15, 16, 24, 26]. В [24, 26] приведены табличные данные о результатах численных расчетов для формы контуров и полуширин ряда линий атомов от гелия до цезия в диапазоне температур в ЛТР плазме $T = (2,5-80) \cdot 10^3$ К и $n_e = 10^{16}$ см⁻³. В соответствии с работами [18, 23, 31] эти данные могут быть аппроксимированы и интер- (экстра-)полированы для различных T и n_e по формуле

$$\Delta\lambda_{s,A} = [2 + 3,5 \cdot 10^{-4} n_e^{1/4} \alpha (1 - 0,068 n_e^{1/6} T_e^{-1/2})] \cdot 10^{-16} w n_e. \quad (7.19)$$

Здесь α — так называемый параметр ионного уширения, w — ударная электронная полуширина (численные данные в таблице книги [24] приведены для половинной ширины на полувысоте, в Ангстремах). Второе слагаемое в (7.19) описывает вклад ионов и часто мал, поэтому ширина слабо зависит от температуры и практически линейно растет с увеличением n_e . Это дает простой способ измерения концентрации электронов. Формула применима при $\alpha < 5 \cdot 10^3 n_e^{-1/4}$. Некоторые выборочные данные

Таблица 7.2

Параметры α и w [24]

Атом	$\lambda, \text{ \AA}$	$T = 5000 \text{ К}$		$T = 20000 \text{ К}$		$T = 80000 \text{ К}$	
		w	α	w	α	w	α
He	3297	20,700	0,991	15,900	1,209	10,600	1,634
	4388	7,310	1,405	4,660	1,970	2,760	2,919
C	4932	0,172	0,091	0,286	0,062	0,337	0,055
	4268	0,303	0,107	0,536	0,070	0,640	0,061
O	4368	0,054	0,036	0,113	0,021	0,151	0,017
	3692	0,156	0,012	0,302	0,008	0,373	0,006
Ne	5881	0,014	0,035	0,024	0,023	0,034	0,018
	3417	0,046	0,046	0,071	0,033	0,082	0,029
Na	6160	0,261	0,088	0,460	0,058	0,576	0,049
	8649	4,420	0,137	5,710	0,113	5,650	0,114
Mg	4167	1,390	0,171	2,080	0,126	2,100	0,125
	5785	10,300	0,350	8,750	0,397	6,670	0,487
Al	5557	0,693	0,108	1,230	0,070	1,450	0,062
	S	4411	0,385	0,108	0,634	0,074	0,709
Ar	7244	1,730	0,103	2,460	0,079	2,460	0,079
	3606	0,217	0,113	0,373	0,075	0,437	0,067
K	5495	1,860	0,109	2,920	0,078	3,080	0,075
	6936	0,554	0,086	0,749	0,068	0,738	0,069
Ca	11022	13,400	0,431	10,600	0,514	7,440	0,668
	5512	2,150	0,180	1,870	0,200	1,420	0,246
Cs	4685	1,310	0,105	1,620	0,090	1,580	0,092
	3314	17,400	0,520	17,600	0,515	14,500	0,597
	3289	27,400	0,624	27,200	0,628	22,100	0,735

из табл. 4 [24] о параметрах α и w для линий видимого и ближнего УФ диапазонов приведены в табл. 7.2. Указаны, как правило, случаи с большими ударными полуширинами и без наложений с соседними линиями.

В ряде других работ по исследованию контуров линий с квадратичным эффектом Штарка приводятся иные, чем (7.20), аппроксимационные формулы для полуширин и сдвигов (см. библиографию в [30, 32]). Основная погрешность, однако, содержится не в структуре формул, а в сведениях о значениях штарковских констант C_4 , определяющих ширину линии.

Оценка соотношения возможностей использования линий с соответствующим эффектом видна уже из простейших формул (2.15a), (2.16a) и данных рис. 2.1. При такой оценке, в соответствии с изложенным выше, для линейного эффекта следует использовать скорости ионов, а для квадратичного — электронов:

$$\frac{\Delta\nu_2}{\Delta\nu_4} \sim [\pi^2 C_2^2 / v_i] [1,82 C_4^{-2/3} v_e^{1/3} J'(\beta)]^{-1}. \quad (7.20)$$

Как правило, линейный эффект заметно превышает квадратичный, за исключением отдельных случаев с аномально высокими значениями C_4 и, с точки зрения чувствительности измерений n_e , линейный эффект предпочтительнее — водород, водородоподобные ионы, переходы с участием ридберговских уровней [33].

7.3. Обрыв спектральных серий водородоподобных атомов

В п.6.2.1 говорилось о возможности измерения величины внешнего электрического поля по уменьшению числа ридберговских уровней, проявляющихся в эмиссионном (флуоресцентном) спектре (соотношение (6.11)). В условиях плазмы при достаточно больших концентрациях электронов кулоновские взаимодействия связанных электронов и свободных заряженных частиц приводят к тому же эффекту.

С ростом главного квантового числа n штарковские расщепления и ширины линий растут, а расстояние между соседними уровнями падает $\sim n^{-3}$ [15, 16]. Начиная с некоторого значения n_{\max} , происходит слияние уровней в континуум (рис. 7.8) и это значение

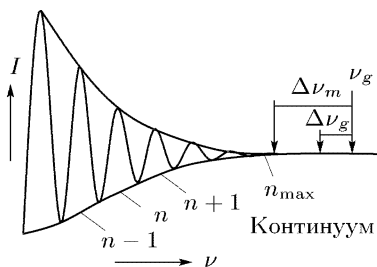


Рис. 7.8. Сдвиг границы серии $\Delta\nu_g$ — за счет понижения потенциала ионизации и $\Delta\nu_m$ — за счет слияния уширенных уровней

зависит от концентрации заряженных частиц, расстояние между которыми $\sim n_e^{-1/3}$. Состояния с $n_{\max,g} > n > n_{\max}$, образующие непрерывный спектр, однако, связаны с ядром атома и дают вклад во внутреннюю статистическую сумму, в отличие от случая, когда связанные состояния переходят в континуум при $n_{\max,g}$ за счет понижения потенциала ионизации (п. 1.2.1). При спектральных наблюдениях в плазме связанно-свободный континуум, как правило, маскирует границу непрерывного спектра, связанную с понижением потенциала ионизации. Отношение частотных сдвигов границ серий $\Delta\nu_g$, за счет понижения границы ионизации, и $\Delta\nu_m$, за счет слияния расщепленных и уширенных линий, составляет для атома водорода [17]

$$\Delta\nu_g/\Delta\nu_m \approx 2,5 \cdot 10^3 n_{\text{ch}}^{7/30} T_e^{-1/2}, \quad (7.21)$$

n_{ch} — концентрация заряженных частиц. Наибольшее уширение имеется при линейном штарк-эффekte для водорода и водородоподобных ридберговских атомов. Для этих случаев и распределения плазменных статистических микрополей по Хольцмарку (п. 7.2.2) значение n_{\max} определяется формулой Инглиса-Теллера [18–20]:

$$\lg n_{\text{ch}} = 23,26 - 7,5 \lg n_{\max} + 4,5 \lg Z, \quad (7.22)$$

Z — заряд ядра. В формулах (7.22), (7.23) для n_{ch} в плазме с ионами единичной кратности следует использовать сумму концентраций электронов и ионов при сравнительно низких температурах, удовлетворяющих условию

$$T < 4,6 \cdot 10^5 / n_{\max}, \text{ К}. \quad (7.23)$$

В этом случае для концентрации электронов водородной плазмы справедливо соотношение [17]

$$n_e \approx 0,91 \cdot 10^{23} n_{\max}^{-15/2}, \quad (7.24)$$

при обратном неравенстве в (7.22) следует использовать концентрацию ионов $n_{\text{ch}} = n_i$. При выводе формул (7.21), (7.24) предполагается также, что штарковское уширение превышает доплеровское. Это накладывает ограничения снизу на величину измеряемой концентрации электронов, т. е. те же ограничения, что и при измерениях по штарковскому уширению одиночных линий. Так, при газовой температуре $T \sim 10^3$ К минимальные концентрации $n_e \geq 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

Соотношения (7.21), (7.24) делают простым и удобным метод определения концентрации электронов по границе различимости отдельных линий из серии переходов с последовательно увели-

чивающимся номером верхнего уровня. Следует указать, однако, что точность таких непосредственных измерений невелика и вряд ли может быть лучше фактора 2. Это связано, с одной стороны, с точностью определения границы в экспериментальном спектре, а, с другой стороны, ограничениями и теории Хольцмарка (высокие температуры, низкие плотности) и дальнейшими упрощениями, сделанными Инглисом и Теллером. Формула (7.22) получена приравниванием половины разницы энергий уровней с соседними номерами n величине штарковского расщепления уровня в поле, равном среднему по распределению Хольцмарка, $F = 3,7en_{\text{ch}}^{2/3}$, без учета температурной зависимости. Эти обстоятельства анализируются в работе [21].

Модернизированная версия, разработанная в [21], вкратце сводится к следующему. Строится отношение $R(n) = I_{\text{max}}/I_{\text{min}}$ интенсивностей в минимумах и максимумах частично разрешенного зарегистрированного спектра вблизи границы различимости (рис. 7.8). Это же отношение рассчитывается в квазистатическом приближении с учетом температурной зависимости уширения линий, для чего вводится параметр

$$\frac{r_0}{r_D} = 0,09 \frac{n_i^{1/6}}{T_e^{1/2}} (\text{см}^\circ \text{K})^{1/2}, \quad (7.25)$$

r_0 в см — среднее расстояние между заряженными частицами, r_D в см — радиус Дебая, T_e — температура электронов в К. Распределению Хольцмарка соответствует случай $r_0/r_D = 0$ (п. 7.2.2). Второй параметр теории

$$Q = \frac{2A Ry Z^3}{n_{\text{ch}}^{2/3} n^5 [1 - (\delta/n)]^3}, \quad (7.26)$$

Ry — постоянная Ридберга ($1,097 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$), δ — квантовый дефект, A — константа, слабо зависящая от n (вблизи границы различимости, при $n > 10$, $A = 4,9 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-1}$), $n_{\text{ch}} = n_e + n_i$. Для номера $n = n_{\text{max}}$, определяемого по формуле Инглиса–Теллера, $Q_{\text{IT}} = 3,35$. Расчетные значения $R_0(r_0/r_D, Q)$ показаны на рис. 7.9. В соответствии с рекомендованной в [21] процедурой, вначале по зарегистрированному спектру строится зависимость $R(n)$. В качестве первого приближения для нахождения плотности зарядов используется формула Инглиса–Теллера (7.22), оценивается предполагаемое значение T и по (7.25) находится параметр r_0/r_D . В результате нескольких итераций и интерполяции данных рис. 7.4 подбирается параметр Q таким образом, чтобы для ряда значений n наилучшим образом выполнялось условие

$$R(n) = R_0(r_0/r_D, Q). \quad (7.27)$$

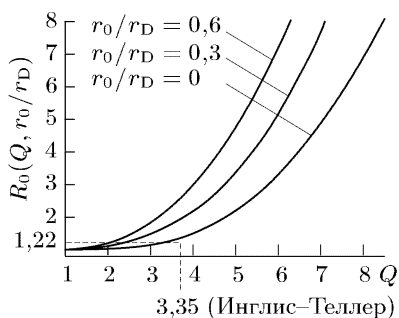


Рис. 7.9. Расчетные отношения R_0 максимума к минимуму интенсивностей в линейчатом спектре при различных параметрах r_0/r_D и Q

$n_e < Z^{9/2} \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. В экспериментах [21] с радиочастотными разрядами в водороде и гелии точность определения концентраций электронов в диапазоне $n_e = (1-3,4) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ составила $\sim 2\%$.

7.4. Интенсивности в непрерывном спектре

Определение параметров электронной компоненты по спектрам тормозного (ff) и рекомбинационного (fb) континуумов основано на том, что сечения процессов, приводящих к излучению сплошного спектра, зависят от скорости свободных электронов, а интенсивность — от концентрации заряженных частиц. Для нахождения n_e следует измерять абсолютные интенсивности, для T_e — их частотные зависимости. Формулы квазиклассического приближения приведены в п. 2.5. Наличие экспоненциальных множителей в этих формулах позволяет по углу наклона зависимости логарифма интенсивности (коэффициента поглощения) от частоты определять температуру электронов (в п. 2.5 уже отмечалось, что равенство температуры электронов другим температурам плазмы не требуется). Эта процедура вполне аналогична той, что используется, например, при определении температуры газа по интенсивностям во вращательной структуре молекулярного спектра (4.33), (4.34). Наряду с идейной простотой подхода на практике надо учитывать ряд обстоятельств.

Следует выделить области, соответствующие преимущественно ff и fb континуумам, исключить влияние иных линейчатых, полосатых и непрерывных спектров. Для разделения областей ff и fb спектров полезно, в частности, соотношение (2.69). При плотностях $n_e < 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ff переходы преобладают в ИК обла-

Для нахождения уточненного значения n_{ch} вновь следует обратиться к формуле (7.26)

$$n_{ch} = \left[\frac{2ARyZ^3}{Qn^5[1 - (\delta/n)]^3} \right]^{3/2} \quad (7.28)$$

Проведенные в [21] оценки и сопоставления с экспериментом позволили авторам сделать заключение, что такая процедура позволяет обеспечить точность измерения концентрации заряженных частиц не хуже 5% при выполнении условий (7.23) и

сти, fb — в видимой и УФ областях. По опыту проводившихся измерений необходимая чувствительность и разумная точность (десятки процентов, ограничиваемые, в том числе, интенсивностями в континууме) эмиссионных измерений достигаются при $n_e l > 10^{16} \text{ см}^{-2}$, l — длина светящейся зоны.

Формулы квазиклассического приближения Крамерса должны быть скорректированы факторами, также, вообще говоря, зависящими от частоты. Для водорода и водородоподобных атомов это g -факторы Гаунта, введенные в п. 2.5. Для многоэлектронных атомов это аналогичные ξ -факторы (называемые иногда факторами Бибермана). Так, для определения температуры электронов T_e по измерениям интенсивностей рекомбинационного континуума в интервале частот $\Delta\omega$ из скорректированного ξ -фактором выражения (2.65) следует, что

$$T_e = \frac{\hbar}{k_B} \frac{\Delta\omega}{\Delta \left[\ln \left(\frac{\xi(\nu, T_e)}{I_{\omega n}^{fb}} \right) \right]}, \quad (7.29)$$

аналогично при коррекции фактором Гаунта. Если известен вид $\xi(\omega, T_e)$, то достаточно двух измерений интенсивностей $I_{\omega n}^{fb}$ либо в области между выраженными «зубцами» пилообразного рекомбинационного спектра либо в области, где эти «зубцы» достаточно сглажены — (2.83), (2.89), рис. 2.2. Продифференцировав (7.29), легко увидеть, что точность определения температуры тем выше, чем больше интервал $\Delta\omega$. Он выбирается как компромисс между интервалом, где рекомбинационный спектр свободен от других спектров, с одной стороны, и надежностью знания $\xi(\omega, T_e)$, с другой. Благоприятным обстоятельством нередко оказывается то, что частотные зависимости g - и ξ -факторов не слишком резкие и в пределах $\Delta\omega$ они не оказывают сильного влияния на результат измерений. Результаты расчетов рекомбинационных g^{fb} -факторов для водородоподобных атомов показаны на рис. 7.10 [18]. Здесь отдельно построены зависимости для «зубцов», отвечающим рекомбинации с образованием атома в состояниях с различными главными квантовыми числами. Результаты

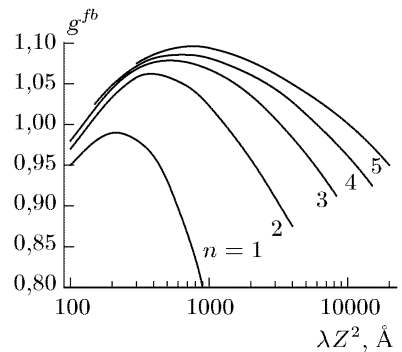


Рис. 7.10. Факторы Гаунта рекомбинационного континуума водородоподобных атомов

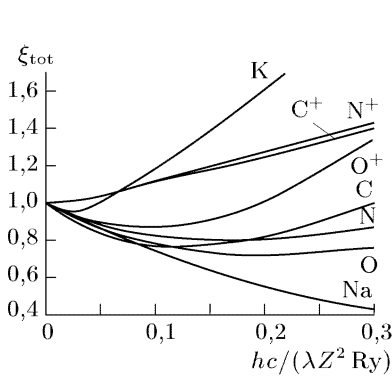


Рис. 7.11. Корректирующие функции ξ_{tot} с $Z = 1$ для нейтральных атомов и с $Z = 2$ для однократных ионов

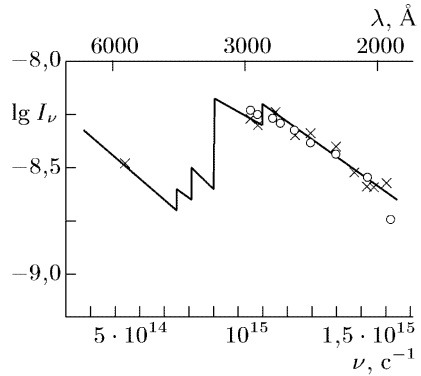


Рис. 7.12. Континуум гелиевой плазмы при $n_e = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Температура электронов, определяемая по наклонам в отдельных «зубцах» $T_e = 5 \cdot 10^4 \text{ К}$. Точки — эксперимент, линии — расчет

расчетов ξ_{tot} -факторов для некоторых атомов [32] показаны на рис. 7.11. Поскольку в многоэлектронном атоме спектр усложняется и число «зубцов» велико, в приводимом расчете сделано усреднение по главным квантовым числам и, кроме того, учтено наложение рекомбинационного и тормозного континуумов. Это отмечается индексом «tot». Видно, например, что в области параметров по оси абсцисс 0,1–0,3 рис. 7.11, отвечающей диапазону спектра от ближнего ИК до ближнего УФ диапазонов изменения факторов не превышают десятков процентов. В то же время и в том же диапазоне изменения интенсивностей при $T_e \sim 1 \text{ эВ}$ меняются по порядку величин. В пользу правильности измерений T_e может говорить линейность зависимостей $\ln I_{\omega n}^{fb}$ от частоты и равенство их наклонов для возможно большего числа интервалов из общего зарегистрированного непрерывного спектра. Пример спектра, используемого для измерений температуры электронов в гелиевой плазме показан на рис. 7.12 [25, 33].

7.5. Рассеяние света на электронах

В п. 2.6.1 описан процесс рассеяния света на единичном электроне. Доплеровский сдвиг частоты рассеянного света на движущемся электроне (2.101), (2.102) может быть использован для нахождения распределения электронов по скоростям. Интегральная интенсивность рассеяния дает информацию о концентрации электронов. Говоря исключительно об электронах, мы учиты-

ваем, что, как легко видеть из (2.95), вклад тяжелых ионов в рассеяние падающего на плазму света пренебрежимо мал. Результирующая интенсивность и спектр рассеяния на ансамбле электронов, однако, не всегда могут быть получены простым суммированием интенсивностей рассеяния на индивидуальных электронах. Требуется произвести суммирование векторов комплексных амплитуд напряженностей электрического поля рассеянного света (2.92), (2.95). Нетрудно понять, что, если электроны распределены однородно в объеме, значительно большем длины волны (в противном случае необходим учет дифракции), то можно выбрать попарно такие элементы объема, которые дают рассеянные волны, находящиеся в противофазе для любого направления наблюдения. Это означает отсутствие рассеяния в соответствии с механизмом Гюйгенса–Френеля интерференции вторичных волн, обеспечивающим прямолинейность распространения света.

Рассеяние, тем не менее, существует, поскольку число электронов в различных одинаковых по объему элементах макроскопически однородной плазмы не является строго равным из-за естественных флуктуаций плотности (что характерно для любой среды) и взаимодействия зарядов (что характерно для плазмы). Результат рассеяния оказывается, таким образом, зависящим от многих параметров, в том числе от спектра флуктуаций, характера корреляций их фаз, направления наблюдения. Решение задачи о рассеянии с учетом этих факторов описано во многих книгах, например [6, 7, 9, 10, 14, 34–36]. Пусть среднее число электронов в каждом элементарном объеме j равно $\bar{N}_{ej} \gg 1$, а отклонение от этой величины δN_{ej} . Тогда, в отсутствие теплового движения электронов, суммарное электрическое поле рассеянного света в точке наблюдения равно

$$E_s \sim \sum_j (\langle N_{ej} \rangle + \delta N_{ej})^{-i\varphi_j}, \quad (7.30)$$

где φ_j — фазы рассеянных волн, скобки $\langle \dots \rangle$ — статистическое усреднение. Если число элементарных ячеек j в полном объеме ΔV , формирующем сигнал рассеяния велико, в рассеянии присутствуют все фазы и при суммировании (7.30) член с $\langle N_{ej} \rangle$ будет равен нулю. Поэтому интенсивность рассеяния I_s определяется флуктуационными слагаемыми, фазы которых для различных ячеек различны

$$I_s = \sum_{i,j} E_j E_i^* \sim \sum_{i,j} \langle \delta N_{ei} \delta N_{ej} \rangle e^{-i(\varphi_i - \varphi_j)}. \quad (7.31)$$

Результат суммирования (7.31) зависит от характера корреляций флуктуаций в различных ячейках.

7.5.1. Рассеяние на электронах, движущихся случайно (томсоновское рассеяние). Если корреляции отсутствуют, электроны во всем рассеивающем объеме движутся случайным образом, независимо друг от друга, то выражение (7.31) упрощается,

$$I_s/\sigma_e \sim \sum_j \langle (\delta N_{ej})^2 \rangle = \sum_j N_{ej} = N_e = n_e \Delta V, \quad (7.32)$$

т. е. интенсивность рассеяния определяется полным числом электронов N_e в рассеивающем объеме ΔV , и рассеяние является чисто томсоновским. В коэффициент пропорциональности входит сечение рассеяния на единичном электроне σ_e (2.98). Этот результат, очевидно, может быть получен простым суммированием интенсивностей излучения, рассеиваемого отдельными освещаемыми электронами (такое рассуждение справедливо для не слишком малых углов рассеяния $\theta > \lambda/(2\pi l)$, где λ и l — длина волны и линейный размер рассеивающей области [10, 34]). Часто вводят, вместо сечения рассеяния на одном электроне (2.97)–(2.99), сечение рассеяния на единицу объема (обозначения см. п. 2.6):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = n_e \sigma_e = n_e r_0^2 \sin^2 \theta. \quad (7.33)$$

В соответствии с (2.101), спектр рассеяния определяется эффектом Доплера, причем существенны проекции на вектор $\mathbf{k} = \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_0$. Вводя функцию распределения проекций скоростей v_k в этом направлении (см. п. 2.2.2),

$$dn_e = f(v_k) dv_k, \quad f(v_k) = f\left(\frac{\omega_s - \omega_0}{|\mathbf{k}|}\right), \quad (7.34)$$

найдем, что сечение рассеяния, отнесенное к единичному частотному интервалу, равно

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \sigma_e \frac{1}{|\mathbf{k}|} f(v_k). \quad (7.35)$$

Таким образом, измеряя вид спектрального контура томсоновского рассеяния свободными невзаимодействующими электронами $\varphi_{T,e}(\mathbf{k}, \omega) \sim f(v_k)$, $\omega = \omega_s - \omega_0$, можно установить распределение электронов по проекциям скоростей. В соответствии с (7.33) функция $\varphi_{T,e}(\mathbf{k}, \omega)$ должна быть нормирована на плотность электронов n_e , поэтому из абсолютных интенсивностей падающего и рассеянного излучений можно определить n_e .

Способ перехода от распределения по проекциям скоростей к распределению по полным скоростям (по модулю) зависит от свойств изотропии распределения (см. п. 2.2.2). В простейшем, но часто встречающемся случае изотропного максвелловского распределения (1.3), (1.4) с температурой T_e спектр рассеяния имеет гауссову форму с центром на частоте ω_0 падающего излучения:

$$\varphi_{T,e}(\mathbf{k}, \omega) d\omega = n_e \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B |\mathbf{k}|^2 T_e}} \exp \left\{ -\frac{m\omega^2}{2k_B |\mathbf{k}|^2 T_e} \right\} d\omega. \quad (7.36)$$

Переходя, с учетом (2.102), от углов θ между вектором электрического поля падающего излучения и направлением наблюдения к углам Θ между волновым вектором падающего излучения и направлением наблюдения, получим для полуширины спектрального контура следующие выражения:

$$\Delta\omega = 4\omega_0 \sin \frac{\Theta}{2} \sqrt{\frac{2k_B T_e}{mc^2} \ln 2}, \quad (7.37a)$$

$$\Delta\lambda = 4\lambda_0 \sin \frac{\Theta}{2} \sqrt{\frac{2k_B T_e}{mc^2} \ln 2}, \quad (7.37b)$$

($\ln 2 = 0,693$, $mc^2 = 5,11 \cdot 10^5$ эВ). Температура электронов измеряется, таким образом, из полуширины контура рассеянного света. Например, для рассеяния излучения на длине волны второй гармоники Nd-YAG-лазера ($\lambda = 532$ нм) при наблюдении под углом $\Theta = \pi/2$, $k_B T_e = 1$ эВ, полуширина $\Delta\lambda = 2,48$ нм.

7.5.2. Области проявления томсоновского и коллективного рассеяний. По сравнению с описанной выше, ситуация меняется, если в плазме проявляются коллективные эффекты и движения отдельных электронов нельзя считать вполне независимыми. В этом случае интенсивность и спектр рассеяния определяются временным и пространственным спектрами флуктуаций электронной плотности (7.31). Схематически флуктуации можно разделить на два типа. Первый — уже рассмотренные выше флуктуации свободно движущихся электронов. Второй — флуктуации электронов, движение которых привязано к движению ионов. Соответственно, пространственно-частотный спектр рассеяния описывается суммой «электронной» и «ионной» компонент:

$$\varphi(\mathbf{k}, \omega) = \varphi_e(\mathbf{k}, \omega) + \varphi_i(\mathbf{k}, \omega), \quad \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \sigma_e \varphi(\mathbf{k}, \omega). \quad (7.38)$$

Кавычки (далее мы их опускаем) подчеркивают, что обе составляющие описывают рассеяние света электронами: φ_e — движущимися случайно, φ_i — движущимися вслед за перемещениями иона в виде облака, экранирующего его заряд.

В общем случае явный вид выражения (7.38) был бы весьма громоздок, φ_e и φ_i являются функциями набора скалярных аргументов,

$$\varphi_e = \varphi_e(\omega, |\mathbf{k}|, T_e, \theta, n_e), \quad \varphi_i = \varphi_i(\omega, |\mathbf{k}|, T_e/T_i, Z, \theta, n_e),$$

т. е. ионная составляющая φ_i зависит от тех же параметров, что и электронная φ_e , но также и от ионной температуры T_i и заряда иона Z . Поэтому удобно выделить области условий, в которых различные типы флуктуаций дают преимущественный вклад в рассеяние. Для этого вначале следует проинтегрировать (7.38) по частотам:

$$\Phi(\mathbf{k}) = \Phi_e(\mathbf{k}) + \Phi_i(\mathbf{k}) \quad (7.39)$$

это выражение называют форм-фактором). Для оценки вкладов слагаемых можно, если существуют электронная T_e и ионная T_i температуры, по предложению Солпитера [37], использовать параметр α в виде комбинации длины вектора рассеяния и дебаевского радиуса экранирования r_D :

$$\alpha = \frac{1}{|\mathbf{k}| r_D} = \frac{\lambda}{\sin(\Theta/2)} \sqrt{\frac{n_e e^2}{4\pi k_B T_e}}. \quad (7.40)$$

Тогда в выражении (7.40) слагаемые имеют следующий вид

$$\Phi_e(\mathbf{k}) = \frac{1}{1 + \alpha^2}, \quad \Phi_i(\mathbf{k}) = \frac{Z\alpha^4}{(1 + \alpha^2)[1 + \alpha^2(1 + ZT_e/T_i)]}. \quad (7.41)$$

При $\alpha \ll 1$ значения $\Phi_e \sim 1$, $\Phi_i \ll 1$ и основной вклад в рассеяние дает электронная составляющая. Это соответствует рассмотренному в предыдущем разделе случаю томсоновского рассеяния на некоррелированных электронах.

При $\alpha \gg 1$ значения $\Phi_e \ll 1$, $\Phi_i \sim Z/(1 + ZT_e/T_i)$, сигнал рассеяния формируется «ионными» флуктуациями.

Разграничение областей плазменных параметров, в которых для рассеяния определяющими являются те или иные флуктуации, конечно, не может быть жестким. Условно его можно провести, приняв за граничное значение $\alpha = 1$. На рис. 7.13, а прямые линии показывают значения комбинаций n_e и T_e для $\alpha = 1$ при различных углах наблюдения Θ в случае рассеяния света рубинового лазера $\lambda = 694,3$ нм. Область выше прямой — томсоновское рассеяние, ниже — коллективное. Рисунок 7.13, б

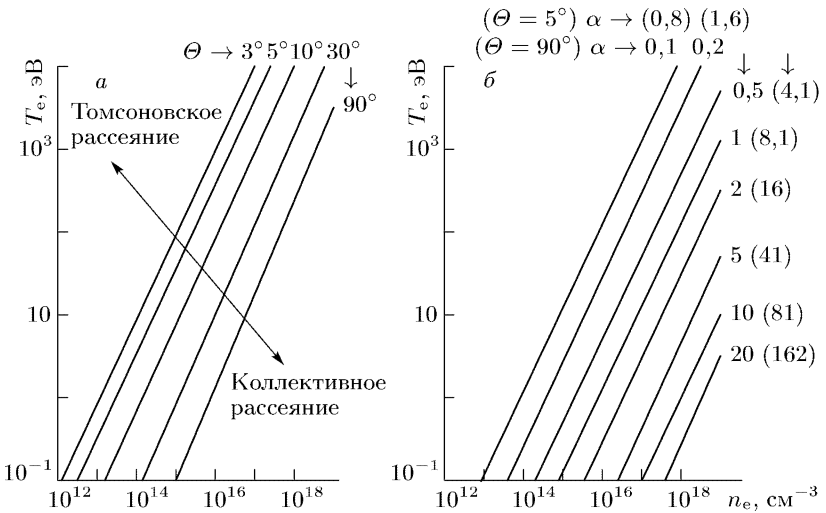


Рис. 7.13. Области томсоновского и коллективного рассеяний, $\lambda = 694,3 \text{ нм}$: $\alpha = 1$, различные углы наблюдения (а); различные α для для углов наблюдения 90° и 5° (б)

показывает значения комбинаций n_e и $T_e = T_i$ для ряда значений $0,1 \leq \alpha \leq 160$ при $\Theta = 90^\circ$ и $\Theta = 5^\circ$. На практике наблюдение в направлении нормальном к падающему излучению представляет удобство с точек зрения локализации измерений и подавления эффектов паразитного рассеяния. Иногда удобно также использовать то обстоятельство, что ширина томсоновского спектра (7.37) растет с увеличением Θ .

Если, однако, исследуются коллективные эффекты и параметры ионов, то, как видно из рисунка, они легче выделяются при малых углах наблюдения. Еще одна возможность сдвига границы областей томсоновского и коллективного рассеяний — использование источников света с различными длинами волн. Так, замена лазера на рубине лазером на CO_2 (10,6 мкм) увеличивает α в 15 раз. На рис. 7.14 показаны зависимости компонент форм-фактора (7.39) от параметра α . В промежуточных случаях $\alpha \sim 1$ вклад в рассеяние дают оба механизма.

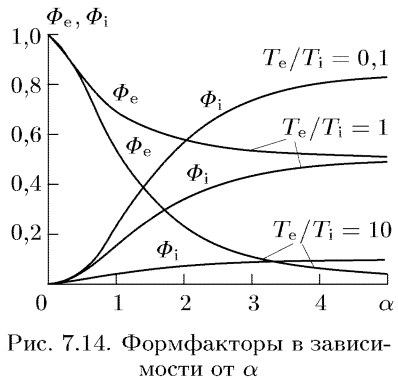


Рис. 7.14. Формфакторы в зависимости от α

7.5.3. Спектр рассеяния и плазменные параметры (прямая задача). В соответствии с (7.32) спектр рассеяния рассчитывается по спектру флуктуаций плотности плазмы (прямая задача). На рис. 7.15 показаны примеры таких расчетов для плазмы с однозарядными ионами, $Z = 1$.

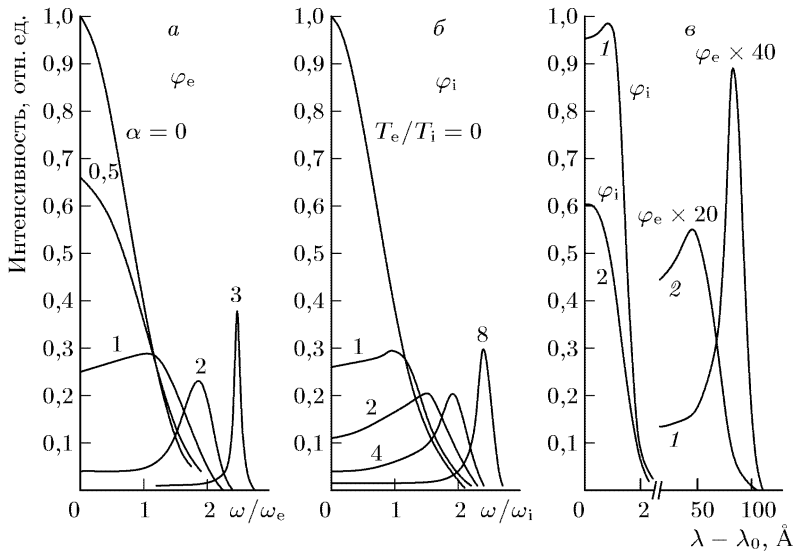


Рис. 7.15. Компоненты φ_e , φ_i спектров рассеяния при различных параметрах плазмы, $Z = 1$. Распределения скоростей электронов и ионов максвелловские с температурами T_e и T_i : электронная и ионная компоненты при различных α и T_e/T_i ; $\omega_e = (2k_B T_e/m)^{1/2}$, $\omega_i = (2k_B T_i/m)^{1/2}$ [9] (а) и (б); полный спектр рассеяния: 1 — $\alpha = 2,17$, $n_e = 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $T_e = 5 \text{ эВ}$; 2 — $\alpha = 1,09$, $n_e = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $T_e = 5 \text{ эВ}$ (в)

Для чисто томсоновского рассеяния со статистическими флуктуациями, $\alpha \ll 1$, присутствует только электронная компонента $\varphi_e(\mathbf{k}, \omega) = \varphi_{T,e}(\mathbf{k}, \omega)$. При максвелловском распределении скоростей электронов — это гауссов контур и его полуширина, в соответствии с формулами (7.37а, б), определяет T_e . Вид контура показан на рис. 7.15, а, кривая с $\alpha = 0$. По осям абсцисс отложены частотные отстройки $\omega = \omega_s - \omega_0$ от лазерной линии, отнесенные к $\omega_e = (2k_B T_e/m)^{1/2}$ (рис. 7.8, а) и $\omega_i = (2k_B T_e/M)^{1/2}$ (M — масса иона, рис. 7.15, б).

При $\alpha \gg 1$ спектр определяется ионной компонентой Φ_i фактора, поскольку электронная компонента, вне зависимости от ее спектральной структуры, $\Phi_e \rightarrow 0$ (рис. 7.14). Частотный спектр $\varphi_i(\mathbf{k}, \omega)$ компоненты Φ_i определяется характером движе-

ний ионов, окруженных электронным облаком. Типична ситуация, когда при $T_e > T_i$ ионный контур состоит из двух компонент с центральными частотами $\omega_0 \pm \omega_{ia}$, где ω_{ia} — частота ионных акустических колебаний. Учитывая различие масштабов по осям абсцисс рис. 7.15, *a* и 7.7, *б*, можно заключить, что, по сравнению с электронной компонентой, ионная составляющая спектра рассеяния гораздо уже (примерно с фактором $(m/M)^{1/2}$), даже при выраженной структуре ионно-акустических компонент. При $T_e \ll T_i$ ионная линия имеет гауссов контур с шириной, определяемой температурой ионов по формулам (7.37), если массу электрона заменить на массу иона (рис. 7.15, *б*, кривая с $T_e/T_i = 0$).

Для промежуточных случаев $\alpha \sim 1$ соотношение вкладов электронной и ионной компонент в спектр зависит от конкретных плазменных параметров. На рис. 7.15, *a* показана трансформация электронной компоненты с ростом α (высокочастотная часть симметричного контура). Контур распадается на две составляющие, отстоящие от частоты просвечивающего излучения на величину $\pm \Omega_1$. Такое «расщепление» связано с наличием в плазме собственных колебаний с частотами $\omega_L = (4\pi e^2 n_e / m)^{1/2}$ (см. (1.2)) и его величина определяется известным дисперсионным соотношением [34]

$$\Omega_1^2 = \omega_L^2 (1 + 3/\alpha^2). \quad (7.42)$$

По мере увеличения α величина частотного сдвига приближается к плазменной частоте. Полный спектр, таким образом, в общем случае, состоит из центральной узкой структуры с ионно-акустическими компонентами и электронных сателлитов со сдвигами (7.42). На рис. 7.15, *б* показаны примеры расчета спектров рассеяния в плазме при $T_e = T_i = 5$ эВ для двух комбинаций α и n_e . Также обратим внимание на различие в масштабах по обеим осям координат для электронной и ионной компонент.

В определенном смысле коллективное рассеяние на акустических волнах или на плазменных колебаниях (плазмонах) может быть уподоблено рассеянию на фонах в твердом теле или на молекулярных колебаниях. Иногда поэтому его называют также комбинационным [35].

7.5.4. Определение плазменных параметров по спектрам рассеяния (обратная задача). Определение параметров заряженного компонента плазмы по спектру рассеяния на электронах представляет типичную обратную задачу спектроскопии с ее характерными проблемами корректности (п. 1.4). С учетом того, что сечения рассеяния малы ($\sigma_e \leq \sigma_{Th} \sim 10^{-24}$ см²) и минимизация погрешностей измерений достаточно сложная

экспериментальная проблема, формальный путь решения обратной задачи возможен лишь в ограниченном числе случаев и обычно требуется внесение априорной информации об ожидаемых результатах. В первую очередь, как исходное положение, следует принять, что физическая модель, используемая в прямой задаче, адекватна. Далее можно принять достаточно очевидную схему сопоставления массива рассчитанных спектров с экспериментальными. При этом потребуется ограничить области значений параметров, подлежащих определению и используемых в вычислениях, но и тогда потребуется довольно большой набор рассчитанных спектров. Поэтому важными становятся и дополнительные физически обоснованные предположения и упрощенные формализованные процедуры сопоставления расчета с экспериментом.

А. С наименьшими допущениями может быть установлено распределение электронов по скоростям в случае томсоновского рассеяния в области параметров плазмы, отвечающих условию $\alpha \ll 1$. Из выражений (7.35), (7.38) следует, что распределение электронов по скоростям вдоль вектора рассеяния определяет распределение интенсивности в спектре. Решение обратной задачи — установление распределения $f(\mathbf{v})$ по виду $\varphi_{T,e}(\mathbf{k}, \omega)$ — имеет вид [6]

$$f(\mathbf{v}) = -\frac{1}{8\pi^2} \int \left[\frac{d^2 \varphi_{T,e}(R)}{dR^2} \right]_{R=(\mathbf{v} \cdot \mathbf{n})} d\Omega, \quad (7.43)$$

$R = \omega/k$, $\mathbf{n} = \mathbf{k}k$, интегрирование проводится по всему телесному углу. Для восстановления произвольного распределения по скоростям необходимо использовать набор экспериментальных спектров томсоновского рассеяния, полученных при разных углах наблюдения. Если распределение скоростей изотропно, то полная информация о нем содержится в распределении по модулю скорости. Тогда достаточно установить вид спектра под одним углом наблюдения, а формула (7.43) приводится к виду

$$f(v) = -\frac{1}{2\pi v} \left(\frac{d\varphi_{T,e}(R)}{dR} \right)_{R=v}. \quad (7.44)$$

Трудности решения обратной задачи в этих случаях связаны с чувствительностью результата дифференцирования спектрального контура по отношению к погрешностям измерений. К эксперименту в этих случаях предъявляются достаточно высокие требования. Ссылки на работы, где методом рассеяния исследовались немаквелловские и (или) анизотропные распределения можно найти в книгах [6, 10], посвященных диагностике плазмы методом рассеяния.

Если в той же области параметров $\alpha \ll 1$ обнаруживается, что распределение интенсивностей в экспериментально зарегистрированных спектрах в пределах точности измерений удовлетворительно описывается гауссовой функцией, это означает, что возможности диагностики ограничиваются измерением температуры электронов в приближении их максвелловского распределения. Температура определяется из полуширины контура по формулам (7.37). Чаще всего на практике такая задача и решается.

Из соотношений (2.97), (2.98), (7.32), (7.33) видно, что концентрация электронов n_e может быть определена, если известно отношение интенсивностей падающего лазерного излучения к интенсивности излучения, рассеянного в единице объема плазмы в единичный телесный угол в фиксированном направлении. Однако, характерная величина такого отношения, ввиду малости сечения рассеяния, составляет $\sim 10^{10} - 10^{15}$. Это создает, хотя и преодолимые в принципе, но существенные на практике трудности с калибровкой измерительной системы, отражающиеся в реальной точности и надежности результатов измерений. Более удобен другой прием, когда система калибруется путем сопоставления интенсивностей томсоновского и рэлеевского рассеяний. Атомы нейтрального газа, на которых происходит рэлеевское рассеяние, могут вводиться в плазму специально для калибровки или, что типично для низкотемпературной плазмы, присутствовать как плазмообразующие частицы. При неизменной геометрии измерений отношение интенсивностей томсоновского и рэлеевского рассеяний

$$\frac{I_{s,Th}}{I_{s,R}} = \frac{(d\sigma/d\Omega)_{Th}}{(d\sigma/d\Omega)_R} \frac{I_{l,Th}}{I_{l,R}}, \quad (7.45)$$

где $I_{l,Th}$, $I_{l,R}$ — интенсивности лазерного излучения в экспериментах с томсоновским и рэлеевским рассеяниями. Существенно, что оба вида рассеяния, как это видно из соотношений (2.98), (2.104), (2.105), имеют одинаковые угловые характеристики. Если, к тому же, используется один и тот же лазер, то при плотности атомов N_a

$$\frac{I_{s,Th}}{I_{s,R}} = \frac{\sigma_{Th} n_e}{\sigma_R N_a}. \quad (7.46)$$

Сечение рэлеевского рассеяния сопоставимо с томсоновским и определяется поляризуемостью χ частиц газа:

$$\sigma_R = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{\omega}{c} \right)^4 \chi^2 = \frac{32\pi^3 (n-1)^2}{3\lambda^4 N_L^2}, \quad (7.47)$$

N_L — число Лошмидта, $(n - 1)$ — рефракция газа при нормальных условиях. Величины поляризуемости и рефракции находятся по формулам (7.1)–(7.3) с коэффициентами из табл. 7.1. Измеряя отношение интегральных по спектральным контурам интенсивностей томсоновского и релеевского рассеяний, можно по соотношениям (7.45)–(7.47) определить абсолютное значение электронной плотности n_e .

Для низкотемпературной плазмы представляет также интерес случай $\alpha \sim 1$, когда спектр зависит от большего числа параметров, чем в предыдущем случае (п. 7.5.2). Это, с одной стороны, увеличивает информативность спектра, но, очевидно, усложняет процедуру извлечения этих параметров. Поэтому обычно исходят из предположения, что распределения электронов и ионов по скоростям максвелловские. Одна из таких процедур описана, например, в книгах [7, 10, 34] и основана на выборе расчетного спектра, наилучшим образом совпадающем с экспериментальным. В книге [10] приведено большое число таких спектров в зависимости от ряда параметров. С целью придать этому массиву более компактную форму в работе [10] предложен ряд приемов масштабирования с помощью составления комбинаций некоторых параметров. Вводится безразмерная частота

$$\tilde{\omega}_e = (2\omega/c) \sin(\theta/2) \sqrt{2k_B T_e/m}, \quad (7.48)$$

в единицах которой измеряются сдвиг максимума сателлита Ω_1 относительно центра и его полуширина $\delta\Omega$:

$$x_1 = \Omega_1/\tilde{\omega}_e, \quad \delta x = \delta\Omega/\tilde{\omega}_e, \quad \delta\Omega/\Omega_1 = \delta x/x_1. \quad (7.49)$$

В области $\alpha \geq 1$ электронные сателлиты имеют уже достаточно хорошо выраженные максимумы (рис. 7.15, а). Если сателлит еще не сформирован ($\alpha \leq 0,5$),

то под δx понимается расстояние от центра до точки на контуре, в которой ордината вдвое меньше максимума. Далее, с использованием рассчитанных спектров, строятся вспомогательные зависимости δx и x_1 от параметра α — рис. 7.16. Из измеренных спектров определяется величина x_1 и, с использованием кривой 1 рисунка, находится значение α , а затем, по кривой 2 — значение δx . После этого плотность и температура электронов находятся из

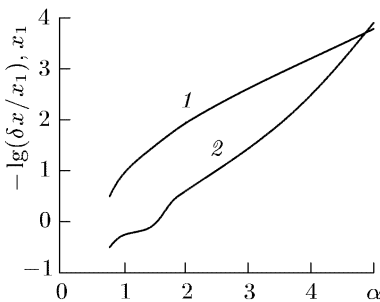


Рис. 7.16. Вспомогательные зависимости для обработки спектров томсоновского рассеяния в случае $\alpha > 1$: 1 — для определения α ; 2 — для определения δx (см. текст)

соотношений

$$k_B T_e = \frac{m c^2}{8 \sin^2(\theta/2)} \left(\frac{\Omega_1}{\omega x_1} \right)^2, \quad n_e = \frac{m}{8 \pi e^2} \left(\alpha \frac{\Omega_1}{x_1} \right)^2. \quad (7.50)$$

Аналогичная процедура [34] распространяется и на обработку ионной компоненты спектра φ_i для определения T_i . Таким образом, упомянутое увеличение информативности спектра при $\alpha \sim 1$ по сравнению со случаем $\alpha \ll 1$, выражается в том, что уже из формы спектра рассеяния, без измерения абсолютных интенсивностей, могут быть найдены и n_e и T_e . Такой результат объясняется связью этих величин дисперсионным соотношением (7.42).

7.5.5. Ограничения метода, чувствительность, примеры. Упомянутые выше некоторые результаты теории рассеяния света на электронах плазмы получены в предположении слабой связи т. е. при условии, что в дебаевской сфере находится много электронов $n_e r_D \gg 1$. Границы этой области видны из рис. 1.1.

Ограничения по чувствительности связаны с тем, что сечение рассеяния мало по абсолютной величине. При оценке минимальных плотностей электронов для применения метода рассеяния учитываются: а) минимально возможное число детектируемых фотонов при соблюдении необходимых требований по спектральному и апертурному разрешению; б) наличие собственного свечения объекта; в) ограничения на плотность мощности и энергии лазера, исходя из требования отсутствия существенных возмущений параметров плазмы.

Наиболее «техническим» является фактор а), который смягчается по мере совершенствования детекторов, регистрирующей электроники, методов обработки сигналов. Комбинация факторов б) и в) носит более объективный характер, хотя и здесь выбор режимов работы лазеров, пространственного разрешения и другие требования, вытекающие из постановки задачи, оставляют определенную свободу. В силу этого результаты оценок чувствительности, выполненных различными авторами могут несколько различаться, на рис. 7.17, 7.18 показаны типичные из них.

Рисунок 7.17 [6] соответствует условиям зондирования водородной ($Z = 1$) плазмы импульсами рубинового лазера длительностью 500 мкс. Область доступных методу рассеяния концентраций электронов лежит в пределах $n_e \sim (10^{10} - 10^{19}) \text{ см}^{-3}$, в зависимости от энергии лазерных импульсов (0,5–500) Дж и температуры электронов $T_e \sim (10^3 - 10^8) \text{ К}$. Здесь же приведена прямая, разграничивающая области томсоновского и коллективного рассеяний, соответствующая параметру $\alpha = 1$ при угле наблюдения рассеяния $\Theta = 90^\circ$ (см. рис. 7.13). Верхние границы областей

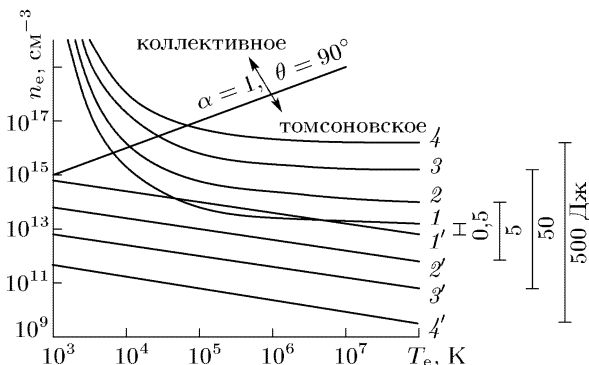


Рис. 7.17. Диапазоны n_e и T_e применимости метода рассеяния на свободных электронах. Области между кривыми 1 и 1', 2 и 2', 3 и 3', 4 и 4' соответствуют энергиям рубинового лазера 0,5 Дж, 5 Дж, 50 Дж, 500 Дж

определяются собственным свечением плазмы. В расчетах принималось во внимание только тормозное ff излучение (п. 2.5.1) и граница несколько завышена. Наличие верхней границы обусловлено тем, что интенсивность рассеяния растет $\sim n_e$, а интенсивность тормозного (как, впрочем, и рекомбинационного) свечения $\sim n_e n_i \sim n_e^2$. Нижняя граница рассчитывалась исходя из того, что при фотоэлектрической регистрации за один импульс в фотоумножителе должно возникать минимальное число фотоэлектронов $n_f \geq 30$. Разумеется, приведенные на рисунке диаграммы дают представление лишь о порядках величин, в реальном эксперименте требуется учет конкретных условий и особенностей используемой техники.

Видно, что увеличение энергии лазерного импульса расширяет область n_e как по верхней, так и по нижней границам, однако, и на этом пути имеются ограничения. В соответствии с расчетами [34] учет только лишь тормозного ff поглощения приводит к оценке максимально возможной плотности мощности не возмущающего плазму излучения (10^7 – 10^{10}) Вт/ см^2 . Для оценки верхней границы n_e из-за собственного излучения плазмы в первую очередь важна мощность лазерного излучения, при которой мощность рассеяния в каждый момент времени должна превышать мощность собственного свечения плазмы в одинаковых спектральных интервалах и телесных углах. Нижняя же граница определяется энергией импульса, поскольку при регистрации слабых сигналов могут быть применены схемы накопления. Поскольку в практике применения метода рассеяния к диагностике низкотемпературной плазмы типична проблема чувствительности при малых концентрациях электронов, час-

то используются лазеры в непрерывном или импульсно-периодическом режимах. На рис. 7.18 [7] показаны результаты оценок границ n_e для измерений по рассеянию излучения непрерывного лазера ($\lambda \sim 500$ нм, $\Theta = 90^\circ$, спектральное разрешение $\Delta\lambda = 0,1$ нм, $T_e \sim (0,5-4)$ эВ).

При этих условиях нижнюю границу определяют и собственная светимость плазмы и возможность детектирования слабого сигнала рассеяния. На рисунке заштрихована область рабочих условий в экспериментах со временем накопления сигнала 1 с. Как видно, в этом случае при минимальных концентрациях электронов ($\sim 10^{12}$ см $^{-3}$) недостаточность времени накопления приходится компенсировать повышением мощности лазера. Граница 3 связана с наличием паразитной засветки от лазерного излучения из-за конечности спектрального разрешения аппаратуры, что наиболее критично при измерениях ионной компоненты рассеяния при малых углах наблюдения. Граница 4 определяется нагревом плазмы при тормозном поглощении.

Практические измерения параметров электронной компоненты плазмы методом рассеяния были одними из первых применений лазеров в спектроскопии плазмы и начались еще в начале 1960-х годов. В силу отмеченных ограничений по чувствительности большая часть измерений проводилась для плазменных объектов с достаточно высокой электронной плотностью $n_e \sim (10^{15}-10^{18})$ см $^{-3}$. К таким объектам относятся, в частности, различные пинчи, искра лазерного пробоя, сильноточные дуги, мощные плазмотроны и др. [6, 7, 9, 10, 14, 34, 35]. Пример определения радиальных профилей n_e и T_e в струе плазмотрона, работающего на аргоне, показан на рис. 7.19 [10]. Результаты измерений методом рассеяния приведены в сравнении с данными, полученными другими методами.

По мере совершенствования техники измерений в последние годы происходит приближение к области нижних теоретических

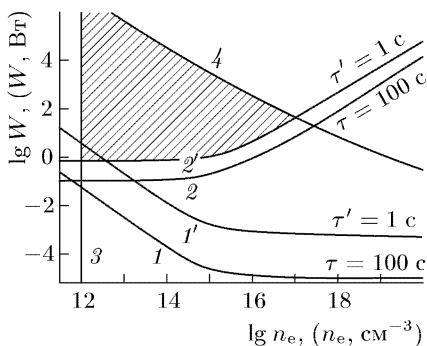


Рис. 7.18. Требования к мощности непрерывного лазера, длина волны $\lambda = 500$ нм, для измерений методом томсоновского рассеяния. Причины ограничений: 1 и 1' — детектирование слабого сигнала, 2 и 2' — собственное излучение плазмы, 3 — паразитная засветка лазера, 4 — нагрев плазмы излучением. Заштрихованная область соответствует измерениям со временем накопления сигнала 1 с [7]

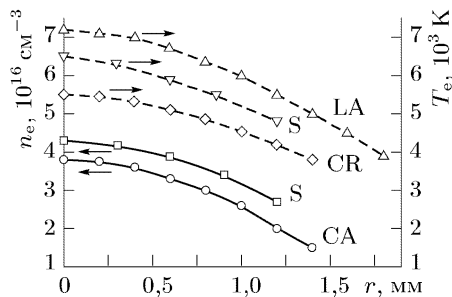


Рис. 7.19. Радиальные профили электронной плотности (сплошные кривые) и температуры (штриховые кривые) в струе плазматрона на срезе сопла; газ — аргон, ток 70 А, расход 30 г/мин. Методы измерений: S — томсоновское рассеяние, CA — абсолютная интенсивность континуума, LA — абсолютная интенсивность линий Ar, CR — относительные интенсивности в континууме

цитируемой работы [38] при измерении в разряде при давлении смеси газов Ne–Ar(1:10) $p = 200$ Торр типичное отношение интенсивностей томсоновского и релеевского сигналов составляло $\sim 1 : 1000$. Поскольку рассеяние на электронах имеет более широкий спектр, чем релеевский и лазерный, возможно спектральное разделение, хотя это и накладывает довольно высокие требования на монохроматор. Так, в [28] используется тройной монохроматор с подавлением сигнала $\sim 10^8$ раз при отстройке от центра лазерной линии (532 нм, лазер на гранате с длительностью импульсов 6 нс, энергией 10 мДж, частота повторения 10 Гц) на величину $\Delta\lambda \sim 1$ нм. При этом сохраняется возможность абсолютной калибровки по сигналу релеевского рассеяния (7.46). Используется режим счета фотонов и накопления в повторяющихся лазерных импульсах, синхронизованных с импульсами разряда. Пробой разрядного промежутка происходит через $\sim 0,2$ мкс после подачи напряжения, длительность импульса разрядного тока $\sim 0,1$ мкс. Разрядный промежуток представляет из себя зазор между двумя ленточными

оценочных границ по чувствительности. Приведем пример измерений n_e и T_e в микроразрядах с характерными для ячеек плазменных дисплеев протяженностями $\sim (0,1-1)$ мм [38]. Такие размеры соответствуют области минимума пробоя кривых Пашена при давлении газа ~ 1 атм [17] и важно надежное отделение сигнала томсоновского рассеяния на электронах от релеевского и паразитного рассеяний. Качественно спектральное распределение сигналов рассеяния иллюстрируется рис. 7.20. В условиях

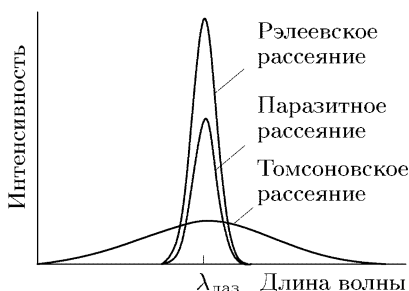


Рис. 7.20. Схематическое соотношение вкладов различных механизмов в спектр рассеяния

электродами, расположенными на диэлектрической поверхности. На рис. 7.21 показан спектр томсоновского рассеяния в виде числа зарегистрированных фотонов через 0,32 мкс после подачи импульса напряжения на разрядный промежуток на каждые 3000 лазерных импульсов как функция спектральной отстройки от лазерной линии $(\Delta\lambda)^2$, нм. Сфокусированный лазерный луч проходит на высоте $Z = 0,1$ мм над поверхностью катода на расстоянии $x = 1$ мм от центра разрядного промежутка. Здесь же штриховыми линиями показана серия расчетных спектров, построенных в предположении о чисто томсоновском механизме рассеяния и изотропном максвелловском распределении скоростей электронов при различных T_e . При выбранном масштабе оси абсцисс и логарифмическом масштабе оси ординат, в соответствии с (7.36), (7.44), зависимости линейны, что, в пределах точности измерений, подтверждается измерениями.

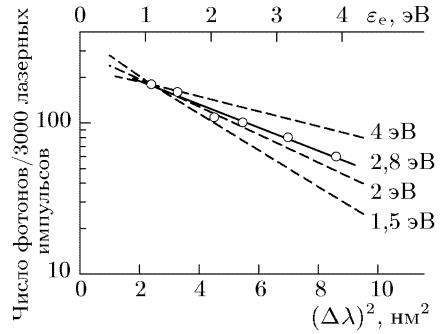


Рис. 7.21. Спектр рассеяния плазмы микроразряда. Лазерный луч проходит на высоте $Z = 0,1$ мм над поверхностью катода на расстоянии $x = 1$ мм от центра разрядного промежутка

На рис. 7.22 показаны результаты измерений пространственных

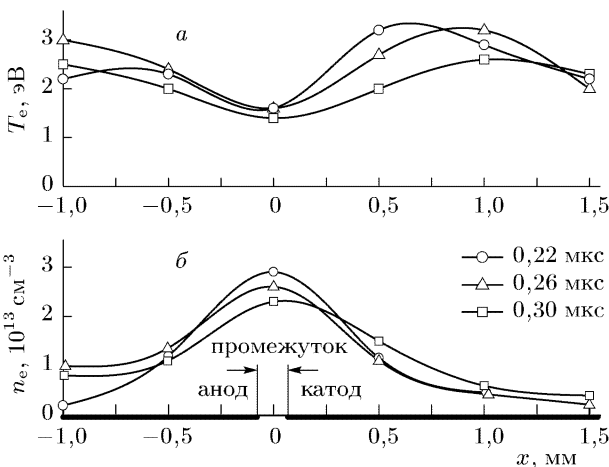


Рис. 7.22. Пространственно-временные распределения T_e (а) и n_e (б) над поверхностью электродов $Z = 0,1$ мм

распределений электронных плотностей и температур и их динамика в плазменном образовании, возникающем над поверхностью электродов в окрестности микропромежутка длиной 0,1 мм на высоте также 0,1 мм. Электроды и промежуток схематически показаны на оси абсцисс. Диапазоны измеряемых величин $T_e \sim (1,5-3,5)$ эВ, $n_e \sim (10^{12}-3 \cdot 10^{13})$ см⁻³. Рассеяние наблюдалось под углом $\Theta = 90^\circ$, обработка спектров может быть выполнена по простейшей процедуре, соответствующей параметру $\alpha \ll 1$.

7.6. Измерения интенсивностей в линейчатых и полосатых спектрах

Если верхний атомный уровень j излучающего перехода возбуждается в плазме прямым электронным ударом из основного состояния 0, то скорость возбуждения зависит от плотности электронов и их распределения по скоростям $f(v_e)$ и баланс заселенности уровня определяется соотношением

$$dN_j/dt = N_0 n_e \langle v_e \sigma_{0j} \rangle + S_j. \quad (7.51)$$

Здесь $\langle v_e \sigma_{0j} \rangle = k_{0j} = \int_{v_j}^{\infty} f(v_e) \sigma_{0j}(v_e) v_e dv_e$; v_j — пороговая энергия возбуждения уровня j ; S_j — сумма скоростей процессов помимо электронного возбуждения и разрушения уровня j . Если последние процессы сводятся лишь к радиационному распаду и справедлива корональная модель равновесия (см. п. 1.3.3), то

$S_j = -A_j$, A_j — сумма коэффициентов Эйнштейна для распада на все нижележащие уровни l . Допустим далее, что основной канал радиационного распада связан с переходом $j \rightarrow l$. В стационарном случае $dN_j/dt = 0$ и интенсивность излучения

$$I_{jl} = -h\nu_{jl} S_j = h\nu_{jl} A_{jl} N_j. \quad (7.52)$$

Если аналогичная ситуация имеет место для перехода $i \rightarrow k$, то отношение интенсивностей,

$$I_{jl}/I_{ik} = (k_{0j}/k_{0i})(\nu_{ik}/\nu_{jl}), \quad (7.53)$$

не зависит от концентрации электронов и атомов в основном состоянии, вероятностей радиационного распада и определяется только отношением коэффициентов (констант) скоростей возбуждения и длин волн переходов.

Подробный анализ поведения коэффициентов скоростей возбуждения с вычислениями интеграла в (7.51) при различных аппроксимациях $\sigma(v_e)$ и $f(v_e)$ проводился во многих работах

(см., например, обзор [39]). С помощью этих вычислений можно определить величины $k_{0j}(v_j)$ и соответствующие им относительные значения $f(v_j)$ функции распределения электронов при пороговых для возбуждения уровня j скоростях. Измеряя суммарные относительные интенсивности I_j/I_i , можно таким образом подобрать отношение $f(v_j)/f(v_i)$, описывающее поведение функции распределения скоростей электронов в области порогов возбуждения излучающих уровней. Если $f(v_e)$ — максвелловская функция, то по отношению $f(v_j)/f(v_i)$ с помощью формул (1.3), (1.4) определяется температура электронов T_e . Если провести абсолютные измерения интенсивностей переходов, начинающихся с одного из уровней, то по соотношениям (7.51), (7.52) можно найти и концентрацию электронов.

Дальнейшее упрощение схемы обработки результатов измерений интенсивностей может быть предпринято с учетом того, что функциональные зависимости $\sigma(v_e)$ в единицах пороговых энергий возбуждения достаточно схожи, если мультиплетность возбуждаемого уровня та же, что и основного (п. 5.4, рис. 5.6). Для неравновесной низкотемпературной плазмы типично, что средняя энергия электронов меньше порога возбуждения спектра и в области за порогом возбуждения функция $f(v_e)$ экспоненциально убывает. Поэтому для определения T_e по (1.3), (1.4) можно положить $k_{0j}/k_{0i} \cong \sigma_j^{\max} v_j f(v_j) / \sigma_i^{\max} v_i f(v_i)$, где $\sigma_{j,i}^{\max}$ — значения сечений возбуждения уровней в максимумах.

Такого рода измерения часто практикуются (см., например, [40–42]). Следует, однако, обратить внимание, что этот метод относится к косвенным и требует выполнения, помимо указанных выше, и некоторых других предположений.

1. Атом, ион или молекула возбуждаются прямым электронным ударом;

2. Распад излучающих состояний радиационный; если имеются безызлучательные каналы распада, их скорости должны быть известны и добавлены к скоростям радиационного распада;

3. Поскольку параметры распределения скоростей электронов восстанавливаются по интенсивностям ограниченного числа линий (полос), требуется предположение о функциональном виде $f(v_e)$. Обычно это — максвелловская функция. Отступления от этого вида приведут к ошибкам.

Выполнимость условия 3 тем более критична, чем больше энергии порогов возбуждения превышают среднюю энергию электронов. При этом за возбуждение отвечает «хвост» $f(v_e)$, для которого максвелловское описание наиболее проблематично, особенно при малой электронной плотности [17, 43, 44]. Для минимизации этой трудности в работе [45] предложено использовать не интенсивности электронных переходов в спектре спонтанного

излучения плазмы, а интенсивности в спектрах комбинационного рассеяния. Из этих измерений определяются распределения молекул по колебательным и вращательным уровням (гл. 3). За возбуждение колебаний и вращений ответственны электроны с относительно низкими (1–5) эВ энергиями, близкими к значению средней энергии. Расчеты колебательно-вращательных распределений с использованием различных $f(v_e)$ и сопоставление с измеренными распределениями позволяет сделать заключение о реальном распределении электронов по скоростям. Такой подход оправдан, если есть уверенность в надежности расчетов колебательно-вращательных распределений в условиях проведения измерений. В ряде случаев измерения обсуждаемым методом дополняются и контролируются методами поглощения и рассеяния [46]. При этом, конечно, в каждом конкретном случае следует взвешивать, насколько объемны и оправданны дополнительные исследования выполнимости предпосылок метода.

Список литературы

1. *Алексеев Б. В., Котельников В. А.* Зондовый метод диагностики плазмы. — М.: Энергоатомиздат, 1988.
2. *Демидов В. И., Колоколов Н. Б., Кудрявцев А. А.* Зондовые методы исследования низкотемпературной плазмы. — М.: Энергоатомиздат, 1996. — 237 с.
3. *Козлов О. В.* Электрический зонд в плазме. — М.: Атомиздат, 1969. — 291 с.
4. *Мозгрин Д. В., Фетисов И. К.* Измерения электронной температуры в плотной плазме // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. II / Под ред. *В. Е. Фортова*. — М.: Наука, 2000. — С. 476–477.
5. *Голатт В. Е., Батанов Г. М.* Микроволновая диагностика низкотемпературной плазмы // Там же. — С. 608–618.
6. *Душин Л. А.* СВЧ интерферометры для измерения плотности плазмы в импульсном газовом разряде. — М.: Атомиздат, 1973. — 128 с.
7. *Животов В. К., Русанов В. Д., Фридман А. А.* Диагностика неравновесной химически активной плазмы. — М.: Энергоатомиздат, 1985. — 216 с.
8. *Борн М., Вольф Э.* Основы оптики. — М.: Наука, 1970. — 256 с.
9. *Зайдель А. Н., Островская Г. В.* Лазерные методы исследования плазмы. — Л.: Наука, 1977. — 222 с.
10. *Пятницкий Л. Н.* Лазерная диагностика плазмы. — М.: Атомиздат, 1976. — 424 с.
11. *Garscadden A.* Gas discharge diagnostics update // In: Radiative processes in discharge plasma / Ed. by *J. M. Proud and L. H. Luessen*. — N.Y.: Plenum Press, 1986. — P. 467–494.

12. Жиглинский А. Г., Кучинский В. В. Реальный интерферометр Фабри-Перо. — Л.: Машиностроение, 1983. — 176 с.
13. Никулин В. Я. Теневые, шпирен- и интерферометрические методы диагностики плазмы // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. II / Под ред. В. Е. Фортова. — М.: Наука, 2000. — С. 545–552.
14. Очкин В. Н. Физические проблемы, задачи и методы спектральной и оптической диагностики плазмы. Там же. — С. 411–424.
15. Фриш С. Э. Оптические спектры атомов. — М.; Л.: Физматгиз, 1963. — 640 с.
16. Соболевман И. И. Введение в теорию атомных спектров. — М.: Физматгиз, 1963.
17. Райзер Ю. П. Физика газового разряда. — М.: Наука, 1982. — 536 с.
18. Методы исследования плазмы / Под ред. В. Лохте-Хольтгревена. — М.: Мир, 1971. — 552 с.
19. Inglis D.R., Teller E. Ionic depression of series limits in one-electron spectra // *Astrophys. J.* 1939. V. 90. P. 439–448.
20. Burhorn F., Wienecke R. // *Z. Phys. Chem.* 1960. V. 215. P. 285.
21. Vidal C.-R. Determination of electron density from the line merging // *JQSRT.* 1966. V. 6, № 4. P. 461–477.
22. Вайнштейн Л. А., Соболевман И. И., Юков Е. А. Возбуждение атомов и уширение спектральных линий. — М.: Наука, 1979. — 319 с.
23. Практикум по спектроскопии / Под ред. Л. В. Левшина. — М.: МГУ, 1976. — 271 с.
24. Грим Г. Уширение спектральных линий в плазме. — М.: Мир, 1978. — 491 с.
25. Колесников В. Н. Оптические и спектральные методы диагностики плазмы // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. II / Под ред. В. Е. Фортова. — М.: Наука, 2000. С. 490–507.
26. Grim H.R. Principles of plasma spectroscopy. — N.Y.: Cambridge University Press, 1997. — 366 p.
27. Holtzmark J. Über die Verbreiterung von Spektrallinien // *Ann. Physik.* 1919. Ser. 4. V. 58, P. 577–630.
28. Hooper C.F., Jr. Low-Frequency Component Electric Microfield Distributions in Plasmas // *Phys. Rev.* 1968. V. 165, № 1. P. 215–222.
29. Gigosos M. A., Cardenoso V. New plasma diagnostic tables of hydrogen Stark broadening included ion dynamics // *J. Phys. B.* 1996. V. 29. P. 4795–4838.
30. Gavrilenko V.P., Ochkin V.N., Tskhai S.N. Progress in plasma spectroscopic diagnostics based on Stark effect in atoms and molecules. In: Spectroscopy of nonequilibrium plasma at elevated pressures / Ed. by V. N. Ochkin // *Proc. SPIE.* 2002. V. 4460. P. 207–229.
31. Визе Б.Л. // Диагностика плазмы: Сб. / Под ред. С. Леонарда. — М.: Мир, 1967.
32. Дьячков Л. Г. Непрерывные спектры // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. I / Под ред. В. Е. Фортова. — М.: Наука, 2000. — С. 391–400.

33. Колесников В. Н. Дуговой разряд в инертных газах // Тр. ФИАН СССР. 1964. Т. 30. С. 66.
34. Куце Х. Диагностика плазмы с помощью лазеров // Методы исследования плазмы: Сб. / Под ред. В. Лохте-Хольтгревена. — М.: Мир, 1971. — С. 372–420.
35. Пергамент М. И. Диагностика плазмы по рассеянному излучению. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. 2 / Под ред. В. Е. Фортова. — М.: Наука, 2000. — С. 569–572.
36. Kunze H.-J. Light scattering // In: Radiative processes in discharge plasma / Ed. by J. M. Proud and L. H. Luessen. — N.Y.: Plenum, 1986. — P. 467–494.
37. Salpeter E. E. // Phys. Rev. 1960. V. 122. P. 1663.
38. Muraoka K., Maeda M., Uchino K., Noguchi Y. Laser Thomson scattering diagnostics of non-equilibrium high-pressure plasmas as applied to excimer laser pumping and plasma display. In: Spectroscopy of nonequilibrium plasma at elevated pressures / Ed. by V.N. Ochkina // Proc. SPIE. 2002. V. 4460.
39. Фруш С. Э. Свечение газоразрядной плазмы низкого давления // Спектроскопия газоразрядной плазмы: Сб. / Под ред. С. Э. Фруша. — Л.: Наука, 1970. — С. 244–273.
40. DeBenedictis S., Cramarossa F., d'Agostino R. Infrared and visible analysis of He–CO and He–CO–O₂ radiofrequency discharges // J. Phys. D: Appl. Phys. 1985. V. D18. P. 413–423.
41. D'Agostino R., Cramarossa F., deBenedictis S., Ferraro G. Spectroscopic diagnostics of CF₄–O₂ plasmas during Si and SiO₂ etching processes // J. Appl. Phys. 1981. V. 52, № 3. P. 1259–1265.
42. Кралькина Е. А., Волкова Л. М., Девятов А. М., Шушурин С. Ф. О возможности определения функции распределения электронов по скоростям в плазме по интенсивностям спектральных линий // Вестн. МГУ. Физ. и астроном. 1975. № 6. С. 735–745.
43. Биберман Л. М., Воробьев В. С., Якубов И. Т. Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы. — М.: Наука, 1982. — 375 с.
44. Капцов Н. А. Физика газового разряда. — М.: ОГИЗ, 1947. — 808 с.
45. Vereshagin K. A., Smirnov V. V., Bodronosov A. V., Gordeev O. A., Shakhmatov V. A. Local nonintrusive diagnostics of electron components of plasma glow discharge in nitrogen by CARS spectroscopy. In: Spectroscopy of nonequilibrium plasma at elevated pressures / Ed. by V. N. Ochkina // Proc. SPIE. 2002. V. 4460. P. 111–121.
46. Андреев С. Н., Керимкулов М. А., Мирзакаримов Б. А. и др. Влияние столкновений на распределение молекул по колебательным уровням возбужденных электронных состояний в газовом разряде // ЖЭТФ. 1992. Т. 101. Вып. 6. С. 1732–1748.

П Р И Л О Ж Е Н И Е 1

**СТАТИСТИЧЕСКИЕ ВЕСА
И СТАТИСТИЧЕСКИЕ СУММЫ**

В приближении независимости внутренних и поступательных движений частиц выражение для полной статистической суммы, отнесенной к 1 см^3 объема записывается как произведение

$$Q = Q_{\text{tr}} Q_{\text{in}}, \quad (\text{П.1.1})$$

где Q_{tr} — часть, ответственная за движение центров масс частиц. Из статистической механики известно, что

$$Q_{\text{tr}} = \left(\frac{2\pi M k_B T}{h^2} \right)^3, \quad (\text{П.1.2})$$

h и k_B — постоянные Планка и Больцмана, M — масса частицы, T — кинетическая температура. Обычно основная проблема состоит в нахождении внутренней статсуммы Q_{in} , определяемой по (1.7). Вообще говоря, это требует прямого суммирования, что крайне сложно в многоуровневой энергетической структуре. Существенное упрощение достигается использованием формул (1.6), (1.8), но и в этом случае требуется знание статистических весов и положения уровней.

Статистический вес уровней атомов и ионов. Для атомов и атомных ионов величина статистического веса g_l , определяющего вырождение уровней, зависит от квантовых чисел L, S, J суммарного орбитального момента, суммарного спина и полного момента электронов:

$$\begin{aligned} g_l &= (2L + 1)(2S + 1), & \text{для } L\text{-}S \text{ терма,} \\ g_l &= 2J + 1, & \text{для уровня } J. \end{aligned}$$

Статистический вес электронных состояний молекул. В молекулах статистические веса различных электронных состояний также определяются типом состояний (о номенклатуре состояний с общим символом $^{2S+1}\Lambda$ см. [1–3] и Приложение 4). Для двухатомных и линейных многоатомных молекул g_l учитывает спиновое расщепление на $2S + 1$ компоненту и дополнительное расщепление на две компоненты в состояниях с квантовым

числом проекции электронного момента на межъядерную ось $\Lambda > 1$ (Λ — удвоение [1–3]) — см. табл. П.1.1.

Таблица П.1.1
Статистические веса двухатомных и линейных
многоатомных молекул [1–3]

e	$^1\Sigma$	$^2\Sigma$	$^3\Sigma$	$^1\Pi$	$^2\Pi$	$^3\Pi$	$^1\Delta$	$^2\Delta$
g_e	1	2	3	2	4	6	2	4

Для *нелинейных* многоатомных молекул см. табл. П.1.2.

Таблица П.1.2
Статистические веса нелинейных многоатомных молекул [1–3]

e	1A_1	2A_1	3A_1	1A_2	2A_2	3A_2	1B_1	2B_1	3B_1
g_e	1	2	3	1	2	3	1	2	3

Статистический вес колебательных уровней молекул.

Для всех двухатомных и некоторых многоатомных молекул колебательные уровни v их электронных состояний не вырождены и, соответственно, $g_v = 1$.

У ряда многоатомных молекул, в зависимости от их симметрии, некоторые колебания могут вырождены. Если молекула имеет l вырожденных колебаний, то число нормальных колебаний, имеющих различные частоты для *линейных* молекул с N_a атомами равно

$$n_v = 3N_a - 5 - l, \quad (\text{П.1.3})$$

а для *нелинейных*

$$n_v = 3N_a - 6 - \sum_{n=1}^{n=l} (d_n - 1), \quad (\text{П.1.4})$$

где d_n — кратность вырождения нормального колебания. При $d_n = 1$ колебание и относящиеся к нему уровни не вырождены. Статистический вес любого уровня v двухатомного гармонического осциллятора $g_v = 1$. Статистический вес колебательных уровней n -го дважды вырожденного колебания многоатомной молекулы (которому также приписывается смысл самостоятельного гармонического осциллятора) $g_{vn} = v_n + 1$, для трижды вырожденного $g_{vn} = (v_n + 1)(v_n + 2)/2$. Полный статистический вес колебательного состояния $\{v_1 v_2 v_3 \dots\}$ многоатомной молекулы

$$g_{\{v_1 v_2 v_3 \dots\}} = \prod_{n=1}^{n=n_v} \frac{(v_n + d_n - 1)!}{v_n! (d_n - 1)!}. \quad (\text{П.1.5})$$

Величина d_n определяется принадлежностью молекулы к определенной точечной группе симметрии и ее электронным состоянием. Сведения об этом для конкретных молекул можно найти в [2–4, 7]. В табл. П.1.3 приведены выборочные данные о частотах нормальных колебаний простых 3–5 атомных молекул. Отличные от 1 значения d_n указаны в скобках около значения частоты (в см^{-1}).

Таблица П.1.3

Частоты и кратности нормальных колебаний молекул

	CO ₂	CS ₂	OCS	C ₂ O	CH ₂	CH ₃	CF ₃	CF ₄
ν_1	1333	664	863	1978	3000	3000	1090	908
ν_2	667(2)	395(2)	520(2)	379(2)	1362	607	701	435(2)
ν_3	2350	1535	2055	1074	3200	3162(2)	1259(2)	1282(3)
ν_4						1398(2)	512(2)	632(3)

	C ₂ N ₂	SiO ₂	SiH ₃	C ₂ N ₂	SnO ₂	BH ₃	AlO ₂	GaOH
ν_1	2330	960	1955	2330	745	2623	1096	600
ν_2	845	380(2)	996	845	230(2)	1125	496	310(2)
ν_3	215	1350	1999(2)	215	864	2808(2)	550	3600
ν_4	502(2)		925(2)	502(2)		1605(2)		

	InOH	Be ₂ O	MgF ₂	CaOH	CrO ₃	Na ₂ O	CsOH
ν_1	520	620	540	570	800	320	336
ν_2	300(2)	320(2)	165(2)	305(2)	400	60(2)	306(2)
ν_3	3600	1200	800	3700	980(2)	600	3705
ν_4					350(2)		

Статистический вес вращательных уровней молекул. Зафиксируем электронное и колебательное состояния. Энергетическая структура молекулы при этом определяется вращательной структурой термов. Для расчета статистического веса g_J вращательного уровня с квантовым числом J момента количества движения молекулы следует принимать во внимание наличие собственного спина у ядер атомов, составляющих молекулу:

$$g_J = g_n(2J + 1). \tag{П.1.6}$$

Здесь g_n — статистический вес ядер. Для *многоатомных и гетероядерных двухатомных* молекул

$$g_n = \frac{1}{\sigma} \prod_{n=1}^{N_a} (2I_n + 1), \tag{П.1.7}$$

где I_n — спин ядра n -го атома, N_a — число атомов в молекуле, σ — так называемое число симметрии. Для *гетероядерных* двухатомных молекул $\sigma = 1$. Для многоатомных молекул величина σ зависит от принадлежности молекулы в фиксированном электронном состоянии к типу точечной симметрии (см. табл. П.1.4).

Таблица П.1.4
Числа и группы симметрии

σ	Группа симметрии
1	$C_1, C_i, C_s, C_{\infty v}$
2	$C_2, C_{2v}, C_{2h}, D_{\infty h}$
3	C_3, C_{3v}, C_{3h}, S_6
4	$C_4, C_{4v}, C_{4h}, D_2(=V), D_{2d}, D_{2h}(=V_h)$
5	C_5, C_{5v}, C_{5h}
6	$C_6, C_{6v}, C_{6h}, D_3(=S_{6v}), D_{3h}$
8	$D_4, D_{4d}(=S_{8v}), D_{4h}$
12	$D_6, D_{6d}, D_{6h}, T, T_d$
24	O_h

В табл. П.1.4а приведены примеры отнесения некоторых достаточно простых молекул в основных электронных состояниях к указанным в табл. П.1.4 значениям σ .

Таблица П.1.4а
Числа симметрий для некоторых молекул

$\sigma = 1$
Все двухатомные гетероядерные молекулы, а также HDO, HCO, HNO, HO ₂ , FCO, ClCO, ClCN, HCN, FCN, NCO, COS, CHF, CHCl, CFCl, HBO, HFCO, FBO, HBO ₂ , HDO ₂ , N ₂ O, S ₂ O, HOCl, NOCl, N ₃ H NHFCO, FCICO, SOF ₂ , N ₂ H ₄ , C ₂ H ₃ [*] , C ₂ HF, CH ₂ F, CHF ₂ , CHFClBr, ClBrHC—CHBrCl, HC ₂ Cl, SiC ₂ , CX ₂ YZ(X, Y, Z = H, F, Cl, Br, I), CX ₂ YZ(X, Y, Z, V = H, F, Cl, Br, I), C ₂ X(X = F, Cl, O), C ₂ X ₃ Y(X, Y = H, F, Cl), GeX ₂ (X = O, F, Cl, S)
$\sigma = 2$
Все гомоядерные двухатомные молекулы, а также Al ₂ O, AlO ₂ , AlF ₂ , AlCl ₂ , Li ₂ O, C ₃ O ₂ , H ₂ O, D ₂ O, F ₂ O, ClO ₂ , Cl ₂ O, SO ₂ , H ₂ S, SF ₂ , BeF ₂ , BeCl ₂ , NO ₂ , H ₂ CO, F ₂ CO, Cl ₂ CO, SF ₄ , CH ₂ Cl ₂ , SO ₂ F ₂ , C ₆ H ₂ Cl ₂ Br ₂ , SiX ₂ (X = O, F, Cl), Si ₂ C, BX ₂ (X = O, Cl, F), B ₂ O ₂ , B ₂ O ₃ , MgF ₂ , MgCl ₂ , CX ₂ Y ₂ (X, Y = H, F, Cl, Br, I), C ₂ X ₂ (X = H, F, N), LiOH, ZrO ₂ , PbF ₂ , N ₃ , NF ₂ , PF ₂ , H ₂ O ₂ , D ₂ O ₂ , N ₂ H ₄ [*] , CX ₂ (X = H, F, Cl, Br, I, O, S)C ₃ , C ₂ X ₂ Y ₂ (X, Y = H, F, Cl), SnX ₂ (X = F, Cl, O, S), PbX ₂ (X = F, Cl, O, S)
$\sigma = 3$
NH ₃ , NF ₃ , POF ₃ , POCl ₃ , CX ₃ (X = H, F, Cl, I), CX ₃ Y(X, Y = H, F, Cl, Br, I), CH ₃ CCl ₃ [*] , SiX ₃ (X = H, F, Cl, Br), H ₃ BO ₃ [*]

Таблица П.1.4а (Продолжение)

$\sigma = 4$
Al ₂ O ₂ , BCl ₄ , Li ₂ F ₂ , Li ₂ Cl ₂ , Na ₂ Cl ₂ , PtCl ₄ ⁻ , C ₂ H ₄ , O ₄ , N ₂ O ₄ , C ₃ H ₆ , C ₂ X ₄ (X = H, F, Cl)
$\sigma = 6$
AlX ₃ (X = H, F, Cl), C ₂ H ₆ [*] , BF ₃ , BCl ₃ , GaF ₃ , InF ₃ , SO ₃ , PF ₅ , PCl ₅ , C ₆ H ₃ Cl ₃ , H ₃ ⁺
$\sigma = 8$
S ₈ , C ₄ H ₈ , Be ₄ O ₄
$\sigma = 12$
C ₆ H ₆ , C ₆ Cl ₆ , P ₄ , CX ₄ (X = H, F, Cl, Br), P ₄ O ₆ , C(CH ₃) ₄ [*] , SiX ₄ (X = H, F, Cl, Br, I), BF ₄ ⁻
$\sigma = 24$
SF ₆ , PtCl ₆ ⁻

Звездочкой * отмечены молекулы, обладающие внутренним вращением (см. ниже). Подразумевается, что одинаковые атомы в молекуле изотопически эквивалентны.

Гомоядерные двухатомные молекулы со спинами каждого из ядер I_n имеют две последовательности статистических весов для вращательных уровней со значениями J различной четности. Они, по-прежнему, определяются формулой (П.1.6), но с различными ядерными весами g_n :

$$g_{n1} = I_n(2I_n + 1), \tag{П.1.8}$$

$$g_{n2} = (I_n + 1)(2I_n + 1). \tag{П.1.9}$$

Выбор выражения (П.1.8) или (П.1.9) при подстановке в формулу (П.1.6) для различных (по четности J) вращательных уровней делается с помощью табл. П.1.5.

Таблица П.1.5

К расчету статистических весов вращательных уровней гомоядерных молекул

Индексы электронного состояния	+	-	-	+
	g	u	g	u
Спин ядра	целый	полуцелый	целый	полуцелый
Для четных J	g_{n1}	g_{n2}	g_{n2}	g_{n1}
Для нечетных J	g_{n2}	g_{n1}	g_{n1}	g_{n2}

Напомним смысл стандартных для спектроскопии [1–4, 7] индексов, отражающих свойства волновой функции по отношению к различным операциям симметрии. Они говорят о сохранении или изменении знака волновой функции при отражении в плоскости, включающей молекулярную ось (+, –) или при операции изменения знаков координат электронов (g, u). Уместно заметить, что одним и тем же символом g общепринято обозначать и величину статистического веса и результат операции симметрии. Путаницы, однако, обычно не возникает, поскольку признак, относящийся к симметрии указывается как индекс в обозначении терма. Символы (s, a) говорят, соответственно, о том, что волновая функция не меняет или меняет знак при перестановке ядер. Для обозначения электронных состояний молекул с нулевой проекцией орбитального момента электронов на межъядерную ось, $\Lambda = 0$, индексы g, u, +, – если и указываются, то непосредственно у символа Σ , например, $^1\Sigma_g^+$, $^2\Sigma_g^-$, $^3\Sigma_u^-$ и т. д. Если $\Lambda \neq 0$ ($\Pi, \Delta \dots$ состояния) и имеется Λ -удвоение, то для каждого значения J расщепленного вращательного уровня существуют различные наборы индексов g, u, +, –, a, s. В силу этого верхняя и нижняя компоненты Λ -дублетов при последовательном изменении J так же последовательно меняют статистический вес g_{n1} на g_{n2} и наоборот. Иллюстрацией к сказанному может служить табл. П.1.5а [5], где указаны сравнительные свойства симметрии вращательных уровней гетероядерных и гомоядерных молекул в Σ ($\Lambda = 0$) и Π ($\Lambda = 1$) состояниях (для Π состояния $J \geq 1$).

Таблица П.1.5а

Симметрия вращательных уровней для Σ и Π -состояний

Различные ядра					Одинаковые ядра				
$J =$	0	1	2	3	$J =$	0	1	2	3
Σ^+	+	–	+	–	Σ_g^+	(+, s)	(–, a)	(+, s)	(–, a)
Σ^-	–	+	–	+	Σ_u^+	(+, a)	(–, s)	(+, a)	(–, s)
Π	(+, –)	(–, +)	(+, –)	Π_g	(+, s)	(–, a)	(+, s)	(+, s)	
					(–, a)	(+, s)	(–, a)	(–, a)	
Π_u	(+, –)	(–, +)	(+, –)	Π_u	(+, a)	(–, s)	(+, a)	(+, a)	
					(–, s)	(+, a)	(–, s)	(–, s)	

Из формул (П.1.6), (П.1.8), (П.1.9) и табл. П.1.5, П.1.5а видно, в частности, что при $I_n = 0$ у гомоядерных молекул каждый второй вращательный уровень отсутствует.

Статистическая сумма атома и иона. В этом случае сумма по внутренним состояниям представляет собой сумму по электронным состояниям частиц (1.7) или, при равновесии, (1.8).

Значения статистических весов даются соотношениями (П.1.1), (П.1.2). Практическая проблема состоит в ограничении числа учитываемых электронных уровней. В условиях плазмы в качестве ограничивающего фактора выступает взаимодействие заряженных частиц между собой. Как говорилось в п. 1.1, дебаевская энергия взаимодействия электронов e^2/r_D и атом в состояниях с меньшей энергией связи спонтанно понижается. Такой эффект называется снижением потенциала ионизации в плазме. Так, например, для атома водорода в плазме с концентрацией $n_e \sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и тепловой энергии частиц $k_B T = 1 \text{ эВ}$ ($T = 11605 \text{ К}$) предельное значение главного квантового числа $n = 47$.

Используют и гораздо более грубое приближение, если температура плазмы (о чем, конечно, можно говорить лишь при условии равновесия) меньше потенциала первого возбужденного состояния. Это условие нередко выполняется на практике, особенно для ионов, и тогда значение статистической суммы может быть, в соответствии с (1.6), заменено значением статистического веса основного состояния.

Статистическая сумма молекулы. Если распространить использованное при записи (П.1.1) приближение о независимости разных видов движения частиц и на их внутренние степени свободы, то в наиболее часто используемой форме выражение для внутренней статистической суммы молекулы имеет вид

$$Q_{\text{in}} = Q_e Q_v Q_r, \quad (\text{П.1.10})$$

где Q_e , Q_v и Q_r — электронная, колебательная и вращательная статистические суммы молекул.

Нахождение *электронной суммы* Q_e проводится по аналогии с атомами.

Расчет *колебательной статистической суммы* чаще всего и, с точностью, приемлемой для задач спектроскопии низкотемпературной плазмы, проводится в приближении описания колебаний молекул гармоническими осцилляторами.

Для *двухатомной* молекулы прямое суммирование по формуле (1.8) с учетом эквидистантности уровней колебательной энергии $\Delta E_{v,0} = \nu$ (здесь вместо k используется общепринятое ν для обозначения номера колебательного уровня, ν — частота осциллятора) при бесконечном верхнем пределе дает

$$Q_v = [1 - \exp\{-hc\nu/k_B T\}]^{-1}; \quad (\text{П.1.11})$$

размерности: h [эрг · с], ν [см⁻¹], c [см/с], T [К], k_B [эрг/град], $hc/k_B = 1,44$.

Колебания *многоатомной* молекулы описываются в этом же приближении как совокупность гармонических осцилляторов с частотами нормальных колебаний ν_n . Суммирование по формуле (1.8) по конечному числу типов нормальных колебаний с учетом вырождения и статистических весов (П.1.5) дает [2, 4]

$$Q_v = \prod_{n=1}^{n'_v} (1 - Z_n)^{-d_n}, \quad Z_n = \exp \{-hc\nu_n/k_B T\}. \quad (\text{П.1.12})$$

При расчете *вращательной статистической суммы* по (1.8) с указанными выше статистическими весами простейшей и наиболее часто используемой на практике служит модель жесткого ротатора. Для двухатомных молекул

$$Q_r = \frac{1}{\sigma} \frac{k_B T}{hc B_v}, \quad (\text{П.1.13})$$

B_v — вращательная постоянная, $\sigma = 1$ для гетероядерных и $\sigma = 2$ для гомоядерных молекул. Для многоатомных молекул

$$Q_r = \sqrt{\frac{\pi}{A_v B_v C_v} \left(\frac{k_B T}{hc} \right)^3}, \quad (\text{П.1.14})$$

где A_v, B_v, C_v — вращательные постоянные, не равные друг другу у молекул типа асимметричного волчка. Для симметричного волчка две из них совпадают. Для определения σ следует использовать табл. П.1.4.

В заключение отметим, что приближения невзаимодействующих осцилляторов и жестких ротаторов для вычисления соответствующих статистических сумм соответствуют малости амплитуды колебаний и растяжения молекул под действием центробежных сил по сравнению с расстоянием между ядрами. Как показывает опыт, такое приближение оказывается вполне удовлетворительным для молекул с малым числом атомов (2–5) и относительно невысоким уровнем возбуждения (нагрева). Важным примером нарушения этих условий является класс многоатомных молекул со внутренними вращениями или крутильными колебаниями.

Если потенциальный барьер, препятствующий свободному внутреннему вращению фрагментов молекулы, достаточно высок по сравнению с энергией возбуждения (при равновесии — с температурой), то это соответствует случаю крутильных колебаний и они могут рассматриваться как дополнительная колебательная степень свободы в общей схеме с соответствующим включением в колебательную статсумму. Если же барьер преодолевается и возникает свободное внутреннее вращение, то это движение

следует отнести не к колебательной, а к вращательной степени свободы с соответствующим учетом во вращательной статсумме. При этом, к тому же, числа симметрии σ также изменятся по сравнению с приведенными в табл. П.1.4. Эти вопросы рассматриваются в работах [2, 4]. Мы ограничимся примерами отдельных молекул. В табл. П.1.6 указаны значения (в градусах) потенциальных барьеров $V_{\text{СН}_3}$ и $V_{\text{ОН}}$, препятствующих внутреннему вращению групп СН_3 и ОН .

Таблица П.1.6

Значения потенциальных барьеров для внутреннего вращения

Молекула	C_2H_6	$\text{СН}_3\text{CF}_3$	$\text{СН}_3\text{СН}_2\text{ОН}$	$\text{СН}_3\text{СНОНСН}_3$	HNO_3
$V_{\text{СН}_3}, \text{K}$	1460	1740	1510	1710	
$V_{\text{ОН}}, \text{K}$			5030	2520	3520

Прямые расчеты показывают, что (например, [7], с. 542) учет внутреннего вращения в C_2H_6 при 300 К приводит к занижению внутренней статсуммы Q_{in} на $\sim 40\%$, а при 1000 К — в $\sim 3,5$ раза.

Список литературы

1. *Herzberg G.* Molecular spectra and molecular structure. 1. Spectra of diatomic molecules. — 2nd ed. — N.Y.: D. van Nostrand, 1951. — 658 p. Русский перевод: *Герцберг Г.* Спектры и строение двухатомных молекул. — М.: ИЛ, 1949. — 648 с.
2. *Герцберг Г.* Спектры и строение простых свободных радикалов. — М.: Мир, 1974. — 208 с.
3. *Ельяшев М. А.* Атомная и молекулярная спектроскопия. — М.: Физматгиз, 1962. — 892 с.
4. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 1–3 / Под ред. *В. П. Глушко.* — М.: Наука, 1978.
5. *Кузнецова Л. А., Кузьменко Н. Е., Кузяков Ю. Я., Пластичкин Ю. А.* Вероятности оптических переходов двухатомных молекул. — М.: Наука, 1980. — 319 с.
6. *Кузнецова Л. А., Суржиков С. Т.* Оптические характеристики в спектрах двухатомных молекул // Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. 1 / Под ред. *В. Е. Фортова.* — М.: Наука, 2000. — С. 376–391.
7. *Герцберг Г.* Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. — М.: ИЛ, 1949. — 648 с.

ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ВЕЛИЧИН, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ ОПИСАНИИ ВЕРОЯТНОСТЕЙ ОПТИЧЕСКИХ ПЕРЕХОДОВ В ЛИНЕЙЧАТЫХ СПЕКТРАХ

В табл. П.2.1 [1] приводятся множители для взаимного преобразования пяти величин — коэффициентов Эйнштейна A_{ul} , B_{ul} , B_{lu} , силы осциллятора (в поглощении) f_{lu} , силы линии $S_{lu} = S$.

Таблица П.2.1
Соотношения между величинами, используемыми для описания вероятностей оптических переходов

$A_{ul} =$	$1,67 \cdot 10^{25} \frac{B_{ul}}{\lambda^3}$	$1,67 \cdot 10^{-25} \frac{g_l B_{lu}}{g_u \lambda^3}$	$6,67 \cdot 10^{-1} \frac{g_l f_{lu}}{g_u \lambda^2}$	$3,14 \cdot 10^{29} \frac{1}{g_u \lambda^3} S$
$B_{ul} =$	$6,01 \cdot 10^{24} \lambda^3 A_{ul}$	$\frac{g_l B_{lu}}{g_u}$	$4,01 \cdot 10^{24} \frac{g_l}{g_u} \lambda f_{lu}$	$1,88 \cdot 10^{54} \frac{1}{g_u} S$
$B_{lu} =$	$6,01 \cdot 10^{24} \frac{g_u}{g_l} \lambda^3 A_{ul}$	$\frac{g_u B_{ul}}{g_l}$	$4,01 \cdot 10^{24} \lambda f_{lu}$	$1,88 \cdot 10^{54} \frac{1}{g_l} S$
$f_{lu} =$	$1,50 \frac{g_u}{g_l} \lambda^2 A_{ul}$	$2,50 \cdot 10^{-25} \frac{g_u B_{ul}}{g_l \lambda}$	$4,70 \cdot 10^{29} \frac{1}{g_l} S$	
$S =$	$3,19 \cdot 10^{-30} g_u \lambda^3 A_{ul}$	$5,31 \cdot 10^{-55} g_u B_{ul}$	$2,13 \cdot 10^{-30} g_l \lambda f_{lu}$	

Индексом u обозначен верхний уровень, индексом l — нижний; длина волны λ выражена в см; A_{ul} — в с^{-1} ; B_{ul} , B_{lu} — в $\text{см}^2/\text{г}$; S — в $\text{дин} \cdot \text{см}^4$. Сила линии S имеет размерность квадрата дипольного момента и часто выражается в атомных единицах $e^2 a_0^2$, где e — заряд электрона, a_0 — борковский радиус. В системе СГС величина $e^2 a_0^2$ равна $6,46 \cdot 10^{-36}$ ед. СГС.

Таблица приведена для дипольно-разрешенных переходов. Аналогичные преобразования для квадрупольных и магнитно-дипольных переходов приведены в [2].

Список литературы

1. Методы исследования плазмы / Под ред. В. Лохте-Хольтгревена. — М.: Мир, 1971. — 552 с.
2. *Wiese W. L., Smith M. W., Miles B. M.* Atomic transition probabilities. V. 2. NSRDS-NBS 22, Washington, DC, 1969.

СЕЧЕНИЯ ДВУХФОТОННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ ИЗ ОСНОВНЫХ СОСТОЯНИЙ

В табл. П.3.1 приведены сечения поглощения для двухфотонных переходов ряда атомов и простых молекул [1, 2], полученные экспериментально и расчетным путем. Обозначения и размерности — см. п. 3.5.1. Сечения приведены в тех же единицах, что и в оригинальных работах. Они связаны формулами, также приведенными в п. 3.5.1.

Таблица П.3.1

Сечения для двухфотонного поглощения

	λ , (нм)	u	$\frac{\mu_1^2}{D^2}$	$\frac{\mu_2^2}{D^2}$	$\Delta\omega$, МГц	k	σ (см ⁴ /Вт) теория	σ (см ⁴ /Вт) эксперимент	
H ₂	193	E, F ¹ Σ_g^+ ($v = 2, J = 2$)	1	1	$3 \cdot 10^6$	B ¹ Σ_u^+	$9 \cdot 10^{-33}$	$1 \cdot 10^{-34}$	[3] ^a
CO	193	F ¹ Σ^+	10^{-3}	0,01 $\sim 10^{-3}$	$3 \cdot 10^6$	A ¹ П, a ³ П	$5 \cdot 10^{-33}$		[3]
N ₂	193	E ³ Σ_g^+	1	0,01	$3 \cdot 10^6$	b ¹ Σ_u^+	$4 \cdot 10^{-34}$		[3]
Kr	193	4p ⁵ 6p	1	1	$3 \cdot 10^6$	4p ⁵ 5s	$1 \cdot 10^{-31}$		[3]
I ₂	193	¹ Σ_g^+ (¹ S + ¹ S)	1	0,1	$3 \cdot 10^6$	D ¹ Σ_u^+	$6 \cdot 10^{-31}$		[3]

Таблица П.3.1 (Продолжение)

Xe	248 193	$5p^5 6p$ Xe^-	1 1	1 1	$3 \cdot 10^6$ $\sim 10^9$	$5p^5 6a$	$8 \cdot 10^{-32}$ $1 \cdot 10^{-34}$	$1 \cdot 10^{-34}$	[3] ^{a)}
N ₂ O	248	$N_2 + O^*$	~ 1	$\sim 10^{-3}$	$\sim 10^9$	слабое	$3 \cdot 10^{-35}$	$< 3 \cdot 10^{-34}$	[3] ^{a)}
Kr	192,75 193,49	$6p[1/2]_0$ $6p[1/2]_2$	1,39 1,39	0,806 0,763		$5s[3/2]_1$	$2,6 \cdot 10^{-31}$ $2,3 \cdot 10^{-31}$		[4] ^{b)}
H ₂	193	$E, F^1 \Sigma_g^+$ ($v = 6$)						$(2,0 \pm 0,9) 10^{-36} \text{ см}^4$	[5] ^{c)}
Xe	193	$6p[1/2]_0$ $6p[3/2]_2$ $6p[5/2]_2$						$5,0 \cdot 10^{-35} \text{ см}^4$ $1,7 \cdot 10^{-35} \text{ см}^4$ $2,9 \cdot 10^{-35} \text{ см}^4$	[6] ^{d)}
CO	230	$B^1 \Sigma^+$						$(1,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-35} \text{ см}^4$	[7]
NO								$(2,9 \pm 1,8) \cdot 10^{-49} \text{ см}^4 \cdot \text{с}$	[8]
	$\lambda, (\text{нм})$	u	μ_1^2 D_2^2	μ_2^2 D_2^2	$\Delta\omega,$ МГц	k	σ (см ⁴ /Вт) теория	σ (см ⁴ /Вт) эксперимент	[9]
Ba	550–680	$6p^2(^3P_2)$ $6s7d(^3D_2)$						$7 \cdot 10^{-30} \text{ см}^4$ $3 \cdot 0^{-29} \text{ см}^4$	[9]
O	226 225,6 225,7 226 200,6 192,5	$3p^3 P$ $4p^3 P_{2,1,0}$ $5p^3 P_{2,1,0}$					$(2,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-35} \text{ см}^4$	$(1,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-46} \cdot \text{см}^4 \cdot \text{с}$ $(2,6 \pm 0,8) \cdot 10^{-35} \text{ см}^4$ $(1,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-35} \text{ см}^4$ $(4,8 \pm 2,4) \cdot 10^{-35} \text{ см}^4$ $(0,7^{+0,7}_{-0,5}) \cdot 10^{-35} \text{ см}^4$	[10] [11] ^{e)} [12] ^{f,l)} [13] ^{g,l)} [14] ^{h,l)} [14] ^{h,l)}

Таблица П.3.1 (Продолжение)

N	211 207	$3p^4D$ $3p^4S_{3/2}$						$(2,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-35}$ см ⁴ $(9,8 \pm 2,5) \cdot 10^{-35}$ см ⁴	$[15]^{i)}$ $[16]^{j)}$
F	170	${}^2P_{3/2}^0 - {}^2D_{5/2}^0$ ${}^2P_{3/2}^0 - {}^2D_{3/2}^0$ ${}^2P_{1/2}^0 - {}^2D_{5/2}^0$ ${}^2P_{1/2}^0 - {}^2D_{3/2}^0$			$3s^2P$	$2,7 \cdot 10^{-36}$ см ⁴		$2,7 \cdot 10^{-36}$ см ⁴ $2,7 \cdot 10^{-36}$ см ⁴ $2,7 \cdot 10^{-36}$ см ⁴ $2,7 \cdot 10^{-36}$ см ⁴	$[17]^{k)}$

a) Оценки [3] по экспериментальным данным.

b) По заключению авторов [4] получено хорошее согласие с экспериментальными результатами по флуоресценции.

c) Эксперименты проводились с лазером на красителе и ArF-лазером, при этом факторы статистики фотонов $G^{(2)}$ принимались равным 1,4 и 2,0, соответственно. Среднее значение сечения составляло $(1,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-47}$ см⁴ · с.

d) Погрешность измерений оценивается 30%.

e) Величины $G^{(2)} = 2$, $g(0) = 0,93944/\Delta\omega_D$. Для $G^{(2)} = 1$ значение сечения $(1,319 \pm 0,2) \cdot 10^{-35}$ см⁴, или $(2,392 \pm 0,4) \times 10^{-46}$ см⁴ · с, или $(2,717 \pm 0,5) \cdot 10^{-28}$ см⁴/Вт.

f) $G^{(2)} = 2$, $g(0) = 1,81 \cdot 10^{-11}$ с, сечения $4,85 \cdot 10^{-46}$ см⁴ · с, или $5,50 \cdot 10^{-28}$ см⁴/Вт.

g) По сравнению с [10] измерения проводились с одночастотным лазером для устранения неопределенности связанной со статистикой фотонов $G^{(2)} = 1,4 \pm 0,2$.

h) $G^{(2)} = 1,4$, $g(0) = 1,55 \cdot 10^{-11}$ с для $5p^3P$ перехода.

i) Величина произведения $G^{(2)}\sigma$.

j) Получено умножением значения, приведенного в предыдущей строке на величину относительного сечения для азота $\sigma(207 \text{ нм})/\sigma(211 \text{ нм}) = 3,5$ [16].

k) Пересчитано по относительным измерениям сечений переходов $({}^2P_{3/2}^0 - {}^2D_{5/2}^0) = 1,0 \pm 0,2$; $({}^2P_{3/2}^0 - {}^2D_{3/2}^0) = 0,6 \pm 0,2$; $({}^2P_{1/2}^0 - {}^2D_{5/2}^0) = 0,9 \pm 0,3$; $({}^2P_{1/2}^0 - {}^2D_{3/2}^0) = 0,9 \pm 0,3$. Значение сечения перехода $({}^2P_{3/2}^0 - {}^2D_{5/2}^0)$ взято равным расчетному.

l) Суммарные значения по J , значения для отдельных $J''-J'$ переходов можно найти в цитируемой работе.

Список литературы

1. *Göppert-Mayer M.* Über Elementarakte mit zwei Quantensprungen // Ann. Phys. (Leipzig). 1931. V. 5. P. 273–294.
2. *Shiga F., Imamura S.* // Phys. Lett. A. 1967. V. 25A. P. 706–707.
3. *Bischel W. K., Bokor J., Kligler D. J., Rhodes C. K.* Nonlinear optical processes in atoms and molecules using rare-gas halide lasers // IEEE J. Quant. Electron. 1979. V. QE15, № 5. P. 380–392.
4. *Bokor J., Zavelovich J., Rhodes C. K.* Multiphoton ultraviolet spectroscopy of some 6p levels in krypton // Phys. Rev. 1980. V. A21, № 5. P. 1453–1459.
5. *Buck J. D., Robie D. C., Hickman A. P., Bamford D. J., and Bischel W. K.* Two-photon excitation and excited-state absorption cross sections for H₂ E, F 1 $\Sigma_g(v = 6)$: Measurement and calculations // Phys. Rev. 1989. V. A39, № 8. P. 3932–3941.
6. *Kroll S., Bischel W. K.* Two-photon absorption and photoionization cross-section measurements in 5p⁵6p configuration of xenon // Phys. Rev. 1990. V. A41, № 3. P. 1340–1349.
7. *Di Rosa M. D., Farrow R. L.* Two-photon excitation cross section of the BX_{0,0} band of CO measured by direct absorption // JOSA B. 1999. V. 16, № 11. P. 1988–1994.
8. *Burris J., McGee T., McIlrath T.* Absolute two-photon excitation cross-sections in NO, in Applications of laser chemistry and diagnostics // Proc. of the Meeting, Arlington, VA, May 3, 4, 1984. Bellingham, WA, SPIE — The International Society for Optical Engineering, 1984. P. 10–16.
9. *Cherepkov N. A., Elizarov A. Yu.* Two-photon excitation of Ba atoms and absolute measurements of σ^2 // J. Phys. B.: At. Mol. Opt. Phys. 1991. V. 24. 1991. P. 4169–4179.
10. *Tserepy A. D., Wurzburg E., Miller T. A.* Two-photon-excited stimulated emission from atomic oxygen in rf plasmas: detection and estimation of its threshold // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 265. P. 297–302. Значения взяты из: *Huang Y. L., Gordon R. J.* The effect of amplified spontaneous emission on the measurement of the multiplet state distribution of ground state oxygen atoms // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. P. 6363–6368.
11. *Saxon R. P., Eichler J.* Theoretical calculation of two-photon absorption cross sections in atomic oxygen // Phys. Rev. 1986. V. A34, № 1. P. 199–206.
12. *Bamford J., Jusinski L. E., Bischel W. K.* Absolute two-photon absorption and three-photon ionization cross sections for atomic oxygen // Phys. Rev. 1986. V. A34. P. 185–198.
13. *Bamford D. J., Dyer M. J., Bischel W. K.* Single-frequency laser measurements of two-photon cross sections and Doppler-free spectra for atomic oxygen // Phys. Rev. 1987. V. A36, № 7. P. 3497–3500.

14. *Bamford D. J., Saxon R. P., Jusinski L. E., Buck J. D., Bischel W. K.* Two-photon excitation of atomic oxygen at 200.6, 192.5, and 194.2, nm: Absolute cross sections and collisional ionization rate constants // *Phys. Rev.* 1988. V. A37, № 9. P. 3259–3269.
15. *Fletcher D. G.* Arcjet flow properties determined from laser-induced fluorescence of atomic nitrogen // *Appl. Opt.* 1999. V. 38, № 9. P. 1850–1858.
16. *Adams S. F., Miller T. A.*, Two-photon absorption laser induced fluorescence of atomic nitrogen by an alternative excitation scheme // *Chem. Phys. Lett.* 1998. V. 295. P. 305.
17. *Herring G. C., Dyer M. J., Jusinski L. E., Bischel W. K.* Two-photon-excited fluorescence spectroscopy of atomic fluorine at 170 nm // *Optics Lett.* 1998. V. 13, № 5. P. 360–362.

П Р И Л О Ж Е Н И Е 4

СВЕДЕНИЯ О НЕКОТОРЫХ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛАХ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ И ОБРАБОТКИ СПЕКТРОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

П.4.1. Краткие сведения из молекулярной спектроскопии — обозначения состояний и переходов, типы связи, правила отбора, общая структура спектра

Двухатомная молекула имеет аксиальную симметрию. Движение электронов молекулярной оболочки характеризуется угловыми моментами: суммарным орбитальным \mathbf{L} и суммарным спиновым \mathbf{S} . Соответствующие им квантовые числа L и S . Момент вращения молекулы (ядер) \mathbf{R} . Классификация состояний строится по признакам величин проекций моментов на межъядерную ось симметрии. Составляющие векторов в направлении оси \mathbf{A} и $\mathbf{\Sigma}$, соответствующие им квантовые числа A и Σ . Проекция \mathbf{R} на межъядерную ось равна нулю и ее квантовое число не вводится. Полный момент $\mathbf{J} = \mathbf{R} + \mathbf{S} + \mathbf{L}$, его квантовое число J , квантовое число его составляющей вдоль оси $\Omega = A + \Sigma$.

Символ электронного термина $^{2S+1}\Lambda_{\Omega}$. Состояния с $A = 0, 1, 2, 3, \dots$ обозначают $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi \dots$ (прямой символ Σ для $A = 0$ не следует путать с наклонным Σ , для квантового числа проекции спина). Буква перед символом термина обозначает последовательность энергий T_e электронных состояний. Значения T_e отсчитываются от низшего уровня основного электронного состояния. Для основного состояния используется буква X . Прописные буквы используются для обозначения состояний той же мультиплетности ($2S + 1$), что и основного. Строчные — для иной мультиплетности, например $X^1\Sigma, A^1\Pi, B^1\Pi, a^3\Pi, b^3\Pi \dots$

В различных источниках порядок и стиль этих дополнительных букв могут нарушаться. Это связано, в частности, с исторической последовательностью обнаружения различных состояний в процессе исследования молекулы. В приводимых сведениях мы придерживаемся обозначений, используемых в подробных таблицах молекулярных констант [1].

Дополнительная информация о состоянии молекулы связана со свойствами ее волновой функции по отношению к различным преобразованиям симметрии. Если полная волновая функция при отражении координат электронов и ядер в плоскости, содержащей ось молекулы, не меняется, то описываемое ею состояние называется положительным (+), в противном случае — отрицательным (-). Это отражается в виде значка справа вверху от Λ . Если волновая функция не меняет (меняет) знак при отражении координат электронов и ядер относительно середины оси, то состояние называют четным (g) (нечетным (u)). В случае сохранения (изменения) знака волновой функции при перестановке двух одинаковых ядер состояние называется симметричным (s) (асимметричным (a)). Обычно при написании символа электронного состояния (терма) вся информация не указывается. Например, запись $V^3P_{3/2}$ означает второе возбужденное триплетное состояние с $L = 1$, $S = 1$, $\Omega = 3/2$, $\Sigma = 1/2$. Запись V^3P_g означает четное второе возбужденное триплетное состояние, в котором возможны $\Omega = 1/2$ и $3/2$ (см. также табл. П.1.5, П.1.5а приложения 1). Принятое обозначение T_e — энергия электронного терма, отсчитываемая от энергии низшего колебательно-вращательного уровня основного электронного состояния. Из-за спин-орбитального взаимодействия компоненты электронного мультиплетного терма разделяются по энергии:

$$T_e = T_0 + A_v \Lambda \Sigma. \quad (\text{П.4.1})$$

Здесь T_0 — положение центра тяжести мультиплетта, A_v — постоянная спин-орбитального взаимодействия.

Электронные термы имеют колебательную и вращательную структуру с характерными группировками по шкале энергий. Используются следующие обозначения:

$G(v)$ — энергия колебательного уровня v в пределах электронного состояния,

$$G(v) = \omega_e(v + 1/2) - \omega_e x_e(v + 1/2)^2; \quad (\text{П.4.2})$$

$F_v(J)$ — энергия вращательного уровня J в пределах колебательного уровня,

$$F_v(J) = B_v J(J + 1) - D_v J^2(J + 1)^2; \quad (\text{П.4.3})$$

ω_e , $\omega_e x_e$ — колебательные константы, B_v — вращательная постоянная для уровня v ,

$$B_v = B_e - \alpha_e(v + 1/2); \quad -D_v = D_e + \beta_e(v + 1/2). \quad (\text{П.4.4})$$

Вообще говоря, в энергию вращения (П.4.3) следует добавить член, учитывающий энергию вращения электронов, равную $-B_v \Lambda^2$.

Он постоянен в пределах колебательного уровня и включается поэтому в колебательную энергию, так что справедливой остается формула для простого ротатора (П.4.3) с $\Lambda = 0$. Однако, при этом низшим вращательным оказывается уровень не с $J = 0$, а с $J = \Lambda$.

Более детальная классификация учитывает характер взаимодействий (связей) движений электронов и ядер. По предложению Гунда (1928 г.) различают 5 схем (a, b, c, d, e) взаимодействий, отвечающих различным последовательностям сложения моментов электронов и вращения молекулы. Они подробно описаны практически во всех книгах по молекулярной спектроскопии [2–4]. На практике приходится иметь дело со случаями « a », « b » и, реже, « c » и « d ».

В случае « a » соотношения скоростей движения частиц таковы, что сильнее всего связаны с осью по отдельности и орбитальный \mathbf{L} и спиновый \mathbf{S} моменты, формирующие совместный момент с его проекцией на ось молекулы $\mathbf{\Omega} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. Этот момент как целое складывается с моментом вращения молекулы \mathbf{R} , образуя полный момент \mathbf{J} . В этом случае в системе координат, связанной с ядрами молекулы, вращение молекулы как целого практически не проявляется. Уже в первом приближении (как бы в отсутствие вращений) спин-орбитальное взаимодействие приводит к расщеплению электронных термов (П.4.1). При этом в выражение для вращательной энергии следовало бы добавить не $-B_v \Lambda^2$, а $-B_v \Omega^2$. Этот член, как и в общем случае, включается в колебательную энергию, но низшим будет вращательный уровень с $J = \Omega$.

В случае « b » характерна слабая связь спинового момента с осью молекулы, его проекция на ось не определена, в отличие от Λ . Поэтому вначале формируется общий момент $\mathbf{N} = \mathbf{R} + \mathbf{L}$, а затем \mathbf{N} и \mathbf{S} формируют $\mathbf{J} = \mathbf{N} + \mathbf{S}$. Для квантовых чисел

$$J = N + S, \quad N + S - 1, \quad \dots, \quad |N - S|. \quad (\text{П.4.5})$$

Очевидно, что к этому случаю относятся все Σ -состояния с $\Lambda = 0$ и все синглетные состояния с $S = 0$. Это наиболее распространенный тип связи.

Общим для случаев « a » и « b » является слабое взаимодействие между орбитальным движением электронов и вращением молекулы, хотя ее проявление в последующем приближении приводит к снятию вырождения электронных состояний по Λ . Такое расщепление ΔE_Λ называется Λ -удвоением. Величина расщепления для некоторых состояний [5] имеет вид

$$\Delta E_\Lambda = pJ(J + 1) \quad \text{для } {}^1\Pi \text{ состояния,} \quad (\text{П.4.6a})$$

$$\Delta E_\Lambda = q(J + 1/2) \quad \text{для } {}^2\Pi_{1/2} \text{ состояния,} \quad (\text{П.4.6б})$$

$$\Delta E_\Lambda \approx 0 \quad \text{для } {}^2\Pi_{3/2} \text{ состояния.} \quad (\text{П.4.6в})$$

По порядку величины $p \sim B_v^2/\Delta E_{EE}$, $q \sim AB_v/\Delta E_{EE}$, где ΔE_{EE} — разность энергий между рассматриваемым состоянием и ближайшим соседним. В силу Λ -удвоения для каждого расщепленного уровня J существуют разные наборы индексов $+$, $-$, g , u (табл. П.1.5а Приложения 1).

В случае «с» наиболее сильно спин-орбитальное взаимодействие. Эти моменты определяют совместный момент $\mathbf{J}_a = \mathbf{S} + \mathbf{L}$ с проекцией Ω на ось. Полный момент $\mathbf{J} = \mathbf{J}_a + \mathbf{R}$. Здесь квантовое число Λ определено плохо, и состояния, относящиеся к этому типу, логичнее классифицировать не по Λ , как в случаях «а» и «b», а по Ω , что записывается в виде, например, 0^+ . Часто, однако, сохраняют оба обозначения. Например, для молекулы I_2 терм с энергией $15769,01 \text{ см}^{-1}$ обозначают $V^3\Pi(0_u^+)$ [1]. Это отвечает традиции атомной спектроскопии, когда для состояний с JJ^- , JL^- , jJ -связями удерживают обозначения LS связи.

Частотная структура спектров переходов определяется правилами отбора для квантовых чисел. Эти правила выводятся из вычислений матричных элементов оператора электрического момента молекулы в различных приближениях по мультипольности [4]. Ограничимся первым, наиболее важным, дипольным приближением.

Общие правила (П.4.7)

Для молекул с нулевым ядерным спином

$$\begin{aligned} \Delta J &= 0, \pm 1, \text{ кроме } J = 0 \leftarrow | \rightarrow J = 0, \\ \Delta F &= 0, \pm 1, \text{ кроме } F = 0 \leftarrow | \rightarrow F = 0. \end{aligned}$$

Правило по четности

$$+ \rightleftharpoons -.$$

В отношении последнего правила, во избежание недоразумений, подчеркнем, что знаки $+$ или $-$ относятся к конкретному вращательному уровню. Например, в состоянии $^1\Sigma^+$ вращательные уровни с четными N положительны, с нечетными отрицательны (табл. П.1.5а; $S = 0$, $J = N$).

Более частные правила (П.4.8)

Для молекул с одинаковыми ядрами

$$\begin{aligned} s &\leftarrow | \rightarrow a \\ g &\rightleftharpoons u. \end{aligned}$$

Дополнительно, для случаев связи «a», «b» и промежуточных между ними,

$$\begin{aligned}\Delta L &= 0, \pm 1, \\ \Sigma^+ &\leftarrow | \rightarrow \Sigma^-, \\ \Delta S &= 0, \\ \Delta \Omega &= 0, \pm 1,\end{aligned}$$

для случая «a»

$$\Delta \Sigma = 0,$$

для случая «b»

$$\Delta N = 0 \text{ для переходов, кроме } \Sigma \rightleftharpoons \Sigma,$$

для случая «c»

$$\Delta \Omega = 0, \pm 1.$$

Указанные более частные правила справедливы, если оба комбинирующих состояния относятся к одному типу связи. Если связи различаются, то остаются правила, общие для обоих состояний.

Типы Гунда описывают предельные случаи. Для реальных молекул можно говорить лишь о приближении к той или иной схеме. Более того, для выделенного электронно-колебательного состояния тип связи может меняться с номером вращательного уровня, поскольку именно иерархия сложения моментов электронов и ядерного вращения и составляет основу классификации. За параметр, характеризующий «чистоту» типа связи может быть взято отношение константы спин-орбитального взаимодействия (П.4.1) к вращательной постоянной $Y = A_v/B_v$:

$$\text{для типа «a» } Y \gg J(J+1), \quad (\text{П.4.9a})$$

$$\text{для типа «b» } Y \ll N(N+1). \quad (\text{П.4.9б})$$

Состояния с вращательными уровнями, номера которых находятся внутри этого интервала, имеют смешанный тип связи («a», «b»). Правила отбора указывают лишь на равенство или неравенство нулю (в дипольном приближении) матричных элементов перехода. Для описания интенсивностей требуется знание величин этих элементов. В данном Приложении 4 для ограниченного числа выбранных молекул мы приведем сведения о колебательных матричных элементах (факторы Франка–Кондона), в отношении которых правил отбора нет. Данные о факторах интенсивностей во вращательной структуре ЭКВ спектров для переходов различного типа имеют более общий смысл и содержатся в Приложении 5.

Правила отбора говорят, что ЭКВ спектр состоит из систем электронных переходов, внутри которых, по мере улучшения спектрального разрешения, выявляется структура компонент, обязанных переходам между колебательными и вращательными уровнями. Совокупность фрагментов вращательной структуры в пределах перехода между колебательными состояниями двух электронных состояний называется полосой — отсюда название молекулярных спектров «полосатые». Если разрешение достаточно, проявляется и эта, тонкая, вращательная, структура полосы. Внутри полосы закономерности расположения линий определяются правилами отбора на числа, описывающие квантование вращательной энергии. Говорят о группах (ветвях) спектральных линий:

$$\begin{aligned}\Delta J &= 0, & \text{Q-ветвь,} \\ \Delta J &= +1, & \text{R-ветвь,} \\ \Delta J &= -1, & \text{P-ветвь.}\end{aligned}$$

К обозначению ветвей в скобках присоединяют значение $J = J''$, где верхний индекс '' обозначает нижний уровень перехода, например P(20). Чтобы указать изменения других, помимо J , квантовых чисел, имеющих отношение к вращательным движениям, вводят дополнительные индексы и символы. Рисунок П.4.1 приведен как пример для их пояснения. Он показывает переходы между «чистыми» по связи « b » электронными состояниями. Если обозначить компоненты термов с $J = N + 1/2$ как F_1 , а компоненты с $J = N - 1/2$ как F_2 , то четыре главные ветви « b »-« b » перехода в излучении группируются следующим образом:

$$\begin{aligned}R_1 : & F_1(N') - F_1(N'') = F_1(J' = N' + 1/2) - F_1(J'' = N'' + 1/2), \\ & \Delta J = \Delta N = +1, \\ R_2 : & F_2(N') - F_2(N'') = F_2(J' = N' - 1/2) - F_2(J'' = N'' - 1/2), \\ & \Delta J = \Delta N = +1, \\ P_1 : & F_1(N') - F_1(N'') = F_1(J' = N' + 1/2) - F_1(J'' = N'' + 1/2), \\ & \Delta J = \Delta N = -1, \\ P_2 : & F_2(N') - F_2(N'') = F_2(J' = N' + 1/2) - F_2(J'' = N'' + 1/2), \\ & \Delta J = \Delta N = -1.\end{aligned}$$

Для обозначения ветвей-сателлитов с $\Delta J \neq \Delta N$ вводится дополнительный индекс, отмечающий, что группировка сателлитной

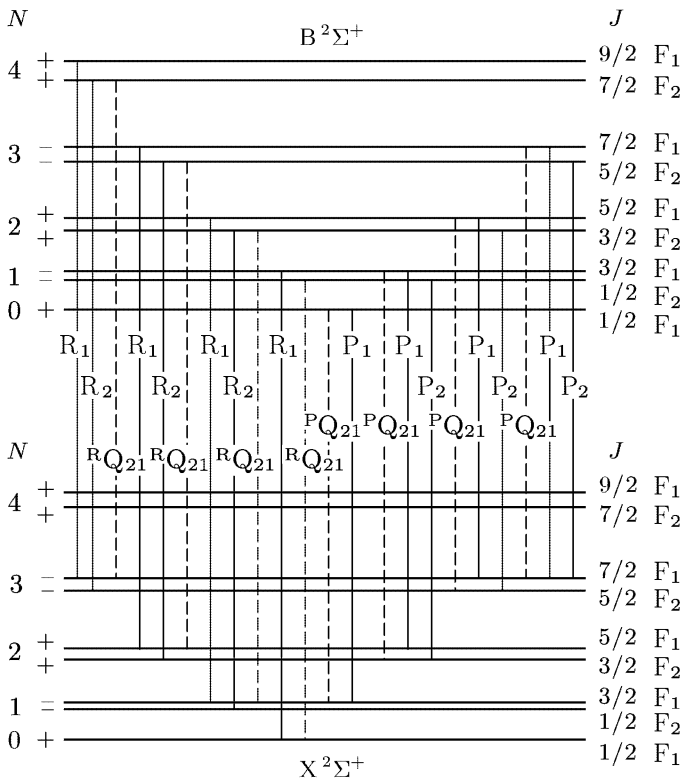


Рис. П.4.1. Вращательная структура «b»-«b» перехода

ветви близка к группировкам R- или P-ветвей:

$${}^R Q_{21}: F_2(N') - F_1(N'') = F_2(J' = N' - 1/2) - F_1(J'' = N'' + 1/2),$$

$$\Delta J = 0, \quad \Delta N = +1,$$

$${}^P Q_{12}: F_1(N') - F_2(N'') = F_1(J' = N' + 1/2) - F_2(J'' = N'' - 1/2),$$

$$\Delta J = 0, \quad \Delta N = -1.$$

Индексы 21 или 12 указывают переход $F_2 \rightarrow F_1$ или наоборот.

Нумерация по N удобна для «b» связи. Однако, в пределах электронно-колебательной полосы, когда с уменьшением N связь реализуется по типу «a», иногда обозначения формально сохраняют. По мере увеличения вращения молекулы ветви $Q_{12}, R_{12}, P_{21}, Q_{21}$ случая «a» переходят в ветви-сателлиты ${}^P Q_{12}, {}^Q R_{12}, {}^Q P_{21}, {}^R Q_{21}$ случая «b». Обозначения P, Q, R по-прежнему соответствуют правилам отбора по J . Ветви R_{21} и P_{12} случая «a» имеют $\Delta N = \pm 2$ и соответствуют ветвям ${}^S R_{21}$ и ${}^O P_{12}$, запрещенным

в случае « b ». Они наблюдаются при малых N , быстро теряя в интенсивности с увеличением N . Часто в случае « a » термы обозначают не прописной F , а строчной буквой f .

Нередко, если переходы происходят между состояниями типа « b », то в обозначения символов ветвей непосредственно вместо J вводится N без штрихов, а верхний и нижний электронный термы различают штрихами. При этом N обозначает нижний уровень перехода. В этом случае запись ветвей, эквивалентная приведенной выше, выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} R_1(N) &= F'_1(N+1) - F''_1(N), \\ R_2(N) &= F'_2(N+1) - F''_2(N), \\ P_1(N) &= F'_1(N-1) - F''_1(N), \\ P_2(N) &= F'_2(N-1) - F''_2(N), \\ {}^R Q_{21}(N) &= F'_2(N+1) - F''_1(N), \\ {}^P Q_{12}(N) &= F'_1(N-1) - F''_2(N). \end{aligned}$$

Ниже мы приведем справочные данные о структуре термов и виде спектров нескольких двухатомных молекул, которые наиболее часто используются в практической спектроскопической диагностике плазмы. В таблицах молекулярных констант значения T_e , ω_e , $\omega_e x_e$, B_e , α_e , A приведены в см^{-1} , радиационные времена жизни τ в нс (10^{-9} с). Если иное не отмечено в заголовке таблицы, то значения D_e приводятся в единицах $D_e (\times 10^6) \text{ см}^{-1}$. Эти сведения брались преимущественно из работ [1, 5]. Наиболее полная подборка сведений о факторах Франка–Кондона имеется в работе [6].

П.4.2. Азот N_2 , N_2^+

Электронные состояния, системы электронных переходов (полос). Подробная схема потенциальных кривых нейтральной молекулы и иона приведена на рис. П.4.2. Изучено большое количество переходов между этими состояниями. Для нейтральной молекулы на рис. П.4.3 показаны некоторые из тех, за которыми в литературе закрепились собственные названия. Для целей диагностики чаще всего используются (C^3P-B^3P) — вторая положительная (2^+), ($B^3P-A^3\Sigma$) — первая положительная (1^+) системы колебательно-вращательных переходов в нейтральной молекуле и ($B^2\Sigma-X^2\Sigma$) — первая отрицательная (1^-) система переходов в ионе. В табл. П.4.1 приведены молекулярные константы.

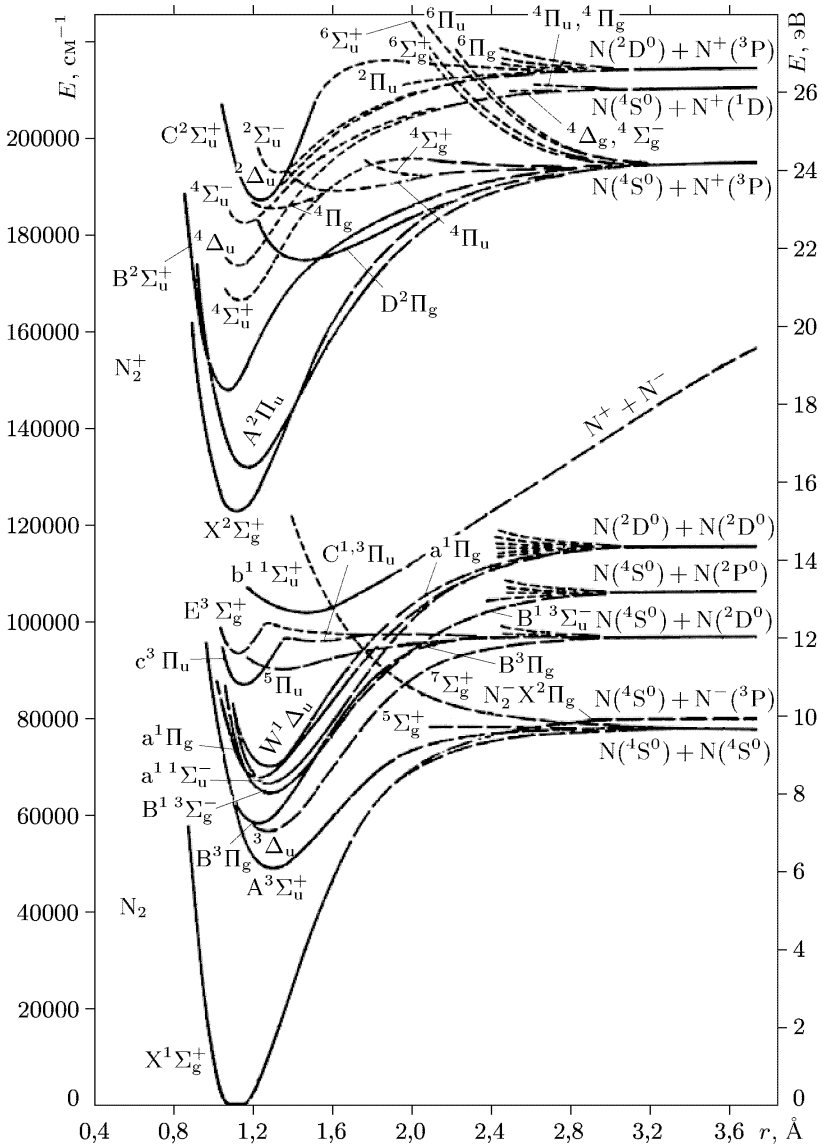


Рис. П.4.2. Потенциальные кривые N_2 , N_2^+

Ядерный спин атома азота $I_{nN} = 1$. Полный ядерный спин молекулы может принимать значения для $N_2 - I = 0, 1, 2$. Отношение статистических весов g_s симметричных и g_a антисимметричных вращательных уровней $g_s/g_a = 2/1$. Четным значениям

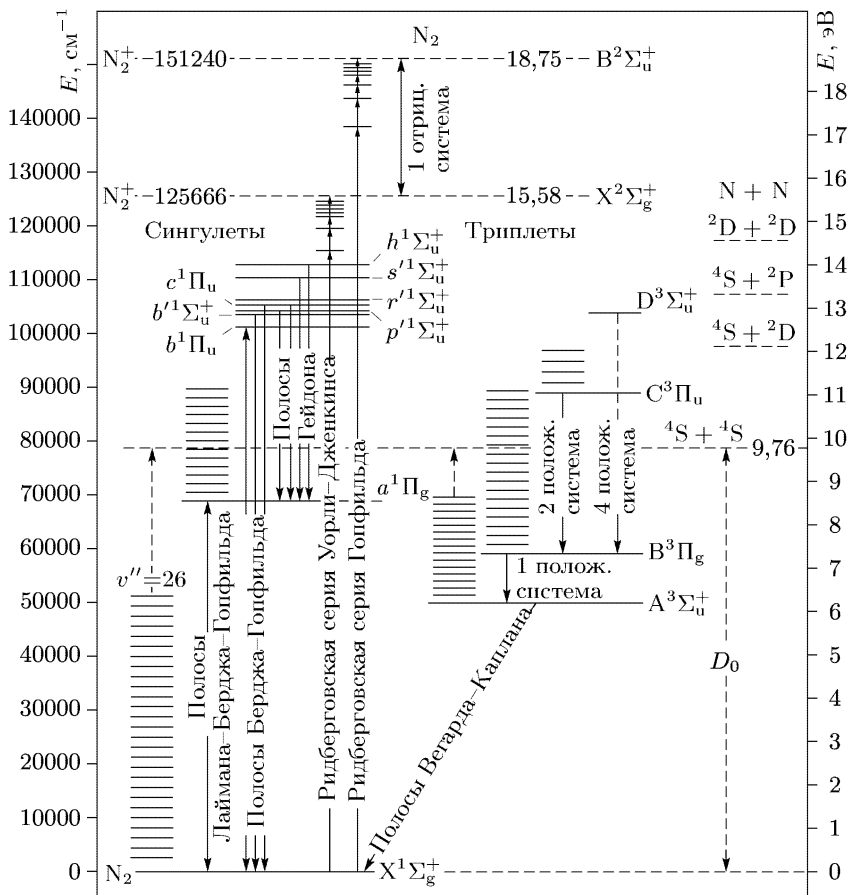


Рис. П.4.3. Некоторые полосы и системы переходов в N_2 , N_2^+

I соответствуют симметричные вращательные уровни, нечетным I — антисимметричные (см. (П.1.8), (П.1.9), табл. П.1.5, П.1.5а).

Вторая положительная (2^+) система. Сила перехода $\hat{S}_e = (249 \pm 19)(1 - 1,9583r_{v'v''} + 0,8602)^2$; область изменений $r_{v'v''} = (1,03 - 1,30)$; Для $r_{00} = 1,1843$ значение $\hat{S}_e = 3,17 \pm 0,24$, сила осциллятора $f_e = 5 \cdot 10^{-2}$.

Колебательная структура $C^3\Pi(v') - B^3\Pi(v'')$. Факторы Франка-Кондона приведены в табл. П.4.2 [6].

Фрагмент спектра 2^+ системы без разрешения вращательной структуры показан на рис. П.4.4 [4а]. Указаны длины волн кантов колебательных полос и значения величин v' , v'' .

Таблица П.4.1

Молекулярные константы основного и комбинирующих состояний

Состояние	T _e	ω _e	ω _e x _e	B _e	α _e	D _e	A	τ	Примечание
N ₂									
X ¹ Σ _g ⁺	0	1516,88	12,18	1,473	0,017	5,76			
A ³ Σ _u ⁺	59619,3	1460,64	13,87	1,454	0,018	6,1		*)	*) 1,3 · 10 ⁹ для уровней F ₂ ; 2,5 · 10 ⁹ для уровней F ₁ , F ₃
B ³ Π _g	59619,3	1733,39	14,122	1,637	0,018	5,9	42, 2*)	5000	*) A _{v=0} = 42,3; A _{v=12} = 41,3
C ³ Π	89136,9	2047,17	28,445	1,825	0,019		39, 2*)	37**)	*) A _{v=0} = 39; A _{v=4} = 34,5 τ _{v=0} = 35; τ _{v=2} = 41
N ₂ ⁺									
X ² Σ _g ⁺	0*)	2207,00	16,10	1,932	0,019	6,10			*) 125666 см ⁻¹ относительно N ₂ (X ¹ Σ _g ⁺)
B ² Σ _u ⁺	25461,4	2419,84	23,18	2,075	0,024	6,17		60*)	*) τ = τ _{v=0}

Таблица П.4.2

Факторы Франка-Кондона для перехода С³Π-В³Π

v' \ v''	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0	4,55-1	3,31-1	1,45-1	4,94-2	1,45-2	3,87-3	9,68-4	2,31-4	5,36-5	1,21-5	2,61-6	5,23-7	9,10-8
1	3,88-1	2,29-2	2,12-1	2,02-1	1,09-1	4,43-2	1,52-2	4,68-3	1,33-3	3,57-4	9,15-5	2,25-5	5,22-6
2	1,34-1	3,35-1	2,30-2	6,91-2	1,69-1	1,41-1	7,72-2	3,32-2	1,23-2	4,12-3	1,27-3	3,69-4	1,03-4
3	2,16-2	2,52-1	2,04-1	8,81-2	6,56-3	1,02-4	1,37-1	9,93-2	5,26-2	2,31-2	8,95-3	3,16-3	1,03-3
4	1,15-3	5,66-2	3,26-1	1,13-1	1,16-1	2,45-3	4,70-2	1,09-1	1,04-1	6,67-2	3,40-2	1,50-2	5,97-3

Примечание: Запись 4,55-1 означает 4,55 · 10⁻¹ и т. д.

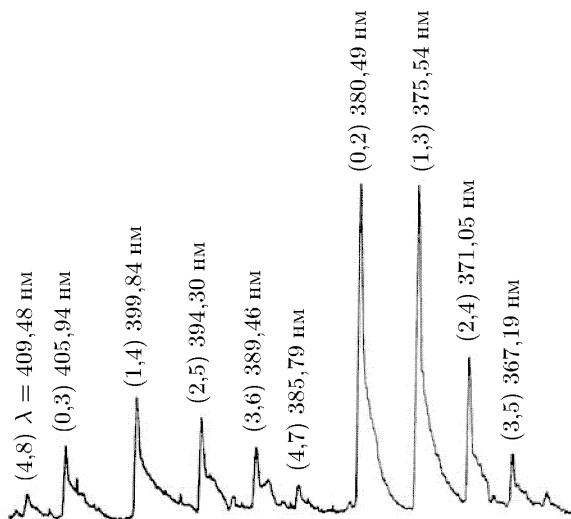


Рис. П.4.4. Фрагмент колебательной структуры спектра 2^+ системы N_2 . N_2 - N_2 -плазмотрон

Вращательная структура. В обоих электронных состояниях величина $Y = A_v/B_v \sim 21-26$ и, в соответствии с (П.4.9, а, б), реализуется промежуточный тип связи: от типа «а» для слабого вращения с увеличением вращения уже при $J, N \sim 4-6$ происходит быстрый переход к типу «б». Для обозначения линий удобно пользоваться числом N нижнего состояния. Структура перехода показана на рис. П.4.5. Вращательные термы F_1, F_2, F_3 относятся к компонентам $^3P_0, ^3P_1, ^3P_2$ состояний С и В. В силу Λ -удвоения каждый терм дублетный, его компоненты обозначаются F, F' . В соответствии с правилами отбора возможны 16 главных ветвей $^3P-^3P$ перехода:

$$\begin{aligned}
 &P_i(J), \quad i = 1, 2, 3, & R_i(J), \quad i = 1, 2, 3, \\
 &F_i(J' = J - 1) - F_i(J'' = J), & F_i(J' = J + 1) - F_i(J'' = J), \\
 &F'_i(J' = J - 1) - F'_i(J'' = J), & F'_i(J' = J + 1) - F'_i(J'' = J), \\
 &Q_i(J), \quad i = 2, 3, \\
 &F_i(J' = J) - F_i(J'' = J), \\
 &F'_i(J' = J) - F'_i(J'' = J).
 \end{aligned}$$

Кроме этих ветвей возможны спутанные ветви (на рисунке не показаны) с $\Delta J \neq \Delta N$, например, $Q_{12}: F'_1(J) - F_2(J)$; $P_{23}: F_2(J - 1) - F_3(J)$ и т. д.

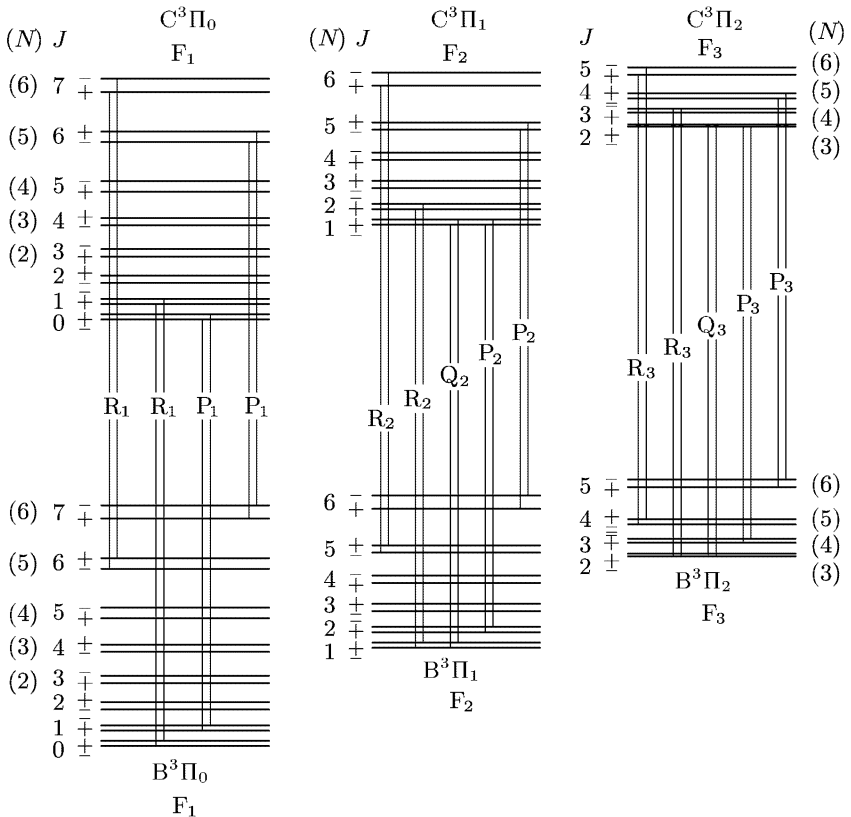


Рис. П.4.5. Вращательная структура полос 2^+ системы N_2

Расчет факторов $S_{J',J''}$ Хенля–Лондона интенсивностей во вращательной структуре полос проводится по формулам п. П.5.3.1. Приложения 5. Проведенные вычисления [8] показывают, что для переходов с $J > 8$ использование общих формул для промежуточной связи и формул для « b »–« b » переходов дает различие в $S_{J',J''}$ менее 1%.

На рис. П.4.6 приведен вид спектрограммы ($v' = 0 - v'' = 0$) полосы. Отметим, что наблюдаемое на рисунке чередование интенсивностей соседних триплетов (в данном случае в R-ветви) не описывается факторами $S_{J',J''}$. Этот эффект связан с особенностью элементарных процессов возбуждения спектра и обсуждается в п. 4.2.4.

Для идентификации линий в спектральной структуре полос 2^+ системы можно рекомендовать также таблицы частот вращательных линий [7].

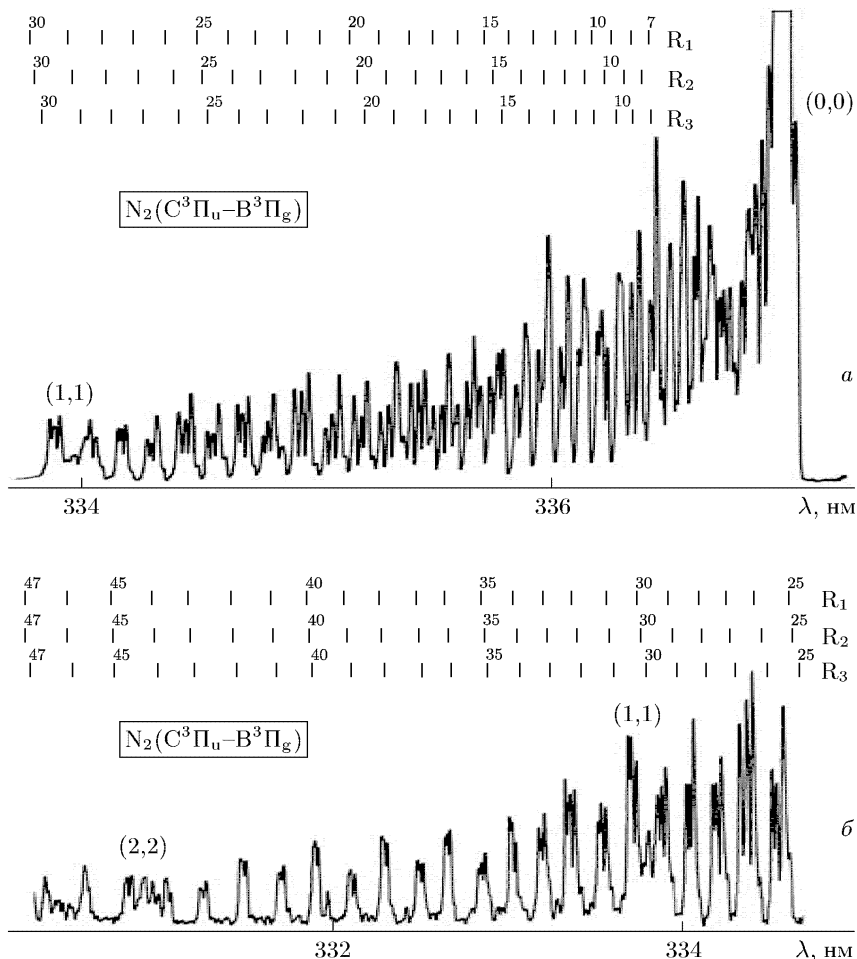


Рис. П.4.6. Вращательная структура спектра секвенции полос 2^+ системы N_2 . Разряд в N_2 -Ar(1:50) в трубке диаметром 19 мм, давление 0,5 Торр, ток 20 мА

Первая положительная (1^+) система. Сила перехода $S_e = (92 \pm 16)(1 - 1,278r_{v'v''} + 0,410r_{v'v''}^2 + 0,02r_{v'v''}^3)^2$; область изменений величины $r_{v'v''} = (1,03-1,30)$; Для $r_{00} = 1,2536$ значение $S_e = 0,61 \pm 0,1$, сила осциллятора $f_e = 6,1 \cdot 10^{-3}$.

Колебательная структура $B^3\Pi_g(v') - A^3\Sigma_u^+(v'')$. Факторы Франка-Кондона приведены в табл. П.4.3.

Вращательная структура. В состоянии $A^3\Sigma$ тип связи «b». Каждому вращательному уровню соответствует определенное

значение N . Наличие спина $S = 1$ расщепляет уровни на три подуровня $J = N, N \pm 1$. В состоянии $V^3\Pi_g$ — промежуточная связь, строгих правил отбора (см. (П.4.7), (П.4.8)) на N нет, отмечаются переходы с $\Delta N = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$. Как и в предыдущем случае 2^+ системы, для обозначения линий удобно пользоваться числом N'' нижнего состояния $A^3\Sigma$. Следуя рекомендациям [7] и, аналогично описанному выше примеру дублетных переходов (рис. П.4.1), символы ветвей различают парой индексов для спиновых компонент верхнего и нижнего состояний. При их совпадении указывается один, что соответствует главным ветвям $\Delta J = \Delta N$. Имеются, таким образом, 27 ветвей:

N_{13}	O_{13}	P_{13}					
	O_{12}	P_{12}	Q_{12}				
		P_1	Q_1	R_1			
	O_{23}	P_{23}	Q_{23}				
		P_2	Q_2	R_2			
			Q_{21}	R_{21}	S_{21}		
		P_3	Q_3	R_3			
			Q_{32}	R_{32}	S_{32}		
				R_{31}	S_{31}	T_{31}	

Для расчета факторов интенсивностей во вращательной структуре главных ветвей следует пользоваться формулами П.5.3.1. Приложения 5. Для сателлитных ветвей следует обратиться к цитированной в Приложении 5 литературе.

Схема уровней энергии и переходов приведена на рис. П.4.7. На рис. П.4.8 показана спектрограмма (1, 0) полосы.

Первая отрицательная (1^-) система. Сила перехода $\hat{S}_e = (289 \pm 3)(1 - 1,631r_{v'v''} + 0,704r_{v'v''}^2)^2$; область изменений $r_{v'v''} = (0,974 - 1,265)$; Для $r_{00} = 1,097$ значение $\hat{S}_e = 0,97 \pm 0,01$, сила осциллятора $f_e = 3,8 \cdot 10^{-2}$.

Колесательная структура $V^2\Sigma_u^+(v') - X^2\Sigma_g^+(v'')$. Факторы Франка-Кондона приведены в табл. П.4.4.

Вращательная структура [9, 10]. Оба Σ -состояния относятся к типу «b», в спектре присутствуют P- и R-ветви ($\Delta N = \pm 1$). Каждая линия содержит 3 спиновые компоненты в соответствии с переходами $\Delta J = 0, \pm 1$. Для одной из компонент ($\Delta J = 0$) $\Delta J \neq \Delta N$, которая, как и выше, отмечается двумя индексами. Структура перехода показана на рис. П.4.9. На рис. П.4.10 показана разрешенная вращательная структура (0,0) и (0,1) колебательных полос. Факторы интенсивностей во вращательной структуре полосы следует рассчитывать по формулам п. П.5.2.1 с учетом формулы П.5.10 Приложения 5.

Таблица П.4.3

Факторы Франка–Кондона для перехода $V^3\Pi_g-A^3\Sigma_u^+$

$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4	5	6
0	4,01–1	3,31–1	1,66–1	6,69–2	2,38–2	7,99–3	2,57–3
1	3,98–1	2,91–1	1,59–1	1,97–2	1,31–1	6,58–2	2,83–2
2	1,62–1	2,74–1	6,88–2	2,21–2	1,25–1	1,43–1	1,01–1
3	3,42–2	2,76–1	9,56–2	1,52–1	5,12–3	4,24–2	1,07–1
4	4,06–3	9,74–2	2,98–1	7,47–3	1,51–1	5,12–2	2,22–3
5	2,68–4	1,64–2	1,69–1	2,42–1	1,05–2	9,52–2	9,43–2
6	1,34–5	1,41–3	3,93–2	2,31–1	1,56–1	5,84–2	3,52–2
7	4,46–7	6,18–5	4,32–3	7,19–2	2,66–1	7,41–2	1,06–1
8	2,79–7	8,72–7	2,22–4	9,95–3	1,12–1	2,69–1	1,99–2
9	1,09–7	2,81–8	6,74–6	6,23–4	1,91–2	1,56–1	2,49–1
10	1,04–7	6,3–11	2,17–7	1,62–5	1,41–2	3,26–2	1,99–1
11	6,96–7	2,22–8	5,42–7	2,48–7	1,54–5	2,80–3	5,12–2
12	7,34–8	5,98–9	3,93–8	5,2–10	7,11–7	9,59–5	5,08–3

Таблица П.4.4

Факторы Франка–Кондона для перехода $V^2\Sigma_u^+-X^2\Sigma_g^+$

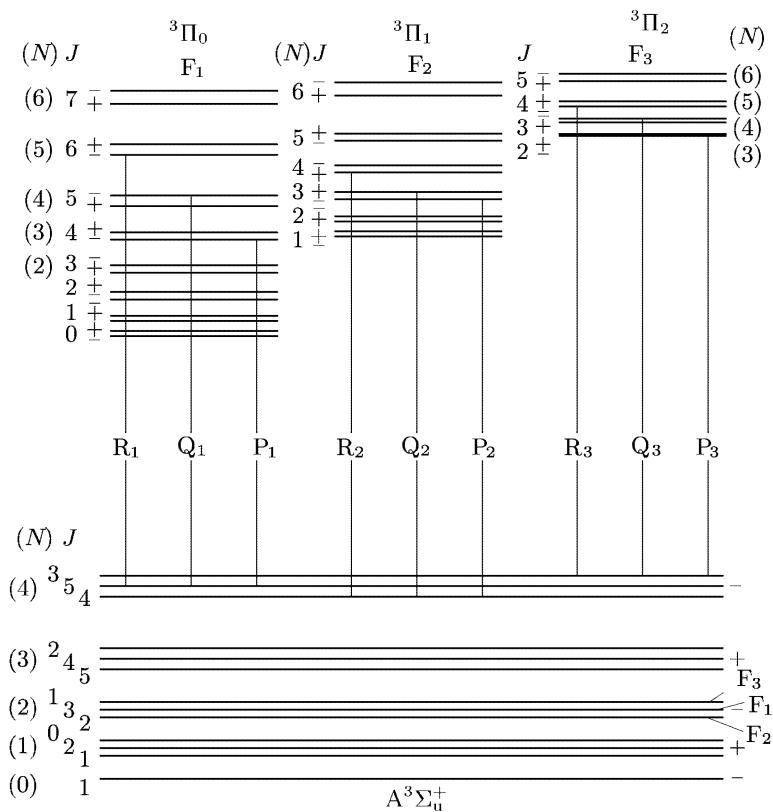
$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4	5	6
0	6,51–1	2,59–1	7,02–2	1,60–2	3,30–3	6,34–4	1,15–4
1	3,01–1	2,23–1	2,86–1	1,32–1	4,27–2	1,14–2	2,70–3
2	4,54–2	4,06–1	5,06–2	2,29–1	1,65–1	7,11–2	2,36–2
3	2,25–3	1,06–3	4,14–1	2,10–3	1,56–1	1,71–1	9,45–2
4	1,45–5	6,93–3	1,66–1	3,79–1	6,73–3	9,29–2	1,57–1
5	4,63–7	3,99–5	1,34–2	2,20–1	3,31–1	2,92–2	4,81–2
6	9,48–9	3,09–6	5,73–5	2,07–2	2,67–1	2,83–1	5,33–2
7	6,4–10	3,42–8	1,13–5	4,93–5	2,79–2	3,07–1	2,41–1
8	4,2–13	5,75–9	4,95–8	3,00–5	1,81–5	3,42–2	3,40–1
9	1,3–12	3,9–12	2,66–8	1,74–8	6,42–5	1,07–6	3,89–2
10	3,9–14	1,0–11	1,7–10	8,36–8	3,29–8	1,16–4	8,09–5
11	2,9–16	7,0–13	3,9–11	1,68–9	1,97–7	6,71–7	1,82–4
12	5,3–16	2,5–15	5,6–12	7,8–11	9,18–9	3,59–7	3,52–6

Таблица П.4.3 (Продолжение)

$v' \backslash v''$	7	8	9	10	11	12
0	8,21-4	2,60-4	8,25-5	2,63-5	8,49-6	2,80-6
1	1,13-2	4,27-3	1,57-3	5,70-4	2,07-4	2,62-5
2	5,61-2	2,72-2	1,21-2	5,15-3	2,12-3	8,60-3
3	1,12-1	8,06-2	4,75-2	2,49-2	1,21-2	5,61-3
4	5,49-2	9,43-2	8,99-2	6,51-2	4,00-2	2,23-2
5	8,78-3	1,41-2	5,99-2	8,20-2	7,44-2	5,45-2
6	1,04-1	3,93-2	2,02-6	2,55-2	5,94-2	7,09-2
7	3,00-3	8,13-2	6,74-2	1,04-2	4,15-3	3,28-2
8	1,28-1	4,81-3	4,44-2	7,70-2	3,27-2	8,25-3
9	1,68-4	1,20-1	2,94-2	1,34-2	6,55-2	5,19-2
10	2,05-1	1,03-2	8,95-2	5,92-2	2,50-4	4,20-2
11	2,38-1	1,52-1	3,93-2	5,17-2	7,96-2	6,06-3
12	7,32-2	2,59-1	9,60-2	7,22-2	1,99-2	8,33-2

Таблица П.4.4 (Продолжение)

$v' \backslash v''$	7	8	9	10	11	12
0	2,00-5	3,28-6	5,03-7	7,03-8	8,42-9	7,5-10
1	5,86-4	1,18-4	2,24-5	3,93-6	6,29-7	8,75-8
2	6,69-3	1,69-3	3,93-4	8,44-5	2,67-5	3,03-6
3	3,80-2	1,26-2	3,67-3	9,64-4	2,32-4	5,16-5
4	1,09-1	5,24-2	2,00-2	6,60-3	1,94-3	5,21-4
5	1,33-1	1,16-1	6,49-2	2,83-2	1,04-2	3,41-3
6	2,04-2	1,06-1	1,15-1	7,44-2	3,65-2	1,50-2
7	7,24-2	5,94-3	8,08-2	1,08-1	8,05-2	4,41-2
8	2,08-1	8,47-2	4,74-4	5,86-2	9,82-2	8,32-2
9	3,69-1	1,84-1	9,07-2	5,55-4	4,07-2	8,63-2
10	4,15-2	3,93-1	1,67-1	9,14-2	3,60-3	2,71-2
11	3,87-4	4,17-2	4,15-1	1,58-1	8,82-2	7,90-3
12	2,51-4	1,09-3	3,93-2	4,34-1	1,55-1	8,20-2

Рис. П.4.7. Вращательная структура полос 1^+ системы N_2

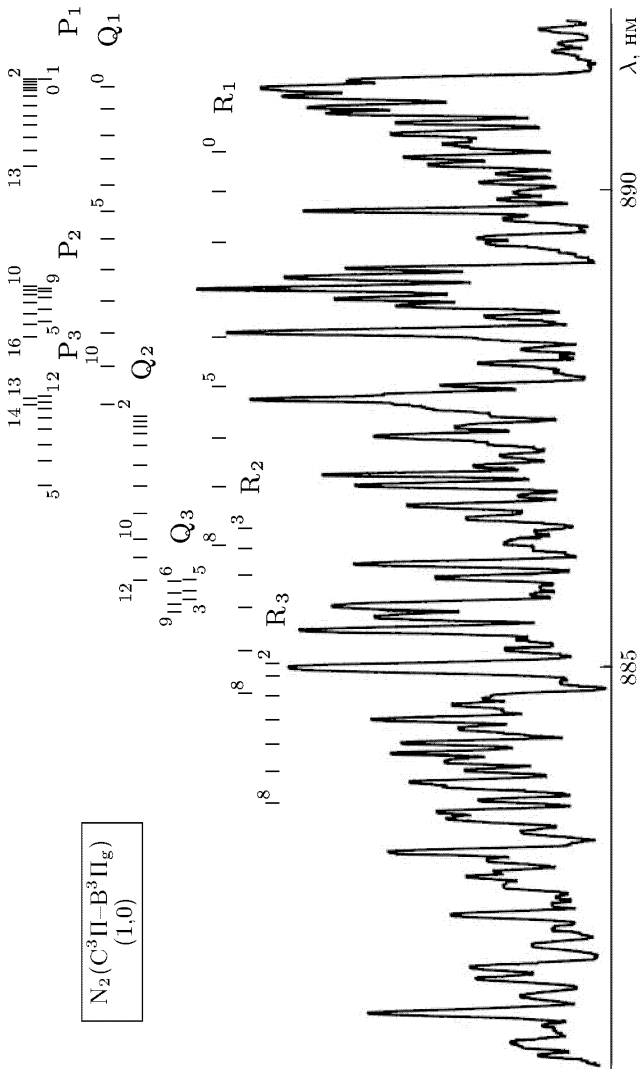
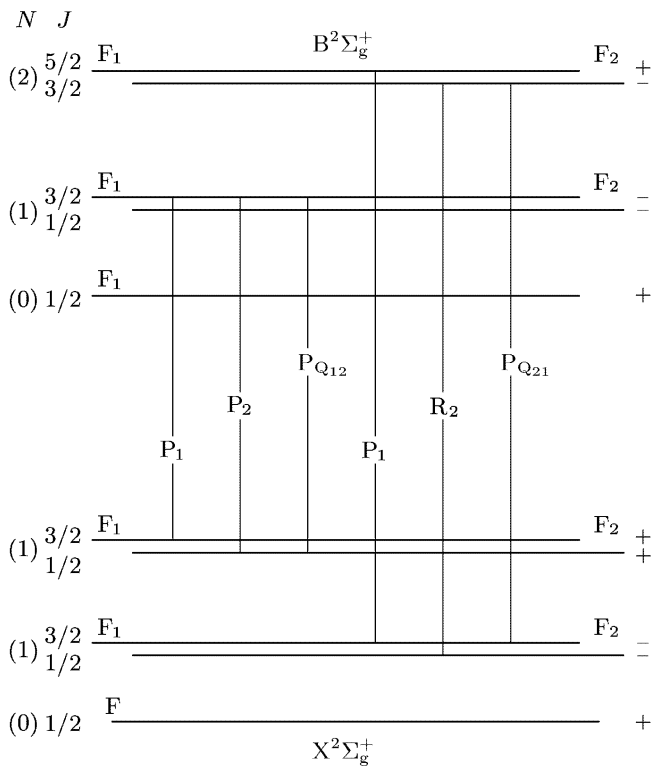


Рис. П.4.8. Вращательная структура спектра (1,0) полосы 1^+ системы N_2 . Разряд в $N_2-He(1:9)$ в трубке диаметром 19 мм, давление 0,7 Торр, ток 30 мА

Рис. П.4.9. Вращательная структура полос 1^- системы N_2^+

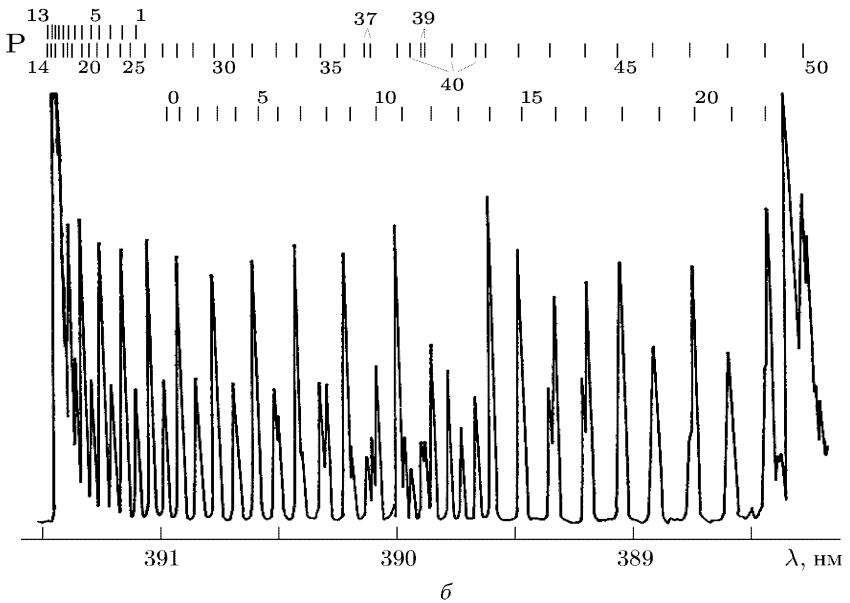
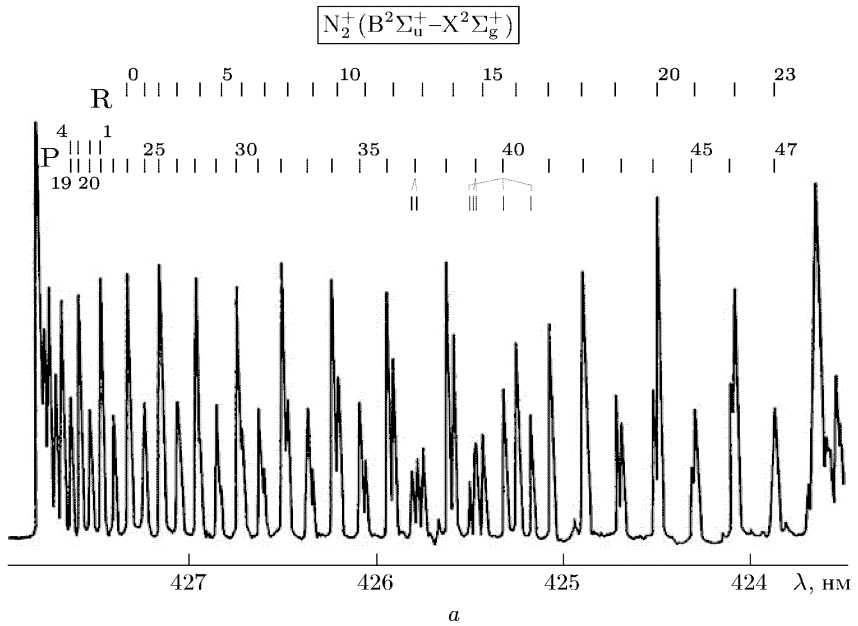


Рис. П.4.10. Вращательная структура спектра (0,1) (а) и (0,0) полос 1^- системы N_2^+ . ВЧ (35 МГц) разряд в N_2 в трубке диаметром 41 мм, длиной 170 мм, давление 50 Торр, мощность 2,6 кВт, вращательная температура 5500 К

П.4.3. Окись углерода CO

Электронные состояния, электронные переходы. Схема потенциальных кривых показана на рис. П.4.11, *а*. Наиболее известные системы электронных переходов молекулы показаны на рис. П.4.11, *б*.

Молекулярные константы основного и комбинирующих состояний (см. табл. П.4.5). В диагностике плазмы удобна и часто используется синглетная система Ангстрема $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$, расположенная в видимой области спектра (см. табл. П.4.5).

Система Ангстрема $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$. Сила перехода $\hat{S}_e = (0,133 \pm 0,025)(1 + 1,745r_{v'v''} + 0,768r_{v'v''}^2)^2$; область изменений величины $r_{v'v''} = (1,12-1,19)$; Для $r_{00} = 1,177$ значение $\hat{S}_e = 0,52 \pm 0,09$, сила осциллятора $f_e = 2,1 \cdot 10^{-2}$.

Колебательная структура. Факторы Франка-Кондона приведены в табл. П.4.6.

Вращательная структура полос $B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$ [3, 8]. Для системы полос Ангстрема в верхнем и нижнем состояниях спин $S = 0$ и реализуется тип «*b*» связи по Гунду; каждому вращательному уровню приписано определенное значение N . Структура перехода показана на рис. П.4.12. На рис. П.4.13 показана разрешенная вращательная структура (0, 1) колебательной полосы. Факторы интенсивностей во вращательной структуре полосы следует рассчитывать по формулам п. П.5.1.2 Приложения 5.

П.4.4. Водород H_2 и дейтерий D_2

Электронные состояния, электронные переходы. Схема некоторых потенциальных кривых возбужденных состояний молекулы H_2 [11] приведена на рис. П.4.14. В спектрах водородосодержащей плазмы хорошо проявляются электронные системы полос $d^3\Pi_u - a^3\Sigma_g^+$, $I^1\Pi_g - B^1\Sigma_u^+$, $G^1\Sigma_g^+ - B^1\Sigma_u^+$. Имеется подробный атлас частот переходов водорода [12, 13]. Молекулярные константы основного и комбинирующих состояний приведены в табл. П.4.7.

Орто- и пара-модификации. Ядерный спин атома водорода $I_{nH} = 1/2$, дейтерия $I_{nD} = 1$. Полный ядерный спин молекулы может принимать значения для водорода $I = 0, 1$ (пара- и орто-водород, соответственно) и для $D_2 - I = 0, 1, 2$. В соответствии с формулами (П.1.6), (П.1.8) и табл. П.1.5*а* Приложения 1, отношение статистических весов симметричных и антисимметричных вращательных уровней $g_s/g_a = 1/3$ для H_2 и $g_s/g_a = 2/1$ для D_2 . Четным значениям I соответствуют симметричные вращательные уровни, нечетным I — антисимметричные [3].

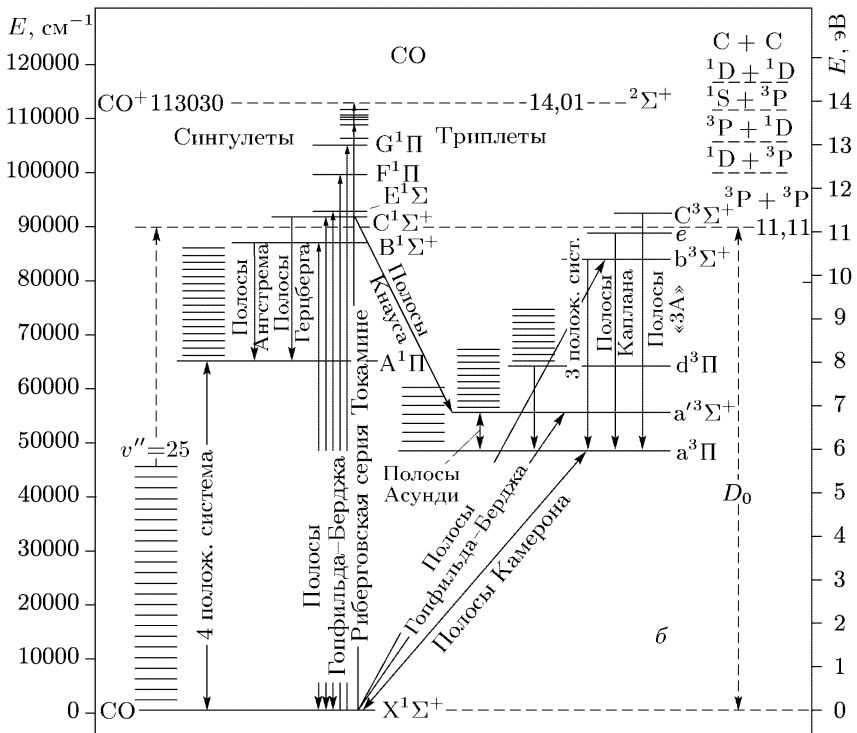
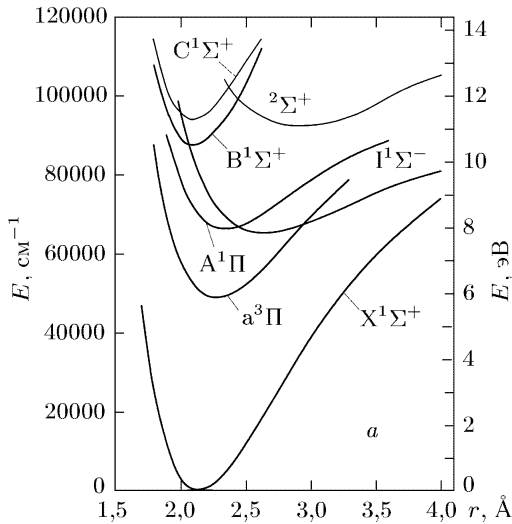


Рис. П.4.11. Потенциальные кривые молекулы CO (а) и некоторые полосы и системы переходов в CO (б)

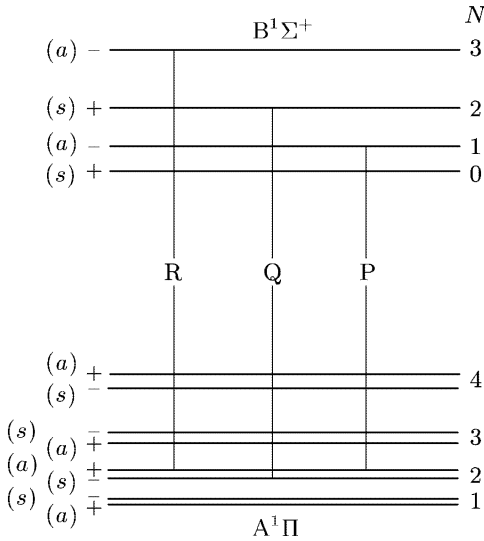


Рис. П.4.12. Вращательная структура полос системы Ангстрема CO

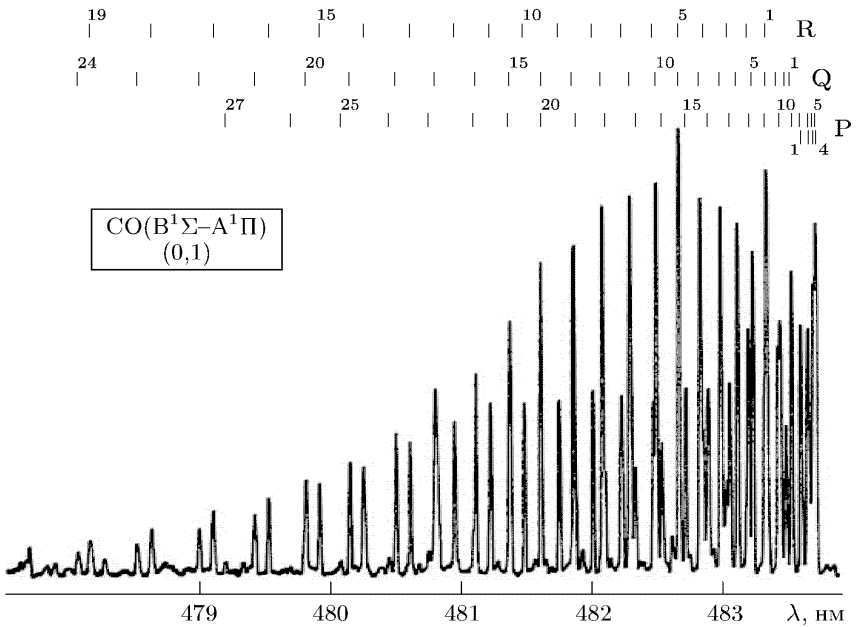


Рис. П.4.13. Вращательная структура спектра (0,1) полосы системы Ангстрема CO. Разряд в CO в трубке диаметром 19 мм, давление 1 Торр, ток 20 мА

Таблица П.4.7

Молекулярные константы основного и комбинирующих состояний

Состояние	T_e	ω_e	$\omega_e x_e$	B_e	α_e	D_e
$X^1\Sigma_g^+$	0	4401,23	121,33	60,853	3,062	4,71
$vB^1\Sigma_u^+$	91700,0	1358,09	20,888	20,015	1,184	1,625
$a^3\Sigma_g^+$	95226,0	2664,83	71,65	34,261	1,671	2,16*
$d^3\Pi_u$	112700	2371,58	66,27	30,364	1,545	1,91*
$G^1\Sigma_g^+$	112834	2343,9	55,9	28,4		
$I^1\Pi_g$	113142	2259,1	78,4	29,25		

Таблица П.4.8

Факторы Франка–Кондона перехода $d^3\Pi_u - a^3\Sigma_g^+$

$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4	5	6
0	9,31-1	6,86-2	7,80-4				
1	6,41-2	7,98-2	1,35-1	2,26-3	1,00-5		
2	4,85-3	1,17-1	6,75-1	1,99-1	4,33-3	3,00-5	
3	3,90-4	1,42-2	1,57-1	5,60-1	2,61-1	6,87-3	8,00-5
4	3,00-5	1,71-3	2,72-2	1,84-1	4,57-1	3,20-1	9,72-3
5		2,00-4	4,48-3	4,25-2	1,98-1	3,64-1	3,77-1
6		2,00-5	7,30-4	9,10-3	5,82-2	2,00-1	2,84-1
7			1,10-4	1,93-3	1,57-2	7,25-2	1,91-1
8			2,00-5	4,10-4	4,17-3	2,38-2	8,33-2
9				9,00-5	1,13-3	7,72-3	3,26-2
10					9,00-5	8,90-4	4,98-3
11					3,00-5	3,30-4	2,06-3
12					1,00-5	1,30-4	9,00-4

Вращательная постоянная велика, и вращательная структура спектра разрешается уже спектральными приборами с умеренной дисперсией. Интенсивность колебательной полосы определяется суммированием интенсивностей во вращательной структуре.

Основное электронное состояние $X^1\Sigma_g^+$ относится к типу «*b*» связи. Каждому вращательному уровню соответствует определенное значение N . Для параводорода и модификаций D_2 с $I = 0, 2$ N — четное, для ортоводорода и D_2 с $I = 1$ N — нечетное.

α -система Фулхера $d^3\Pi_u - a^3\Sigma_g^+$. Сила перехода $\hat{S}_e = 9,9$ и $f_e = 0,17$ получены как средние по переходу из измерений

Таблица П.4.7 (Продолжение)

Состояние	A	τ	Примечание
$X^1\Sigma_g^+$			
$B^1\Sigma_u^+$		0,8*)	*) для $v = 3 \dots 11$; $\tau = 0,8-1,0$
$a^3\Sigma_g^+$		10,4	*) $v = 0$
$d^3\Pi_u$	0,03	31	*) $v = 0$
$G^1\Sigma_g^+$			См. текст
$I^1\Pi_g$			См. текст

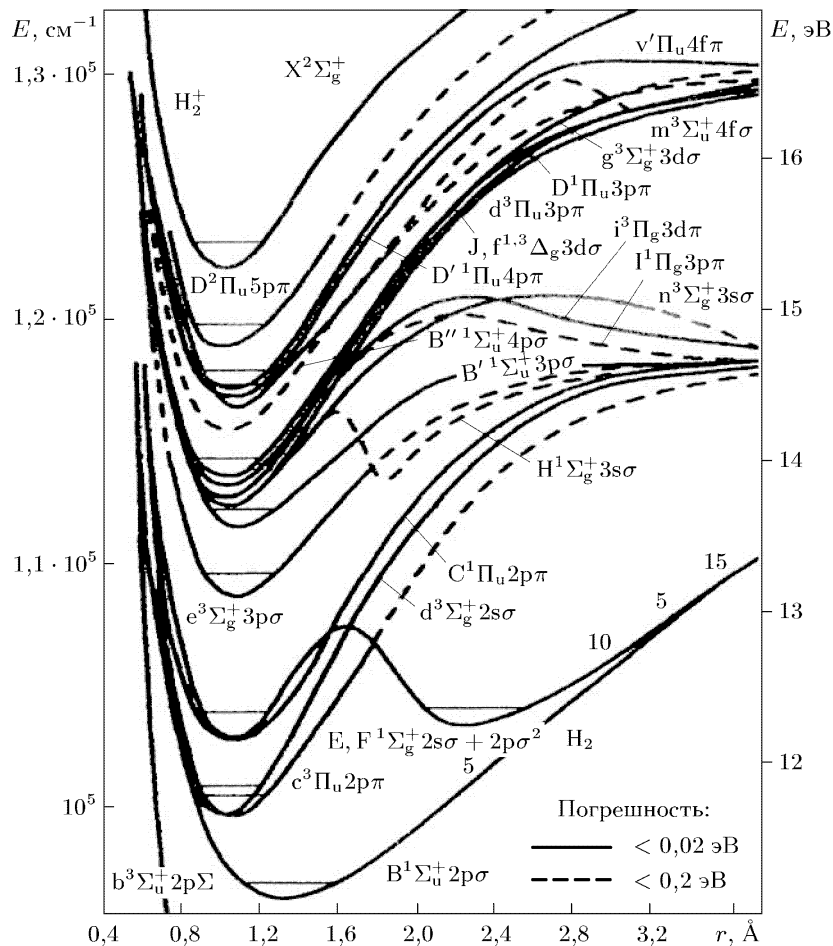
Таблица П.4.8 (Продолжение)

$v' \backslash v''$	7	8	9	10	11	12
0						
1						
2						
3						
4	1,70-4	1,00-5				
5	1,27-2	3,10-4	2,00-5			
6	4,32-1	1,56-2	5,50-4	4,00-5	1,00-5	
7	2,15-1	4,84-1	1,81-2	9,00-4	9,00-5	2,00-5
8	1,74-1	1,58-1	5,34-1	2,00-2	1,39-3	1,80-4
9	8,91-2	1,50-1	1,12-1	5,83-1	2,09-2	2,05-3
10	1,83-2	4,65-2	1,23-1	7,65-2	6,31-1	2,05-2
11	8,37-3	2,37-2	8,23-2	9,40-2	5,01-2	6,79-1
12	3,98-3	1,22-2	4,83-2	7,00-2	6,66-2	3,16-2

времени жизни τ в предположении $\hat{S}_e(r_{v'v''}) = \text{const}$. Приводятся относительные значения $\hat{S}_e = \text{const}(1 + 0,7511r_{v'v''})^2$.

Колесательная структура. Факторы Франка-Кондона приведены в табл. П.4.8.

Вращательная структура. В состоянии $d^3\Pi_u$ триплетное расщепление мало по сравнению с расстоянием между вращательными уровнями ($A/B \leq 10^{-3}$), что соответствует практически чистому типу «b» связи. Каждый вращательный уровень в силу Λ -удвоения расщеплен на два подуровня. Один из них (s) относится к параводороду и D_2 с $I = 0, 2$, а другой (a) — к ортоводороду и D_2 с $I = 1$.

Рис. П.4.14. Потенциальные кривые возбужденных состояний молекулы H_2

Состояние $a^3\Sigma_g^+$ также имеет тип «b» связи. Триpletное расщепление из-за взаимодействия спина с вращением ядер предельно мало. Все компоненты узких триpletных термов с одним N имеют одинаковую симметрию. Для параводорода и D_2 с $I = 0, 2$ значения N — четные, для ортоводорода и D_2 с $I = 1$ значения N — нечетные.

В соответствии с (П.4.7), (П.4.8) данного приложения приведем правила отбора для перехода $d^3\Pi_u - a^3\Sigma_g^+$: $\Delta J = 0, \pm 1$, кроме $J = 0 \leftarrow | \rightarrow J = 0, \Delta N = 0, \pm 1$. Возможны, таким образом, девять главных ($\Delta J = \Delta N$) и десять сателлитных ($\Delta J \neq \Delta N$)

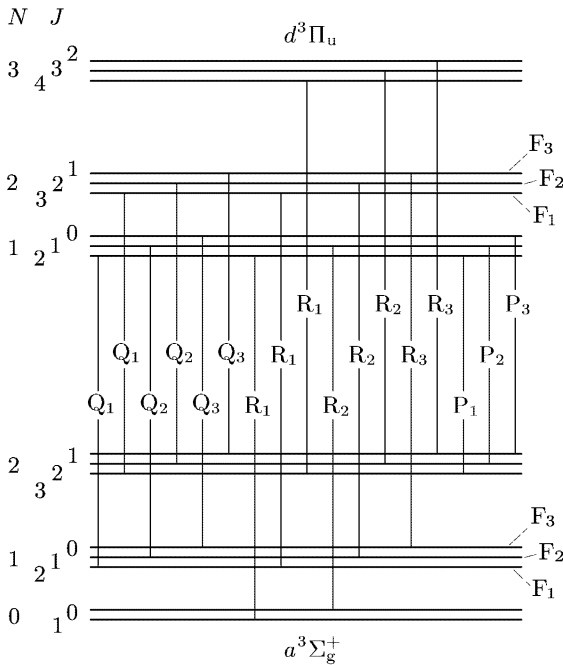


Рис. П.4.15. Вращательная структура спектра полос α -системы Фулхера H_2

ветвей. Схема переходов (указаны главные ветви) приведена на рис. П.4.15. Поскольку триплетное расщепление мало, в переходах с одинаковыми N' и N'' регистрируются одиночные линии, т.е. в спектре наблюдаются три ветви — P ($\Delta N = -1$), Q ($\Delta N = 0$) и R ($\Delta N = +1$). Поскольку комбинируют уровни только одной симметрии (П.4.8), в случае параводорода и D_2 с $I = 0, 2$ переходы, начинающиеся с вращательных уровней состояния $d^3\Pi_u$ с четными N' соответствуют Q-ветви, переходы с нечетных N' — P- и R-ветвям. Для ортоводорода и модификации D_2 с $I = 1$ — наоборот.

На рис. П.4.16 приведен спектр вращательных компонент секвенции полос $\Delta v = 0$. Спектр зарегистрирован в излучении разряда в водороде при давлении 0,5 Торр и токе разряда 20 мА в трубке диаметром 20 мм при охлаждении стенок водой.

Факторы Хенля–Лондона рассчитываются по формулам п. П.5.3.2 Приложения 5, которые с учетом описанных свойств комбинирующих состояний приобретают для P-, Q- и R-ветвей простой вид:

$$S_{N+1,N} = N/2, \quad S_{NN} = (2N + 1)/2, \quad S_{N-1,N} = (N + 1)/2.$$

Таблица П.4.9 (Продолжение)

$v' \setminus v''$	7	8	9	10	11	12
0	8,00-4	3,00-4	1,00-4	1,00-4		
1	1,06-2	4,60-3	2,00-3	9,00-4	5,00-4	2,00-4
2	4,78-2	2,48-2	1,24-2	6,20-3	3,10-3	1,60-3
3	8,95-2	6,30-2	3,89-2	2,24-2	1,25-2	6,90-3
4	5,92-2	7,46-2	6,48-2	4,68-2	3,06-2	1,89-2
5	1,50-3	2,96-2	5,31-2	5,62-2	4,69-2	3,43-2
6	3,90-2	2,00-4	1,32-2	3,47-2	4,39-2	4,14-2
7	4,65-2	4,40-2	1,10-3	5,70-3	2,25-2	3,24-2
8	2,76-1	8,60-3	5,47-2	2,00-4	2,70-3	1,61-2
9	2,88-1	4,36-1	7,40-3	9,19-2	3,30-3	1,00-4
10	1,09-1	3,71-2	4,17-1	6,74-2	1,78-1	4,49-2
11	5,10-3	1,36-1	6,59-2	1,10-1	5,38-2	2,09-1
12	8,00-4	6,91-2	2,10-3	1,61-1	9,20-3	1,04-2

Состояние $\Gamma^1 P_g$ принадлежит к промежуточному (между « b » и « d ») типу связи. Имеется сильно возбужденный электрон, взаимодействие которого с «остовом» молекулы слабо и его орбитальный момент не квантуется вдоль межъядерной оси. По мере увеличения вращения молекулы осью квантования становится ось вращения молекулы, т. е. здесь заметную роль играет взаимодействие электронного движения с вращением ядер. Процесс разрыва взаимодействия орбитального момента электронов с осью молекулы (l — uncoupling) приводит к расщеплению термина $\Gamma^1 P_g$ на подуровни Π^\pm . Расщепление велико — порядка расстояния между соседними вращательными уровнями. Ортоводороду (и D_2 с $I = 1$) соответствуют уровни Π^+ с нечетными N и Π^- с четными N , параводороду (и D_2 с $I = 0, 2$) — Π^- с нечетными N и Π^+ с четными N . Стандартная формула (П.4.3) для расчета вращательных термов в данном случае непригодна. В табл. П.4.10 представлены значения энергии (в см^{-1}) для нескольких нижних ЭКВ уровней состояния $\Gamma^1 P_g$ [12, 13].

Правила отбора для перехода $\Delta N = 0, \pm 1$, в соответствии с чем в спектре наблюдаются линии трех ветвей — P, Q и R. Схема перехода приведена на рис. П.4.17. Спектрограмма (0, 0) полос переходов $\Gamma^1 P - V^1 \Sigma$ и $G^1 \Sigma - V^1 \Sigma$ получена в условиях, указанных на рис. П.4.18.

Для перехода данного типа неприменимы и стандартные формулы Приложения 5 для вращательных факторов интенсивностей,

Таблица П.4.10

Значения энергии (в см^{-1}) для нижних ЭКВ-уровней состояния $1^1\Pi_g$

N	s	a	s	a
	v = 0		v = 1	
1	112064,91	112127,23	114164,13	114215,95
2	274,24	139,61	345,75	244,86
3	264,09	463,04	371,11	494,49
4	695,70	441,12	669,65	544,96
5	671,10	958,43	767,09	
6	113283,62	953,21		115037,29
7	285,57		115353,78	
8		113666,18		715,34

являющихся, по существу, факторами ветвления. Взаимодействие электронного движения с вращением молекулы приводит к тому, что каждый электронно-колебательно-вращательный (ЭКВ) уровень имеет индивидуальное время жизни. Измерения этих времен методом Ханле пересечения уровней в нулевом магнитном поле выполнены в работах [14, 15]. Результаты приведены в табл. П.4.11.

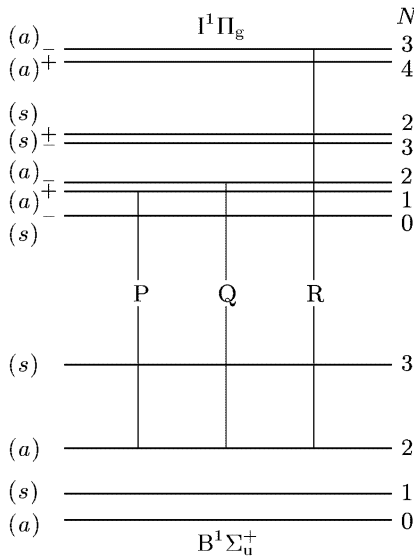
Рис. П.4.17. Вращательная структура перехода $1^1\Pi - B^1\Sigma$ N_2

Таблица П.4.10 (Продолжение)

N	s	a	s	a
	v = 2		v = 3	
1	116106,42	116225,76	117878,96	117932,18
2	341,14	189,52	118019,29	56,15
3	316,01	487,05	80,35	118131,30
4	666,92	486,72	249,58	246,04
5	701,73	875,04		
6		960,88		
7	117260,90			
8		117606,40		

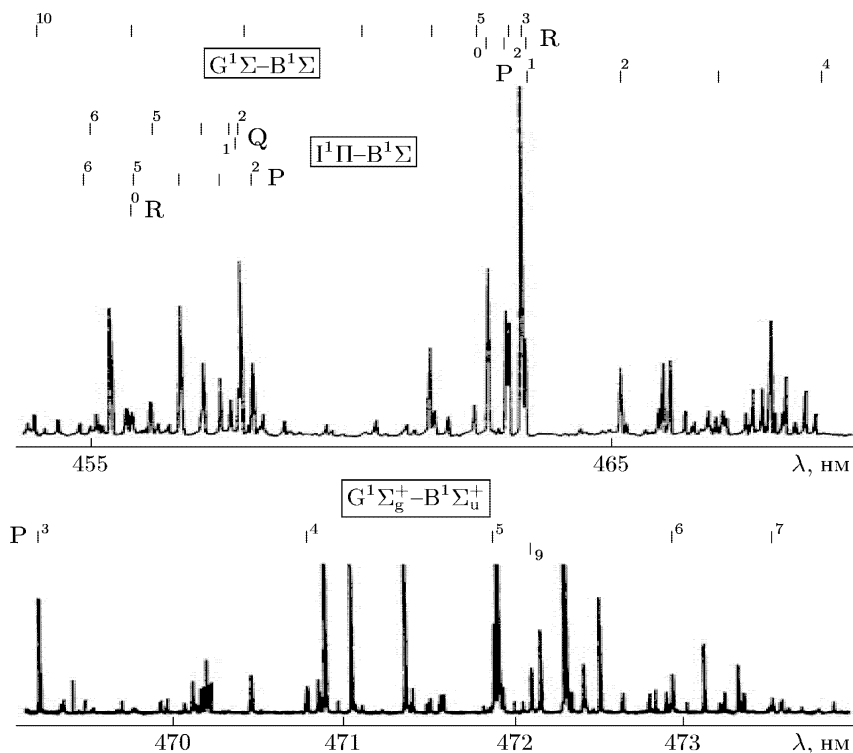


Рис. П.4.18. Вращательная структура спектра (0,0) полос переходов $G^1\Pi - B^1\Sigma$ и $G^1\Sigma - B^1\Sigma$. Условия записи верхнего спектра указаны на рис. П.4.16. Нижний спектр [13a] — излучение спектральной водородной лампы ДВС25 [13б]

Таблица П.4.11

Радиационные времена жизни ЭКВ уровней $\text{H}_2(\Gamma^1\Pi_g, v=0)$

N	1 (орто)	2 (орто)	2 (пара)	3 (орто)	4 (орто)	5 (орто)	6 (орто)
τ , нс	36 ± 6	34 ± 6	190	85 ± 10	74 ± 28	120	100 ± 30

Таблица П.4.12

Факторы Франка–Кондона для перехода $G^1\Sigma_g^+ - B^1\Sigma_u^+$

$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4	5	6
0	5,12–1	3,17–1	1,21–1	3,68–2	9,70–3	2,40–3	6,00–4
1	3,41–1	4,15–2	2,37–1	2,07–1	1,07–1	4,33–2	1,53–2
2	1,19–1	3,05–1	2,61–2	6,61–2	1,69–1	1,51–1	8,97–2
3	2,45–2	2,43–1	1,38–1	1,22–1	1,00–4	7,33–2	1,30–1
4	2,70–3	8,09–2	2,95–1	2,47–2	1,48–1	3,13–2	9,40–3
5	1,00–4	1,18–2	1,54–1	2,73–1	7,00–4	1,08–1	7,75–2
6		6,00–4	2,74–2	2,23–1	2,19–1	2,49–2	5,33–2
7			1,30–3	4,63–2	2,81–1	1,66–1	5,44–2
8				1,60–3	6,29–2	3,29–1	1,33–1
9					1,00–3	7,08–2	3,71–1
10					2,00–4	1,00–4	6,41–2
11						5,00–4	1,10–4
12							6,00–4

Таблица П.4.13

Энергии (в см^{-1} для нижних ЭКВ-уровней состояний $G^1\Sigma_g^+$)

N	s	a	s	a
	$v=0$		$v=1$	
0	111804,63		114036,66	
1			114022,86	
2	819,78		38,36	
3			85,58	
4	997,49		172,25	
5			310,58	
6	112379,49		500,14	
7			737,01	
8	684,18			

$G^1\Sigma_g^+ - B^1\Sigma_u^+$ переход. Колебательная структура. Факторы Франка-Кондона приведены в табл. П.4.12.

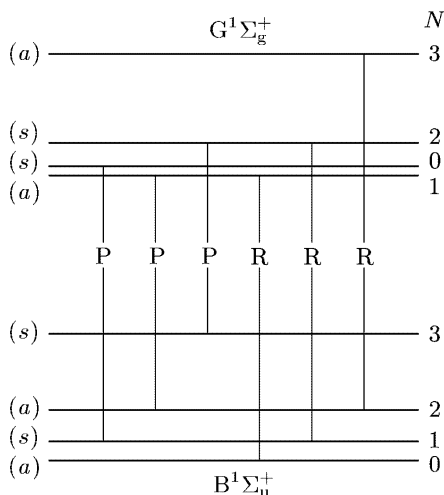
Вращательная структура. Как и в $I^1\Pi_g$, в состоянии $G^1\Sigma_g^+$ реализуется промежуточный (между « b » и « d ») тип связи. В параводороде (и D_2 с $I = 0, 2$) N — четные, в ортоводороде (и D_2 с $I = 1$) N — нечетные. Положение ЭКВ уровней также не описывается стандартной формулой (П.4.3), значения энергий приведены в табл. П.4.13.

Таблица П.4.12 (Продолжение)

$v' \backslash v''$	7	8	9	10	11	12
0	1,00-4					
1	5,00-3	1,60-3	5,00-4	2,00-4	1,00-4	
2	4,31-2	1,84-2	7,40-3	2,90-3	1,20-3	5,00-4
3	1,15-1	7,46-2	4,06-2	2,00-2	9,30-3	4,30-3
4	7,08-2	1,02-1	9,05-2	6,24-2	3,73-2	2,05-2
5	3,30-3	2,00-2	6,40-2	8,14-2	7,19-2	5,21-2
6	9,36-2	2,76-2	4,00-4	2,63-2	5,58-2	6,51-2
7	1,73-2	8,15-2	5,08-2	5,60-3	4,90-3	2,87-2
8	6,98-2	2,50-3	5,87-2	6,01-2	1,92-2	1,00-4
9	1,25-1	6,90-2	0,00	3,84-2	5,74-2	2,99-2
10	4,08-1	1,45-1	5,49-2	1,80-3	2,50-2	4,92-2
11	4,09-2	4,29-1	2,04-1	3,08-2	4,10-3	1,83-2
12	7,20-3	1,01-2	4,02-1	3,11-1	6,00-3	7,80-3

Таблица П.4.13 (Продолжение)

N	s	a	s	a
	$v = 2$		$v = 3$	
0	116156,81			
1		116095,65		117839,36
2	140,36		117865,75	
3		206,23		911,56
4	297,38		979,71	
5		416,46		118098,46
6	565,33			
7		761,06		
8				

Рис. П.4.19. Вращательная структура перехода $N_2(G^1\Sigma - B^1\Sigma)$

По данным [1] времена жизни ЭКВ уровней $\tau(v = 0, N = 1) = 27$ нс, $\tau(v = 0, N = 2, 3) = 39$ нс.

Правила отбора $\Delta N = \pm 1$, наблюдаются линии двух ветвей — Р и R. Схема перехода показана на рис. П.4.19. Спектрограмма (0, 0) полосы приведена на рис. П.4.18.

П.4.5. Окись азота NO

Электронные состояния, электронные переходы. Подробная схема потенциальных кривых нейтральной молекулы и ионов показана на рис. П.4.20. На рис. П.4.21 указаны три наиболее характерные γ -, β - и δ -системы ЭКВ полос. Верхними состояниями являются для них $A^2\Sigma^+$, $B^2\Pi$ и $C^2\Pi$ состояния. Общим нижним является основное $X^2\Pi$ состояние. Как это вообще характерно для радикалов, переходы приходятся на ближнюю УФ и видимую области спектра, что делает удобным их использование в диагностике не только по излучению, но и по поглощению. В диагностике преимущественно используется γ -система.

γ -система (195–340 нм). Сила перехода $\hat{S}_e = (3,08 \pm 0,44) \times 10^3 (1 - 2,8986r_{v'v''} + 2,7499r_{v'v''}^2 - 0,8597r_{v'v''}^3)^2$; область изменений $r_{v'v''} = (1,00 - 1,20)$; Для $r_{00} = 1,109$ значения $\hat{S}_e = 0,079 \pm 0,011$, $f_e = 2 \cdot 10^{-3}$.

Колебательная структура. Факторы Франка–Кондона приведены в табл. П.4.15.

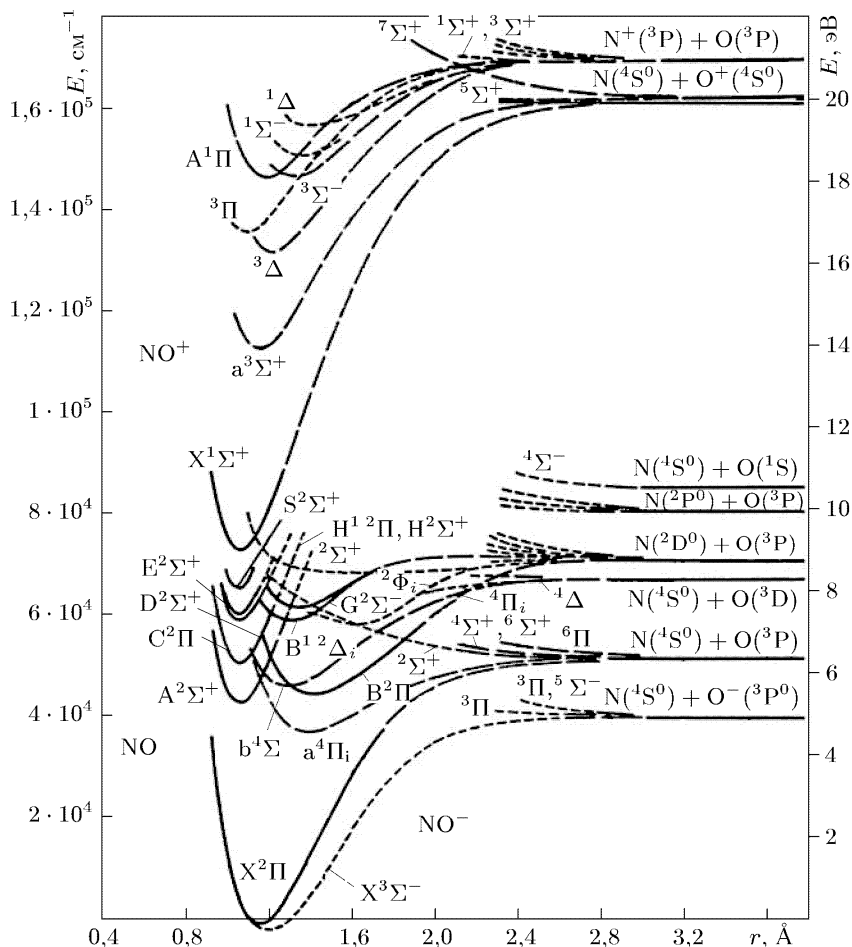


Рис. П.4.20. Потенциальные кривые NO, NO⁺, NO⁻

Вращательная структура. Состояние $A^2\Sigma^+$ имеет тип «b» связи. Основное состояние $X^2\Pi$ относится к промежуточному, между «a» и «b» типу. Для обозначения вращательных переходов обычно используют число N . Структура перехода показана на рис. П.4.22. Вращательная структура спектра (0,0) полосы показана на рис. П.4.23 (a — [16]; б, в — [17]). Спектры в [16, 17] получены с помощью лазерного возбуждения, что соответствует бальмановскому распределению молекул по уровням при комнатной температуре. Вращательные факторы интенсивностей вычисляются по формулам п. П.5.2.2 Приложения 5.

Таблица П.4.14
Молекулярные константы основного и комбинированных состояний

Состояние	T_e	ω_e	$\omega_e x_e$	B_e	α_e	D_e	A	τ	Примечание
$X^2\Pi_{1/2}$	0	1904,2	14,07	1,67	0,017	0,5			
$X^2\Pi_{3/2}$	119,82	1904,0	14,1	1,72	0,018	10,2	123,3		
$A^2\Sigma^+$	43965,7	2374,3	16,11	1,996	0,019	5,4		*) 215	*) $v = 0$
$B^2\Pi_{1/2}$	45913,6	1037,2	7,7	1,092	0,012	4,9			
$B^2\Pi_{3/2}$	45942,6	1039,8	8,3	1,152	0,012	4,9	A_v^*	**) 2000	*) $A_v = 31,3 + 1,15(v + 1/2)$ **) $v = 0$

Таблица П.4.15
Факторы Франка-Кондона для перехода $A^2\Sigma-X^2\Pi$

$v' \setminus v''$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0	1,62-1	2,62-1	2,37-1	1,61-1	9,20-2	4,69-2	2,21-2	9,81-3	4,18-3	1,72-3	6,93-4	2,74-4	1,07-4
1	3,30-1	1,07-1	5,54-4	6,93-2	1,32-1	1,33-1	9,89-2	6,19-2	3,44-2	1,77-2	8,55-3	3,96-3	1,78-3
2	2,95-1	1,52-2	1,55-1	7,52-2	6,91-4	3,26-2	8,58-2	1,04-1	8,92-2	6,30-2	3,92-2	2,23-2	1,19-2
3	1,51-1	1,98-1	4,55-2	3,95-2	1,12-1	5,02-2	6,02-4	2,21-2	6,37-2	8,35-2	7,80-2	5,97-2	4,02-2
4	4,89-2	2,41-1	4,33-2	1,24-1	1,46-3	5,70-2	8,62-2	3,24-2	1,12-4	1,83-2	5,14-2	5,96-2	6,82-2
5	1,03-2	1,28-1	2,13-1	1,21-3	1,09-1	4,55-2	5,77-3	6,46-2	6,53-2	2,00-2	2,62-2	1,67-2	4,35-2

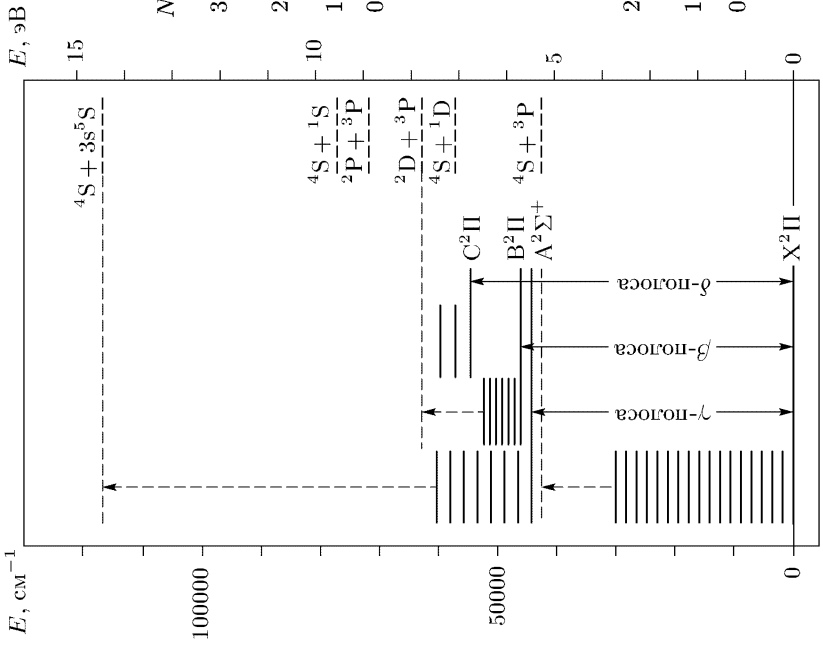


Рис. П.4.21. γ -, β - и δ -полосы NO

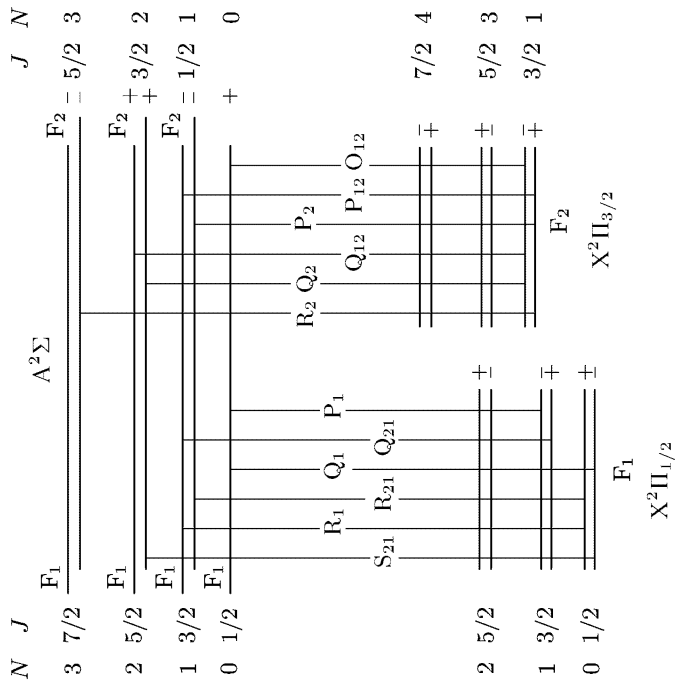


Рис. П.4.22. Вращательная структура γ -полосы NO

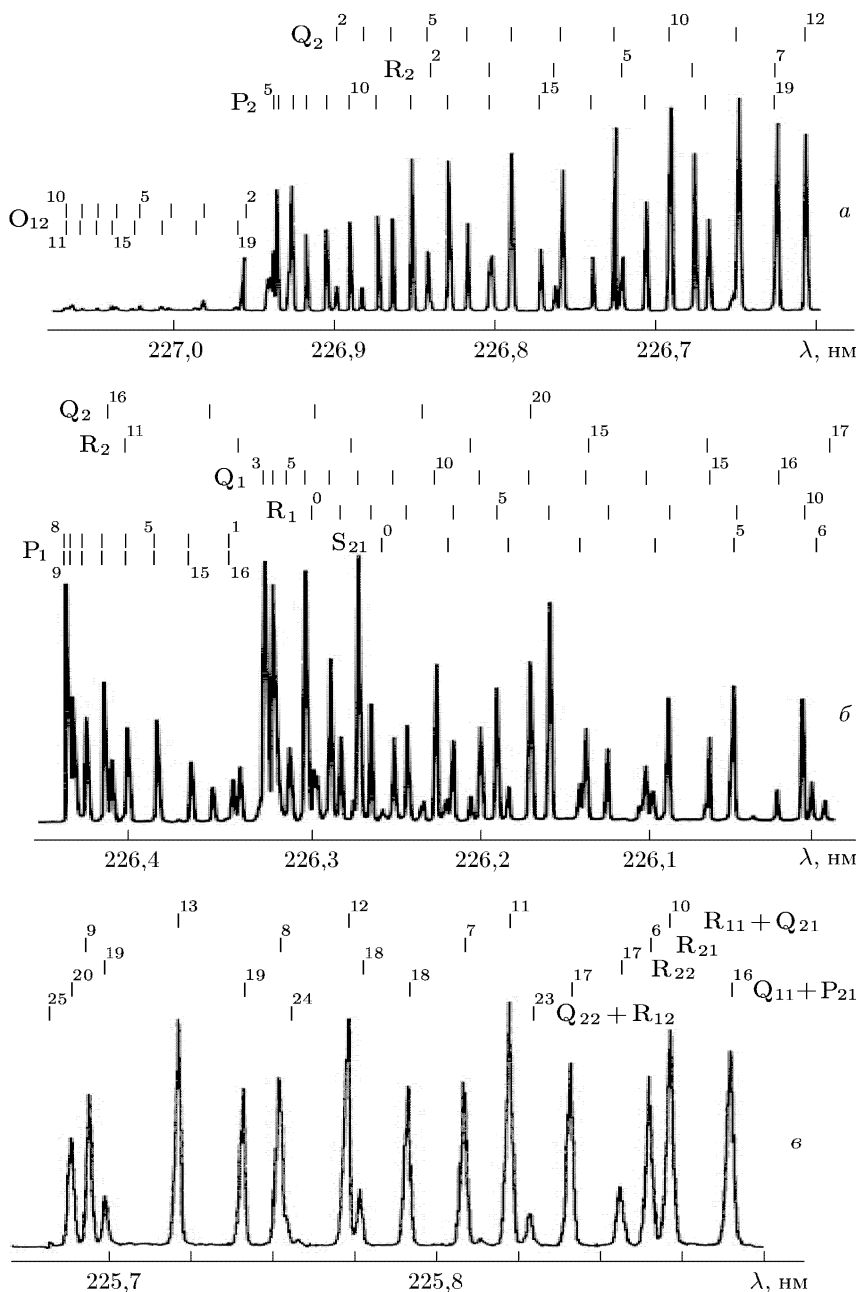


Рис. П.4.23. Вращательная структура спектра (0,0) полосы γ -системы NO. Спектр лазерной флуоресценции газа при комнатной температуре

П.4.6. Циан CN

Электронные состояния, электронные переходы. Некоторые потенциальные кривые приведены на рис. П.4.24. Характерные электронные системы — фиолетовая ($B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$, 344–460 нм) и красная ($A^2\Pi - X^2\Sigma^+$, 437–1500 нм). Состояние $X^2\Sigma^+$ — основное.

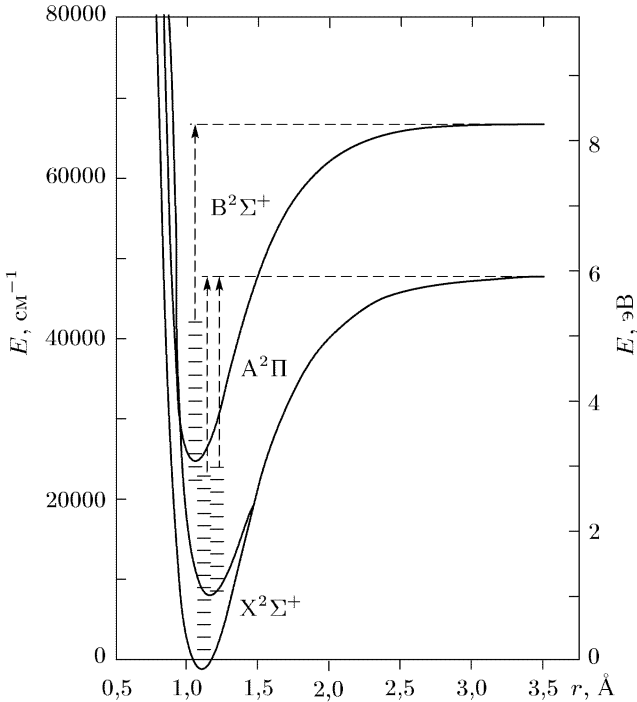


Рис. П.4.24. Потенциальные кривые CN

Фиолетовая система. Сила перехода $\hat{S}_e = (1,00 \pm 0,008) \times (1 - 0,03r_{v'v''})^2$; область изменений $r_{v'v''} = (0,95-1,32)$; Для $r_{00} = 1,1658$ значения $\hat{S}_e = 0,93 \pm 0,07$, $f_e = 3,6 \cdot 10^{-2}$.

Колебательная структура. Факторы Франка–Кондона приведены в табл. П.4.17.

На рис. П.4.25 показан спектр колебательной секвенции $v' - v'' = 0$ со слабо разрешенной вращательной структурой. Спектр получен при регистрации свечения искры лазерного пробоя [18]. Значения колебательной и вращательной температур ~ 8000 К.

Молекулярные константы основного и комбинированных состояний
Таблица П.4.16

Состояние	T_e	ω_e	$\omega_e x_e$	B_e	α_e	D_e	A	τ	Примечание
$X^2\Sigma^+$	0	2068,59	13,09	1,90	0,017	6,40	26,9*		*) $v = 0$
$A^2\Pi$	9245,28	1812,5	12,61	1,71	0,017	5,93	*) A_v	680**)	*) $A_v = 52,64 + 0,036v$ **) среднее $v = 1-9$
$B^2\Sigma^+$	25752	2163,9	20,2	1,97	0,023	6,6		65,6	

Факторы Франк-Кондона для перехода $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$
Таблица П.4.17

$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0	9,18-1	7,60-2	5,80-3	3,00-4									
1	8,09-2	7,79-1	1,24-1	1,43-2	1,20-3	1,00-4							
2	1,20-3	1,42-1	6,75-1	1,55-1	2,39-2	2,60-3	2,00-4						
3		2,80-3	1,90-1	5,93-1	1,74-1	3,42-2	4,60-3	5,00-4	1,00-4				
4			4,30-3	2,32-1	5,28-1	1,82-1	4,52-2	7,10-3	1,00-3	1,00-4			
5			1,00-4	5,40-3	2,67-1	4,84-1	1,78-1	5,54-2	9,70-3	1,70-3	3,00-4		
6				2,00-4	5,00-3	2,93-1	4,58-1	1,64-1	6,39-2	1,23-2	2,40-3	4,00-4	1,00-4
7					7,00-4	3,20-3	3,09-1	4,55-1	1,42-1	7,08-2	1,41-2	3,10-3	5,00-4
8						1,70-3	9,00-4	3,12-1	4,75-1	1,15-1	7,66-2	1,48-2	3,70-3
9							3,10-3	1,00-4	2,96-1	5,18-1	8,15-2	8,28-2	1,35-2
10								5,00-3	5,00-3	2,54-1	5,80-1	4,95-2	9,01-2
11									6,70-3	2,04-2	1,90-1	6,45-1	2,27-2
12										3,00-4	6,40-3	4,81-2	6,97-1

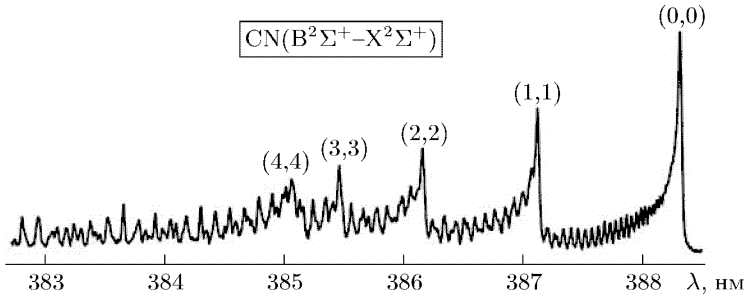


Рис. П.4.25. Колебательная секвенция в спектре фиолетовых полос CN. Свечение искры лазерного пробоя

Вращательная структура. Оба Σ -состояния относятся к чистому типу «b» связи, каждому вращательному уровню отвечает определенное значение N . Влияние спина ($S = 1/2$) приводит к расщеплению каждого вращательного уровня в обоих электронных состояниях на два $F_1(N)$ $F_2(N)$ с $J = N \pm 1/2$.

Правила отбора (П.4.7), (П.4.8) — $\Delta J = 0, \pm 1$, кроме $J = 0 \leftarrow | \rightarrow J = 0, \Delta N = \pm 1$; в соответствии с ними возможны 6 ветвей $P_1, P_2, P_{12}(PQ_{12}), R_1, R_2, R_{21}(RQ_{21})$. Это как раз тот случай, на примере которого пояснялась номенклатура ветвей (рис. П.4.1). Факторы интенсивности рассчитываются по формулам п. П.5.2.1. На рис. П.4.26 показан спектр высокого разрешения (0,0) полосы [19] в свечении пламени в CH_2Cl_2 с подмешиванием возбужденного и частично диссоциированного в ВЧ разряде азота.

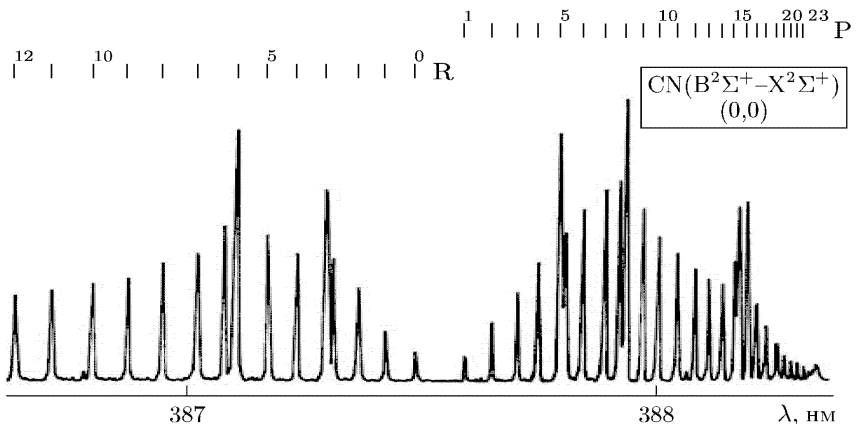


Рис. П.4.26. Вращательная структура спектра (0,0) полосы CN. Пламя в CH_2Cl_2 с подмешиванием возбужденного азота

П.4.7. Молекула C_2

Электронные состояния, электронные переходы. Спектры молекулы C_2 отчетливо проявляются во многих астрономических, технических и лабораторных плазменных объектах. Схема потенциальных кривых приведена на рис. П.4.27. За некоторыми электронными системами переходов закрепились

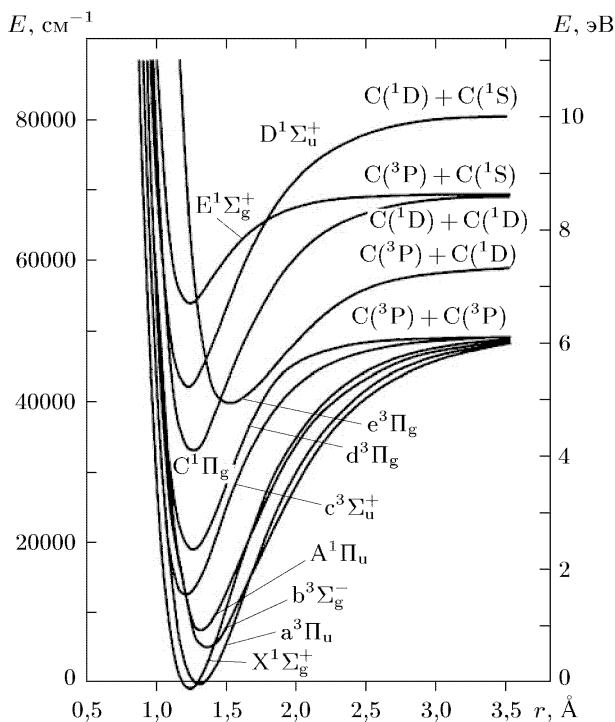


Рис. П.4.27. Потенциальные кривые C_2

названия, указанные на рис. П.4.28. В удобной, с центром в синезеленой области спектра находятся полосы Свана перехода $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$. Они часто используются в исследованиях плазмы. Состояние $a^3\Pi_u$ находится вблизи от основного и уже при умеренных температурах заметно заселено, что делает удобными измерения не только по излучению, но и по поглощению.

Ядерный спин атома углерода $I_{nC} = 0$ и антисимметричные вращательные уровни отсутствуют (см. (П.1,8), (П.1,9), табл. П.1.5, П.1.5а).

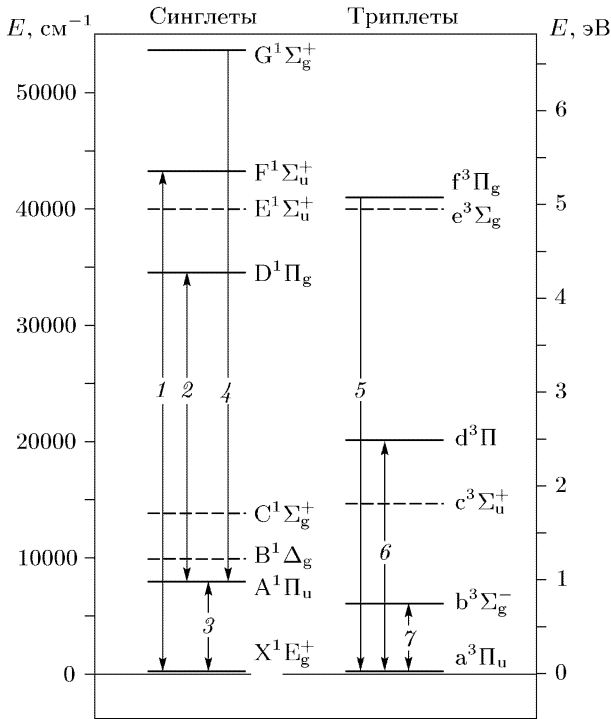


Рис. П.4.28. Системы переходов C_2 : 1—Малликена; 2—Деландра-Азамбуха; 3—Филипса; 4—Фреймарка; 5—Фокса-Герцберга; 6—Свана; 7—Баллика-Рамси

Система Свана. Сила перехода $\hat{S}_e = (33 \pm 17)(1 - 0,52r_{v'v''})^2$; область изменений $r_{v'v''} = (1,12 - 1,488)$; Для $r_{00} = 1,2937$ значения $\hat{S}_e = 3,6 \pm 1,7$, $f_e = 3,3 \cdot 10^{-2}$.

Колебательная структура. Факторы Франка-Кондона [6] приведены в табл. П.4.19.

Фрагмент колебательной секвенции $v' - v'' = 1$ со слабо разрешенной вращательной структурой показан на рис. П.4.29. Этот и приводимые ниже спектры СН получены при возбуждении в пламени смеси ацетилена и кислорода пониженного давления [19].

Вращательная структура. Структура главных и сателлитных ветвей перехода, в целом, аналогична показанной на рис. П.4.5 для азота. Отличие состоит в том, что термы обращены ($A < 0$, табл. П.4.19), а в статистике вращательных уровней следует учитывать, что ядерный спин атома углерода $I_n = 0$.

Таблица П.4.18

Молекулярные константы состояний

Состояние	T_e	ω_e	$\omega_e x_e$	B_e	α_e	D_e	A	τ
$X^1\Sigma_g^+$	0	1854,71	13,34	1,82	0,018	6,92		
$a^3\Pi_u$	716,2	1641,35	11,67	1,63	0,017	6,44	-15,25	
$b^3\Sigma_g^-$	6434,2	1470,4	11,2	1,50	0,016	6,22		
$A^1\Pi_u$	8391,0	1608,35	12,08	1,62	0,017	6,44		
$d^3\Pi_g$	20022,5	1788,2	16,44	1,75	0,016	6,7	-16,9	170
$C^1\Pi_g$	34261,3	1808,0	15,81	1,78	0,018	6,8		32
$D^1\Sigma_u^+$	43239,4	1829,6	13,94	1,83	0,020	7,32		14,6

Таблица П.4.19

Факторы Франк-Кондона для переходов $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$

$v' \setminus v''$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0	7,21-1	2,21-1	4,76-2	8,80-3	1,50-3	2,00-4	0	2,00-4	0				
1	2,51-1	3,37-1	2,80-1	9,99-2	2,54-2	5,40-3	1,00-3	2,70-3	6,00-4	1,00-4			
2	2,72-2	3,74-1	1,38-1	2,62-1	1,38-1	4,53-2	1,19-2	2,02-2	5,20-3	1,20-3	2,00-4		
3	8,00-4	6,59-2	4,25-1	4,77-2	2,11-1	1,57-1	6,47-2	7,82-2	2,79-2	8,10-3	2,00-3	4,00-4	
4		2,20-3	1,05-1	4,45-1	1,43-2	1,58-1	1,59-1	1,53-1	8,37-2	3,40-2	1,08-2	2,90-3	6,00-4
5			2,80-3	1,34-1	4,58-1	4,60-3	1,14-1	8,04-2	1,41-1	8,58-2	3,75-2	1,26-2	3,50-3
6			2,00-4	2,90-3	1,49-1	4,83-1	4,20-3	1,03-2	5,68-2	1,32-1	8,16-2	3,89-2	1,35-2
7				8,00-4	1,00-4	1,41-1	5,19-1	5,60-2	3,06-2	3,67-2	1,29-1	7,27-2	3,79-2
8					2,10-3	1,70-3	1,10-1	5,85-2	5,82-1	7,96-2	1,84-2	1,35-1	5,95-2

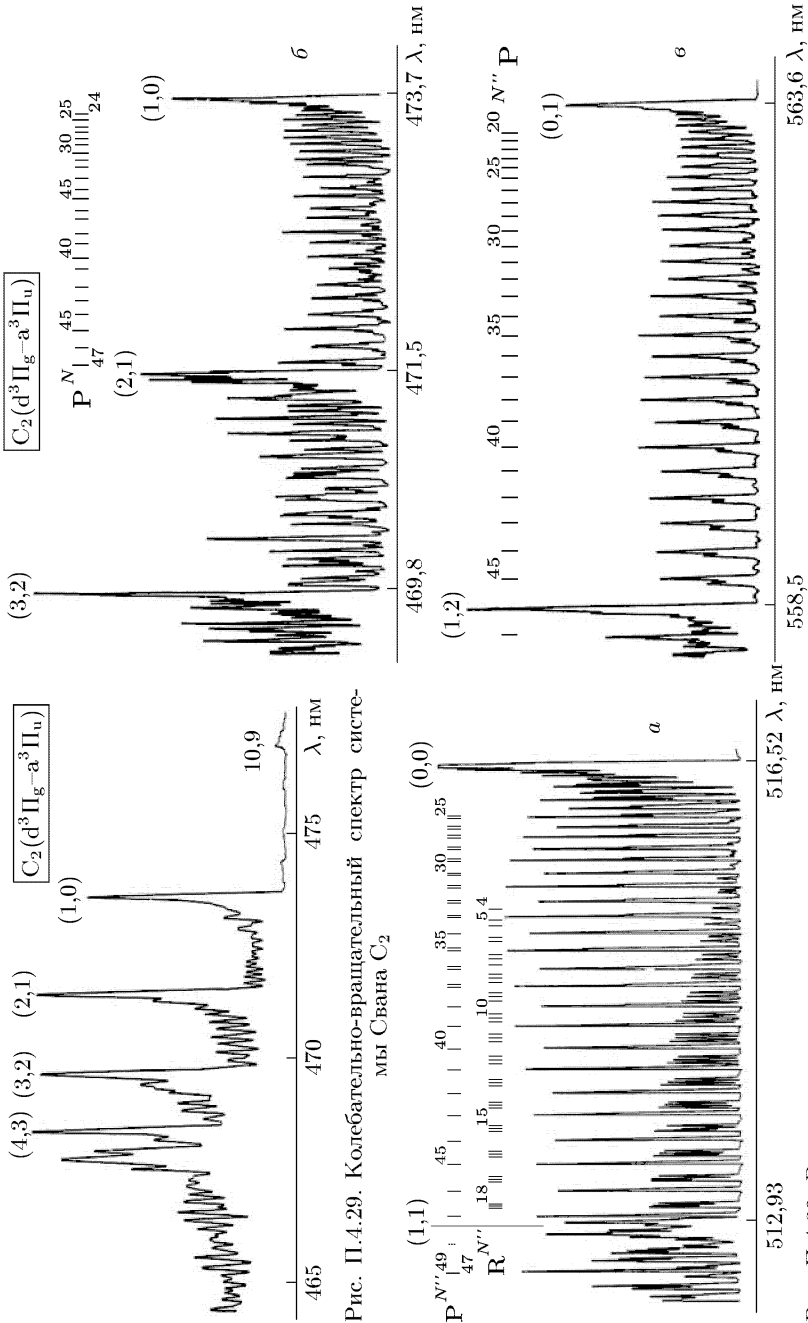


Рис. П.4.29. Колебательно-вращательный спектр системы Свана C_2

Рис. П.4.30. Вращательная структура спектра секвенции полос системы Свана C_2

Рис. П.4.30. (Продолжение)

И в верхнем и в нижнем состояниях отношение $Y = A_v/B_v \sim 10$ и, в соответствии с (П.4.9, а, б) реализуется промежуточный тип связи: тип «а» для слабого вращения; с увеличением вращения уже при $J, N \sim 4-5$ происходит переход к типу «б».

На рис. П.4.30, а-в показаны фрагменты спектра с разрешенной вращательной структурой колебательных полос.

Факторы интенсивностей во вращательной структуре следует рассчитывать по формулам п.П.5.3.1 Приложения 5. Для $J, N \geq 4-5$ можно прибегать к упрощениям (П.5.27), (П.5.28). Как и в случае спектра 2^+ системы азота (рис. П.4.6), на рис. П.4.30, б, в заметно чередование интенсивностей соседних вращательных компонент (в этих случаях оно отчетливее для линий Р-ветви), что также связано с процессом возбуждения (п. 4.2.4).

Некоторые примеры расчета интенсивностей во вращательной структуре полос Свана при вращательном равновесии для различных вращательных температур приведены в работе [20].

П.4.8. Молекула СН

Электронные состояния, электронные переходы. На рис. П.4.31 показаны некоторые низко лежащие потенциальные кривые [21].

Схема уровней энергии, в том числе ридберговских, и наблюдаемых электронных переходов радикала показаны на рис. П.4.32 [2]. Три электронные системы в ближней УФ и видимой области спектра включают в свои переходы основное дублетное состояние $X^2\Pi$.

Молекулярные константы состояний. Подробные спектры высокого разрешения СН зарегистрированы для кислородно-ацетиленового пламени пониженного давления. Они приведены в атласе [22] и ниже частично использованы нами.

Обзорный спектр в области 445–305 нм приведен на рис. П.4.33, а-г. В этот спектральный диапазон попадают также полосы синглетной $^1\Pi-^1\Pi$ системы C_2 . На этих и последующих спектрах СН следует обратить внимание на различие масштабов интенсивностей в различных фрагментах.

Ниже подробнее представим результаты для $B^2\Sigma^-$, $C^2\Sigma^+$ – $X^2\Pi$ переходов, имеющих несколько более простую структуру ветвей, чем в переходах $A^2\Delta-X^2\Pi$, что часто предпочтительно в диагностике.

Переход $B^2\Sigma^- - X^2\Pi$. Сила перехода $\hat{S}_e = 0,166 \pm 0,013$ и $f_e = 3,2 \cdot 10^{-3}$ получены как средние по переходу из измерений времени жизни τ в предположении $\hat{S}_e(r_{v'v''}) = \text{const}$.

Факторы Франка-Кондона [6] приведены в табл. П.4.21.

Вращательная структура. Структура перехода приведена на рис. П.4.22. Вращательные факторы интенсивностей вычисляются по формулам п. П.5.2.2 Приложения 5. Спектрограммы с разрешенной вращательной структурой (1, 1), (0, 0) и (1, 0) полос показаны на рис. П.4.34, а-д.

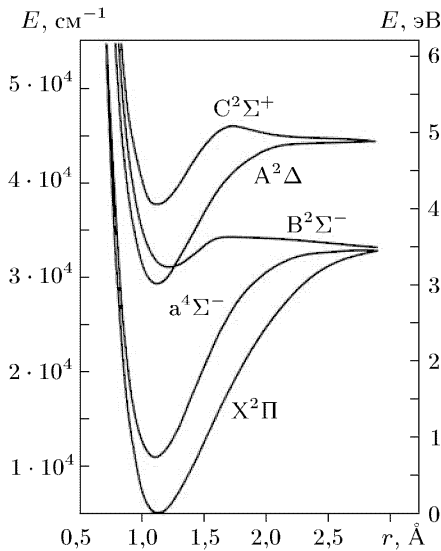


Рис. П.4.31. Потенциальные кривые CN

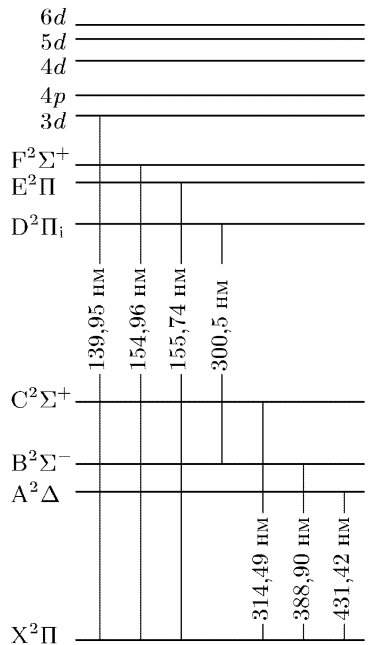


Рис. П.4.32. Наблюдаемые электронные переходы CN

Переход $C^2\Sigma^+ - X^2\Pi$. Сила перехода $\hat{S}_e = 0,288$ и $f_e = 7 \cdot 10^{-3}$ получены как средние по переходу из измерений времени жизни τ в предположении $\hat{S}_e(r_{v'v''}) = \text{const}$.

Факторы Франка-Кондона [6] приведены в табл. П.4.22.

Спектрограммы с разрешенной вращательной структурой (0,0) и (1,1) полос показаны на рис. П.4.35, а-в.

Таблица П.4.20

Молекулярные константы основного и комбинирующих состояний

Состояние	T_e	ω_e	$\omega_e x_e$	B_e	α_e	$D_e(10^{-4})$
$X^2\Pi$	0	2858,5	63,0	14,46	0,53	14,5
$A^2\Delta$	23189,8	2930,7	96,65	14,93	0,70	15,4
$B^2\Sigma^-$	26044	2251	230*)	11,16**)		
$C^2\Sigma^+$	31801,5	2840,2	125,9	14,60	0,72	15,5

Таблица П.4.21

Факторы Франка–Кондона для перехода $B^2\Sigma^- - X^2\Pi$

$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4	5
0	8,65–1	1,14–1	2,01–2	1,73–4	1,12–3	4,88–5
1	1,18–1	5,69–1	1,71–1	1,16–1	8,94–3	1,50–2
2	6,39–3	1,97–1	1,40–1	1,13–1	2,47–1	8,85–2

Таблица П.4.22

Факторы Франка–Кондона для перехода $C^2\Sigma^+ - X^2\Pi$

$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4	5
0	9,99–1	1,92–4	3,31–4	1,87–6	1,05–7	1,08–7
1	1,83–4	9,98–1	6,05–4	1,29–3	1,01–5	3,20–6
2	3,38–4	7,37–4	9,87–1	7,82–3	3,69–3	1,94–5
3	7,01–6	1,05–3	9,51–3	9,50–1	2,98–2	9,48–3
4	8,81–8	1,15–4	1,52–3	3,78–2	8,64–1	7,34–2
5	2,91–8	4,00–6	5,96–4	7,84–4	9,71–2	7,08–1
6	3,38–8	1,67–7	8,51–5	1,62–3	1,70–4	1,90–1
7	1,32–7	3,00–7	1,18–5	5,45–4	2,30–3	9,20–3
8	1,66–7	6,64–7	3,59–6	1,41–4	1,76–3	7,74–4
9	1,47–7	8,44–7	2,56–6	4,17–5	7,79–4	2,67–3
10	1,08–7	7,66–7	2,26–6	1,65–5	3,12–4	2,06–3

Таблица П.4.20 (Продолжение)

Состояние	A	τ	Примечание
X ² П	27,95		
A ² Δ	-1,0	540	
B ² Σ^-		380	*) пологий потенциал; **) B ₁
C ² Σ^+		*) 5-40	*) N = 1 - 24

Таблица П.4.21 (Продолжение)

$v' \backslash v''$	6	7	8	9	10
0	8,86-5	2,39-5	1,84-5	1,06-5	7,28-6
1	8,04-5	1,89-3	7,07-5	3,36-4	9,03-5
2	1,16-1	3,28-2	3,75-2	8,08-3	9,80-3

Таблица П.4.22 (Продолжение)

$v' \backslash v''$	6	7	8	9	10
0	2,14-7	2,64-7	2,52-7	2,12-7	1,67-7
1	1,76-6	1,94-6	1,99-6	1,81-6	1,51-6
2	2,18-5	1,03-5	9,02-6	8,15-6	7,07-6
3	7,95-6	8,59-5	3,56-5	2,87-5	2,40-5
4	2,29-2	2,99-5	2,66-4	8,67-5	7,06-5
5	1,39-1	5,17-2	7,19-4	7,58-4	1,54-4
6	4,82-1	2,10-1	1,07-1	5,00-3	2,22-3
7	2,89-1	2,25-1	2,45-1	1,98-1	2,21-2
8	4,89-2	3,23-1	3,61-2	1,90-1	3,01-1
9	2,01-3	1,28-1	2,19-1	1,02-2	5,73-2
10	5,03-4	3,04-2	1,74-1	4,34-2	6,92-2

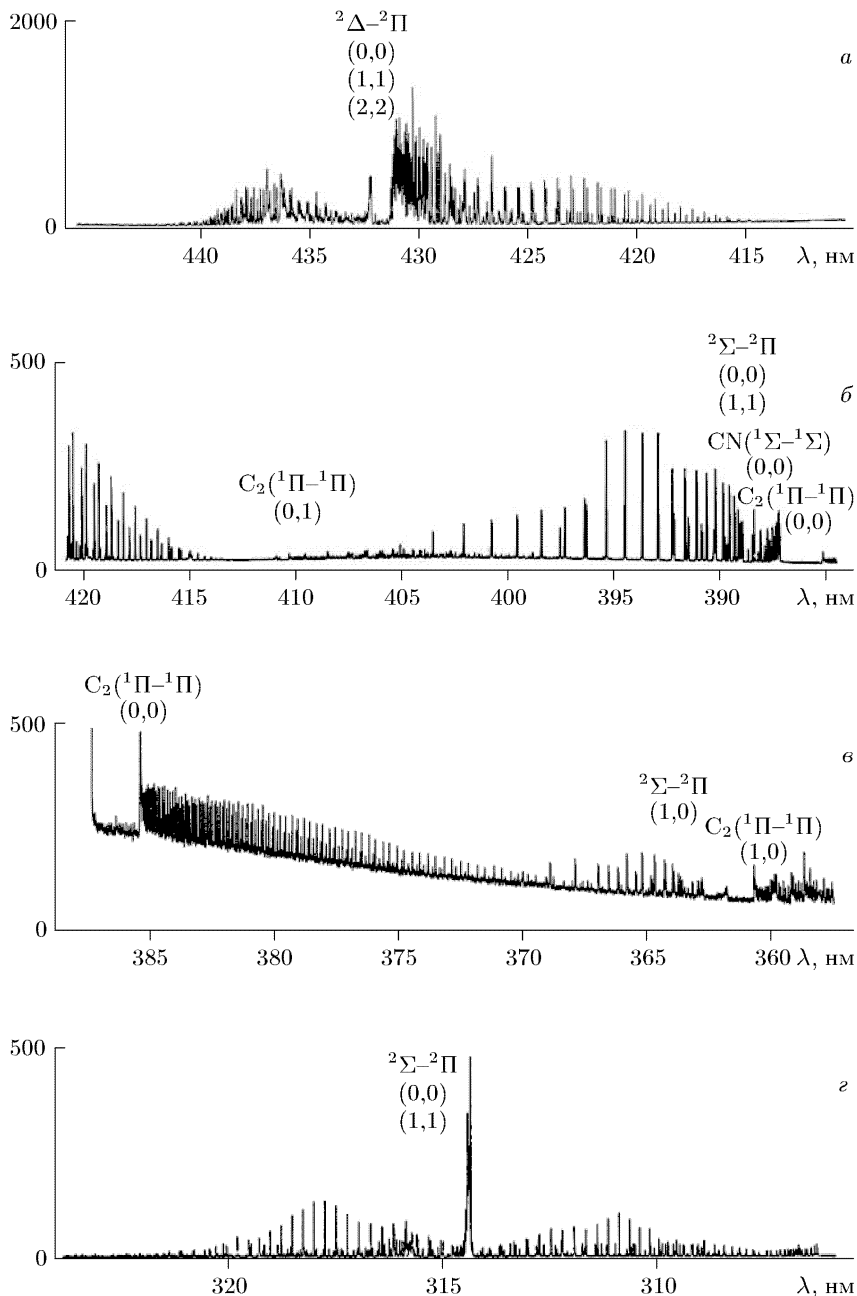


Рис. П.4.33. Обзорный спектр CN в области (305–445) нм. Ацетилен-водородное пламя

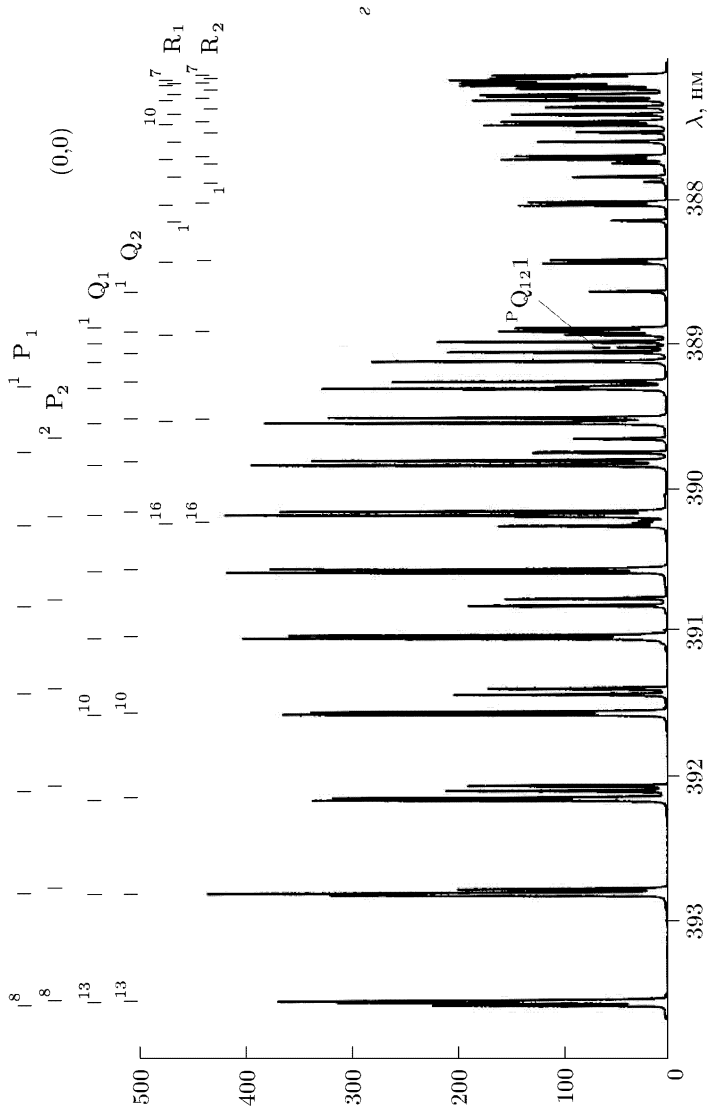


Рис. П.4.34. (продолжение)

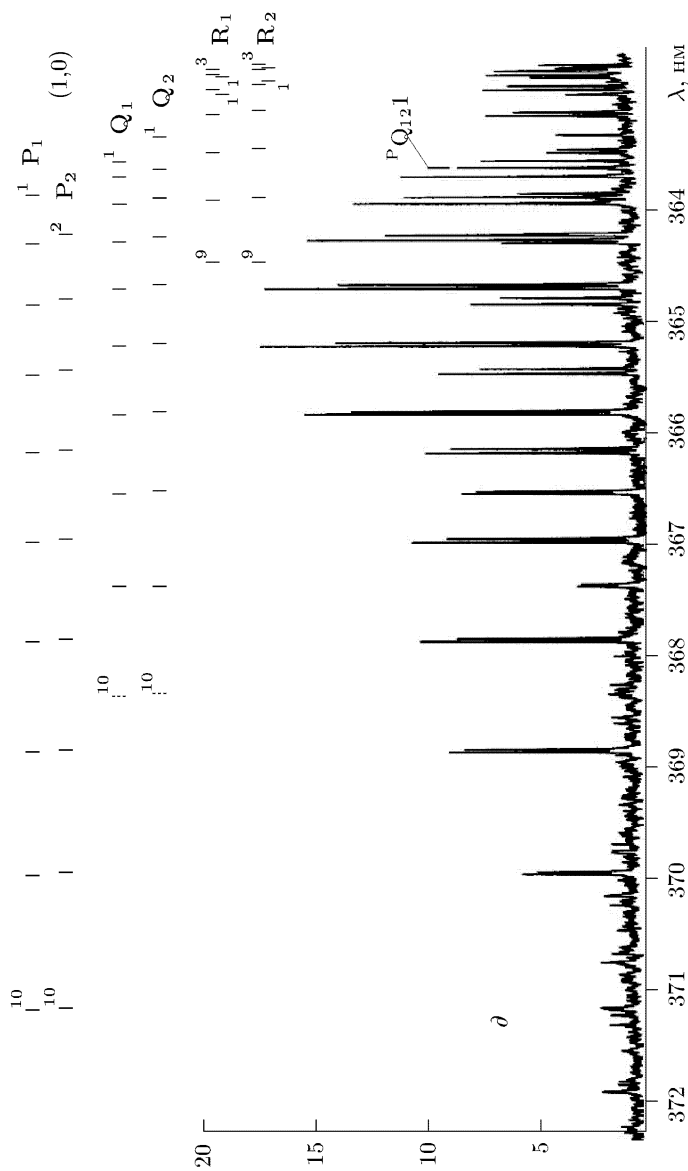


Рис. П.4.34. (продолжение)

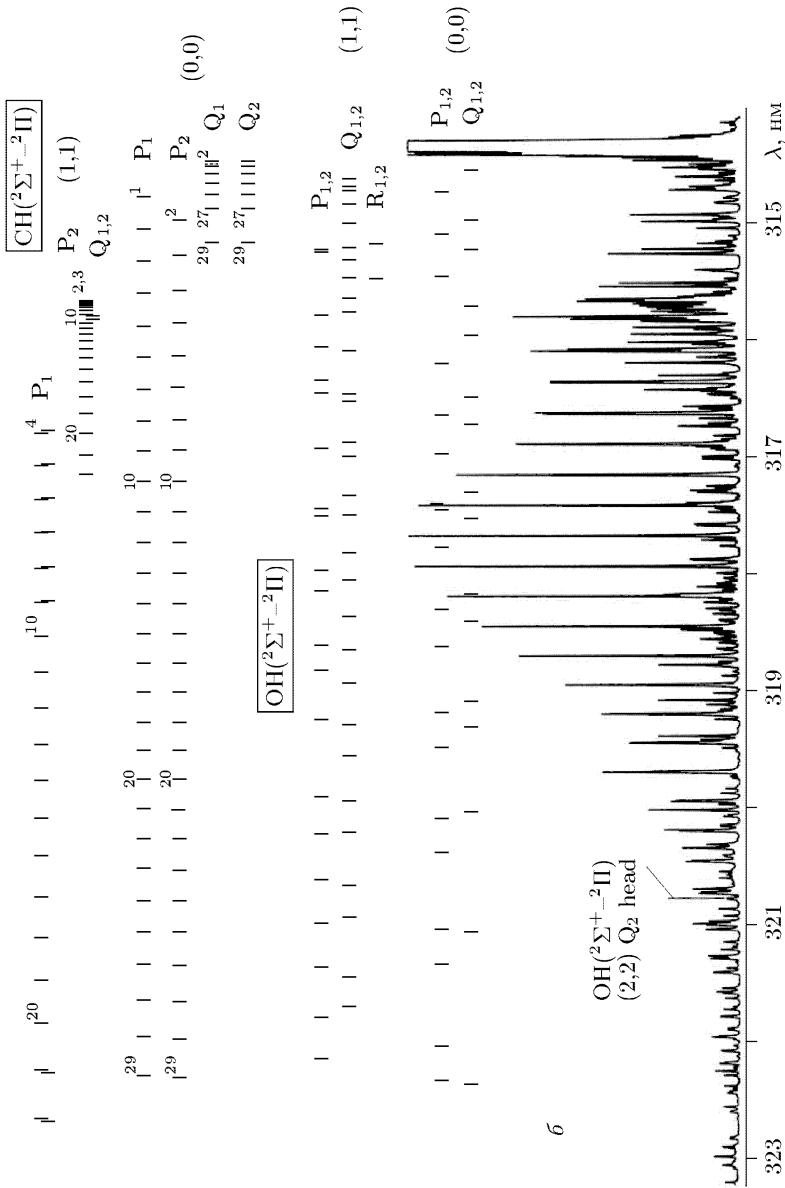


Рис. П.4.35. (продолжение)

П.4.9. Гидроксил ОН

Электронные состояния, электронные переходы. Потенциальные кривые молекулы показаны на рис. П.4.36. В спектрах широкого круга плазменных объектов, содержащих в плазмообразующем газе кислород и водород (даже в виде малых примесей) присутствуют характерные фиолетовые полосы перехода $\text{OH}(A^2\Sigma^+ - X^2\Pi)$, заканчивающиеся в основном состоянии.

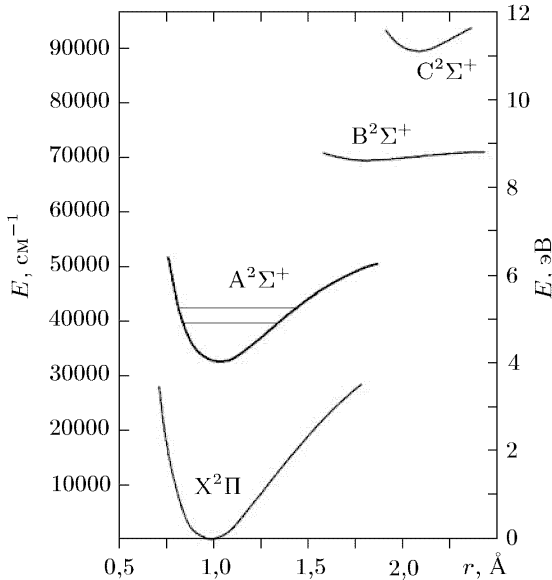


Рис. П.4.36. Потенциальные кривые ОН

Молекулярные константы основного и комбинирующего состояний приведены в табл. П.4.23.

Сила перехода $\hat{S}_e = (0,706 \pm 0,017)(1 - 0,75r_{v'v''})^2$; область изменений $r_{v'v''} = (0,8-1,2)$; Для $r_{00} = 1,008$ значения $\hat{S}_e = 0,042 \pm 0,001$, $f_e = 1,2 \cdot 10^{-3}$.

Факторы Франка-Кондона приведены в табл. П.4.24.

Вращательная структура. Структура перехода $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ приведена на рис. П.4.37 (ср. с рис. П.4.22 — обращенный терм). В состоянии $A^2\Sigma^+$ реализуется чистый тип «b» связи. В состоянии $X^2\Pi$ тип связи промежуточный — «a» для слабого вращения и «b» для сильного, переходная область приходится на $J, N \sim 10-12$. В этом случае, по крайней мере для небольших J , число N не имеет непосредственного физического смысла, но

Таблица П.4.23

Молекулярные константы основного и комбинирующих состояний

Состояние	T_e	ω_e	$\omega_e x_e$	B_e	α_e	$D_e(10^{-14})$
$X^2\Pi$	0	3737,76	84,88	18,91	0,72	19,38
$A^2\Sigma^+$	32684,1	3178,86	92,92	17,36	0,79	20,39

Таблица П.4.24

Факторы Франка–Кондона для перехода $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$

$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4
0	9,07-1	8,94-1	3,58-3		
1	8,60-2	7,14-1	1,86-1	1,32-2	
2		1,71-1	5,07-1	2,77-1	2,99-2
3		2,31-2	2,41-1	3,01-1	3,67-1
4		2,80-3	5,12-2	2,83-1	

сохраняется для нумерации уровней. Поэтому на рисунке для вращательных уровней состояний $X^2\Pi_{3/2}$, $X^2\Pi_{1/2}$ используются обозначения f_1 и f_2 , для типа «a».

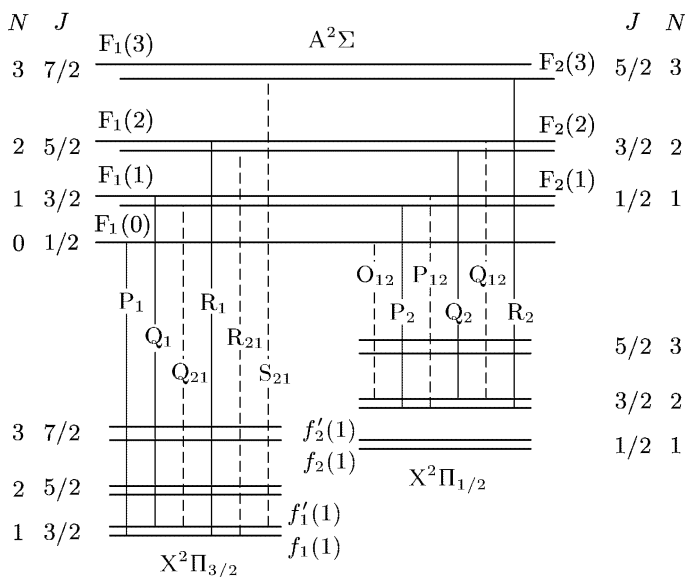
Рис. П.4.37. Вращательная структура перехода $OH(A^2\Sigma^+ - X^2\Pi)$

Таблица П.4.23 (Продолжение)

Состояние	A	τ	Примечание
X ² П	*) A _v		*) A _v = -139,21 - 0,27v
A ² Σ ⁺		800	

Правила отбора

$$\Delta J = 0, \pm 1, \quad \text{кроме } J = 0 \leftarrow | \rightarrow J = 0.$$

$$\Delta N = 0, \pm 1.$$

Переходы, удовлетворяющие обоим правилам образуют интенсивные главные ветви, а переходы, удовлетворяющие только одному — побочные ветви, интенсивность которых быстро падает с ростом J . Возможны 12 ветвей:

$$\begin{aligned} O_{12}(N) &= F_1(N-2) - f_2'(N), & J-1 \rightarrow J & (\Delta J = -1, \Delta N = -2); \\ P_1(N) &= F_1(N-1) - f_1(N), & J-1 \rightarrow J & (\Delta J = \Delta N = -1); \\ P_2(N) &= F_2(N-1) - f_2(N), & J-1 \rightarrow J & (\Delta J = \Delta N = -1); \\ P_{12}(N) &= F_1(N-1) - f_2(N), & J \rightarrow J & (\Delta J = 0, \Delta N = -1); \\ Q_1(N) &= F_1(N) - f_1'(N), & J \rightarrow J & (\Delta J = \Delta N = 0); \\ Q_2(N) &= F_2(N) - f_2'(N), & J \rightarrow J & (\Delta J = \Delta N = 0); \\ Q_{21}(N) &= F_2(N) - f_1'(N), & J-1 \rightarrow J & (\Delta J = -1, \Delta N = 0); \\ Q_{12}(N) &= F_1(N) - f_2'(N), & J+1 \rightarrow J & (\Delta J = 1, \Delta N = 0); \\ R_1(N) &= F_1(N+1) - f_1(N), & J+1 \rightarrow J & (\Delta J = \Delta N = 1); \\ R_2(N) &= F_2(N+1) - f_2(N), & J+1 \rightarrow J & (\Delta J = \Delta N = 1); \\ R_{21}(N) &= F_2(N+1) - f_1(N), & J \rightarrow J & (\Delta J = 0, \Delta N = 1); \\ S_{21}(N) &= F_2(N+2) - f_1'(N), & J+1 \rightarrow J & (\Delta J = 1, \Delta N = 2) \end{aligned}$$

Вращательные факторы интенсивностей вычисляются по формулам п. П.5.2 Приложения 5. Надо, однако, напомнить, что эти стандартные формулы получены при условии разделения волновой функции на электронный, колебательный и вращательный множители. В отношении молекулы ОН такое приближение имеет ограничение, связанное с колебательно-вращательным (К-В) взаимодействием.

Влияние этого взаимодействия на вероятности переходов проанализировано в работе [23]. Для расчета вращательных факторов интенсивностей с учетом (К-В) взаимодействия следует результаты расчета по формулам П.5.2 Приложения 5 умножить на коэффициенты [23], приведенные в табл. П.4.25. J'' обозначает вращательный уровень состояния X²П, на котором заканчивается переход.

Таблица П.4.25

Коэффициенты коррекции на (К-В) взаимодействие вращательных факторов интенсивностей в структуре полос (0,0) и (1,1) перехода $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ молекулы ОН

J''	P	Q	R	P	Q	R
	(0,0) полоса			(1,1) полоса		
3/2	1	0,996	0,990	0,780	0,775	0,765
21/2	0,941	0,917	0,890	0,725	0,688	0,647
31/2	0,864	0,830	0,794	0,645	0,593	0,539
41/2	0,761	0,720	0,678	0,537	0,476	0,415
51/2	0,640	0,595	0,550	0,411	0,347	0,285

Приведем фрагменты спектрограмм перехода $OH(A^2\Sigma^+ - X^2\Pi)$ с высоким разрешением, зарегистрированных в излучении кислородно-ацетиленового пламени низкого давления [24]. На рис. П.4.38 показана обзорная спектрограмма перехода (в этот

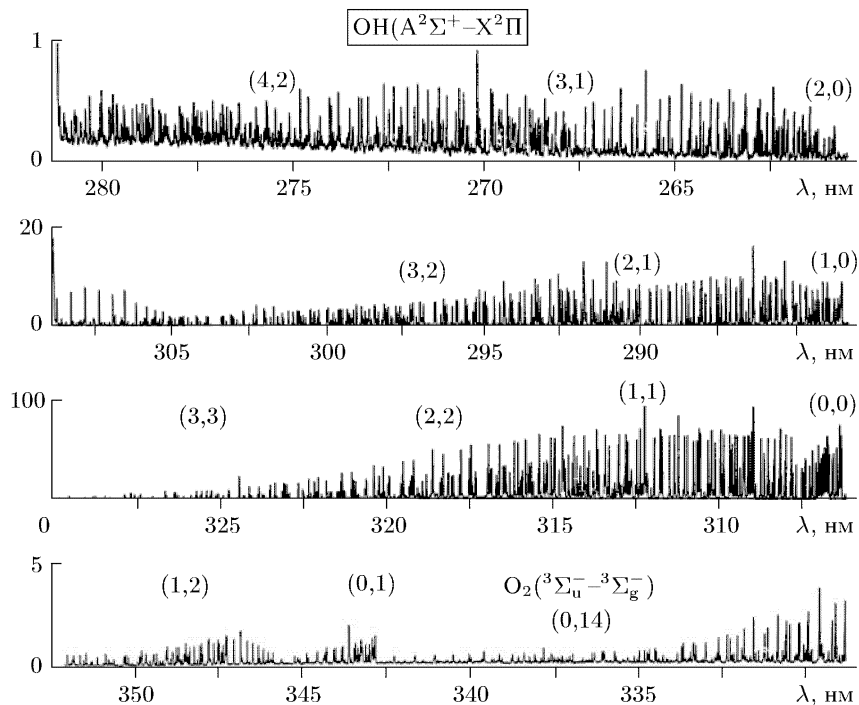


Рис. П.4.38. Обзорный спектр перехода $OH(A^2\Sigma - X^2\Pi)$ в области (280–380) нм. Ацетилен-кислородное пламя

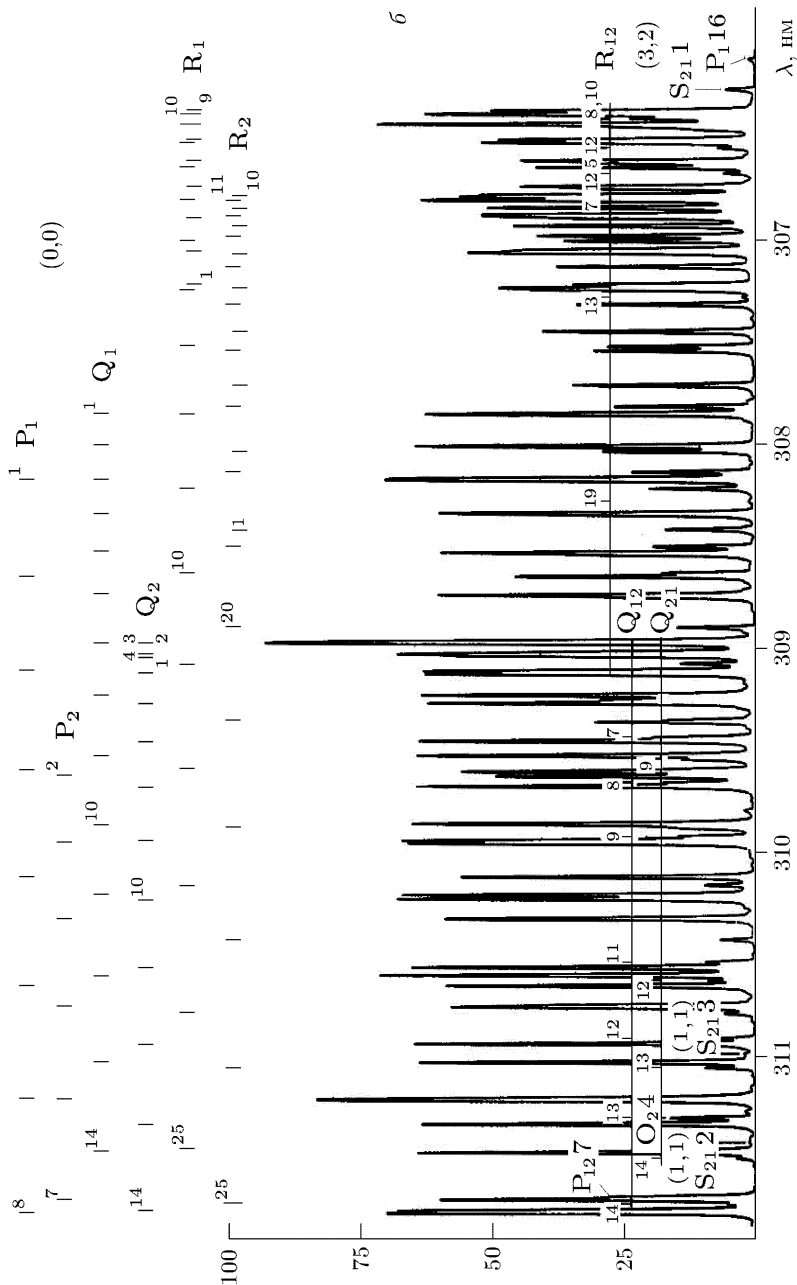


Рис. П.4.39. (продолжение)

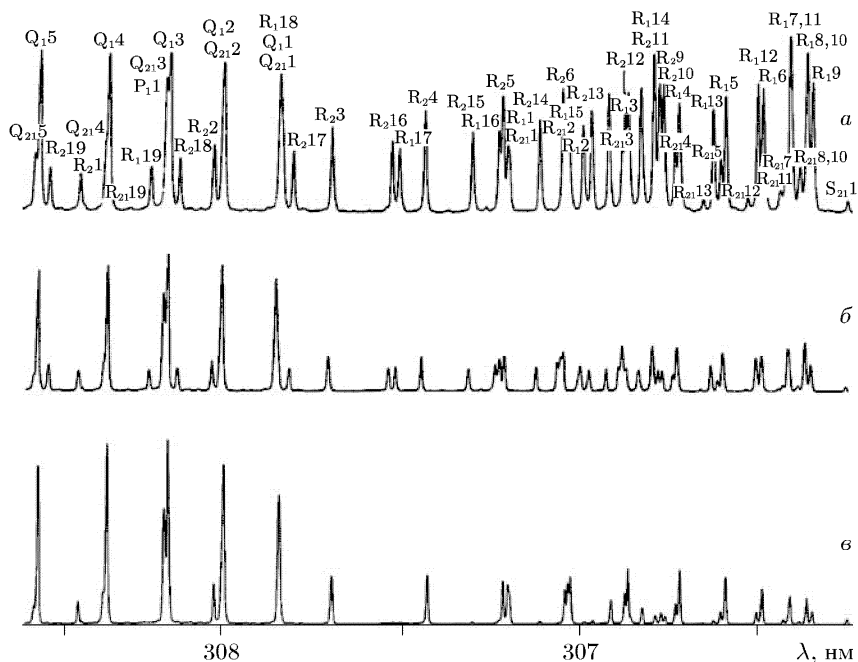


Рис. П.4.40. Спектры ОН при различных условиях возбуждения: а — ацетилен-кислородное пламя; б — ВЧ (150 МГц) разряд в парах воды, давление 1 Торр; в — ВЧ (150 МГц) разряд в смеси $\text{H}_2\text{-Ar}(1:10)$, давление 3 Торр

же диапазон частично попадают полосы Шумана–Рунге ${}^3\Sigma_u^- - {}^3\Sigma_g^+$ кислорода (O_2). На рис. П.4.39, а–е показаны детальные спектры с расшифровкой линий. На рис. П.4.40 показан фрагмент спектра, возбуждаемого в различных источниках и при различных составах плазмообразующего газа.

Список литературы

1. Huber K. P., Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure. IV. Constants of diatomic molecules. — N.-Y.: Van Nostrand, 1979. — 716 p.
2. Герцберг Г. Спектры и строение простых свободных радикалов. — М.: Мир, 1974. — 208 с.
3. Herzberg G. Molecular spectra and molecular structure. 1. Spectra of diatomic molecules. — 2nd ed. — N.Y.: D. van Nostrand, 1951. — 658 p. Русский перевод 1 изд.: Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. — М.: ИЛ, 1949. — 648 с.

4. *Ельяшевич М. А.* Атомная и молекулярная спектроскопия. — М.: Физматгиз, 1962. — 892 с.
- 4а. *Monamed A. M. et al.* A nitrogen and nitrogen plus hydrogen plasma-tron // *Rev. Roum. Phys.* 1981. V. 26, № 2. P. 135–141.
5. *Кузнецова Л. А., Кузьменко Н. Е., Кузяков Ю. Я., Пластинин Ю. А.* Вероятности переходов двухатомных молекул. — М.: Наука, 1980. — 319 с.
6. *Кузьменко Н. Е., Кузнецова Л. А., Кузяков Ю. Я.* Факторы Франка–Кондона двухатомных молекул. — М.: МГУ, 1984. — 340 с.
7. *Dieke G. H., Heath D. F.* The first and second positive bands of N_2 : John Hopkins spectroscopic report № 17. Baltimore, Md, 1959. — 185 p.
8. *Очкин В. Н., Савинов С. Ю., Соболев Н. Н.* Механизмы формирования распределений электронно-возбужденных молекул по колебательно-вращательным уровням в газовом разряде // Электронно-возбужденные молекулы в неравновесной плазме / Под ред. *Н. Н. Соболева.* — М.: Наука, 1985. — С. 6–85.
- 8а. *Dieke G. H.* The molecular spectrum of hydrogen and its isotopes // *J. Molec. Spectrosc.* 1958. V. 2. P. 497–517.
9. *Churchill D. R., Hagstrom S. A., Landshoff P. K. M.* The spectral absorption coefficient of heated air // *JQSRT.* 1964. V. 4, № 2. P. 291–321.
10. *Cramarossa F., Ferraro G., Molinari E.* Spectroscopic diagnostics of R.F. discharges at moderate pressure and chemical applications — I. Pure nitrogen // *JQSRT.* 1974. V. 14, № 6. P. 419–436.
11. *Sharp T.E.* Potential-energy curves for molecular hydrogen and its ions // *Atomic Data.* 1979. V. 2. P. 119–169.
12. *Dieke G. H.* The molecular spectrum of hydrogen and its isotopes // *J. Molec. Spectrosc.* 1958. V. 2. P. 497–517.
13. *Crosswhite H. M.* The hydrogen molecule wavelength tables of Gerhard Heinrich Dieke. — N.Y.: Willey Interscience, 1972. — 642 p.
- 13а. *Асташкевич С. А.* Изучение неадиабатических эффектов возмущений в ровибронных спектрах водорода и дейтерия: Дисс. ... докт. физ.-мат. наук. — С.-Пб: СПбГУ, 2004. — 443 с.
- 13б. *Асташкевич С. А., Курейчик К. П., Безлепкин А. И., Хомяк А. С., Александров В. В.* Газоразрядные источники света для спектральных измерений. — М.Наука, 1988. — 200 с.
14. *Брюховецкий А. П., Котликов Е. Н., Оторбаев Д. К. и др.* Возбуждение электронно-колебательно-вращательных уровней молекул водорода электронным ударом в неравновесной плазме газового разряда // *ЖЭТФ.* 1980. Т. 79. С. 1687–1703.
15. *Оторбаев Д. К., Очкин В. Н., Рубин П. Л. и др.* Возбуждение вращательных уровней электронных состояний молекул электронным ударом в газовом разряде // Электронно-возбужденные молекулы в неравновесной плазме / Под ред. *Н. Н. Соболева.* — М.: Наука, 1985. — С. 6–85.

16. *McGee T. J., Miller G. E., Burris J., Jr et al.* Fluorescence branching ratios from $A^2\Sigma v' = 0$ state of NO // JQSRT. 1983. V. 29, № 4. P. 333–338.
17. *McDermid I. C., Laudenslager J. B.* Rotational levels of NO($A^2\Sigma$, $v' = 0$) // JQSRT. 1982. V. 27, № 5. P. 483–492.
18. *Hornkohl J. O.* Temperature measurements from CN spectra // JQSRT. 1991. V. 46, № 5. P. 405–412.
19. *Bleekrode R.* Absorption and emission spectroscopy of C_2 , CH, and OH in low-pressure oxyacetylene flames // Philips Res. Rep. 1966. № 7. P. 1–63.
20. *Животов В. К., Русанов В. Д., Фридман А. А.* Диагностика неравновесной химически активной плазмы. — М.: Энергоатомиздат, 1985. — 216 с.
21. *E. F. van Dishoech.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 196.
22. *Bass A. M., Broida H. P.* A spectrometric atlas of the spectrum of CH from 3000A to 5000A. NBS Monograph 24. Washington D.C., 1961. — 20 p.
23. *Anketell T., Learner R. C.* Vibration rotation interaction in OH and the transition moment // Proc. Roy. Soc. London. A. 1967. V. 301. P. 355–361.
24. *Bass A. M., Broida H. P.* A spectrometric atlas of the $^2\Sigma^+ - ^2\Pi$ transition of OH. NBS Circular 541. Washington D.C., 1953. — 22 p.

П Р И Л О Ж Е Н И Е 5

ФАКТОРЫ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ВО ВРАЩАТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЕ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Число вращательных компонент молекулярных термов, реально проявляющихся в спектрах, многократно превышает число электронных и колебательных уровней. Поэтому оказывается весьма полезным, что силы линий этих компонент $S_{J'J''}$ (факторы Хенля–Лондона) могут быть (в приближении разделяющихся электронной, колебательной и вращательной (ЭКВ) частей полной волновой функции) выражены в виде аналитических зависимостей от квантовых чисел. Наиболее подробная сводка таких формул содержится в монографии [1]. Формулы приведены в дипольном и квадрупольном приближениях для переходов между электронными термами с мультиплетностью до $2S + 1 = 7$, в том числе с нарушением правила $\Delta S = 0$. В данном приложении мы приведем формулы дипольного приближения для $2S + 1 \leq 3$, что наиболее часто требуется в практической спектроскопии плазмы. Учтены допущенные в многочисленных формулах [1] технические погрешности, отмеченные в работе [2].

В приводимых ниже таблицах используются те же обозначения термов, квантовых чисел, ветвей переходов и параметров, что и в Приложении 4. Индекс «'» относится к верхнему, а «''» — к нижнему состояниям. Используется квантовое число J полного момента, которое относится к верхнему (J') и нижнему (J'') состояниям для излучения и поглощения, соответственно. При обозначениях электронных переходов первым указывается верхнее состояние. Если не помечено штриховыми индексами, то значения L и Ω — меньшие из значений для комбинирующих состояний. Соответственно, $\Delta L = L' - L$. Формулы сгруппированы по разделам в соответствии с типами электронных переходов. В начале каждого из них, если необходимо, вводятся и поясняются дополнительные обозначения. Замечания о нормировке $S_{J'J''}$ приведены в п. П.5.4 Приложения.

Приводимые ниже формулы, за исключением п. П.5.3.1, ограничиваются главными ветвями переходов. В работе [1], с точностью до поправок [2], приведены также силы линий сателлитных ветвей.

П.5.1. Синглетные переходы

Это всегда « b »–« b » переходы (Приложение 4).

П.5.1.1. Переходы ${}^1X^{-1}X$, $\Delta\Lambda = 0$.

$$P(J): S_{J,J+1} = \frac{(J + \Lambda)(J - \Lambda)}{J}, \quad (\text{П.5.1})$$

$$Q(J): S_{J,J} = \frac{\Lambda^2(2J + 1)}{J(J + 1)}, \quad (\text{П.5.2})$$

$$R(J): S_{J,J-1} = \frac{(J + \Lambda + 1)(J - \Lambda + 1)}{J + 1}. \quad (\text{П.5.3})$$

П.5.1.2. Переходы ${}^1X^{-1}Y$, $\Delta\Lambda = \pm 1$.

$$\Delta\Lambda = +1\Delta, \quad \Lambda = -1, \quad S_{J',J''},$$

$$P(J): S_{J,J+1}, \quad R(J-1): S_{J-1,J-2}, \quad \frac{(J - \Lambda - 1)(J - \Lambda)}{2J}, \quad (\text{П.5.4})$$

$$Q(J): S_{J,J}, \quad Q(J): S_{J,J}, \quad \frac{(J - \Lambda)(J + \Lambda + 1)(2J + 1)}{2J(J + 1)}, \quad (\text{П.5.5})$$

$$R(J): S_{J,J-1}, \quad P(J+1): S_{J+1,J+2}, \quad \frac{(J + \Lambda + 1)(J + \Lambda + 2)}{2(J + 1)} \quad (\text{П.5.6})$$

П.5.2. Дублетные переходы

В отличие от переходов между синглетными состояниями, относящимися к типу « b » связи, тип связи дублетных состояний может быть различным. Приводимые ниже формулы записаны в общем виде, для промежуточной между « a » и « b » связи. Дополнительно к уже указанным, используются обозначения:

$$u^\pm(J) = [\Lambda^2 Y(Y - 4) + 4(J + 1/2)^2]^{1/2} \pm \Lambda(Y - 2), \quad (\text{П.5.7})$$

$$C^\pm(J) = 1/2\{[u^\pm(J)]^2 + 4[(J + 1/2)^2 - \Lambda^2]\}. \quad (\text{П.5.8})$$

Для нормальных термов с параметром спин-орбитального взаимодействия $A > 0$ и, соответственно, $Y = A/B > 0$. Для инвертированных термов с $A < 0$, величина Y в формулах (П.5.7), (П.5.8) должна браться с отрицательным знаком.

В частных случаях «чистых» связей, для «а»-«а» переходов, $Y \gg J(J+1)$,

$$\begin{aligned} u^+(J) &= 2\Lambda(Y-2), \quad u^-(J) = 0, \\ C^+(J) &= 2\Lambda^2(Y-2)^2; \end{aligned} \quad (\text{П.5.9})$$

$$C^-(J) = 2(J-\Lambda+1/2)(J+\Lambda+1/2);$$

для «b»-«b» переходов, $Y \ll J(J+1)$,

$$\begin{aligned} u^+(J) &= 2(J-\Lambda+1/2), \quad u^-(J) = 2(J+\Lambda+1/2); \\ C^+(J) &= 4(J+1/2)(J-\Lambda+1/2); \\ C^-(J) &= 4(J+1/2)(J+\Lambda+1/2) \end{aligned} \quad (\text{П.5.10})$$

П.5.2.1. Переходы ${}^2X-{}^2X$, $\Delta\Lambda = 0$.

$$\begin{aligned} P_1(J): S_{J,J+1} &= \frac{(J-\Lambda-1/2)(J+\Lambda+1/2)}{4JC'^-(J-1)C''^-(J)} \times \\ &\times \{u'^-(J-1)u''^-(J) + 4(J-\Lambda+1/2)(J+\Lambda-1/2)\}^2; \end{aligned} \quad (\text{П.5.11})$$

$$\begin{aligned} Q_1(J): S_{JJ} &= \frac{J+1/2}{2J(J+1)C'^-(J)C''^-(J)} \times \\ &\times \{(\Lambda+1/2)u'^-(J)u''^-(J) + 4(\Lambda-1/2)(J-\Lambda+1/2)(J+\Lambda+1/2)\}^2; \end{aligned} \quad (\text{П.5.12})$$

$$\begin{aligned} R_1(J): S_{J,J-1} &= \frac{(J-\Lambda+1/2)(J+\Lambda+3/2)}{4(J+1)C'^-(J+1)C''^-(J)} \times \\ &\times \{u'^-(J+1)u''^-(J) + 4(J-\Lambda+3/2)(J+\Lambda+1/2)\}^2; \end{aligned} \quad (\text{П.5.13})$$

$$\begin{aligned} P_2(J): S_{J,J+1} &= \frac{(J-\Lambda-1/2)(J+\Lambda+1/2)}{4JC'^+(J-1)C''^+(J)} \times \\ &\times \{u'^+(J-1)u''^+(J) + 4(J-\Lambda+1/2)(J+\Lambda-1/2)\}^2; \end{aligned} \quad (\text{П.5.14})$$

$$\begin{aligned} Q_2(J): S_{JJ} &= \frac{J+1/2}{2J(J+1)C'^+(J)C''^+(J)} \times \\ &\times \{(\Lambda+1/2)u'^+(J)u''^+(J) + 4(\Lambda-1/2)(J-\Lambda+1/2)(J+\Lambda+1/2)\}^2; \end{aligned} \quad (\text{П.5.15})$$

$$\begin{aligned} R_2(J): S_{J,J-1} &= \frac{(J-\Lambda+1/2)(J+\Lambda+3/2)}{4(J+1)C'^+(J+1)C''^+(J)} \times \\ &\times \{u'^+(J+1)u''^+(J) + 4(J-\Lambda+3/2)(J+\Lambda+1/2)\}^2. \end{aligned} \quad (\text{П.5.16})$$

П.5.2.2. Переходы ${}^2X_{-2}Y$, $\Delta\Lambda = \pm 1$.

$\Delta\Lambda = +1$ $\Delta\Lambda = -1$

$S_{J',J''}$

$P_1(J) : S_{J,J+1}$ $R_1(J-1) : S_{J-1,J-2}$ $\frac{(J-\Lambda-3/2)(J-\Lambda-1/2)}{8JC^{J-}(J-1)C^{J''-}(J)} \{u^{J-}(J-1)u^{J''-}(J) + 4(J-\Lambda+1/2)(J+\Lambda+1/2)\}^2$; (П.5.17)

$Q_1(J) : S_{J,J}$ $Q_1(J) : S_{J,J}$ $\frac{(J+1/2)(J-\Lambda-1/2)(J+\Lambda+3/2)}{4J(J+1)C^{J-}(J)C^{J''-}(J)} \{u^{J+}(J-1)u^{J''+}(J) + 4(J-\Lambda+1/2) \times (J+\Lambda+1/2)\}^2$; (П.5.18)

$R_1(J) : S_{J,J-1}$ $P_1(J+1) : S_{J+1,J+2}$ $\frac{(J+\Lambda+3/2)(J+\Lambda+5/2)}{8(J+1)C^{J-}(J+1)C^{J''-}(J)} \{u^{J-}(J+1)u^{J''-}(J) + 4(J-\Lambda+1/2)(J+\Lambda+1/2)\}^2$; (П.5.19)

$P_2(J) : S_{J,J+1}$ $R_2(J-1) : S_{J-1,J-2}$ $\frac{(J-\Lambda-3/2)(J-\Lambda-1/2)}{8JC^{J+}(J-1)C^{J''+}(J)} \{u^{J+}(J-1)u^{J''+}(J) + 4(J-\Lambda+1/2)(J+\Lambda+1/2)\}^2$; (П.5.20)

$Q_2(J) : S_{J,J}$ $Q_2(J) : S_{J,J}$ $\frac{(J+1/2)(J-\Lambda-1/2)(J+\Lambda+3/2)}{4J(J+1)C^{J+}(J)C^{J''+}(J)} \{u^{J+}(J-1)u^{J''+}(J) + 4(J-\Lambda+1/2) \times (J+\Lambda+1/2)\}^2$ (П.5.21)

$R_2(J) : S_{J,J-1}$ $P_2(J+1) : S_{J+1,J+2}$ $\frac{(J+\Lambda+3/2)(J+\Lambda+5/2)}{8(J+1)C^{J+}(J+1)C^{J''+}(J)} \{u^{J+}(J+1)u^{J''+}(J) + 4(J-\Lambda+1/2)(J+\Lambda+1/2)\}^2$. (П.5.22)

П.5.3. Триплетные переходы

Формулы в этом разделе записаны для общего случая промежуточной между «а» и «b» связи. Приняты обозначения:

$$\begin{aligned} u_1^\pm(J) &= [A^2Y(Y-4) + 4J^2]^{1/2} \pm A(Y-2), \\ u_3^\pm(J) &= [A^2Y(Y-4) + 4(J+1)^2]^{1/2} \pm A(Y-2); \end{aligned} \quad (\text{П.5.23})$$

$$\begin{aligned} C_1(J) &= A^2Y(Y-4)(J-A+1)(J+A) + 2(2J+1)(J-A)J(J+A), \\ C_2(J) &= A^2Y(Y-4) + 4J(J+1), \end{aligned} \quad (\text{П.5.24})$$

$$\begin{aligned} C_3(J) &= A^2Y(Y-4)(J+A+1)(J-A) + \\ &+ 2(2J+1)(J-A+1)(J+1)(J+A+1). \end{aligned}$$

Для инвертированных термов с $A < 0$ величина Y заменяется на $-Y$ и, кроме того, в выражениях для $C_1(J)$ и $C_3(J)$ заменяется A на $-A$.

В предельном случае «а»-«а» переходов

$$u_1^+(J) = u_3^+(J) = 2A(Y-2), \quad u_1^-(J) = u_3^-(J) = 0; \quad (\text{П.5.25})$$

$$\begin{aligned} C_1(J) &= A^2(Y-2^2)(J-A+1)(J+A), \\ C_2(J) &= A^2(Y-2)^2, \end{aligned} \quad (\text{П.5.26})$$

$$C_3(J) = A^2(Y-2)^2(J+A+1)(J-A).$$

Если оба комбинирующих термина относятся к типу «b», то

$$\begin{aligned} u_1^+(J) &= 2(J-A), \quad u_1^-(J) = 2(J+A); \\ u_3^+(J) &= 2(J-A+1), \quad u_3^-(J) = 2(J+A+1); \end{aligned} \quad (\text{П.5.27})$$

$$\begin{aligned} C_1(J) &= 2(2J+1)(J-A)J(J+A); \\ C_2(J) &= 4J(J+1); \end{aligned} \quad (\text{П.5.28})$$

$$C_3(J) = 2(2J+1)(J-A+1)(J+1)(J+A+1).$$

П.5.3.1. Переходы ${}^3X-{}^3X$, $\Delta L = 0$.

$$\begin{aligned} P_1(J): S_{J,J+1} &= \frac{(J-A)(J+A)}{16JC_1'(J-1)C_1''(J)} \{ (J-A+1)(J+A-1) \times \\ &\times u_1'^+(J-1)u_1''^+(J) + (J-A-1)(J+A+1)u_1'^-(J-1)u_1''^-(J) + \\ &+ 8(J-A-1)(J+A-1)(J-A)(J+A) \}^2, \end{aligned} \quad (\text{П.5.29})$$

$$\begin{aligned} Q_1(J): S_{J,J} &= \frac{2J+1}{16J(J+1)C_1'(J)C_1''(J)} \{ (J-A+1)(A-1)(J+A) \times \\ &\times u_1'^+(J)u_1''^+(J) + (J+A+1)(J-A)(A+1)u_1'^-(J)u_1''^-(J) + \\ &+ 8A(J-A)^2(J+A)^2 \}^2, \end{aligned} \quad (\text{П.5.30})$$

$$\begin{aligned}
 R_1(J): S_{J,J-1} &= \frac{(J-\Lambda+1)(J+\Lambda+1)}{16(J+1)C'_1(J+1)C''_1(J)} \times \\
 &\times \left\{ (J-\Lambda+2)(J+\Lambda)u_1'^+(J+1)u_1''^+(J) + \right. \\
 &+ (J-\Lambda)(J+\Lambda+2)u_1'^-(J+1)u_1''^-(J) + \\
 &\left. + 8(J-\Lambda+1)(J+\Lambda+1)(J-\Lambda)(J+\Lambda) \right\}^2, \quad (\text{П.5.31})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 P_2(J): S_{J,J+1} &= \frac{4(J-\Lambda)(J+\Lambda)}{JC'_2(J-1)C''_2(J)} \times \\
 &\times \left\{ 1/2\Lambda^2(Y'-2)(Y''-2) + (J-\Lambda-1)(J+\Lambda+1) + \right. \\
 &\left. + (J-\Lambda+1)(J+\Lambda-1) \right\}^2, \quad (\text{П.5.32})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Q_2(J): S_{JJ} &= \frac{4(2J+1)}{J(J+1)C'_2(J)C''_2(J)} \times \\
 &\times \left\{ 1/2\Lambda^3(Y'-2)(Y''-2) + (\Lambda+1)(J-\Lambda)(J+\Lambda+1) + \right. \\
 &\left. + (\Lambda-1)(J-\Lambda+1)(J+\Lambda) \right\}^2, \quad (\text{П.5.33})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 R_2(J): S_{J,J-1} &= \frac{4(J-\Lambda+1)(J+\Lambda+1)}{(J+1)C'_2(J+1)C''_2(J)} \times \\
 &\times \left\{ 1/2\Lambda^2(Y'-2)(Y''-2) + (J-\Lambda)(J+\Lambda+2) + \right. \\
 &\left. + (J-\Lambda+2)(J+\Lambda) \right\}^2, \quad (\text{П.5.34})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 P_3(J): S_{J,J+1} &= \frac{(J-\Lambda)(J+\Lambda)}{16JC'_3(J-1)C''_3(J)} \times \\
 &\times \left\{ (J-\Lambda+1)(J+\Lambda-1)u_3'^-(J-1)u_3''^-(J) + \right. \\
 &+ (J-\Lambda-1)(J+\Lambda+1)u_3'^+(J-1)u_3''^+(J) + \\
 &\left. + 8(J-\Lambda+1)(J+\Lambda+1)(J-\Lambda)(J+\Lambda) \right\}^2, \quad (\text{П.5.35})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Q_3(J): S_{JJ} &= \frac{2J+1}{16J(J+1)C'_3(J)C''_3(J)} \times \\
 &\times \left\{ (\Lambda-1)(J-\Lambda+1)(J+\Lambda)u_3'^-(J)u_3''^-(J) + \right. \\
 &+ (\Lambda+1)(J-\Lambda)(J+\Lambda+1)u_3'^+(J)u_3''^+(J) + \\
 &\left. + 8\Lambda(J-\Lambda+1)^2(J+\Lambda+1) \right\}^2, \quad (\text{П.5.36})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 R_3(J): S_{J,J-1} &= \frac{(J-\Lambda+1)(J+\Lambda+1)}{16(J+1)C'_3(J+1)C''_3(J)} \times \\
 &\times \left\{ (J-\Lambda+2)(J+\Lambda)u_3'^-(J+1)u_3''^-(J) + \right. \\
 &+ (J-\Lambda)(J+\Lambda+2)u_3'^+(J+1)u_3''^+(J) + \\
 &\left. + 8(J-\Lambda+1)(J-\Lambda+2)(J+\Lambda+1)(J+\Lambda+2) \right\}^2. \quad (\text{П.5.37})
 \end{aligned}$$

В формулах (П.5.29)–(П.5.37) учтен, в частности, тот факт, что в дипольном приближении возможны только переходы $\Sigma^+ - \Sigma^+$ и $\Sigma^- - \Sigma^-$ («b»-связи, Приложение 4). Однако, при наличии спин-орбитального взаимодействия и возмущений вращательной структуры это правило может частично нарушаться. Соответствующие этой ситуации факторы $S_{J', J''}$ для главных ветвей приводятся ниже, в сводке (П.5.38).

Дипольно-«запрещенные» ветви		
Переходы, ветви		$S_{J', J''}$
${}^3\Sigma^+ - {}^3\Sigma^-$	${}^3\Sigma^- - {}^3\Sigma^+$	$\Sigma^+, - {}^3\Sigma^-, +$
$P_1(J)$	$R_1(J - 1)$	0
$P_2(J)$	$R_2(J - 1)$	0
$P_3(J)$	$R_3(J - 1)$	0
$Q_1(J)$	$Q_1(J)$	$\frac{2J(J + 1)}{2J + 1}$
$Q_2(J)$	$Q_2(J)$	0
$Q_3(J)$	$Q_3(J)$	$\frac{2J(J + 1)}{2J + 1}$
$R_1(J)$	$P_1(J + 1)$	0
$R_2(J)$	$P_2(J + 1)$	0
$R_3(J)$	$P_3(J + 1)$	0

(П.5.38)

При этом появляются и сателлитные ветви. Ниже приводятся те из них, которые имеют отличные от нуля факторы интенсивности.

${}^Q R_{12}(J)$	${}^Q P_{21}(J + 1)$	$\frac{J(J + 1)}{2(2J + 3)}$
${}^O R_{21}(J)$	${}^O P_{12}(J + 1)$	$\frac{J(J + 2)}{2(2J + 1)}$
${}^S Q_{31}(J)$	${}^O Q_{13}(J)$	$\frac{1}{2(2J + 1)}$
${}^O P_{12}(J)$	${}^S R_{21}(J - 1)$	$\frac{(J - 1)(J + 1)}{2(2J - 1)}$
${}^Q P_{21}(J)$	${}^Q R_{12}(J - 1)$	$\frac{J(J - 1)}{2(2J + 1)}$
${}^S R_{32}(J)$	${}^O P_{23}(J + 1)$	$\frac{J(J + 2)}{2(2J + 3)}$
${}^O Q_{13}(J)$	${}^S Q_{31}(J)$	$\frac{1}{2(2J + 1)}$
${}^Q R_{23}(J)$	${}^Q P_{32}(J + 1)$	$\frac{(J + 1)(J + 2)}{2(2J + 1)}$
${}^Q P_{32}(J)$	${}^Q R_{23}(J - 1)$	$\frac{J(J + 1)}{2(2J - 1)}$
${}^O P_{23}(J)$	${}^S R_{32}(J - 1)$	$\frac{(J - 1)(J + 1)}{2(2J + 1)}$

(П.5.39)

П.5.3.2. Переходы ${}^3X-{}^3Y$, $\Delta\Lambda = \pm 1$.

$\Delta\Lambda = +1$	$\Delta\Lambda = -1$		$S_{J',J''}$
$P_1(J): S_{J,J+1}$	$R_1(J-1): S_{J-1,J-2}$	$Q_1(J): S_{J,J}$	$\frac{(J-\Lambda-1)(J-\Lambda)}{32JC_1'(J-1)C_1''(J)} \{ (J-\Lambda+1)(J+\Lambda)u_1^{'+}(J-1)u_1^{'+}(J) + (J-\Lambda-2)(J+\Lambda+1)u_1^{''-}(J-1)u_1^{''-}(J) + 8(J-\Lambda-2)(J-\Lambda)(J+\Lambda)^2 \}^2,$ (П.5.40)
$Q_1(J): S_{J,J}$	$Q_1(J): S_{J,J}$	$Q_1(J): S_{J,J}$	$\frac{(2J+1)(J+\Lambda+1)(J-\Lambda)}{32J(J+1)C_1'(J)C_1''(J)} \{ (J-\Lambda+1)(J+\Lambda)u_1^{'+}(J)u_1^{'+}(J) + (J-\Lambda-1)(J+\Lambda+2)u_1^{''-}(J)u_1^{''-}(J) \}^2 + 8(J-\Lambda-1)(J+\Lambda)(J+\Lambda+1)^2,$ (П.5.41)
$R_1(J): S_{J,J-1}$	$P_1(J+1): S_{J+1,J+2}$	$P_1(J+1): S_{J+1,J+2}$	$\frac{(J+\Lambda+1)(J+\Lambda+2)}{32(J+1)C_1'(J+1)C_1''(J)} \{ (J-\Lambda+1)(J+\Lambda)u_1^{'+}(J+1)u_1^{'+}(J) + (J-\Lambda)(J+\Lambda+3)u_1^{''-}(J+1)u_1^{''-}(J) + 8(J-\Lambda)^2(J+\Lambda)(J+\Lambda+2) \}^2,$ (П.5.42)
$P_2(J): S_{J,J+1}$	$R_2(J-1): S_{J-1,J-2}$	$R_2(J-1): S_{J-1,J-2}$	$\frac{2(J-\Lambda-1)(J-\Lambda)}{JC_2'(J-1)C_2''(J)} \{ 1/2\Lambda(\Lambda+1)(Y'-2)(Y''-2) + (J-\Lambda+1)(J+\Lambda) + (J-\Lambda-2)(J+\Lambda+1) \}^2,$ (П.5.43)
$Q_2(J): S_{J,J}$	$Q_2(J): S_{J,J}$	$Q_2(J): S_{J,J}$	$\frac{2(2J+1)(J+\Lambda+1)(J-\Lambda)}{J(J+1)C_2'(J)C_2''(J)} \{ 1/2\Lambda(\Lambda+1)(Y'-2)(Y''-2) + (J-\Lambda+1)(J+\Lambda) + (J-\Lambda-1)(J+\Lambda+2) \}^2,$ (П.5.44)
$R_2(J): S_{J,J-1}$	$P_2(J+1): S_{J+1,J+2}$	$P_2(J+1): S_{J+1,J+2}$	$\frac{2(J+\Lambda+1)(J+\Lambda+2)}{(J+1)C_2'(J+1)C_2''(J)} \times \{ 1/2\Lambda(\Lambda+1)(Y'-2)(Y''-2) + (J-\Lambda+1)(J+\Lambda) + (J-\Lambda)(J+\Lambda+3) \}^2,$ (П.5.45)

$$\Delta\Lambda = +1 \qquad \Delta\Lambda = -1$$

$$P_3(J): S_{J,J+1} \qquad R_3(J-1): S_{J-1,J-2} \qquad S_{J',J''} \\ \frac{(J-\Lambda-1)(J-\Lambda)}{32JC_3'(J-1)C_3''(J)} \{ (J-\Lambda+1)(J+\Lambda)u_3'^-(J-1)u_3''^-(J) + \\ + (J-\Lambda-2)(J+\Lambda+1)u_3^+(J-1)u_3''^+(J) + \\ + 8(J-\Lambda-1)(J-\Lambda+1)(J+\Lambda+1) \}^2, \quad (\text{П.5.46})$$

$$Q_3(J): S_{J,J} \qquad Q_3(J): S_{J,J} \\ \frac{(2J+1)(J+\Lambda+1)(J-\Lambda)}{32J(J+1)C_3'(J)C_3''(J)} \{ (J-\Lambda+1)(J+\Lambda)u_3'^-(J)u_3''^-(J) + \\ + (J-\Lambda-1)(J+\Lambda+2)u_3^+(J)u_3''^+(J) + \\ + 8(J-\Lambda)(J-\Lambda+1)(J+\Lambda+1)(J+\Lambda+2) \}^2, \quad (\text{П.5.47})$$

$$R_3(J): S_{J,J-1} \qquad P_3(J+1): S_{J+1,J+2} \\ \frac{(J+\Lambda+1)(J+\Lambda+2)}{32(J+1)C_3'(J+1)C_3''(J)} \{ (J-\Lambda+1)(J+\Lambda)u_3'^-(J+1)u_3''^-(J) + \\ + (J-\Lambda)(J+\Lambda+3)u_3^+(J+1)u_3''^+(J) + \\ + 8(J-\Lambda+1)^2(J+\Lambda+1)(J+\Lambda+3) \}^2, \quad (\text{П.5.48})$$

П.5.3.3. Переходы ${}^3\Sigma-{}^3\Delta$, $\Delta\Lambda = \pm 2$. В отличие от приведенных выше формул, где Λ обозначает меньшую величину для двух состояний, при вычислении величин, определяемых формулами (П.5.23), (П.5.24), в данном случае $\Lambda = 2$.

$$\Delta\Lambda = -2$$

$$\Delta\Lambda = +2$$

$$S_{J',J''}$$

$$P_1(J): S_{J,J+1} \qquad R_1(J-1): S_{J,J-1} \qquad S_{J',J''} \\ \frac{(J+1)(J+2)}{2(2J-1)C_1(J)} \{ (J-1)u_1^+(J) + 2(J-2)(J+2) \}^2, \quad (\text{П.5.49})$$

$$Q_1(J): S_{J,J} \qquad Q_1(J): S_{J,J} \\ \frac{(J-1)(J+2)}{2JC_1(J)} \{ Ju_1^+(J) + 2(J-2)(J+2) \}^2, \quad (\text{П.5.50})$$

$\Delta\Lambda = -2$	$\Delta\Lambda = +2$	$S_{J',J''}$
$R_1(J) : S_{J,J-1}$	$P_1(J+1) : S_{J+1,J+2}$	$\frac{(J-1)J(J+2)}{2(J+1)(2J+3)C_1(J)} \{ (J+1)u_1^+(J) + 2(J-2)(J+2) \}^2$, (П.5.51)
$P_2(J) : S_{J,J+1}$	$R_2(J-1) : S_{J-1,J-2}$	$\frac{4(J+1)(J+2)}{JC_2(J)} (Y-2)^2$, (П.5.52)
$Q_2(J) : S_{JJ}$	$Q_2(J) : S_{JJ}$	$\frac{4(J-1)(J+2)(2J+1)}{J(J+1)C_2(J)} (Y-2)^2$, (П.5.53)
$R_2(J) : S_{J,J-1}$	$P_2(J+1) : S_{J+1,J+2}$	$\frac{4(J-1)J}{(J+1)C_2(J)} (Y-2)^2$, (П.5.54)
$P_3(J) : S_{J,J+1}$	$R_3(J-1) : S_{J-1,J-2}$	$\frac{(J-1)(J+1)(J+2)}{2J(2J-1)C_3(J)} \{ Ju_3^-(J) + 2(J-1)(J+3) \}^2$, (П.5.55)
$Q_3(J) : S_{J,J}$	$Q_3(J) : S_{J,J}$	$\frac{(J-1)(J+2)}{2(J+1)C_3(J)} \{ (J+1)u_3^-(J) + 2(J-1)(J+3) \}^2$, (П.5.56)
$R_3(J) : S_{J,J-1}$	$P_3(J+1) : S_{J+1,J+2}$	$\frac{(J-1)J}{2(2J+3)C_3(J)} \{ (J+2)u_3^-(J) + 2(J-1)(J+3) \}^2$, (П.5.57)

Факторы интенсивности в сателлитных ветвях приведены в работе [1, табл. 3.11].

П.5.4. Нормировка вращательных факторов интенсивности

До настоящего времени нет единой точки зрения на правила сумм для факторов $S_{J', J''}$. Недавний обзор вариантов, предлагаемых в различных публикациях, приведен в работе [3]. На практике эти различия могут приводить к затруднениям относительно редко, если в измерениях используются комбинации линий, относящихся к различным системам и полосам переходов. По мнению авторов [3] наиболее удобной была бы нормировка, одновременно удовлетворяющая требованиям:

- факторы X-Л совпадают для излучения и поглощения;
- фактор X-Л для мультиплетной линии должен быть равен сумме факторов X-Л для отдельных компонент;
- нормировка должна быть универсальной для спин-разрешенных и спин-запрещенных переходов.

Этим требованиям отвечают правила суммирования по всем ЭКВ переходам:

$$\sum_{\Sigma', \Sigma''} \sum_{v', v''} \sum_{J'} S_{J', J''} = (2 - \delta_{0, A' + A''})(2S'' + 1)(2J'' + 1), \quad (\text{П.5.58})$$

$$\sum_{\Sigma', \Sigma''} \sum_{v', v''} \sum_{J''} S_{J', J''} = (2 - \delta_{0, A' + A''})(2S' + 1)(2J' + 1). \quad (\text{П.5.59})$$

Укажем фактические нормировки в формулах данного Приложения.

Переходы	Нормировка
Синглетные	$2J + 1$
Дублетные	$(2S + 1)(2J + 1) = 2(2J + 1)$
Триплетные:	
${}^3X-{}^3X, {}^3X-{}^3Y,$	$(2S + 1)(2J + 1) = 3(2J + 1)$
кроме	
${}^3\Sigma^+ - {}^3\Sigma^-, {}^3\Sigma^- - {}^3\Sigma^+$	$2(2J + 1)$
${}^3\Sigma^- - {}^3\Delta$	$8(2J + 1)$

Таким образом, принятые в работах [1,2] и использованные в данном приложении нормировки факторов X-Л соответствуют рекомендуемому в работе [3] с точностью до множителя $(2 - \delta_{0, A' - A''})$.

П.5.5. О символической записи

Совокупность приведенных в данном приложении формул для дипольно-разрешенных переходов с «чистыми» типами связи « a »–« a », « b »–« b », « a »–« b », « b »–« a » без ограничений на S , L и Σ может быть записана в компактной форме [4]. Это может быть полезным при численных расчетов факторов Х-Л на ЭВМ с помощью специальных пакетов программ типа «Mathematics». Для « a »–« a » переходов

$$S_{J'J''} = H_1(L', L'', \Sigma')(2J' + 1)(2J'' + 1) \begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ \Omega' & L'' - L' & -\Omega'' \end{pmatrix}^2, \quad (\text{П.5.60})$$

где $H_1(L', L'', \Sigma') = \begin{cases} 2, & \text{если } L' = \Sigma' = 0, \quad L'' = 1 \quad \text{или} \\ & L'' = \Sigma'' = 0, \quad L' = 1, \\ 1 & \text{в остальных случаях.} \end{cases}$

Для переходов « b »–« b »

$$S_{J'J''} = H(L', L'')(2J' + 1)(2J'' + 1)(2N' + 1)(2N'' + 1) \times \begin{pmatrix} N' & 1 & N'' \\ L' & L'' - L' & -L'' \end{pmatrix}^2 \begin{Bmatrix} 1 & J' & J'' \\ S & N'' & N' \end{Bmatrix}^2, \quad (\text{П.5.61})$$

где $H(L', L'') = \begin{cases} 2, & \text{если } L' = 0, \quad L'' = 1 \quad \text{или} \\ & L'' = 0, \quad L' = 1, \\ 1 & \text{в остальных случаях.} \end{cases}$

Здесь, поскольку интеркомбинационные переходы не рассматриваются, $S' = S = S$.

Для переходов « a »–« b », « b »–« a »

$$S_{J'J''} = H_2(L', L'', \Sigma')(2J' + 1)(2J'' + 1)(2N'' + 1) \times \begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ L' + \Sigma' & L'' - L' & -L'' - \Sigma' \end{pmatrix}^2, \quad (\text{П.5.62})$$

где $H_2(L', L'', \Sigma') = \begin{cases} 2, & \text{если } L' = \Sigma' = 0, \quad L'' = 1 \quad \text{или} \\ & (L')^2 + (\Sigma')^2 \neq 0, \quad L'' = 0, \\ 1 & \text{в остальных случаях.} \end{cases}$

В этих выражениях в круглых скобках — $3j$ -символы, в фигурных — $6j$ -символы, формулы для которых приведены во многих книгах, например в [5].

Нормировка

$$\sum_{J''} S_{J'J''} = (2J' + 1)H, \quad \sum_{J'} S_{J'J''} = (2J'' + 1)H.$$

Аналогичные (П.5.58)–(П.5.61) [4] компактные формулы приведены в книге [6].

Список литературы

1. *Kovach I.* Rotational structure in the spectra of diatomic molecules. — Budapest: Akademiai Kiado, 1969. — 320 p.
2. *Whitting E.E., Paterson J.A., Kovach I., Nicholls R.W.* Computer checking of rotational line intensity factors for diatomic transitions // *J. Mol. Spectrosc.* 1973. V. 47. P. 84–98.
3. Вероятности оптических переходов двухатомных молекул / Л. А. Кузнецова, Н. Е. Кузьменко, Ю. Я. Кузяков, Ю. А. Пластинин; Под ред. *Р. В. Хохлова.* — М.: Наука, 1980. — 320 с.
4. *Рубин П. Л.* Факторы интенсивности линий в электронных спектрах двухатомных молекулах // *Опт. и спектроск.* 1966. Т. 20. Вып. 4. С. 576–581.
5. *Собельман И. И.* Введение в теорию атомных спектров. — М.: Наука, 1977. — 319 с.
6. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Квантовая механика. — 3 изд. — М.: Наука, 1974. — 752 с.

П Р И Л О Ж Е Н И Е 6

**СВЕДЕНИЯ ОБЩЕГО ХАРАКТЕРА
ДЛЯ ЗАДАЧ СПЕКТРОСКОПИИ ПЛАЗМЫ**

1. *Физические константы*

Скорость света в вакууме	$c = 2,99792 \cdot 10^{10}$ см/с
Заряд электрона	$e = 4,803 \cdot 10^{-10}$ СГСЭ = $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл
Масса электрона	$m_e = 9,109 \cdot 10^{-28}$ г
Отношение масс протона и электрона	$M_p/m_e = 1836$
Энергия покоя электрона	$\varepsilon_e = m_e c^2 = 8,185 \cdot 10^{-7}$ эрг = 511 кэВ
Классический радиус электрона	$r_e = e^2/m_e c^2 = 2,818 \cdot 10^{-13}$ см
Масса протона	$M_p = 1,672 \cdot 10^{-24}$ г
Атомная единица массы	$M_A = M_O/16 = 1,6598 \cdot 10^{-24}$ г
Постоянная Планка	$h = 6,625 \cdot 10^{-27}$ эрг · с, $\hbar = h/2\pi = 1,054 \cdot 10^{-27}$ эрг · с
Комптоновская длина волны	$\lambda_0 = h/m_e c = 2,426 \cdot 10^{-10}$ см
Магнетон Бора	$\mu_B = 0,927 \cdot 10^{-20}$ эрг/Гс
Ядерный магнетон	$\mu_n = 5,05 \cdot 10^{-24}$ эрг/Гс
Магнитный момент протона	$\mu_p(H) = 14,10 \cdot 10^{-24}$ эрг/Гс
Томсоновское сечение рассеяния	$\sigma_{Th} = 8\pi r_e^2/3 = 6,65 \cdot 10^{-25}$ см ²
Число молекул в 1 моле вещества (число Авогадро)	$N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Постоянная Больцмана	$k_B = 1,3807 \cdot 10^{-16}$ эрг/К = $= 1,3807 \cdot 10^{-23}$ Дж/К
Постоянная Стефана–Больцмана	$\sigma = 5,67 \cdot 10^{-5}$ эрг/(см ² · с · К ⁴)

2. Атомные величины

Радиус первой боровской орбиты	$r_B = h^2/4\pi^2 m_e e^2 = 0,529 \cdot 10^{-8}$ см
Скорость электрона на первой боровской орбите	$v_B = 2\pi e^2/h = 2,187 \cdot 10^8$ см/с
Электрическое поле на первой боровской орбите	$F = e/r_B^2 = 5,14 \cdot 10^9$ В/см
Потенциал ионизации атома водорода	$I_H = e^2/2r_B = 13,60$ эВ = $109\,678,76$ см ⁻¹
Постоянная Ридберга	$Ry = I_H/h = 2\pi^2 e^4 m_e/h^3 = 3,290 \cdot 10^{15}$ с ⁻¹
Постоянная тонкой структуры	$\alpha = e^2/\hbar c = 7,297 \cdot 10^{-3}$, $\alpha^{-1} = 137,036$

Потенциалы ионизации различных атомов и однократных ионов показаны на рис. П.6.1.

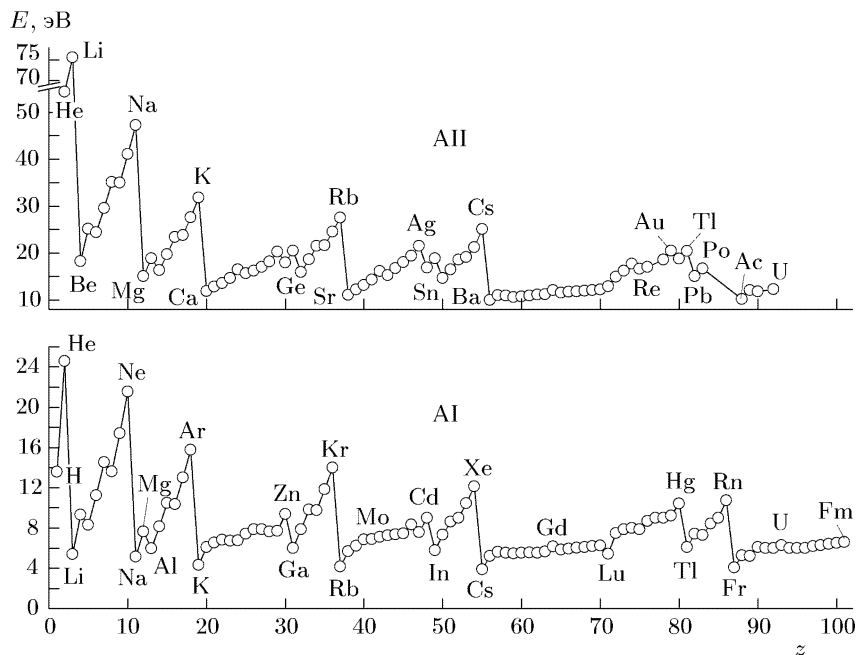


Рис. П.6.1. Потенциалы ионизации нейтральных атомов AI и однократных ионов AII в зависимости от порядкового номера элемента

3. Соответствие спектральных и традиционных энергетических единиц измерений

	Волновое число ν , см ⁻¹	Длина волны λ , см	Энергия W , эрг	Энергия W , эВ	Энергия W , ккал/моль	Температура T , К
1 см ⁻¹		1	1,9857 × 10 ⁻¹⁶	1,2397 × 10 ⁻⁴	2,8578	1,4388
1 эрг	0,5036 × 10 ¹⁶	1,9857 × 10 ⁻¹⁶		6,2426 × 10 ¹¹	1,4391 × 10 ¹⁶	0,7246
1 эВ	8066,63	12396,8 × 10 ⁻⁸	1,6019 × 10 ⁻¹²		23053	11606,16
1 кал/моль	0,3499	2,8578	0,6949 × 10 ⁻¹⁶	4,3378 × 10 ⁻⁵		0,5034
1 К	0,6950	1,4388	1,3801 × 10 ⁻¹⁶	0,8616 × 10 ⁻⁴	1,9863	

4. Электрические единицы

Заряд	1 Кл = 3 · 10 ⁹ СГСЕ = 6,25 · 10 ¹⁸ , электронных зарядов = 9 · 10 ¹¹ В · см
Ток	1 А = 1 Кл/с
Напряжение	1 В = (1/300) СГСЭ
Сопротивление	1 Ом = (1/9) · 10 ¹¹ СГСЭ = (1/30) с
Проводимость	σ [Ом ⁻¹ · см ⁻¹] = (1/9) · 10 ¹¹ σ [с ⁻¹]
Емкость	1 Ф = 9 · 10 ¹¹ СГСЭ см
Энергия	1 Дж = 10 ⁷ СГСЭ эрг
Мощность	1 Вт = 10 ⁷ СГСЭ эрг · с ⁻¹

5. Величины из молекулярной кинетики

Давление:	
— нормальная атмосфера	
	1 атм = 1,013 · 10 ⁶ дин/см ² (эрг/см ³) = 1,013 · 10 ⁵ Па
— бар	
	1 бар = 10 ⁵ Па
— атмосфера при 0 °С	
	1 атм = 760 мм рт. ст. = 760 Торр = 1,013 · 10 ⁵ Па
— Торр	
	1 Торр = 1 мм рт. ст. = 133,3 Па

Продолжение

Давление
— Паскаль

$$1 \text{ Па} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ Торр}$$

Число молекул в 1 см^3 при 0°C и 1 атм (число Лошмидта)

$$N_L = 2,687 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$$

Число молекул в 1 см^3 при 20°C и 1 Торр

$$3,295 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$$

Скорость частицы с относительной атомной массой A

$$v = 1,38 \cdot 10^6 \sqrt{\varepsilon [\text{эВ}]/A} \text{ см/с}$$

Средняя тепловая скорость частицы

$$\bar{v}_e = 1,45 \cdot 10^4 \sqrt{T [\text{K}]/A} = 1,56 \cdot 10^6 \sqrt{T [\text{эВ}]/A} \text{ см/с}$$

Скорость электрона

$$v_e = 5,93 \cdot 10^7 \sqrt{\varepsilon [\text{эВ}]} \text{ см/с}$$

Средняя тепловая скорость электрона

$$\bar{v}_e = 6,21 \cdot 10^5 \sqrt{T [\text{K}]} = 6,71 \cdot 10^7 \sqrt{T [\text{эВ}]} \text{ см/с}$$

Атомная единица сечения

$$\sigma_B = \pi r_B^2 = 0,88 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$$

6. Величины из физики газового разряда

Напряженность электрического поля:

— приведенная к плотности газа E/N

$$1 \text{ Тд(Таунсенд)} = 10^{-17} \text{ В} \cdot \text{см}^2$$

— приведенная к давлению газа

$$E/p [\text{В}/(\text{см} \cdot \text{Торр})] = 3,30 \cdot 10^{16} E/N [\text{В} \cdot \text{см}^2] = 0,33E/N \text{ Тд}$$

Дебаевский радиус

$$r_D = \sqrt{kT_e/4\pi e^2 n_e} = 6,88 \sqrt{T_e [\text{K}]/n_e} = 742 \sqrt{T_e [\text{эВ}]/n_e} \text{ см}$$

Плазменная частота

$$\omega_p = (4\pi e^2 n_e/m_e)^{1/2} = 5,65 \cdot 10^4 n_e^{1/2} \text{ с}^{-1}$$

Продолжение

Критическая плотность электронов

$$n_{\text{кр}} = m_e \omega^2 / 4\pi e^2 = 1,24 \cdot 10^4 (f [\text{МГц}])^2 \text{ см}^{-3} = 1,11 \cdot 10^{13} (\lambda [\text{см}])^{-2} \text{ см}^{-3}$$

Электронная проводимость

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{e^2 n_e \nu_c}{m_e (\omega^2 + \nu_c^2)} = 2,53 \cdot 10^8 n_e \frac{\nu_c}{(\omega^2 + \nu_c^2)} \text{ с}^{-1} = \\ &= 2,82 \cdot 10^{-4} n_e \frac{\nu_c}{(\omega^2 + \nu_c^2)} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}; \quad (\nu_c \text{ и } \omega) \text{ с}^{-1} \end{aligned}$$

Среднеквадратичное поле электромагнитной волны

$$E = 19 \sqrt{I [\text{Вт}/\text{см}^2]} \text{ В}/\text{см}$$

Список литературы

1. Физическая энциклопедия.
2. *Радец А. А., Смирнов Б. М.* Параметры атомов и атомных ионов. — М.: Энергоатомиздат, 1986. — 344 с.
3. *Фриш С. Э.* Оптические спектры атомов. — М.; Л.: Физматгиз, 1963. — 640 с.
4. *Райзер Ю. П.* Физика газового разряда. — М.: Наука, 1982. — 536 с.
5. *Яценко А. С.* Диаграммы Гротриана нейтральных атомов. — Новосибирск: ВО Наука, 1993. — 136 с.
6. *Яценко А. С.* Диаграммы Гротриана однократных ионов. — Новосибирск: Наука, 1996. — 128 с.

Научное издание

ОЧКИН Владимир Николаевич

СПЕКТРОСКОПИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

Редактор *М.Б. Козинцова*

Оригинал-макет: *А.А. Пярнпуу*

Оформление переплета: *А.Ю. Алехина*

Подписано в печать 05.04.06. Формат 60×90/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 29,5.
Уч.-изд. л. 29,5. Тираж 200 экз. Заказ №

Издательская фирма «Физико-математическая литература»
МАИК «Наука/Интерпериодика»
117997, Москва, ул. Профсоюзная, 90
E-mail: fizmat@maik.ru, fmlsale@maik.ru;
<http://www.fml.ru>

Отпечатано с готовых диапозитивов
в ОАО «Московская типография № 6»
115088, г. Москва, Ж-88, ул. Южнопортовая, 24

ISBN 5-9221-0701-1



9 785922 107013