

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук

На правах рукописи

Бернацкий Антон Владиславович

**Спектроскопические методы детектирования примесей молекул
воды и их производных в плазме инертных газов
электровакуумных установок**

Специальность 01.04.05 – Оптика

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Очкин Владимир Николаевич

Москва 2017

Оглавление

Оглавление	2
Введение	5
Глава 1. Состояние проблемы, постановка задачи	15
1.1. Проблема контроля примесей молекул воды в электровакуумных установках	15
1.2. Используемые подходы к детектированию воды в различных плазменных установках	17
1.2.1. Интегральное свечение полосы гидроксила ОН (эксперименты с полым катодом и на стеллараторе Л-2М).....	17
1.2.2. Эксперименты с ксеноном в качестве маркера (стелларатор Л-2М)	19
1.2.3. Прямые измерения H ₂ O методом лазерной абсорбционной спектроскопии (Tore Supra, TITAN)	20
1.2.4. Использование эффекта возникновения автоколебаний разряда при оксидации катода примесями (на установке ПР-2).....	21
1.3. Задачи работы.....	22
Глава. 2. Экспериментальная установка "Течь"	24
2.1. Газотранспортная и вакуумная системы	26
2.2. Разрядный узел.....	26
2.3. Схема спектральных измерений	27
2.4. Схема зондовых измерений	29
2.5. Сводка основных рабочих характеристик установки "Течь"	30
Глава. 3. Относительные и абсолютные интенсивности в спектрах разряда в плазме с добавками паров воды в области 300-900 нм	32
3.1. Атомные линии и молекулярные полосы в области 300-900 нм.....	32
3.2. Обзорные спектры в области 300-900 нм в плазме с добавками паров воды.....	33
3.3. Абсолютная интенсивность, плотности потоков фотонов в линиях плазмы	44
3.3.1. Методика абсолютных оптических измерений.....	44
3.3.2. Учет потерь в оптической системе	45
3.3.3. Абсолютная интенсивность спектральных линий и молекулярных полос в области 300-900 нм.....	48

3.4. Спектральные линии потенциально пригодные для спектроскопического определения концентраций молекул воды в плазме	50
3.5. Резюме	51
Глава 4. Определение концентраций молекул воды в плазме при комбинации абсолютных оптических и зондовый измерений.....	52
4.1. Идея метода	52
4.2. Зондовые измерения	55
4.3. Результаты измерений концентраций частиц.....	55
4.4. Чувствительность к натеканию молекул воды.....	57
4.5. Резюме	60
Глава 5. Мультиспектральная актинометрия плазмы	61
5.1. Традиционная оптическая актинометрия (ОА) плазмы.....	61
5.2. Мультиспектральная оптическая актинометрия плазмы	63
5.2.1. Подбор актинометрических пар.....	63
5.2.2. Влияние учёта вида ФРЭЭ на результат актинометрических измерений	65
5.2.3. Схема измерений с учетом тушения излучающих состояний	67
5.3. Результаты измерений.....	70
5.4. Плазмохимическая модель, обсуждение результатов измерений	72
5.5. Резюме	75
Глава 6. Динамика взаимодействия молекул воды со стенками плазменной камеры.....	77
6.1. Камера без разряда	77
6.2. Камера с разрядом в полом катоде.....	78
6.3. Обсуждение результатов	80
6.3.1. Измерения в отсутствие разряда.....	80
6.3.2. Измерения при наличии разряда.....	82
6.4. Резюме	85
Глава 7. Использование промежуточных химически нестабильных актинометров	87
7.1. Атомы водорода и кислорода	88
7.2. Расширение возможностей выбора актинометрических пар и повышение чувствительности измерений. Пример использования пары $\text{Na}-\text{Da}$	89
7.3. Резюме	94

Глава 8. Сопоставление методов актинометрии и адсорбционной диодной лазерной спектроскопии для измерений концентраций молекул воды	96
<i>8.1. Экспериментальная установка, схема параллельных измерений двумя методами</i>	96
<i>8.2. Измерения методом оптической актинометрии</i>	98
<i>8.3. Измерения методом ДЛС</i>	99
<i>8.4. Резюме</i>	103
Заключение	105
Литература	108

Введение

Актуальность работы

Газовые разряды в инертных газах служат активным веществом различных объектов для широких применений. Среди них – газовые лазеры на переходах атомов, ионов, молекул, в т.ч. эксимерных, лампы высокой яркости, дуговые плазмотроны и источники с индуктивно связанной плазмой для химического анализа и др. Параметры объектов сильно зависят от чистоты плазмообразующих газов и/или контролируемости количеств добавок к ним иных частиц. Многие из них функционируют при высоком вкладе электрической мощности и из-за ее частичного рассеяния требуют охлаждения разрядных камер, как правило, проточной водой, что ставит вопрос о контролируемой вакуумной изоляции камер от охладителя. Этот вопрос в последние годы становится все более актуальным в связи с расширением экспериментов с мощными установками при магнитном удержании плазмы с технически сложными первыми стенками плазменных камер (токамаки, стеллараторы) и строительством еще более крупных реакторов.

Технический проект 2001 года Международного экспериментального термоядерного реактора ИТЭР (ITER – International Thermonuclear Experimental Reactor) [1] устанавливает весьма жесткое ограничение на минимальное поступление паров воды, охлаждающих первую стенку камеры (объемом около 1000 м^3), величиной $10^{-7} \text{ Па} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ (10^{-7} Вт) по потоку натекания и его мощности. Оно продиктовано, в первую очередь, опытом работы магнитных ловушек предыдущих поколений, таких как JET в Великобритании, Tore Supra во Франции, токамаков серии Т и стелларатора Л-2М в России. Практика работы с ними показала, что возникновение течей не редкое, к сожалению, событие, ограничивающее возможности исследований и развития.

При всей остроте проблемы, вопрос о методах контроля потоков примесей на таком уровне оставался, фактически, открытым. Для современных вакуумных, космических, газотранспортных и иных технологий разработано большое число методов изучения состава газов высокой чувствительности (масс-спектрометрия, хроматография, электронный захват, вакуумные датчики и др.) в т.ч. паров воды. Однако, они практически непригодны для оперативного контроля образования примесей в плазменных устройствах, т.к. требуют использования аппаратуры внутри камеры реактора. И, несмотря на то, что отдельными группами ведется разработка систем для размещения диагностик внутри камеры (например,

разработка "робота-руки" на Tore Supra [2]), их использование возможно только во время монтажа или технологических перерывов для профилактики, или ремонта реактора.

Результаты теоретического анализа, выполненного в ряде групп в начале 2000-х годов [3], указывали, что, хотя применение к этой проблеме различных методов не может быть исключено, в условиях ограниченной доступности к газоразрядной камере наиболее реалистичными могли бы стать спектроскопические методы анализа собственного оптического излучения плазмы при условии обеспечения необходимой чувствительности. Это требовало соответствующих исследований. После 2002 года и до настоящего времени были опубликованы [4, 5] и продолжают появляться [6, 7] предложения о конкретных методиках и данные о результатах оптико-спектральных модельных экспериментов. С относительно медленным прогрессом была достигнута чувствительность 10^{-5} Па·м³·с⁻¹ [8] и требовались улучшения. Работы в этом направлении с участием автора диссертации были начаты в 2011 году.

Цели и задачи работы

Основной целью была определена разработка высокочувствительных спектральных эмиссионных методов измерений концентраций малых атомно-молекулярных составляющих плазмы и их потоков в экспериментах, реализующих условия, близкие к условиям в пристеночных областях термоядерного реактора при наличии молекул воды. Методы должны быть количественными и применимыми в отсутствие термодинамического равновесия.

Были поставлены и решены следующие конкретные задачи:

1. Создание многофункциональной экспериментальной установки для исследования плазмы при малых давлениях плазмообразующего газа контролируемого состава. Обеспечение измерений абсолютных и относительных интенсивностей атомных и молекулярных спектров частиц, зондовые измерения, вариации температурного режима стенок камеры.
2. Разработка физически обоснованного метода абсолютных измерений концентраций молекул воды по спектрам характерного фрагмента распада – радикалов гидроксила.
3. Расширение возможностей методов оптической актинометрии для измерений малых газовых составляющих в химически многокомпонентной плазме.
4. Определение реального химического состава плазмы и разработка модели для его интерпретации и масштабирования результатов.
5. Обеспечение чувствительности к потокам натекания молекул воды в плазменную камеру не менее требуемой в проекте ИТЭР.

Научная новизна

1. Предложен, физически обоснован и реализован метод измерений абсолютных концентраций молекул водяного пара в неравновесной плазме с помощью комбинации абсолютных оптических и зондовых измерений без химической калибровки состава плазмообразующего газа. Используется особенность во вращательной структуре электронных полос ОН. Она связана с излучением "горячих" радикалов гидроксила с быстрым вращением, образующихся при диссоциативном возбуждении H_2O . Достигнута чувствительность, превышающая ранее известную.

2. Расширены возможности оптической актинометрии за счет использования нескольких основных и промежуточных актинометров (мультиспектральная актинометрия). Это позволяет расширить перечень исследуемых частиц, производить учет тушения излучающих состояний в плазме заранее неизвестного химического состава.

3. Проведены исследования реального многокомпонентного состава плазмы в различных условиях плазмы пониженного давления. Результаты количественно описываются разработанной моделью плазмохимических процессов в объеме и на поверхности разрядной камеры.

4. Установлено, что наличие в объёме газа локального плазменного источника существенно меняет динамику поведения плотности паров воды из-за появления новых активных частиц в процессах быстрого, по сравнению с классической физической адсорбцией, плазмохимического разложения исходных молекул.

5. Показано, что молекулы воды, проникающие в плазму, испытывают глубокую диссоциацию. Как в полой катодной, так и в положительном столбе тлеющего разряда степень диссоциации составляет 96-98% в исследованном диапазоне плотностей разрядных токов (1-30 mA/cm^2). Вода преобразуется преимущественно в молекулы водорода и кислорода, концентрации атомов, радикалов и многоатомных молекул на несколько порядков ниже.

Практическая и научная значимость

1. Развита методика определения малых концентраций молекул воды и фрагментов ее распада в неравновесной плазме влажных инертных газов по эмиссионным оптическим спектрам атомных и молекулярных электронных переходов. Они могут использоваться для контроля работы плазменных установок различного назначения. Результаты их применения подтверждены независимыми измерениями по поглощению лазерного излучения.

2. Расширены возможности методов оптической актинометрии многокомпонентной неравновесной плазмы. В сочетании с измерениями интенсивностей во вращательной структуре

спектра гидроксила это дало возможность исключить зондовые измерения из диагностики, сделав технику бесконтактной и дистанционной. В важном частном случае диагностики термоядерного реактора при наличии дейтерия, спектральные линии $\text{H}\alpha$ и $\text{D}\alpha$ составляют близкую к идеальной актинометрическую пару, для измерений концентраций молекул воды и ее фрагментов.

3. Чувствительность разработанных методов в отношении потоков паров воды, поступающих в плазму, удовлетворяет наиболее высоким на сегодня проектным требованиям к герметичности плазменных камер нового поколения термоядерных реакторов, т.е. лучше 10^{-7} $\text{Па}\cdot\text{м}^3\cdot\text{с}^{-1}$. Инженерная реализация методов перспективна для включения в состав диагностических комплексов реакторов.

Защищаемые положения

1. Наличие двух вращательных температур в электронно-колебательных состояниях радикалов $\text{OH}(A^2\Sigma)$ позволяет проводить измерения концентраций молекул воды в неравновесной плазме.

2. Соотношения интенсивностей во вращательной структуре спектра радикалов OH и отдельных линий актинометров однозначно определяют концентрации молекул воды независимо от параметров электронной компоненты плазмы.

3. Итерационный анализ интенсивностей в спектрах искомым и пробных частиц в предложенном методе мультиспектральной актинометрии совместно учитывает процессы тушения излучающих состояний и химические превращения исходного плазмообразующего газа.

4. Достигнута чувствительность к определению концентраций молекул воды $2\cdot 10^{12}$ см^{-3} , что позволяет обнаруживать потоки молекул воды в вакуумную камеру на уровне $5\cdot 10^{-8}$ $\text{Па}\cdot\text{м}^3\cdot\text{с}^{-1}$.

Достоверность результатов обеспечивается применением современного оборудования и методов измерений, воспроизводимостью экспериментальных результатов, полученных в разных установках. Результаты находятся в соответствии с теоретической моделью, не противоречат ранее известным литературным данным, неоднократно апробированы на международных и российских конференциях, научных семинарах.

Апробация работы

Материалы диссертации неоднократно докладывались и обсуждались на семинарах Отдела оптики низкотемпературной плазмы ФИАН, научных семинарах кафедры "Физика плазмы" НИЯУ МИФИ, семинаре "Получение, исследование и применение низкотемпературной плазмы" ИНХС РАН, семинаре кафедры "Оптики, спектроскопии и физики наносистем" физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, семинаре секции научного совета №6 "Расчетно-теоретические и экспериментальные исследования физических процессов в плазме и твердых телах" АО "ГНЦ РФ ТРИНИТИ".

По материалам работы представлены доклады на 11 конференциях (тезисы всех 14 докладов изданы в трудах этих конференций):

- VII International Conference "Plasma Physics and Plasma Technology". PPPT-7 (Belarus, Minsk; 17-21 September 2012) [9];
- XIX научно-техническая конференция "Вакуумная наука и техника" (Украина, Судак; 16-23 сентября 2012) [10];
- V Всероссийская молодёжная конференция по фундаментальным и инновационным вопросам современной физики (Россия, Москва; 10-15 ноября 2013) [11];
- Summer School on the Physics of Plasma-Surface Interactions (Russia, Moscow; 28 July – 4 August 2014) [12];
- III Международная научно-практическая конференция "Инновации в науке, производстве и образовании". ИНПО-2014 (Россия, Рязань; 13-14 октября 2014) [13];
- VIII International Conference "Plasma Physics and Plasma Technology". PPPT-8 (Belarus, Minsk; 14-18 September 2015) [14, 15];
- VI Всероссийская молодёжная конференция по фундаментальным и инновационным вопросам современной физики (Россия, Москва; 15-20 ноября 2015) [16, 17];
- II международная конференция "Плазменные, лазерные исследования и технологии" (Россия, Москва; 25-27 января 2016) [18];
- XXIV Международная Конференция "Лазерно-информационные технологии в медицине, биологии, геоэкологии и транспорте – 2016" (Россия, Новороссийск; 12-17 сентября 2016) [19];
- XXV Съезд по спектроскопии (Россия, Москва, Троицк; 3-7 октября 2016) [20, 21];
- 10-я конференция "Современные средства диагностики плазмы и их применение". MDPA 2016 (Россия, Москва; 14-16 ноября 2016) [22].

Публикации

Основные результаты диссертации опубликованы в 25 печатных работах [9-33], включая 9 научных статей в рецензируемых журналах [23-31], 8 из которых индексируются в базах Web of Science и Scopus [24-31], 14 публикаций в материалах конференций [9-22], 1 препринт [32] и 1 монографию [33]:

1. O.N. Afonin, A.V. Bernatskiy, V.N. Ochkin, S.Yu. Savinov, S.N. Tskhai. Detection of water microleakages in plasma vacuum chambers by using the hydroxyl spectrum // Contributed Papers of VII International Conference Plasma Physics and Plasma Technology (PPPT-7). Minsk "Kovcheg", 2012. Vol. I, P. 315-318.
2. О.Н. Афонин, А.В. Бернацкий, В.Н. Очкин, С.Ю. Савинов, С.Н. Цхай. Измерение малых концентраций молекул воды спектроскопическим методом в разряде с полым катодом // Материалы XIX научно-технической конференций "Вакуумная наука и техника". М.: МИЭМ, 2012. С. 51-54.
3. О.Н. Афонин, А.В. Бернацкий. Измерение концентраций молекул воды при помощи абсолютных измерений интенсивности спектра гидроксила в разряде с полым катодом // Сборник трудов V Всероссийской молодёжной конференций по фундаментальным и инновационным вопросам современной физики. М.: РИИС ФИАН, 2013. С. 165.
4. O.N. Afonin, A.V. Bernatskiy, V.N. Ochkin. Measurement concentration of water molecules by the absolute intensity spectrum hydroxyl in glow discharge with hollow cathode // The book of abstracts of Summer School on the Physics of Plasma-Surface Interactions. M.: NRNU MEPHI, 2014. P. 14.
5. О.Н. Афонин, А.В. Бернацкий, В.Н. Очкин. Измерение абсолютных концентраций молекул воды в электровакуумной камере по эмиссионному спектру // Сборник трудов III Международной научно-практической конференций "Инновации в науке, производстве и образовании". ИНПО-2014. Рязань: РГУ им. С.А. Есенина, 2014. С. 22-25.
6. А.Б. Антипенков, О.Н. Афонин, А.В. Бернацкий, В.Н. Очкин. Измерение концентрации молекул воды по абсолютной интенсивности спектра гидроксила в тлеющем разряде с полым катодом // Ядерная физика и инжиниринг. 2014, т. 5, № 7-8, с. 644-648. DOI: 10.1134/S2079562914070021
7. A.V. Bernatskiy. Using optical actinometer for water microleakages diagnostics in the glow discharge with the hollow cathode // Contributed Papers of VIII International Conference Plasma Physics and Plasma Technology (PPPT-8). Minsk "Kovcheg", 2015. Vol. I, P. 149-152.

8. A.V. Bernatskiy, A.E. Burdakova, A.S. Kostenko, V.N. Ochkin, D.V. Loginov, S.N. Tskhai. Investigation of plasma luminescence intensity near the dust particles in DC glow discharge in a mixture of argon and helium // Contributed Papers of VIII International Conference Plasma Physics and Plasma Technology (PPPT-8). Minsk "Kovcheg", 2015. Vol. II, P. 343-346.
9. А.В. Бернацкий, Р.Н. Бафоев. Определение концентрации атомов кислорода в плазме с примесями воды методом оптической актинометрии // Сборник трудов VI Всероссийской молодёжной конференций по фундаментальным и инновационным вопросам современной физики. М.: РИИС ФИАН, 2015. С. 62.
10. А.В. Бернацкий, Д.В. Логинов. Оптические спектры плазмы с присутствием макрочастиц // Сборник трудов VI Всероссийской молодёжной конференций по фундаментальным и инновационным вопросам современной физики. М.: РИИС ФИАН, 2015. С. 63.
11. С.Н. Андреев, А.В. Бернацкий, А.С. Костенко, В.В. Лагунов, С.Н. Цхай, А.Н. Яцкевич. Автоматизированная схема измерений распределений электронов по энергиям в плазме полого катода и комплексной плазме // Препринт №14 ФИАН им. П.Н. Лебедева. М.: РИИС ФИАН, 2015. – 12 с.
12. А.В. Бернацкий, В.Н. Очкин, О.Н. Афонин, А.Б. Антипенков. Измерение концентраций молекул воды в плазме с помощью комбинации спектральных и зондовых методов // Физика плазмы. 2015, т. 41, № 9, с. 767-777. DOI: 10.7868/S0367292115090036
[A.V. Bernatskiy, V.N. Ochkin, O.N. Afonin, A.B. Antipenkov. Measurements of the number density of water molecules in plasma by using a combined spectral-probe method // Plasma Physics Reports. 2015, V. 41, No. 9, P. 705-714. DOI: 10.1134/S1063780X15090032]
13. А.В. Бернацкий, В.Н. Очкин. Детектирование примесей воды в плазме методом оптической актинометрии // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2015, т. 42, № 9, с. 30-35.
[A.V. Bernatskiy, V.N. Ochkin. Detection of water impurities in plasma by optical actinometry // Bulletin of the Lebedev Physics Institute. 2015, V. 42, No. 9, P. 273-276. DOI: 10.3103/S1068335615090055]
14. Р.Н. Бафоев, А.В. Бернацкий, Е.А. Кунчева. Измерение концентрации молекул воды на установке «Течь» при разных тепловых режимах // Сборник научных трудов II международной конференции "Плазменные, лазерные исследования и технологии". М.: НИЯУ МИФИ, 2016. С. 30.

15. А.В. Бернацкий, В.В. Лагунов, В.Н. Очкин. Измерение концентрации водяных паров в тлеющем разряде методами диодной лазерной спектроскопии и оптической актинометрии // Труды XXIV Международной Конференции "Лазерно-информационные технологии в медицине, биологии, геоэкологии и транспорте – 2016". Новороссийск: Изд-во ГМУ, 2016. С. 174.
16. А.В. Бернацкий, В.В. Лагунов, И.В. Николаев, С.Н. Цхай. Измерение концентрации водяных паров в тлеющем разряде методами диодной лазерной спектроскопии и оптической актинометрии // XXV Съезд по спектроскопии: Сборник тезисов. М.: МПГУ, 2016. С. 195-196.
17. А.В. Бернацкий, В.Н. Очкин. Спектральное определение малых примесей воды в плазме электровакуумных установок // XXV Съезд по спектроскопии: Сборник тезисов. М.: МПГУ, 2016. С. 49.
18. А.В. Бернацкий, В.Н. Очкин, И.В. Кочетов, П.О. Ханенко. Исследование поведения концентраций атомов кислорода и водорода в плазме с примесями паров воды // Современные средства диагностики плазмы и их применение: Сборник тезисов докладов X Конференции. М.: НИЯУ МИФИ, 2016. С. 21-24.
19. A.V. Bernatskiy, V.N. Ochkin, R.N. Bafoev. The role of the heating of the vacuum chamber on the water content in plasma and gas // Journal of Physics: Conference Series. 2016, V. 747, 012013 (4pp). DOI: 10.1088/1742-6596/747/1/012013
20. А.В. Бернацкий, В.Н. Очкин, Р.Н. Бафоев, А.Б. Антипенков. Динамика плотности молекул воды в разрядной камере, заполненной влажным газом при низком давлении // Физика плазмы. 2016, т. 42, № 10, с. 949-954. DOI: 10.7868/S0367292116100012
[A.V. Bernatskiy, V.N. Ochkin, R.N. Bafoev, A.B. Antipenkov. Dynamics of the water molecule density in a discharge chamber filled with a low-pressure humid gas // Plasma Physics Reports. 2016, V. 42, No. 10, P. 990-995. DOI: 10.1134/S1063780X16100019]
21. А.В. Бернацкий, В.Н. Очкин, Р.Н. Бафоев. Влияние распределения электронов по энергиям на измерение концентраций атомов методом оптической актинометрии // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2016, т. 43, № 6, с. 18-23.
[A.V. Bernatskiy, V.N. Ochkin, R.N. Bafoev. Effect of the electron energy distribution on the measurement of the atom concentration by optical actinometry // Bulletin of the Lebedev Physics Institute. 2016, V. 43, No. 6, P. 195-198. DOI: 10.3103/S1068335616060038]

22. A.V. Bernatskiy, V.N. Ochkin, I.V. Kochetov. Multispectral actinometry of water and water derivate molecules in moist inert gas discharge plasmas // Journal of Physics D: Applied Physics. 2016, V. 49, No. 39, 395204 (10pp). DOI: 10.1088/0022-3727/49/39/395204
23. A.V. Bernatskiy, V.V. Lagunov, V.N. Ochkin, S.N. Tskhai. Study of water molecule decomposition in plasma by diode laser spectroscopy and optical actinometry methods // Laser Physics Letters. 2016, V. 13, No. 7, 075702 (4pp). DOI: 10.1088/1612-2011/13/7/075702
24. В.Н. Очкин, А.В. Бернацкий. Новые методы определения концентраций молекул воды и её фрагментов в плазме по эмиссионным электронным спектрам // М.: РИИС ФИАН, 2016. – 78 с.
25. A.V. Bernatskiy, V.N. Ochkin. Detection of water molecules in inert gas based plasma by the ratios of atomic spectral lines // Plasma Sources Science and Technology. 2017, V. 26, No. 1, 015002 (5pp). DOI: 10.1088/0963-0252/26/1/015002

Работы автора отмечены:

- дипломом Учебно-научного комплекса ФИАН "За разработки, имеющие большое практическое значение, представленные на конкурсе молодежных работ ФИАН 2015 года циклом работ "Локальные спектральные измерения примесей в электровакуумных установках";
- дипломом 2-ой степени Молодёжной научной школы по оптике и спектроскопии в номинации "Стендовые доклады" за выступление с докладом "Измерение концентрации водяных паров в тлеющем разряде методами диодной лазерной спектроскопии и оптической актинометрии", выполненной в соавторстве с В.В. Лагуновым, И.В. Николаевым, С.Н. Цхаем.

Личный вклад автора

Все представленные в диссертационной работе оригинальные результаты получены автором лично или при его прямом участии. Автор принимал решающее участие в создании всех описанных экспериментальных установках, измерениях, им предложены и реализованы методы обработки данных.

Все результаты исследовательской работы, представленной в диссертации, получены в Отделе низкотемпературной плазмы ФИАН. Работа выполнялась в рамках планов ФИАН и поддерживалась грантами: Президента РФ (грант № МК-2352.2012.2), Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-08-00886-а), Российского научного фонда (грант № 14-12-00784).

Структура и объём диссертации

Работа состоит из Введения, 8 глав и Заключения. Общий объём 118 страниц, включающих 51 рисунок, 20 таблиц и списка литературы из 115 наименований.

Глава 1. Состояние проблемы, постановка задачи

1.1. Проблема контроля примесей молекул воды в электровакуумных установках

Плазма разрядов в инертных газах служит активным веществом многих объектов для широких применений. Например, в высокояркостных лампах, в газовых лазерах на переходах атомов, ионов, эксимеров, в плазмотронах и источниках с индуктивно связанной плазмой для химического анализа и др. Свойства плазмы и, как следствие, параметры объектов, сильно зависят от чистоты плазмообразующих газов и/или контролируемости количеств добавок к ним иных частиц.

Достаточно общей проблемой оказывается то, что многие из таких объектов функционируют при высоком вкладе электрической мощности и требуют охлаждения стенок разрядных камер, как правило, проточной водой. Поэтому возникает вопрос о контролируемой вакуумной изоляции камер со стенками, испытывающими высокие нагрузки, от проникновения в них молекул воды. Вопрос такого контроля в последние годы стал еще более актуальным в связи с расширением экспериментов с крупными установками с магнитным удержанием плазмы в больших объемах и с технически сложными первыми стенками (токамаки, стеллараторы) и строительством еще более крупных реакторов.

В отчете [1] 2001 года по техническому проекту Международного экспериментального термоядерного реактора ИТЭР (ITER – International Thermonuclear Experimental Reactor) было установлено ограничение на минимальное поступление паров воды в камеру (объем V около 1000 м^3) с охлаждаемой водой первой стенкой. В терминологии, принятой в вакуумной технике, поступающий за время Δt в разрядную камеру поток определяется как [34, 35]:

$$Q = \frac{d(P \cdot V)}{dt}, \quad (1.1.1)$$

где P – давление.

Ограничение составило $10^{-7} \text{ Па} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ по потоку натекания (10^{-7} Вт по мощности).

Оно было сделано эмпирически с некоторым запасом и исходило, в первую очередь, из опыта работы токамаков предыдущих поколений, таких как JET в Великобритании, Tore Supra во Франции, токамаков серии Т и стелларатора Л-2М в России. Опыт эксплуатации этих установок свидетельствует о том, что возникновение таких течей не редкое, к сожалению, событие, ограничивающее возможности исследований.

При этом вопрос о методе контроля за потоками на таком уровне оставался, фактически, открытым. Хотя к настоящему времени, особенно в связи с развитием вакуумной,

аналитической и космической техники, разработано большое число методов газового анализа высокой чувствительности, воды, в частности, (масс-спектрометрия, хроматография, электронный захват, вакуумметрия и др. – см., напр., справочники [36, 37]), эти методы практически непригодны для оперативного контроля образования примесей в условиях плазмы электроразрядных устройств. Они требуют использования сложной аппаратуры внутри камеры реактора. И, несмотря на то, что отдельными группами ведется разработка систем для размещения диагностик внутри камеры (например, разработка "робота-руки" на Tore Supra [2]), их использование возможно только во время технологических окон для профилактики или починки реактора.

Довольно подробный теоретический анализ в рамках подготовки проекта ИТЭР в большинстве работ привел к выводу, что, хотя возможность использования иных методов не может быть исключена, наиболее реалистичным подходом, учитывающим ограниченную доступность к плазме реактора, мог бы стать спектроскопический метод анализа собственного оптического излучения плазмы. В частности, в ряде работ [3, 4, 38] возникли предложения об использовании локальных нарушений однородности свечения плазмы вблизи места инжекции паров для диагностики появления течей. Количественные результаты опирались на расчеты потоков водяных паров через отверстия микронного масштаба, возможных телесных углов регистрации излучения и чувствительностей современных фотодетекторов. Это привело к большому разбросу значений возможного минимально регистрируемого натекания (10^{-4} - 10^{-10}) Па·м³·с⁻¹.

При этом было высказано важное предложение, что для контроля за натеканием именно воды целесообразно проводить наблюдения за спектром свечения радикала гидроксила OH [3, 4, 38-40]. Он является наиболее характерным фрагментом диссоциации молекулы H₂O и хорошо возбуждается в пристеночной области плазмы с относительно невысокими энергиями электронов. Таким образом, вопрос о возможности использования спектроскопического метода на необходимом уровне чувствительности, как и о возможностях других методов, требовал экспериментального исследования. Реально результаты такого рода экспериментов, проводимых различными группами стали появляться после 2009 года [2, 5-8, 41-45 и др.]. Эксперименты проводились на различных установках, в той или иной мере отвечающих различным режимам работы ИТЭР.

1.2. Используемые подходы к детектированию воды в различных плазменных установках

1.2.1. Интегральное свечение полосы гидроксила ОН (эксперименты с полым катодом и на стеллараторе Л-2М)

Первые экспериментальные работы, нацеленные на создание спектроскопического метода диагностики микротечей воды, начались в Отделе низкотемпературной плазмы ФИАН в 2010-х годах [41]. Следуя рекомендациям работ [3, 4, 38] использовалось свечение фрагмента молекулы воды – гидроксила ОН вблизи 312 нм для контроля за натеканием молекул воды. Первые количественные измерения потока натекания паров воды были реализованы в работе [8], выполненной на первом варианте установки "Течь". В качестве буферной использовалась смесь газов He:Ar (9:1) при давлении 0.7 мбар, в которую вводились добавки воды в контролируемых манометрически количествах. Для выделения спектра свечения гидроксила использовался спектральный прибор AvaSpec-256 с дифракционной решеткой 1200 штр./мм, что обеспечивало спектральное разрешение в первом порядке 0.8 нм. В качестве детектора использовалась ПЗС линейная матрица (256 элементов). Время записи спектра составляло 500 мс.

Характерный вид спектра приведен на рис. 1.2.1.1. Использовался полый катод прямоугольной формы, изготовленный из меди, что обуславливало наличие линий Cu в спектре. Свечение ОН контролировалось по (0,0) полосе перехода $A^2\Sigma-X^2\Pi$. Регистрировалась только форма полосы без разрешения вращательной структуры.

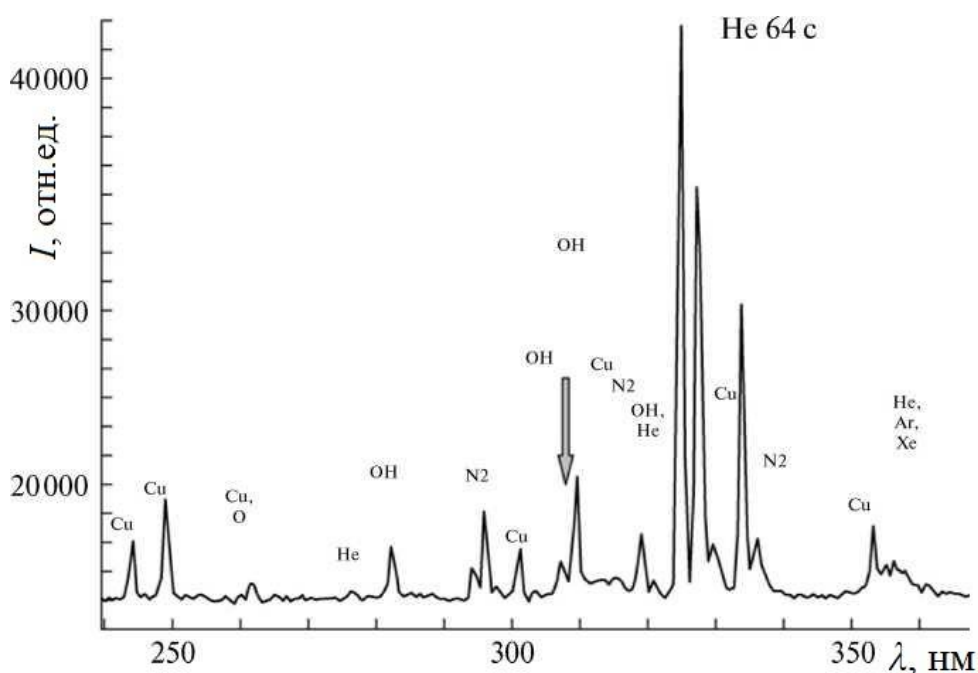


Рис. 1.2.1.1. Спектр свечения плазмы [8]. Стрелкой указана (0,0) полоса ОН.

При измерении потока натекания молекул воды считалось, что интегральная интенсивность (0,0) полосы ОН пропорциональна количеству молекул H_2O в добавляемом газе.

Отметим еще один важный результат, полученный в работе [8]. В экспериментах использовался капиллярный натекатель диаметром около 1 мм, с помощью которого молекулы локально вводились в зону разряда полого катода в буферном газе при давлении ~ 0.1 мбар для визуального наблюдения локализации свечения, съемки велись со скоростью 30 кадров в секунду. На рис. 1.2.1.2 показаны три последовательные кадры картины свечения открытого торца катода ($1 \times 10 \text{ см}^2$), снятые через 3.3 мс с момента локального напуска. Видно, что вся катодная щель заполняется свечением через примерно $\tau_f \sim 10$ мс. Если учесть, что объем плазмы V_p около 30 см^3 и принять за средний размер $L = V_p^{1/3}$, то время заполнения разряда получается близким ко времени диффузии атомов гелия $\tau_D = L^2/D_{\text{He}}$ при этих давлениях. Если же в разряд в буферном газе (0.45 мбар) в камере вводились пары воды до давления 0.7 мбар, то однородность свечения и стационарная интенсивность полосы гидроксила достигались за $\tau_f \sim 1-2$ с, что объяснимо уменьшением скорости диффузии из-за более высокого давления смеси и меньшим значением коэффициента диффузии для воды $D_{\text{H}_2\text{O}}$. Результат таких оценок по экспериментальным данным [8] обозначает, что регистрация свечения пристеночных зон плазмы при использовании надлежащей оптической системы позволяет локализовать место течи.

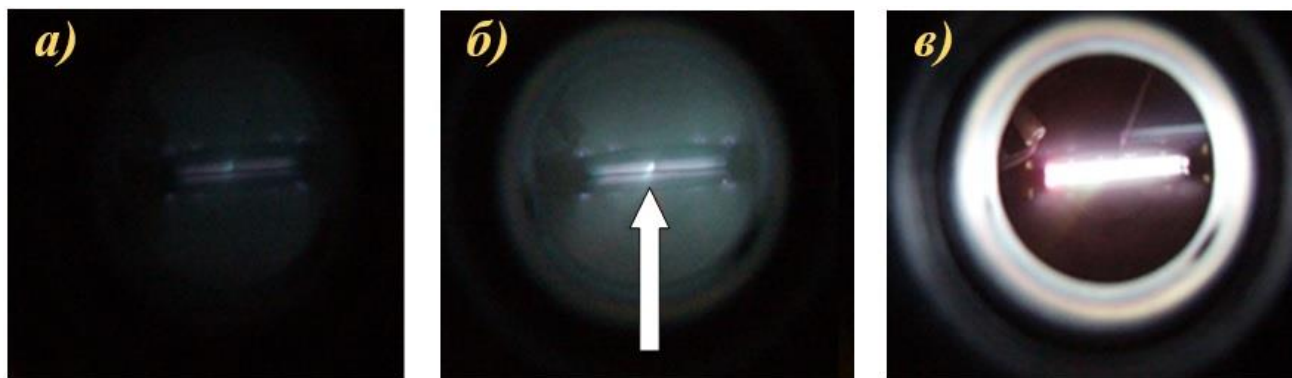


Рис. 1.2.1.2. Свечения плазмы разряда при напуске в камеру буферного газа через микронатекатель, зафиксированные с момента появления течи (а) последовательно с интервалом 3.3 мс (б) и (в) [8]. Стрелкой отмечена область, где находится конец иглы натекателя.

При описанных калибровках в работе [8] с использованием ПЗС линейки в спектрометре было получено минимально определяемое значение потока добавляемых молекул воды $3 \cdot 10^{-2}$

$\text{Па}\cdot\text{м}^3\cdot\text{с}^{-1}$. При этом оценки показывают, что замена ПЗС современным ФЭУ при прочих равных условиях даст результат по чувствительности $3\cdot 10^{-5} \text{Па}\cdot\text{м}^3\cdot\text{с}^{-1}$.

Аналогичные по своей сути измерения проводились на стеллараторе Л-2М Института Общей Физики РАН [42]. Для моделирования условий течи был разработан калиброванный термохимический источник паров воды (ТХИПВ), принцип действия которого основан на явлении адсорбции и десорбции молекул воды кристаллами окиси и гидроокиси кальция при изменении температуры: $\text{Ca}(\text{OH})_2 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$. Диапазон потоков молекул воды было возможно варьировать в пределах 10^{12} - 10^{22} молекул/с. Пары воды подводились к камере стелларатора по трубке диаметром 8 мм, на конце которой, уже внутри камеры, располагалось сопло диаметром 1 мм. Регистрация спектра проводилась при помощи монохроматора МДР-206, в качестве приемника излучения выступала CCD матрица 1024×1160 пикселей (размер пикселя – 16×16 мкм). Пространственное разрешение оптической системы составляло 1 мм.

Эксперименты на стеллараторе Л-2М по инъекции паров воды в плазму с параметрами, эквивалентными L-режиму ИТЭР, показали, что появление воды в таких условиях может быть обнаружено спектральным методом (по интегральной интенсивности ОН) при потоке воды $10^{-4} \text{Па}\cdot\text{м}^3\cdot\text{с}^{-1}$.

1.2.2. Эксперименты с ксеноном в качестве маркера (стелларатор Л-2М)

В работах [3, 4, 38] в качестве возможной диагностики выдвигалось предложение осуществлять поиск течей воды по спектрам свечения маркера, растворенного в этой воде. В [43] впервые проведена экспериментальная реализация данной идеи на стеллараторе Л-2М.

В качестве добавки-маркера был выбран ксенон Хе. В данной работе не исследовалось свечение смеси H_2O -Хе, в плазму стелларатора напускался непосредственно ксенон. Хе подводился к камере стелларатора по трубке диаметром 8 мм, на конце которой, уже внутри камеры, располагалось сопло диаметром 1 мм.

В сечении, где производился напуск ксенона регистрация спектров осуществлялась при помощи спектрометра ВМС-1 (фокусное расстояние 600 мм; дифракционная решетка – 1200 штр./мм (дисперсия 1.3 нм/мм); разрешающая способность – 0.03 мм; светосила – 1:6.5), в качестве приемника света использовалась CCD-матрица размером 1040×1100 пикселей (размер пикселя – 16×16 мкм). Для наблюдения спектра свечения Хе после его "растекания" по плазме использовался спектрометр МДР-206 (фокусное расстояние 180 мм; светосила – 1:4). Приёмник излучения – CCD линейка 3600 пикселей шириной по 8 мкм, высота линейки – 200 мкм.

Были обнаружены спектральные линии иона ксенона Xe^+ : 347.2 нм, 441.5 нм, 484.4 нм, 529.2 нм, 533.9 нм, 541.9 нм, 597.6 нм, 605.1 нм, 609.7 нм, 699.0 нм, 716.5 нм и линии более

высокоионизованного ксенона, например Xe^{3+} 347.5 нм. Авторы отмечают линию Xe^+ 541.9 нм как наиболее перспективную для решения поставленной задачи, обуславливая этот выбор тем, что данная линия находится в области спектрального окна, свободного от линий водорода и примесей, где фон мешающего излучения минимален. Авторы отмечают, что для данной области длин волн имеются разработки оптических линий для передачи изображения за пределы биологической защиты ИТЭР.

Экстраполяция экспериментальных результатов (измерения проводились при потоке атомов ксенона $3 \cdot 10^{-6}$ Па·м³·с⁻¹) по соотношению сигнал/шум дали оценку минимально регистрируемого потока ксенона на уровне $1 \cdot 10^{-6}$ Па·м³·с⁻¹. Точность локализации течи составляла 5 мм.

При концентрации растворённого в воде охлаждения Хе на уровне 1%, чувствительность данной методики к потоку молекул воды будет на уровне 10^{-4} Па·м³·с⁻¹.

Стоит отметить, что такой метод имеет ряд недостатков, связанных с высокой стоимостью Хе, специальной подготовкой воды и необходимостью серьезной обработки стенки вакуумной камеры после каждого аварийного случая или тестового запуска системы диагностики из-за взаимодействия маркера со стенкой.

Работы [8, 42, 43] выполнялись в рамках реализации контракта с ИТЭР "Спектроскопический метод обнаружения микротечей воды" (Deputy Project leader ITER 2010 (VAT registration number 7724068140, REG. No 1037739366477)), обобщение полученных результатов приводится в работе [6].

1.2.3. Прямые измерения H₂O методом лазерной абсорбционной спектроскопии (Tore Supra, TITAN)

Одновременно с работами [6, 8, 41-43] другой группой велась разработка метода прямых измерений потоков воды методом лазерной абсорбционной спектроскопии по поглощению [5].

Эксперименты проводились на установке TITAN, созданной в 2011 году. Объём вакуумной камеры этой установки составляет 18 м³, стенки которой возможно прогреть до 250 °С. В систему установлен калиброванный натекаТЕЛЬ, позволяющий создавать потоки He или H₂O на уровне 10^{-5} Па·м³·с⁻¹, однако измерения проводились при потоках 10^{-2} Па·м³·с⁻¹. Условия в камере менялись как по давлениям (от вакуума до атмосферы), так и по температурам (от комнатной до 110 °С). Параллельный контроль измерений осуществлялся методом масс-спектрометрии.

Прямые измерения по поглощению света молекулами воды продемонстрировали чувствительность метода на уровне потоков 10^{-2} Па·м³·с⁻¹, предельная экстраполяция прямых измерений дала результат 10^{-5} Па·м³·с⁻¹. Планируемый уровень обнаруживаемых течей после предполагаемой модификации измерительной схемы около 10^{-6} Па·м³·с⁻¹.

Использованная измерительная лазерная система известна и носит название OF-CEAS (optical feedback cavity enhanced absorption spectroscopy).

1.2.4. Использование эффекта возникновения автоколебаний разряда при оксидации катода примесями (на установке ПР-2)

Ещё один подход к решению проблемы поиска течей был представлен в цикле работ [7, 44, 45]. Идея этого оригинального метода состоит в следующем.

Во время горения разряда на поверхности электрода, обращенной к неравновесной плазме, идут одновременно процессы окисления, за счет наличия кислорода или кислородосодержащих молекул в остаточном газе, и распыления оксидной диэлектрической пленки. Наличие такой пленки на контактной поверхности электрода приводит к значительному увеличению эффективного коэффициента вторичной электрон-электронной эмиссии как за счет повышенного коэффициента вторичной эмиссии диэлектриков, так и за счет полевого усиления туннельным током электронов, проходящих сквозь пленку. Вольт-амперная характеристика (ВАХ) такого электрода приобретает N-образную форму с областью отрицательного дифференциального сопротивления (ОДС).

Метод обнаружения кислородосодержащих соединений основан на детектировании перехода пучково-плазменного разряда (ППР) в автоколебательный режим (АКР), обусловленный смещением баланса между окислением поверхности электрода и распылением оксидной пленки. АКР ППР достигается при наличии тонкой (10-50 нм) диэлектрической пленки на коллекторе электронного пучка при подаче на него напряжения, соответствующего области ОДС ВАХ. Рабочая точка в таком случае является неустойчивой, что приводит к возникновению колебаний в цепи питания электрода. В случае настройки равновесия в переходной области между стравливанием и ростом пленки, когда колебательного режима еще нет, система будет очень чувствительна к добавке малого количества кислорода, сдвигающей равновесие в область роста пленки и инициирующей генерацию колебаний. Экспериментально наблюдаются колебания напряжения с амплитудой, превышающей величину постоянного смещения электрода, и колебания тока с амплитудой, превышающей средний отбираемый от источника питания ток. Такой режим характеризуется повышенным энергосодержанием и

излучением плазмы, что также увеличивает эффективность оптической диагностики присутствия линий излучения гидроксила в плазме.

Исследования проводились на открытой адиабатической ловушке типа "пробкотрон" ПР-2 (НИЯУ МИФИ) с продольным магнитным полем величиной до 0.5 Тл. На установке реализуется ППР, инициируемый мощной электронной пушкой с прямонакальным танталовым катодом. Рабочий газ в описываемых экспериментах – аргон, остаточное давление газа в камере – 10^{-3} Па, рабочее давление – 10^{-2} -1 Па. Параметры получаемой плазмы в ПР-2: плотность – до 10^{13} см⁻³, электронная температура 5-25 эВ. На установке доступны следующие средства диагностики плазмы: зонды Ленгмюра, оптическая спектроскопия, статический масс-анализатор ионного состава плазмы и квадрупольный спектрометр. В качестве источника паров воды использовался калиброванный термохимический источник (ТХИПВ) [42].

Рабочая точка в эксперименте в области ОДС ВАХ алюминиевого коллектора (-300 В) была подобрана в маломощном режиме горения ППР, мощность составляла 200 Вт, рабочее давление в камере – $8.4 \cdot 10^{-3}$ Па.

Поток молекул воды, приводящий к развитию автоколебаний, составлял 10^{16} молекул/с (10^{-4} Па·м³·с⁻¹).

1.3. Задачи работы

Как видно из приведенного выше краткого обзора, в последние несколько лет ряд групп достаточно активно включился в поиски методов контроля проникновения в газоразрядную плазму молекул воды, используемой в качестве охладителя разрядной плазмы.

За исключением иных отдельных методов (абсорбционная лазерная спектроскопия в комбинации с масс-спектрометрией и наблюдения автоколебательных режимов плазменно-пучкового разряда), основное внимание привлекли методы эмиссионной спектроскопии, как это и предлагалось в более ранних аналитических работах [3, 4, 38].

Заметим, что в большинстве случаев полученные чувствительности по потокам натекания паров воды в плазму оказались сопоставимыми на уровне 10^{-3} - 10^{-5} Па·м³·с⁻¹, т.е. несколько хуже, чем предполагается проектом ИТЭР (10^{-7} Па·м³·с⁻¹).

Одновременно отметим, что все указанные методы основаны на разного рода калибровках (манометрических, электрохимических, смешивании с буферными газами, растворении и др.). Нельзя исключить, что это обстоятельство не только требует анализа обоснованности методов калибровок, но может дополнительно ограничивать как точность, так и чувствительность измерений. Кроме того, реализация калибровок непосредственно на

сложных электроэнергетических установках – весьма непростая самостоятельная научно-техническая задача.

По этим и ряду других причин (в т.ч. реализация на сложных машинах при ограниченной доступности плазмы, возможности дистанционных измерений) в настоящей работе мы ставили перед собой задачи:

- усовершенствовать экспериментальную технику;
- по возможности, разработать новые физические методы количественной эмиссионной спектроскопии и технику их применения;
- минимизировать роль калибровок в измерениях;
- исследовать влияние стенок разрядной камеры на динамику поведения концентрации молекул воды;
- повысить чувствительность спектрального детектирования молекул воды и ее фрагментов в разрядах в инертных газах по сравнению с достигнутой ранее;
- провести проверку результатов эмиссионных измерений концентраций молекул воды независимым методом;
- разработать физическую модель химически активной плазмы разрядов во влажных инертных газах с целью оптимизации методов количественной спектроскопии плазменных энергетических установок.

Глава. 2. Экспериментальная установка "Течь"

Основные эксперименты проводились на установке "Течь", созданной автором и являющейся модификацией установки, описанной в работе [8] и, кратко, в Главе 1 диссертации. Блок-схема установки в целом показана на рис. 2.1.

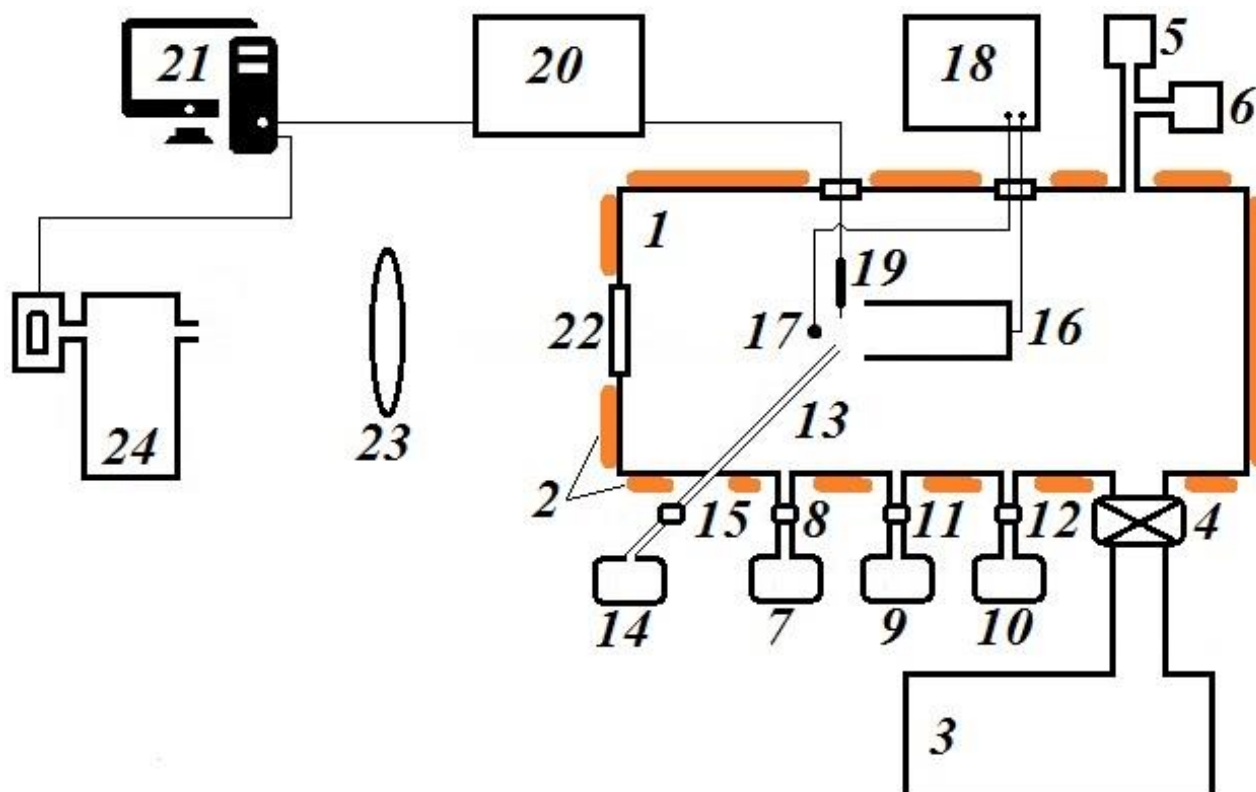


Рис. 2.1. Общая блок-схема экспериментальной установки "Течь":

1 – вакуумная камера; 2 – ленточный нагреватель; 3 – вакуумный пост; 4 – шиббер; 5, 6 – датчики давления; 7, 9, 10 – баллоны; 8, 11, 12, 15 – натекатели; 13 – канал подачи паров воды; 14 – колба с парами воды; 16 – катод; 17 – анод; 18 – блок питания; 19 – зонд; 20 – система зондовых измерений; 21 – компьютер; 22 – фланец с кварцевым окном; 23 – система линз; 24 – монохроматор МДР-204.

Общий внешний вид камеры установки "Течь" с рядом фланцев и датчиков показан на фотографии (рис. 2.2).

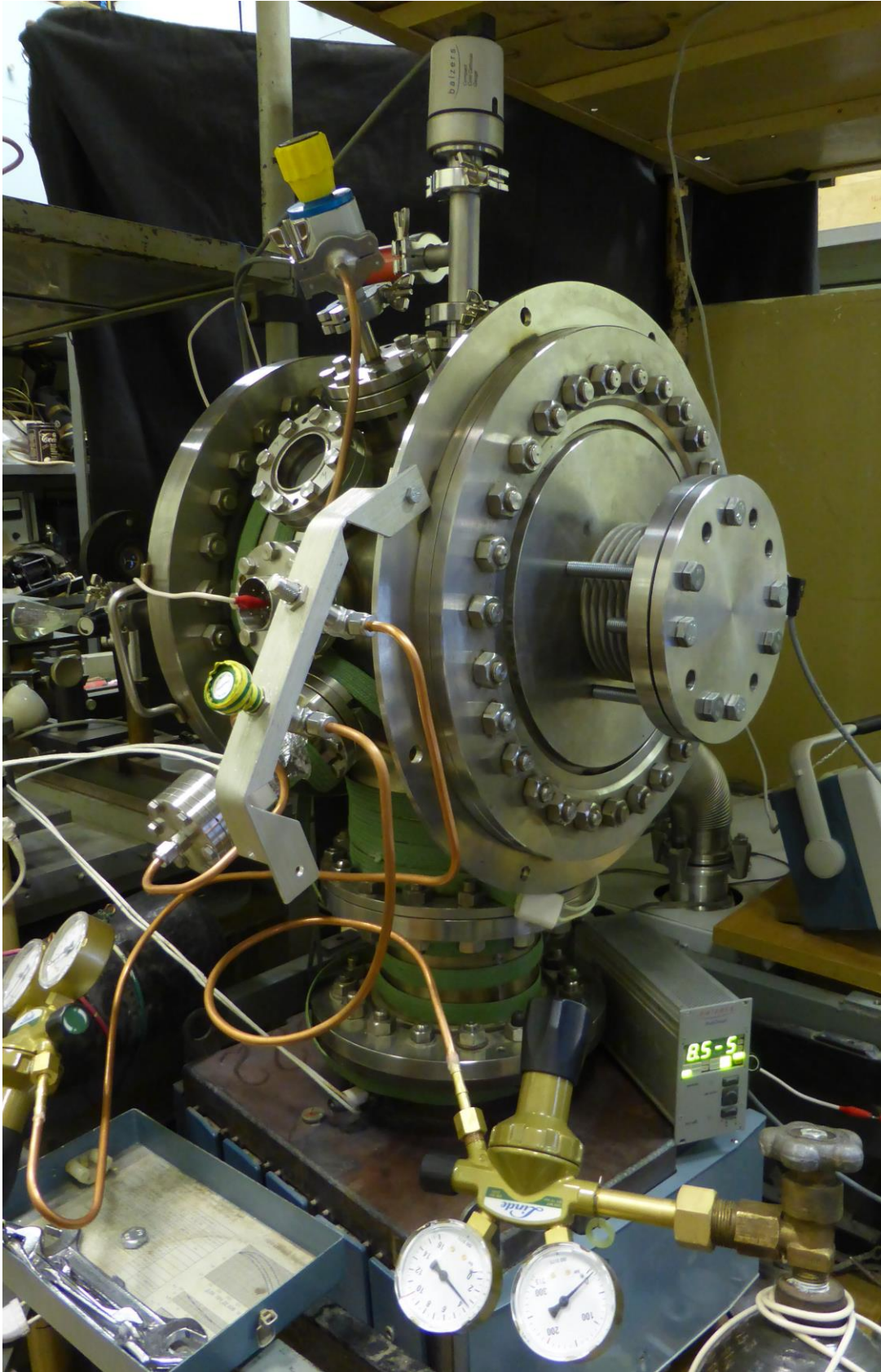


Рис. 2.2. Общий вид установки "Течь".

2.1. Газотранспортная и вакуумная системы (по рис. 2.1)

Основой установки является электроразрядная камера 1 объёмом 22 литра. Изготовлена камера из нержавеющей стали марки 12X18H10T. В фланцевых вакуумных соединениях использовались медные уплотнители. Камера была оснащена внешним электрическим нагревателем 2 в виде плоской металлической ленточной обмотки с термоустойчивой изоляцией ЭНГЛУ-400, допускающей прогрев камеры до 450 К. Прогрев стенок камеры осуществлялся после профилактик с разгерметизацией камеры и был необходим для более быстрого достижения необходимого остаточного давления.

Для откачки камеры использовался форвакуумный и турбомолекулярный насосы в составе вакуумной станции 3 TDS-022 Pfeiffer. Диаметр канала откачки 60 мм, остаточное давление 10^{-6} мбар. Вакуумная камера отсекалась от канала откачки при помощи шиберной задвижки 4. Давление в камере контролировалось датчиками давления 5 Balzers IKR250 (область измеряемых давлений 10^{-9} - 10^{-2} мбар) и 6 Pfeiffer TPR280 (10^{-4} - 10^3 мбар). Показания давления и управление датчиками осуществлялось блоком Balzers TPG252A.

Камера установки была снабжена четырьмя независимыми каналами напуска газов. Основной буферный газ (He) находился в баллоне 7, оснащённом газовым редуктором Linde DIN NIT N3-10. Газ попадал в камеру через кран 8 (Swagelock SS-1RS4). К другим двум каналам было возможно подключение баллонов 9, 10, также с использованием газовых редукторов Linde DIN NIT N3-10. Эти каналы снабжены натекателями 11, 12 (Swagelock SS-4MG и Swagelock SS-1RS4 соответственно). В зависимости от целей исследований в баллонах 9, 10 могли находиться: газовая смесь гелия с добавками других инертных газов в качестве актинометров He:Xe:Ar=99:1:1; газовая смесь He:Xe=99:1; ксенон Xe; дейтерий D₂.

Отдельный канал 13 служил для подмешивания паров воды в область в непосредственной близости к разрядному устройству (16, 17). Пары воды поступали в канал 13 из стеклянной колбы 14 через натекатель 15 (НПП-16).

Камера оборудована отдельным фланцем с кварцевым окном для визуального контроля режима горения разряда и температуры катода с помощью тепловизора FLIRi5.

2.2. Разрядный узел (по рис. 2.1)

Как и в предшествующей версии установки "Течь", разрядное устройство представляло собой полый катод прямоугольной формы 16 и анод 17. Такой тип разряда наиболее близок по форме к рельефуblankета первой стенки токамака в местах стыков, наиболее уязвимых для формирования нарушений, приводящих к течам охладителя. Для подачи напряжения (0-600 В) на разрядное устройство в электрической схеме присутствовал источник питания УИП-1 18,

вакуумная камера оборудована фланцем с электрическим вводом до 10 кВ. В электрическую схему включен балластный резистор.

В большинстве экспериментов сопротивление балластного резистора составляло 2.6 кОм, ток разряда около 0.3 А, напряжение на разрядном устройстве около 400 В.

На фотографии (рис. 2.2.1) показан внешний вид съемного катодного узла. Он изготовлен из вольфрама и представляет полость $z \times y \times x = 100 \times 50 \times 10$ мм³ с открытой стороной 100×10 мм². С внешней стороны металл катода закрыт пластинами из керамики марки ВК94-1. Анодом служила вольфрамовая проволока диаметром 1.5 мм, натянутая параллельно оси z катода на расстоянии 15 мм от его края.

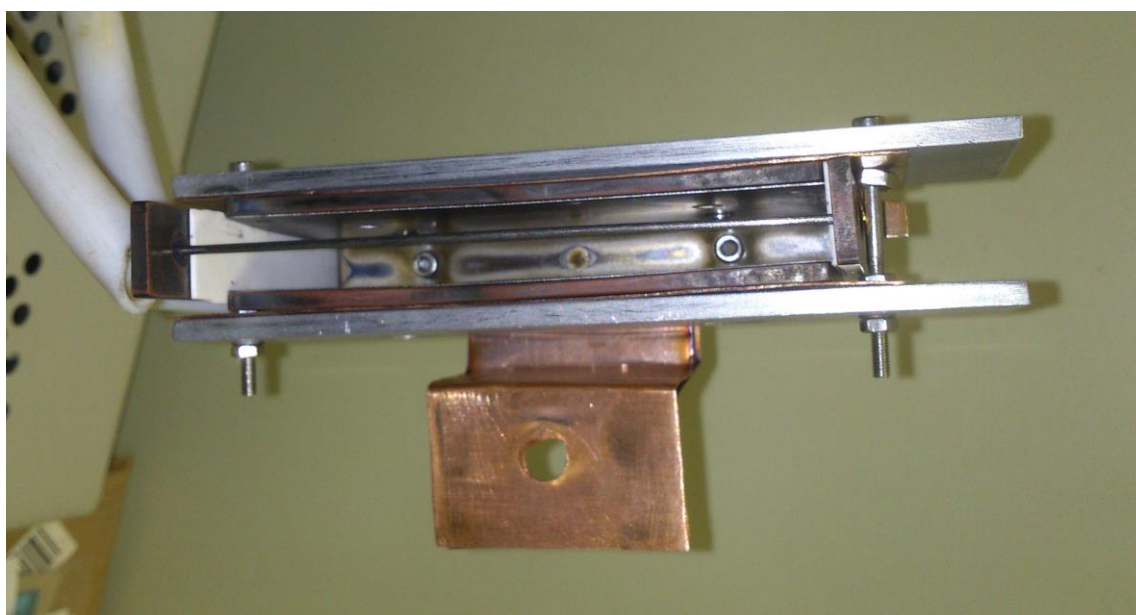


Рис. 2.2.1. Внешний вид катодного узла.

2.3. Схема спектральных измерений

Несколько более детально, чем на рис. 2.1, схема оптических измерений показана на рис. 2.3.1. Излучение от разрядного устройства (1, 2) выходило из камеры через фланец с кварцевым окном 4. Далее пучок света формировался линзами 5 (фокусное расстояние $f=48$ см), 6 ($f=9,5$ см) и фокусировался на входной щели 8 монохроматора МДР-204 (производство фирмы ЛОМО) 9. При необходимости для обрезания порядков дифракции или уменьшения рассеянного света перед входной щелью 8 устанавливались интерференционный или полосовой фильтры. Для сканирования спектра монохроматор оборудован шаговым мотором, приводящим в движение дифракционную решетку. Возможна установка различных дифракционных решеток: 1200 штр./мм (рабочая область – 200-1250 нм), 1500 штр./мм (130-980 нм), 2400 штр./мм (190-600 нм). В таблице 2.3.1 представлены значения величин обратной линейной

дисперсии этих решёток в зависимости от длины волны λ , на которых необходимо проводить измерения. Режим сканирования спектра мог задаваться программным образом. Относительное отверстие прибора – 1:6. Фотоумножитель (ФЭУ) 11 Hamamatsu R928 установлен за выходной щелью 10 монохроматора. Сигнал с ФЭУ подаётся на АЦП монохроматора и далее компьютер. Юстировка монохроматора и ФЭУ проводилась заводом "ЛОМО".

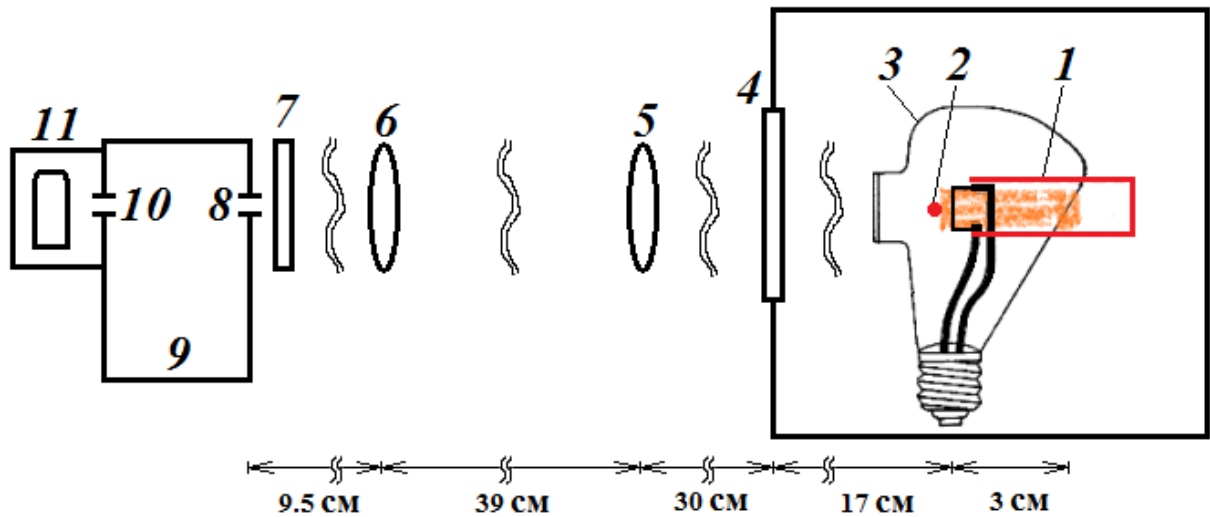


Рис. 2.3.1. Оптическая схема спектральных измерений.

Таблица 2.3.1. Обратная линейная дисперсия используемых дифракционных решеток, нм/мм.

	λ , нм												
	300	350	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900
Решетка	Обратная линейная дисперсия, нм/мм												
1200 штр./мм	2.65	2.63	2.60	2.57	2.53	2.49	2.45	2.41	2.37	2.32	2.26	2.21	2.15
1500 штр./мм	2.09	2.06	2.03	1.99	1.95	1.90	1.85	1.80	1.74	1.68	1.61	1.54	1.46
2400 штр./мм	1.23	1.18	1.13	1.07	1.01	0.93	0.84						

Для измерений абсолютных интенсивностей излучения в спектральных линиях блок полого катода (1, 2) замещался специально калиброванной вольфрамовой ленточной лампой 3 СИ8-200у. Питание лампы осуществлялось выпрямителем ВУ-110/24А. Измерения яркостной температуры нити накала лампы проводилось при помощи пирометра Проминь-М.

Для наглядности общий вид системы спектральных измерений продемонстрирован на фотографии (рис. 2.3.2), обозначения соответствуют таковым на рис. 2.3.1.

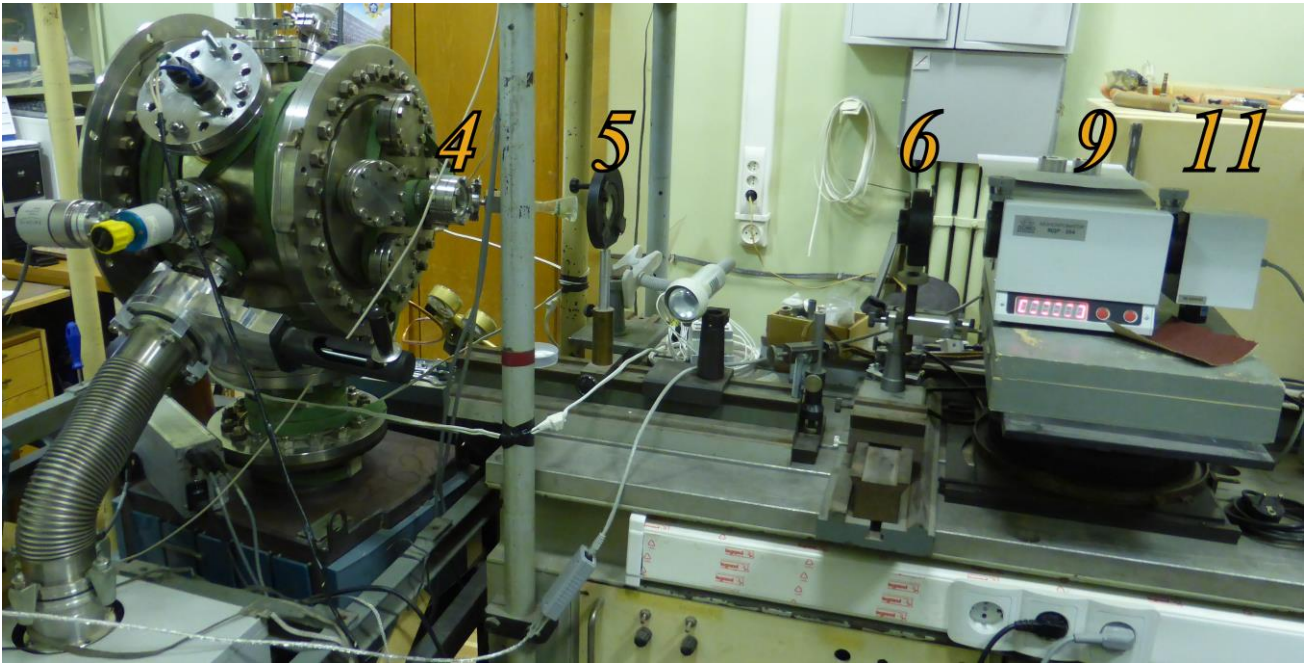


Рис. 2.3.2. Фотография части установки с оптической схемой измерений.

2.4. Схема зондовых измерений

Для измерения параметров электронов использовалась схема одиночного зонда Ленгмюра (рис. 2.4.1). Зонд 3 изготовлен из вольфрамовой проволоки диаметром 0.1 мм, выступающей из керамического изолятора на 3 мм. Конструкция разрядного устройства (1, 2) позволяла устанавливать зонд в различных местах в области полого катода.

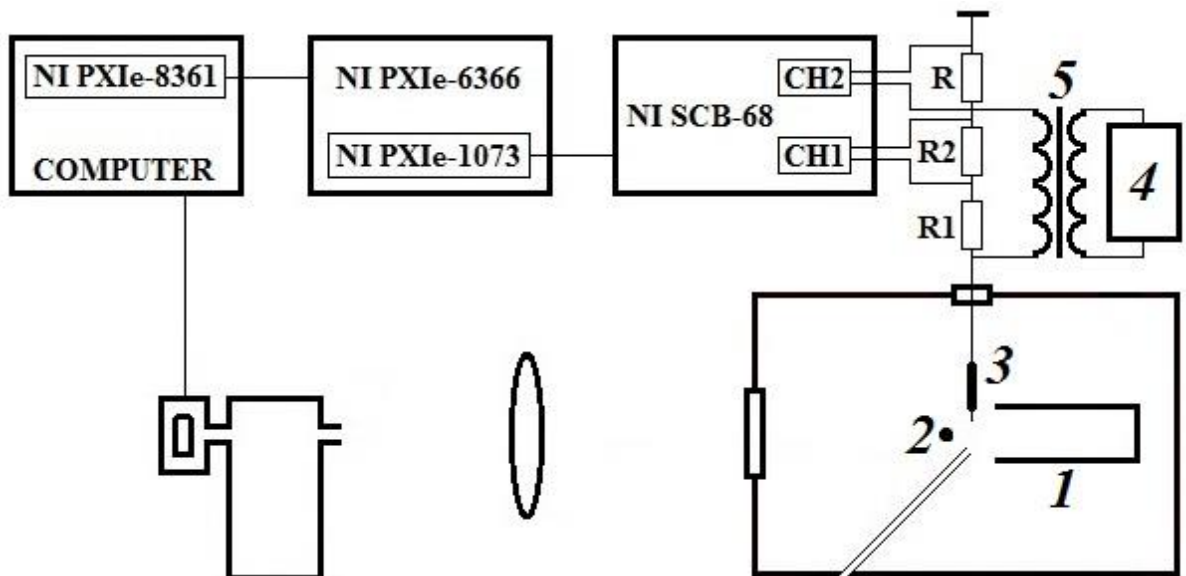


Рис. 2.4.1. Схема зондовых измерений.

Пилообразное напряжение смещения ± 110 В подавалось на зонд 3 с частотой 500 Гц от генератора 4 через повышающий трансформатор 5 SFG-8219A и регистрировалось в первом канале CH1 с делителя напряжения $R_1=339$ кОм, $R_2=15.5$ кОм. Зондовый ток с нагрузочного сопротивления $R=490$ Ом поступал на второй канал CH2. Далее с экранированного соединительного блока ввода/вывода NI SCB-68 обе характеристики поступали на плату аналого-цифрового преобразователя (АЦП) NI PXIe-6366 (8 каналов; 2 МВыборки/с на канал; разрешение – 16 бит). Плата АЦП находилась в PXIe модуле NI PXIe-1073, соединенном с интерфейсной платой NI PCIe-8361 в компьютере (COMPUTER). Обработка вольт-амперной характеристики (ВАХ) и вычисление функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) по второй производной ВАХ проводилось с помощью специальной программы в NI LabView в режиме реального времени.

В ряде экспериментов вместо АЦП измерения проводились с использованием осциллографа TDS3032C. При такой компоновке подавалось пилообразное смещение напряжения с частотой повторения 480 Гц с генератора SFG-71013 (аналогичного по характеристикам генератору SFG-8219A); понижающие сопротивления R_1 и R_2 отсутствовали в схеме. Осциллограф подключался к компьютеру, запись, обработка ВАХ и вычисление ФРЭЭ проводились также с помощью специальной программы в NI LabView.

2.5. Сводка основных рабочих характеристик установки "Течь"

Эти данные для удобства справок приведены в таблице 2.5.1.

Таблица 2.5.1. Основные характеристики и режимы работы установки "Течь".

Параметр	Величина	Средство достижения
Время установления разряда после пробоя	30-50 с	Поддержание тока
Напряжение поддержания разряда	0-600 В	Универсальный блок УИП-1
Ток разряда I	0.1-0.5 А	УИП-1, резистор 2.6 кОм
Парциальные давления (He, H ₂ O, Ar, Xe, D ₂)	0.001-1 мбар	Система напуска
Остаточное давление	10 ⁻⁶ мбар	Вакуумный пост TDS-022
Время записи спектра гидроксила (306-320нм)	30 с	Монохроматор МДР-204
Время регистрации интенсивности одиночной линии	1-10 с	Система регистрации, статистическое накопление
Время обработки ВАХ	1-10 с	Система регистрации, статистика измерений по 3-10 сериям из 256 массивов
Время установления температуры стенок камеры (300-450 К)	2-3 ч	Ленточная обмотка электрического нагревателя

Глава. 3. Относительные и абсолютные интенсивности в спектрах разряда в плазме с добавками паров воды в области 300-900 нм

3.1. Атомные линии и молекулярные полосы в области 300-900 нм

Для реализации спектроскопических методик диагностики частиц в плазме необходимо подобрать соответствующие спектральные области для измерений. В этих областях могут содержаться атомные линии (или молекулярные полосы) как непосредственно диагностируемых частиц, так и частиц-маркеров, по которым возможно восстановление количества интересующих частиц.

При анализе и идентификации спектров внимание, в первую очередь, должно уделяться как компонентам исходных газов (инертных газов, паров воды), так и их производных, а также частицам распыляемых материалов. Они перечислены в таблице 3.1.1 (информация о соответствующих молекулярных полосах и атомных переходах была взята из [46-49]).

Таблица 3.1.1. Анализируемые частицы и их переходы.

Частица	Спектральная область, нм	Названия полос
Молекулярные электронные полосы		
H ₂ O	560-695	Полосы Китагавы
H ₂	400-835	Система Фулхера H ₂ (d ³ Π-a ³ Σ), полосы H ₂ (G ¹ Σ-B ¹ Σ), H ₂ (Γ ¹ Π-B ¹ Σ)
O ₂	310-440	Полосы Шумана-Рунге O ₂ (B ³ Σ-X ³ Σ)
N ₂	300-500	N ₂ (C ³ Π-B ³ Σ) – вторая положительная система
N ₂	500-900	N ₂ (B ³ Π-A ³ Σ) – первая положительная система
ОН	306-318	ОН(A ² Σ-X ² Π) – резонансная система
N ₂ ⁺	325-590	N ₂ ⁺ (B ² Σ-X ² Σ) – первая отрицательная система
Атомные переходы		
O	300-845	Переходы различного типа в широкой спектральной области
H	365-890	
N	300-875	
He	318-840	
Xe	300-900	
W	300-862	
Fe	300-900	
Cu	300-900	

Конструктивные элементы сборки полого катода установки "Течь" (см. главу 2) обуславливают наличие элементов W, Fe, Cu в таблице 3.1.1.

3.2. Обзорные спектры в области 300-900 нм в плазме с добавками паров воды

На рис. 3.2.1(а-е) продемонстрирована качественная картина эмиссионного спектра для разрядов в различных газовых смесях (общее давление в разряде не превышало 1 мбар). По оси абсцисс отложено значение длины волны, по оси ординат – значение интенсивности в относительных единицах регистрирующего прибора (на рис. 3.2.(2-15) аналогично). В представленном масштабе только интенсивные линии и полосы отнесены к излучающим их частицам. Кроме случая разряда в чистом водяном паре наиболее сильными являются линии He. В разрядах в парах воды рис. 3.2.1с наиболее сильно проявляются линии атома водорода и полосы остаточных примесей молекул азота.

Рис. 3.2.2(а-е) представляют спектры в области (300-600) нм в увеличенном масштабе по сравнению со спектрами на рис. 3.2.1(а-е). Больше количество линий отнесено к частицам.

Рис. 3.2.3(а-е) – то же, что и рис. 3.2.2(а-е), но для более длинноволнового интервала. Видно, что в этом интервале представлено меньшее количество линий и, особенно, молекулярных полос.

На рис. 3.2.4 и рис. 3.2.5 отдельно представлены спектры для случая смеси He:H₂O:He=33:20:1 при давлении 1 мбар. Горизонтальная линия 615-700 нм отмечает область наибольшей чувствительности системы Vis/IR [50-53], предполагаемой для работы на ИТЭР (более подробно этот участок на рис. 3.2.6).

Рис. 3.2.(7-15) – некоторые фрагменты спектров рис. 3.2.4 и рис. 3.2.5 с большей детализацией.

Таким образом, в области 300-600 нм структура спектров более развитая, представлены атомные линии и молекулярные полосы, что дает большие выбор и предпосылки использования их в диагностике. В области 600-900 нм число линий меньше, это, в основном, линии He, He, проявляются менее интенсивные линии O, H₂. В интервале 615-700 нм представлены практически только линии He и He.

Исследования интервалов 560-695 нм и 310-440 нм для поиска систем Китагавы (H₂O) и Шумана-Рунге (O₂) этих структур не обнаружили.

Сведения о длинах волн, типах переходов и относительных интенсивностях (для спектров на рис. 3.2.4 и рис. 3.2.5) приведены в таблицах 3.2.1 и 3.2.2 (на основании [46-49]).

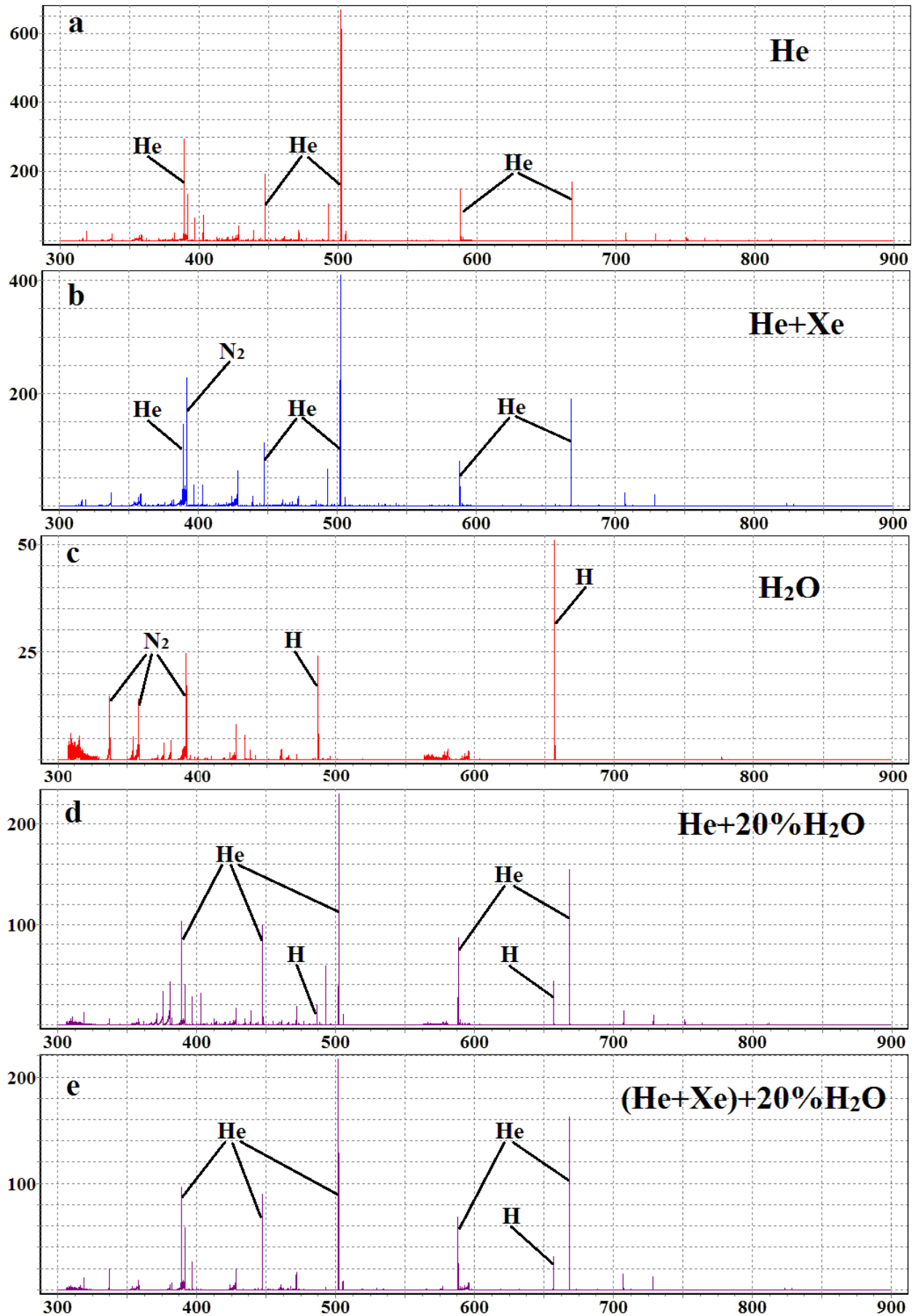


Рис. 3.2.1(а-е). Обзорные спектры в области 300-900 нм для различных разрядов.

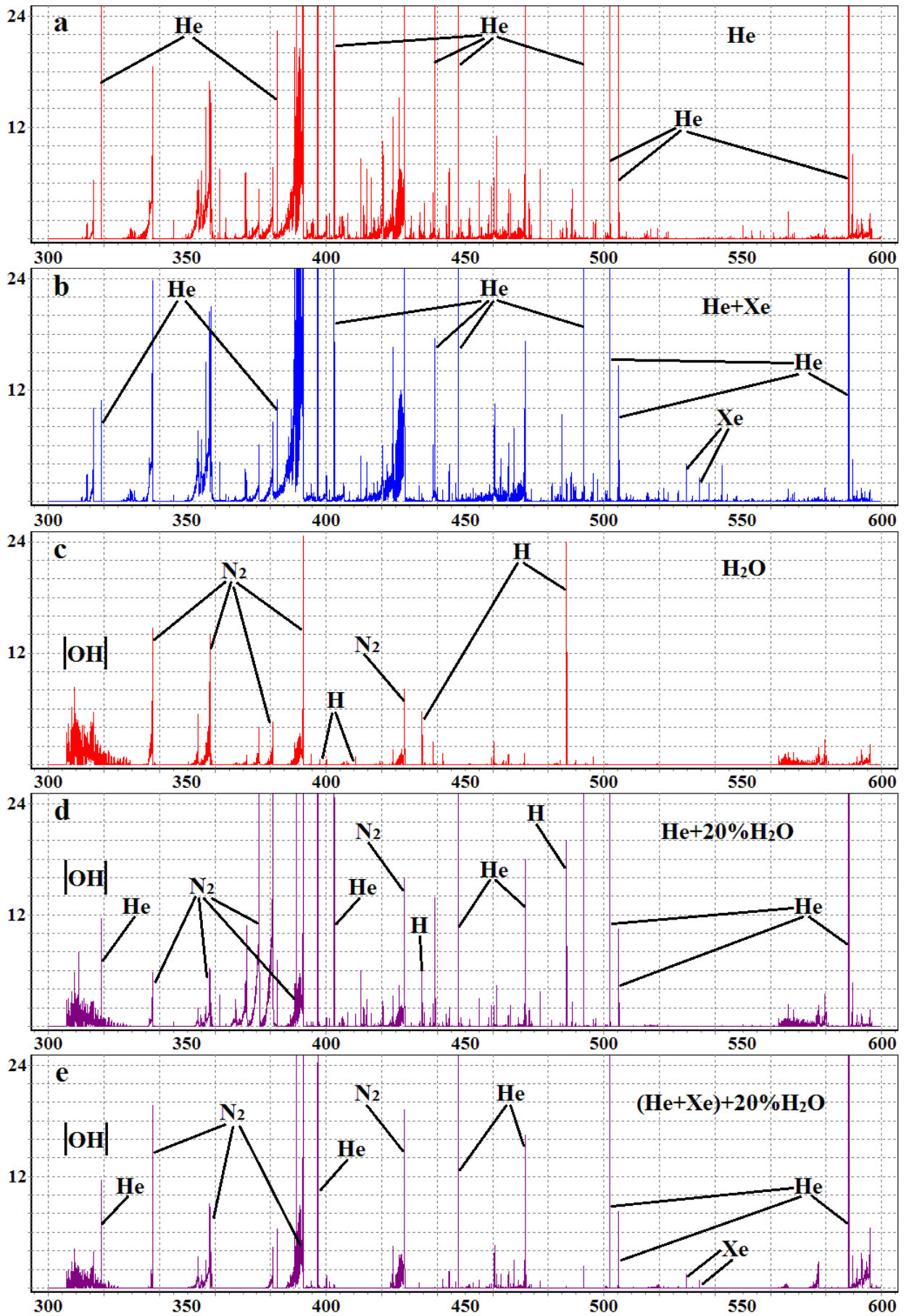


Рис. 3.2.2(а-е). Увеличенные обзорные спектры в области 300-600 нм.

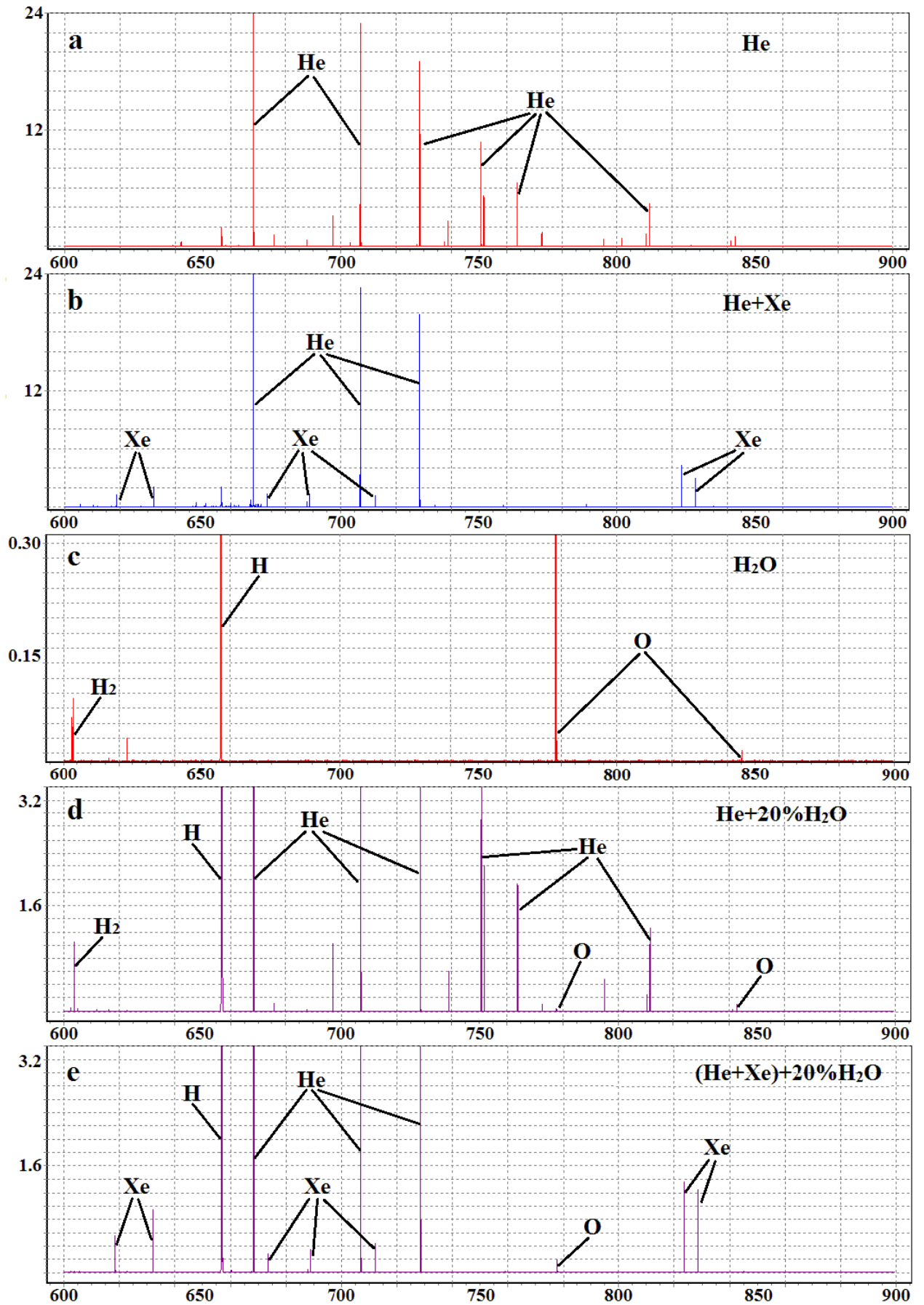


Рис. 3.2.3(а-е). Увеличенные обзорные спектры в области 600-900 нм.



Рис. 3.2.4. Спектр для разряда в смеси He:H₂O:Xe=33:20:1 в области 300-600 нм.

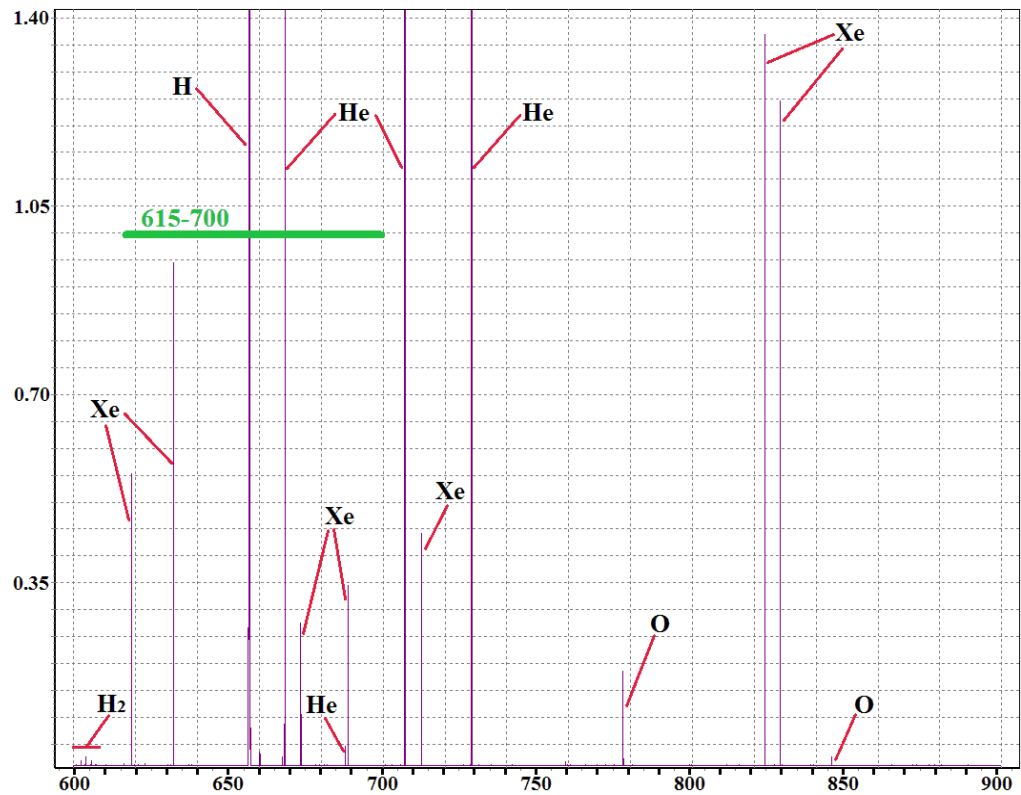


Рис. 3.2.5. Спектр для разряда в смеси He:H₂O:Xe=33:20:1 в области 600-900 нм.

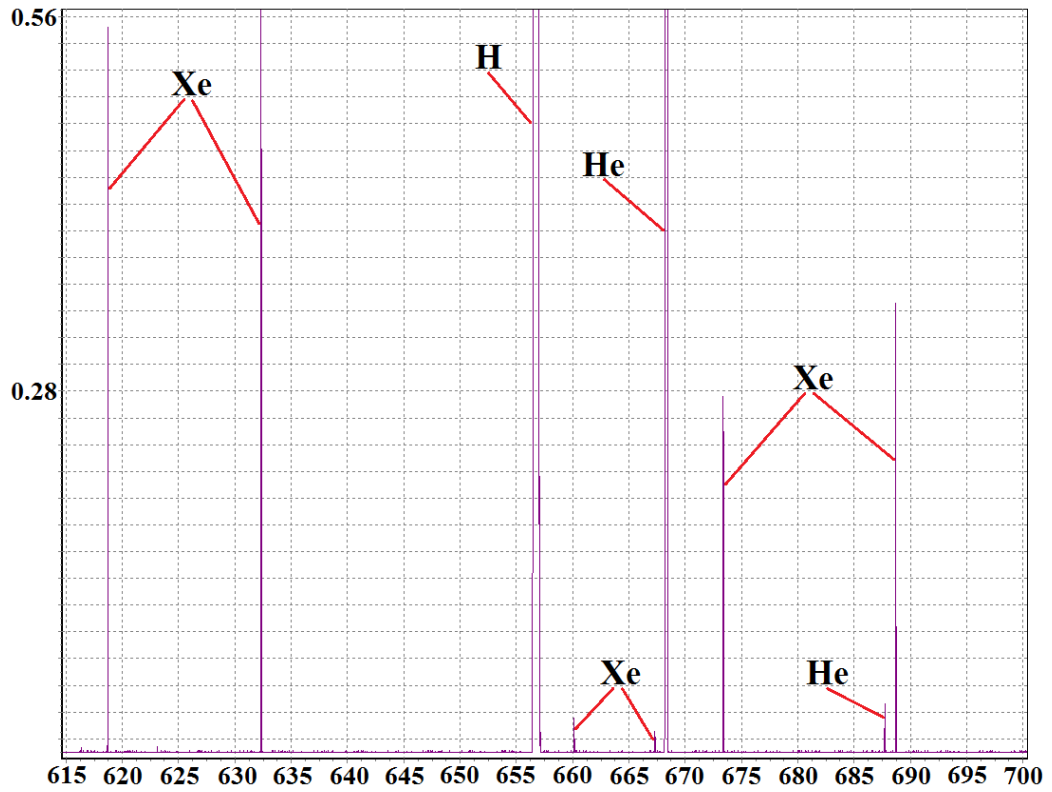


Рис. 3.2.6. Спектр для разряда в смеси He:H₂O:Xe=33:20:1 в области 615-700 нм.

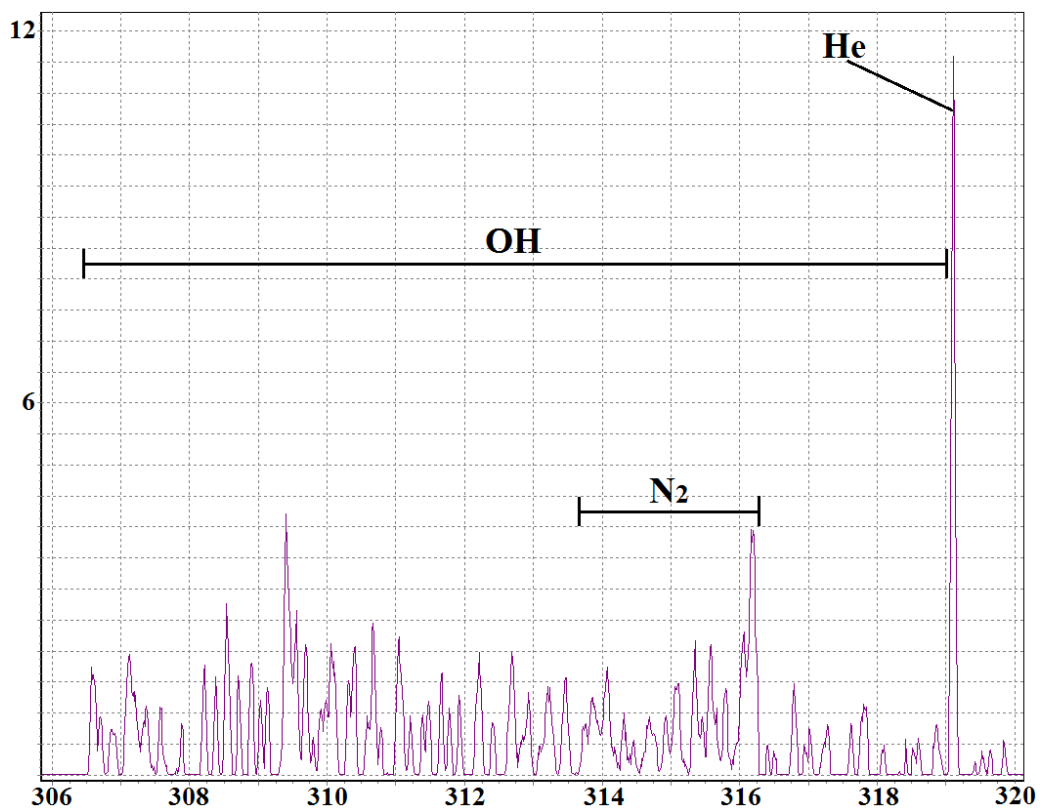


Рис. 3.2.7. Фрагмент 306-320 нм. Полосы OH – $A^2\Sigma-X^2\Pi(0,0)$ и $N_2 - C^3\Pi-B^3\Pi(2,1), (1,0)$; линия He – 318.77 нм.

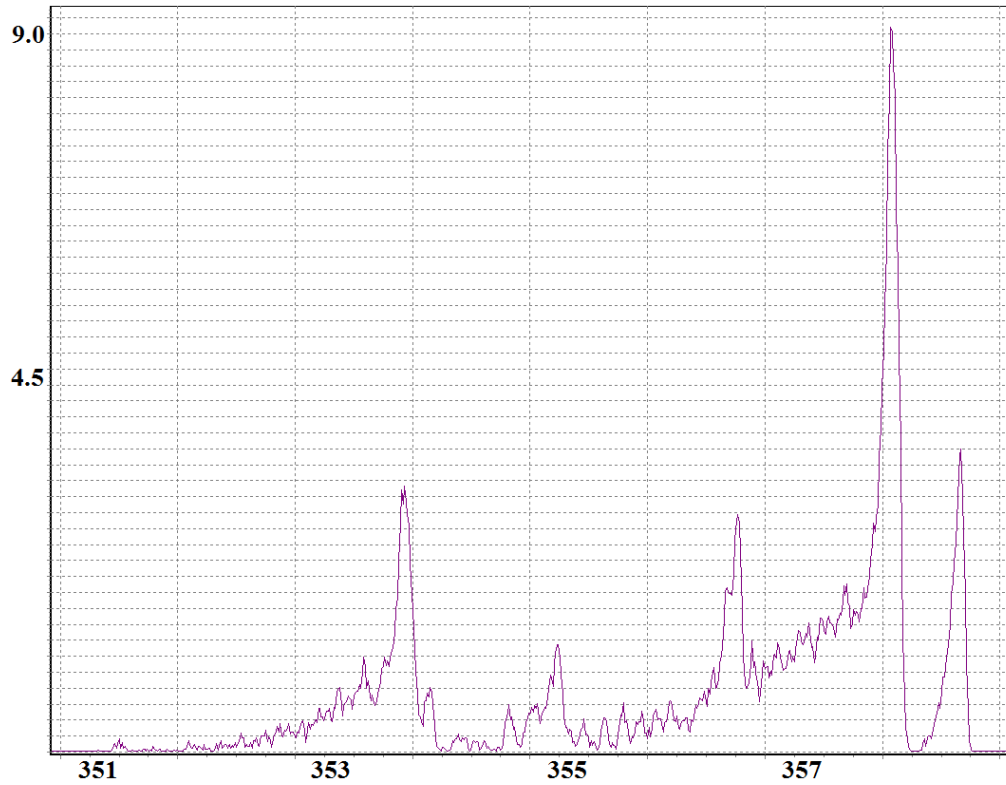


Рис. 3.2.8. Фрагмент 351-358 нм. Полосы $N_2 - C^3\Pi-B^3\Pi$ (1,2), (0,1) и иона $N_2^+ - B^2\Sigma-X^2\Sigma$ (3,2), (2,1), (1,0).

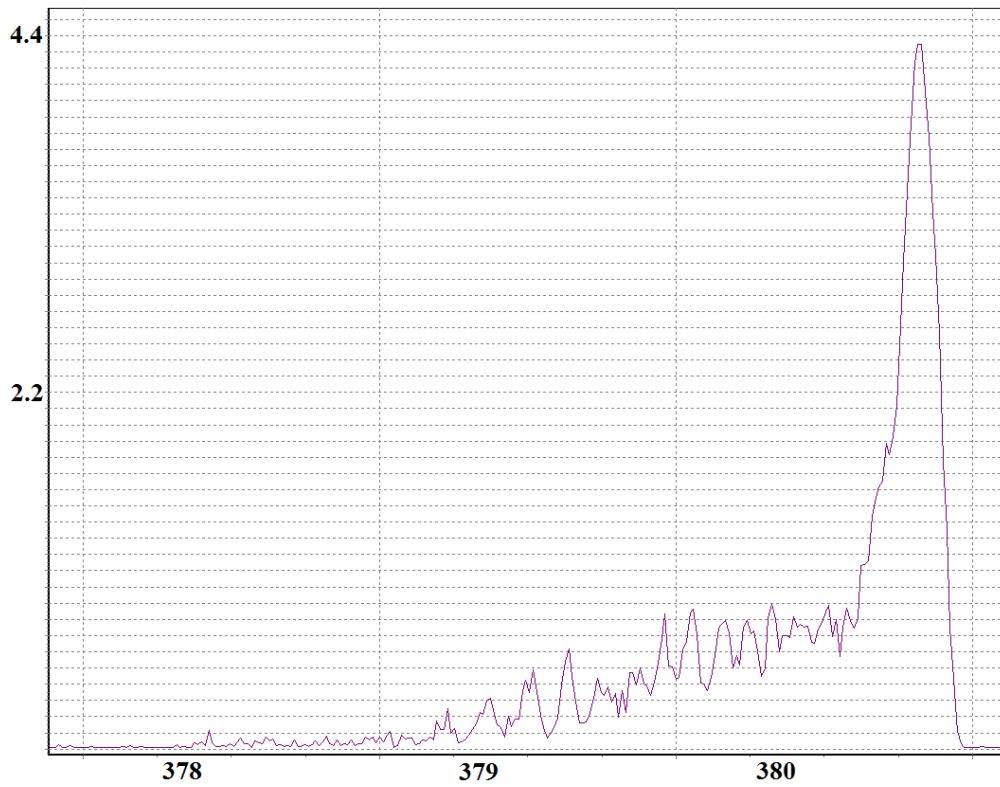


Рис. 3.2.9. Фрагмент 377-381 нм. Полоса $N_2 - C^3\Pi-B^3\Pi$ (0,2).

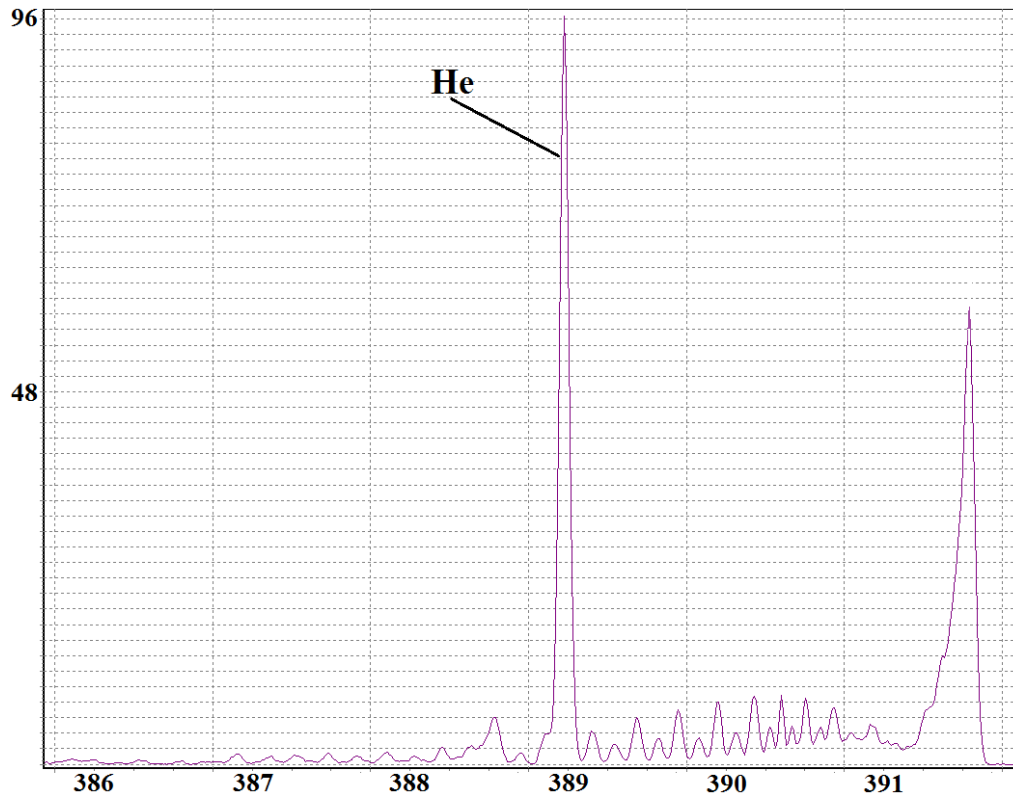


Рис. 3.2.10. Фрагмент 386-392 нм. Полоса $N_2 - C^3\Pi-V^3\Pi$ (3,6), линия He – 389.86 нм.

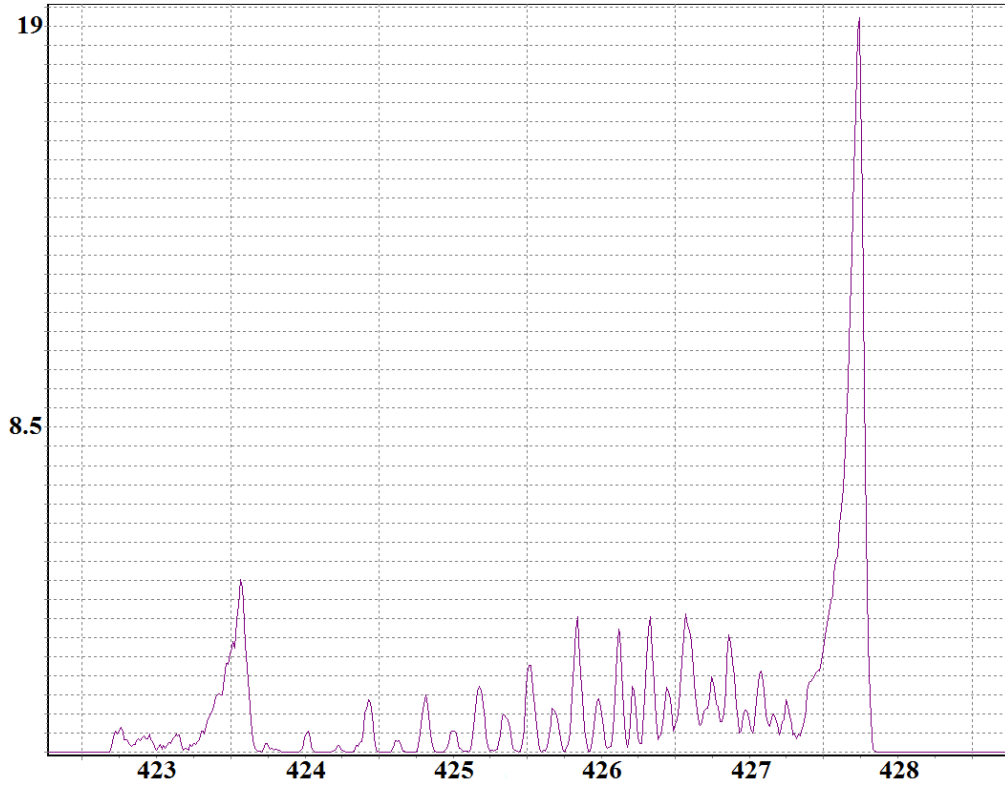


Рис. 3.2.11. Фрагмент 386-392 нм. Полосы иона $N_2^+ - B^2\Sigma-X^2\Sigma$ (1,2), (0,1).

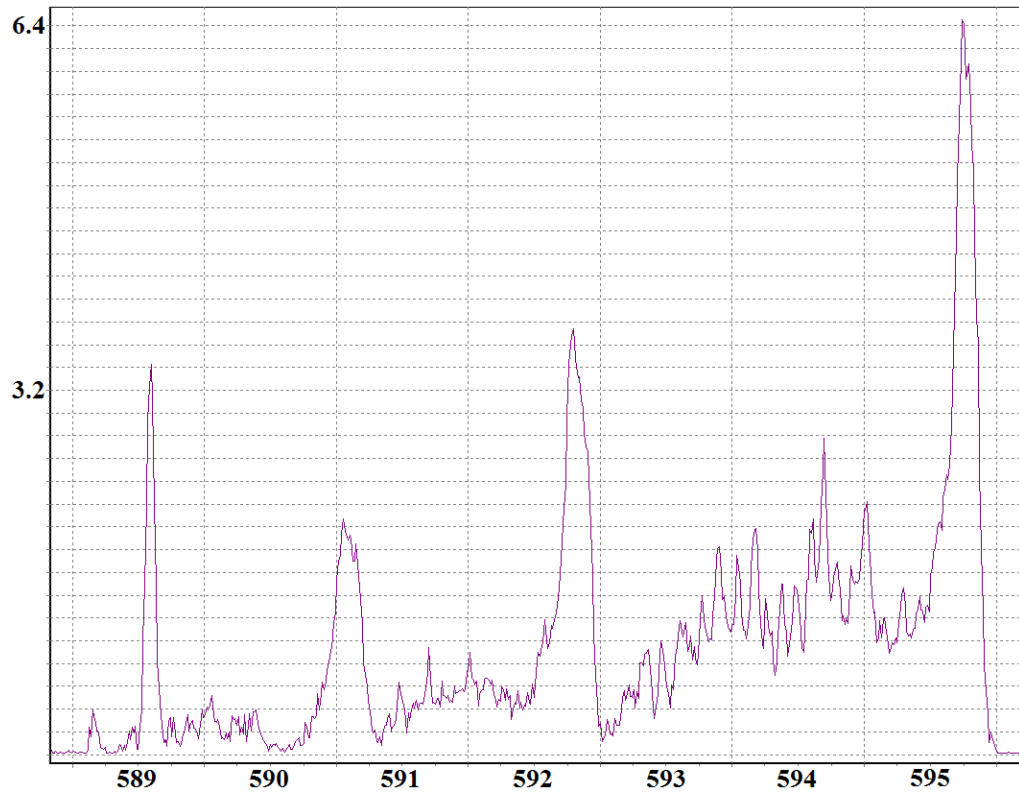


Рис. 3.2.12. Фрагмент 589-596 нм. Полосы $N_2 - V^3\Pi-A^3\Sigma (9,5), (8,4)$.

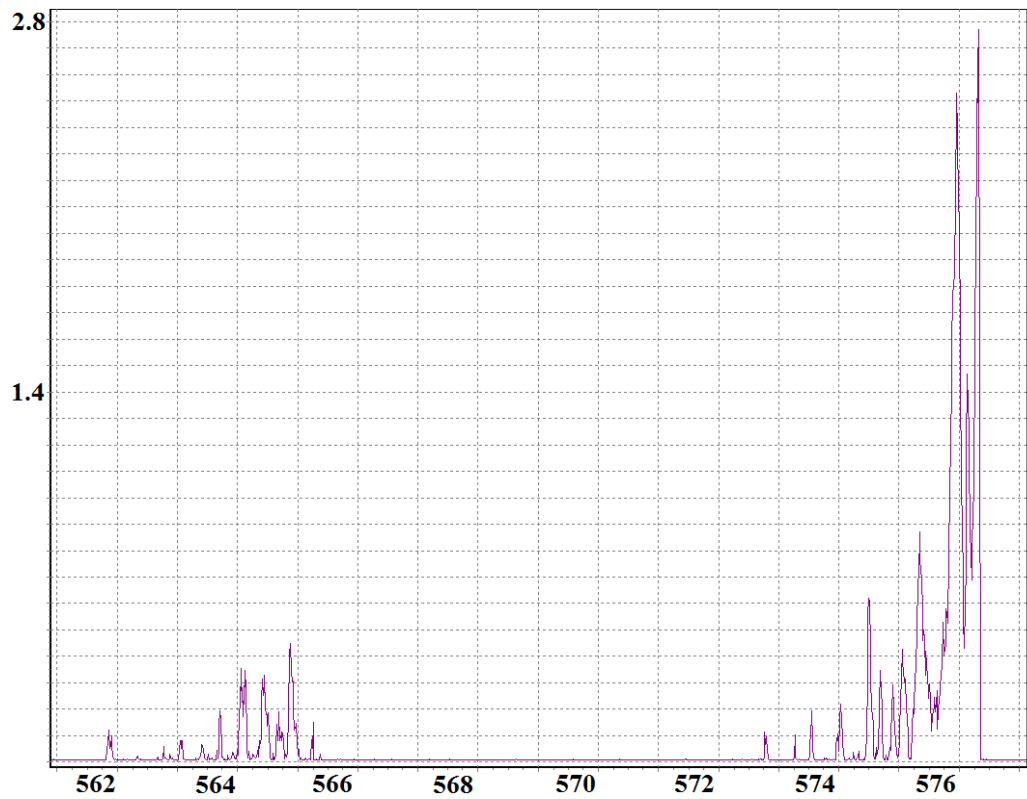


Рис. 3.2.13. Фрагмент 562-576 нм. Полосы $N_2 - V^3\Pi-A^3\Sigma (5,0), (12,18)$.

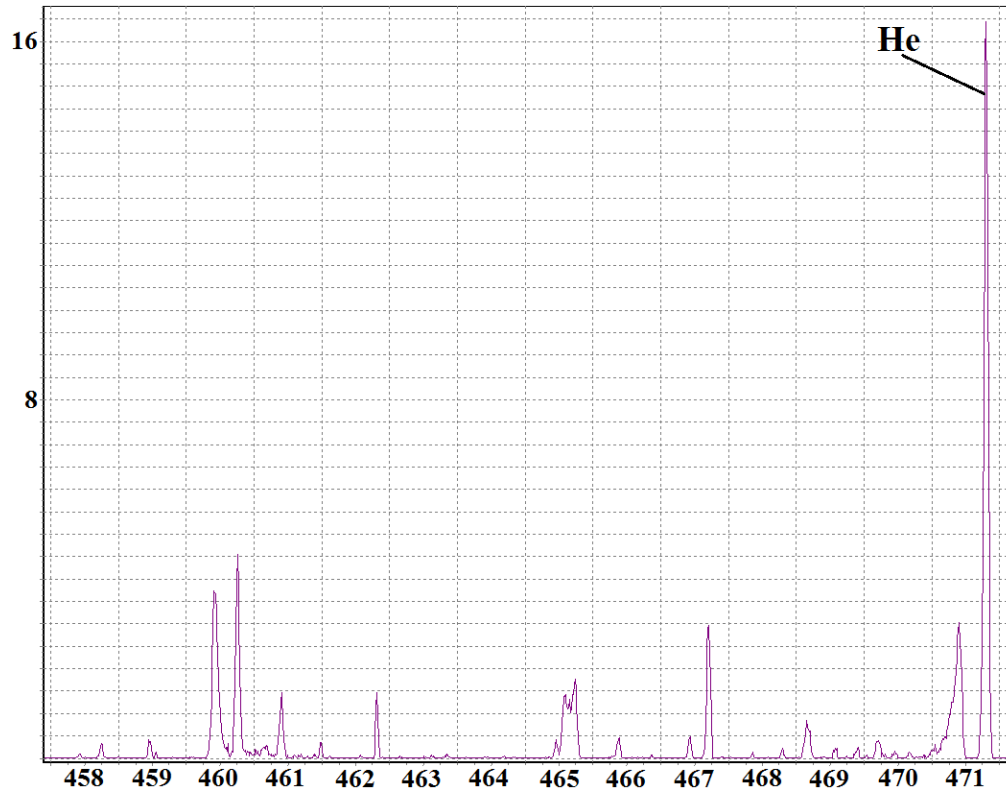


Рис. 3.2.14. Фрагмент 457-472 нм. Полосы систем $H_2 - I^1\Pi - B^1\Sigma$ and $G^1\Sigma - B^1\Sigma$; линия He 471.31 нм.

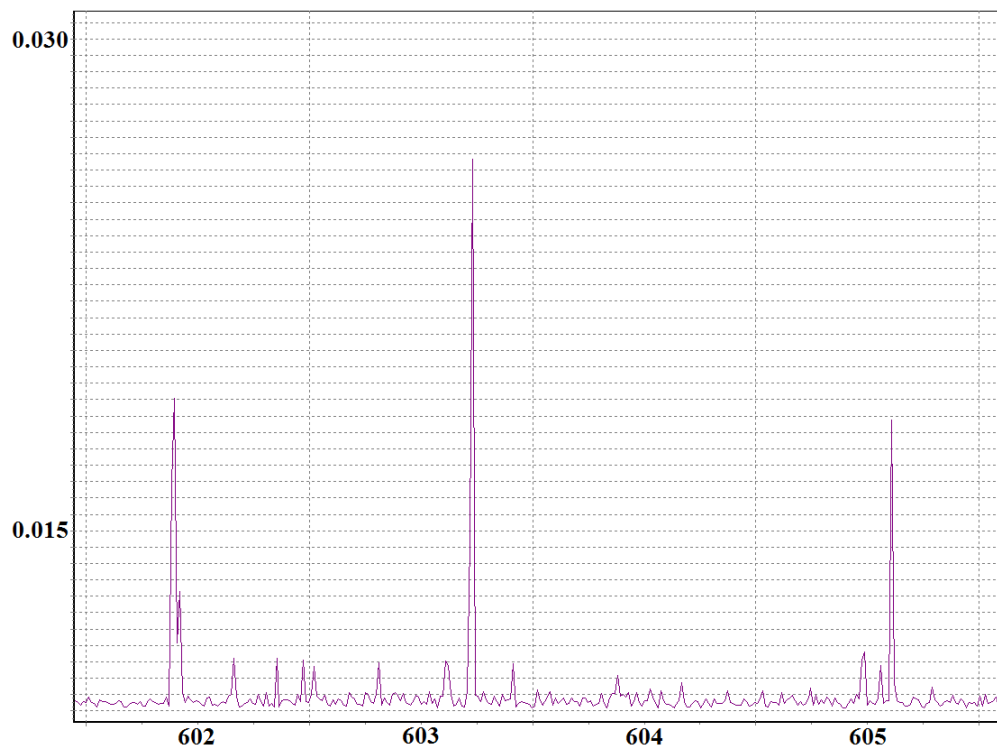


Рис. 3.2.15. Фрагмент 601-606 нм. Линии из системы Фулхера $H_2 - d^3\Pi - a^3\Sigma$.

Таблица 3.2.1. Атомные спектральные линии в разряде в He:H₂O:Xe=33:20:1.

Элемент	λ , нм	E порог., эВ	Верхнее состояние	Терм верхнего состояния	Нижнее состояние	Терм нижнего состояния	I , произв. ед.
H	397.00	13.31	7d J=5/2	² D J=5/2	2s J=3/2	² P° J=3/2	0.12
	410.17	13.21	6d J=5/2	² D J=5/2	2s J=1/2	² S J=1/2	0
	434.04	13.05	5d J=5/2	² D J=5/2	2s J=3/2	² P° J=3/2	0
	486.13	12.74	4d J=5/2	² D J=5/2	2p J=3/2	² P° J=3/2	0.11
	656.26	12.09	3p J=3/2	² P° J=3/2	2s J=1/2	² S J=1/2	31.1
O	777.19	10.74	2s ² 2p ³ (⁴ S°)3p J=3	⁵ P J=3	2s ² 2p ³ (⁴ S°)3s J=2	⁵ S° J=2	0.19
	777.41	10.74	2s ² 2p ³ (⁴ S°)3p J=2	⁵ P J=2	2s ² 2p ³ (⁴ S°)3s J=2	⁵ S° J=2	0.02
	777.53	10.74	2s ² 2p ³ (⁴ S°)3p J=1	⁵ P J=1	2s ² 2p ³ (⁴ S°)3s J=2	⁵ S° J=2	0
	844.62	10.99	2s ² 2p ³ (⁴ S°)3p J=0	³ P J=0	2s ² 2p ³ (⁴ S°)3s J=1	³ S° J=1	0.02
	844.63	10.99	2s ² 2p ³ (⁴ S°)3p J=2	³ P J=2	2s ² 2p ³ (⁴ S°)3s J=1	³ S° J=1	0
	844.67	10.99	2s ² 2p ³ (⁴ S°)3p J=1	³ P J=1	2s ² 2p ³ (⁴ S°)3s J=1	³ S° J=1	0
Xe	529.22	13.88	5p ⁴ (³ P ₂)6p J=5/2	² D° J=5/2	5p ⁴ (³ P ₂)6s J=5/2	² D J=5/2	1.45
	533.93	13.85	5p ⁴ (³ P ₂)6p J=3/2	² D° J=3/2	5p ⁴ (³ P ₂)6s J=3/2	² D J=3/2	0.78
	618.24	11.69	5p ⁵ (² P° _{3/2})8d J=3	² F° J=3	5p ⁵ (² P° _{3/2})6p J=2	² D J=2	0.55
	632.58	11.85	5p ⁵ (² P° _{3/2})10s J=2	² P° J=2	5p ⁵ (² P° _{3/2})6p J=1	² D J=1	0.94
	660.74	11.92	5p ⁵ (² P° _{3/2})8f J=4	² G J=4	5p ⁵ (² P° _{3/2})5d J=3	² F° J=3	0.03
	666.89	11.44	5p ⁵ (² P° _{3/2})7d J=0	² S° J=0	5p ⁵ (² P° _{3/2})6p J=1	² P J=1	0.02
	672.80	11.80	5p ⁵ (² P° _{3/2})7d J=1	² P° J=1	5p ⁵ (² P° _{3/2})6p J=1	² P J=1	0.28
	688.21	11.49	5p ⁵ (² P° _{3/2})7d J=3	² F° J=3	5p ⁵ (² P° _{3/2})6p J=2	² D J=2	0.34
	711.96	11.46	5p ⁵ (² P° _{3/2})7d J=4	² G J=4	5p ⁵ (² P° _{3/2})6p J=3	² F J=3	0.44
	823.16	9.82	5p ⁵ (² P° _{3/2})6p J=2	² D J=2	5p ⁵ (² P° _{3/2})6s J=2	² D° J=2	1.37
828.01	9.94	5p ⁵ (² P° _{3/2})6p J=0	² S J=0	5p ⁵ (² P° _{3/2})6s J=1	² P° J=1	1.25	
He	318.77	23.70	1s4p J=2	³ P° J=2	1s2s J=1	³ S J=1	2.95
	381.96	24.21	1s6d J=3	³ D J=3	1s2p J=2	³ P° J=2	6.34
	388.86	23.00	1s3p J=2	³ P° J=2	1s2s J=1	³ S J=1	96.5
	396.47	23.73	1s4p J=1	¹ P° J=1	1s2s J=0	¹ S J=0	26.2
	402.39	24.04	1s7s J=0	¹ S J=0	1s2p J=1	¹ P° J=1	0.66
	447.14	23.73	1s4d J=3	³ D J=3	1s2p J=2	³ P° J=2	89.6
	471.31	23.58	1s4s J=1	³ S J=1	1s2p J=2	³ P° J=2	16.4
	492.19	23.72	1s4d J=2	¹ D J=2	1s2p J=1	¹ P° J=1	2.2
	501.56	23.04	1s3p J=1	¹ P° J=1	1s2s J=0	¹ S J=0	217
	504.77	23.44	1s4s J=0	¹ S J=0	1s2p J=1	¹ P° J=1	8.24
	587.56	23.07	1s3d J=3	³ D J=3	1s2p J=2	³ P° J=2	68.1
	667.81	23.07	1s3d J=2	¹ D J=2	1s2p J=1	¹ P° J=1	162
	706.51	22.71	1s3s J=1	³ S J=1	1s2p J=2	³ P° J=2	14.3
728.13	22.91	1s3s J=0	¹ S J=0	1s2p J=1	¹ P° J=1	11.8	

Таблица 3.2.2. Наиболее сильные молекулярные полосы в разряде He:H₂O:Xe=33:20:1; λ , нм – указывает положение голов полос.

Молекула	λ , нм	Переход	Полоса	I , отн. ед.
ОН	308.9	A ² Σ -X ² Π	(0,0)	4.22
N₂	313.6	C ³ Π -B ³ Π вторая положительная система	(2,1)	1.75
	315.9		(1,0)	3.95
	337.1		(0,0)	19.7
	353.7		(1,2)	3.28
	357.7		(0,1)	9.08
	380.5		(0,2)	4.35
	563.3	B ³ Π -A ³ Σ первая положительная система	(5,0)	0.35
	575.5		(12,18)	0.61
	590.1		(9,5)	2.06
	595.9		(8,4)	6.42
N₂⁺	354.9	B ² Σ -X ² Σ первая отрицательная система	(3,2)	1.35
	356.4		(2,1)	2.98
	357.9		(1,0)	9.08
	389.4		(1,1)	5.99
	391.4		(0,0)	58.8
	423.6		(1,2)	4.3
	427.8		(0,1)	19.2
H₂	470.9	G ¹ Σ -B ¹ Σ	(0,0)	3.02
	603.2	d ³ Π -a ³ Σ система Фулхера	(0,0)	0.03

3.3. Абсолютная интенсивность, плотности потоков фотонов в линиях плазмы

3.3.1. Методика абсолютных оптических измерений

Для измерения абсолютной светимости плазмы в различных спектральных линиях следует использовать калиброванный на абсолютную яркость источник сравнения. Сама процедура калибровки достаточно стандартна [48, 54-57].

Вначале определяется яркостная температура эталонного источника T_λ (при помощи пирометра). Соотношение между яркостной и истинной температурой (T) излучателя определяется с помощью кривых излучательной способности ε (для материала нити излучателя) по формуле:

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_\lambda} = \frac{\lambda \cdot k}{c \cdot h} \cdot \ln \varepsilon(\lambda, T), \quad (3.3.1.1)$$

где c , k , h – скорость света, постоянные Больцмана и Планка, соответственно. Далее находится яркость черного тела b_λ^0 (в Вт·см⁻²·ср⁻¹) для этой температуры:

$$b_\lambda^0 \cdot d\lambda = \frac{2 \cdot h \cdot c^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{h \cdot c / \lambda \cdot k \cdot T} - 1} \cdot d\lambda, \quad (3.3.1.2)$$

и, наконец, устанавливается яркость излучения для интересующей длины волны:

$$b_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \cdot b_{\lambda}^0 \quad (3.3.1.3)$$

Для решаемой нами задачи, в первую очередь, представляет интерес спектральная плотность мощности единичного объема плазмы:

$$u_{\lambda} = \frac{b_{\lambda} \cdot 4 \cdot \pi}{c}, \quad (3.3.1.4)$$

которая определяет число N^{ph} фотонов с заданной длиной волны (энергия $E_{\lambda}^{ph} = h \cdot c / \lambda$), излучаемых объемом в 1 см^3 плазмы в секунду в полный телесный угол:

$$N^{ph} = \frac{u_{\lambda}}{E_{\lambda}^{ph}} \quad (3.3.1.5)$$

Мы использовали ленточную вольфрамовую лампу СИ8-200у, которая калибровалась для длины волны 656 нм. В нашем случае измеренная яркостная температура составила $T_{656} = 2550 \pm 100 \text{ К}$ при фиксированном токе накала. Из [54] по кривым излучательной способности вольфрама для измеренной температуры T_{656} было определено $\varepsilon_{656} = 0.43$.

Важным моментом калибровочных измерений является то, что в оптической системе, формирующей изображения, телесный угол $d\Omega$ световых пучков, излучаемых и детектируемых как плазмой, так и источником сравнения, должны совпадать. С этой целью для калибровки системы полый катод временно замещался ленточной лампой (см. рис. 2.3.1). Реально геометрии излучателей различаются. В лампе это ленточный излучатель размером $10 \times 2 \text{ мм}^2$, свечение разряда в полном катоде занимает объем около $10 \times 1 \times 3 = 30 \text{ см}^3$. В условиях проводимых экспериментов учитывались геометрические потери света при прохождении линзы b (см. рис. 2.3.1), а также входной щели монохроматора МДР-204.

3.3.2. Учет потерь в оптической системе

Если измерения интенсивностей проводятся в достаточно широком спектре и результаты должны сравниваться, следует принять во внимание спектральные характеристики элементов системы. Определяя интенсивность света I_{λ} как поток энергии, переносимой фотонами из плазмы объемом V в телесном угле $d\Omega$, можно записать:

$$I_{\lambda} = N^{ph} \cdot V \cdot \frac{d\Omega}{4\pi} \cdot \tau_{\Sigma} \cdot \xi_D \cdot \frac{h \cdot c}{\lambda}, \quad (3.3.2.1)$$

или, для числа фотонов N^{ph} , излучаемых в 1 секунду из 1 см^3 плазмы в телесный угол 4π для заданной длины волны:

$$N^{ph} = I_{\lambda} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{4 \cdot \pi}{d\Omega} \cdot \left(\tau_{\Sigma} \cdot \xi_D \cdot \frac{h \cdot c}{\lambda} \right)^{-1} \quad (3.3.2.2)$$

Здесь $\tau_{\Sigma} = \tau_W \cdot \tau_L \cdot \tau_F \cdot \tau_{SP}$ – полное пропускание оптических элементов (включая окна, линзы, фильтр и спектрометр соответственно), ξ_D – чувствительность детектора. В силу устройства оптической схемы (рис. 2.3.1) угол $d\Omega$ одинаков в случаях детектирования света от лампы или от плазмы и не зависит от длины волны.

Вся пропускающая оптика изготовлена из кварца с пренебрежимо малым объемным поглощением, поэтому за потери ответственны френелевские отражения. В диапазоне 300-900 нм они слабо зависят от длины волны [48], составляя ~4% на одну поверхность, так что для 6 поверхностей $\tau_{FR} = \tau_W \cdot \tau_L = 0.78$.

При спектральных измерениях в области 600-900 нм в оптическую систему устанавливался фильтр (с характеристикой рис. 3.3.2.1).

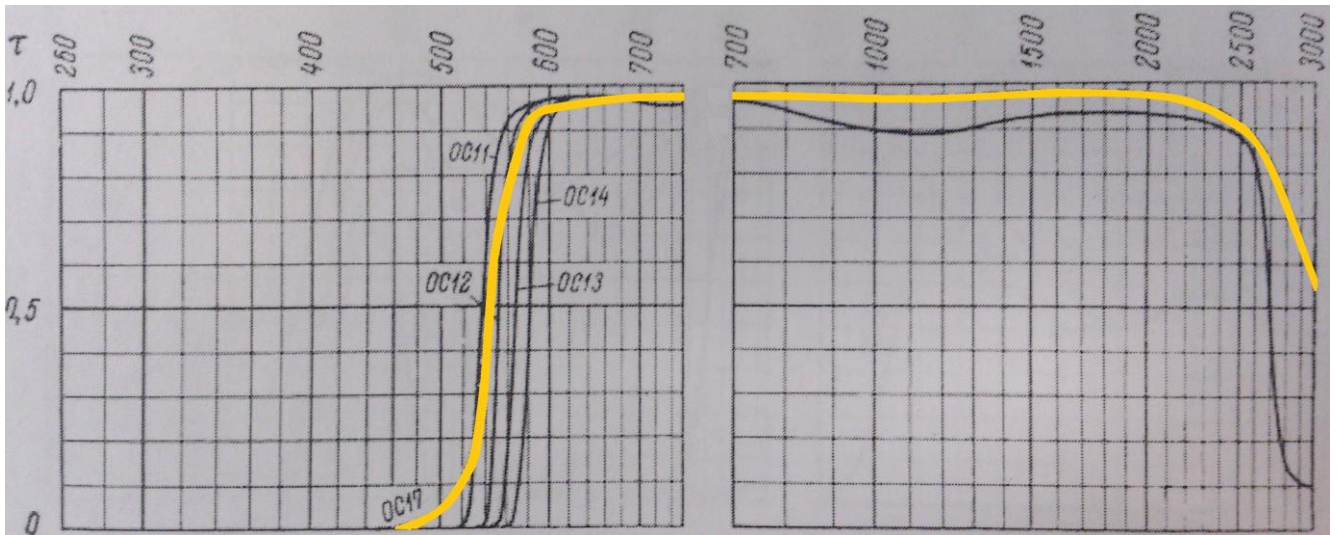


Рис. 3.3.2.1. Пропускание для используемого фильтра (жирная желтая кривая).

Схема используемого спектрометра МДР-204 включает 1 дифракционную решетку и 4 зеркала с одинаковым отражением. Коэффициенты отражения для решетки 1500 штр./мм (R_{DG}) и зеркал (R_M) в зависимости от длины волны предоставлены производителем спектрометра и указаны в таблице 3.3.2.1. Полное пропускание спектрометра можно определить как $\tau_{SP} = R_{DG} \cdot R_M^4 \cdot \tau_{df}$, где $\tau_{df} = (\pi \cdot d^2) / (4 \cdot f^2)$ – не зависящий от длины волны фактор пропускания спектрометра, определяемый его относительным отверстием [55]. В нашем случае $d/f = 1:6$ т.е. $\tau_{df} = 2.2 \cdot 10^{-2}$.

Таблица 3.3.2.1. Коэффициенты отражения для решетки и одного зеркала в схеме спектрометра.

λ , нм	300	350	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850	900
R_{DG}	0.57	0.74	0.88	0.97	1.00	0.97	0.88	0.74	0.57	0.41	0.25	0.14	0.05
R_M	0.9	0.84	0.89	0.9	0.92	0.92	0.91	0.89	0.85	0.82	0.87	0.79	0.8

Данные для $\xi_D(\lambda)$ приведены на рис. 3.3.2.2 (данные из паспорта фотоумножителя Hamamatsu R928).

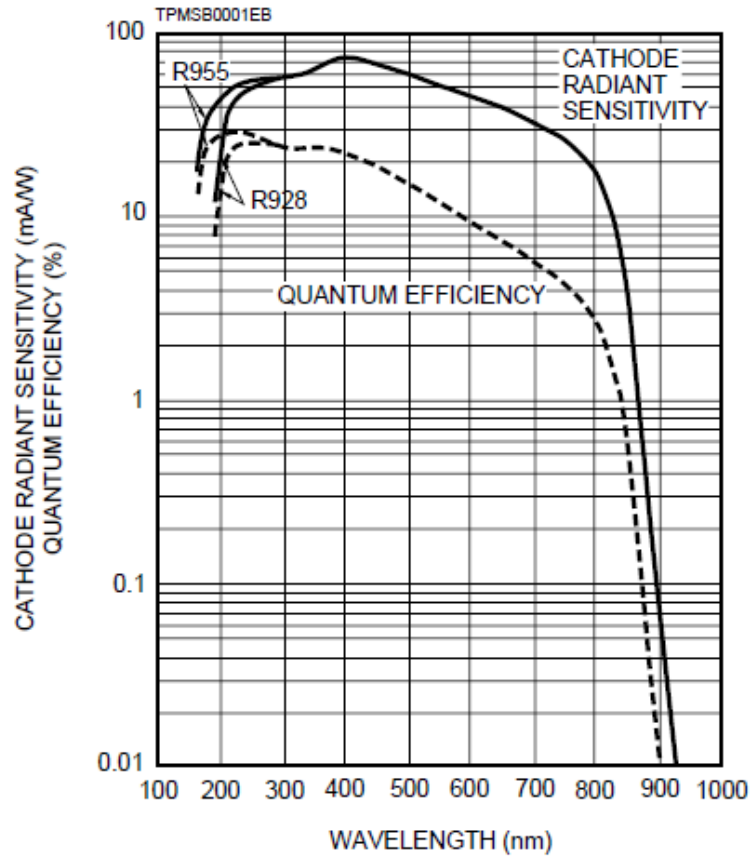
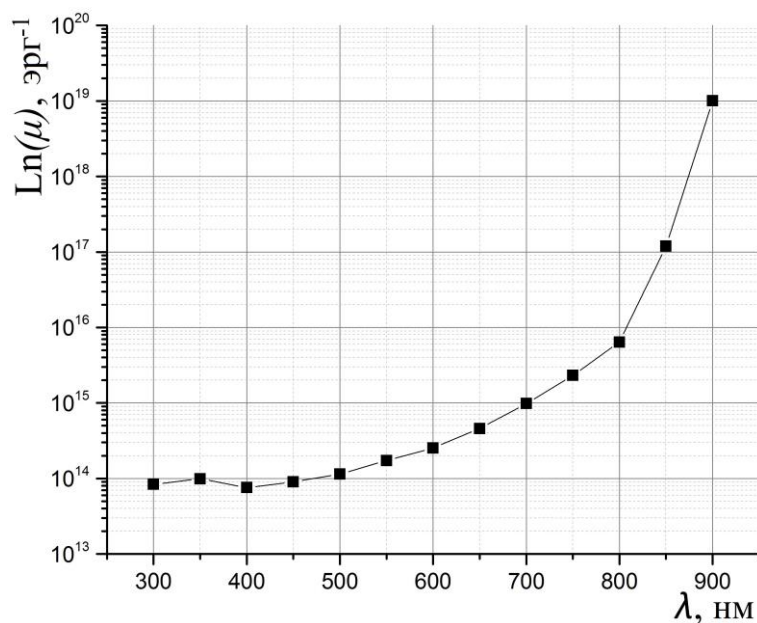


Рис. 3.3.2.2. Чувствительность фотоумножителя Hamamatsu R928.

Используя данные, представленные выше, получена спектральная зависимость фактора корреляции между измеряемой абсолютной интенсивностью и светимостью 1 см³ плазмы в телесный угол $d\Omega$ (рис. 3.3.2.3):

$$\mu(\lambda) = \left(\tau_F(\lambda) \cdot \tau_{SP}(\lambda) \cdot \xi_D(\lambda) \cdot \frac{hc}{\lambda} \right)^{-1} \quad [\text{эрг}^{-1}]. \quad (3.3.2.3)$$

Рис. 3.3.2.3. Фактор корреляции $\mu(\lambda)$.

Погрешности фактора корреляции $\mu(\lambda)$ на рис. 3.3.2.3 составляют $\sim 2\%$ в диапазоне измерений 300-600 нм, $\sim 3\%$ – в диапазоне 600-900 нм.

3.3.3. Абсолютная интенсивность спектральных линий и молекулярных полос в области 300-900 нм

Используя записи спектров рис. 3.2.(1-15) и данные таблиц 3.2.1, 3.2.2 были определены абсолютные интенсивности для каждой спектральной линии с погрешностью на уровне $\sim 4\%$ для диапазона измерений 300-600 нм и $\sim 5\%$ для диапазона 600-900 нм. Результаты приведены в таблицах 3.3.3.1, 3.3.3.2 для случая разряда в смеси He:H₂O:Xe=33:20:1.

Во всех случаях, приведенных в таблице 3.3.3.1, спектральное разрешение было достаточно для выделения отдельных атомных линий (размер входной и выходной щелей монохроматора 25 мкм). Для молекулярных полос ситуация менялась. Для легких молекул типа H₂, OH с большой вращательной константой некоторые колебательно-вращательные линии разрешались. Для других случаев (N₂, N₂⁺) полосы более компактны и группы линий перекрывались спектральной шириной щели (около 0.04 нм). Для более наглядного сопоставления абсолютных интенсивностей в таблице 3.3.3.2 приведены значения светимостей плазмы в области максимальных интенсивностей (голов) полос.

Таблица 3.3.3.1. Спектральные линии – идентификация, измеренные интенсивности в относительных I [отн. ед.] и абсолютных N^{ph} [$\text{см}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}$], $N^{ph}/4\pi$ [$\text{см}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{ср}^{-1}$] единицах для атомных линий.

Атом	λ , нм	E порог., eV	Верхнее состояние	Нижнее состояние	I , отн. ед.	N^{ph} , [$\text{см}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}$]	$N^{ph}/4\pi$, [$\text{см}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{ср}^{-1}$]
H	397.00	13.31	7d J=5/2	2s J=3/2	0.12	$2.7\cdot 10^{11}$	$2.1\cdot 10^{10}$
	410.17	13.21	6d J=5/2	2s J=1/2	0	0	0
	434.04	13.05	5d J=5/2	2s J=3/2	0	0	0
	486.13	12.74	4d J=5/2	2p J=3/2	0.11	$2.8\cdot 10^{11}$	$2.2\cdot 10^{10}$
	656.26	12.09	3p J=3/2	2s J=1/2	31.1	$1.6\cdot 10^{14}$	$1.3\cdot 10^{13}$
O	777.19	10.74	$2s^2 2p^3(^4S^{\circ}) 3p J=3$	$2s^2 2p^3(^4S^{\circ}) 3s J=2$	0.19	$1.2\cdot 10^{13}$	$9.9\cdot 10^{11}$
	777.41	10.74	$2s^2 2p^3(^4S^{\circ}) 3p J=2$	$2s^2 2p^3(^4S^{\circ}) 3s J=2$	0.02	$1.5\cdot 10^{12}$	$1.2\cdot 10^{11}$
	777.53	10.74	$2s^2 2p^3(^4S^{\circ}) 3p J=1$	$2s^2 2p^3(^4S^{\circ}) 3s J=2$	0	0	0
	844.62	10.99	$2s^2 2p^3(^4S^{\circ}) 3p J=0$	$2s^2 2p^3(^4S^{\circ}) 3s J=1$	0.03	$4.2\cdot 10^{12}$	$3.3\cdot 10^{11}$
	844.63	10.99	$2s^2 2p^3(^4S^{\circ}) 3p J=2$	$2s^2 2p^3(^4S^{\circ}) 3s J=1$	0	0	0
	844.67	10.99	$2s^2 2p^3(^4S^{\circ}) 3p J=1$	$2s^2 2p^3(^4S^{\circ}) 3s J=1$	0	0	0
Xe	529.22	13.88	$5p^4(^3P_2) 6p J=5/2$	$5p^4(^3P_2) 6s J=5/2$	1.45	$3.1\cdot 10^{12}$	$2.4\cdot 10^{11}$
	533.93	13.85	$5p^4(^3P_2) 6p J=3/2$	$5p^4(^3P_2) 6s J=3/2$	0.79	$1.7\cdot 10^{12}$	$1.3\cdot 10^{11}$
	618.24	11.69	$5p^5(^2P^0_{3/2}) 8d J=3$	$5p^5(^2P^0_{3/2}) 6p J=2$	0.56	$1.9\cdot 10^{12}$	$1.5\cdot 10^{11}$
	632.58	11.85	$5p^5(^2P^0_{3/2}) 10s J=2$	$5p^5(^2P^0_{3/2}) 6p J=1$	0.95	$3.6\cdot 10^{12}$	$2.9\cdot 10^{11}$
	660.74	11.92	$5p^5(^2P^0_{3/2}) 8f J=4$	$5p^5(^2P^0_{3/2}) 5d J=3$	0.036	$2.8\cdot 10^{11}$	$2.3\cdot 10^{10}$
	666.89	11.44	$5p^5(^2P^0_{3/2}) 7d J=0$	$5p^5(^2P^0_{3/2}) 6p J=1$	0.026	$2.0\cdot 10^{11}$	$1.6\cdot 10^{10}$
	672.80	11.80	$5p^5(^2P^0_{3/2}) 7d J=1$	$5p^5(^2P^0_{3/2}) 6p J=1$	0.28	$1.7\cdot 10^{12}$	$1.3\cdot 10^{11}$
	688.21	11.49	$5p^5(^2P^0_{3/2}) 7d J=3$	$5p^5(^2P^0_{3/2}) 6p J=2$	0.35	$4.1\cdot 10^{12}$	$3.3\cdot 10^{11}$
	711.96	11.46	$5p^5(^2P^0_{3/2}) 7d J=4$	$5p^5(^2P^0_{3/2}) 6p J=3$	0.45	$7.5\cdot 10^{12}$	$5.9\cdot 10^{11}$
	823.16	9.82	$5p^5(^2P^0_{3/2}) 6p J=2$	$5p^5(^2P^0_{3/2}) 6s J=2$	1.37	$1.7\cdot 10^{14}$	$1.3\cdot 10^{13}$
828.01	9.94	$5p^5(^2P^0_{3/2}) 6p J=0$	$5p^5(^2P^0_{3/2}) 6s J=1$	1.25	$1.6\cdot 10^{14}$	$1.3\cdot 10^{13}$	
He	318.77	23.70	1s4p J=2	1s2s J=1	2.95	$2.1\cdot 10^{13}$	$1.7\cdot 10^{12}$
	381.96	24.21	1s6d J=3	1s2p J=2	6.34	$1.7\cdot 10^{13}$	$1.3\cdot 10^{12}$
	388.86	23.00	1s3p J=2	1s2s J=1	96.5	$2.5\cdot 10^{14}$	$2.0\cdot 10^{13}$
	396.47	23.73	1s4p J=1	1s2s J=0	26.2	$6.4\cdot 10^{13}$	$5.1\cdot 10^{12}$
	402.39	24.04	1s7s J=0	1s2p J=1	0.66	$1.6\cdot 10^{12}$	$1.3\cdot 10^{11}$
	447.14	23.73	1s4d J=3	1s2p J=2	89.6	$2.1\cdot 10^{14}$	$1.7\cdot 10^{13}$
	471.31	23.58	1s4s J=1	1s2p J=2	16.4	$4.1\cdot 10^{13}$	$3.3\cdot 10^{12}$
	492.19	23.72	1s4d J=2	1s2p J=1	2.12	$5.5\cdot 10^{12}$	$4.4\cdot 10^{11}$
	501.56	23.04	1s3p J=1	1s2s J=0	216	$5.6\cdot 10^{14}$	$4.4\cdot 10^{13}$
	504.77	23.44	1s4s J=0	1s2p J=1	8.25	$2.3\cdot 10^{13}$	$1.9\cdot 10^{12}$
	587.56	23.07	1s3d J=3	1s2p J=2	68.1	$1.8\cdot 10^{14}$	$1.4\cdot 10^{13}$
	667.81	23.07	1s3d J=2	1s2p J=1	162	$1.3\cdot 10^{15}$	$1.0\cdot 10^{14}$
	706.51	22.71	1s3s J=1	1s2p J=2	14.4	$2.4\cdot 10^{14}$	$1.9\cdot 10^{13}$
728.13	22.91	1s3s J=0	1s2p J=1	11.9	$3.0\cdot 10^{14}$	$2.4\cdot 10^{13}$	

Таблица 3.3.3.2. Молекулярные системы, электронные полосы и абсолютные интенсивности N^{ph} [$\text{см}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}$], $N^{ph}/4\pi$ [$\text{см}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{ср}^{-1}$] для фрагментов полос.

Молекула	λ , нм	Электронный переход, молекулярная система	Полоса	N^{ph} , [$\text{см}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}$]	$N^{ph}/4\pi$, [$\text{см}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{ср}^{-1}$]
ОН	308.9	$A^2\Sigma-X^2\Pi$ Резонансный переход	(0,0)	$6.6\cdot 10^{13}$	$5.3\cdot 10^{12}$
N₂	313.6	$C^3\Pi-B^3\Pi$ вторая положительная система	(2,1)	$2.7\cdot 10^{13}$	$2.2\cdot 10^{12}$
	315.9		(1,0)	$6.2\cdot 10^{13}$	$4.9\cdot 10^{12}$
	337.1		(0,0)	$9.3\cdot 10^{13}$	$7.4\cdot 10^{12}$
	353.7		(1,2)	$1.3\cdot 10^{13}$	$1.0\cdot 10^{12}$
	357.7		(0,1)	$3.4\cdot 10^{13}$	$2.7\cdot 10^{12}$
	380.5		(0,2)	$1.2\cdot 10^{13}$	$9.3\cdot 10^{11}$
	563.3	$B^3\Pi-A^3\Sigma$ первая положительная система	(5,0)	$7.4\cdot 10^{11}$	$5.9\cdot 10^{10}$
	575.5		(12,18)	$1.4\cdot 10^{12}$	$1.2\cdot 10^{11}$
	590.1		(9,5)	$5.6\cdot 10^{12}$	$4.4\cdot 10^{11}$
595.9	(8,4)		$1.8\cdot 10^{13}$	$1.5\cdot 10^{12}$	
N₂⁺	354.9	$B^2\Sigma-X^2\Sigma$ первая отрицательная система	(3,2)	$5.0\cdot 10^{12}$	$4.0\cdot 10^{11}$
	356.4		(2,1)	$1.1\cdot 10^{13}$	$8.6\cdot 10^{11}$
	357.9		(1,0)	$3.4\cdot 10^{13}$	$2.7\cdot 10^{12}$
	389.4		(1,1)	$1.5\cdot 10^{13}$	$1.2\cdot 10^{12}$
	391.4		(0,0)	$1.4\cdot 10^{14}$	$1.1\cdot 10^{13}$
	423.7		(1,2)	$1.0\cdot 10^{13}$	$8.3\cdot 10^{11}$
	427.8		(0,1)	$4.6\cdot 10^{13}$	$3.6\cdot 10^{12}$
H₂	470.9	$G^1\Sigma-B^1\Sigma$	(0,0)	$7.3\cdot 10^{12}$	$5.8\cdot 10^{11}$
	603.2	$d^3\Pi-a^3\Sigma$ система Фулхера	(0,0)	$1.1\cdot 10^{11}$	$8.6\cdot 10^9$

3.4. Спектральные линии потенциально пригодные для спектроскопического определения концентраций молекул воды в плазме

Абсолютные измерения светимости плазмы инертных газов с примесями паров воды показали:

1. Переходы непосредственно в эмиссионном спектре молекул H_2O (наиболее сильные полосы Китагавы) обнаружены не были и маловероятно, что данные спектральные полосы могут быть использованы в широком круге плазменных условий для заданных целей.

2. Говоря о спектрах стабильных в нормальных условиях продуктов превращений воды, следует отметить слабую интенсивность полос O_2 и H_2 . Их также на эмпирическом уровне оказывается затруднительно связать с концентрациями H_2O даже при проведении калибровок.

3. Среди полос молекулярных фрагментов распада воды наиболее интенсивной является система ОН (306-320 нм). Как ранее отмечалось [3, 4, 10, 38, 42], по этому свечению, при определенной организации калибровок, возможно проводить измерения концентраций молекул воды в плазме.

4. Фрагменты молекулы воды – Н и О имеют достаточно интенсивные линии, позволяющие использовать их в диагностике. Однако, непосредственных корреляций этих интенсивностей с концентрациями H_2O в неравновесной плазме не просматривается и возможности калибровок с их участием не ясны. Здесь определенно необходимы дополнительные исследования и новые как экспериментальные, так и модельные физические подходы.

5. Следует обратить внимание на наличие во многих случаях интенсивных линий инертных газов. В силу стабильности этих атомов соответствующие интенсивности могут быть использованы как опорные для сопоставления с интенсивностями линий и полос других частиц, меняющих свои концентрации при появлении молекул воды. Это также предмет специальных исследований.

3.5. Резюме

Созданная экспериментальная техника позволяет детально исследовать поведение эмиссионных спектров пристеночной плазмы в присутствии молекул воды.

Проведенные измерения абсолютных интенсивностей большого числа линий в спектрах в достаточно широком диапазоне позволяют объективно оценивать выбор интервала спектра, приемлемого с точки зрения разрешения и чувствительности спектральной аппаратуры.

Основная проблема состоит в интерпретации такого рода измерений и установлении взаимосвязей интенсивностей линий различных частиц неравновесной плазмы с их концентрациями, включая и концентрации молекул воды, не проявляющих себя в спектрах эмиссии непосредственно.

В совокупности с анализом результатов предшествующих исследований можно прийти к выводу, что проблема является комплексной, предполагает преодоление ряда этапов. В качестве первого из них в следующей главе будет рассмотрен уже ранее изучавшийся подход к измерениям концентраций H_2O по спектру гидроксила, поскольку он дает основу для сопоставлений с другими подходами. При этом, однако, сходство является внешним, мы ставим принципиально новую задачу уйти от считавшихся необходимыми калибровок по газовым смесям заранее известной влажности.

Результаты, представленные в данной главе диссертации, опубликованы в [33].

Глава 4. Определение концентраций молекул воды в плазме при комбинации абсолютных оптических и зондовый измерений

4.1. Идея метода

Если какая-либо реакция протекает с дефицитом энергии в неравновесных условиях, это находит отражение в распределении энергии в различных степенях свободы образующихся частиц. Такая ситуация изучалась в отношении возбуждения электронных излучающих состояний атомов и молекул в различных элементарных процессах [48]. Это, в частности, относится и к процессам возбуждения радикалов OH [58-60]. Последнее иллюстрируется рис. 4.1.1.

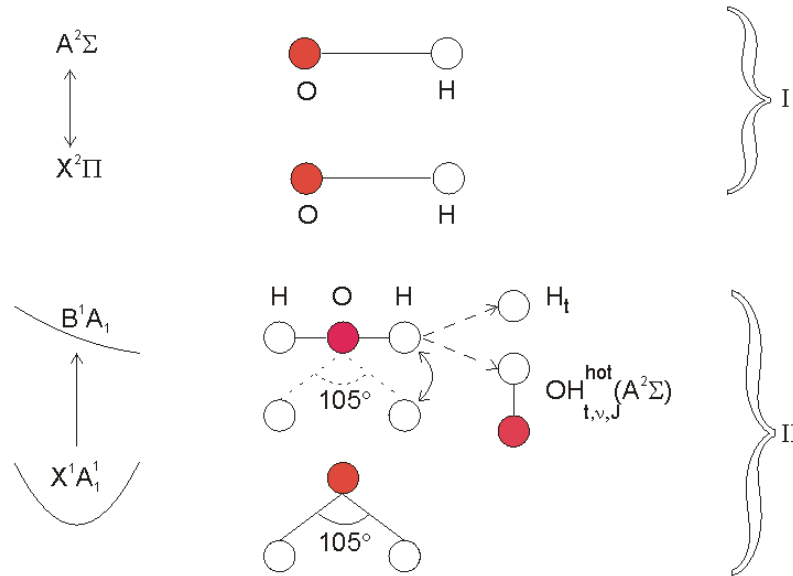
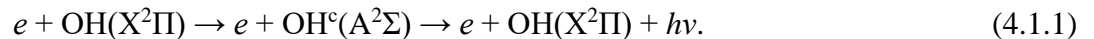


Рис. 4.1.1. Пояснение к двум механизмам возбуждения свечения гидроксила электронным ударом: I – прямое возбуждение гидроксила из основного состояния; II – диссоциативное возбуждение молекул воды.

Известны два основных механизма возбуждения состояния $OH(A^2\Sigma)$, излучающего фиолетовые полосы.

I. Если в плазме каким-то образом образовался свободный гидроксил в основном состоянии $OH(X^2\Pi)$, то он может возбуждаться электронами в состояние $OH(A^2\Sigma)$:

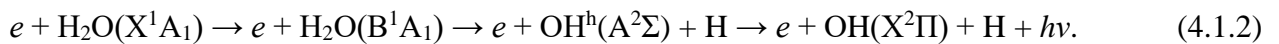


В электронном спектре такого процесса (4.1.1) преобладают структуры полос "холодной" группы $OH^c(A^2\Sigma)$ [58, 60] с вращательной температурой близкой к температуре

газа, поскольку в основном состоянии вращения молекул находятся в равновесии с кинетическим движением газа, а электрон при возбуждении электронного состояния молекулы не может передать ей значительный момент импульса. Поэтому по интенсивностям линий во вращательном спектре полосы, возбуждаемой в процессе I, можно определять температуру газа.

II. В процессе диссоциативного возбуждения молекул воды электронами молекула H_2O переходит из основного связанного состояния X^1A_1 в отталкивательное V^1A_1 и распадается на атом водорода в основном состоянии и возбужденную молекулу $\text{OH}(A^2\Sigma)$ с последующим излучением.

В основном состоянии молекула воды изогнута под углом 105° (рис. 4.1.1) и при переходе в линейное состояние V^1A_1 избыток энергии деформации переходит к тепловому, колебательному и вращательному движениям. Легкий водород принимает основную долю кинетической энергии. Более тяжелый радикал $\text{OH}(A^2\Sigma)$, напротив, мало меняет скорость, но начинает быстро вращаться, формируя т.н. "горячие" вращательные ансамбли $\text{OH}^h(A^2\Sigma)$:



В электронном спектре электронно-колебательных полос это проявляется в виде развитой вращательной структуры полос $\text{OH}(A-X)$ ("горячие" группы [58-60]).

На рис. 4.1.2 приведен фрагмент вращательной структуры спектра (0,0) полосы перехода $\text{OH}(A^2\Sigma-X^2\Pi)$ в разряде смеси $\text{H}_2\text{O}:\text{He}=0.075:0.925$; давление 1 мбар; ток 0.23 А; при регистрации спектра использовалась дифракционная решетка монохроматора 2400 штр./мм. Расшифровка дана для линий ветви $Q_1(K)$ по данным [48, 61] для спектров высокого разрешения, где K – вращательное квантовое число полного момента без спина. На вставке в полулогарифмическом масштабе показана зависимость $Z=I_K \cdot (S_K \cdot \nu_K^4)^{-1}$ от энергии вращательного терма $F(K)=B \cdot K(K+1)$ состояния $\text{OH}(A^2\Sigma)$. Здесь I_K – интенсивности линий, S_K – факторы Хёнля-Лондона, ν_K – частоты переходов (для Q_1 ветви значения K нижнего и верхнего уровня совпадают), $B \sim 18 \text{ см}^{-1}$ – вращательная постоянная.

И сам спектр (рис. 4.1.2) и зависимость $Z(F)$ аналогичны наблюдавшимся ранее [58-60]). Они разбиваются на две больцмановские группы. Вращательная температура "холодных" молекул, образующихся в процессе (4.1.1) соответствует кинетической температуре нейтрального газа плазмы $T^c \sim 400 \text{ К}$. Уровни с $K > 10$ (310-320 нм) заселены практически только "горячими" молекулами с вращательными температурами $T^h \sim 4.5 \cdot 10^3 \text{ К}$. В наших экспериментах с разными влажными газами эти температуры менялись $T^c \sim (320-500) \text{ К}$, $T^h \sim (4-7) \cdot 10^3 \text{ К}$, но всегда резко различались между собой, что позволяло их надежное спектроскопическое разделение.

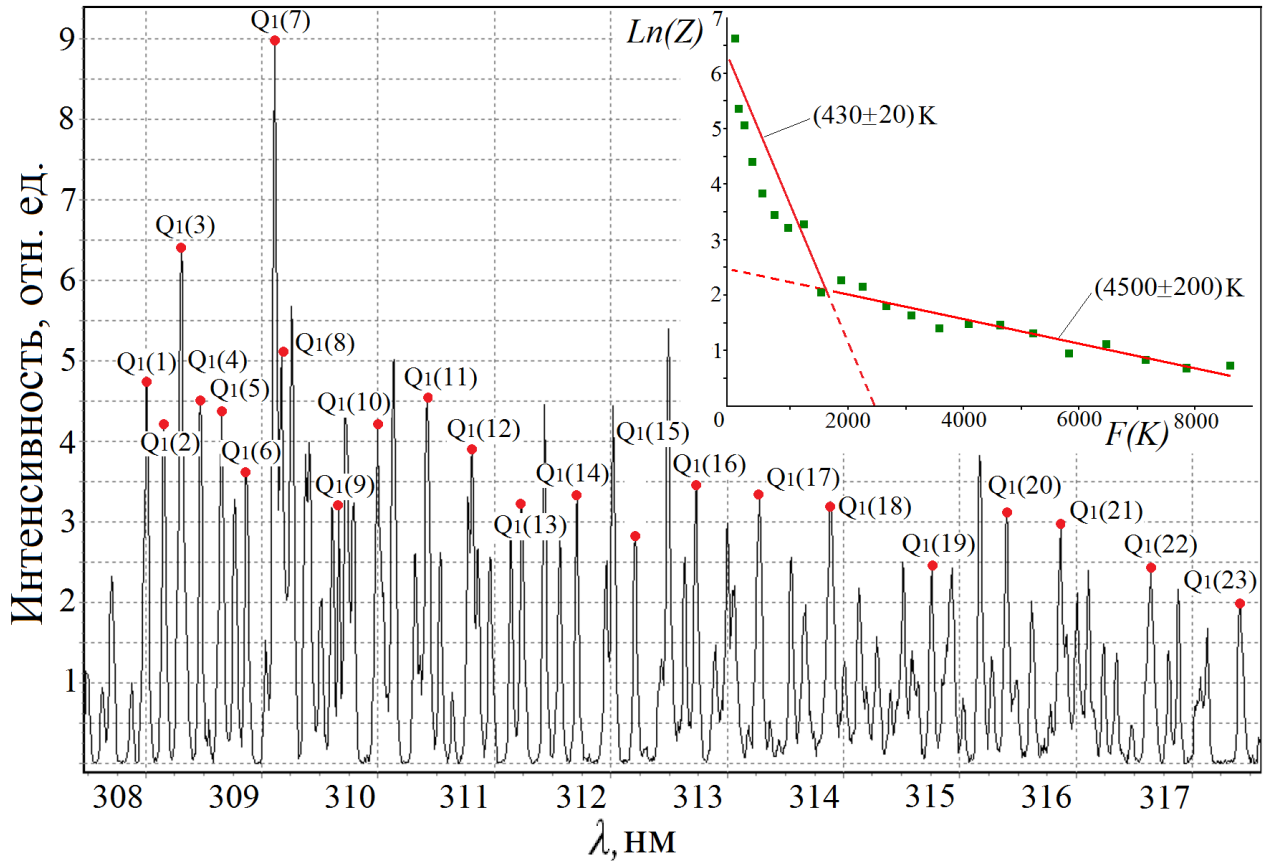


Рис. 4.1.2. Фрагмент спектра вращательной структуры (0,0) полосы перехода $\text{OH}(A^2\Sigma-X^2\Pi)$. Указаны линии $Q_1(K)$ ветви. На вставке – зависимости интенсивностей линий от энергии вращательного терма.

На этом факте и основано предложение метода измерения концентраций молекул воды, обсуждаемого в данной главе. Оно исходит из того, что интенсивности линий "горячих" групп связаны с концентрацией H_2O только через механизм (4.1.2):

$$N_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{I^h}{n_e \cdot \langle v_e \cdot \sigma_d \rangle} = \frac{A \cdot N_{\text{OH}}^h}{n_e \cdot \langle v_e \cdot \sigma_d \rangle}, \quad (4.1.3)$$

где I^h – интенсивность линий "горячих" молекул для перехода $\text{OH}(A^2\Sigma-X^2\Pi)$, N и n_e – концентрации тяжелых частиц и электронов, v_e – скорости электронов, σ_d – сечение диссоциативного возбуждения в процессе (4.1.2), A – коэффициент Эйнштейна. Сечение диссоциативного возбуждения воды известно из литературы [62], а распределение электронов по скоростям должно быть измерено. При этом мы считаем, что при используемых в наших экспериментах низких давлениях тушение состояния $\text{OH}(A^2\Sigma)$ не происходит, распад радиационный.

Интенсивность линий определяется известной формулой:

$$I_K = I_{K^*} \cdot \frac{S_K}{S_{K^*}} \cdot \exp\left(\frac{h \cdot c}{k \cdot T^h} \cdot [F(K^*) - F(K)]\right), \quad (4.1.4)$$

где I_K, I_{K^*} – интенсивности линий; S_K, S_{K^*} – факторы Хёнля-Лондона; h – постоянная Планка; c – скорость света; k – постоянная Больцмана.

Для измерений концентраций "горячих" молекул ОН (4.1.3) могут быть использованы как все линии группы "горячего" ансамбля, так одна или несколько отдельных линий этого ансамбля. Из-за наличия единой вращательной температуры суммированием (4.1.4) по K определяется I^h . Заметим только, что вклад "холодной" группы должен быть исключен экстраполяцией (4.1.4) на область малых K (при T^c). И, напротив, при определении температуры газа по "холодной" группе вклад "горячих" состояний также должен быть исключен аналогичным образом.

4.2. Зондовые измерения

Техника измерений параметров плазмы при помощи одиночного зонда Ленгмюра хорошо известна [63-69]. Непосредственным результатом измерений является вольт-амперная характеристика (ВАХ). Концентрации электронов n_e определяются по величине насыщения электронного тока ВАХ i_e^{sat} :

$$n_e = \frac{4}{S \cdot e \cdot \langle v_e \rangle} \cdot i_e^{sat}, \quad (4.2.1)$$

где S – площадь открытой части зонда, e – заряд электрона, $\langle v_e \rangle$ – средняя скорость электронов. Вид функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) находится вычислением второй производной ВАХ, откуда находится и $\langle v_e \rangle$.

4.3. Результаты измерений концентраций частиц

На рис. 4.3.1 приведены ФРЭЭ для разрядов в смесях гелия с парами воды $\text{H}_2\text{O}:\text{He}=x:(1-x)$ при $x=(0; 0.075; 0.15)$. Общее давление смесей 1 мбар. Ток разряда 0.23 А.

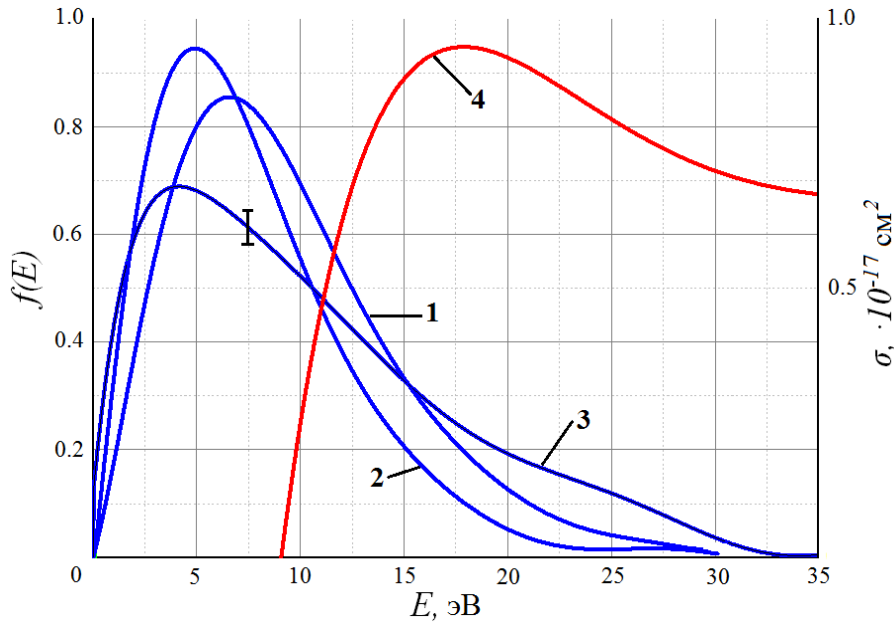


Рис. 4.3.1. ФРЭЭ при различных составах плазмообразующего газа. Добавки воды к гелию: 1 – 0%; 2 – 7.5%; 3 – 15%. 4 – сечение процесса диссоциативного возбуждения молекулы H_2O [62].

Данные результаты получены при использовании схемы зондовых измерений с осциллографом TDS3032C (описание и электрическая схема приводятся в конце раздела 2.4). Время регистрации ВАХ для использования в обработке данных составляет 2 мс. Измерения показали, что в реальных условиях работы с полым катодом результаты одиночных регистраций ВАХ содержат значительный уровень шумов. По этой причине использовалось статистическое накопление, когда каждая запись ВАХ в аналоговом виде оцифровывалась на внутреннем АЦП осциллографа. Оцифровка проводилась для серий по 256 аналоговых измерений в одной группе. Измерения показывают, что для получения воспроизводимых с точностью (2-4)% значений n_e и вида ФРЭЭ требуется достаточно большое число циклов записи ВАХ, что при используемой аппаратуре занимает время (1-10) с. Это наиболее медленный процесс при работе установки в целом и именно он определяет время измерения концентрации паров воды в данной методике (4.1.3).

На рис. 4.3.1 ФРЭЭ нормированы на концентрации электронов. Время накопления статистики измерений ВАХ для получения ФРЭЭ составляет в этом случае 10 с и все приведенные ФРЭЭ относятся к моменту времени ~ 100 с после зажигания разряда. Видно, что значения наивероятнейшей энергии имеет тенденцию к уменьшению с ростом добавки паров воды. Значения величин концентрации электронов n_e приведены в таблице 4.3.1. Видна тенденция к уменьшению n_e с ростом доли молекул воды ($N_{\text{H}_2\text{O}}^0$ – начальная концентрация молекул H_2O до включения разряда; $N_{\text{H}_2\text{O}}$ – измеренная концентрация молекул воды в разряде).

Таблица 4.3.1. Измерения концентрации N_{H_2O} через 100 с горения разряда.

%H ₂ O	$N^0_{H_2O}$, см ⁻³	N^{ph} , с ⁻¹ ·см ⁻³ (*)	n_e , см ⁻³	$n_e \cdot \langle v_e \cdot \sigma_d \rangle$, с ⁻¹	N_{H_2O} , см ⁻³ (**)	$N_{H_2O} / N^0_{H_2O}$ (***)
0	0	-	$(1.0 \pm 0.1) \cdot 10^9$	0.18	-	-
2.5	$7 \cdot 10^{14}$	$(3.1 \pm 0.3) \cdot 10^{12}$	$(5.6 \pm 0.8) \cdot 10^8$	0.13	$(2.4 \pm 0.4) \cdot 10^{13}$	0.03
7.5	$2 \cdot 10^{15}$	$(2.3 \pm 0.3) \cdot 10^{12}$	$(1.5 \pm 0.2) \cdot 10^9$	0.17	$(1.3 \pm 0.2) \cdot 10^{14}$	0.05
15	$4 \cdot 10^{15}$	$(4.0 \pm 0.4) \cdot 10^{13}$	$(9.6 \pm 0.1) \cdot 10^8$	0.19	$(2.1 \pm 0.2) \cdot 10^{14}$	0.05

*, **, *** – В работе [24] данные в этих столбцах ошибочно увеличены в 10 раз

При этом абсолютную интенсивность (яркость) излучения в линиях ОН с помощью формул (3.3.1.2), (3.3.1.4), (3.3.1.5) можно записать через величину потока фотонов N^{ph} , соответствующей энергии излучаемой в угол 4π и формулу (4.1.3) представить в виде:

$$N_{H_2O} = N^{ph} \cdot (n_e \cdot \langle v_e \cdot \sigma_d \rangle)^{-1}. \quad (4.3.1)$$

В таблице 4.3.1 приведены результаты измерений концентраций молекул воды N_{H_2O} в этой серии экспериментов. Сигналы с резистора в зондовой цепи и с ФЭУ записывались одновременно и с одинаковым временем статистической выборки 10 с. Общее давление смеси 1 мбар, ток разряда 0.23 А. Температура нейтрального газа плазмы 430 К.

Необходимо отметить, что уже при первых измерениях вскоре после включения разряда измеренные концентрации молекул в плазме в 20-30 раз ниже, чем в исходной смеси. Температура газа, определяемая по интенсивностям "холодной" группы радикалов [48, 58] составила во всех случаях (430 ± 20) К, поэтому тепловое вытеснение газа из разряда на периферию может дать вклад в уменьшение N_{H_2O} не более 30%.

Наиболее вероятно, что основной вклад в уменьшение концентрации N_{H_2O} на начальном этапе дает диссоциация молекул воды в процессе (4.1.2). При этом характерное время диссоциации электронным ударом только по этому каналу составляет $\tau_D = (n_e \cdot \langle v_e \cdot \sigma_d \rangle)^{-1} \sim (5-8)$ с (см. таблицу 4.3.1). Поскольку наблюдаемая степень распада молекул H₂O ($\eta = N^0_{H_2O} / N_{H_2O}$) хотя и велика (3-5%), но конечна, следует признать, что ко времени 100 с горения разряда динамическое равновесие всей совокупности взаимно обратных реакций диссоциации-рекомбинации в газо-плазменной фазе успевает установиться. Смещение этого равновесия также возможно, но уже в каких-то иных более медленных процессах.

4.4. Чувствительность к натеканию молекул воды

Результаты спектроскопических измерений дают непосредственно концентрации молекул воды в плазме в стационарных условиях при усреднении за время измерений. Эти данные позволяют ответить и на вопрос о скорости натекания молекул, причем, в отличие от предшествующих работ, не прибегая к калибровочным смесям газов.

По определению потоком газа называют величину Q (1.1.1). Если парциальное давление P частиц в плазме измеряется в Па, рассматриваемый объем V в м³, а время Δt , за которое произошло изменение величины $(P \cdot V)$ в секундах, то поток газа Q имеет размерность [Па·м³·с⁻¹]. Размерность потока [Па·м³·с⁻¹] соответствует размерности мощности [Вт]. Учитывая универсальный газовый закон $P=N \cdot k \cdot T$ (N – концентрация частиц, k – постоянная Больцмана, T – температура газа в К), нетрудно убедиться, что при нормальной температуре $T_0=273$ К и давлении $P_1=1$ Па число частиц в 1 м³ составит $N_1=2.65 \cdot 10^{20}$ м⁻³. Если объем V фиксирован и за время Δt изменяется только давление (число частиц, их концентраций), то из (1.1.1) и газового закона измеряемый поток будет:

$$Q = \frac{\Delta N}{N_1} \cdot \frac{T}{273} \cdot V \cdot \frac{1}{\Delta t}. \quad (4.4.1)$$

Используем данные наших измерений таблицы 4.3.1. В эмиссионных измерениях объем V совпадает с объёмом светящейся плазмы и составляет около 30 см³. Примем предположение, что приток частиц, поступающих в плазму в процессе отдельного измерения, мал. Изменения концентрации частиц в последующем измерении свидетельствует о наличии потока натекания и его минимальная величина определяется чувствительностью измерений концентраций, в нашем случае $N_{H_2O} \cdot (S/N)^{-1}$, где S/N – отношение сигнал/шум. Время $\Delta t=10$ с соответствует времени измерения (см. таблицу 2.5.1). Значения минимально обнаружимых потоков приведены в таблице 4.3.2.

Таблица 4.3.2. Минимально обнаружимые потоки натекания Q и исходные экспериментальные данные для их вычисления.

$N_{H_2O}^0, \text{см}^{-3}$	$N^{ph}, \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$	S/N	$N_{H_2O}, \text{см}^{-3}$	$N_{H_2O} \cdot (S/N)^{-1}, \text{см}^{-3}$	$Q, \text{Па} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$
$7 \cdot 10^{14}$	$3.1 \cdot 10^{12}$	7.3	$2.4 \cdot 10^{13}$	$3.2 \cdot 10^{12}$	$5.7 \cdot 10^{-8}$
$2 \cdot 10^{15}$	$2.3 \cdot 10^{13}$	53	$1.3 \cdot 10^{14}$	$2.4 \cdot 10^{12}$	$4.2 \cdot 10^{-8}$
$4 \cdot 10^{15}$	$4 \cdot 10^{13}$	97	$2.1 \cdot 10^{14}$	$2.2 \cdot 10^{12}$	$3.9 \cdot 10^{-8}$

В таблице таблице 4.3.3 приводится сопоставление полученных в настоящей работе значений чувствительности по натеканию воды с таковыми, приводимыми в современной литературе для различных электровакуумных камер.

Таблица 4.3.3. Детектируемые предельно малые скорости потоков молекул паров воды Q ,
 $\text{Па}\cdot\text{м}^3\cdot\text{с}^{-1}$.

Тип установки, год публикации, ссылка	Q , $\text{Па}\cdot\text{м}^3\cdot\text{с}^{-1}$	Способ детектирования	Примечание
Камера "Течь", 2012, [8]	$3\cdot 10^{-5}$	Интегральная интенсивность полос гидроксила	Полый катод, локализация 1 см^3 , быстродействие 10 с. Использовались калибровочные смеси.
Стелларатор Л-2М, 2012-2013, [42, 43]	10^{-4}	Интегральная интенсивность полос гидроксила	[42] Использовался калиброванный термохимический натекатель паров воды.
	10^{-4}	Интенсивности линий ксенона	[43] Экстраполяция результатов измерений натекания Хе (чувствительность по потоку Хе $-10^{-6}\text{ Па}\cdot\text{м}^3\cdot\text{с}^{-1}$). Локализация – 5 мм. Предполагается содержание Хе в воде на уровне 1%.
Tore Supra, лаборатория СЕА-IRFM, 2013, [5]	10^{-2}	Лазерная абсорбционная спектроскопия	Прямые измерения по поглощению света молекулами воды
	10^{-5}		Предельная экстраполяция прямых измерений
	10^{-6}		Планируемый уровень после модификации измерительной схемы
Разрядная камера ПР-2, 2014, [7, 44, 45]	10^{-4}	Возникновение автоколебаний разряда при окислении катода примесями	Эффект заметен при скорости натекания молекул воды 10^{16} с^{-1} . Добавки воды по калиброванному термохимическому натекателю паров воды.
Настоящая методика, 2015, [24]	$5\cdot 10^{-8}$	Абсолютные интенсивности "горячих" линий ОН совместно с зондовыми измерениями.	

Важный вопрос спектроскопии сложных установок связан с ограничениями эффективности вывода оптического излучения В описываемых выше экспериментах это обстоятельство учитывалось и использовалась длиннофокусная оптическая система также с малой эффективностью η использования света. Величина η оценивалась с помощью выражений (3.3.2.2) и (3.3.2.3):

$$\eta = \frac{\Omega}{4\pi} \cdot \frac{S_{sp}}{S_{im}} \cdot \tau_{sp} \cdot \tau_{df} \cdot \tau_{opt} \quad (4.3.4)$$

где Ω – телесный угол, ограничиваемый диаметром линзы L_5 (22 мм, рис. 2.3.1), S_{sp} – геометрическая площадь входной щели спектрометра, S_{im} – геометрическая площадь изображения источника в плоскости входной щели, τ_{sp} – пропускание спектрометра, связанное с потерями на элементах (зеркала, решетка), τ_{df} – пропускание спектрометра, определяемое его

относительным отверстием $d/f=1:6$ ($\tau_{df}=(\pi \cdot d^2)/(4 \cdot f^2)$), τ_{opt} – совокупное пропускание окон вакуумной камеры и линз.

Эффективность использования света в нашей системе составила величину $\eta=4 \cdot 10^{-9}$. Это позволяет легко оценивать ожидаемые результаты для иных реальных условий и схем с другой эффективностью η^* . При иной геометрии и приборах величина потока натекания молекул, измеряемая на другой аналогичной установке составит $Q^*=Q \cdot (\eta/\eta^*)$.

4.5. Резюме

Предложен и реализован метод измерения концентраций молекул воды в плазме на основе инертных газов. Метод основан на наблюдавшихся ранее особенностях электронных спектров атомов и молекул, связанных с их возбуждением в нерезонансных реакциях взаимодействия тяжелых частиц. В данном случае использован эффект разрыва вращательных температур в электронно-колебательных полосах радикала ОН при их возбуждении в двух параллельных механизмах – прямое электронное возбуждение и диссоциативное возбуждение H_2O .

Метод является абсолютным и не требует измерений по калибровочным газам.

Решен вопрос о нахождении потоков натекания (убывания) молекул воды в плазму из данных об их концентрациях. Это позволило сравнить результаты по чувствительностям к потокам, достигнутыми в разных группах. По сравнению с известными данный метод демонстрирует чувствительность на 1.5-2 порядка более высокую и достаточную для удовлетворения требованиям проекта ИТЭР. При этом нами использована оптика малой светосилы, что указывает на возможность дальнейшего повышения чувствительности.

Наряду с достоинствами метода следует указать и на определенные проблемы при работе с ним. В данной технике необходимо знать параметры электронной компоненты плазмы. И, хотя стандартный метод зонда Ленгмюра хорошо известен, это дополнение к абсолютным спектральным измерениям может создавать, в отличие от распространенной лабораторной практики, трудности при работе со сложными установками из-за контактности и ограниченности доступа к плазме.

Такие соображения стали предпосылкой для развития этого метода с целью освободить его от электрических измерений или, по крайней мере, существенно снизить требования к роли сведений о параметрах электронного газа. Этому вопросу посвящена следующая глава.

Результаты, представленные в данной главе диссертации, опубликованы в [9-13, 23, 24, 32, 33].

Глава. 5. Мультиспектральная актинометрия плазмы

Чтобы определить концентрацию частиц по интенсивности излучаемых ими линий, не производя измерений распределения электронов по скоростям v_e , необходимо аппроксимировать функцию $f(v_e)$, входящую в интегральное выражение $\langle v_e \cdot \sigma(v_e) \rangle$ с помощью каких-то параметров (температура или разложение по скоростям с известными коэффициентами...) и подобрать соответствующую плотность электронов n_e . Должны быть известны сечения возбуждения $\sigma(v_e)$ и модель равновесия плазмы. Практика показывает, что результаты измерений не всегда однозначны (например [70-73]). Эта ситуация есть следствие достаточно общей проблемы. Извлечение функции из-под интеграла – обратная математическая задача с ее известными трудностями и чувствительностью результатов к погрешностям входных данных и априорной информации об искомой функции.

Ситуация может быть упрощена, если используются комбинации частиц и фрагментов их спектров, а сечения возбуждения имеют определенные ограничения, понижающие влияние вида электронной функции распределения на результаты измерений концентраций частиц. Выбор этих ограничений составляет основу подхода, заложенного в метод оптической актинометрии.

Измерения, результаты которых представлены в данной главе диссертации, проведены на установке "Течь" в одинаковых условиях. Общее давление газовой смеси He+Xe+Ar+H₂O – 0.8 мбар. Парциальное давление смеси инертных газов He:Xe:Ar=99:1:1 – 0.6 мбар; паров воды – 0.2 мбар. Ток разряда 280 мА.

5.1. Традиционная оптическая актинометрия (ОА) плазмы

Метод ОА [48] основан на сопоставлении интенсивностей спектров двух частиц различного сорта. Концентрацию X одних частиц следует определить, а концентрация других A известна. Частица A называется актинометром.

Интенсивности $I_{X,A}$ излучения частиц X, A при переходах $u-l$ для оптически тонкого слоя плазмы представляются в виде:

$$I_{X,A} = C_{X,A} \cdot h \cdot \nu_{X,A} \cdot A_{X,A} \cdot k_{X,A} \cdot N_{X,A} \cdot \left(Q_{X,A} + (\tau_{X,A})^{-1} \right)^{-1}, \quad (5.1.1)$$

где $C_{X,A}$ – коэффициенты, определяемые телесными углами собираемого излучения, пропусканием оптики и спектральной чувствительностью детектирования; h – постоянная Планка; $\nu_{X,A}$ – частота излучения; $A_{X,A}$ – коэффициенты Эйнштейна переходов; $k_{A,X}$ – скорости

возбуждения из основных состояний верхних уровней переходов в расчете на одну частицу; $N_{X,A}$ – концентрации частиц X, A в основных электронных состояниях (предполагается, что они практически совпадают с полными концентрациями); $\tau_{X,A}$ – радиационные времена жизни излучающих состояний (если выбрать наиболее сильные оптические переходы с рассматриваемого возбуждаемого и излучающего состояния, то $(\tau_{X,A})^{-1} = A_{X,A}$); $Q_{X,A}$ – частоты распада верхнего уровня вследствие столкновений с частицами N_i с константами скоростей $q_{X,A}^i$:

$$Q_{X,A} = \sum_i q_{X,A}^i \cdot N_i, \quad (5.1.2)$$

$$q_{X,A} = \langle v_{X,A} \cdot \sigma_{X,A}^q \rangle. \quad (5.1.3)$$

Тогда искомая концентрация N_X равна:

$$N_X = N_A \cdot \frac{I_X}{I_A} \cdot \frac{\lambda_X}{\lambda_A} \cdot \frac{C_A}{C_X} \cdot \frac{k_A}{k_X} \cdot \frac{A_A}{A_X} \cdot \frac{Q_X + A_X}{Q_A + A_A}. \quad (5.1.4)$$

Если при малых радиационных временах жизни тушение излучающих состояний играет малую роль $Q_{X,A} \ll A_{X,A}$, то единственным вопросом при нахождении N_X остается выяснение отношения скоростей возбуждения излучающих состояний. Первое практическое предложение об упрощенном решении этого вопроса было высказано и апробировано в [74] при важном дополнительном допущении о том, что верхние уровни переходов возбуждаются прямым электронным ударом:

$$\begin{cases} k = n_e \cdot \int \sigma(\varepsilon) \cdot f(\varepsilon) \cdot \sqrt{\varepsilon} \cdot d\varepsilon \\ \int f(\varepsilon) \cdot d\varepsilon = 1 \end{cases}, \quad (5.1.5)$$

где $\sigma(\varepsilon)$ – сечение возбуждения уровня i из основного состояния g , n_e – концентрация электронов, $f(\varepsilon)$ – функция распределения электронов по энергиям ε . При этом соотношение (5.1.4) запишется в виде:

$$N_X = N_A \cdot \frac{I_X}{I_A} \cdot \frac{\lambda_X}{\lambda_A} \cdot \frac{C_A}{C_X} \cdot \frac{k_A}{k_X}. \quad (5.1.6)$$

Как следует из (5.1.4) и (5.1.6), методом ОА, при известном значении N_A , возможно определять искомые абсолютные значения концентраций частиц N_X , не измеряя концентрации электронов и абсолютные интенсивности линий, а пользоваться только их относительными интенсивностями. При этом, однако, отношение k_A/k_X знать требуется.

Привлекательность актинометрического метода связана именно с этим последним обстоятельством, когда не требуется знать k_A и k_X по отдельности, но только их отношение. Часто можно выбрать пары сечений с близкими значениями порогов и схожими

энергетическими зависимостями. Такая ситуация отнюдь не исключительна, нередко встречается и типична как для оптически разрешенных, так и запрещенных переходов [48]. Тогда можно положить:

$$\sigma_A(\varepsilon) \approx \Gamma \cdot \sigma_X(\varepsilon), \quad (5.1.7)$$

и отношение скоростей возбуждения излучающих состояний искомой частицы и актинометра перестает зависеть не только от концентрации n_e , но и от вида распределения электронов по энергиям $f(\varepsilon)$. В соответствии с соотношениями (5.1.5) для этого случая, формулы (5.1.4) и (5.1.6) для определения концентраций частиц сводятся к простым равенствам:

$$N_X^\Gamma = N_A \cdot \frac{I_X}{I_A} \cdot \frac{\lambda_X}{\lambda_A} \cdot \frac{C_A}{C_X} \cdot \Gamma \cdot \frac{A_A}{A_X} \cdot \frac{Q_X + A_X}{Q_A + A_A}, \quad (5.1.8)$$

$$N_X^\Gamma = N_A \cdot \frac{I_X}{I_A} \cdot \frac{\lambda_X}{\lambda_A} \cdot \frac{C_A}{C_X} \cdot \Gamma. \quad (5.1.9)$$

Значения Γ могут быть определены либо по максимумам сечений $\sigma_X(v_e)$, $\sigma_A(v_e)$, либо по их интегралам:

$$\Gamma = \frac{\int \sigma_A(\varepsilon) d\varepsilon}{\int \sigma_X(\varepsilon) d\varepsilon}. \quad (5.1.10)$$

Реально соотношение (5.1.10) является приближением и влияние вида ФРЭЭ на измерения N_X в какой-то мере проявится. В этом случае к результату N_X^Γ , полученному с помощью (5.1.8) или (5.1.9) следует сделать поправку δ_X :

$$N_X = N_X^\Gamma \cdot (1 + \delta_X), \quad (5.1.11)$$

$$N_X = N_A \cdot \frac{I_X}{I_A} \cdot \frac{\lambda_X}{\lambda_A} \cdot \frac{C_A}{C_X} \cdot \Gamma \cdot \frac{A_A}{A_X} \cdot \frac{Q_X + A_X}{Q_A + A_A} \cdot (1 + \delta_X), \quad (5.1.12)$$

$$N_X = N_A \cdot \frac{I_X}{I_A} \cdot \frac{\lambda_X}{\lambda_A} \cdot \frac{C_A}{C_X} \cdot \Gamma \cdot (1 + \delta_X), \quad (5.1.13)$$

которую можно оценить, исходя из примерных сведений о средней энергии электронов.

5.2. Мультиспектральная оптическая актинометрия плазмы

5.2.1. Подбор актинометрических пар

В настоящей работе методом оптической актинометрии исследовалась плазма с примесями паров воды. Определялись концентрации компонент H_2O , O , H , OH . Одновременные измерения многих компонент с необходимой точностью с помощью одного актинометра затруднительны. Поэтому впервые было предложено одновременное использование сразу нескольких актинометров, роль которых выполняли малые добавки Хе и

Ar. Спектральные диапазоны и линии, использованные в измерениях, приведены в таблице 5.2.1.1, вид сечений возбуждения соответствующих спектральных линий представлен на рис. 5.2.1.1.

Таблица 5.2.1.1. Спектральные линии, по которым производились измерения.

Частица	Роль частицы	λ , нм	Излучающее состояние	Порог, эВ	Источник сечения
H ₂ O	X	306-320	OH(A ² Σ)	9.00	[62]
He	A	823.16	(² P _{3/2} ⁰)6p	9.82	[75]
O	X	777.19	⁵ P _{1,2,3}	10.74	[76]
O	X	844.64	³ P _{0,1,2}	10.99	[76]
H	X	656.28	(² S _{1/2})3s	12.09	[77]
Ar	A	751.46	(2P _{3/2} ⁰)4p	13.27	[78]
OH	X	306-320	OH(A ² Σ)	4.02	[79]

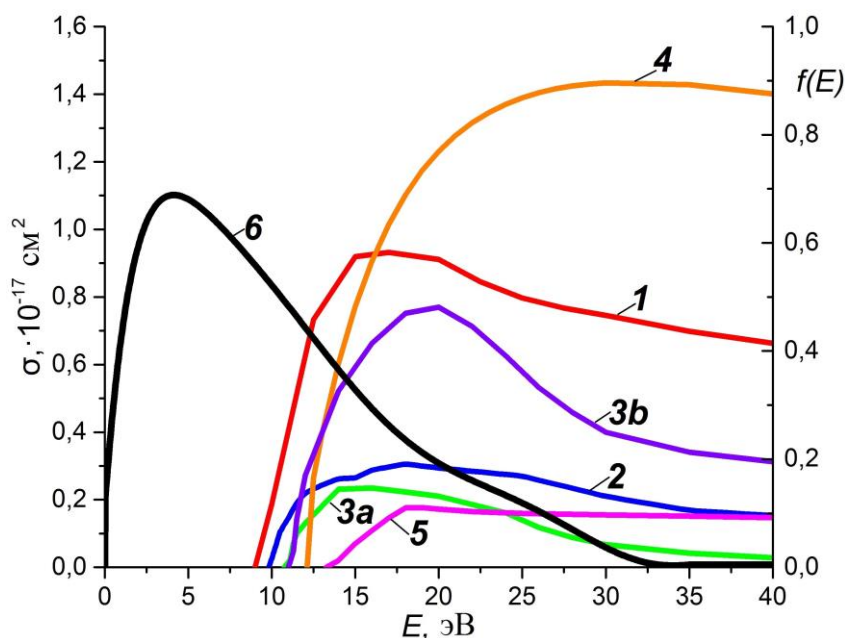


Рис. 5.2.1.1. Сечения возбуждения атомов, диссоциации молекулы H₂O и ФРЭЭ. 1 – H₂O; 2 – He; 3a – O (777 нм); 3b – O (844 нм); 4 – H; 5 – Ar; 6 – измеренная ФРЭЭ.

В литературе отсутствуют сведения о сечении прямого возбуждения гидроксила OH(A² Σ -X² Π) для процесса (4.1.2). Поэтому в расчётах использовались теоретические данные непосредственно для константы скорости [79], экстраполированные к величине средней энергии электронов, определяемой по измеренной зондовой методикой ФРЭЭ (9 эВ), представленной на рис. 5.2.1.1.

Для измерений концентраций атомов O использовалось два оптических перехода 777 нм и 844 нм. Одна из причин состоит в том, что в экспериментах с разрядом в O₂ [80, 81] было установлено, что возбуждение верхнего состояния перехода 777 нм под влиянием

дополнительного процесса диссоциативного возбуждения больше по сравнению с возбуждением верхнего состояния для перехода 844 нм.

5.2.2. Влияние учёта вида ФРЭЭ на результат актинометрических измерений

Чтобы оценить поправку δ_X и необходимость измерения ФРЭЭ для данных условий, были проведены измерения частиц H_2O , O, H, OH разными актинометрами (Xe, Ar). Расчёт концентраций проводился без учета тушения излучающих состояний по формулам (5.1.6) и (5.1.9). Вид ФРЭЭ, использованной при расчете по (5.1.6), представлен на рис. 5.2.1.1. Разница в результатах позволила определить величину поправки δ_X по соотношению (5.1.11). Результаты приведены в таблице 5.2.2.1.

Таблица 5.2.2.1. Поправки δ_X для учета влияния ФРЭЭ.

X	H_2O	H_2O	O	O	H	H
A	Xe	Ar	Xe	Ar	Xe	Ar
δ_X	0.08	-0.33	-0.18	-0.49	0.60	-0.01

В качестве примеров на рис. 5.2.2.1 и рис. 5.2.2.2 приведены результаты измерений концентраций атомов H и O во времени с учетом ФРЭЭ и без при использовании разных актинометров. Измерения концентрации атомов O рис. 5.2.2.1 проводились с использованием линии 777.19 нм (см. таблицу 5.2.1.1).

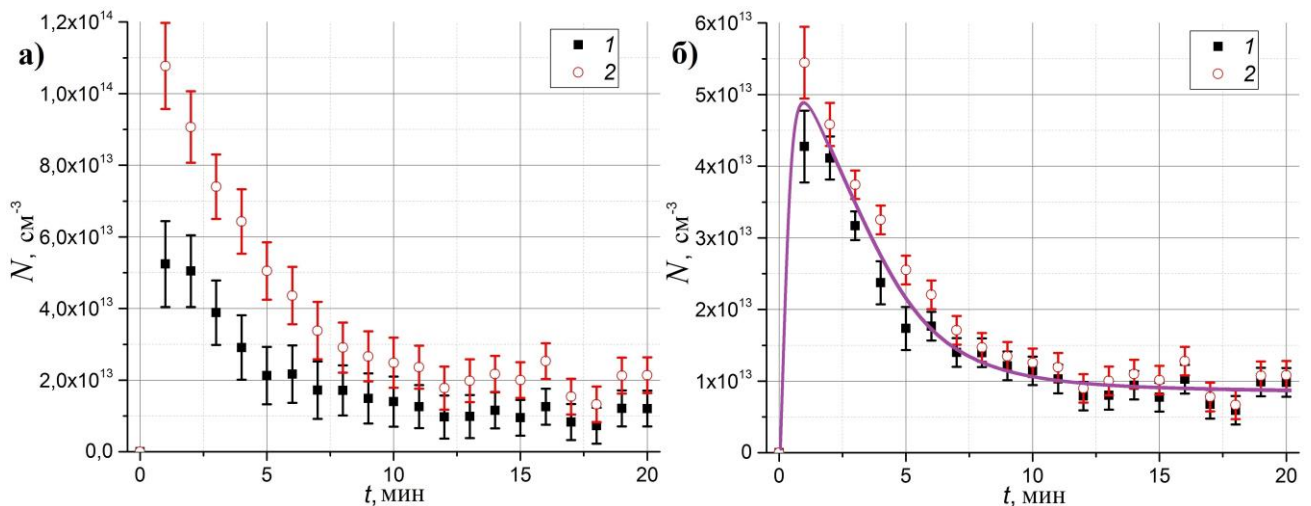


Рис. 5.2.2.1. Поведение концентрации атомов кислорода O во времени после включения разряда. а – без учета ФРЭЭ; б – с учетом экспериментальной ФРЭЭ. 1, 2 – актинометры Xe, Ar, соответственно. Сплошная кривая – аппроксимация полиномом среднего значения между измерениями разными актинометрами.

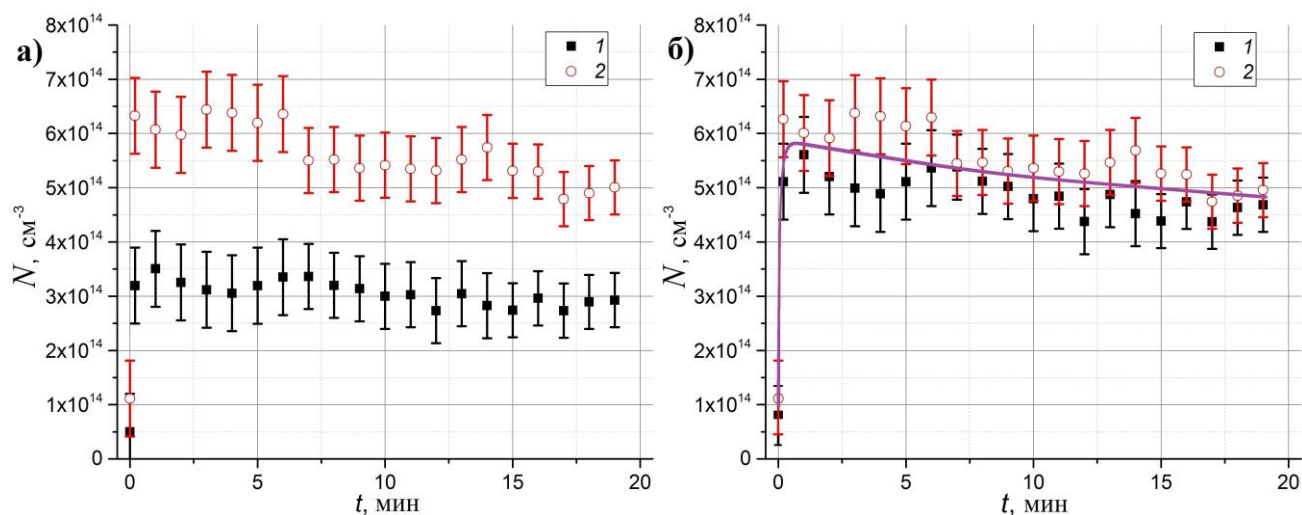


Рис. 5.2.2.2. Поведение концентрации атомов водорода Н во времени после включения разряда. а – без учета ФРЭЭ; б – с учетом экспериментальной ФРЭЭ. 1, 2 – актинометры Хе, Аг, соответственно. Сплошная кривая – аппроксимация полиномом среднего значения между измерениями разными актинометрами.

Измерения показывают, что значения концентраций одних и тех же частиц, полученных с помощью разных актинометров, при учете реальных ФРЭЭ, хорошо совпадают.

Для оценки поправок $\delta\chi$ в других условиях и выбора оптимальных актинометрических пар для измерений были произведены расчёты поправок с использованием модельных максвелловских ФРЭЭ с различными средними энергиями $\langle\varepsilon\rangle$ (рис. 5.2.2.3). Результаты представлены на рис. 5.2.2.4.

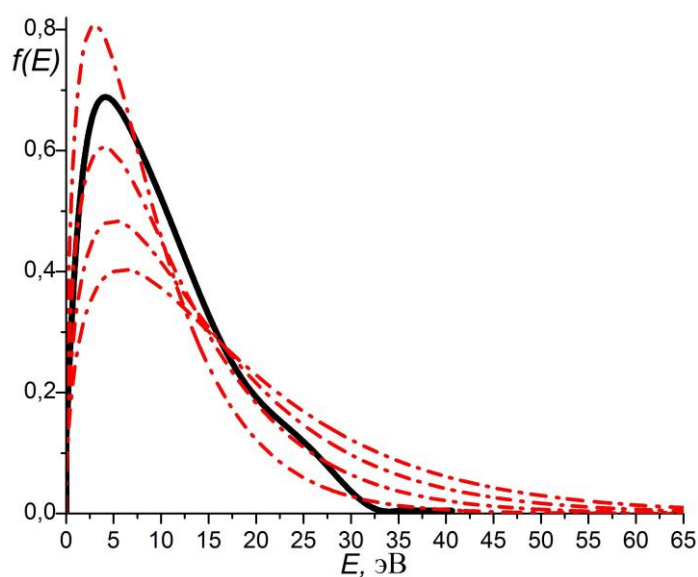


Рис. 5.2.2.3. ФРЭЭ. Сплошная кривая – экспериментальная ФРЭЭ; пунктирные кривые – смоделированные максвелловские ФРЭЭ со средними энергиями $\langle\varepsilon\rangle = 6, 8, 10, 12$ эВ.

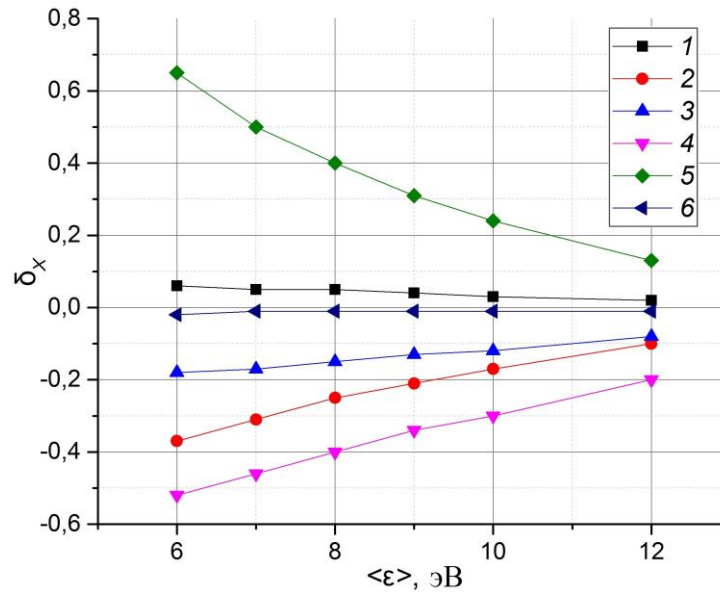


Рис. 5.2.2.4. Поправки $\delta\chi$ для учета влияния максвелловских ФРЭЭ с различными средними энергиями $\langle\varepsilon\rangle$. Актинометрические пары: 1 – $\text{H}_2\text{O-Xe}$; 2 – $\text{H}_2\text{O-Ar}$; 3 – O-Xe ; 4 – O-Ar ; 5 – H-Xe ; 6 – H-Ar .

Рис. 5.2.2.4 демонстрирует, что поправки $\delta\chi$ убывают по мере увеличения $\langle\varepsilon\rangle$ и уменьшения различий порогов сечений возбуждений пар актинометрических спектральных линий. В диапазоне от 12 эВ до 6 эВ поправки не превышают 60%. Они приблизительно могут быть введены, если средняя энергия электронов оценивается из величин приведенных напряженностей электрического поля E/N [63]. Для исследуемых элементов и выбранных спектральных линий (см. таблицу 5.2.1.1) оптимальными актинометрическими парами являются: $\text{H}_2\text{O-Xe}$, O-Xe , H-Ar .

5.2.3. Схема измерений с учетом тушения излучающих состояний

Если $Q_{X,A} \geq A_{X,A}$, тушением излучающих состояний уже нельзя пренебречь и значения N_X при использовании (5.1.6) будут давать погрешности.

В первом приближении оценку влияния тушения можно провести исходя из известных коэффициентов Эйнштейна и химического состава плазмообразующей газовой смеси. Однако, в реальной химически активной плазме трудность состоит в том, что заранее не известно, какие частицы следует учитывать при определении скорости тушения.

Для интерпретации результатов измерений интенсивностей $I_{X,A}$ в химически активной плазме предлагается следующая процедура. Она включает ряд последовательных итераций, каждая из которых использует два приближения. В первом приближении для каждой актинометрической пары записывается система уравнений (5.1.4), в которые, помимо

коэффициентов и интенсивностей, включаются измеряемые концентрации частиц, известные концентрации актинометров и буферного газа. Введем обозначения:

$$\frac{C_A}{C_X} \cdot \frac{v_A}{v_X} \cdot \frac{A_A}{A_X} = G_{XA}, \quad \frac{k_A}{k_X} = R_{AX}, \quad \frac{I_A}{I_X} = I_{XA}. \quad (5.2.3.1)$$

Дополнительно вводятся индексы, обозначающие сорт i частицы с концентрацией N_i ; N_{ij} – концентрация i компоненты, измеренной с помощью актинометра j . Номенклатура обозначений i, j представлена в таблице 5.2.3.1. Роли частиц: X – частица, концентрация которой измерялась; A – актинометр с известной концентрацией; P – другие продукты плазмохимических превращений, концентрации которых методом актинометрии прямо не определялись; B – буферный газ.

Таблица 5.2.3.1. Обозначения частиц и их роли.

Частица	Первое приближение							Второе приближение	
	H ₂ O	O	H	OH	He	Xe	Ar	H ₂	O ₂
i, j	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Роль частицы	X	X	X	X	B	A	A	P	P

В измерениях использовались следующие актинометрические пары: H₂O-Xe, H₂O-Ar, O-Xe, O-Ar, H-Xe, H-Ar, OH-Xe. Т.е. число уравнений равно 7 при четырех искомых концентрациях:

$$\left\{ \begin{array}{l} N_{1,6} = N_6 \cdot G_{16} \cdot R_{61}^{hot} \cdot I_{46}^{hot} \cdot \frac{Q_4 + A_4}{Q_6 + A_6} \\ N_{1,7} = N_7 \cdot G_{17} \cdot R_{71}^{hot} \cdot I_{47}^{hot} \cdot \frac{Q_4 + A_4}{Q_7 + A_7} \\ N_{2,6} = N_6 \cdot G_{26} \cdot R_{62} \cdot I_{26} \cdot \frac{Q_2 + A_2}{Q_6 + A_6} \\ N_{2,7} = N_7 \cdot G_{27} \cdot R_{72} \cdot I_{27} \cdot \frac{Q_2 + A_2}{Q_6 + A_6} \\ N_{3,6} = N_6 \cdot G_{36} \cdot R_{63} \cdot I_{36} \cdot \frac{Q_3 + A_3}{Q_6 + A_6} \\ N_{3,7} = N_7 \cdot G_{37} \cdot R_{73} \cdot I_{37} \cdot \frac{Q_3 + A_3}{Q_6 + A_6} \\ N_{4,6} = N_6 \cdot G_{16} \cdot R_{61}^{cold} \cdot I_{16}^{cold} \cdot \frac{Q_4 + A_4}{Q_6 + A_6} \end{array} \right. \quad (5.2.3.2)$$

Из-за конечной точности измерений нет точного равенства $N_{1,6} \neq N_{1,7}$, $N_{2,6} \neq N_{2,7}$ и т. д. В случае, когда измерение концентрации осуществляется независимо по двум актинометрам в качестве концентрации бралась средняя арифметическая величина:

$$\begin{cases} N_1 = (N_{1,6} + N_{1,7})/2 \\ N_2 = (N_{2,6} + N_{2,7})/2 \\ N_3 = (N_{3,6} + N_{3,7})/2 \\ N_4 = N_{4,6} \end{cases} \quad (5.2.3.3)$$

Уравнения системы (5.2.3.2) нелинейные, поскольку скорости тушения Q зависят от концентраций частиц:

$$\begin{cases} Q_1 = Q_4 = q_{41} \cdot N_1 + q_{42} \cdot N_2 + q_{43} \cdot N_3 + q_{45} \cdot N_5 + q_{46} \cdot N_6 + q_{47} \cdot N_7 + q_{48} \cdot N_8 + q_{49} \cdot N_9 \\ Q_2 = q_{21} \cdot N_1 + q_{22} \cdot N_2 + q_{23} \cdot N_3 + q_{25} \cdot N_5 + q_{26} \cdot N_6 + q_{27} \cdot N_7 + q_{28} \cdot N_8 + q_{29} \cdot N_9 \\ Q_3 = q_{31} \cdot N_1 + q_{32} \cdot N_2 + q_{33} \cdot N_3 + q_{35} \cdot N_5 + q_{36} \cdot N_6 + q_{37} \cdot N_7 + q_{38} \cdot N_8 + q_{39} \cdot N_9 \\ Q_5 = q_{51} \cdot N_1 + q_{52} \cdot N_2 + q_{53} \cdot N_3 + q_{55} \cdot N_5 + q_{56} \cdot N_6 + q_{57} \cdot N_7 + q_{58} \cdot N_8 + q_{59} \cdot N_9 \\ Q_6 = q_{61} \cdot N_1 + q_{62} \cdot N_2 + q_{63} \cdot N_3 + q_{65} \cdot N_5 + q_{66} \cdot N_6 + q_{67} \cdot N_7 + q_{68} \cdot N_8 + q_{69} \cdot N_9 \\ Q_7 = q_{71} \cdot N_1 + q_{72} \cdot N_2 + q_{73} \cdot N_3 + q_{75} \cdot N_5 + q_{76} \cdot N_6 + q_{77} \cdot N_7 + q_{78} \cdot N_8 + q_{79} \cdot N_9 \end{cases} \quad (5.2.3.4)$$

Константы тушения и коэффициенты Эйнштейна берутся из литературных источников, они приведены в таблице 5.2.3.2.

Таблица 5.2.3.2. Данные о тушении излучающих состояний для обработки актинометрических измерений.

Частицы излучающие	λ , нм	A , с ⁻¹	Частицы тушащие					
			$q_{XA}, q_{XX}, q_{XP}, q_{XV}, q_{AA}, q_{AX}, q_{AP}, q_{AV}, \cdot 10^{-10}$ см ³ ·с ⁻¹					
			H ₂ O	He	Ar	Xe	H ₂	O ₂
H ₂ O	306-320	1.25·10 ⁶ [62]	5 [82-84]	0.01 [82, 83]	0.04 [83]	0.04 ⁽¹⁾ [83]	0.92 [83]	1 [83, 84]
Xe	823.16	2.3·10 ⁷ [85]	4.4 [86] ⁽³⁾	0.75 [87]	0.22 [88]	0.82 [88]	0.16 [89] ⁽³⁾	2.2 [89] ⁽³⁾
O	844.64	3.22·10 ⁷ [49]	49 [90]	0.15 [90]	0.21 [90]	5.2 [90]	6.5 [90]	6.3 [90]
O	777.19	3.69·10 ⁷ [49]	49 [90] ⁽²⁾	0.15 [90] ⁽²⁾	0.21 [90] ⁽²⁾	5.2 [90] ⁽²⁾	6.5 [90] ⁽²⁾	10.8 [91]
H	656.28	4.41·10 ⁷ [49]	110 [90]	0.099 [90]	4.6 [90]	31 [90]	19.9 [90]	26 [90]
Ar	751.46	4.02·10 ⁷ [49]	4.8 [89] ⁽³⁾	0.0031 [92]	0.16 [92]	2.7 [92]	0.27 [92]	7.6 [92]

⁽¹⁾ равно значению для Ar;

⁽²⁾ равно значению для близкой по энергии и электронной конфигурации состояния O(⁴S^o)3p, J=0,1,2), излучающего линию 844 нм;

⁽³⁾ равно значению для тушения метастабильных состояний Ar, Xe.

Для некоторых комбинаций, представленных в таблице 5.2.3.2, сведения о константах скоростей тушения возбужденных состояний в литературе отсутствуют. В этих случаях в таблице приводятся значения, отмеченные верхними индексами (пояснения даны под таблицей 5.2.3.2).

Решение системы уравнений (5.2.3.2) рассматривалось в двух приближениях.

В первом приближении первой итерации определяются концентрации только тех частиц, помимо буферного газа и актинометров, которые составляют актинометрические пары – H_2O , O , H и OH . Это означает, что в уравнениях (5.2.3.4) отсутствуют члены $q_{i8} \cdot N_8$ и $q_{i9} \cdot N_9$.

Второе приближение этой же итерации учитывает то, что в результате распада H_2O в разряде, помимо этих, образуются и другие частицы. Считая, что в заметных количествах в плазме сохраняются, в первую очередь, малые молекулы, принимается во внимание присутствие H_2 и O_2 и записывается брутто-химический баланс частиц в виде:

$$A(\Delta\text{H}_2\text{O}) = B(\text{OH}) + C(\text{H}) + D(\text{O}) + E(\text{H}_2) + F(\text{O}_2), \quad (5.2.3.5)$$

где A , B , C , D , E , F – количество молекул соответствующего сорта, $\Delta\text{H}_2\text{O} = [\text{H}_2\text{O}]^0 - [\text{H}_2\text{O}]$ – разница между начальным количеством молекул воды в газовой смеси и ее количеством в момент измерений. Условие элементарного баланса по кислороду и водороду:

$$F = (A - B - D)/2, \quad (5.2.3.6)$$

$$E = (2 \cdot A - B - C)/2, \quad (5.2.3.7)$$

и из экспериментальных величин A , B , C , D находилось количество молекул H_2 и O_2 .

После однократного решения системы (5.2.3.2), она решалась опять и находились новые концентрации атомов и молекул. Итерации повторялись до сходимости результатов.

5.3. Результаты измерений

На рис. 5.3.1 представлены результаты измерений концентраций атомов O во времени с помощью разных актинометров и спектральных линий. Концентрация кислорода, измеренная по линии 844 нм на (20-35)% меньше, чем измеренная по линии 777 нм. Такое различие находится в качественном согласии с вышеупомянутыми результатами [80, 81] для разряда в O_2 . В данном случае эта разница сравнима со статистическими ошибками измерений.

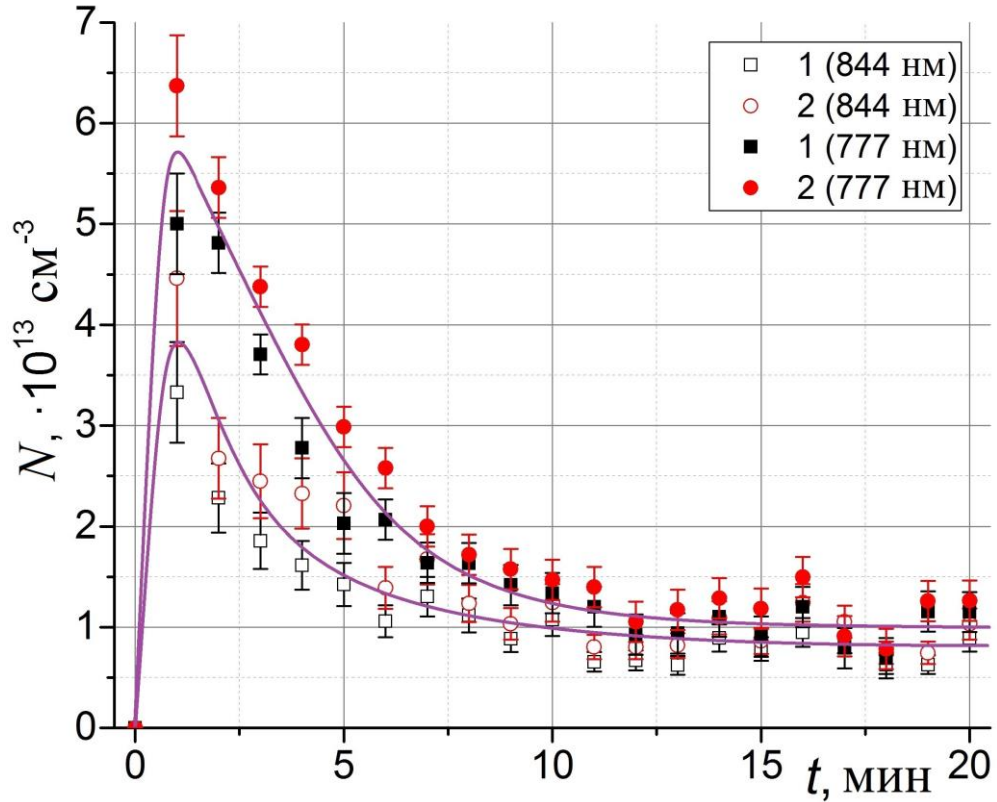


Рис. 5.3.1. Результаты измерений концентраций атомов О с помощью актинометров 1 – Хе, 2 – Аг. Заполненные маркеры – измерения по линии $\lambda=777$ нм; полые маркеры – $\lambda=844$ нм. Сплошная кривая – аппроксимация полиномом среднего значения между измерениями по Хе и Аг при различных λ .

На рис. 5.3.2 приведены сводные данные по результатам измерений и расчетов зависимостей концентраций всех частиц от времени горения разряда. Величины, непосредственно определяемые методом актинометрии, отмечены символами. Также символами отмечены концентрации O_2 и H_2 , полученные из экспериментальных значений О, Н, H_2O , ОН и условий баланса элементов (5.2.3.5), (5.2.3.6), (5.2.3.7). Сплошными линиями указаны результаты моделирования (см. ниже, раздел 5.4). Измерения в разделе 5.2.2 показали, что значения концентраций одних и тех же частиц, полученных с помощью разных актинометров при учете реальных ФРЭЭ, хорошо совпадают. Поэтому на рис. 5.3.2 результаты приводятся как средние арифметические (5.2.3.3).

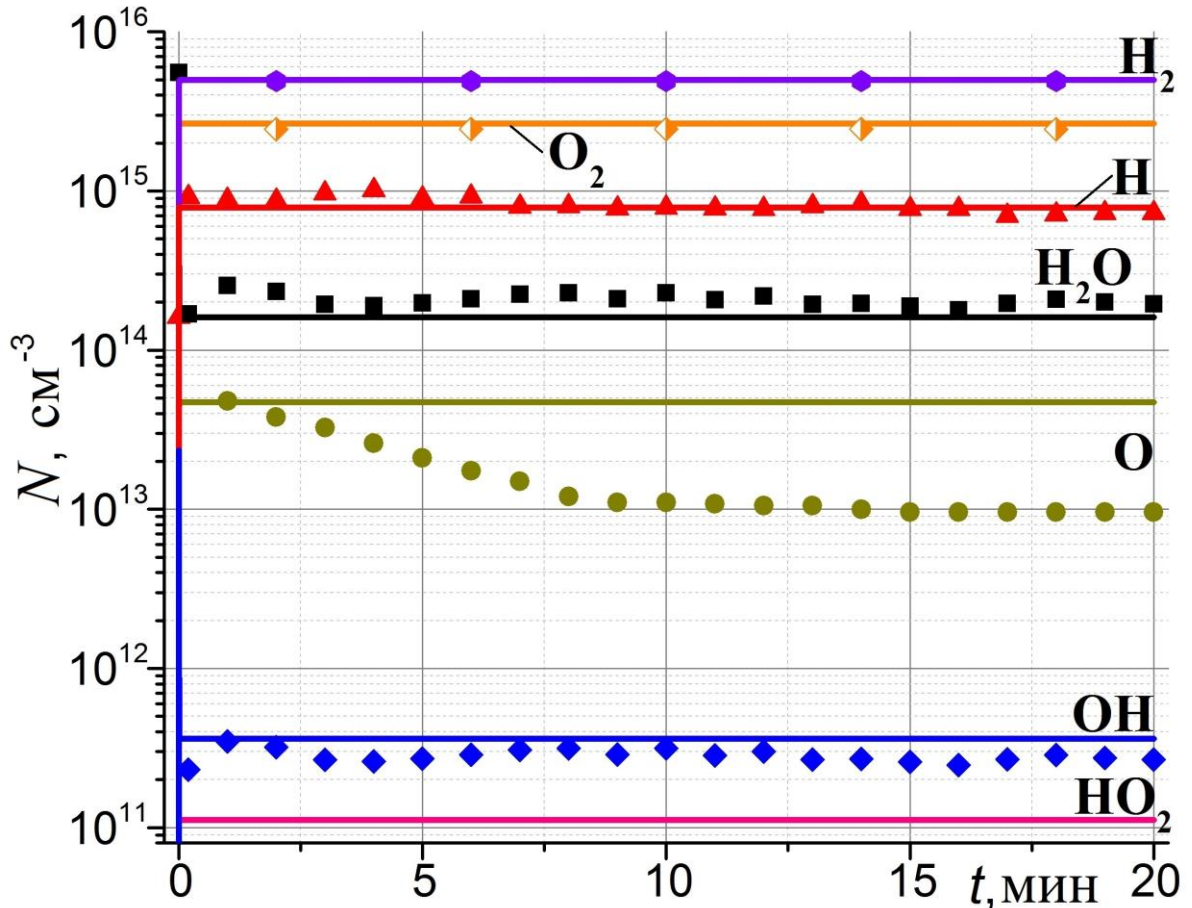


Рис. 5.3.2. Поведение измеренных концентраций молекул и атомов во времени. Маркеры – экспериментальные данные, сплошные линии – результаты моделирования (см. раздел 5.4).

Быстрый и глубокий распад испытывают молекулы H_2O . Уже при первом измерении через 15 с после включения разряда их концентрация в 30 раз меньше, чем в исходной газовой смеси ($1.7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и $5.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, соответственно). В плазме появляются радикалы. Так, через 1 минуту концентрация атомов O достигает $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, в последующие 10 минут она уменьшается и стабилизируется на уровне $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Концентрации OH сохраняются во время наблюдений на уровне $4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$. Высокую концентрацию имеют атомы водорода, она находится на уровне $8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ и в несколько раз превышает концентрацию родительских молекул воды. Наибольшие концентрации имеют молекулы O_2 и H_2 .

5.4. Плазмохимическая модель, обсуждение результатов измерений

Для анализа полученных результатов была рассмотрена возможная схема и численная модель химических реакций, ответственных за наблюдаемые концентрации частиц. В модели учитывались компоненты: Ne , H_2O , O_2 , H_2 , H_2O_2 , HO_2 , OH , H и O . Включены процессы диссоциации молекул H_2O , O_2 и H_2 электронами плазмы, химические реакции в объеме и

гетерогенная рекомбинация атомов О, Н и радикалов ОН на поверхности стенок. Процессы и их константы скорости приведены в таблице 5.4.1 со ссылками на литературные источники. В таблице 5.4.1: величина в показателя экспоненты энергии активации в ккал/моль; R – универсальная газовая постоянная; M означает третью частицу в химических реакциях, $M = \text{He}, \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{H}_2$; индекс w означает компоненту химической реакции, находящуюся на поверхности стенки камеры.

Таблица 5.4.1. Плазмохимические процессы и их константы скоростей, используемые в кинетической модели.

№	Реакция	Константа скорости реакции $k(T)$, $\text{с}^{-1}, \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}, \text{см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$	$k(T)$ при $T=430 \text{ К}$, $\text{с}^{-1}, \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1},$ $\text{см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$	Ссылка
Диссоциация молекул электронами плазмы, $T_e=9 \text{ эВ}$				
R1	$\text{H}_2\text{O} + e \Rightarrow \text{OH} + \text{H} + e$	-	1.2×10^{-8}	[62]
R2	$\text{O}_2 + e \Rightarrow \text{O} + \text{O} + e$	-	1.8×10^{-8}	[93]
R3	$\text{H}_2 + e \Rightarrow \text{H} + \text{H} + e$	-	8.2×10^{-9}	[94]
Химические реакции в объеме				
R4	$\text{OH} + \text{H} + \text{He} \Leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{He}$	$4.3 \times 10^{-25} T^{-2.6}$	6.1×10^{-32}	[95]
R5	$\text{OH} + \text{OH} \Leftrightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$5.56 \times 10^{-20} T^{2.6} e^{-1.926/RT}$	1.4×10^{-14}	[96]
R6	$\text{H} + \text{HO}_2 \Leftrightarrow \text{OH} + \text{OH}$	$2.8 \times 10^{-10} e^{-0.874/RT}$	1.1×10^{-10}	[97]
R7	$\text{H} + \text{HO}_2 \Leftrightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$	$1.75 \times 10^{-10} e^{-2.045/RT}$	1.6×10^{-11}	[96]
R8	$\text{OH} + \text{O} \Leftrightarrow \text{H} + \text{O}_2$	$2.0 \times 10^{-10} T^{-0.352} e^{0.244/RT}$	3.1×10^{-11}	[96]
R9	$\text{OH} + \text{H} \Leftrightarrow \text{O} + \text{H}_2$	$8.0 \times 10^{-21} T^{2.8} e^{-3.875/RT}$	2.0×10^{-15}	[98]
R10	$\text{OH} + \text{HO}_2 \Leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$4.8 \times 10^{-11} e^{0.496/RT}$	8.6×10^{-11}	[96]
R11	$\text{OH} + \text{H}_2 \Leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$3.6 \times 10^{-16} T^{1.52} e^{-3.455/RT}$	6.3×10^{-14}	[96]
R12	$\text{HO}_2 + \text{O} \Leftrightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	$2.7 \times 10^{-11} e^{0.445/RT}$	4.5×10^{-11}	[96]
R13	$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \Leftrightarrow \text{HO}_2 + \text{H}_2$	$2.8 \times 10^{-12} e^{-3.75/RT}$	3.5×10^{-14}	[96]
R14	$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \Leftrightarrow \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$1.7 \times 10^{-11} e^{-3.57/RT}$	2.6×10^{-13}	[96]
R15	$\text{H} + \text{HO}_2 \Leftrightarrow \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$5.0 \times 10^{-11} e^{-1.72/RT}$	6.7×10^{-12}	[97]
R16	$\text{H} + \text{H} + M \Leftrightarrow \text{H}_2 + M$	$1.76 \times 10^{-30} T^{-1}$	$4.1 \cdot 10^{-33}$	[99]
R17	$\text{OH} + \text{O} + M \Leftrightarrow \text{HO}_2 + M$	4.0×10^{-32}	4.0×10^{-32}	[100]
R18	$\text{OH} + \text{OH} + M \Leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + M$	$8.0 \times 10^{-31} T^{-0.76}$	8.0×10^{-33}	[97]
R19	$\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \Leftrightarrow \text{HO}_2 + \text{OH}$	$4.65 \times 10^{-11} e^{-6.4/RT}$	2.6×10^{-14}	[99]
R20	$\text{O} + \text{H} + M \Leftrightarrow \text{OH} + M$	$1.3 \cdot 10^{-29} \cdot T^{-1}$	$3.0 \cdot 10^{-32}$	[98]
R21	$\text{H} + \text{O}_2 + M \Leftrightarrow \text{HO}_2 + M$	$5.5 \cdot 10^{-30} \cdot T^{0.8}$	$4.3 \cdot 10^{-32}$	[99]
R22	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \Leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	$2.72 \times 10^{-6} e^{-29.57/RT}$ $+ 3.2 \times 10^{-12} e^{-0.427/RT}$	1.9×10^{-12}	[101]
R23	$\text{O} + \text{O} + M \Leftrightarrow \text{O}_2 + M$	$2.76 \times 10^{-31} T^{-1}$	6.4×10^{-34}	[99]
Химические реакции на стенке				
R24	$\text{H} + \text{H}_w \Rightarrow \text{H}_2$		$5.0 \cdot 10^1$	*)
R25	$\text{O} + \text{O}_w \Rightarrow \text{O}_2$		$1.0 \cdot 10^3$	*)
R26	$\text{OH} + \text{OH}_w \Rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}$		$1.2 \cdot 10^2$	*)
R27	$\text{H} + \text{OH}_w \Rightarrow \text{H}_2\text{O}$		1.0	*)

*) результат подгонки к экспериментальным данным.

Константы скорости диссоциации молекул H_2O , O_2 и H_2 электронным ударом рассчитывались путем интегрирования соответствующих сечений диссоциации [62, 93, 94] с максвелловской ФРЭЭ с температурой электронов 9 эВ, аппроксимирующей измерения. Как известно [93], для молекулы O_2 существует два канала диссоциации электронным ударом с порогом 5.6 эВ и 8.4 эВ. В первом канале образуются два атома O в основном состоянии, во втором один из атомов находится в электронно-возбужденном состоянии $\text{O}(^1\text{D})$. В кинетической схеме величина константы диссоциации (реакция R2) бралась равной сумме констант двух каналов. Для решения системы кинетических уравнений использовалась программа Chemical Workbench (CWB 4.0.9150, www.kintech.ru) [102].

Концентрация электронов 10^9 см^{-3} бралась из зондовых измерений. Температура газа 430 К равна температуре ансамбля "холодных" радикалов (рис. 4.1.2), начальное давление 0.8 мбар (при $T=298 \text{ К}$), исходная смесь $\text{H}_2\text{O}:\text{He}=1:3$. Считалось, что наличие актинометров из-за малых их количеств на химические превращения не сказывается.

Результаты расчетов приведены на сводном рис. 5.3.2. Они, в целом, хорошо согласуются с измерениями. Моделирование показывают, что в стационарном состоянии химического состава плазмы основные каналы гибели молекул H_2O , O_2 и H_2 определяются диссоциацией электронами плазмы (реакции R1-R3), а их образование происходит при их рекомбинации на поверхности стенке (реакции R24-R27). Вероятности рекомбинации атомов O , H и радикала OH на поверхности стенке зависят от её состояния и литературных данных для них нет. Поэтому константы скоростей реакций R24-R27 подбирались из условия согласия расчетных концентраций молекул H_2O , радикала OH , атомов O и H с измеренными.

На рис. 5.4.1 приведены результаты моделирования начальной фазы установления стационарного химического состава плазмы, что было недоступно экспериментально. Согласно расчету характерные времена достижения динамического баланса частиц составляют около 1 с.

Сопоставление расчетных и экспериментальных данных в стационарной фазе для частиц H_2O , H , OH , H_2 , O_2 показывает (см. также рис. 5.3.2) их хорошее согласие с точностью до единиц или десятков процентов. Несколько большие расхождения наблюдаются для атомов кислорода, для которого есть расхождение с моделью при достаточно длительных временах горения разряда.

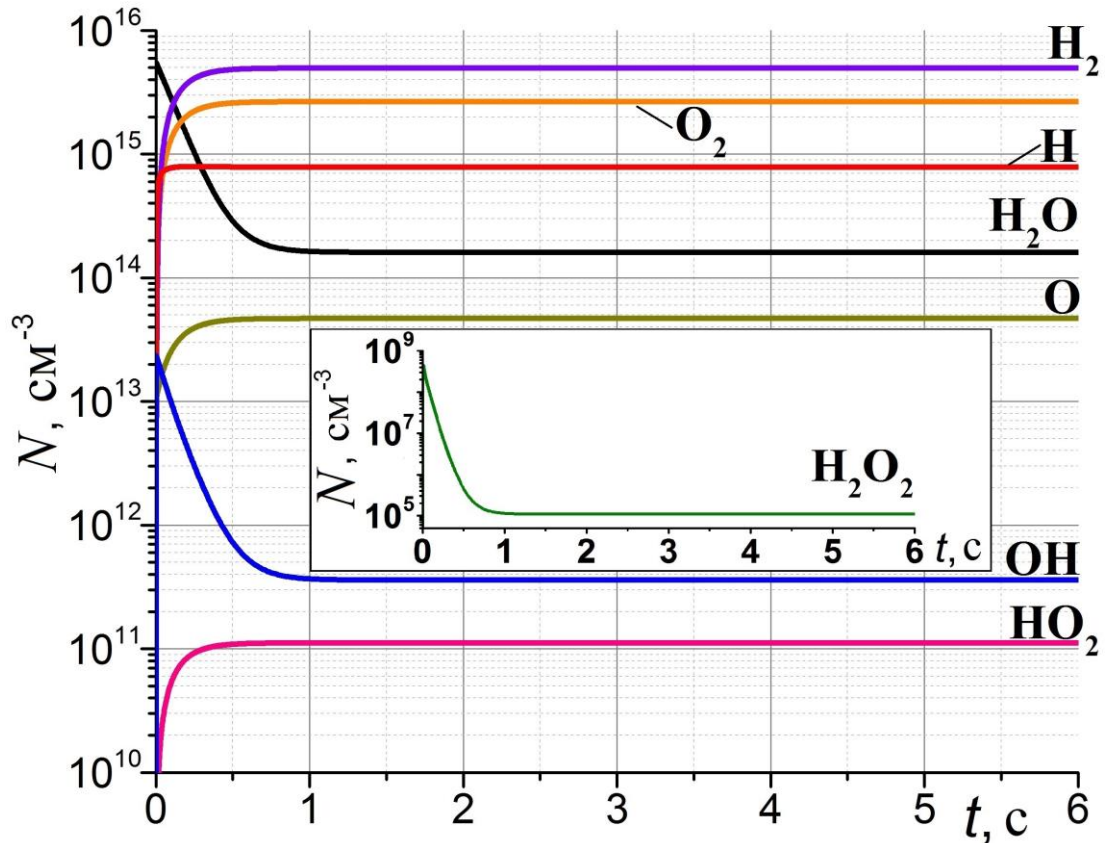


Рис. 5.4.1. Расчетное поведение концентраций частиц в начальный период установления стационарного химического состава плазмы.

5.5. Резюме

Следуя намерениям, высказанным в предыдущей главе, была модифицирована схема измерений концентрации частиц с тем, чтобы избежать зондовых измерений путем исключения или минимизации влияния параметров электронов. Для этих целей была использована спектроскопическая техника оптической актинометрии (ОА). Известная в своей основе как метод сравнения интенсивностей линий измеряемых частиц X и частиц сравнения (A – актинометр), она была нами существенно модифицирована:

- при работе по паре частиц для измерений концентрации паров воды вместо использования в качестве актинометра непосредственно молекул H_2O использованы "горячие" полосы OH . При таком подходе концентрация электронов не влияет на измерения, а вид распределения электронов по скоростям учитывается с помощью достаточно малых поправок;
- с целью минимизировать влияние точности и этих поправок, а также расширить перечень измеряемых частиц впервые продемонстрирована возможность одновременного использования сразу нескольких актинометров и спектральных линий для определения концентраций разных веществ в плазме разряда в инертных газах с добавками паров воды. При

использовании двух актинометров (Xe, Ar) установлено изменение концентраций молекул H_2O , OH , H_2 , O_2 и атомов O , H во времени;

– разработана итерационная схема обработки интенсивностей спектральных линий комбинаций актинометрических групп, позволяющая совместно учитывать процессы тушения излучающих состояний и химические превращения плазмообразующего газа;

– построена кинетическая модель плазмохимических реакций, описывающая наблюдаемый состав плазмы. Характер поведения молекул воды и её фрагментов в плазме определяется процессом глубокой диссоциации воды в плазме, достигающей 97%.

Столь глубокое разложение молекул воды следует принять во внимание при диагностике течей по спектрам плазмы в электровакуумных установках, поскольку скорость поступления молекул из окружающей среды в области разгерметизации камеры может до 30 раз превышать скорость роста молекул в плазменной области. В этом отношении полезными могут оказаться наблюдения динамики плотности фрагментов распада воды в плазме и установление их корреляций с родительскими молекулами.

Все приведенные выше результаты, включая модельные, получены при фиксированной температуре стенок электровакуумной камеры. Вместе с тем из вакуумной техники известно, что молекулы воды адсорбируются поверхностями, что, конечно, может отразиться на их концентрации в газовой фазе. В следующей главе будет обсуждаться влияние температуры стенок и наличия газоразрядного элемента на динамику поведения концентраций воды в плазме.

Результаты, представленные в данной главе диссертации, опубликованы в [14, 16, 21, 25, 28, 29, 33].

Глава 6. Динамика взаимодействия молекул воды со стенками плазменной камеры

При изучении поведения во времени частиц в плазменной камере следует учитывать возможность адсорбции и десорбции частиц стенками. Этот эффект хорошо известен в отношении молекул воды на металле в вакуумной технике [103-107]. Для наблюдения за влиянием захвата и освобождения молекул воды стенками манометрическим и спектральным методами изучено поведение концентрации молекул H_2O в исследуемой нами замкнутой металлической камере с газоразрядным элементом при заполнении ее парами воды и их смесями с инертными газами. Исследованы режимы с протеканием разрядного тока и в его отсутствие при различных температурах стенок камеры. Во всех случаях перед каждым напуском газа и последующими измерениями камера откачивалась в течение нескольких часов при прогреве стенок до $T_w=(400-420)$ К, после чего канал откачки перекрывался. Измерения проводились либо при нагретых стенках камеры, либо после их остывания до комнатной температуры. Результаты приведены для случая смеси газа $He:H_2O:Xe=99:33:1$ при общем давлении 1 мбар, ток разряда 0.28 А. Точность манометрического контроля составляла 0.01 мбар.

6.1. Камера без разряда

В этих экспериментах исследовалась динамика изменения плотности паров воды манометрическим методом без включения разряда. Поскольку интерес представляли взаимодействия с поверхностями, а материалы катодного узла и стенок камеры различны, измерения проводились в двух конфигурациях – при наличии в камере разрядного устройства и в его отсутствие. Измерения различий не показали, как в режимах с прогревом установки, так и без прогрева. Это, по-видимому, связано с малым отношением площади поверхностей катодного узла к площади стенок камеры (~ 0.04) и не слишком большим различием адсорбционных свойств вольфрама и керамики с таковыми у нержавеющей стали.

На рис. 6.1.1 показаны зависимости изменения концентрации молекул воды от времени после напуска смеси газов в камеру с холодными (COLD) и прогретыми (HOT) стенками. В процессе измерений температуры выдерживались постоянными (395 ± 5 К для нагретой и 298 ± 1 К для холодной стенок). Видно, что плотность молекул убывает со временем и зависимости приходят к насыщению через 10 минут для нагретой и через 40 мин для холодной камер. Для холодной камеры убыль молекул больше ($\sim 55\%$), чем для прогретой ($\sim 8\%$).

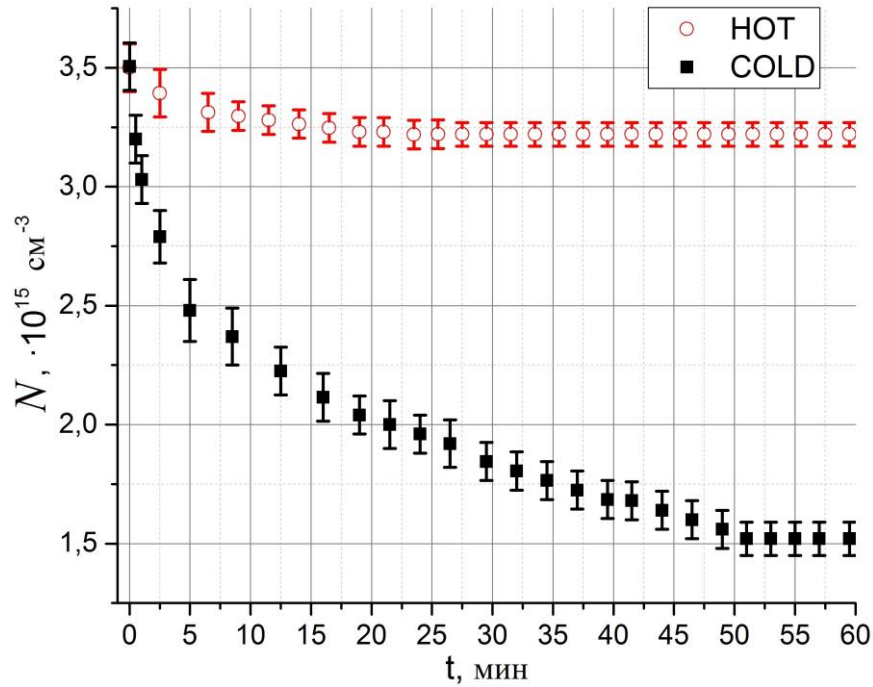


Рис. 6.1.1. Изменения во времени концентраций молекул воды N при холодных (COLD) и нагретых (HOT) стенках камеры. Начальная концентрация молекул воды $N_0=3.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

6.2. Камера с разрядом в полой катод

В отсутствие разряда в стационарных условиях температура конструктивных элементов определяется стенками камеры, температура которых контролировалась термопарами. Очевидно, что при этом в стационарных условиях и температура газа в камере также определяется стенками и концентрация молекул воды в смеси с инертными газами может измеряться манометрически с учетом нагрева. В спектральных актинометрических измерениях при включенном разряде результаты относятся непосредственно к плазме разряда. При этом также следует учитывать тепловое вытеснение из зоны разряда актинометра, роль которого в измерениях играл ксенон (актинометрическая пара $\text{H}_2\text{O}\text{-Xe}$, см. Главу 5). Температура газа в разряде измерялась по распределению интенсивности во вращательной структуре спектра "холодного" гидроксидла (см. раздел 4.1). Дополнительный нагрев поверхности полого катода разрядом контролировался радиометром. Данные о температурах газа и катода приведены на рис. 6.2.1.

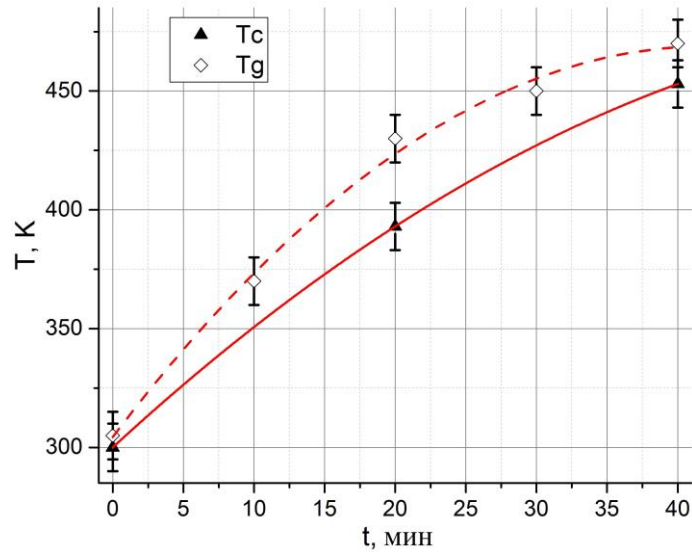


Рис. 6.2.1. Изменение во времени температуры газа (T_g) и катода (T_c) под действием разряда.

Разность температур катода и газа плазмы вначале возрастает из-за более быстрого прогрева газа, но со временем начинает выравниваться из-за роста теплопроводности газа с увеличением температуры. Повышение температур газа и катодного узла под действием разряда носят локальный характер. Объем катодного узла ~ 0.05 л при объеме камеры 22 л, мощность, выделяемая разрядом ~ 10 Вт, а мощность нагревателя стенок ~ 2 кВт. При этом влияние тепловыделения разряда на среднемассовую температуру газа и температуру стенок камеры пренебрежимо мало.

Результаты измерений концентраций молекул воды приведены на рис. 6.2.2.

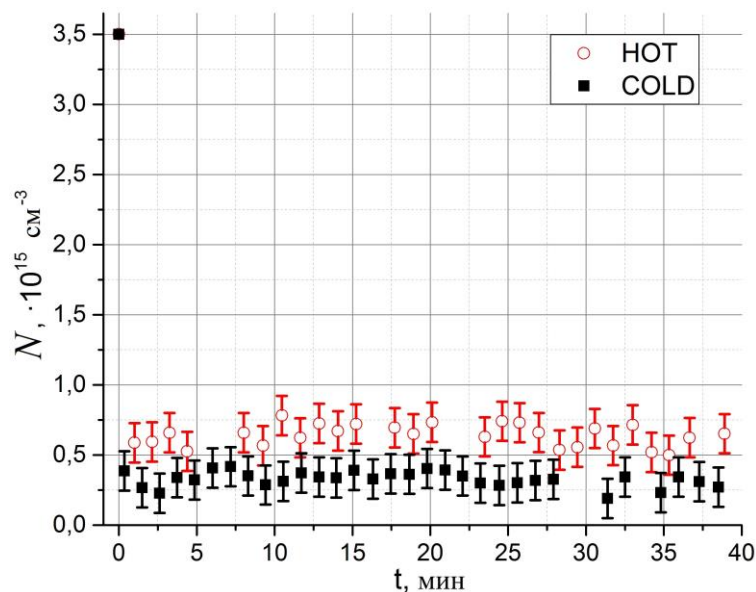


Рис. 6.2.2. Изменения во времени концентраций молекул воды N в плазме при холодных (COLD) и нагретых (HOT) стенках камеры. Начальная концентрация H_2O – $N_0 = 3.5 \cdot 10^{15}$ см⁻³.

Время проведения отдельных актинометрических измерений (около 15 секунд) затрудняет возможности наблюдать более ранние стадии плазмохимических превращений, чем продемонстрированные на рис. 5.3.2, 6.2.2. При этом, однако, в эксперименте наблюдался, хотя и малый, но качественно воспроизводимый эффект немонотонного изменения концентраций некоторых частиц что моделью (см. таблицу 5.4.1) не описывается. Это, предположительно может быть отнесено к наличию на поверхности разрядной камеры адсорбированных молекул воды.

Более детально, чем на рис. 5.3.2, и в линейном масштабе поведение концентрации H_2O показано на рис. 6.2.3. После включения разряда концентрации молекул воды с начальной концентрацией $5.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ вначале достигают значения $1.8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ (3.3% от начального количества), затем в течение 1-2 минут возрастают до $(2.3-2.5) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

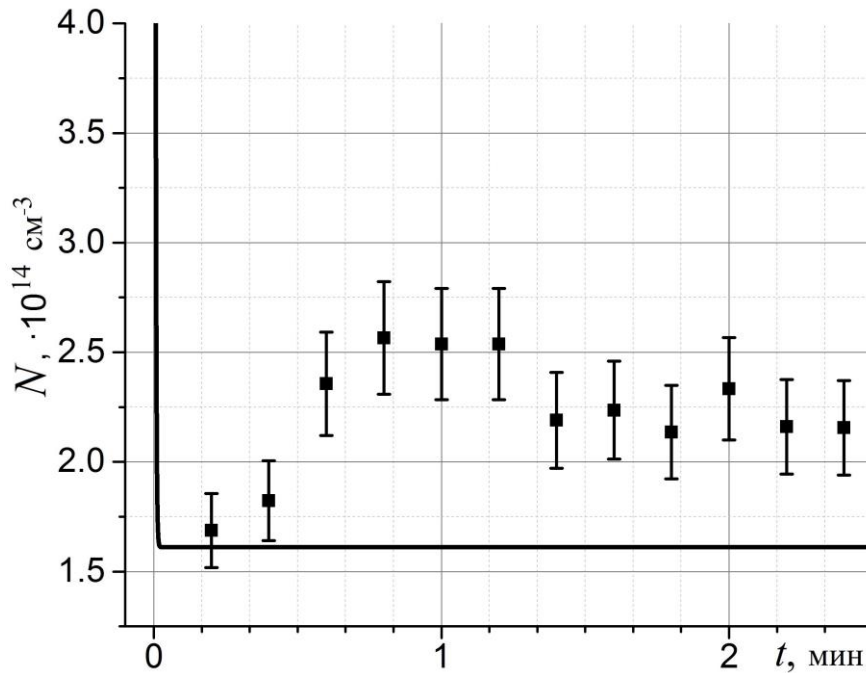


Рис. 6.2.3. Зависимость концентрации молекул H_2O от времени. Символы – измерения, сплошная линия – расчет по модели (см. таблицу 5.4.1).

6.3. Обсуждение результатов

6.3.1. Измерения в отсутствие разряда

Скорость и величина потерь молекул воды зависят в этом случае от температуры стенки, что может быть объяснено адсорбцией молекул на поверхностях.

В соответствии с ранними работами Ленгмюра и последователей [108], принимается, что захват молекул поверхностями связан с механизмом физической абсорбции. Не образуя

химических связей с частицами поверхностей, молекулы удерживаются вблизи нее, а сила притяжения определяется, аналогичным межмолекулярному, потенциалом, называемым теплотой адсорбции. При этом образуются слои частиц с уменьшением энергии связи с поверхностью по мере нарастания последующих слоев до достижения динамического равновесия захвата и отрыва молекул из-за теплового движения. Тогда поведение полного числа частиц в пространстве N и плотности N_A частиц в адсорбированных слоях описываются уравнениями:

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau_A} + \frac{N_A}{\tau_D}, \quad (6.3.1.1)$$

$$N_A = N_0 - N. \quad (6.3.1.2)$$

Здесь τ_A и τ_D характерные времена процессов адсорбции и десорбции молекул поверхностного слоя. Принимая начальное условие $N=N_0$ в момент $t=0$ напуска газа, получается решение (6.3.1.1), (6.3.1.2) в виде:

$$N = N_0 \cdot \frac{\tau_A \cdot \tau_D}{\tau_A + \tau_D} \left[\frac{1}{\tau_D} + \frac{1}{\tau_A} \cdot \exp \left\{ -t \cdot \left(\frac{1}{\tau_A} + \frac{1}{\tau_D} \right) \right\} \right]. \quad (6.3.1.3)$$

Такое описание является упрощенным, поскольку не учитывает зависимости τ_A и τ_D от числа адсорбированных слоев и, как следствие, от стадии процесса. В предельных случаях, которые обычно и представляют практический интерес, оно, тем не менее, может быть полезным. На начальной стадии адсорбции при $t \cdot (1/\tau_A + 1/\tau_D) \ll 1$:

$$\frac{N}{N_0} = 1 - \frac{t}{\tau_{A0}}, \quad (6.3.1.4)$$

где τ_{A0} – характерное время адсорбции на "чистую" поверхность, а при временах $t \cdot (1/\tau_A + 1/\tau_D) \gg 1$ число молекул в поверхностном слое насыщается:

$$N_A = N_0 \cdot \frac{\tau_{AS}}{\tau_{DS} + \tau_{AS}}, \quad (6.3.1.5)$$

где τ_{AS} и τ_{DS} характерные времена процессов адсорбции и десорбции в стадии динамического равновесия.

Если ввести величину θ , равную числу монослоев адсорбированных частиц в стадии насыщения (степень покрытия), то соотношения (6.3.1.2) и (6.3.1.5) можно записать в виде:

$$\theta = \frac{P_0}{k \cdot T} \cdot \frac{\sigma}{\Sigma} \cdot \frac{\tau_{DS}}{\tau_{DS} + \tau_{AS}}, \quad (6.3.1.6)$$

где Σ – площадь поверхности, σ – поперечное сечение частиц, P_0 – начальное парциальное давление, T – температура. Число частиц в одном монослое, очевидно, $N_A^I = \Sigma/\sigma$.

В вакуумной технике принято использовать различного рода эмпирические соотношения для определения θ [108], в т.ч. уравнение адсорбции Френдлиха:

$$\theta = h \cdot p^m \quad (6.3.1.7)$$

Для адсорбции воды на нержавеющей стали в ряде работ выполнены подробные измерения и определены константы h , m при различных давлениях p и комнатной температуре. В работе [104] была построена модель, описывающая зависимость теплоты адсорбции от степени покрытия θ , а в работе [105] предложен способ пересчета этих данных для широкой (до 600 К) области температур.

Сопоставление результатов данной работы с результатами расчетов работы [105] представлено в таблице 6.3.1.1. Парциальное давление P_N соответствует концентрациям молекул воды N в состоянии динамического равновесия с адсорбированными молекулами (насыщение) при температуре T_w . Эти же величины использовались как параметры при выборе соответствующих результатов расчетов работы [105] для степени θ покрытия (число монослоев на поверхности) поверхности нержавеющей стали 12X18H10T.

Таблица 6.3.1.1. Сопоставление измерений с расчетами работы [105] для камеры без включения разряда. Парциальная начальная плотность паров воды $N_0=3.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

Эксперимент (рис. 6.1.1)					Расчеты работы [105]				
$T_w, \text{ К}$	$N \cdot 10^{19}$	$P_N, \text{ Па}$	$N_A \cdot 10^{19}$ по (6.3.1.2)	θ	$T_w, \text{ К}$	$N \cdot 10^{19}$	$P_N, \text{ Па}$	$N_A \cdot 10^{19}$	θ
295	4.8	7	2.9	3.9	295	-	7	-	4
395	7	12.1	0.7	0.9	395	-	12	-	0.7

Видно, что полученные в измерениях величины θ удовлетворительно согласуются с результатами расчета по теории физической абсорбции [103-106] при различных температурах T_w .

6.3.2. Измерения при наличии разряда

При включении разряда изменение зависимостей концентрации молекул воды во времени существенно меняется по сравнению со случаем камеры без разряда (ср. рис. 6.1.1 и рис. 6.2.2). При включенном разряде начальная фаза устранения молекул происходит значительно быстрее и глубже, а уже при временах более 1 минуты концентрация молекул практически сохраняется. Наличие или отсутствие нагрева стенок в условиях проводимых нами измерений не выявляют существенных отличий в начальной фазе. Надо, однако, заметить, что отдельные актинометрические измерения проводятся в течение $\sim(10-20)$ с и о лучшем временном разрешении говорить трудно. Вместе с тем, при нагреве стенок остаточное давление

паров воды в области больших времен приблизительно вдвое превышает давление в камере с холодными стенками. Соответствующие данные приведены в таблице 6.3.2.1 в сопоставлении с таковыми для камеры без разряда. Здесь τ_d – характерное время убыли молекул в начальной фазе. Для камеры без разряда оно соответствует времени τ_{A0} адсорбции в соотношении (6.3.1.4), τ_{diss} – время диссоциации молекул воды, N_s – концентрация молекул в фазе насыщения и динамического равновесия, N_0 – начальная концентрация молекул воды.

Таблица 6.3.2.1. Динамика плотности молекул воды в камере без разряда и при его наличии.

	T_w, K	τ_d, c	$(\langle v_e \cdot \sigma_d \rangle)^{-1}, c$	N_s/N_0
Без разряда	295	$\tau_d = \tau_{A0} = 1000 \pm 100$		0.72 ± 0.02
	395	$\tau_d = \tau_{A0} = 2500 \pm 100$		0.92 ± 0.01
С разрядом	295	$\tau_d = \tau_{diss} \leq 15 \pm 10$	$\tau_{diss} = 5 \pm 0.3$	0.1 ± 0.02
	395	$\tau_d = \tau_{diss} \leq 15 \pm 10$		0.2 ± 0.02

Принципиально новым в присутствии разряда становится возникновение процессов, не описываемых равновесной термодинамической теорией адсорбции. По результатам измерений характерных времен процессов, следует допустить, что в начальной фазе убыль молекул воды связана с диссоциацией электронным ударом (4.1.2).

По измерениям электрических характеристик и абсолютных интенсивностей, описанных в Главе 4, скорость диссоциативного процесса (4.1.2) была определена как $n_e \cdot \langle v_e \cdot \sigma_d \rangle \approx 0.2 \text{ c}^{-1}$ ($\tau_{diss} \approx 5 \text{ c}$). С учетом инерционности актинометрических измерений, использованных при получении данных в таблице 6.3.2.1, можно принять, что $\tau_d \approx \tau_{diss}$. Это дает основания отождествить убыль H_2O с диссоциативным процессом (4.1.2).

В камере без разряда $N_s = N = N_0 - N_A$. При наличии разряда трудно предположить наличие простых соотношений баланса молекул и атомов типа (6.3.1.2) не существует, поскольку, в отличие от пассивной камеры при умеренных температурах, в разрядной камере происходят химические превращения. Они изначально инициированы электронами плазмы непосредственно в межэлектродном промежутке и приводят к появлению, в том числе, химически активных радикалов.

Заметим, что наблюдаемые характерные времена изменения концентраций ($\sim 10-1000 \text{ c}$) достаточно велики по сравнению со временами τ_D диффузии частиц при низких давлениях (~ 1 мбар) и размерах камеры ($R \sim 10-20 \text{ см}$) $\tau_D \approx (D/R^2)^{-1} \sim (0.1-0.5) \text{ c}$ (коэффициент диффузии $D_{H_2O-He} \sim 700 \text{ см}^2 \cdot \text{c}^{-1}$ при давлении 1 мбар и комнатной температуре). Это означает, что, несмотря на малое отношение объема плазмы к полному объему камеры $\sim 1:400$, химический состав газа в камере в целом достаточно однороден и задается активной плазменной областью. В такой нелокальной и неравновесной ситуации формирование адсорбированных слоев воды на стенках

не может рассматриваться в рамках чисто физических механизмов [103-108]. Наличие активных частиц в газовой фазе может существенно менять механизм десорбции частиц за счет протекания химических реакций с осажденными молекулами на стенках. Отчасти это иллюстрируется тем, что в стационарной фазе изменений концентрации частиц во времени в разрядной камере практически не происходит рис. 6.2.2, а нагрев стенок примерно вдвое увеличивает концентрацию воды в этой фазе (см. рис. 6.2.2, таблицу 6.3.2.1).

Более подробное исследование этих новых аспектов адсорбции требует постановки специальных экспериментов, включающих контроль степени θ заполнения поверхности молекулами при наличии в камере плазменного источника. В порядке исключения, чисто ориентировочно, обсудим уже отмечавшиеся особенности поведения во времени концентраций воды в начальный период (рис. 6.2.3) и атомов кислорода в течение нескольких минут после зажигания разряда (рис. 5.3.1), которые также, возможно связать с механизмами адсорбции-десорбции.

После включения разряда концентрации молекул воды с начальной концентрацией $5.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ вначале достигают значения $1.8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ (3.3% от начального количества), затем в течение 1-2 минут возрастают до $(2.3-2.5) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. В таблице 6.3.2.2 приведены значения числа монослоев θ , вычисленные по формуле (6.3.1.6), а также значения теплоты адсорбции Q , зависящие от θ , приведенные в работах [103-105]. Данные приведены для условий при отсутствии разряда в камере, их результаты отражают баланс скоростей адсорбции и десорбции частиц на поверхности в равновесных условиях. Какие-либо химические реакции не учитываются.

Таблица 6.3.2.2. Число θ монослоев воды на поверхности нержавеющей стали в зависимости от концентрации молекул воды в газовой фазе. $T=298 \text{ К}$.

$N_{H_2O}, \text{ см}^{-3}$	10^{16}	$5.5 \cdot 10^{15}$	$2 \cdot 10^{15}$	10^{15}	$5 \cdot 10^{14}$	$1.8 \cdot 10^{14}$	10^{14}	$5 \cdot 10^{13}$	$2 \cdot 10^{13}$
θ	7.1	5.8	4.1	3.2	2.6	1.7	1.5	1.1	0.9
$Q, \text{ Дж/кмоль}$	2.46	2.52	2.72	2.85	2.99	3.22	3.25	3.42	3.55

В обсуждаемом эксперименте (рис. 5.3.2) при напуске газа до зажигания разряда на стенке камеры формировалось 5.8 монослоев H_2O . Концентрации $1.8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ после диссоциации молекул воды соответствует 1.7 монослоя. При этом молекулы из 4.1 монослоев выходят в газовую фазу и, так же, как и для первоначально напущенных молекул, от них в результате диссоциации остается $(3.3 \pm 0.5)\%$. При размере молекулы H_2O $0.8 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ и площади стальных стенок вакуумной камеры установки "Течь" 5900 см^2 (при объеме камеры 22

л) это соответствует появлению в плазме дополнительных $0.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ (от $1.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ до $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$) молекул воды, что близко к наблюдаемому (рис. 6.2.3).

Для атомов кислорода максимум концентраций $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ экспериментально наблюдался также через 1 минуту после зажигания разряда, после чего примерно через 10 минут концентрация приходила к стационарному значению $1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ (см. рис. 5.3.1). Возможно, это тоже может быть связано с наличием молекул воды на поверхности стенок камеры, что проявляется через реакцию:



Этот процесс дополняет убыль числа поверхностных слоев из-за падения парциального давления паров воды и их совместное действие приводит к тому, что от 5.8 монослоев до включения разряда остаётся 1.5 монослоя. При этом, в соответствии с теорией [103-105] возрастает теплота адсорбции Q примерно на $7.3 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль}$ (таблица 6.3.2.2) т.е. оставшиеся молекулы воды сильнее удерживаются.

Реакция (R28) в газовой фазе идет с выделением энергии $0.07 \text{ эВ} = 6.7 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль}$ [97], что близко к возрастанию Q . Возможно допустить, что эта энергия идет на преодоление теплоты адсорбции и отрыв продуктов реакции от стенки. Тогда истощение поверхностного слоя и дальнейшее увеличение Q приводит к замедлению процесса выгорания атомов кислорода (R28) и выходу концентрации атомов на новое стационарное значение в газовой фазе, меньше первоначального. Такой сценарий соответствует комбинации механизмов физической и химической адсорбций.

6.4. Резюме

Изучены зависимости содержания паров воды в камере со стальными стенками от времени. В отсутствие плазмы в разрядном узле результаты измерений соответствуют результатам теории физической адсорбции при комнатной температуре, для которой параметры этой полуэмпирической теории для вакуумных камер были известны из ранних экспериментов [103-105]. Измерение степени покрытия стенок адсорбированными молекулами при более высокой температуре также подтвердило справедливость новых модификаций этой теории [105] для температур, отличных от комнатной в области $\leq 600 \text{ К}$, когда химическими превращениями можно пренебречь.

Наличие в камере локального плазменного источника существенно меняет динамику поведения плотности паров воды, что связывается именно с появлением новых активных частиц в неравновесных процессах быстрого, по сравнению с адсорбцией, плазмохимического разложения исходных молекул. Измерения приводят к выводу, что наличие этих частиц может

существенно изменить механизм десорбции частиц с поверхности и классический механизм физической адсорбции не описывает динамику поведения молекул воды. Напротив, наличие разряда настолько ускоряет и углубляет убыль молекул воды, что при изучении плазмохимической кинетики классической адсорбцией можно в большинстве случаев пренебречь.

Результаты, представленные в данной главе диссертации, опубликованы в [18, 26, 27, 29].

Глава 7. Использование промежуточных химически нестабильных актинометров

Чтобы применить обсуждавшиеся в предыдущих главах методы, электровакуумная камера должна быть оснащена оптической системой наблюдения за внутренней поверхностью первой стенки реактора. По проекту ИТЭР эту роль отводят системе Vis/IR [50-53]. Она должна обеспечивать пространственное разрешение $\sim 10 \times 10$ см², быстродействие на уровне 10 с и спектральное разрешение порядка 0.1 А. В рассмотренных выше экспериментальной модели и предложенных физических спектральных приемах эти требования могут быть выполнены.

При более детальной проработке и согласовании функций диагностического комплекса возникают, однако, ряд дополнительных вопросов, среди которых:

А. Разработанные нами выше методы основаны на базовой модели (4.1.2) диссоциативного распада воды и требуют измерений в ультрафиолетовой (УФ) области спектра (~ 300 нм) интенсивностей полос гидроксила (как при абсолютных измерениях совместно с зондовыми, так и в актинометрических версиях). Возможна проблема, что кварцевые элементы системы Vis/IR могут быть подвержены деградации под действием жестких излучений реактора и пропускание может быть нестабильным при длительном мониторинге стенок. Поэтому она ориентирована на максимум спектральной чувствительности в области 615-700 нм;

Б. Выделение узкого диапазона (~ 0.2 нм) из вращательной структуры спектра предполагает достаточно высокое спектральное разрешение и, хотя и достижимо, но, в свою очередь, ограничивает светосилу и чувствительность длиннофокусной оптики.

Эти реальные для работы на ускорителе трудности мотивировали дополнительные предложения. Суть их состоит в том, чтобы на первом этапе установить связь интенсивностей "горячих" полос гидроксила с интенсивностями линий актинометров благородных газов, концентрации которых вводятся в буферные газы и известны ("основные" актинометры) и, затем, "привязать" их к интенсивностям спектров других частиц, которые можно назвать "вторичными" или "промежуточными", не обязательно химически стабильными, актинометрами, концентрации которых, в отличие от "основных", заранее не известны. Такой подход удобен не только тем, что позволят "уйти" из неудобной УФ области в режиме мониторинга, но и существенно увеличить число актинометрических комбинаций, расширяя области наблюдений за пристеночным свечением реактора, более гибко регулировать разрешение и светосилу оптической системы, оптимизировать чувствительность измерений концентраций не только молекул воды, но и ее фрагментов.

Рассмотрим в данной главе несколько таких примеров.

7.1. Атомы водорода и кислорода

При измерениях концентраций атомов О, Н использовалась буферная смесь Не:Хе:Аг=99:1:1 при давлении 0.6 мбар. Вместе с другими добавками общее давление в системе до включения разряда не превышало 1 мбар.

Измерения концентраций атомов О, Н проводились методом оптической актинометрии следующими парами: О-Хе, Н-Аг. Константы брались из таблиц 5.2.1.1 и 5.2.3.2. Результаты измерений представлены на рис. 7.1.1 и рис. 7.1.2.

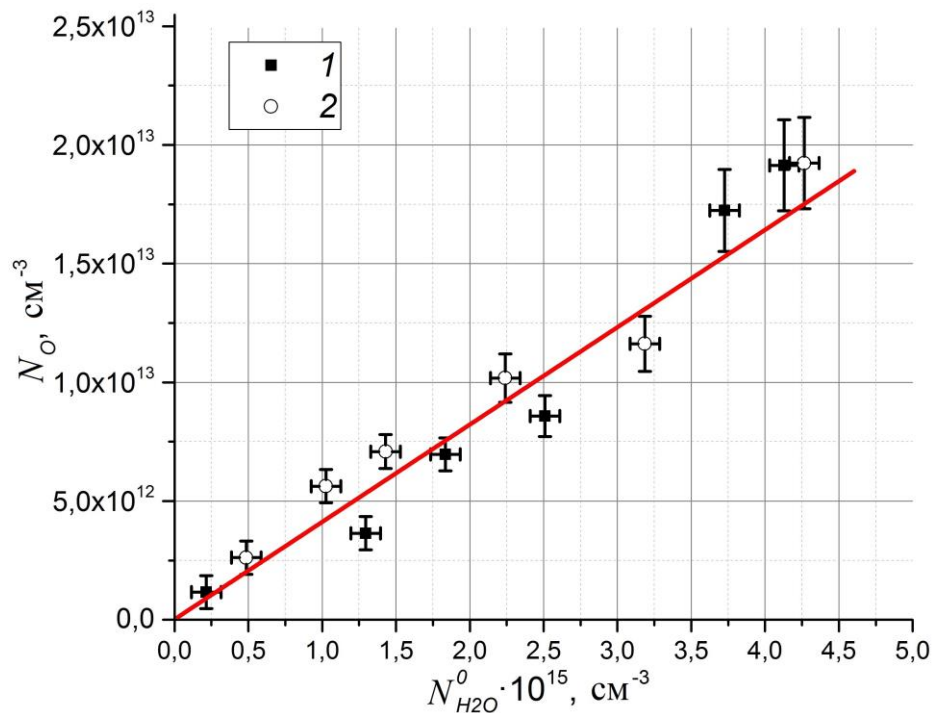


Рис. 7.1.1. Концентрация атомов О (N_O) в зависимости от начальной концентрации воды ($N_{H_2O}^0$) в системе. Измерения проводились через 1.5 мин после включения разряда, т.е. во время максимального свечения атомов кислорода, до его медленного "выгорания" на стенке (рис. 5.3.1). 1 – измерения по линии 777 нм; 2 – по линии 844 нм.

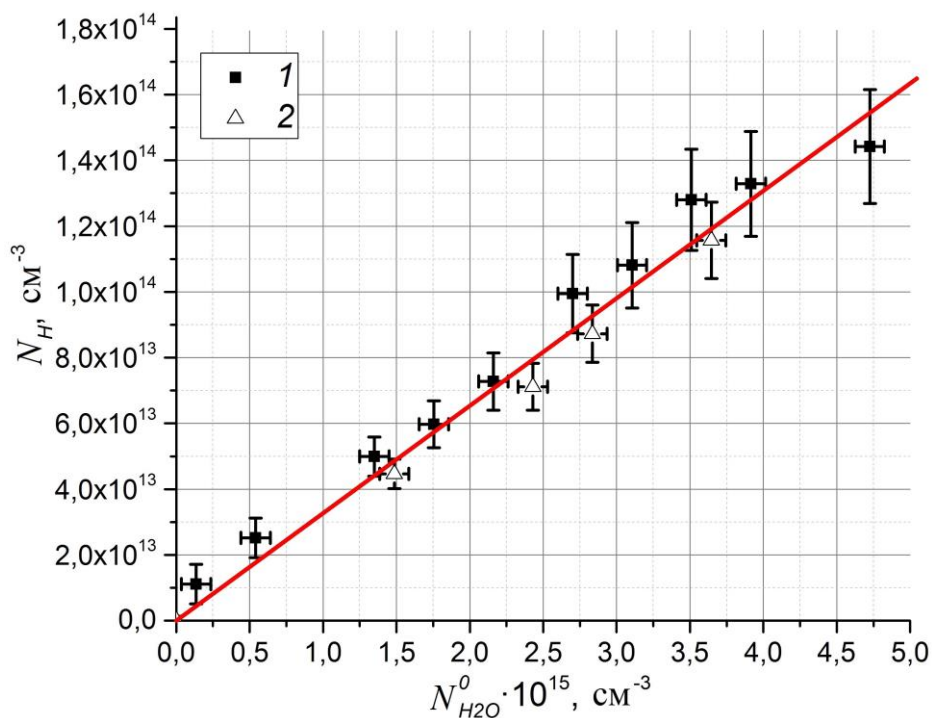


Рис. 7.1.2. Концентрация атомов H (N_H) в зависимости от начальной концентрации воды ($N_{H_2O}^0$) в системе. 1 – начальная концентрация D_2 в смеси $N_{D_2}=6.75 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$; 2 – $N_{D_2}=1.35 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$

В обоих случаях на рис. 7.1.1 (для измерения концентраций O использовались разные состояния атома O) зависимость атомов кислорода от начальной концентрации воды в плазме носит линейный характер (коэффициент соответствия $\mu=N_O/N_{H_2O}^0=(4\pm 1) \cdot 10^{-3}$).

В случае измерений поведения концентраций H (рис. 7.1.2) зависимости также линейные. Причем поведение концентрации H слабо зависит от начальной концентрации D_2 в смеси. Измерения позволили определить коэффициент $\gamma=N_H/N_{H_2O}^0=0.03\pm 0.01$.

Линейное поведение концентраций фрагментов распада молекул воды (атомов O и H) в зависимости от начального количества H_2O в смеси и определение коэффициентов μ и γ позволяет уйти от прямых измерений молекул H_2O в УФ и использовать измерения в области спектра 600-800 нм.

7.2. Расширение возможностей выбора актинометрических пар и повышение чувствительности измерений. Пример использования пары Na–Da

В работе [109] было предложено использовать корреляции интенсивностей спектральных линий Na и Da для обнаружения воды в плазме. При этом водород появляется в плазме как продукт распада молекулы H_2O , дейтерий – один из основных компонентов реакторной смеси. Возможность обсуждалась в связи со спектральными измерениями на установке "Пробкотрон" ПР-2 (МИФИ, оптическая часть и условия измерений аналогичны

описанным в разделе 1.2.4). Вариации отношения интенсивностей были отмечены при потоках воды на уровне 10^{16} молекул/с в калибровочной добавке. Прямых измерений концентраций молекул воды или атомов водорода не проводилось.

В наших экспериментах, напротив, мы провели прямые актинометрические измерения, которые для пары H-D оказываются весьма удобными. Действительно, актинометрическое соотношение (5.1.4) интенсивностей спектральных линий N_H и N_D максимально упрощается:

$$\frac{N_H}{N_D} = \frac{I_H}{I_D} \cdot \frac{\lambda_H}{\lambda_D} \cdot \frac{C_D}{C_H} \cdot \frac{k_D}{k_H} \cdot \frac{A_D}{A_H} \cdot \frac{Q_H + A_H}{Q_D + A_D}. \quad (7.2.1)$$

Во-первых, учитывая спектральную близость линий $H\alpha$ и $D\alpha$ (656.27 нм и 656.09 нм соответственно) можно считать множитель $\lambda_H/\lambda_D \approx 1$. Тоже можно сказать и о факторе C_D/C_H , поскольку на столь малом спектральном промежутке (~ 0.18 нм) оптические характеристики известных материалов и приборов практически не изменяются. Отношение констант скоростей возбуждения также $k_D/k_H \approx 1$, вследствие подобности структуры атомов и вида сечений возбуждений выбранных состояний. В условиях малых концентраций частиц в плазме тушением излучающих состояний можно пренебречь. Принимая во внимание сказанное, соотношение (7.2.1) можно представить в виде:

$$\frac{N_H}{N_D} = \frac{I_H}{I_D}. \quad (7.2.2)$$

Таким образом, корреляция интенсивностей пары линий $H\alpha$ – $D\alpha$ соответствует корреляции плотностей водорода и дейтерия в плазме. Причём равенство единице отношения $k_D/k_H \approx 1$ свидетельствует о выполнении соотношения (7.2.2) в любых условиях (пропадает зависимость актинометрического соотношения от вида ФРЭЭ).

В условиях реактора ИТЭР, очевидно, что дейтерий D, количество которого в камере будет непрерывно контролироваться, например, по линиям ксенона, удобен в качестве актинометра для определения концентрации атомов водорода H:

$$N_H = N_D \cdot \frac{I_H}{I_D}. \quad (7.2.3)$$

Если предположить, что, как и на рис. 7.1.2, концентрация молекул воды $N_{H_2O}^0$, поступающая в плазму, связана с концентрацией атомов H соотношением:

$$N_{H_2O}^0 = \frac{1}{\gamma} \cdot N_H, \quad (7.2.4)$$

в достаточно широких пределах, то концентрация молекул воды определяется:

$$N_{H_2O}^0 = \frac{1}{\gamma} \cdot N_D \cdot \frac{I_H}{I_D}. \quad (7.2.5)$$

Введя коэффициент α , определяемый как:

$$\alpha = \frac{1}{\gamma} \cdot N_D, \quad (7.2.6)$$

запишем (7.2.5) в виде:

$$N_{H_2O}^0 = \alpha \cdot \frac{I_H}{I_D}. \quad (7.2.7)$$

Иными словами, если в условиях плазмы выполняется соотношение (7.2.4), измерение концентраций молекул воды становится простой задачей (7.2.5), необходимо лишь контролировать концентрацию атомов дейтерия. Чувствительность к потоку молекул воды будет определяться (4.1.1), при этом:

$$\frac{\Delta(N_{H_2O}^0)}{\Delta t} = \frac{\alpha \cdot \Delta\left(\frac{N_H}{N_D}\right)}{\Delta t}. \quad (7.2.8)$$

При проводимых экспериментах основным буферным газом являлась смесь He:Xe:Ar=99:1:1 при давлении 0.6 мбар. По отдельным каналам производилось подмешивание молекул дейтерия D₂ и воды H₂O. Общее давление в системе до включения разряда никогда не превышало 1 мбар.

На рис. 7.2.1 представлены примеры зарегистрированных спектров дублета D α -H α . В данных измерениях ширина щелей монохроматора 0.01 мм. Начальное парциальное давление D₂ $p_{D_2}=0.05$ мбар ($p_{(He+Ar+Xe+D_2)}=0.65$ мбар).

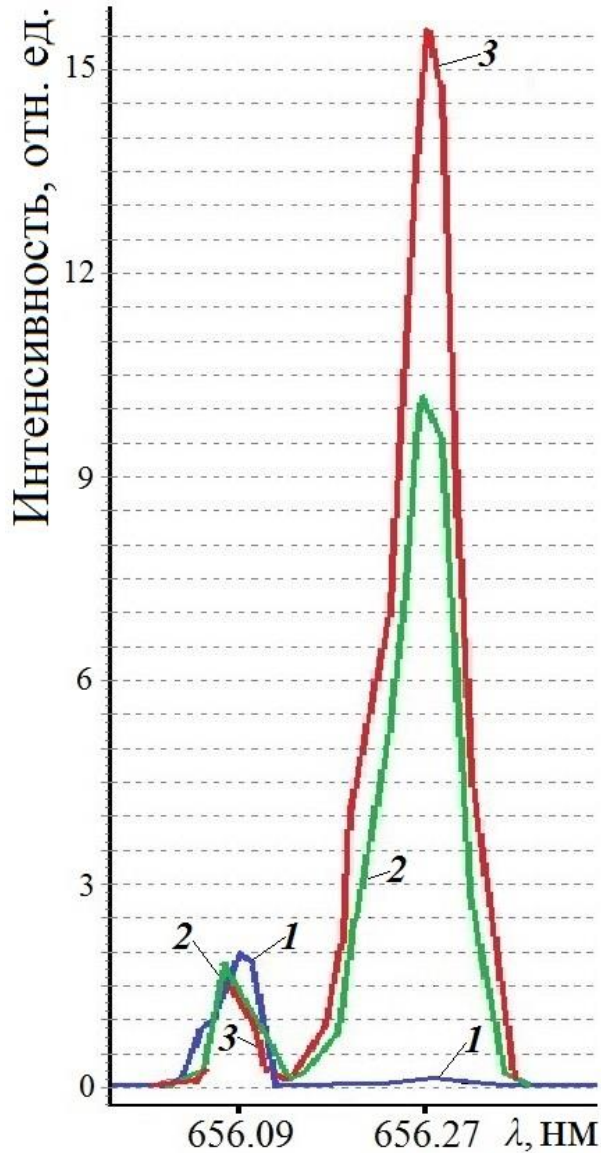


Рис. 7.2.1. Спектры дублета $Da-Na$. Начальное парциальное давление D_2 $p_{D_2}=0.05$ мбар ($p_{(He+Ar+Xe+D_2)}=0.65$ мбар). Кривая 1 – без добавок H_2O ($p_{H_2O}=0$ мбар); 2 – $p_{H_2O}=0.05$ мбар; 3 – $p_{H_2O}=0.1$ мбар. Щели щелей монохроматора 0.01 мм.

Кривая 1 на рис. 7.2.1 демонстрирует спектр, полученный в смеси без добавок H_2O ($p_{H_2O}=0$ мбар). Интенсивность линии Na при этом, тем не менее имеет ненулевое значение, что, по-видимому, связано с процессами десорбции атомов H и молекул H_2O со стенок камеры (см. Главу 6). Можно считать, что появление Na в спектре связано с фоновой концентрацией H в системе.

Кривые 2 и 3 на рис. 7.2.1 получены при парциальных давлениях H_2O $p_{H_2O}=0.05$ мбар и $p_{H_2O}=0.1$ мбар соответственно. Видно, что Na реагирует на появление воды в системе, в то время как интенсивности Da остаются примерно на одном уровне.

На рис. 7.2.2 показана зависимость отношения N_H/N_D от начального количества воды в смеси $N_{H_2O}^0$, а также от количества воды после включения разряда и установления процессов диссоциации N_{H_2O} . При этом рассматриваются два случая начального содержания D_2 : 1 – $p_{D_2}=0.025$ мбар; 2 – $p_{D_2}=0.05$ мбар. Обе зависимости носят линейный характер. Измерение N_{H_2O} проводилось в соответствии с описанием в Главе 5 (актинометр – Хе). Степень диссоциации молекул воды находится на уровне (97-98)% при всех начальных концентрациях молекул воды $N_{H_2O}^0$, причём $\delta=N_{H_2O}/N_{H_2O}^0=0.035\pm 0.005$.

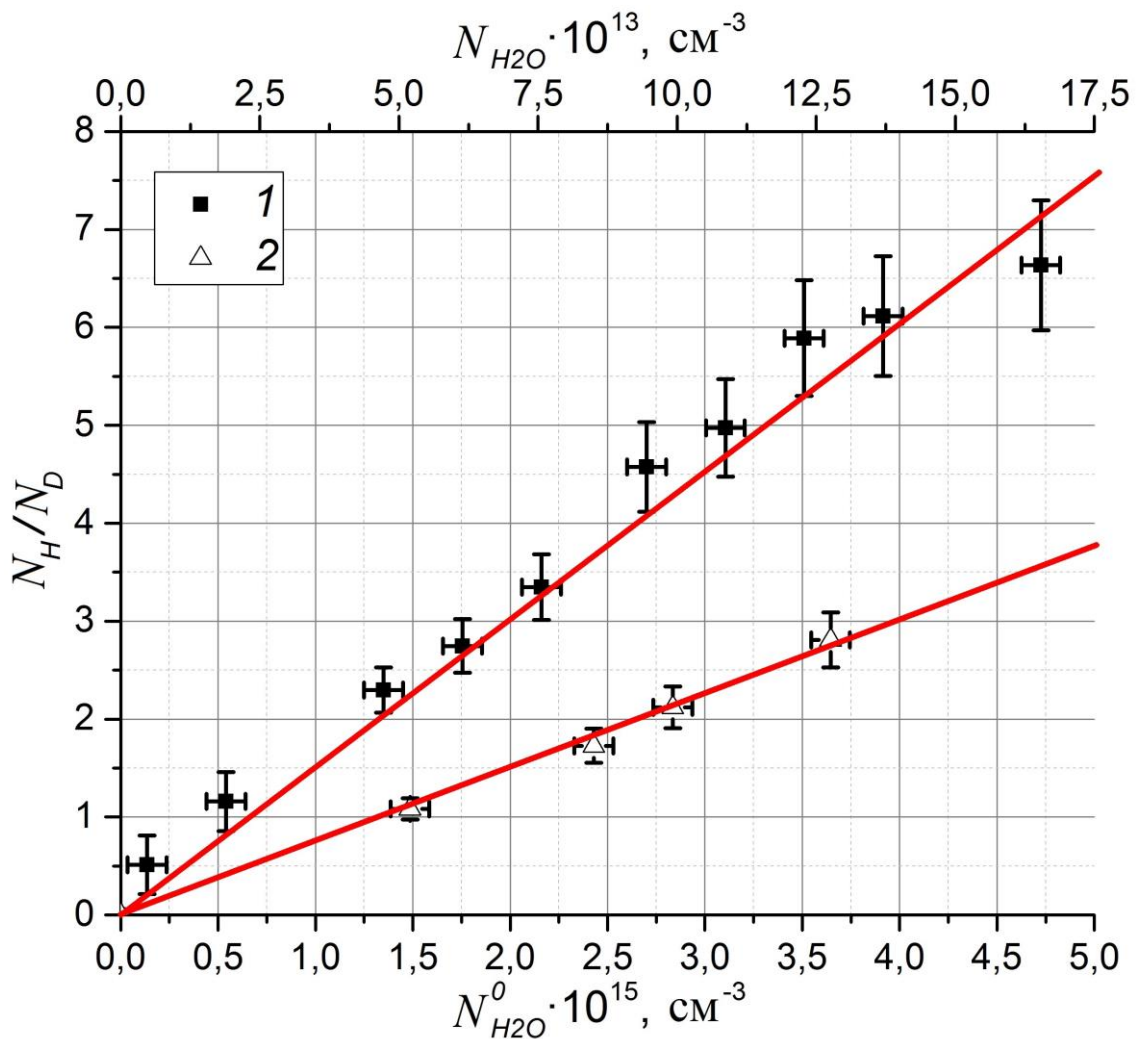


Рис. 7.2.2. Зависимость N_H/N_D от начальной концентрации воды системе ($N_{H_2O}^0$) и концентрации воды после зажигания разряда (N_{H_2O}). 1 – начальная концентрация D_2 в смеси $N_{D_2}=6.75 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$; 2 – $N_{D_2}=1.35 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$

Результаты измерений, представленные выше (рис. 7.1.2 и 7.2.2) позволяют определить чувствительности предложенного метода (по соотношению (7.2.8)). Результаты представлены в таблице 7.2.1.

Таблица 7.2.1. Чувствительность метода при разном давлении p_{D_2} .

p_{D_2} , мбар	измерения		экстраполяция		
	$5 \cdot 10^{-2}$	$2.5 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}
α , см ⁻³	$1.4 \cdot 10^{15}$	$7 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{13}$	$3 \cdot 10^{12}$
$Q^0(1 \text{ с})$, Па·м ³ ·с ⁻¹	$3 \cdot 10^{-6}$	$1.4 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-9}$
$Q(1 \text{ с})$, Па·м ³ ·с ⁻¹	$8 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-10}$
$Q^0(10 \text{ с})$, Па·м ³ ·с ⁻¹	$3 \cdot 10^{-7}$	$1.4 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-9}$	$6 \cdot 10^{-10}$
$Q(10 \text{ с})$, Па·м ³ ·с ⁻¹	$8 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-11}$

Данные экстраполяции в область низкого содержания D_2 (таблица 7.2.1) демонстрируют рекордную чувствительность предлагаемого метода при планируемых в ИТЭР давлениях.

7.3. Резюме

Впервые продемонстрирована возможность использования интенсивностей спектральных линий O, N и D для поиска и количественного определения скоростей натекания воды в электровакуумных установках. Эти атомы можно рассматривать как промежуточные актинометры, концентрации которых определяются с помощью первичных актинометров Ar или Xe.

Наиболее удобным представляется использование пары спектральных линий Na и Da. Из-за очень близких значений порога возбуждения и длин волн излучения атомы D и N представляют собой почти идеальную актинометрическую пару. В этом случае электронные параметры плазмы, а также спектральные характеристики оптических приборов не влияют на результаты измерений.

Масштабирование результатов измерений показывает, что этот метод демонстрирует рекордную чувствительность в ожидаемых условиях в токамаке ИТЭР и может быть использован для диагностики первой стенки реактора на предмет утечек воды из контура охлаждения.

Все приведенные в предыдущих главах методы измерений концентраций частиц в плазме и их результаты базируются на методах эмиссии электронно-возбужденных атомов и молекул. Несмотря на тщательное физическое обоснование и внутренние взаимные проверки, необходимо иметь в виду, что эти методы в условиях неравновесной плазмы являются косвенными т.к. для получения количественных результатов требуется знание как свойств плазмы, так и характеристик многих атомно-молекулярных элементарных процессов.

С целью дополнительной независимой проверки результатов разработанных эмиссионных методов нами были проведены прямые измерения концентраций частиц методом оптического поглощения. Поскольку в рамках рассматриваемой задачи интерес представляет

проникновение в реактор молекул воды, проводились контрольные измерения концентраций H_2O в плазме тлеющего разряда параллельно методом актинометрии и поглощения излучения частотно-перестраиваемого лазера.

Результаты, представленные в данной главе диссертации, опубликованы в [22, 31].

Глава 8. Сопоставление методов актинометрии и адсорбционной диодной лазерной спектроскопии для измерений концентраций молекул воды

В данной главе диссертации описываются результаты экспериментов, где для сопоставления с методом оптической актинометрии (ОА) предпринимались прямые измерения концентраций молекул воды методом диодной лазерной спектроскопии (ДЛС). Методы ДЛС в последние годы получили достаточно широкое развитие и, как уже отмечалось в Главе 1 в ряде случаев применялись для контроля течей воды в реакторах [5]. Однако, необходимой чувствительности достигнуто не было из-за относительно слабого поглощения света молекулами воды в удобной для лазерных измерений области спектра поглощения H_2O вблизи 1.3-1.4 мкм ($\sim 10^{-4} \dots 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ при давлении паров воды ~ 1 мбар) при реальной длине оптического пути ~ 1 м. При этом чувствительность к содержанию молекул воды обеспечивает регистрацию потока водяного пара на уровне (10^{-2} - 10^{-5}) $\text{Па} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ (см. также таблицу 4.3.3, раздел 1.2.3). В настоящей работе мы для повышения чувствительности поглощения использовали схему компактного диодного спектрометра с внешним многопроходным резонатором [110]. Для совмещения возможностей проведения измерений одновременно ДЛС и ОА методами была создана оптическая схема на базе кварцевой разрядной трубки с водяным охлаждением стенок.

8.1. Экспериментальная установка, схема параллельных измерений двумя методами

Схема установки изображена на рис. 8.1.1 (общий вид установки – рис. 8.1.2). Разряд зажигался в охлаждаемой водой кварцевой трубке 1 с внутренним диаметром 20 мм, длиной 52 см, расстояние между электродами 2 и 3, подключенными к высоковольтному источнику постоянного тока 4 (ИЛГН-704), – 25 см. Откачка производилась через канал 5 (использовались форвакуумный и турбомолекулярный насосы в составе вакуумной станции TDS-022 Pfeiffer). После откачки канал 5 перекрывался и в трубку напускалась смесь газов $\text{H}_2\text{O}:\text{He}:\text{Xe}$ (148:99:1) при общем давлении 0.5 мбар по двум каналам. Канал 6 оборудован краном Swagelock SS-1RS4 и служит для напуска в трубку смеси $\text{He}:\text{Xe}$ (99:1), канал 7 оборудован натекателем НРП-16 и служит для напуска паров воды.

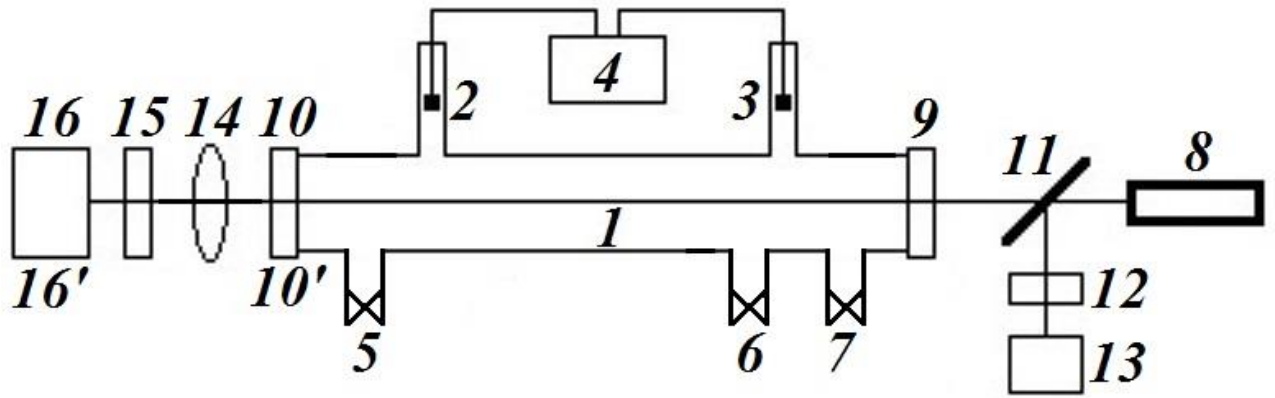


Рис. 8.1.1. Схема установки.



Рис. 8.1.2. Общий вид установки.

В методе ДЛС использовался лазер 8 (DM-1392, Eblana Photonics) с мощностью до 8 мВт в области спектра вблизи 1392 нм (7180 см^{-1}). Спектральная ширина лазерной линии 2 МГц, диапазон перестройки частоты излучения 2.5 см^{-1} . В этих измерениях торцы трубки закрывались зеркалами 9, 10 диаметром 25 мм, радиусами кривизны 1 м и коэффициентами отражения 0.99 на длине волны 1392 нм. Крепления зеркал допускали их юстировку. Частота генерации изменялась ступенчатым изменением тока инъекции. Калибровка частоты и контроль базовой линии проводились по методу, описанному в работе [111]. Для этого в схеме предусмотрено отщепление луча пластиной 11 в канал, содержащий эталон Фабри-Перо 12 и детектор 13 (ThorLabs PDA10CS-EC InGaAs Amplified detector). После прохождения кюветы и

выхода через зеркало 10 луч фокусировался линзой 14 на детектор 16 (аналогичный детектору 13). Интерференционный фильтр 15 вырезал участок спектра, в котором перестраивалась лазерная частота, и устранял фоновые засветки детектора излучением разряда в широком спектре. Все сигналы с фотоприемников 13, 16 поступали на плату ввода/вывода NI PCI-6120 и далее обрабатывались на компьютере в среде LabView. Также с помощью этой платы и специально изготовленного блока управления контролировались режимы работы диодного лазера.

В актинометрических измерениях зеркало 10 заменялось кварцевым окном 10', фильтр 15 устранялся, а на место детектора 16 помещалась входная щель 16' монохроматора МДР-204 с дифракционной решеткой 1500 штр./мм, обратная линейная дисперсия 1.57 нм/мм. За выходной щелью монохроматора установлен фотоумножитель Hamamatsu R928.

8.2. Измерения методом оптической актинометрии

Определение концентрации молекул воды N_{H_2O} в разряде методом оптической актинометрии (ОА) проводилось по методике описанной в Главе 5. Для измерений использовалась актинометрическая пара H_2O - He , измерялись интенсивности "горячей" группы во вращательной структуре электронной полосы $A^2\Sigma-X^2\Pi$ гидроксила OH и линии $He - 823$ нм (см. таблицу 5.2.1.1). Измерения других компонент (H , O , OH) не проводились, вследствие чего система уравнений (5.2.3.2) значительно упростилась:

$$N_{H_2O} = N_{He} \cdot \frac{I_{OH}}{I_{Xe}} \cdot \frac{\lambda_{OH}}{\lambda_{Xe}} \cdot \frac{C_{Xe}}{C_{OH}} \cdot \frac{k_{Xe}}{k_{OH}} \cdot \frac{A_{Xe}}{A_{OH}} \cdot \frac{Q_{OH} + A_{OH}}{Q_{Xe} + A_{Xe}}. \quad (8.2.1)$$

А система учета столкновительного тушения (5.2.3.4) приобрела вид:

$$\begin{cases} Q_{OH} = q_{OH}^{H_2O} \cdot N_{H_2O} + q_{OH}^{He} \cdot N_{He} + q_{OH}^{O_2} \cdot N_{O_2} + q_{OH}^{H_2} \cdot N_{H_2} \\ Q_{Xe} = q_{Xe}^{H_2O} \cdot N_{H_2O} + q_{Xe}^{He} \cdot N_{He} + q_{Xe}^{O_2} \cdot N_{O_2} + q_{Xe}^{H_2} \cdot N_{H_2} \end{cases}. \quad (8.2.2)$$

Концентрации молекул H_2 и O_2 находились из следующих соображений:

$$N_{H_2O}^0 - N_{H_2O} = N_{H_2} = 2 \cdot N_{O_2}, \quad (8.2.3)$$

где $N_{H_2O}^0$ – начальная концентрация молекул воды в камере до зажигания разряда. В условиях измерений: $N_{H_2O}^0 = 8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $N_{He} = 100 \cdot N_{Xe} = 5.27 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Литературные данные о входящих в выражения (8.2.1) и (8.2.2) величинах приведены в таблицах 5.2.1.1, 5.2.3.2.

Результаты измерений концентрации молекул воды при разных токах разряда методом ОА приведены на рис. 8.2.1 (кривая 2). Так же на рис. 8.2.1 (кривая 1) приведены результаты измерений методом ДЛС (подробно эти измерения описаны в разделе 8.3). Видно, что результаты измерений разными методами согласуются.

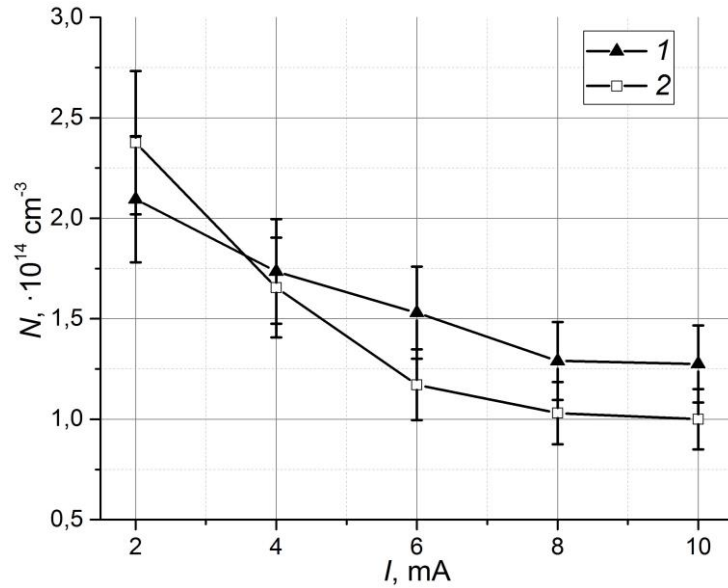


Рис. 8.2.1. Результаты измерений концентрации молекул воды N при разных токах разряда. 1 – метод ДЛС; 2 – метод ОА.

8.3. Измерения методом ДЛС

Измерение концентрации молекул H_2O в разряде проводилось с применением метода ICOS (Integral Cavity Output Spectroscopy) [110]. При рабочем давлении газа ~ 1 мбар контур линии поглощения практически полностью совпадает с доплеровским и для комнатной температуры его ширина для молекулы воды ~ 0.02 cm^{-1} . При длине резонатора ~ 50 см расстояние между его продольными модами ~ 0.01 cm^{-1} . Ясно, что по 1-2 точкам на контуре линии поглощения измерение концентрации поглощающих частиц будет иметь большие погрешности. Кроме того, по контуру линии определяется температура газа в разряде. Поэтому в экспериментах реализовывалась неаксиальная схема ввода излучения в резонатор [112, 113], при которой сетка собственных частот резонатора может быть существенно плотнее, что позволяет надежно регистрировать контур линии поглощения. Поскольку все лучи имели одинаковый путь в открытой атмосфере, базовая линия представляла спектр перестраиваемого лазерного излучения с широкими провалами линий поглощения в атмосфере (~ 0.1 cm^{-1}). Для измерений параметров узких линий поглощения в резонаторе при низком давлении этот фон исключался.

Диапазон непрерывной перестройки диодного лазера в области 1392 нм, позволял регистрировать поглощение линий воды 7180.4 cm^{-1} P(4) полосы (000-200); 7181.2 cm^{-1} P(3) полосы (000-101); 7182.3 cm^{-1} Q(1) полосы (000-200), имеющих сечения поглощения, отличающиеся более чем на порядок величины. Это позволяет обеспечить широкий динамический диапазон измерений с использованием разных линий.

Для измерения концентрации частиц по поглощению на одной колебательно-вращательной линии необходимо определить статистическую сумму молекулы [48] в неравновесных условиях. В исследуемых условиях решение этой задачи сводится к измерению температуры нейтрального газа, равной температуре вращательных степеней свободы с малым вращательным квантом. Число электронно-возбужденных молекул мало. Отличием температур колебательных мод H_2O от газовой также можно пренебречь, поскольку эти молекулы обладают аномально высокими коэффициентами тушения, значение константы колебательной релаксации воды $k_{VT} \sim 10^{-12} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ [114]. Константа скорости колебательного возбуждения воды электронным ударом $k_{eV} \sim 10^{-9} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ при электронной температуре $T_e \sim 1 \dots 3 \text{ эВ}$ [114]. Соотношение концентраций электронов $n_e \sim 10^9 \text{ см}^{-3}$ и молекул воды $[H_2O] \sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ [24], при рассматриваемых параметрах проведения эксперимента:

$$\frac{n_e}{[H_2O]} \approx 10^{-6} \ll \frac{k_{VT}}{k_{eV}} \approx 10^{-4} \dots 10^{-3}, \quad (8.3.1)$$

т.е. заметного различия температур колебаний, вращений и поступательного движения нейтральных частиц не возникает [114].

Экспериментальный контур линии поглощения аппроксимировался суммой двух функций Гаусса. Это связано с тем, что между зеркалами резонатора и плазмой существуют незаполненные разрядом зоны с суммарной длиной (27 см) примерно равной длине разряда. Центры линии и нуль этих двух функций совпадали, у одной из них фиксировалась ширина на полувысоте равная 0.021 см^{-1} (ширина контура поглощения воды на длине волны 1392.4 нм при комнатной температуре). Таким образом проводился учет поглощения в холодной части резонатора (незаполненного плазмой). По амплитудам контуров определялась концентрация в холодной и горячей частях разрядной трубки и по ширине второй функции гаусса определялась температура газа в разряде.

Измерения концентрации водяных паров в тлеющем разряде проводились как без разряда, после напуска газовой смеси, так и в зависимости от тока разряда 2-10 мА. При включении тока разряда интенсивность линий поглощения в спектре резко уменьшалась. Полученная из таких измерений степень диссоциации воды в плазме составляла $\sim 98\%$.

На рис. 8.3.1 представлен характерный спектр поглощения, полученный при давлении газовой смеси $H_2O:He:Xe$ (148:99:1) 0.5 мбар и токе разряда 4 мА. Для определения газовой температуры и концентрации воды в качестве рабочей, как правило, использовалась линия 7180.4 см^{-1} в силу ее меньшей зашумленности и искажения по сравнению с линией 7182.2 см^{-1} . Сильная линия 7181.2 см^{-1} не использовалась по причине насыщения поглощения в условиях эксперимента. Время усреднения составляло 15 секунд.

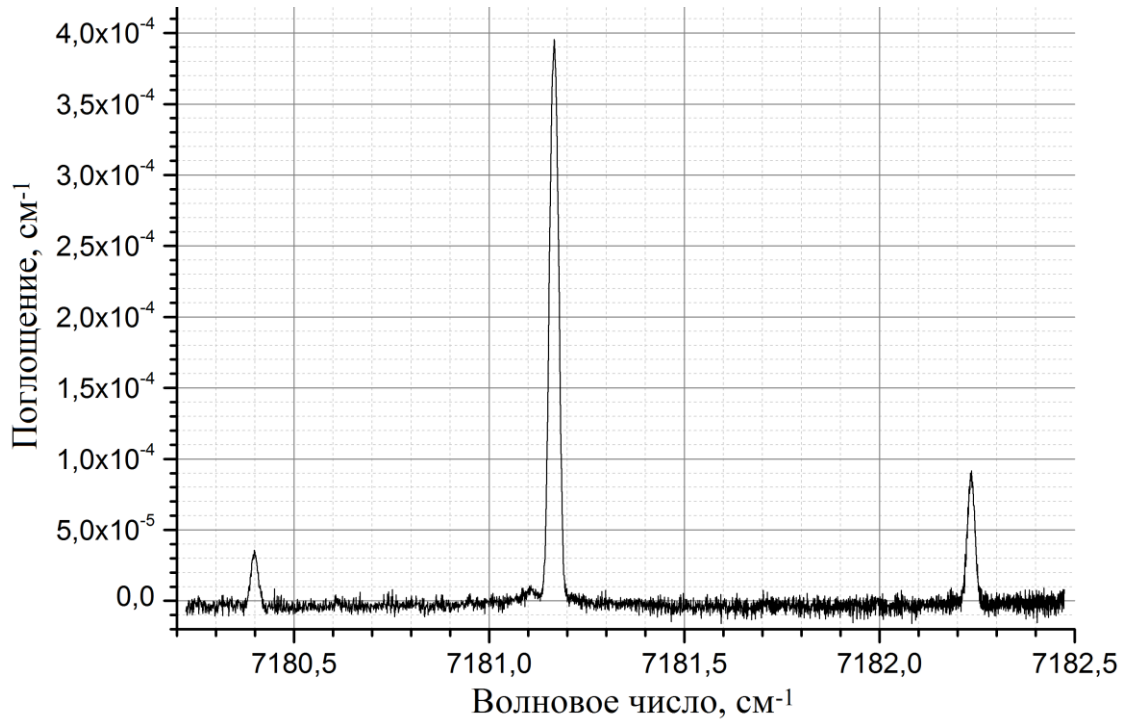


Рис. 8.3.1. Спектр поглощения воды в газовой смеси $\text{H}_2\text{O}:\text{He}:\text{Xe}$ (148:99:1) при давлении 0.5 мбар и токе разряда 4 мА.

На рис. 8.3.2 демонстрируется аппроксимация контура линии 7180.4 см^{-1} спектра с рис. 8.3.1 двумя гауссианами, где линия 2 имеет ширину на полувысоте, соответствующую комнатной температуре, то есть "холодным" зонам, а ширина линии 3 подбиралась по признаку лучшего совпадения с суммарным регистрируемым контуром. Для примера, иллюстрируемого рис. 8.3.2 температура газа на оси разряда составляет $332 \pm 25 \text{ К}$. Подгонка параметров осуществлялась в рамках программы OriginLab. Амплитуды обеих функций Гаусса практически совпадают, что указывает на примерно одинаковый вклад в измеряемый контур линии поглощения молекулами воды в близких по длине холодной 290 К и плазменной частей резонатора. Несмотря на высокую степень диссоциации в разряде концентрации воды в холодной и плазменной частях разрядной трубки сравнимы, что объясняется диффузионным перемешиванием. По оценкам время диффузии для данных экспериментальных условий не превышает 1 с.

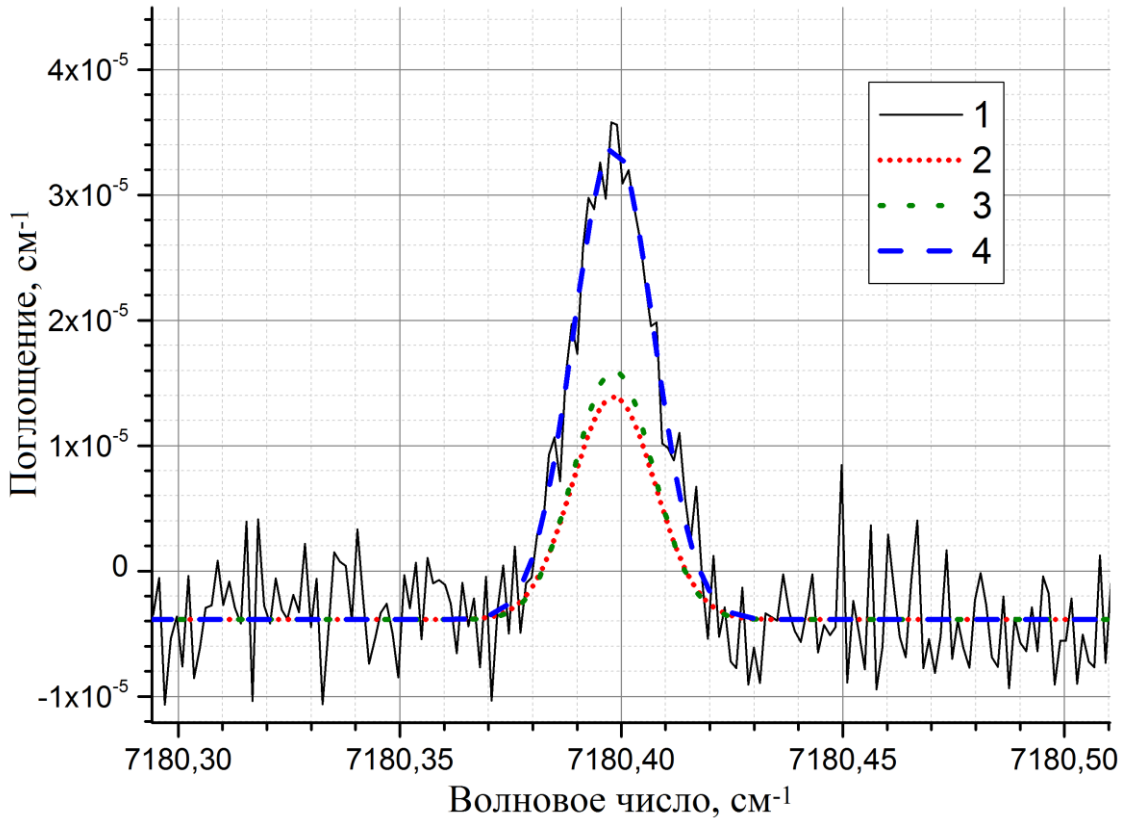


Рис. 8.3.2. Восстановление контура линии поглощения: 1 – эксперимент; 2, 3 – гауссовский контур с температурой $T=290$ К и $T=332$ К соответственно; 4 – суммарный контур аппроксимации.

Чувствительность измерений и оптимальное время усреднения в условиях газового разряда определялись по методу дисперсии Аллана [115]. На рис. 8.3.3 представлен график дисперсии Аллана, где пунктирная линия соответствует нормальному шуму системы. Из графика видно, что оптимальное время усреднения спектров поглощения в экспериментальных условиях составляла ~ 20 с. Чувствительность по поглощению при этом составляет $\sim 3 \cdot 10^{-6}$ см^{-1} , по концентрации молекул воды при используемой аналитической линии $5 \cdot 10^{13}$ см^{-3} . В этом случае чувствительность по потоку молекул воды, в соответствии с формулой (4.4.1) составляет $Q=1.5 \cdot 10^{-6}$ $\text{Па} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. При меньших концентрациях водяных паров чувствительность измерения может быть увеличена примерно в 10 раз при использовании в обработке сильной линии поглощения 7181.2 см^{-1} .

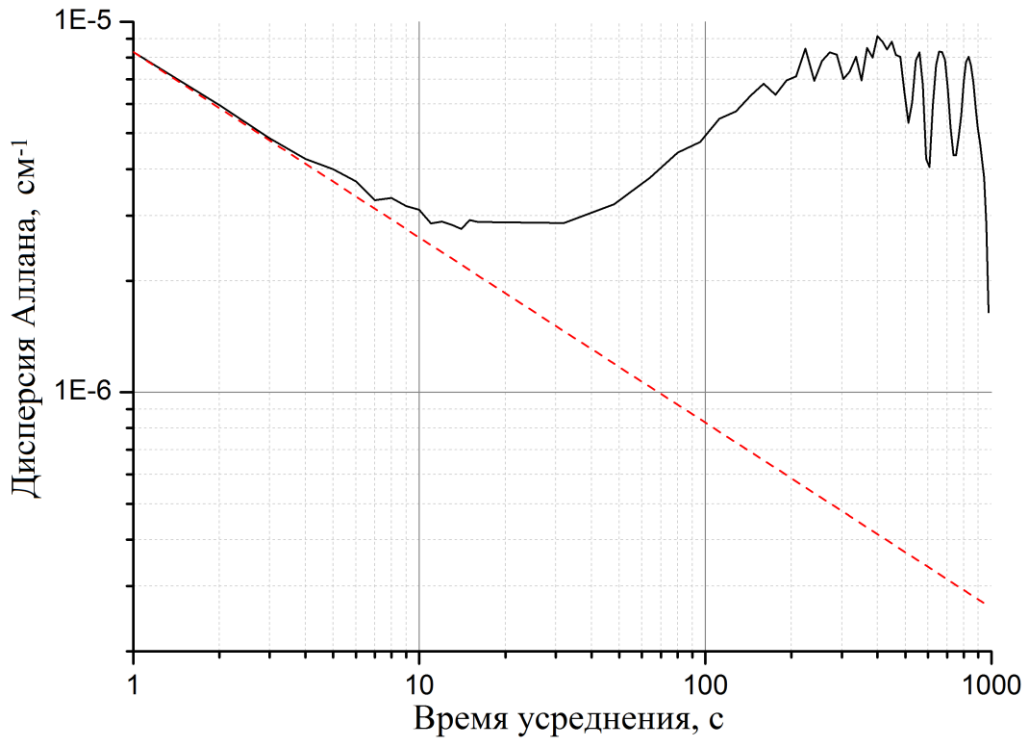


Рис. 8.3.3. Дисперсия Аллана.

8.4. Резюме

При измерении распада паров воды в тлеющем разряде использованы независимые методы. Один из них – оптическая актиметрия – косвенный, основан на ряде предположений и данных об элементарных процессах. Другой – поглощение излучения перестраиваемого лазера – прямой. Лазерный метод использовался в схеме с внешним резонатором и эффективной длиной оптического пути 50 м при физической длине 52 см. При этом обеспечивается чувствительность к поглощению молекулами воды на уровне $\sim 3 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-1}$. При использовании достаточно слабой аналитической линии лазерный метод дает чувствительность к концентрации молекул воды $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, что соответствует чувствительности к потоку паров воды $Q = 1.5 \cdot 10^{-6} \text{ Па} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

При параллельных измерениях лазерный и актиметрический методы дали хорошо согласующиеся результаты.

Установлено, в частности, что в тлеющем разряде происходит глубокая (более 98%) диссоциация паров воды, т.е. примерно так же, как и в разряде в полном катоде.

Чувствительность лазерного метода в условиях проводимых экспериментов может быть увеличена до $Q = 1.5 \cdot 10^{-7} \text{ Па} \cdot \text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, если работать с газами с меньшей влажностью и использовать более сильную аналитическую линию ИК поглощения. Это существенно превышает ранее

полученные результаты по измерению концентрации паров воды также лазерным методом, но в однопроходной схеме (таблица 4.3.3 и раздел 1.2.3, токамак Tore Supra).

Таким образом, результаты лазерных измерений полностью количественно подтверждают результаты актинометрических измерений и обеспечивают близкие значения достижимой чувствительности к содержанию воды в плазме. При этом, однако, при работе с реальными установками лазерный метод гораздо сложнее в техническом отношении т.к. требует размещения высоко отражающей и стабильной резонаторной оптики в плазменном объеме.

Результаты, представленные в данной главе диссертации, опубликованы в [19, 20, 30].

Заключение

Основной целью исследования было развитие методов измерений концентраций малых атомно-молекулярных составляющих плазмы и их потоков. Предполагалось реализовать их для условий, близких к условиям в пристеночных областях мощных плазменных установок с охлаждаемыми водой стенками камер. Методы должны быть количественными, применимыми в отсутствие термодинамического равновесия и при ограниченном доступе к плазме инженерно сложных устройств. В этих условиях были выбраны спектральные эмиссионные методы. При определении их чувствительности учтены требования проекта одного из самых сложных и современных создаваемых реакторов ИТЭР.

Результаты исследований показывают, что основная поставленная цель на физическом уровне достигнута. Среди отдельных основных результатов можно отметить:

1. Создана многофункциональная экспериментальная установка для исследований плазмы при малых давлениях плазмообразующего газа контролируемого состава. Обеспечены измерения абсолютных и относительных интенсивностей атомных и молекулярных спектров частиц, зондовые измерения, вариации температурного режима стенок камеры. Разряд в виде полого катода моделирует условия пристеночной плазмы термоядерного реактора в местах соединения элементов стеночного blankets.

2. Предложен и реализован новый метод измерений концентраций молекул воды в плазме, использующий комбинацию зондовых измерений и абсолютные светимости линий в электронно-колебательно-вращательной структуре спектра радикалов гидроксила, образовавшегося при диссоциативном возбуждении молекул воды электронами.

3. Расширен метод оптической актинометрии для измерений химического состава многокомпонентной плазмы, использующий одновременно несколько основных и промежуточных актинометров (мультиспектральная актинометрия). Динамика изменений химического состава и тушение излучающих состояний частиц столкновениями определяются совместно. Построена модель плазмохимических процессов находится в согласии с экспериментом.

4. Использование метода мультиспектральной актинометрии позволяет измерять концентрации молекул воды и ее производных без привлечения зондовых измерений с оцениваемой точностью (10-20)%. Проведены систематические измерения концентраций частиц при различных составах влажного плазмообразующего газа, изучена роль нагрева

стенок камеры. Актинометрические и лазерные измерения в условиях положительного столба тлеющего разряда дают согласующиеся результаты.

5. Определена чувствительность измерений потока молекул воды, проникающих в рабочую камеру извне $Q^0 < 10^{-7}$ Па·м³·с⁻¹, что отвечает проектным требованиям реактора ИТЭР. Степень диссоциации воды достигает 96-98%, поток молекул воды внутри камеры в плазме может измеряться с чувствительностью $Q < 4 \cdot 10^{-9}$ Па·м³·с⁻¹.

Можно заключить, таким образом, что указанные впервые полученные результаты обоснованы и отвечают более частным, сформулированным в Главе 1, целям работы. При соответствующем инженерном исполнении разработанные физические методы могут быть рекомендованы для включения в состав диагностических средств реальных плазменных реакторов.

Необходимо заметить, что условия и режимы, в которых проводились эксперименты данной работы, близки к предполагаемым для реактора ИТЭР в первый, достаточно протяженный период его функционирования. В этот период тестируются и обрабатываются поверхности стенок и иных составляющих с помощью вспомогательного разряда, без введения трития и протекания термоядерной реакции. По предварительным соображениям предложенные методы при использовании разрабатываемой на ИТЭР оптической системы формирования изображения внутренней поверхности первой стенки могут использоваться и для постоянного мониторинга в штатном режиме реактора. Это, однако, требует дополнительных исследований и натурных испытаний.

В заключении хочу выразить глубокую искреннюю благодарность своему научному руководителю доктору физико-математических наук, профессору Очкину Владимиру Николаевичу за руководство моей научной работой, неоценимую помощь в работе, ценные советы, конструктивные предложения и постоянное внимание.

Я искренне благодарен коллегам, всем сотрудникам отдела Оптики низкотемпературной плазмы ФИАН, за помощь в научной работе и всестороннюю поддержку. Особую признательность я выражаю:

Кочетову Игорю Валериановичу за помощь в создании кинетической модели плазмохимических реакций;

Афонину Олегу Николаевичу за обучение основам работы с вакуумной и спектроскопической техникой, помощь в проведении экспериментов и обработке полученных данных;

Цхаю Сергею Николаевичу за многочисленные полезные обсуждения, советы и предложения;

Савинову Сергею Юрьевичу за плодотворные обсуждения результатов работы;

Андрееву Сергею Николаевичу за участие и помощь в создании системы зондовых измерений электронных параметров плазмы;

Золотко Александру Степановичу за важные советы при оформлении текста диссертации и документов, необходимых для защиты диссертационной работы;

Южаковой Ирине Петровне за помощь в решении организационных вопросов.

Литература

1. ITER, Final Design Report, 2001. G31 DDD 14 01_07-19 W0.1. Section 3.1 Vacuum pumping and fuelling systems.
2. L. Gargiuloa, P. Bayetti, V. Bruno, J.-C. Hatchressian, C. Hernandez, M. Houry, D. Keller, J.-P. Martins, Y. Measson, Y. Perrot, F. Samaille. Operation of an ITER relevant inspection robot on Tore Supra tokamak // Fusion Engineering and Design. 2009, V. 84, No. 2-6, P. 220-223.
3. И.В. Визгалов, В.А. Курнаев, В.Н. Колесников, Д.В. Мозгрин, В.М. Смирнов, Н.Н. Трифонов. Анализ возможности диагностики течи воды из системы охлаждения в вакуумную камеру ИТЭР // Вопросы атомной науки и техники. Серия Термоядерный синтез. 2002, т. 25, №3-4, с. 125-136.
4. А.Б. Антипенков, О.Н. Афонин, И.В. Визгалов, В.Н. Колесников, В.А. Курнаев. О возможности обнаружения скрытых микротечей в вакуумной камере // Вопросы атомной науки и техники. Серия Термоядерный синтез. 2007, т. 30, №4, с. 44-50.
5. Au. Durocher, A. Bruno, M. Chantant, L. Gargiulo, T. Gherman, J-C. Hatchressian, M. Houry, R. Le, D. Mouyon. Remote leak localization approach for fusion machines // Fusion Engineering and Design. 2013, V. 88, No. 6-8, P. 1390-1394.
6. V. Kurnaev, O. Afonin, A. Antipenkov, N. Koborov, T. Mukhammedzyanov, V. Ochkin, R. Pearced, E. Pleshkov, F. Podolyako, I. Sorokin, V. Urusov, I. Vizgalov, G. Voronov, K. Vukolov, L. Worh, L-2M team. Spectroscopic localization of water leaks in iter // Fusion Engineering and Design. 2013, V. 88, No. 6-7, P. 1414-1417.
7. I. Sorokin, I. Vizgalov, K. Gutorov, F. Podolyako. Concerning feasibility of water microleakage diagnostics by auto-oscillating discharge // Physics Procedia. 2015, V. 71, P. 116-120.
8. А.Б. Антипенков, О.Н. Афонин, В.Н. Очкин, С.Ю. Савинов, С.Н. Цхай. Экспериментальная проверка метода обнаружения микротечей воды в плазменно-вакуумной камере по спектру гидроксила // Физика плазмы. 2012, т. 38, № 3, с. 221-225.
9. O.N. Afonin, A.V. Bernatskiy, V.N. Ochkin, S.Yu. Savinov, S.N. Tskhai. Detection of water microleakages in plasma vacuum chambers by using the hydroxyl spectrum // Contributed Papers of VII International Conference Plasma Physics and Plasma Technology (PPPT-7). Minsk "Kovcheg", 2012. Vol. I, P. 315-318.
10. О.Н. Афонин, А.В. Бернацкий, В.Н. Очкин, С.Ю. Савинов, С.Н. Цхай. Измерение малых концентраций молекул воды спектроскопическим методом в разряде с полым катодом // Материалы XIX научно-технической конференций "Вакуумная наука и техника". М.: МИЭМ, 2012. С. 51-54.

11. О.Н. Афонин, А.В. Бернацкий. Измерение концентраций молекул воды при помощи абсолютных измерений интенсивности спектра гидроксила в разряде с полым катодом // Сборник трудов V Всероссийской молодёжной конференций по фундаментальным и инновационным вопросам современной физики. М.: РИИС ФИАН, 2013. С. 165.

12. O.N. Afonin, A.V. Bernatskiy, V.N. Ochkin. Measurement concentration of water molecules by the absolute intensity spectrum hydroxyl in glow discharge with hollow cathode // The book of abstracts of Summer School on the Physics of Plasma-Surface Interactions. М.: NRNU МЕРФИ, 2014. P. 14.

13. О.Н. Афонин, А.В. Бернацкий, В.Н. Очкин. Измерение абсолютных концентраций молекул воды в электровакуумной камере по эмиссионному спектру // Сборник трудов III Международной научно-практической конференций "Инновации в науке, производстве и образовании". ИНПО-2014. Рязань: РГУ им. С.А. Есенина, 2014. С. 22-25.

14. A.V. Bernatskiy. Using optical actinometer for water microleakages diagnostics in the glow discharge with the hollow cathode // Contributed Papers of VIII International Conference Plasma Physics and Plasma Technology (PPPT-8). Minsk "Kovcheg", 2015. Vol. I, P. 149-152.

15. A.V. Bernatskiy, A.E. Burdakova, A.S. Kostenko, V.N. Ochkin, D.V. Loginov, S.N. Tskhai. Investigation of plasma luminescence intensity near the dust particles in DC glow discharge in a mixture of argon and helium // Contributed Papers of VIII International Conference Plasma Physics and Plasma Technology (PPPT-8). Minsk "Kovcheg", 2015. Vol. II, P. 343-346.

16. А.В. Бернацкий, Р.Н. Бафоев. Определение концентрации атомов кислорода в плазме с примесями воды методом оптической актинометрии // Сборник трудов VI Всероссийской молодёжной конференций по фундаментальным и инновационным вопросам современной физики. М.: РИИС ФИАН, 2015. С. 62.

17. А.В. Бернацкий, Д.В. Логинов. Оптические спектры плазмы с присутствием макрочастиц // Сборник трудов VI Всероссийской молодёжной конференций по фундаментальным и инновационным вопросам современной физики. М.: РИИС ФИАН, 2015. С. 63.

18. Р.Н. Бафоев, А.В. Бернацкий, Е.А. Кунчева. Измерение концентрации молекул воды на установке «Течь» при разных тепловых режимах // Сборник научных трудов II международной конференции "Плазменные, лазерные исследования и технологии". М.: НИЯУ МИФИ, 2016. С. 30.

19. А.В. Бернацкий, В.В. Лагунов, В.Н. Очкин. Измерение концентрации водяных паров в тлеющем разряде методами диодной лазерной спектроскопии и оптической актинометрии // Труды XXIV Международной Конференции "Лазерно-информационные технологии в медицине, биологии, геоэкологии и транспорте – 2016". Новороссийск: Изд-во ГМУ, 2016. С. 174.

20. А.В. Бернацкий, В.В. Лагунов, И.В. Николаев, С.Н. Цхай. Измерение концентрации водяных паров в тлеющем разряде методами диодной лазерной спектроскопии и оптической актинометрии // XXV Съезд по спектроскопии: Сборник тезисов. М.: МПГУ, 2016. С. 195-196.

21. А.В. Бернацкий, В.Н. Очкин. Спектральное определение малых примесей воды в плазме электровакуумных установок // XXV Съезд по спектроскопии: Сборник тезисов. М.: МПГУ, 2016. С. 49.

22. А.В. Бернацкий, В.Н. Очкин, И.В. Кочетов, П.О. Ханенко. Исследование поведения концентраций атомов кислорода и водорода в плазме с примесями паров воды // Современные средства диагностики плазмы и их применение: Сборник тезисов докладов X Конференции. М.: НИЯУ МИФИ, 2016. С. 21-24.

23. А.Б. Антипенков, О.Н. Афонин, А.В. Бернацкий, В.Н. Очкин. Измерение концентрации молекул воды по абсолютной интенсивности спектра гидроксила в тлеющем разряде с полым катодом // Ядерная физика и инжиниринг. 2014, т. 5, № 7-8, с. 644-648. DOI: 10.1134/S2079562914070021

24. А.В. Бернацкий, В.Н. Очкин, О.Н. Афонин, А.Б. Антипенков. Измерение концентраций молекул воды в плазме с помощью комбинации спектральных и зондовых методов // Физика плазмы. 2015, т. 41, № 9, с. 767-777. DOI: 10.7868/S0367292115090036

25. А.В. Бернацкий, В.Н. Очкин. Детектирование примесей воды в плазме методом оптической актинометрии // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2015, т. 42, № 9, с. 30-35.

26. A.V. Bernatskiy, V.N. Ochkin, R.N. Bafoev. The role of the heating of the vacuum chamber on the water content in plasma and gas // Journal of Physics: Conference Series. 2016, V. 747, 012013 (4pp). DOI: 10.1088/1742-6596/747/1/012013

27. А.В. Бернацкий, В.Н. Очкин, Р.Н. Бафоев, А.Б. Антипенков. Динамика плотности молекул воды в разрядной камере, заполненной влажным газом при низком давлении // Физика плазмы. 2016, т. 42, № 10, с. 949-954. DOI: 10.7868/S0367292116100012

28. А.В. Бернацкий, В.Н. Очкин, Р.Н. Бафоев. Влияние распределения электронов по энергиям на измерение концентраций атомов методом оптической актинометрии // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2016, т. 43, № 6, с. 18-23.

29. A.V. Bernatskiy, V.N. Ochkin, I.V. Kochetov. Multispectral actinometry of water and water derivate molecules in moist inert gas discharge plasmas // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2016, V. 49, No. 39, 395204 (10pp). DOI: 10.1088/0022-3727/49/39/395204
30. A.V. Bernatskiy, V.V. Lagunov, V.N. Ochkin, S.N. Tskhai. Study of water molecule decomposition in plasma by diode laser spectroscopy and optical actinometry methods // *Laser Physics Letters*. 2016, V. 13, No. 7, 075702 (4pp). DOI: 10.1088/1612-2011/13/7/075702
31. A.V. Bernatskiy, V.N. Ochkin. Detection of water molecules in inert gas based plasma by the ratios of atomic spectral lines // *Plasma Sources Science and Technology*. 2017, V. 26, No. 1, 015002 (5pp). DOI: 10.1088/0963-0252/26/1/015002
32. С.Н. Андреев, А.В. Бернацкий, А.С. Костенко, В.В. Лагунов, С.Н. Цхай, А.Н. Яцкевич. Автоматизированная схема измерений распределений электронов по энергиям в плазме полого катода и комплексной плазме // *Препринт №14 ФИАН им. П.Н. Лебедева. М.: РИИС ФИАН, 2015. – 12 с.*
33. В.Н. Очкин, А.В. Бернацкий. Новые методы определения концентраций молекул воды и её фрагментов в плазме по эмиссионным электронным спектрам // *М.: РИИС ФИАН, 2016. – 78 с.*
34. Вакуумная техника: Справочник. / Е.С. Фролов, В.Е. Минайчев, А.Т. Александрова и др.; под общей редакцией Е.С. Фролова, В.Е. Минайчева // *М.: Машиностроение, 1985. – 360 с.*
35. Д. Хоффман, Б. Сингх, Дж. Томас. Справочник по вакуумной технике и технологиям // *М.: Техносфера, 2011. – 735 с.*
36. Неразрушающий контроль: Справочник в 7 томах. Под общей редакцией В.В. Ключева. Том 2. Книга 1. Контроль герметичности // *М.: Машиностроение, 2003. – 688 с.*
37. Неразрушающий контроль и диагностика: Справочник / В.В. Ключев, Ф.Р. Соснин, А.В. Ковалёв и др. Под редакцией В.В. Ключева. 2-е издание, исправленное и дополненное // *М.: Машиностроение, 2003. – 656 с.*
38. А.Б. Антипенков, О.Н. Афонин, И.В. Визгалов, В.А. Курнаев, В.Н. Колесников. Обнаружение микротечей воды в камере ИТЭР // *Вопросы атомной науки и техники. Серия Термоядерный синтез. 2006, т. 29, №3, с. 46-54.*
39. О.Н. Афонин. Диагностика микротечей воды в камере ИТЭР // *Энциклопедическая серия Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Серия Б. Справочные приложения, базы и банки данных. Тематически том V-1. Диагностика низкотемпературной плазмы. Часть I. М.: ЯНУС-К, 2006. с. 217-219.*

40. А.Б. Антипенков, О.Н. Афонин. О проблеме обнаружения микротечей воды в камере токамака // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2010, т. 37, №9, с.47-54.

41. О.Н. Афонин. Исследование разряда в полом катоде прямоугольной формы. // Краткие сообщения по физике ФИАН. 2011, т. 38, №9, с.35-38.

42. Г.С. Воронов, М.С. Бережецкий, Ю.И. Бондарь, И.Ю. Вафин, Д.Г. Васильков, Е.В. Воронова, С.Е. Гребенщиков, И.А. Гришина, Н.Ф. Ларионова, А.А. Летунов, В.П. Логвиненко, Мещеряков А.И., Плешков Е.И., Хольнов Ю.В., Федянин О.И., Цыганков В.А., Щепетов С.В., В.А. Курнаев, И.В. Визгалов, В.А. Урусов и др. Испытание на стеллараторе Л-2М метода обнаружения микротечи воды в реакторе ИТЭР по спектральным линиям гидроксила ОН // Физика плазмы. 2013, т. 39, № 4, с. 313-325.

43. Г.С. Воронов, Г.М. Батанов, М.С. Бережецкий, Ю.И. Бондарь, В.Д. Борзосексов, И.Ю. Вафин, Д.Г. Васильков, С.Е. Гребенщиков, И.А. Гришина, Л.В. Колик, Е.М. Кончечков, Н.Ф. Ларионова, А.А. Летунов, В.П. Логвиненко, Д.В. Малахов, А.И. Мещеряков, Е.И. Плешков, А.Е. Петров, К.А. Сарксян, С.Н. Сатунин и др. Испытания на стеллараторе Л-2М спектроскопического метода обнаружения микротечи воды в реакторе ИТЭР // Физика плазмы. 2012, т. 38, № 9, с. 769-778.

44. И.А. Сорокин, И.В. Визгалов, К.М. Гуторов, Ф.С. Подоляко. О возможной диагностике микротечей воды с помощью автоколебательного разряда // Материалы IX Конференции "Современные средства диагностики плазмы и их применение". М.: НИЯУ МИФИ, 2014. С. 178-182.

45. И.А. Сорокин, И.В. Визгалов, К.М. Гуторов, Ф.С. Подоляко. О возможной диагностике микротечей воды с помощью автоколебательного разряда // Ядерная физика и инжиниринг. 2015, т. 6, № 1-2, с. 73-77.

46. Р. Пирс, А. Гейдон. Отождествление молекулярных спектров // М.: ИЛ, 1949. – 248 с.

47. А.Н. Зайдель, В.К. Прокофьев, С.М. Райский, В.А. Славный, Е.Я. Шрейдер. Таблицы спектральных линий. Справочник // М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1977. – 800 с.

48. В.Н. Очкин. Спектроскопия низкотемпературной плазмы // М.: Физматлит, 2010. – 592 с.

49. NIST Atomic Spectra Database Lines Form
http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html

50. M. Davi, Y. Corre, D. Guilhem, F. Jullien, R. Reichle, S. Salasca, J. M. Travère, E. de la Cal, A. Manzanares, J. L. de Pablos, J. B. Migozzi. Progress of the ITER equatorial vis/IR wide angle viewing system optical design // Review of Scientific Instruments. 2008, V. 79, No. 10, 10F509(3pp).

51. S. Salasca, B. Esposito, Y. Corre, M. Davi, C. Dechelle, F. Pasdeloup, R. Reichle, J.-M. Travère, G. Brolatti, D. Marocco, F. Moro, L. Petrizzi, T. Pinna, M. Riva, R. Villari, E.D.L. Cal, C. Hidalgo, A. Manzanares, J.L. De Pablos, R. Vila, G. Hordosy, D. Nagy, S. Recsei, S. Tulipan, A. Neto, C. Silva, L. Bertalot, C. Walker, C. Ingesson. Development of equatorial visible/infrared wide angle viewing system and radial neutron camera for ITER // Fusion Engineering and Design. 2009, V. 84, No. 7-11, P. 1689-1696.

52. R. Reichle, P. Andrew, G. Counsell, J.-M. Drevon, A. Encheva, G. Janeschitz, D. Johnson, Y. Kusama, B. Levesy, A. Martin, C. S. Pitcher, R. Pitts, D. Thomas, G. Vayakis, M. Walsh. Defining the infrared systems for ITER // Review of Scientific Instruments. 2010, V. 81, No. 10, 10E135 (5pp)

53. I. Palermo, F. Mota, L. Rios, J.P. Catalán, J. Alonso, A. Ibarra. Preliminary neutronic assessments for the development of the VIS/IR diagnostic systems located in the ITER EPP // Fusion Engineering and Design. 2015, V. 100, P. 629-637.

54. Малышев В.И. Введение в экспериментальную спектроскопию // М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1979. – 480 с.

55. В.В. Лебедева. Экспериментальная оптика // М.: МГУ, 1994. – 366 с.

56. В.В. Лебедева. Техника оптической спектроскопии // М.: МГУ, 1986. – 352 с.

57. А.Н. Зайдель, Г.В. Островская, Ю.И. Островский. Техника и практика спектроскопии // М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1972. – 376 с.

58. В.Н. Очкин, С.Ю. Савинов, Н.Н. Соболев. Распределение радикалов гидроксила по вращательным уровням в тлеющем разряде // Журнал технической физики. 1977, т. 47, № 6, с. 1168-1177.

59. В.Н. Очкин, С.Ю. Савинов, Н.Н. Соболев. Суперпозиция вращательных распределений молекул в неравновесной плазме и статистическая модель распада возбужденных комплексов // Краткие сообщения по физике ФИАН. 1980, № 2, с. 9-14.

60. В.Н. Очкин, С.Ю. Савинов, Н.Н. Соболев. Механизмы формирования распределений электронно-возбужденных молекул по колебательно-вращательным уровням в газовом разряде // Электронно-возбужденные молекулы в неравновесной плазме. Труды ордена Ленина Физического института им. П.Н. Лебедева Академии наук СССР. Том 157. М.: Наука, 1985. С. 6-85.

61. G.H. Dieke, H.M. Crosswhite. The ultraviolet bands of OH. Fundamental data // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 1962, V. 2, No. 2, P. 97-199.
62. Y. Itikawa, N. Mason. Cross sections for electron collisions with water molecules // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 2005, V. 34, No. 1, P. 1–22.
63. Ю.П. Райзер. Физика газового разряда // М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1987. – 592 с.
64. О.В. Козлов. Электрический зонд в плазме // М.: Атомиздат, 1969. – 293 с.
65. В.И. Демидов, Н.Б. Колоколов, А.А. Кудрявцев. Зондовые методы исследования низкотемпературной плазмы // М.: Энергоатомиздат, 1996. – 235 с.
66. Ю.А. Иванов, Ю.А. Лебедев, Л.С. Полак. Методы контактной диагностики в неравновесной плазмохимии // М.: Наука, 1981. – 144 с.
67. Р. Хаддлстоун, С. Леонард. Диагностика плазмы // М.: Изд-во "МИР", 1967. – 515 с.
68. Ю.А. Лебедев. Электрические зонды в плазме пониженного давления. Методическое пособие // М.: Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, 2003. – 26 с.
69. М.А. Мальков, А.М. Девятов, А.А. Кузовников, А.П. Ершов. Зондовая диагностика плазмы газоразрядных источников света. Учебное пособие // Саранск: Издательство Мордовского университета, 1991. – 96 с.
70. С.Н. Андреев, М.А. Керимкулов, Ю.Б. Конев, Б.А. Мирзакаримов, В.Н. Очкин, С.Ю. Савинов, Л.И. Шумская, С.Н. Цхай. Влияние столкновений на распределения молекул по колебательным уровням возбужденных электронных состояний в газовом разряде // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 1992, т. 101, № 6, с. 1732-1748.
71. K. Behringer, U. Fantz. Spectroscopic diagnostics of glow discharge plasmas with non-Maxwellian electron energy distributions // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1994, V. 27, No. 10, P. 2128-2135.
72. N.K. Bibinov, D.B. Kokh, N.B. Kolokolov, V.A. Kostenko, D. Meyerz, I.P. Vinogradov, K. Wiesemann. A comparative study of the electron distribution function in the positive columns in N₂ and N₂/He dc glow discharges by optical spectroscopy and probes // *Plasma Sources Science and Technology*. 1998, V. 7, No. 3, P. 298-309.
73. F.J. Gordillo-Vázquez, M. Camero, C. Gómez-Aleixandre. Spectroscopic measurements of the electron temperature in low pressure radiofrequency Ar/H₂/C₂H₂ and Ar/H₂/CH₄ plasmas used for the synthesis of nanocarbon structures // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2006, V. 15, No. 1, P. 42-51.

74. Л.С. Полак, Д.И. Словецкий, А.С. Соколов, Т.В. Федосеева. Исследование механизма диссоциации CO_2 в тлеющем разряде // В книге: Экспериментальное и теоретическое исследование неравновесных физико-химических процессов. М.: Наука, 1974. С. 188-226.
75. Biagi-v8.9 (Magboltz version 8.9) database, www.lxcat.net, retrieved on June 10, 2015.
76. R.R. Laher, F.R. Gilmore. Updated excitation and ionization cross sections for electron impact on oxygen // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1990, V. 19, No. 1, P. 277-305.
77. H.W. Drawin. Collision and transport cross-sections // Report EUR-CEA-FC-383. 1966.
78. A. Yanguas-Gil, J. Cotrino, L.L. Alves. An update of argon inelastic cross sections for plasma discharges // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2005, V. 38, No. 10, P. 1588-1598.
79. R. Riahi, Ph. Teulet, Z. Ben Lakhdar, A. Gleizes. Cross-section and rate coefficient calculation for electron impact excitation, ionization and dissociation of H_2 and OH molecules // *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*. 2006, V. 40, No. 2, P. 223-230.
80. J.P. Booth, O. Joubert, J. Pelletier, N. Sadeghi. Oxygen atom actinometry reinvestigated: Comparison with absolute measurements by resonance absorption at 130 nm // *Journal of Applied Physics*. 1991, V. 69, No. 2, P. 618-626.
81. D. Pagnon, J. Amorim, J. Nahorny, M. Touzeau, M. Vialle. On the use of actinometry to measure the dissociation in O_2 DC glow discharges: determination of the wall recombination probability // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1995, V. 28, No. 9, P. 1856-1868.
82. M. Kaneka, Y. Mori, I. Tanaka. Electronic quenching and the rotational relaxation rate of $\text{OH}^*(^2\Sigma^+)$ produced by the vacuum-ultraviolet photodecomposition of water // *The Journal of Chemical Physics*. 1968, V. 48, No. 10, P. 4468-4473.
83. Б.М. Смирнов. Возбужденные атомы // М.: Энергоиздат, 1982. – 232 с.
84. T. Carrington. Electronic quenching of $\text{OH}(^2\Sigma^+)$ in flames and its significance in the interpretation of rotational relaxation // *The Journal of Chemical Physics*. 1959, V. 30, No. 4, P. 1087-1095.
85. В.М. Smirnov. Reference Data on Atomic Physics and Atomic Processes // Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics. V. 51. Berlin: Springer, 2008. – 176 с.
86. J.E. Velazco, D-W. Setser. Quenching cross sections for $\text{Xe}(^3\text{P}_2)$ metastable atoms with simple molecules // *Chemical Physics Letters*. 1974, V. 25, No. 2, P. 197-200.
87. W.J. Alford. Quenching of $6p[3/2]$, and $6p[5/2]$, levels of atomic xenon by rare gases // *IEEE Journal of Quantum Electronics*. 1990, V. 26, No. 9, P. 1633-1638.

88. В.С. Егоров, Ю.А. Толмачев, А.Н. Ключарев. Справочник констант элементарных процессов с участием атомов, ионов, электронов, фотонов // СПб.: Издательство С.-Петербургского университета, 1994. – 336 с.

89. J.E. Velazco, J.H. Kolts., D.W. Setser. Rate constants and quenching mechanisms for the metastable states of argon, krypton, and xenon // *The Journal of Chemical Physics*. 1978, V. 69, No. 10, P. 4357-4373.

90. J. Bittner, K. Kohse-höinghaus, U. Meier, Th. Just. Quenching of two-photon-excited H(3s, 3d) and O(3p ³P_{2,1,0}) atoms by rare gases and small molecules // *Chemical Physics Letters*. 1988, V. 143, No. 6, P. 571-576.

91. N. Sadeghi, D.W. Setser, A. Francis, U. Czarnetzki, H.F. Döbele. Quenching rate constants for reactions of Ar(4p[1/2]₀, 4p[1/2]₀, 4p[3/2]₂ and 4p[5/2]₂) atoms with 22 reagent gases // *The Journal of Chemical Physics*. 2001, V. 115, No. 7, P. 3144-3154.

92. P.J. Dagdigian, B.E. Forch, A.W. Miziolek. Collisional transfer between and quenching of the 3p 3P and 5P states of the oxygen atom // *Chemical Physics Letters*. 1988, V. 148, No. 4, P. 299-308.

93. A.A. Ionin, I.V. Kochetov, A.P. Napartovich, N.N. Yuryshev. Physics and engineering of singlet delta oxygen production in low-temperature plasma // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2007, V. 40, No. 2, P. R25-R61.

94. Д.И. Словецкий. Диссоциация молекул электронным ударом // *Химия плазмы*. Под редакцией Б.М. Смирнова. М.: Атомиздат, 1974. сс.156-199.

95. R. Zellner, K. Erler, D. Field. Kinetics of the Recombination Reaction OH+H+M→H₂O+M at Low Temperatures // *Symposium (International) on Combustion*. 1977, V. 16, No. 1, P. 939-948.

96. D.L. Baulch, C.T. Bowman, C.J. Cobos, R.A. Cox, Th. Just, J.A. Kerr, M.J. Pilling, D. Stocker, J. Troe, W. Tsang, R.W. Walker, J. Warnatz. Evaluated kinetic data for combustng modeling: supplement II // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 2005, V. 34, No. 3, P. 757-1397.

97. D.L. Baulch, C.J. Cobos, R.A. Cox, C. Esser, P. Frank, Th. Just, J.A. Kerr, M.J. Pilling, J. Troe, R.W. Walker, J.J. Warnatz. Evaluated kinetic data for combustion modelling // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1992, V. 21, No. 3, P. 411-429.

98. W. Tsang, R.F. Hampson. Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part I. Methane and related compounds // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1986, V. 15, No. 3, P. 1087-1279.

99. J. Warnatz. *Combustion chemistry* // New York: Springer-Verlag, 1984.

100. D.L. Baulch, D.D. Drysdale, D.G. Horne, A.C. Lloyd. Evaluated kinetic data for high temperature reactions. Vol. 2. // Cleveland: CRC Press, 1973.

101. M. Deminsky, V. Chorkov, G. Belov, I. Cheshigin, A. Knizhnik, E. Shulakova, M. Shulakov, I. Iskandarova, V. Alexandrov, A. Petrusev, I. Kirillov, M. Strelkova, S. Umanski, B. Potapkin. Chemical workbench - integrated environment for materials science // Computational Materials Science. 2003, V. 28, No. 2, P. 169-178.

102. www.kintech.ru

103. Л.Н. Розанов. Время откачки вакуумных систем в квазистационарном режиме с учётом десорбционного газовыделения паров воды // Вакуумная техника и технология. 1991, т. 1, № 3, с. 41-43.

104. Л.Н. Розанов. Десорбционное газовыделение конструкционных вакуумных материалов // Вакуумная техника и технология. 2011, т. 21, № 3, с. 143-150.

105. Л.Н. Розанов. Степень покрытия поверхности нержавеющей стали адсорбированными молекулами воды при низких давлениях и различных температурах // Вакуумная техника и технология. 2012, т. 22, № 4, с. 197-202.

106. L.N. Rozanov. The water outgassing rate of internal surfaces of vacuum systems // Journal of Physics: Conference Series. 2016, V. 729, 012001 (5pp).

107. Л.Н. Розанов. Вакуумная техника: учебник для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности "Электронное машиностроение" направления подготовки "Электроника и микроэлектроника" // М.: Высшая школа. 2007. – 390 с.

108. С. Бранауер. Адсорбция газов и паров // М.: ИЛ, 1948. – 426 с.

109. I.V. Vizgalov, I.A. Sorokin, V.A. Kurnaev. Monitoring of the relationship between $H\alpha$ and $D\alpha$ emission as a detection method for water microleaks into ITER // Journal of Physics: Conference Series. 2016, V. 747, 012020 (5pp).

110. A. O'Keefe. Integrated cavity output analysis of ultra-weak absorption // Chemical Physics Letters. 1998, V. 293, No. 5-6, P. 331-336.

111. I.V. Nikolaev, V.N. Ochkin, G.S. Peters, M.V. Spiridonov, S.N. Tskhai. Recording weak absorption spectra by the phase-shift method with deep amplitude and frequency modulation using a diode laser and a high Q cavity // Laser Physics. 2013, V. 23, No. 3, 035701 (14pp).

112. J.B. Paul, L. Lapson, and J.G. Anderson. Ultrasensitive absorption spectroscopy with a high-finesse optical cavity and off-axis alignment // Applied Optics. 2001, V. 40, No. 27, P. 4904-4910.

113. D.S. Baer, J.B. Paul, M. Gupta, A. O'Keefe. Sensitive absorption measurements in the near-infrared region using off-axis integrated-cavity-output spectroscopy // *Applied Physics B: Lasers and Optics*. 2002, V. 75, No. 2, P. 261-265.

114. Э.Э. Шпильрайн, С.П. Малышенко, Г.Г. Кулешов. Введение в водородную энергетику // Под. ред. В.А. Легасова, М.: Энергоатомиздат, 1984. – 264 с.

115. P. Werle, R. Muecke, F. Slemr. The Limits of Signal Averaging in Atmospheric Trace Gas Monitoring by Tunable Diode-Laser Absorption Spectroscopy // *Applied Physics B: Lasers and Optics*. 1993, V. 57, No. 2, P. 131-139.