

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Кафедра молекулярной и биологической физики

**ИЗМЕРЕНИЕ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ И КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУР В
ГАЗОВОМ РАЗРЯДЕ
ПО СПЕКТРУ МОЛЕКУЛЫ N₂**

Лабораторная работа №20
по курсу *Физические методы исследования*

Москва
МФТИ
2014.02.22

УДК 544.3

Измерение вращательной и колебательной температур в газовом разряде по спектру молекулы N₂: Лабораторная работа по курсу: Физические методы исследования.
/ Сост. Е.Н. Кукаев, И.Н. Косарев – М.: МФТИ, 2014, - 24с.

Работа посвящена ознакомлению со спектральными методами измерения поступательной, вращательной и колебательной температур в газоразрядной плазме и приобретению навыков работы со спектральными приборами. В описании излагается краткая теория формирования молекулярных спектров в газоразрядной плазме на примере молекулы азота, дается краткий обзор различных методов измерения температур в неравновесных условиях низкотемпературной плазмы. Рассматриваются методы измерения вращательной температуры в газоразрядной воздушной плазме по неразрешенной вращательной структуре излучения 0–0- полосы (2+)-системы азота и колебательной температуры по относительной интенсивности электронно-колебательных полос (2+)-системы азота.

УДК 544.3

Печатается по изданию:

Брагин В.Е., Быканов А.Н. Лабораторная работа по курсу: Физические методы исследования. Измерение вращательной. Колебательной температур в газовом разряде по спектру молекулы азота. М.:МФТИ,1997.

Оглавление

Введение	4
Молекулярные спектры.....	4
Методы измерения поступательной, вращательной, колебательной температур в газовом разряде	10
Замечания о корректности метода определения T_{rot} и T_{vib} по электронно-колебательно-вращательным спектрам молекулы азота	13
Методика измерения вращательной температуры.....	15
Методика измерения колебательной температуры.....	16
Устройство экспериментальной установки.....	16
Порядок работы с установкой.....	17
Замечания по технике безопасности.....	21
Выполнение работы.....	21
Обработка экспериментальных данных.....	21
Контрольные вопросы.....	23
Литература основная	24
Литература дополнительная.....	24

Введение

Низкотемпературная плазма газового разряда является неравновесной средой, в которой значения поступательной, вращательной, колебательной и электронной температур обычно заметно различаются. В данной работе значения вращательной и колебательной температур определяются по электронно-колебательно-вращательным спектрам излучения второй положительной системы азота. В качестве объекта исследования рассматривается тлеющий разряд в воздухе при давлении 10-30 Тор, поддерживаемый в потоке газа между двумя электродами специальной конструкции.

Молекулярные спектры

В отличие от атомов, у которых каждому электронному состоянию соответствует уровень энергии, имеющий определенное значение, об энергии молекул можно говорить лишь при фиксации положения ядер. Поэтому уровни энергии молекулы или, как их называют, электронные термы, представляют собой функции от взаимного расположения ядер. В простейшем случае двухатомной молекулы электронный терм является функцией энергии молекулы от расстояния между ядрами (рис. 1).

В двухатомной молекуле сохраняется проекция суммарного орбитального момента электронов на линию, проходящую через ее ядра (ось молекулы). Эта проекция принимает значения $\Lambda = 0, 1, 2, 3, \dots$, соответственно термы обозначаются большими буквами греческого алфавита ($\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$).

Каждое электронное состояние молекулы характеризуется полным спином S всех электронов. При $S \neq 0$ имеет место вырождение по направлениям полного спина кратности $2S + 1$. Число $2S + 1$ называется мультиплетностью терма и пишется в виде верхнего левого индекса у символа терма. Так, запись $^3\Pi$ означает терм с $\Lambda = 1, S = 1$.

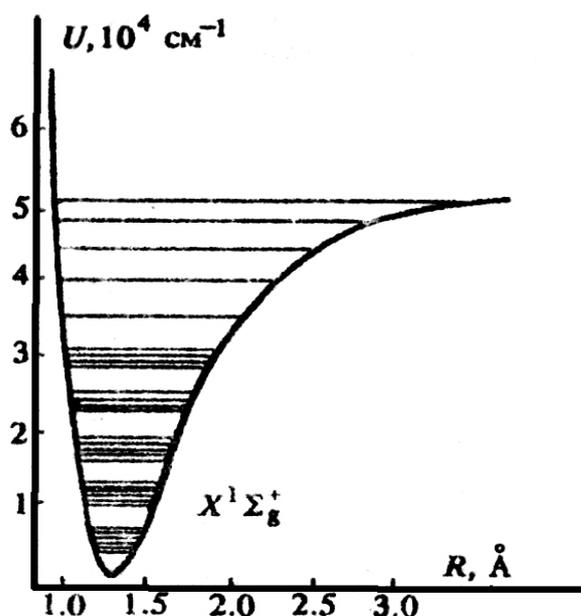


Рис. 1. Электронный терм двухатомной молекулы.

При отражении волновых функций электронов в плоскости, проходящей через ось молекулы, меняется знак орбитального электронного момента относительно этой оси при неизменной энергии молекулы, поэтому термы с $\Lambda \neq 0$ двукратно вырождены, точнее расщепляются на два вследствие существования взаимодействия между вращением молекулы и движением электронов (Λ – удвоение). Если же $\Lambda = 0$, то при симметричном отражении функции состояние молекулы вообще не изменяется. Поскольку двукратное отражение в одной и той же плоскости есть тождественное преобразование, то отражение есть не что иное, как умножение функции на ± 1 . Таким образом, необходимо различать Σ -термы, волновая функция которых не меняется при отражении и меняет свой знак, соответственно Σ^+ , Σ^- . Гомоядерные молекулы обладают еще и центром симметрии, относительно которого волновая функция будет либо четной (gerade), либо нечетной (ungerade), в этом случае появляется еще один индекс в обозначении терма: Π_g , Π_u .

Как правило, основное состояние двухатомных молекул обладает полной симметрией и основной терм есть $^1\Sigma_g^+$, либо $^1\Sigma^+$. Исключение составляют, например, молекулы O_2 и NO (основные состояния которых, соответственно $^3\Sigma_g^-$ и $^2\Pi$).

Последовательные электронные состояния обозначаются буквами X (основное состояние), A , B , C , ..., или a , b , c , ... (например, $X^1\Sigma_g^+$, $C^3\Pi_u$, $b^2\Delta$). В случае ионизованных молекул к буквам добавляется штрих: A' , B' , C' , ...

Полное энергетическое состояние молекулы зависит также от ее колебательного и вращательного движений. Энергии этих степеней свободы имеют дискретные значения и описываются колебательным квантовым числом (ν) и полным вращательным квантовым числом (J). Таким образом, энергетический спектр одного электронного состояния двухатомной молекулы представляет собой ряд последовательных колебательных уровней, имеющих тонкую вращательную структуру. Расстояние между колебательными уровнями уменьшается с ростом ν из-за ангармонизма, т. е. отклонения от параболичности электронного терма. Расстояние между вращательными уровнями увеличивается, так как $E_{rot} \propto J(J+1)$. Между разностями соседних электронных, колебательных и вращательных уровней существует соотношение:

$$\Delta E_e \gg \Delta E_{vib} \gg \Delta E_{rot}.$$

Характерные значения составляют:

$$\Delta E_e \propto 10^4 \text{ см}^{-1},$$

$$\Delta E_{vib} \propto 10^3 \text{ см}^{-1},$$

$$\Delta E_{rot} \propto 10^0 \text{ см}^{-1}.$$

Наиболее употребимые в спектроскопии единицы, через которые выражается энергия излучения — это длина волны излучения ($\lambda = \frac{c}{\nu}$) и волновое число ($\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$, где ν — частота волны, $E = h\nu$). Длина волны измеряется в ангстремах (\AA), нанометрах (нм) и микронах (мкм). $1\text{\AA} = 10^{-8} \text{ см}$, $1\text{мкм} = 10000\text{\AA}$, $1\text{нм} = 10\text{\AA}$.

Волновому числу 1см^{-1} соответствуют:

$$\lambda = 10^8 \text{\AA}, \nu = 3 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}, h\nu = 1.8067 \text{ эВ} = 1,44 \text{ К}.$$

Рассмотрим теперь переходы между различными состояниями молекулы. Переходы с изменением только вращательного числа называются вращательными, с изменением колебательного числа — колебательно-вращательными, с изменением электронного состояния — электронно-колебательно-вращательными. В дальнейшем будем говорить об электронно-колебательно-вращательных переходах. Допустимые переходы

между различными электронными состояниями подчинены некоторым правилам отбора. Эти правила зависят от типа связи между орбитальным движением электронов, их спином и вращением молекулы. Во многих важных случаях правила отбора следующие:

$$\Delta L = 0, \pm 1,$$

мультиплетность $2S + 1$ не меняется,

запрещены переходы $\Sigma^+ \rightarrow \Sigma^-$, $\Sigma^- \rightarrow \Sigma^+$ и переходы $g \rightarrow g$, $u \rightarrow u$,

при изменении колебательного квантового числа выполняется принцип Франка-Кондона,

при изменении вращательного квантового числа жестким требованием является $\Delta J = 0, \pm 1$, причем запрещен переход $0 \rightarrow 0$,

в случае $\Sigma \rightarrow \Sigma$ переходов отсутствуют также переходы с $\Delta J = 0$.

В первом приближении будем считать, что электрическое, колебательное и вращательное движение в молекуле происходят независимо, а мультиплетное расщепление очень мало по сравнению с вращательной структурой. Тогда полную энергию молекулы можно представить в виде суммы соответствующих слагаемых.

При не слишком интенсивных колебаниях последние близки к гармоническим и их энергия равна

$$E_{vib} = hc\omega_e(v + 1/2), \quad (1)$$

где ω_e - волновое число колебательного перехода, которое выражается в $см^{-1}$, а v - колебательное квантовое число.

Энергия вращательного движения характеризуется вращательным квантовым числом J и моментом инерции молекулы I :

$$E_{rot} = \frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 I} = hcB_e J(J+1), \quad (2)$$

где $B_e = \frac{h}{8\pi^2 cI}$ - вращательная постоянная.

В первом приближении полная энергия молекулы в отсутствии полей равна

$$E = E_{transl} + E_e + E_{vib} + E_{rot}, \quad (3)$$

Обозначим верхнее электронное состояние перехода одним штрихом, а нижнее - двумя. Для определенности будем рассматривать излучательные переходы. Энергия излученного кванта равна разности энергия верхнего и нижнего состояний:

$$h\nu = E' - E'' \quad (4)$$

Оценим изменение поступательной энергии при акте излучения. Из закона сохранения импульса найдем изменение скорости молекулы:

$$\Delta V = \frac{P_{\text{фотона}}}{M_{\text{молекулы}}} = \frac{h\nu}{cM} \quad (5)$$

Это соответствует относительному изменению энергии

$$\frac{\Delta E_{transl}}{E_{transl}} \approx \frac{2V\Delta V}{V^2} = \frac{2h\nu}{MVc} \approx \frac{E_{\text{кванта}}}{E_{\text{менл}}} \frac{V_{\text{менл}}}{c} \quad (6)$$

Подставив характерные значения $E_{\text{кванта}} \approx 3\text{эВ}$, $E_{\text{менл}} \approx 0,3\text{эВ}$, $V \approx 3 \cdot 10^5 \text{ см/с}$ получим

$$\frac{\Delta E_{transl}}{E_{transl}} \approx 10^{-4}. \quad (7)$$

Таким образом, поправка на изменение поступательной энергии при излучении не превосходит 0,01% и ее можно не учитывать.

Итак, в первом приближении, можно пренебречь изменением поступательной энергии при оптическом переходе и энергия молекулы может быть записана в следующем виде:

$$E = E_e + hcw_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + hcB_e J(J+1). \quad (8)$$

Волновое число, соответствующее переходу, будет равно:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{E' - E''}{hc} = \left[\frac{E'_e - E''_e}{hc} \right] + \left[w'_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) - w''_e \left(\nu'' + \frac{1}{2} \right) \right] + [B'_e J'(J'+1) - B''_e J''(J''+1)] \quad (9)$$

Так как $\omega'_e \neq \omega''_e$, то колебательные полосы с $\nu \neq const$ не совпадают и образуют так называемые секвенции (например, переходы $0 \rightarrow 0, 1 \rightarrow 1, 2 \rightarrow 2$ и т.д.). Однако расстояние между секвенциями остается все же меньше расстояния между полосами с различными $\Delta\nu$. В соответствии с правилами отбора по J, J' и J'' могут быть связаны только следующим образом:

$$\Delta J = \begin{cases} -1 & (P\text{-ветвь}), \\ 0 & (Q\text{-ветвь}), \\ +1 & (R\text{-ветвь}). \end{cases}$$

Волновые числа ветвей находятся из формул:

$$P: \quad \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_{\nu, \nu''}} + (B'_e - B''_e)J''^2 - (B'_e + B''_e)J'', \quad J'' \geq 1, \quad (10)$$

$$Q: \quad \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_{\nu, \nu''}} + (B'_e - B''_e)J''^2 - (B'_e + B''_e)J'', \quad J'' \geq 1, \quad (11)$$

$$R: \quad \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_{\nu, \nu''}} + (B'_e - B''_e)J''^2 - (3B'_e + B''_e)J'' + 2B''_e, \quad J'' \geq 0. \quad (12)$$

Здесь $\frac{1}{\lambda_{\nu, \nu''}}$ – константа, представляющая собой волновое число, которое

соответствует электронно-колебательному переходу в отсутствие вращательной структуры. Вращательная структура зависит от того, какая из двух вращательных постоянных больше: B'_e или B''_e . Зависимости волновых чисел $\frac{1}{\lambda}$ от квантового числа

J'' , построенные по формулам (10) – (12), приведены на рисунке 2 (диаграммы Форта). В случае $B'_e > B''_e$ **P**-ветвь имеет возвратную структуру. Линии идут сначала в область низких частот, сгущаются и поворачивают в обратную сторону. В этом случае спектр имеет низкочастотную границу (красный кант и, соответственно, фиолетовое оттенение). Спектр для случая $B'_e < B''_e$ имеет фиолетовый кант и красное оттенение. В этом случае возвратна **R**-ветвь.

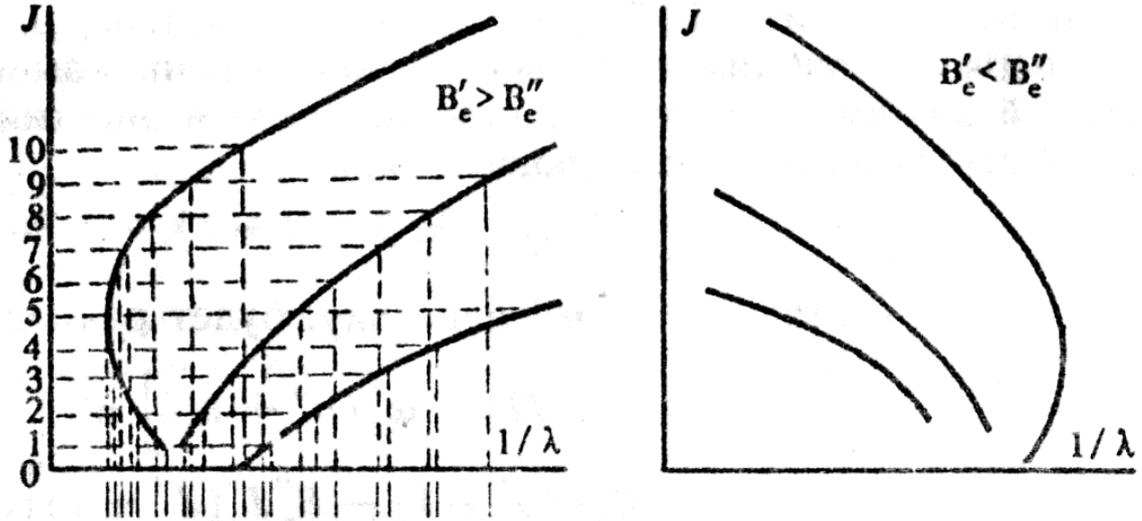


Рис. 2. Диаграммы Фортра.

Следующим приближением при расчете спектра двухатомной молекулы является учет ангармонизма колебательной энергии, нежесткости ротатора и связи вращательного и колебательного движений. Эти поправки в порядке малости выражаются формулами:

$$\frac{E_{vib}}{hc} = \omega_e (v + 1/2) - x_e \omega_e (v + 1/2)^2 \quad (13)$$

$$\frac{E_{rot}}{hc} = B_v J(J+1) - D_e J^2 (J+1)^2 \quad (14)$$

$$B_v = B_e - \alpha_v (v + 0.5) \quad (15)$$

$$D_v = D_e + \beta_e (v + 0.5) \quad (16)$$

Причем справедливы соотношения [2]:

$$\frac{\alpha_e}{\beta_e} \approx 1.4 \frac{x_e \omega_e}{\omega_{size} + l_e}; D_e = \frac{4B_e^3}{\omega_e^2} \quad (17)$$

В силу различной заселенности энергетических состояний и различий в вероятностях оптических переходов, связанных с правилом отбора и взаимным положением электронных термов, интенсивности колебательных полос, а так же интенсивности вращательных линий в пределах одной колебательной полосы неодинаковы. Если $N_{n'v'J'}$ – заселенность верхнего уровня, $\nu_{n'n''v''J''}$ – частота перехода, g' – степень вырождения верхнего уровня, то полная энергия излученная одной вращательной линией будет равна:

$$\int I_\nu d\nu = \frac{64\pi^4}{3c^3} \nu_{n'n''v''J''}^4 \frac{N_{n'v'J'}}{g'} |R_{n'n''v''J''}|^2 \quad (18)$$

где $|R_{n'n''v''J''}|$ – дипольный момент перехода.

$$|R_{n'n''v''J''}|^2 = |R_2|^2 \int \Psi_{v'} \Psi_{v''} S_{J'J''} = |R_2|^2 q_{v'v''} S_{J'J''}, \quad (19)$$

где $q_{v'v''}$ – фактор Франка-Кондона, $S_{J'J''}$ – фактор Хенля-Лондона.

При термическом равновесии

$$N_{n\nu'J'} = \frac{N}{Z} g' \exp \left[- \frac{T_0' + G'(\nu) + F'(J)}{kT} \right], \quad (20)$$

где N – концентрация молекул, Z – сумма по электронным, колебательным и вращательным состояниям молекулы, T_0' , G' , F' – электронный, колебательный и вращательный термы соответственно.

После интегрирования по телесному углу имеем:

$$\int I_\nu d\nu = \frac{64 \pi^4}{3c^3} \nu^4 \frac{Nl}{Z} \exp \left[- \frac{T_0' + G'(\nu)}{kT} \right] q_{\nu'\nu''} |R_2|^2 S_{J'J''} \exp \left[- \frac{F'(J)}{kT} \right], \quad (21)$$

где l – толщина слоя плазмы.

Для двухатомной молекулы сумма факторов интенсивности по всем P, Q и R ветвями при заданном J' равна

$$\sum_{P,Q,R} S_{J'J''} = 3(2J'+1) \quad (22)$$

Конкретные выражения для S были получены в [3]. Можно отметить некоторые качественные закономерности в поведении S . Поскольку излученный фотон уносит единичный момент импульса, законы сохранения требуют единичного изменения момента импульса молекулы. Так как при оптических переходах мультиплетность не меняется, должны изменяться J или Λ . Таким образом, для переходов с $\Delta\Lambda = 0$ ветвь Q отсутствует или очень слаба, а для переходов с $\Delta\Lambda = \pm 1$ наблюдаются все три ветви, причем Q ветвь примерно вдвое интенсивнее P и R ветвей. В разрешенной мультиплетной структуре наиболее интенсивными являются ветви с $\Delta K = \Delta J$, менее интенсивными с $\Delta K = \Delta J \pm 1$. Зависимость интенсивности линии от колебательных чисел ν' и ν'' определяется заселенностью верхнего уровня $N(\nu')$, например для Больцмановского распределения с колебательной температурой T_{vib} :

$$N' \propto \exp \left[- G'(\nu) / T_{vib} \right] \quad (23)$$

и величиной фактора Франка—Кондона. Эта зависимость может быть проиллюстрирована рис. 3. Согласно принципу, выдвинутому Франком и развитому Кондоном, электронная перестройка внутри молекул происходит за время, которое существенно меньше того, что необходимо для относительного смещения ядер. Поскольку гармоническая колебательная система большую часть времени находится в своих крайних состояниях, наиболее вероятны оптические переходы молекулы именно из этих крайних состояний, причем, следуя принципу Франка—Кондона, расстояние r между ядрами при этом не изменяется, т.е. происходят вертикальные переходы с верхнего электронного терма на нижний. Наиболее интенсивными при этом будут полосы с ν'' , расположенные вблизи пересечения нижнего электронного терма с вертикалями, проведенными из точек поворота колебательного уровня верхнего терма, т.е. на рис. 3 наиболее интенсивными полосами для $\nu' = 2$ будут переходы на уровни $\nu'' = 5, 6$. Количественно принцип Франка—Кондона выражается зависимостью интенсивности линии от перекрытия волновых функций:

$$I \propto q_{\nu'\nu''} = \left| \int_0^\infty \Psi'(r) \Psi''(r) dr \right| \quad (24)$$

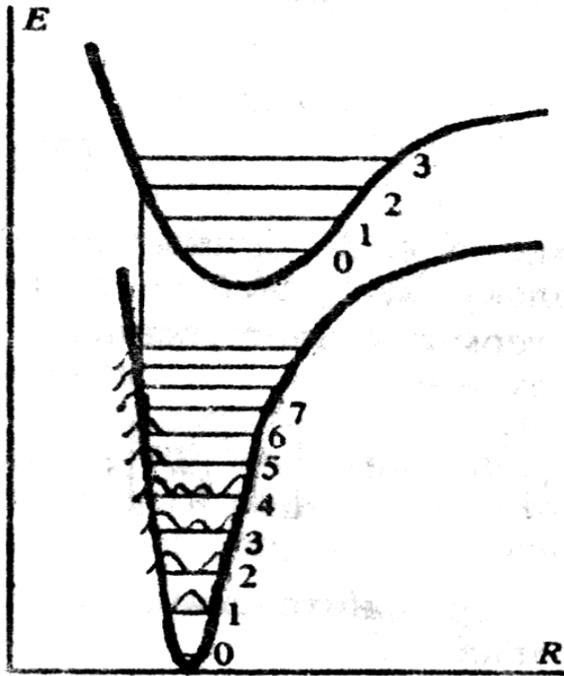


Рис. 3. Пояснение принципа Франка-Кондона.

Наиболее полные данные о большинстве упомянутых спектроскопических констант двухатомных молекул приведены в [9].

Методы измерения поступательной, вращательной, колебательной температур в газовом разряде

Основные свойства низкотемпературной плазмы как неравновесной среды являются результатом способа ее поддержания. Электрическое поле, создаваемое путем прикладывания напряжения между электродами, ускоряет более подвижные электроны, которые затем передают свою энергию молекулам газа как при упругих, так и при неупругих соударениях. При значениях приведенного электрического поля E/N (где E — напряженность электрического поля, N — концентрация нейтральных частиц), характерных для низкотемпературной плазмы тлеющего разряда, большая часть энергии электронов переходит в колебательную энергию молекул газа. Затем эта энергия может переходить в химическую энергию продуктов плазмохимических реакций, в излучение, а также за счет колебательно-поступательной (νT -)релаксации — во вращательную и поступательную энергию молекул. На последней стадии сообщенное газу тепло передается стенкам разрядной камеры и электродам. В связи с этим в большинстве случаев выполняется следующее соотношение:

$$T_e > T_{vib} > T_{rot} \approx T_{tr} \quad (25),$$

где T_e — электронная температура разряда, T_{vib} — колебательная температура, T_{rot} — вращательная температура, T_{tr} — поступательная температура.

В большинстве случаев вращательная и поступательная температуры близки. Отметим, что наряду с неравновесностью, обусловленной различием названных

температур, низкотемпературная плазма неравновесна также и в отношении степени ионизации. Степень ионизации газа гораздо меньше (на 6 — 7 порядков) равновесной величины, соответствующей температуре и плотности нейтральных частиц.

В физике газового разряда известно довольно много методов определения электронной, поступательной и колебательной температур в плазме молекулярных газов. Выбор метода в каждом случае определяется типом разряда, составом плазмообразующего газа, внешними параметрами разряда (давлением газа, удельным энерговыделением). Важнейшими требованиями к выбранному методу измерения температуры являются простота аппаратной реализации и надежность интерпретации полученных результатов. Для измерения электронной температуры наиболее широкое применение нашли одиночные и двойные зонды Лэнгмюра, которые достаточно хорошо удовлетворяют названным выше требованиям.

Для измерения поступательной температуры газа T_{tr} в низкотемпературной плазме молекулярных газов наиболее часто применяются следующие методы: 1) измерение T_{tr} термометрами; 2) измерение температуры по доплеровскому уширению спектральных линий атомов; 3) измерение температуры газа по относительной интенсивности вращательной структуры полос электронно-колебательных или колебательных переходов молекул. Интерферометрический метод, основанный на измерении зависимости показателя преломления света от полного числа молекул и расчете поступательной температуры по известному давлению, а также метод определения T_{tr} по скорости распространения ультразвука в среде применяются при исследовании плазмы крайне редко, так как эти методы требуют априорных знаний о составе исследуемой среды.

Рассмотрим кратко возможности использования каждого из перечисленных методов для измерения поступательной температуры в исследуемом разряде.

Термометрический метод привлекает исследователей своей простотой, хотя легкость получения первичных данных в этом случае сопровождается сложностью, а иногда и неоднозначностью их интерпретации. Сложность интерпретации связана со слабой изученностью физико-химических процессов на поверхности твердого тела, находящегося в контакте с плазмой. Термометрический метод является контактным, введение термометра в разряд возмущает структуру электрических полей в плазме и может изменять конфигурацию разряда. В свою очередь, наличие поля в плазме может приводить к дополнительному нагреву термометра. Учет этих эффектов в ряде случаев затруднителен, поэтому термометрические методы наиболее часто используются для измерений в послесвечении разряда, где отсутствуют сильные электромагнитные поля. Кроме того, применение термометрического метода невозможно для стационарного измерения температур выше 2000 К, поскольку тепловое воздействие газа приводит к разрушению термометра.

Для определения поступательной температуры в газовых разрядах широко применяется метод доплеровского уширения линий. Основным преимуществом этого метода является достаточно простая зависимость регистрируемого в экспериментах уширения линий от температуры газа. Однако применение метода доплеровского уширения для определения газовой температуры в разрядах на молекулярных газах затрудняется рядом причин. Часто из-за сложности спектров разряда в молекулярном газе трудно выделить интенсивную уединенную линию, пригодную для измерений температуры. Измерения в разрядах с низкой поступательной температурой требуют применения спектральных приборов высокого разрешения, например, интерферометров Фабри—Перо, пригодных для регистрации уширения линий с 0.1 \AA . Уширение линий в плазме часто обусловлено одновременным действием ряда эффектов: доплеровского, штарковского,

столкновительного и др. Корректный учет действия различных уширяющих эффектов в ряде случаев затруднителен.

Для измерения поступательной температуры газа часто применяют метод, основанный на измерении относительной интенсивности вращательной структуры колебательных или электронно-колебательных переходов молекул. По вращательной структуре колебательных спектров испускания (только для гетероядерных молекул) определяют функцию распределения молекул по вращательным уровням в основном электронном состоянии. Для гомоядерных молекул чисто колебательные спектры отсутствуют, поскольку соответствующие оптические переходы запрещены правилами отбора. В этом случае для измерения газовой температуры используют функцию распределения по вращательным уровням в электронно-возбужденном состоянии, определяемую по вращательной структуре электронно-колебательных спектров. Данный метод обычно применяют в том случае, если распределение по вращательным уровням соответствующего электронного состояния бальцмановское и между его температурой T_r и поступательной температурой газа существует достаточно простая взаимосвязь.

Функция распределения молекул по колебательным уровням в неравновесной плазме может существенно отличаться от бальцмановской и не описываться единым значением колебательной температуры. В таком случае используется понятие «эффективной колебательной температуры» T_{vib} , характеризующей отдельные участки функции распределения. Часто эффективная T_{vib} вводится по относительной заселенности нижних колебательных уровней основного электронного состояния.

Для измерения колебательной функции распределения и эффективной колебательной температуры двухатомных молекул наиболее часто используются методы, основанные на регистрации излучения, соответствующего колебательным и электронно-колебательным переходам молекул. Из колебательных спектров испускания (для дипольных молекул) определяется T_{vib} основного, а из электронно-колебательных спектров — колебательная температура возбужденных электронных состояний. Заселенность колебательных уровней молекул в возбужденных состояниях определяются механизмами заселения этих состояний. Простая связь с колебательной функцией распределения молекул в основном состоянии может быть установлена при заселении путем возбуждения молекул электронным ударом из основного состояния и дезактивации излучением, либо при полной завершенности колебательной релаксации за время жизни возбужденных состояний. Для определения функции распределения молекул по колебательным уровням также используется метод обращения спектральных линий, основанный на измерении уширения линий щелочных металлов, добавленных в плазмообразующий газ. В последнее время большое внимание исследователей привлекают методы комбинационного рассеяния (КРС, КАРС), которые являются прямыми методами для определения колебательных заселенностей молекул. Однако применение этих методов для определения колебательных температур свыше 3000К затруднено вследствие наличия некогерентного рассеянного фона.

В настоящей работе T_{rot} и T_{vib} определяются по относительной интенсивности электронно-колебательно-вращательных переходов молекул азота. Основным преимуществом данного метода являются относительная простота (по сравнению, например, с методами КРС, КАРС) и возможность одновременного измерения T_{rot} и T_{vib} .

Замечания о корректности метода определения T_{rot} и T_{vib} по электронно-колебательно-вращательным спектрам молекулы азота

В настоящей работе T_{rot} и T_{vib} определяются по электронно-колебательно-вращательным спектрам, соответствующим переходам второй положительной (2^+)-системы азота. Схема электронных термов молекул N_2, N_2^+ приведены на рис.4.

Как отмечалось выше, простая связь между T_{rot} и T_{vib} в основном состоянии и T_{rot} и T_{vib} в возбужденном состоянии ($C^3\Pi_U$) существует в двух случаях: при возбуждении $N_2(C^3\Pi_U)$ прямым электронным ударом и возбуждении излучением, либо если радиационное время жизни превышает время установления T_{rot} и T_{vib} в $N_2(C^3\Pi_U)$.

Рассмотрим первый случай. В отсутствие быстрых химических реакций и других механизмов, приводящих к избирательному заселению вращательных уровней, T_{rot} в основном состоянии равна T_{tr} вследствие быстрой RT -релаксации. Если выполнено условие

$$kT_{rot} \gg \frac{hB_e}{c} \quad (26)$$

Где B_e - вращательная постоянная (для исследуемого разряда оно заведомо справедливо), возбуждение молекул из основного электронного состояния $X^1\Sigma_U^+$ электронным ударом приводит к копированию вращательного распределения основного состояния. При этом T_{tr} в состоянии $C^3\Pi_U$ связано с T_{rot} соотношением [10]:

$$T_{tr} \approx T_{rot} \frac{B_e^0}{B_e^*} \approx 1.09T_{rot} \quad (27)$$

где B_e^0 и B_e^* - вращательные постоянные состояний $X^1\Sigma_U^+$ и $C^3\Pi_U$ соответственно.

Распределение по колебательным уровням электронно-возбужденных состояний в этом случае может сильно отличаться от распределения в основном состоянии. Расчеты, проведенные авторами работ [11, 12], показали, что $T_{vib}(C^3\Pi_U)$ равна колебательной температуре $T_{vib}(X^1\Sigma_U^+)$ при $T_{vib} = 4000 - 5000K$. При более низких T_{vib} появляются существенные отклонения колебательной функции в состоянии распределения $C^3\Pi_U$ от бoльцмановской. В этих же работах рассчитаны поправки для определения $T_{vib}(X^1\Sigma_U^+)$ по $T_{vib}(C^3\Pi_U)$ при разных T_{vib} . При $T_{vib}(X^1\Sigma_U^+) = 3000K$, T_{vib} в состояниях $C^3\Pi_U$ и $X^1\Sigma_U^+$ отличаются на 20 %.

Рассмотрим второй случай. Если радиационное время жизни превышает время установления колебательной и поступательной температур (процессы RT - и νT - релаксации завершены), то T_{vib} и T_{rot} в состоянии $C^3\Pi_U$ равны соответствующим температурам в основном состоянии. Радиационное время жизни состояния $C^3\Pi_U$ составляет $4,5 \cdot 10^{-8} c$ [13], время между газокинетическими столкновениями молекул в исследуемом диапазоне давлений и температур газа составляет $3 \cdot 10^{-8} c$. Эти времена соизмеримы, поэтому выравнивание температур возбужденного и основного состояния не успевает полностью произойти. Однако в двух рассмотренных выше случаях температуры в возбужденных состояниях отличаются незначительно. Это обстоятельство определяет порядок ошибки при измерении T_{vib} и T_{rot} данным методом.

Рассматриваемый метод позволяет достаточно просто определить T_{vib} и T_{rot} в случае возбуждения $N_2(C^3\Pi_U)$ прямым электронным ударом. Как показано в работах [13, 14, 15] заметный вклад в возбуждение состояний $N_2(C^3\Pi_U)$ в неравновесной плазме дают вторичные процессы с участием других электронно-возбужденных молекул. В этом случае могут возникать отклонения распределений по колебательным и вращательным уровням от бальцовановских. Наличие вторичных механизмов заселения состояния $N_2(C^3\Pi_U)$ требует специального анализа и может затруднить определение T_{vib} и T_{rot} .

Методика измерения вращательной температуры

Для измерения вращательной температуры необходимо получить спектр $0 \rightarrow 0$ полосы (2^+)-системы молекулы азота в режиме неразрешенной вращательной структуры. Такой режим реализуется путем установления ширин входной и выходной щелей спектрального прибора МДР-23 более $100 \mu m$. При проведении работы рекомендуется устанавливать ширину щелей $150 \mu m$.

После получения записи спектра необходимо провести логарифмирование (логарифм десятичный) значений интенсивности, записанных в файл результатов измерений. Затем строится график зависимости $\lg(I)$ от длины волны, выделяется прямолинейный участок и определяется тангенс угла наклона прямой. По полученному тангенсу угла наклона с помощью рассчитанной зависимости, приведенной на рис. 5, определяется значение вращательной температуры.

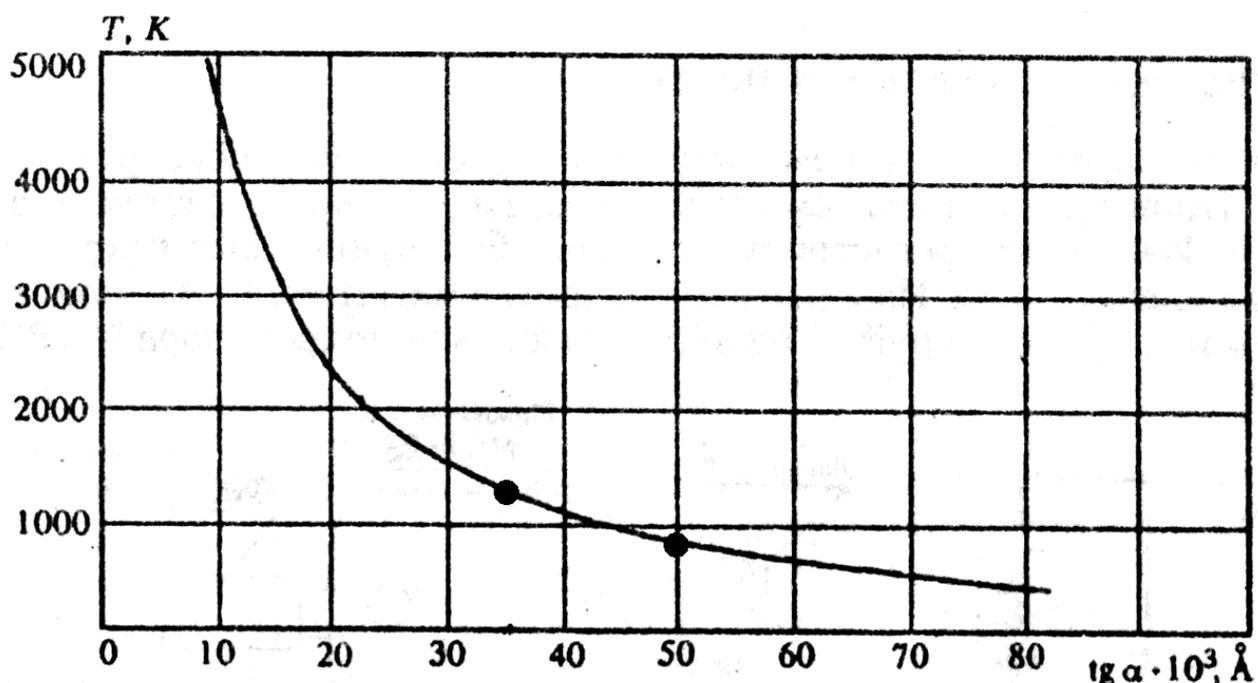


Рис. 5. Калибровочный график для определения вращательной температуры.

Методика измерения колебательной температуры

Логарифмируя выражение (21) с учетом зависимости заселенности колебательных уровней от температуры (23), получаем формулу, связывающую интенсивности полос со значением колебательной температуры (в градусах К):

$$\ln \frac{I_{\nu'\nu''}}{\nu_{\nu'\nu''}^4 q_{\nu'\nu''}} = -\frac{G(\nu')}{0.6925T_{vib}} + C \quad (28),$$

где $G(\nu)$ – значения колебательной энергии в см^{-1} , $I_{\nu'\nu''}$ – интенсивность излучения с колебательного уровня ν' , $q_{\nu'\nu''}$ – коэффициент Франка—Кондона с данного перехода, $\nu_{\nu'\nu''}$ – частота излучения, C – постоянная.

Для измерения колебательной температуры необходимо записать спектр полос 0-0, 1-0, 2-0, 2-1, 3-2, 3-1, 4-2, 5-3 (2^+)- системы. Затем с помощью формулы (28), используя значения коэффициентов Франка—Кондона, значения колебательной энергии $G(\nu)$ и величины частот переходов, рассчитываются значения колебательной температуры.

Устройство экспериментальной установки

В данной работе источником излучения служит тлеющий разряд в воздухе. Принципиальная схема регистрации излучения представлена на рис. 6. Излучение регистрируется через боковую стенку разрядного отсека плазмотрона. Изображение плазмы в масштабе 1 : 4 с помощью линзы из LiF фокусируется на входную щель монохроматора МДР-23.

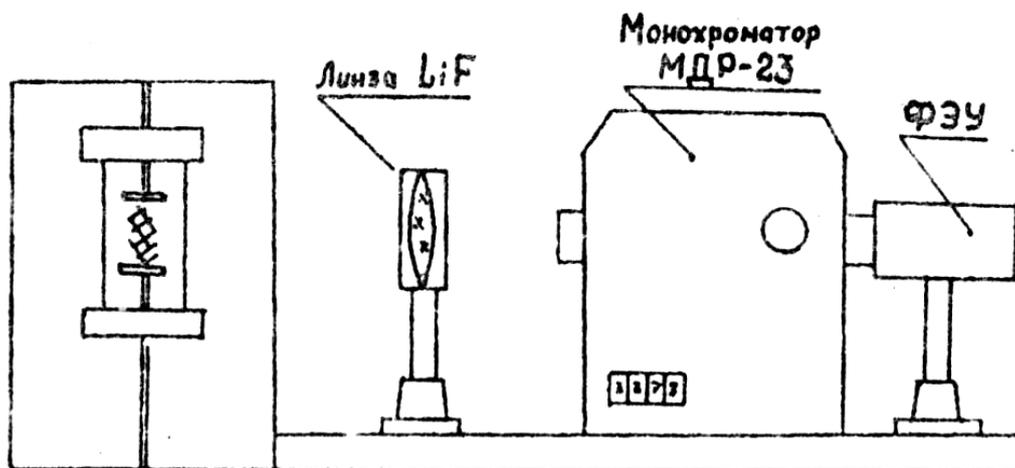


Рис. 6. Схема регистрации излучения.

В качестве диспергирующего элемента монохроматора используется дифракционная решетка, имеющая 1200 штрихов на миллиметр (1200/1). За выходной щелью монохроматора помещается фотоумножитель ФЭУ-100. Монохроматор МДР-23 используется в составе управляющего измерительного комплекса КСВУ-23, включающего также ЭВМ ДВК-3, интерфейсные блоки связи ЭВМ с экспериментальной установкой, усилитель с высокоомным входом, управляемый от ЭВМ источник высокого напряжения для питания ФЭУ. Конструкция монохроматора позволяет осуществлять сканирование спектра в автоматическом режиме с заданной скоростью. Дифракционная решетка при этом поворачивается с помощью шагового двигателя.

Использование при создании плазмы воздушной смеси азота и кислорода имеет для проведения измерений достаточно принципиальное значение по двум причинам. *Во-первых*, при использовании технического азота с содержанием O_2 менее 2% в спектре появляются полосы, соответствующие переходам первой отрицательной (1^-)-системы молекулярного иона N_2^+ (переход $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_u^+$). При этом их интенсивности могут превосходить интенсивность полос (2^+)-системы, а переналоженние полос делают измерение T_{vib} и T_{rot} затруднительными. Добавки O_2 уменьшают интенсивность (1^-)-системы гораздо сильнее» чем (2^+)-системы. Спад интенсивности (1^-)-системы N_2 в присутствии O_2 объясняется уменьшением концентрации N_2^+ вследствие перезарядки на молекулах и атомах кислорода. *Во-вторых*, использование кислорода в плазмообразующем газе подавляет вторичные процессы заселения состояния N_2 ($C^3\Pi_u$), что также повышает точность рассматриваемого метода определения температуры [13].

Порядок работы с установкой

1. Включить воду охлаждения электродов, полностью открыв водопроводный кран.
2. Убедиться, что краны «откачка» и «напуск» закрыты.
3. Включить вакуумный насос и, открыв кран откачки, снизить давление в кварцевой разрядной камере до $3 \div 5Tор$, что соответствует режиму насыщения при полностью открытом кране откачки.

4. Включить цепи управления разрядного устройства с помощью кнопки на лицевой панели. При включении должен загореться красный индикатор, сигнализирующий о включении.
5. Убедиться, что ручка регулировки напряжения установлена в крайнем против часовой стрелки положении.
6. Включить цепи высокого напряжения с помощью кнопки на лицевой панели. При включении также должен загореться красный индикатор. Включение цепей высокого напряжения может быть заблокировано при недостаточном давлении воды, охлаждающей электроды разрядного устройства. В этом случае включения высокого напряжения происходить не будет, и при нажатиях на кнопку «высокое напряжение» будет загораться индикатор «нет воды». При недостаточном давлении воды работа данной установки производиться не может.
7. *При первом включении напряжения возможно срабатывание пакетного предохранителя. В этом случае закройте кран откачки, включите питание установки и повторите процедуры, начиная с пункта 2.
8. Увеличивая напряжение с помощью ручки регулировки, добейтесь возникновения разряда в реакторе. (При этом вольтметр на передней панели установки может зашкаливать).
9. Для измерения тока разряда служит амперметр, расположенный на передней панели установки. После возникновения разряда, уменьшая напряжение, уменьшайте ток разряда. Проверьте, при каком токе и напряжении на промежутке разряд погаснет. Снова запустите разряд и установите ток разряда в диапазоне 1,1-1,5 А.
10. По умолчанию рекомендуется работать при максимально открытом кране откачки. Если во время работы ставится задача исследования зависимости температуры от рабочего давления, то давление в разряде можно увеличивать, плавно закрывая кран откачки. при этом рабочее давление не должно превышать Плавно открыть кран напуска рабочего газа, установленный на лицевой панели справа и выставить давление около 20-30 Тор. Величину тока можно увеличивать до значения не более 1,5 А. При поддержании разряда обратить внимание на то, чтобы приэлектродное свечение не выходило за пределы водоохлаждаемых трубок.
11. Убедитесь, что собирающая линза фокусирует изображение разряда на входную щель монохроматора МДР-23.
12. Включите компьютер и блок управления монохроматора и ФЭУ. Для включения блока управления нужно включить тумблеры на задней и передней панелях.
13. Запустите программу MdrWin.exe с помощью ярлыка на рабочем столе.

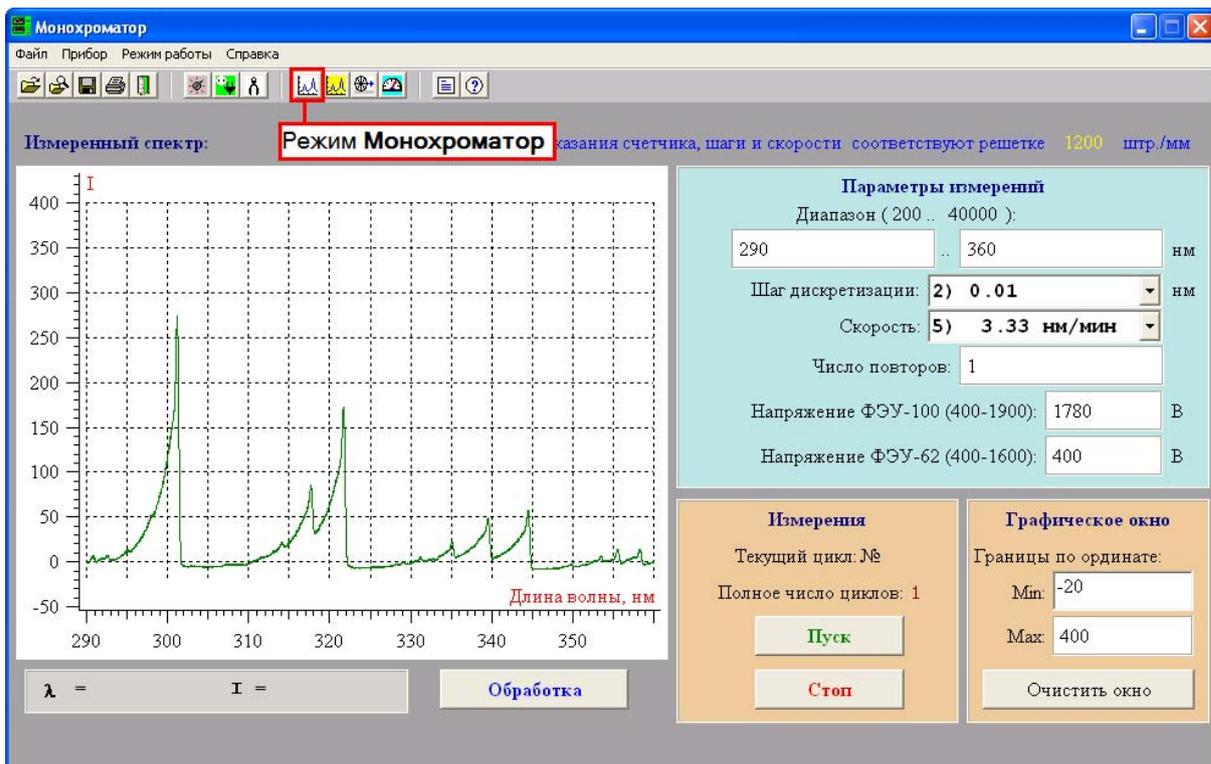


Рис. 7. Главное окно программы управления монохроматором.

14. В появившемся окне нажмите кнопку  (Подключиться) и дождитесь подключения прибора. В случае появления ошибки отключите блок управления с помощью тумблера на передней панели прибора.
15. После этого нажмите кнопку  и включите блок управления с помощью тумблера на передней панели прибора.
16. В пункте меню **Режим работы** выберите подпункт **Монохроматор** (либо нажмите кнопку ). Убедитесь, что наименование главного окна – **Монохроматор**.
17. В блоке **Параметры измерений** можно задавать параметры сканирования спектров. Выберите интервал сканирования (рекомендуется от 290 до 370 нм), шаг дискретизации (от 0,01 до 0,05 нм) и скорость сканирования (3,33 до 10 нм/мин), число повторов – 1. В работе используется фотоэлектронный умножитель ФЭУ-100. Рекомендуемое напряжение, подаваемое на фэу – 1500-1800 В. ФЭУ-62 не используется.
18. При регистрации полного спектра рекомендуется выбирать скорость сканирования – 10 нм/мин. При Полный спектр необходимо снять для последующего расчета колебательной температуры. Для расчет вращательной температуры необходимо снять только неразрешенную вращательную структуру 0-0-перехода 2^+ -системы (337,1 нм). В этом случае рекомендуется спектр сканировать на скорости 3,33 нм/мин.
19. Нажмите кнопку  для принудительного выполнения корректировки шкалы монохроматора. В появившемся диалоговом окне введите текущее показание счетчика монохроматора. **Проводите корректировку шкалы перед каждой процедуры сканирования спектра.**

20. В блоке **Измерения** для начала сканирования нажмите кнопку **Пуск**, предварительно выбрав диапазон амплитуд спектра в блоке **Графическое окно**. Если сигнал выйдет за пределы диапазона, рекомендуем его расширить.
21. Если перед сканированием программа MdrWin выдала запрос на коррекцию длины волны, то следует ввести значение длины волны с механического счётчика монохроматора.
22. Произведите измерение спектра отдельно для центральной и для приэлектродной областей. Для этого сначала на входной щели заклейте плотной бумагой приэлектродные области разряда, а затем центральную область изображения разряда. Пример спектра приведен на рисунке 8.

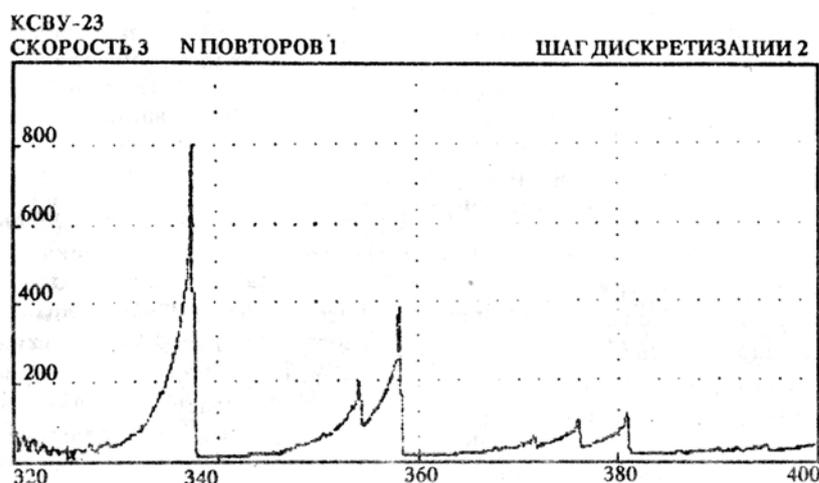


Рис. 8. Спектр (2^+) -системы N_2 .

23. Выполните запись при нескольких значениях ширины выходных щелей: 150 мкм, 100 мкм, 50 мкм.
24. Зарегистрированные спектры сохраняются в текстовый файл с расширением *.mdrs, внутри которого содержится подобная информация:

```
//Дата: 06.02.2013
//Время: 12:00:25
//Диапазон: 220 - 350 нм
//Шаг дискретизации: 6) 1
//Скорость: 4) 10.00 нм/мин
//Число повторов: 1
//Напряжение ФЭУ-100: 1500
//Напряжение ФЭУ-62: 400
//Ордината min: -2500
//Ордината max: 100
220          -92.833328247070313
221          -102.999992370605469
222          -135
223          -104.583335876464844
224          -95.166664123535156
225          -93.75
226          -111.307693481445313
227          -123
```

Замечания по технике безопасности

Рабочее напряжение, подаваемое на электроды разрядного устройства, достигает 2,5 кВ, поэтому категорически запрещается во время работы снимать боковые стенки разрядного стенда.

Рабочий диапазон тока составляет 1-1,5 А. Запрещается во время работы устанавливать значение тока более 1,5 А во избежание перегрева и разрушения электродов.

Если во время работы возник перегрев электродов, проявляющийся в появлении на их поверхности раскаленных докрасна участков, необходимо прекратить работу и сообщить об этом преподавателю.

Выполнение работы

Руководствуясь разделом «Порядок работы с установкой» следующие пункты лабораторной работы:

1. Получите эмиссионный спектр 2+ системы N_2 для положительного столба тлеющего разряда и его приэлектродных областей с максимально возможным разрешением. Интерпретировать полученный спектр в соответствии с теорией ЭКВ-переходов в двухатомной молекуле – определите, какие полосы, ветви, канты, секвенции каким переходам соответствуют (с указанием изменений всех квантовых чисел), и почему.
2. Измерьте колебательную и вращательную температуры в неравновесной плазме газового разряда N_2 при разных давлениях (при постоянном токе) либо при разном токе (при постоянном давлении), сравнить с поступательной температурой. Проанализировать, насколько полученные значения могут соответствовать реальным. Предложить физические модели, объясняющие полученное распределение температур в данной системе. Подтвердить правильность разработанных моделей численными оценками.
3. Определите пределы применимости данного метода для измерения колебательной и вращательной температур основного состояния молекулы N_2 . Необходимо учесть экспериментальные и теоретические ограничения.
4. Предоставьте, пожалуйста, в отчете о лабораторной работе ВСЕ спектры, полученные в результате измерений.

Обработка экспериментальных данных

1. Получив вид спектра (2+)-системы и таблицу максимумов (Табл. 1), проведите идентификацию наблюдаемых полос.

Табл. 1. Канты полос второй положительной системы, по данным работы [16].

Длина волны, Å	Переход $\nu' \rightarrow \nu''$	Длина волны, Å	Переход $\nu' \rightarrow \nu''$
4667,3	0 → 5	3338,9	1 → 1
4343,6	0 → 4	3309,0	2 → 2
4059,4	0 → 3	3285,3	3 → 3
3998,4	1 → 4	3268,1	4 → 4
3943,0	2 → 5	3259,5	5 → 5
3804,9	0 → 2	3159,3	1 → 0
3755,4	1 → 3	3136,0	2 → 1
3710,5	2 → 4	3116,7	3 → 2
3671,9	3 → 5	3104,0	4 → 3
3576,9	0 → 1	2976,8	2 → 0
3536,7	1 → 2	2962,0	3 → 1
3500,5	2 → 3	2953,2	4 → 2
3469,0	3 → 4	2819,8	3 → 0
3446,0	4 → 5	2814,3	4 → 1
3371,3	0 → 0	2667,0	4 → 0

Оценить точность измерения длины волны излучения при записи спектра.

- Для вычисления вращательной температуры выберите участок неразрешенной вращательной структуры и прологарифмируйте, используя программу обработки спектров МДР-23 либо любое юругое внешнее рпложение. Пример логарифмирования участка полосы 0-0 приведен на рисунке 9.

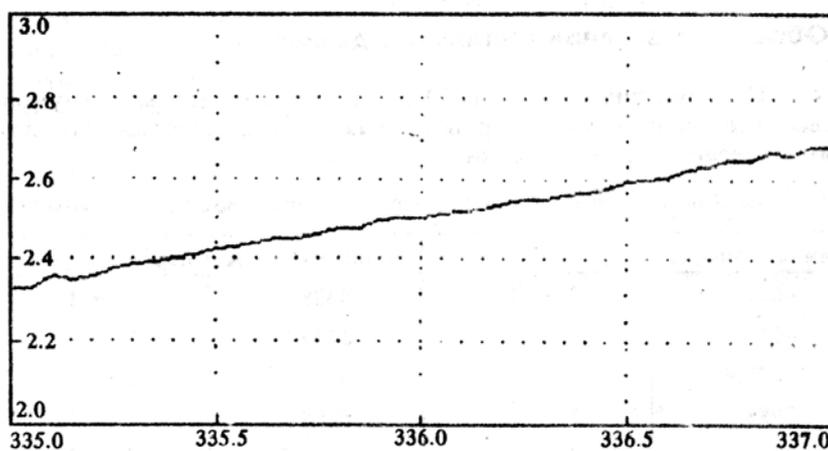


Рис. 6. Зависимость $\lg I$ от длины волны для $0 \rightarrow 0$ полосы (2^+)-системы N_2 .

- По наклону прямой зависимости $\lg I = f(\lambda)$, используя рассчитанную зависимость тангенса угла наклона от значения вращательной температуры (рис.5), определить значение вращательной температуры в центральной части разряда и в приэлектродных областях.
- По спектрам полос $0 \rightarrow 1$, $1 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 3$; $0 \rightarrow 2$, $1 \rightarrow 3$, $2 \rightarrow 4$ определим колебательную температуру в центральной части разряда и в приэлектродных областях, используя соотношение (28):

$$\ln \frac{I_{\nu'\nu''}}{\nu_{\nu'\nu''}^4 q_{\nu'\nu''}} = -\frac{G(\nu')}{0.6925T_{vib}} + C,$$

где $G(\nu)$ – значения колебательной энергии в $см^{-1}$, $I_{\nu'\nu''}$ – интенсивность излучения с колебательного уровня ν' , $q_{\nu'\nu''}$ – коэффициент Франка–Кондона с данного перехода, $\nu_{\nu'\nu''}$ – частота излучения, C – постоянная.

Для нахождения колебательной температуры построим график в координатах $\ln \frac{I_{\nu'\nu''}}{\nu_{\nu'\nu''}^4 q_{\nu'\nu''}}$ и $\frac{G(\nu')}{0.6925}$. Температура определяется по наклону прямой, проведенной через экспериментальные точки.

Для вычисления колебательной температуры используйте значения коэффициентов Франка-Кондона, приведенные в Табл. 2.

Табл. 2. Значения коэффициентов Франка-Кондона

переход	0→0	0→1	1→2	0→2	1→3	2→3	2→4	3→5
	0,4527	0,3291	0,2033	0,1462	0,1990	0,06345	0,1605	0,09426

Значения $G(\nu)$ для начальных колебательных уровней приведены ниже

ν	0	1	2	3	4
$G(\nu), см^{-1}$	1016,7	3011,1	4951,9	6826,0	8607,2

Сравнить полученные значения колебательной температуры со значением вращательной (поступательной) температуры, полученной ранее.

- Сравнить значения T_{vib} , полученные по сериям $0 \rightarrow 1$, $1 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 3$; $0 \rightarrow 2$, $1 \rightarrow 3$, $2 \rightarrow 4$, $3 \rightarrow 5$ и объяснить полученные результаты.
- Сравнить значения T_{vib} и T_{rot} в центральной части разряда и в приэлектродных областях. Предложить объяснение полученным результатам.

Контрольные вопросы

- Классификация электронных состояний молекул.
- Правила отбора в молекулярных спектрах (из примера двухатомных молекул).
- Колебательная и вращательная структура электронных спектров молекул. Сущность и физический смысл принципа Франка-Кондона.
- Основные характеристики спектральных приборов, их физический смысл.
- Низкотемпературная плазма газового разряда как неравновесная среда. Соотношение T_e , T_{vib} , T_{rot} и T_{tr} в плазме.
- Плазма как источник излучения. Виды спектров плазмы.
- Спектр молекулярного азота.

8. Необходимо иметь четкое представление о методиках расчета колебательной и вращательной температуры ЭКВ-спектрам. Ясно представлять, на основе каких законов выводятся формулы для расчетов температур в данной работе, уметь провести необходимые оценки.

Литература основная

1. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. – М.: Физматгиз, 1962.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика – М.: Наука, 1974.
3. Герцберг Г. Спектры и строение простых свободных радикалов.- М.: Мир, 1974.
4. Зайдель А.Н. Основы спектрального анализа. – М.: Наука, 1965.
5. Кудрявцев Н.Н. Основы молекулярной спектроскопии. (Сер.: Современные физико-технические проблемы). – М.: Изд-во ВЗПИ, 1990.
6. Малышев В.И. Введение в экспериментальную спектроскопию. – М.: Наука, 1979.
7. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. – М.: Наука, 1987.

Литература дополнительная

8. Животов В.К., Русанов В.Д., Фридман А.А. Диагностика неравновесной химически активной плазмы. – М.: Энергоатомиздат, 1985.
9. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. – М.: Атомиздат, 1980.
10. Оторбаев Д.К., Очкин В.Н., Рубин П.Л. // Электронно-возбужденные молекулы в неравновесной плазме. – М.: Наука, 1985.
11. Новгородов М.З., Очкин В.Н., Соболев Н.Н. // Журнал технической физики. Т.40. №6. С. 1268-1275.1970.
12. Мнацкян А.Х., Поддубный Л.И. // Журнал технической физики. Т.41. №10. С. 2121-2125.1971.
13. Словецкий Д.И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. – М.: Наука, 1980.
14. Полак Л.С., Словецкий Д.И., Урбас Д.С. и др. // Химия плазмы/ Под ред. Б.М. Смирнова. – М.: Атомиздат, 1985. Вып. 5. С. 242-279.
15. Очкин В.Н., Савинов С.Ю., Соболев Н.Н. // Электронно-возбужденные молекулы в неравновесной плазме. – М.: Наука, 1985.
16. Loftus A., Krupenie P/H/ The Spectrum of Molecular Nitrogen // Journal of Physics and Chemistry Reference Data. V. 6, №1. 1977.