

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Михайлов Дмитрий Владимирович

**ТЛЕЮЩИЙ РАЗРЯД В СМЕСИ ПАРОВ ВОДЫ С ИНЕРТНЫМИ
ГАЗАМИ КАК ИСТОЧНИК ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

Специальность 01.04.08 – Физика плазмы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург

2018

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, доцент по специальности
Тимофеев Николай Александрович.

Научный консультант: доктор физико-математических наук, доцент
Солихов Давлат Куватович.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого (СПбПУ)
Головицкий Александр Петрович.

кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе РАН,
г. Санкт-Петербург
Лапушкина Татьяна Алексеевна.

Ведущая организация: Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, г. Москва

Защита диссертации состоится 28 июня 2018 г. в _____ часов на заседании диссертационного совета Д 212.232.45 по защите докторских и кандидатских диссертаций при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 198504, Санкт-Петербург, Ульяновская ул., д. 1, Малый конференц-зал физического факультета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке им. Горького СПбГУ по адресу: 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2018 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
Д 212.232.45, доктор физ.-мат. наук.

В. С. Сухомлинов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации.

Разрядные источники оптического излучения широко используются для целей бытового и промышленного освещения, в медицине, биологии, сельском хозяйстве, при реализации различных технологических процессов, в военной и специальной технике, в научных исследованиях, во многих других областях человеческой деятельности. Особое место среди таких источников занимают разрядные источники оптического излучения на основе тлеющего разряда в смеси паров ртути с инертными газами. Основанием их широкого применения является чрезвычайно высокая эффективность преобразования электрической энергии, рассеиваемой в плазме разряда, в ультрафиолетовое излучение атомов ртути – двух ее резонансных линий 185 нм и 254 нм. При оптимальных условиях эффективность такого преобразования достигает (65-70)% [1, 2].

Вместе с большими достоинствами ртутные источники оптического излучения обладают существенным недостатком – наличием ртути, которая в случае разрушения источника излучения попадает в окружающую среду. Международная Минаматская конвенция по ртути предусматривает запрет использования ртутьсодержащих приборов (медицинских термометров и приборов для измерения давления, барометров, люминесцентных ламп, аккумуляторов, ртутьсодержащих амальгам в стоматологии) после 2020 года. Поэтому задача создания новых экологически безопасных и эффективных источников оптического излучения, не содержащих ртути, является чрезвычайно актуальной.

К настоящему времени тлеющие разряды на основе смеси инертных газов и паров металлов (Hg, Cd, Zn, Ba, Mo, K, Na, Cs, Rb, Tl и др.) исследованы достаточно хорошо [1, 2], поэтому появление нового источника оптического излучения на базе таких разрядов маловероятно, тем более что в своем большинстве эти металлы также являются экологически небезопасными. Альтернативой существующим источникам излучения могут быть разряды низкого давления в инертных газах с молекулярными добавками. Примерами таких разрядов могут служить разряды с молекулярным азотом и кислородом, углекислым газом, окисями азота и углерода и др. Разряд с парами воды с полным основанием может быть отнесен к разрядам данного класса, в котором молекулы воды, порождая в условиях плазмы новые атомарные и молекулярные частицы и, как следствие, протекание новых плазмо-химических реакций, коренным образом изменяют свойства разряда.

В работах [3, 4] были проведены исследования разряда в смеси инертных газов с парами воды в кварцевых разрядных трубках. Было обнаружено, что при определенных условиях интенсивность излучения полосы 306.4 нм молекулы ОН (молекулы гидроксила возникали в разряде в результате разрушения молекул воды) существенно превышает излучение всех других линий и полос присутствующих в плазме частиц. Дальнейшие исследования [5, 6] показали, что существует возможность достичь достаточно высоких параметров разряда как источника оптического излучения и обеспечить

приемлемые электрические и светотехнические характеристики. В частности, было достигнуто значение световой отдачи плазмы (40-45) Лм/Вт, что составляет приметно 50% световой отдачи ртутных люминесцентных ламп. Эти данные позволили рассматривать разряд в смеси паров воды с инертными газами как основу для создания нового экологически чистого и эффективного источника оптического излучения (источника света).

Целью настоящей работы является исследование разряда в смеси паров воды с инертными газами и изучение возможности улучшения характеристик данного разряда как источника оптического излучения, в частности, повышения эффективности генерации ультрафиолетового излучения молекул гидроксила 306.4 нм, при различных составах газовых смесей, способов получения молекул гидроксила и режимах создания разряда (постоянный ток, импульсно-периодический разряд).

Научная новизна работы состоит в том, что впервые

- проведен анализ возможности увеличения эффективности генерации УФ излучения молекул гидроксила плазмой разряда в смеси паров воды с инертными газами;

- исследована плазма разряда в смеси паров воды с несколькими инертными газами с целью увеличения эффективности генерации ультрафиолетового излучения молекул гидроксила; показано, что использование более легких по отношению к аргону инертных газов (Ne, He) может дать возможность увеличения концентрации молекул гидроксила в исследуемой плазме и повысить эффективность генерации УФ-излучения;

- исследовано воздействие каталитического разрушения молекул воды (в качестве катализатора использовалась двуокись титана TiO_2) на свойства плазмы разряда в смеси паров воды с инертными газами; экспериментально и на основе моделирования показано заметное влияние воздействия катализатора на свойства плазмы, которое может привести к росту интенсивности УФ-излучения плазмы;

- изучено влияние импульсно-периодического режима питания на характеристики разряда в смеси паров воды с инертными газами; выявлено сильное влияние формирования отрицательных ионов на характеристики плазмы; показано, что в исследованных разрядных условиях эффективность генерации УФ-излучения не превосходит значений, полученных в режиме постоянного тока;

- исследован вопрос о возможности получения когерентного излучения с использованием плазмы тлеющего разряда в смеси паров воды с инертными газами.

Практическая и научная значимость работы обусловлена возможностью использования полученных результатов для создания новых экологически безопасных эффективных источников оптического излучения в ультрафиолетовой и видимой областях спектра, источников когерентного излучения, а также тем, что на основе предложенной модели разряда возможно

проведение оптимизации параметров плазмы и поиск дальнейших путей совершенствования данного разряда как источника оптического излучения.

Достоверность полученных результатов определяется проведением измерений на современном поверенном оборудовании с использованием апробированных методик, тщательной калибровкой аппаратуры, хорошей воспроизводимостью результатов измерений и их разумным согласием с данными моделирования, а также совпадением результатов данной работы с полученными ранее в случаях, когда такое сравнение было возможно.

Положения, выносимые на защиту:

- 1) анализ возможности увеличения эффективности генерации УФ излучения молекул гидроксила плазмой разряда в смеси паров воды с инертными газами;
- 2) модель плазмы разряда в смеси паров воды с несколькими инертными газами, разработанная с целью анализа возможности увеличения эффективности генерации ультрафиолетового излучения молекул гидроксила;
- 3) результаты расчета эффективности генерации излучения молекул гидроксила 306.4 нм при добавлении к разряду в смеси аргона с парами воды более легких по отношению к аргону инертных газов (Ne, He);
- 4) анализ и экспериментальные результаты изучения влияния каталитического разрушения молекул воды на рост концентрации молекул гидроксила и характеристики плазмы разряда в смеси аргона с парами воды, в частности, на возможность увеличения эффективности генерации УФ излучения молекул OH;
- 5) результаты экспериментального исследования импульсно-периодического разряда в смеси (Ar + H₂O), показывающие сильное влияние отрицательных ионов на характеристики плазмы, приводящее к отрицательному результату относительно увеличения эффективности генерации УФ излучения гидроксила;
- 6) анализ возможности получения когерентного излучения с использованием плазмы тлеющего разряда в смеси паров воды с инертными газами.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались на 14-ом (LS-14, Como, Italy, June 23-28, 2014) и 15-ом (LS-15, Kyoto, Japan, May 22-27, 2016) международных симпозиумах “International Symposium on the Science & Technology of Lighting”, на XIII-ой Всероссийской конференции «Физическая электроника (ФЭ-2014)» (Махачкала, 18-20 октября, 2014), конференции с международным участием «Петергофские чтения по лазерной физике» (Санкт-Петербург, СПбГУ, 15-17 апреля 2014 г.), на Международной конференции «Актуальные проблемы современной физики» (Таджикистан, Душанбе, 18 апреля, 2018).

Публикации. По результатам работы опубликовано 3 печатных работы в журналах, входящих в список ВАК (одна работа – Web of Science, две работы – Scopus).

Личный вклад автора. Диссертация написана автором лично, положения, выносимые на защиту, сформулированы автором самостоятельно. Экспериментальные результаты получены и проанализированы автором также самостоятельно. Написание статей и тезисов докладов на конференциях осуществлялось совместно с соавторами при определяющем вкладе автора диссертации.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав и заключения. Работа изложена на 100 страницах текста, содержит 26 рисунков, список литературы включает 79 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **Введении** обоснована актуальность выбранной темы, формулируется цель исследований, отображается научная новизна и практическая значимость работы, приводятся положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** приведен литературный обзор, посвященный исследованию тлеющих разрядов с легкоионизируемыми добавками. Такие разряды широко используются в качестве источников оптического излучения (источников света). Описаны современные источники оптического излучения низкого давления, созданные на основе разрядов в смесях паров металлов с инертными газами, с эксимерными молекулами, в чистых инертных газах и их смесях, разрядов с молекулярными добавками, в частности, с молекулами воды. Показано, что разряд в смеси паров воды с инертными газами может быть эффективным источником ультрафиолетового излучения 306.4 нм молекул гидроксила, которые возникают в плазме при тушении возбужденных атомов инертных газов молекулами воды. Показано также, что разряд в смеси паров воды с аргоном дает лучший результат, позволяющий достичь световой отдачи плазмы в 40-45 Лм/Вт (~50% световой отдачи ртутных люминесцентных ламп). Описаны результаты моделирования плазмы разряда с парами воды, на основе которого и с учетом экспериментальных данных определены цели работы – исследование путей повышения эффективности генерации УФ излучения молекул гидроксила и таким образом, повышения эффективности источников оптического излучения на основе разрядов с парами воды.

В качестве объекта исследований был выбран разряд в смеси паров воды с аргоном, создаваемый в разрядных трубках с внутренней поверхностью, покрытой люминофором. Люминофор играл чрезвычайно важную роль: он насыщался молекулами воды при низкой температуре стенок (< 20°C) и затем играл роль источника молекул воды при нагревании (аналог капли ртути в разрядах с парами ртути). При этом давление паров воды определялось температурой стенки разрядной трубки.

Вторая глава посвящена изучению возможности увеличения эффективности генерации УФ излучения гидроксила 306.4 нм за счет добавления к разряду в смеси паров воды с аргоном еще одного, более легкого (Ne, He), инертного газа, который является буферным газом по отношению к

молекулам воды и атомам аргона. Идея предлагаемого способа заключается в увеличении времени диффузии молекул гидроксила к стенкам разрядной трубки и связанным с этим ростом концентрации молекул ОН в плазме, что, в свою очередь, приведет к увеличению интенсивности полосы гидроксила 306.4 нм. В случае, если увеличение рассеиваемой в плазме мощности, связанное с уменьшением проводимости плазмы за счет роста общего давления смеси инертных газов (здесь важно, чтобы добавленный инертный газ определял только процессы диффузии и дрейфа и не влиял на ионизационный и энергетический балансы плазмы), будет меньше роста интенсивности излучения молекул гидроксила, можно ожидать увеличения эффективности генерации УФ излучения ОН.

Задача решалась с использованием модели, предложенной в работе [6]. Уравнения баланса для основных компонентов плазмы – концентрации метастабильных атомов аргона N_m , концентраций молекул гидроксила в основном и возбужденном состояниях N_{OH} и N^*_{OH} (состояние $A^2\Sigma^+$), концентрации атомов водорода N_H – можно написать следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_m}{\partial t} &= N_0 n_e Z_{om} - N_m n_e Z_{mr} - N_m N_{H_2O} Z_{qu}, \\ \frac{\partial N_{OH}}{\partial t} &= N_m N_{H_2O} Z^{OH}_{qu} + N^*_{OH} A^*_{OH} - N_{OH} n_e Z^*_{OH} - N_{OH} / \tau_{OH}, \\ \frac{\partial N^*_{OH}}{\partial t} &= N_m N_{H_2O} Z^*_{qu} + N_{OH} n_e Z^*_{OH} - N^*_{OH} A^*_{OH}, \\ \frac{\partial N_H}{\partial t} &= N_m N_{H_2O} Z^H_{qu} - N_H / \tau_H. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь N_{H_2O} есть концентрация молекул воды. Кроме того,

Z_{om} – скорость возбуждения атома аргона электроном (с появлением метастабильного атома),

Z_{mr} – скорость тушения метастабильного аргона электронным ударом (в основном через резонансное состояния с последующим высвечиванием),

Z^*_{OH} – скорость возбуждения молекулы ОН электронным ударом,

Z_{qu} – скорость тушения метастабильного атома аргона молекулой воды,

Z^{OH}_{qu} – скорость тушения метастабильного атома аргона молекулой воды с ее дальнейшей диссоциацией на Н и ОН($X^2\Pi$),

Z^*_{qu} – скорость тушения метастабильного аргона молекулой воды с ее дальнейшей диссоциацией на Н и ОН($A^2\Sigma^+$) (т.е. одновременное возбуждение ОН), и

Z^H_{qu} – скорость тушения метастабильного атома аргона молекулой воды с образованием атома водорода.

Далее, τ_{OH} и τ_H есть времена жизни молекул ОН и атомов водорода по отношению к диффузии на стенку разрядной трубки. И, наконец, A^*_{OH} есть эффективная вероятность радиационного распада состояния $A^2\Sigma^+$ молекулы гидроксила.

В случае стационарного разряда левые части уравнений (4) равны нулю, и решение может быть легко получено:

$$\begin{aligned}
N_m &= N_o n_e Z_{om} (n_e Z_{mr} + N_{H_2O} Z_{qu})^{-1}, \\
N_{OH} &= N_{H_2O} N_m (Z_{qu}^{OH} + Z_{qu}^*) \tau_{OH}, \\
N_{OH}^* &= N_{H_2O} N_m (A_{OH}^*)^{-1} [Z_{qu}^* + n_e Z_{OH}^* \tau_{OH} (Z_{qu}^{OH} + Z_{qu}^*)], \\
N_H &= N_{H_2O} N_m Z_{qu}^H \tau_H.
\end{aligned} \tag{2}$$

Предположим, что к разряду в смеси паров воды с аргоном при оптимальных для генерации излучения гидроксидов 306.4 нм условиях добавлен неон или гелий. Атомы неона и гелия имеют существенно более высокие энергии возбуждения и ионизации, чем аргон (для гелия энергия ионизации составляет 24.59 эВ, энергия возбуждения – 19.82 эВ, для неона – 21.57 эВ и 16.62 эВ, для аргона – 15.76 эВ и 11.55 эВ соответственно), поэтому можно ожидать, что в плазме аргона с парами воды процессы возбуждения и ионизации атомов гелия и неона будут несущественны. В этом случае роль этих атомов будет ограничиваться только влиянием на процессы диффузии атомов и молекул и дрейфа электронов и ионов в электрическом поле. Положим, что разрядный ток достаточно велик, чтобы процессы возбуждения молекул гидроксидов определялись главным образом столкновениями с электронами (этот режим является оптимальным для рождения возбужденных молекул гидроксидов [6]). Тогда из третьего уравнения системы (2) можно легко получить следующее соотношение для концентрации N_{OH}^* :

$$N_{OH}^* = N_{H_2O} N_m (A_{OH}^*)^{-1} n_e Z_{OH}^* \tau_{OH} (Z_{qu}^{OH} + Z_{qu}^*) \sim N_{H_2O} N_m n_e \tau_{OH}, \tag{3}$$

в котором для нас интересна только функциональная зависимость N_{OH}^* от параметров разряда, для чего в (3) убраны константы процессов и оставлена только пропорциональность характеристикам плазмы. Видно, что концентрация возбужденных молекул гидроксидов, что вполне очевидно, пропорциональна времени диффузии к стенке трубки τ_{OH} . Используя результаты моделирования [7] можно получить следующее соотношение для эффективности генерации УФ излучения η :

$$\eta \sim N_{OH}^* A_{OH}^* R^2 / (iE) \sim b_i / \lambda_{OH}. \tag{4}$$

В соотношении (4) действительно отражаются два фактора, влияющие на эффективность генерации: обратная пропорциональность длине свободного пробега молекул гидроксидов λ_{OH} (фактически это соответствует росту τ_{OH}), увеличивающая эффективность с ростом давления, и пропорциональность подвижности ионов b_i , которая уменьшается с увеличением давления.

В случае, когда буферным газом является один газ (аргон), подвижность ионов определяется двумя процессами – резонансной перезарядкой (ионы аргона движутся в собственном газе) и ион-атомным поляризационным взаимодействием. В случае присутствия второго инертного газа (Ne или He), подвижность ионов (аргон) по отношению к этому второму газу будет определяться только ион-атомным поляризационным взаимодействием.

Влияние столкновений ионов с молекулами воды и/или гидроксила, как показывают оценки, в исследованных условиях мало в силу малости концентрации молекул воды по сравнению с концентрацией атомов аргона. Для разряда в смеси (Ar + H₂O) подвижность ионов аргона и длину свободного пробега молекул гидроксила можно представить следующим образом:

$$b_i \sim (v_{ia})^{-1} \sim (N_o Q^{o_{ia}})^{-1}, \quad \lambda_{OH} \approx (N_o Q^{o_{OH}})^{-1}, \quad (5)$$

где v_{ia} есть частота столкновений ионов аргона с атомами аргона, определяемая эффективным сечением $Q^{o_{ia}}$, которое, в свою очередь, определяется двумя вышеупомянутыми процессами, $Q^{o_{OH}}$ – эффективное сечение столкновений молекул гидроксила с атомами инертного газа. Из (4) и (5) легко получить связь эффективности генерации УФ излучения гидроксила с характеристиками сталкивающихся частиц:

$$\eta_o \sim Q^{o_{OH}}/Q^{o_{ia}}. \quad (6)$$

Индексом «о» здесь для определенности отмечена эффективность разряда в смеси паров воды только с аргоном.

Добавление второго инертного газа при прочих равных условиях увеличивает время диффузии молекул гидроксила к стенкам трубки и, таким образом, может увеличить концентрацию молекул OH. Легко получить, что в этом случае эффективность η_1 будет пропорциональна дроби, в числителе и знаменателе которой добавляются соответствующие слагаемые, характеризующие взаимодействие со вторым инертным газом:

$$\eta_1 \sim (N_o Q^{o_{OH}} + N_1 Q^{1_{OH}})/(N_o Q^{o_{ia}} + N_1 Q^{1_{ia}}). \quad (7)$$

Здесь N_1 есть концентрация второго инертного газа, $Q^{1_{OH}}$ – эффективное сечение столкновений молекул гидроксила с атомами второго инертного газа, $Q^{1_{ia}}$ – поляризационное сечение взаимодействия ионов аргона с атомами второго инертного газа. Подчеркнем, что эффективное сечение $Q^{1_{ia}}$ учитывает только поляризационное взаимодействие, поскольку резонансная перезарядка в данном случае невозможна. Легко показать, что требование $\eta_1 > \eta_o$ приводит к простому неравенству:

$$Q^{1_{OH}}/Q^{o_{OH}} > Q^{1_{ia}}/Q^{o_{ia}}. \quad (8)$$

Оценка максимально достижимого роста эффективности генерации УФ излучения гидроксила с использованием соответствующих сечений дает следующие результаты: в случае $N_1 \gg N_o$ рост эффективности составляет примерно 2 раза для разряда в смеси (Ar + Ne) и примерно 2.5 раза для разряда в смеси (Ar + He).

Очевидно, что максимальный рост эффективности УФ излучения гидроксила следует ожидать в случае, когда концентрация атомов второго добавляемого инертного газа много больше концентрации атомов аргона. При этом необходимо, чтобы процессы возбуждения и ионизации атомов второго газа были несущественными. Однако, также очевидно, что предел «разбавления» аргона вторым инертным газом должен существовать, потому что в пределе, когда аргона пренебрежимо мало, разряд должен поддерживаться ионизацией этого второго газа. На первый взгляд, большая разница в концентрациях маловероятна. Тем не менее, можно привести ряд соображений, позволяющих утверждать, что на самом деле выполнение условия $N_1 \gg N_0$ вполне реально.

В исследованных нами условиях разряда в аргоне – давление инертного газа 1 Тор и выше, электрический ток составляет сотни мА, радиус разрядной трубки > 1 см – процессы возбуждения атомов аргона являются ступенчатыми. Присутствие паров воды может только усилить роль ступенчатых процессов, поскольку приведет к уменьшению числа быстрых электронов в энергетическом распределении из-за увеличения числа неупругих столкновений электронов с молекулами воды и продуктами ее разрушения в условиях разряда (прежде всего, с молекулами гидроксила). По этой причине «критической» (пороговой) энергией для поддержания разряда будет энергия возбуждения первых уровней атома аргона 11.55 эВ. Эта энергия заметно меньше энергии возбуждения атомов неона (16.62 эВ) и гелия (19.82 эВ), не говоря уже об энергиях ионизации этих атомов. Учитывая, что средняя энергия распределения электронов не превышает 1.5-2 эВ, следует ожидать, что процессы с пороговой энергией > 16 эВ будут несущественны.

Разряды в смесях газов с большой разницей в концентрациях (отношение концентраций может достигать 10^{-2} - 10^{-3}) известны и достаточно хорошо исследованы. Примерами таких разрядов могут служить разряды в смеси паров металлов (Hg, Cd, Zn, Na, K, Cs и др.) с легкими (He, Ne, Ar) инертными газами. Например, наиболее хорошо изученный разряд в смеси паров ртути с аргонном в условиях близких к условиям работы ртутных люминесцентных ламп осуществляется при давлении аргона 3-5 Тор и давлении паров ртути $\sim 6 \cdot 10^{-3}$ Тор. При этом аргон играет роль буферного газа, влияющего только на процессы диффузии и дрейфа частиц.

Разряд в смеси инертных газов также может обладать похожими свойствами. В работе [7] исследовался разряд в смесях He-Ar и He-Xe с целью определения констант скоростей конверсии атомарных ионов. Для решения поставленной задачи создавался разряд, в котором концентрация атомов гелия была более чем на два порядка больше концентрации атомов аргона или ксенона. Тем не менее, ионизационный баланс плазмы определялся именно этим более тяжелым инертным газом. Другими словами, гелий являлся буферным газом, атомы которого не возбуждаются и не ионизируются, хотя его концентрация много больше концентрации более тяжелого инертного газа. Эти данные подтверждают возможность заметного увеличения эффективности при

использовании добавки, по крайней мере, гелия к разряду в смеси аргона с парами воды.

В **третьей главе** исследуется возможность повышения эффективности УФ излучения молекул гидроксила за счет каталитического разрушения молекул воды с использованием диоксида титана TiO_2 .

Из модели [6] следует, что концентрации молекул гидроксила в основном и возбужденном состояниях пропорциональны концентрации молекул воды (см. (2) и (3)). Однако, непосредственное увеличение концентрации молекул воды в плазме повышением температуры нагрева стенок трубки не приводит к росту эффективности излучения 306.4 нм. Как показывает эксперимент, существует оптимальное давление паров воды, соответствующее температуре стенок $\sim (50-60)^\circ C$ [5, 6]; дальнейшее увеличение давления паров воды уменьшает эффективность. Рост концентраций N_{OH} и N^*_{OH} без увеличения концентрации молекул воды можно попытаться получить с помощью использования катализатора, ускоряющего разрушение молекул воды с рождением радикала OH. Известно [8], что таким катализатором является диоксид титана TiO_2 , ускоряющий реакцию $H_2O \rightarrow OH + H$ в присутствии ультрафиолетового излучения, что легко реализовать в разрядной плазме. Желаемый эффект может быть достигнут с помощью покрытия внутренней поверхности трубки (люминофора) слоем диоксида титана. Однако, диоксид титана, как известно, хорошо поглощает ультрафиолетовое излучение с длиной волны < 350 нм, поэтому его использование в качестве покрытия стенок трубки может ухудшить выход УФ излучения из плазмы. Влияние этого эффекта может быть уменьшено соответствующим размещением TiO_2 на внутренней поверхности трубки, например, в виде тонких полос или размещения в приэлектродной области и т.п. В данной работе использовался слой TiO_2 , покрывающий всю внутреннюю поверхность разрядной трубки. В этом случае влияние дополнительного процесса разрушения молекул воды максимально, что облегчает регистрацию и экспериментальное исследование данного эффекта.

Разрушение молекул воды за счет действия катализатора будет происходить тогда, когда молекулы воды будут контактировать с TiO_2 , т.е. со стенкой разрядной трубки. Следовательно, интенсивность этого процесса должна быть пропорциональна обратному времени диффузии молекул воды к стенкам трубки $\tau_{H_2O}^{-1}$. Соответствующие слагаемые были включены в систему уравнений (1) для компонентов рассматриваемой плазмы (здесь и далее дополнительные слагаемые выделены **жирным шрифтом**):

$$\begin{aligned}
 \partial N_m / \partial t &= N_o n_e Z_{om} - N_m n_e Z_{mr} - N_m N_{H_2O} Z_{qu} , \\
 \partial N_{OH} / \partial t &= N_m N_{H_2O} Z_{qu}^{OH} + N^*_{OH} A^*_{OH} - N_{OH} n_e Z^*_{OH} - N_{OH} / \tau_{OH} + N_{H_2O} \beta / \tau_{H_2O} , \\
 \partial N^*_{OH} / \partial t &= N_m N_{H_2O} Z^*_{qu} + N_{OH} n_e Z^*_{OH} - N^*_{OH} A^*_{OH} , \\
 \partial N_H / \partial t &= N_m N_{H_2O} Z^H_{qu} - N_H / \tau_H + N_{H_2O} \beta / \tau_{H_2O} .
 \end{aligned} \tag{9}$$

По сравнению с системой (1) второе и четвертое уравнения в (9) содержат дополнительные слагаемые, в которых β есть вероятность разрушения

молекулы воды на Н и ОН при столкновении с диоксидом титана (со стенкой разрядной трубки).

В случае стационарного разряда левые части уравнений (4) равны нулю, и решение может быть представлено следующим образом:

$$\begin{aligned}
 N_m &= N_0 n_e Z_{om} (n_e Z_{mr} + N_{H_2O} Z_{qu})^{-1}, \\
 N_{OH} &= N_{H_2O} N_m (Z_{qu}^{OH} + Z_{qu}^*) \tau_{OH} + \beta N_{H_2O} \tau_{OH} / \tau_{H_2O}, \\
 N_{OH}^* &= N_{H_2O} N_m (A_{OH}^*)^{-1} [Z_{qu}^* + n_e Z_{OH}^* \tau_{OH} (Z_{qu}^{OH} + Z_{qu}^*)] + \\
 &\quad \beta N_{H_2O} n_e Z_{OH}^* (A_{OH}^*)^{-1} \tau_{OH} / \tau_{H_2O}, \\
 N_H &= N_{H_2O} N_m Z_{qu}^H \tau_H + \beta N_{H_2O} \tau_H / \tau_{H_2O}.
 \end{aligned} \tag{10}$$

Из (10) видно, что концентрации молекул гидроксила в основном и возбужденном состояниях действительно больше по сравнению с концентрациями в случае отсутствия каталитического разрушения молекул воды (выделенные жирным шрифтом слагаемые, пропорциональные вероятности β , положительны). Это, очевидно, приведет к увеличению как интенсивности ультрафиолетового излучения молекул гидроксила, испускаемого единицей объема плазмы, так и эффективности генерации этого излучения.

Обнаруженный эффект зависит от вероятности β . Оценки, сделанные для оптимальных с точки зрения генерации УФ излучения молекул ОН, дают следующие соотношения:

$$N_{OH}^* / N_{H_2O} \sim N_{OH} / N_{H_2O} \sim N_m (Z_{qu}^{OH} + Z_{qu}^*) \tau_{OH} + \beta \tau_{OH} / \tau_{H_2O}. \tag{11}$$

Полученные соотношения показывают, что относительный рост концентрации молекул гидроксила в основном и возбужденном состояниях одинаков. Первое слагаемое в (11), как показывают оценки, равно примерно 0.45, второе слагаемое фактически равно вероятности β , поскольку отношение τ_{OH} / τ_{H_2O} близко к 1 из-за близости масс и дипольных моментов молекул гидроксила и воды. В случае, если $\beta \approx 1$, рост возбужденных молекул гидроксила может быть существенным (до трех раз), что приведет к соответствующему увеличению интенсивности 306.4 нм и увеличению эффективности ее генерации.

Для экспериментального исследования влияния катализатора на свойства исследуемой плазмы использовалась экспериментальная установка, которая включала в себя разрядную трубку, систему питания и стабилизации разряда, полихроматор Ocean Optics DS2000 для измерения спектра излучения плазмы (диапазон измерения 220-850 нм), вакуумное оборудование. Разряд создавался в стеклянной трубке, внутренняя поверхность которой была покрыта слоем люминофора и слоем катализатора TiO_2 . Внутренний диаметр разрядной трубки составлял 15-30 мм, длина трубки – 25-30 см. Трубка имела стандартные (BaO-SrO-CaO)-электроды для ртутных люминесцентных ламп. Давление инертного газа варьировалось в диапазоне 65-2700 Па, электрический ток – в диапазоне 100-600 мА, давление паров воды изменялось от 0 до 10 Па. Покрывающий

внутреннюю поверхность трубки люминофор имел максимум полосы поглощения около 300 нм (вблизи излучения молекул ОН 306.4 нм), и излучение люминофора служило индикатором появления молекул гидроксила в разряде. Другим косвенным индикатором появления молекул ОН служило излучение атомарного водорода и, прежде всего, – линии H_{α} (656.3 нм).

Поскольку люминофор является хорошим поглотителем молекул воды при низких температурах и источником молекул воды при его нагревании, разрядная трубка помещалась в водяной жакет, температура которого могла изменяться в диапазоне (5-95)°С с точностью 0.1°С. Перед зажиганием разряда люминофор насыщался определенным количеством воды при температуре $\leq 20^{\circ}\text{C}$. Как показали экспериментальные исследования, при таких температурах давление паров воды в разрядном объеме было достаточно мало и не влияло на характеристики разряда в инертном газе. Нагрев стенок разрядной трубки приводил к выделению молекул воды из люминофора.

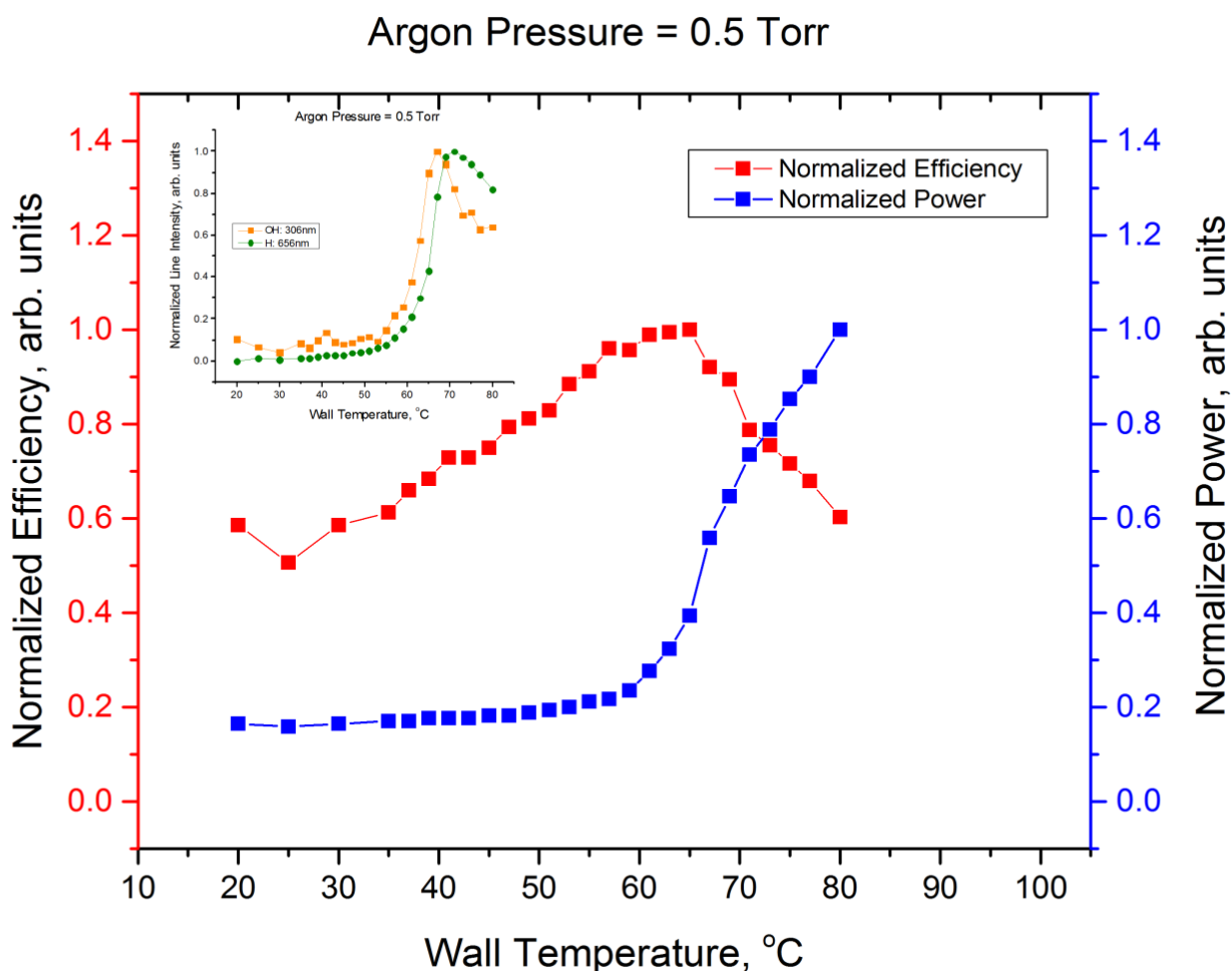


Рис. 1. Потребляемая разрядом мощность W , эффективность η и интенсивности линии атомарного водорода H_{α} 656 нм и полосы гидроксила 306.4 нм в зависимости от температуры стенок разрядной трубки.

На **Рис. 1** приведены результаты измерения характеристик разряда в смеси паров воды с аргоном в трубке, внутренняя поверхность которой была покрыта слоем катализатора TiO_2 . Измерялись потребляемая разрядом мощность W , эффективность η и интенсивности линии атомарного водорода H_α 656 нм и полосы гидроксила 306.4 нм при 0.5 Тор.

В целом полученные зависимости довольно близки к тем, что получаются в разряде без катализатора [5, 6]. Однако, есть заметная разница. Как показывает эксперимент, при давлениях аргона $< 1\text{-}2$ Тор рост вводимой в разряд мощности, интенсивностей водорода и гидроксила происходит существенно быстрее, чем в случае разряда без катализатора. При давлении аргона 0.5 Тор основной рост мощности и интенсивностей происходит в температурном интервале $\Delta T \sim 5^\circ\text{C}$ при изменении температуры от 60 до 65 $^\circ\text{C}$ (см. **Рис. 1**, в левом верхнем углу рисунка приведены интенсивности). Для сравнения на **Рис. 2** приведено изменение вводимой в разряд мощности для разрядов без TiO_2 в смеси паров воды с неоном, аргоном и криптоном [5]. Видно, что сравнимый рост потребляемой мощности для разряда в смеси с аргоном происходит в температурном интервале $\Delta T \sim 20^\circ\text{C}$. Это свидетельствует о том, что каталитическое разрушение молекул воды в разряде действительно влияет на процессы в плазме и, прежде всего, на скорость рождения молекул гидроксила.

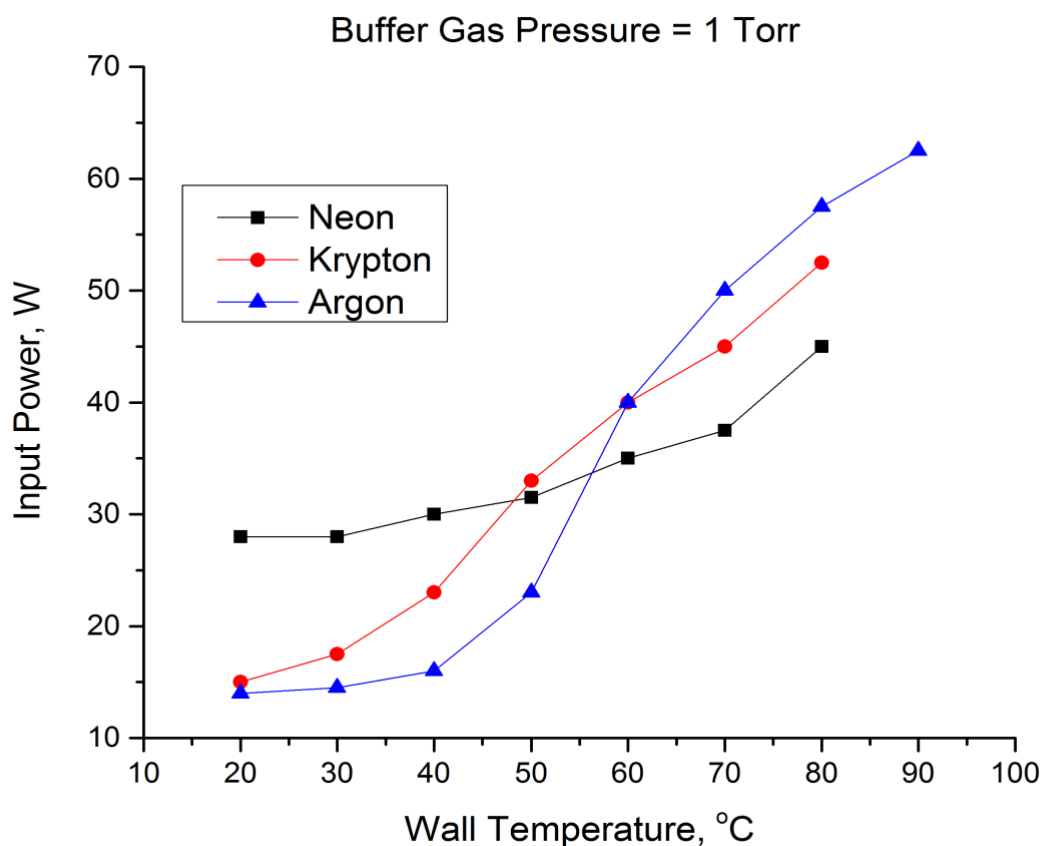


Рис. 2. Температурная зависимость потребляемой мощности W для разрядов с различными инертными газами (Ne, Ar, и Kr) [5]; давление инертного газа $P_{RG} = 1$ Тор, электрический ток $i = 0.3$ А.

Увеличение давления аргона приводит к уменьшению влияния катализатора TiO_2 . Измерения соответствующих характеристик при давлениях аргона 5 Тор и 10 Тор показало, что рост интенсивности излучения атомарного водорода и гидроксила становится сравнимым с тем, что наблюдается в разрядах без катализатора. Это объясняется уменьшением потока молекул воды к стенкам трубки при увеличении давления и, следовательно, уменьшением числа столкновений молекул воды с катализатором на стенках трубки.

Ускорение роста концентраций молекул гидроксила в основном и возбужденном состояниях, концентрации атомов водорода и интенсивности излучения 306.4 нм следует также из уравнений (9): первые производные dN_{OH}/dN_{H_2O} , dN^*_{OH}/dN_{H_2O} , dN_H/dN_{H_2O} и, соответственно, dI_{OH}/dN_{H_2O} в присутствии катализатора TiO_2 содержат дополнительные положительные слагаемые (эти слагаемые выделены жирным шрифтом).

Измерение оптических и энергетических характеристик разряда с катализатором позволили оценить световую отдачу исследуемого разряда. К сожалению, полученные величины не превосходили того, что было получено в работах [5, 6]. По нашему мнению, это было связано с сильным поглощением УФ-излучения двуокисью титана, что существенно уменьшало возбуждение люминофора излучением гидроксила. Как уже отмечалось, данная проблема может быть решена соответствующим размещением слоя TiO_2 в таких частях разрядной трубки или в таком количестве, которые не мешают возбуждению люминофора.

Четвертая глава посвящена описанию результатов исследования импульсно-периодического разряда в смеси паров воды с аргоном.

Импульсный (импульсно-периодический) режим питания тлеющего разряда отличается от режима постоянного тока по крайней мере в двух отношениях: 1) существенным ростом напряженности электрического поля в импульсе тока, что обогащает функцию распределения электронов быстрыми электронами, и 2) возможным «включением» новых процессов при уменьшении средней энергии электронов в послесвечении разряда (столкновения второго рода, рекомбинация заряженных частиц, рождение молекулярных ионов и др.). Для исследуемого в данной работе разряда первое приводит к увеличению в энергетическом балансе электронов доли мощности, идущей на неупругие процессы (возбуждение и ионизация атомов и молекул), и, в конечном счете, к росту излучения [2], второе – к возможному образованию отрицательных ионов, чему способствует низкая средняя энергия электронов и наличие частиц, способных к образованию отрицательно заряженных частиц – H, O, OH, H_2O и, возможно, других. Образование отрицательных ионов уменьшает подвижность электронов и приводит к росту напряженности продольного электрического поля, т.е. к росту рассеиваемой в плазме мощности.

В патенте [9] предложен способ получения оптического излучения с использованием импульсно-периодического разряда в молекулярном газе. Рассматривался разряд в смеси инертного газа с малой добавкой молекулярного газа. При этом полагалось, что электроны получают энергию от электрического

поля с напряженностью E и теряют ее главным образом при неупругих столкновениях с атомами инертного газа и молекулами добавки. Это предположение хорошо выполняется в случае рассматриваемого нами разряда постоянного тока в смеси аргона с парами воды, причем неупругие столкновения с молекулами воды могут быть заметно более важными, чем неупругие столкновения с атомами аргона. Используя результаты патента [9] можно оценить напряженность электрического поля, которая обеспечит увеличение энергии, идущей на электронное возбуждение атомов и молекул:

$$E \geq \{\varepsilon_{\text{mol,atom}}^* \nu_{\text{mol}}/[eb_e]\}^{1/2}, \quad (12)$$

где e и b_e есть заряд и подвижность электрона, ν_{mol} – частота колебательно-вращательных столкновений электронов с молекулами добавки, $\varepsilon_{\text{mol,atom}}^*$ – энергия возбуждения электронного состояния атома или молекулы. При $\varepsilon_{\text{mol,atom}}^* \sim 10$ эВ, давлении аргона ~ 1 Тор и концентрации молекул воды $\sim 10^{14}$ - 10^{15} cm^{-3} можно получить для требуемой величины напряженности поля E_{pulse} следующее неравенство:

$$E_{\text{pulse}} \geq 10 \text{ V/cm} . \quad (13)$$

Импульсно-периодический разряд в смеси паров воды с инертными газами не исследовался, и вопрос о возможности повышения эффективности генерации УФ излучения гидроксила оставался открытым. Влияние двух факторов, один из которых – рост напряженности поля – приводит к увеличению эффективности, а второй – рождение отрицательных ионов – ведет к возможному уменьшению эффективности, явился стимулом экспериментального исследования такого разряда.

Для измерения напряженности продольного электрического поля E в положительном столбе разряда в смеси паров воды с инертными газами использовалась экспериментальная установка, аналогичная описанной в работе [7]. В разрядную трубку вводились два электрических цилиндрических молибденовых зонда, ориентированных перпендикулярно оси трубки. Конструкция трубки представлена на Рис. 3. Поскольку для стабилизации и изменения температуры стенок разрядной трубки использовался водяной жакет, выводящие электроды зондов располагались вдоль трубки.

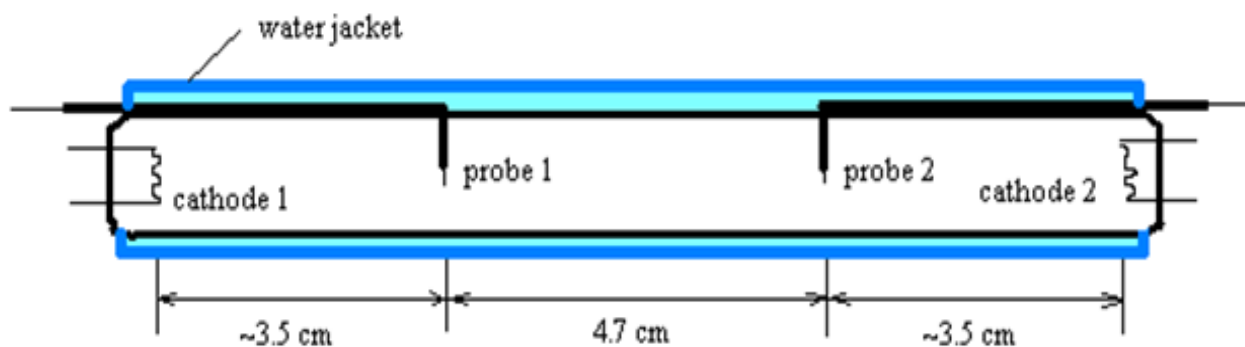


Рис. 3. Конструкция разрядной трубки с зондами.

Импульсно-периодический режим питания разряда создавался с помощью схемы, представленной на Рис. 4. Последовательно с разрядной трубкой включался полевой транзистор, на затвор которого поступали импульсы с генератора и запирали его на время импульса. Величину тока в импульсе можно было выбирать с помощью сопротивлений, включенных последовательно с трубкой и транзистором, а также изменением напряжения питания схемы. На этом рисунке показана также мини-камера для измерения полного светового потока, испускаемого плазмой.

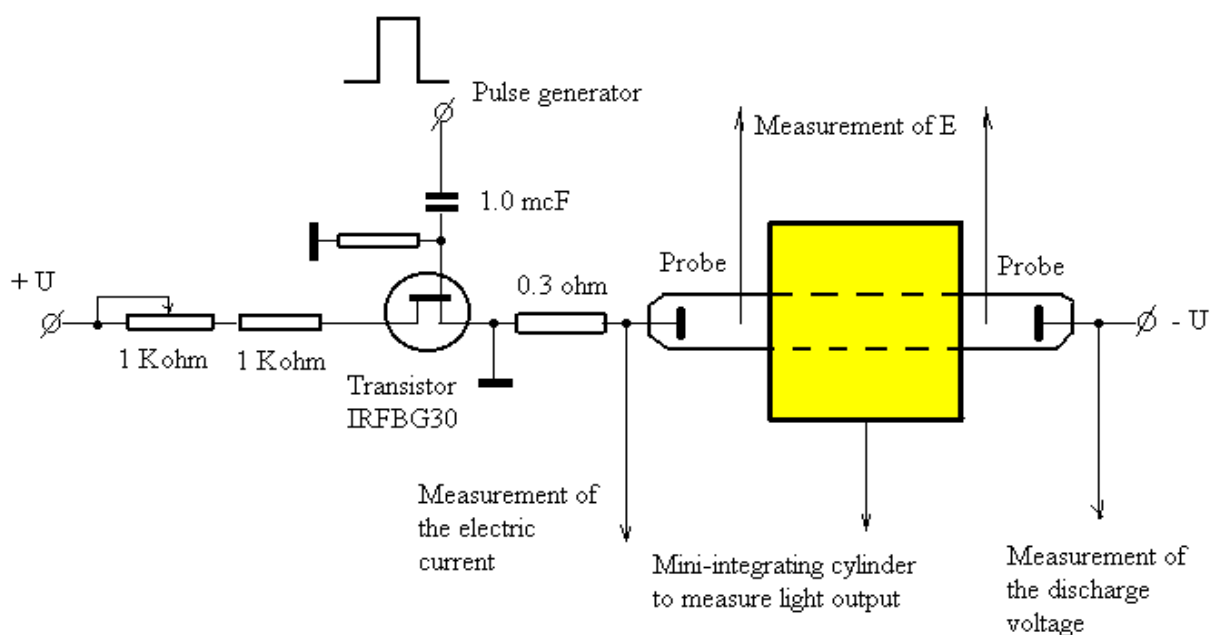


Рис. 4. Схема создания импульсно-периодического разряда. На этом же рисунке показана мини-камера (mini-integrating cylinder) для измерения полного светового потока, испускаемого плазмой.

Измерения проводились следующим образом. Измерялись напряжения между анодом и катодом U_{ac} , анодом и первым и вторым зондами U_{a1} и U_{a2} , напряжение между зондами U_{12} , напряжения между катодом и зондами U_{c1} и U_{c2} . Напряженность продольного электрического поля рассчитывалась по формуле

$$E = U_{12}/l_{12} , \quad (14)$$

где l_{12} есть расстояние между зондами. Полное падение напряжения в приэлектродных областях $U_{electrode}$ рассчитывалось с помощью соотношения

$$U_{electrode} = U_{ac} - E \cdot l_{col} , \quad (15)$$

где l_{col} – длина положительного столба. При этом полагалось, что длины катодной и анодной областей много меньше длины положительного столба,

поэтому в качестве l_{col} бралось расстояние между электродами (визуальные наблюдения подтверждают это допущение).

На следующих **Рис. 5** и **Рис. 6** представлены результаты измерения электрического тока $i(t)$, напряжения на электродах разрядной трубки $U_{ac}(t)$ и напряженности продольного электрического поля $E(t)$ в положительном столбе разряда в смеси паров воды и аргона при давлении аргона 1 Тор и двух температурах стенок трубки – 30°C и 60°C. Частота повторения импульсов была 5 КГц, скважность импульсов – 2, разрядный ток в импульсе – 300 мА.

Длительность импульсов (100 мкс) для исследованных условий была достаточно большой, чтобы к концу импульса характеристики плазмы были близки к характеристикам разряда постоянного тока при 300 мА. Это хорошо видно из рисунков: разрядный ток становится равным 300 мА, напряженность поля и напряжение на электродах выходят на плато.

При температуре стенок 30°C характеристики плазмы близки к тому, что наблюдается в разряде в чистом аргоне. Например, напряженность электрического поля в конце импульса составляет примерно 1 В/см, что совпадает со значениями в разряде постоянного тока [6] при давлении аргона 1 Тор и токе 0.3 А.

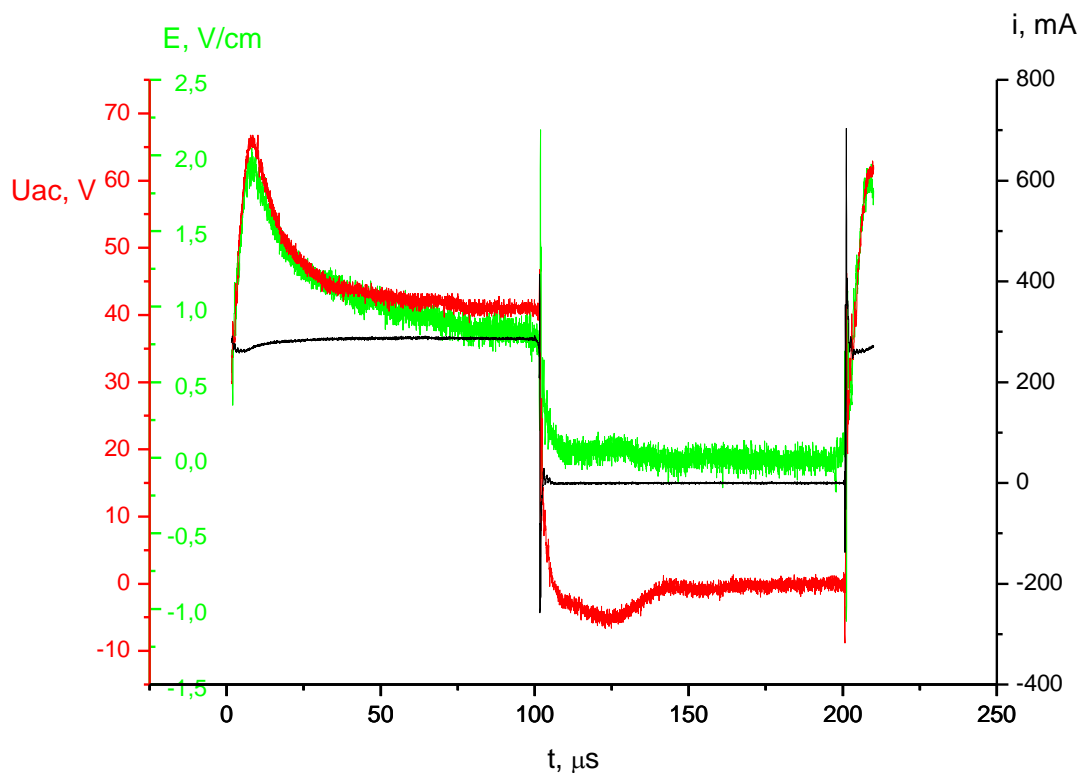


Рис. 5. Напряжение на разрядной трубке $U_{ac}(t)$, электрический ток $i(t)$ и напряженность продольного электрического поля $E(t)$ при импульсно-периодическом питании (Ar + H₂O)-разряда при температуре стенок трубки 30 °С. Частота повторения импульсов 5 КГц, скважность импульсов – 2, давление аргона – 1.0 Тор.

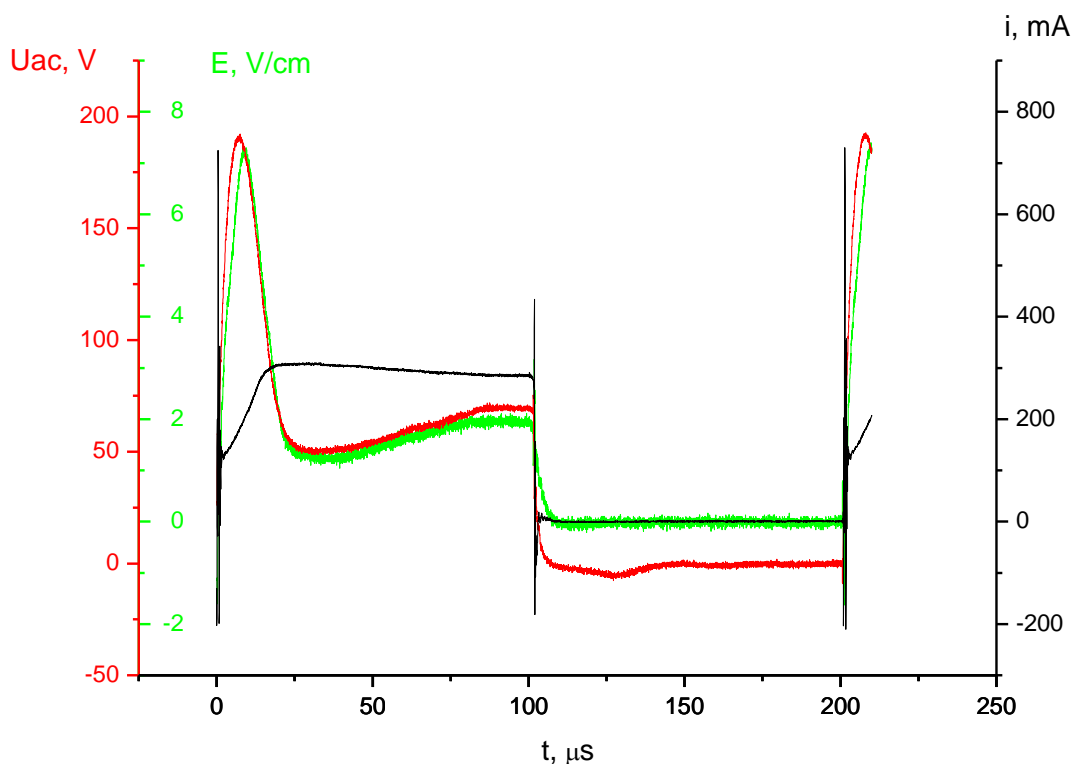


Рис. 6. То же, что и на Рис. 5, но при температуре стенок трубки 60°C.

Увеличение температуры стенок разрядной трубки до 60°C существенным образом изменяет измеряемые характеристики. Прежде всего, обращает на себя внимание временной ход всех трех характеристик. При 30°C форма разрядного тока в импульсе близка к прямоугольной, напряжение на электродах и напряженность поля имеют максимум в начале импульса и затем релаксируют к значению в разряде постоянного тока с характерным временем порядка 40-50 мкс. Напряжение на трубке к концу импульса (~ 40 В) также становится практически равным напряжению разряда постоянного тока к концу импульса (~ 40 В [6]). При 60°C в начале импульса ток начинает расти от значения ~130 мА, его рост наблюдается в течение 20-25 мкс, достигает слабого максимума и затем медленно уменьшается к концу импульса. Полученные времена релаксации плазменных характеристик при 60°C примерно вдвое меньше (~15-20 мкс), чем в разряде в чисто аргоне (40-50 мкс при 30°C). Наконец, в начале импульса тока при 60°C напряженность электрического поля примерно в 4 раза (7-8 В/см в пике и 2 В/см в конце импульса) больше значения в разряде постоянного тока при данной температуре, в то время как при 30°C рост составляет примерно 2 раза (2 В/см и 1 В/см соответственно). Это же относится и к напряжению на электродах трубки: при 60°C наблюдается рост примерно в 3 раза, при 30°C – примерно в 1.5 раза.

Заметно меньшая величина тока и более сильный рост напряженности электрического поля в начале импульса могут быть связаны с уменьшением проводимости плазмы, т.е. с уменьшением числа свободных электронов. За счет гибели в результате амбиполярной диффузии их концентрация уменьшается

примерно вдвое (см. Рис. 5 для 30°C), что видно из примерно двукратного увеличения напряженности поля в начале импульса и величины тока, практически равного току в конце импульса. При 60°C потери электронов за счет диффузии должны быть примерно теми же, что и при 30°C, поскольку подвижность электронов в обоих случаях определяется столкновениями электронов с атомами аргона. Однако, низкое значение тока в начале импульса и значительный рост напряженности электрического поля свидетельствуют о заметно более сильном уменьшении проводимости: полученные данные позволяют оценить это уменьшение в 7-8 раз. Наиболее вероятной причиной наблюдаемого явления, с нашей точки зрения, является образование отрицательных ионов в послесвечении разряда при уменьшении средней энергии электронов. В нашем случае отрицательные ионы могут быть разного рода, и наиболее вероятные из них – это H^- , OH^- , H_2O^- . В принципе, возможно образование и более сложных отрицательно заряженных комплексов на основе этих ионов.

К сожалению, возможное образование отрицательных ионов в послесвечении разряда и связанное с этим уменьшение подвижности электронов (увеличение рассеиваемой в плазме электрической мощности) привело, по нашему мнению, к отрицательному результату увеличения световой отдачи в исследованном диапазоне разрядных условий и параметров импульсной модуляции. Это подтверждается Рис. 7, на котором приведена световая отдача η импульсно-периодического разряда по отношению к светоотдаче разряда постоянного тока при варьировании температуры стенок и отношения длительности импульса τ_{pulse} к периоду повторения импульсов T – τ_{pulse}/T . Частота повторений импульсов составляла 5 КГц, давление аргона – 1.0 Тор.

Из рисунка видно, что увеличение скважности (уменьшение отношения τ_{pulse}/T) действительно увеличивает эффективность разряда как целого. При низкой температуре стенок это увеличение заметнее (более, чем в два раза), при 40°C рост составляет примерно 1.5 раза, при 60°C роста почти нет. При низкой температуре стенок результат достаточно очевиден, поскольку разряд практически протекает в чистом аргоне и в импульсе тока напряженность электрического поля заметно превосходит напряженность поля в разряде постоянного тока. Увеличение температуры стенок приводит к появлению отрицательных ионов и уменьшению роста эффективности.

Увеличение частоты повторения импульсов и изменение других условий создания разряда (увеличение давления аргона до 6 Тор) не меняют сделанных выводов.

Газовый разряд с различными молекулярными добавками представляет большой интерес не только в связи с источниками оптического излучения (источниками света), но и в связи с другими возможными практическими применениями – газовыми лазерами, плазмотронами, устройствами для плазменных технологий и т.п. В основе практических приложений молекулярной плазмы лежит богатство плазмохимических процессов,

характерных для такой плазмы. Например, как уже было показано, разрядная плазма в смеси инертных газов с парами воды, в которой одним из главных процессов, определяющих свойства плазмы, является тушение молекул воды возбужденными атомами аргона с образованием возбужденных молекул гидроксила, перспективна для создания экологически безопасных источников оптического излучения (света). Этот же процесс может быть причиной возникновения инверсной заселенности возбужденных состояний молекулы гидроксила $A^2\Sigma^+$.

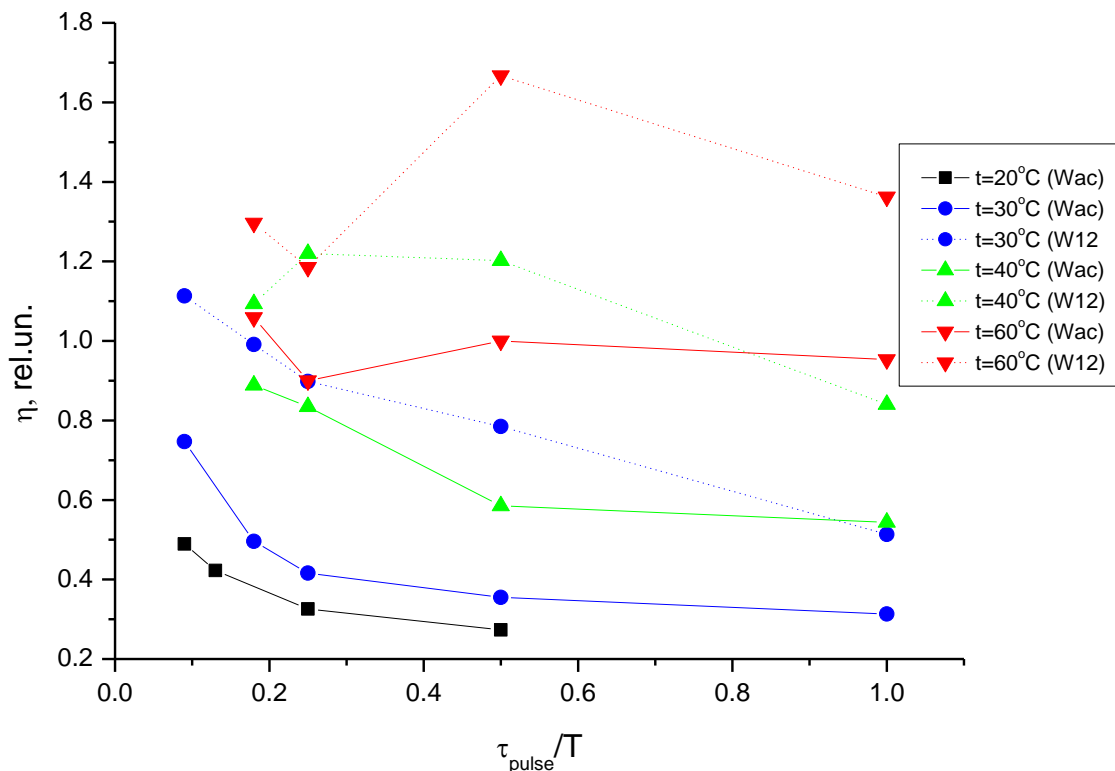


Рис. 7. Относительная эффективность разряда как целого (эти данные обозначены сплошной линией и отмечены как W_{ac}) и эффективность положительного столба (W_{12}) (пунктир) импульсно-периодического разряда в смеси паров воды и аргона в зависимости от отношения τ_{pulse}/T при разных температурах стенок разрядной трубки. Частота повторения импульсов 5 КГц, давление аргона 1 Тор.

Построенная модель данного разряда позволила определить отношение концентрации возбужденных молекул гидроксила N^*_{OH} к концентрации молекул в основном состоянии N_{OH} :

$$N^*_{OH}/N_{OH} = Z^*_{qu}[(Z^{OH}_{qu} + Z^*_{qu})(A^*_{OH} \tau_{OH})]^{-1} + n_e Z^*_{OH}/A^*_{OH}. \quad (16)$$

Первое слагаемое в (16) связано с процессами тушения возбужденных атомов аргона молекулами воды, второе отвечает за возбуждение молекул гидроксила электронами.

Оценка отношения $N^*_{\text{OH}}/N_{\text{OH}}$ показывает, что в исследованных разрядных условиях оно вряд ли может быть больше единицы. В первом слагаемом в правой части (1) определяющим является произведение $A^*_{\text{OH}T_{\text{OH}}}$, стоящее в знаменателе. Эффективная вероятность A^*_{OH} радиационного разрушения возбужденной молекулы $\text{OH}(A^2\Sigma^+)$ равна $\sim 10^6 \text{ с}^{-1}$, что дает эффективное время жизни возбужденного состояния $\sim 10^{-6} \text{ с}$, в то время как характерное время диффузии молекул OH к стенкам, как показывают оценки, на два-три порядка больше. Результатом этого является то, что первое слагаемое в (1) в исследованных условиях $\ll 1$. Второе слагаемое $n_e Z^*_{\text{OH}}/A^*_{\text{OH}}$, как показывают оценки с использованием сечения возбуждения молекулы OH в состояние $A^2\Sigma^+$ и известных концентраций электронов в сходных условиях, также много меньше единицы. Следовательно, получение инверсной заселенности всего возбужденного состояния $A^2\Sigma^+$ по отношению к основному состоянию за счет тушения возбужденных (в основном метастабильных) атомов аргона молекулами воды маловероятно.

Имеется еще одна возможность получения инверсии за счет неравновесности распределения заселенностей по колебательно-вращательным уровням молекулы OH внутри состояния $A^2\Sigma^+$. Во-первых, рождение возбужденных состояний молекулы OH в процессах тушения может давать селективное заселение определенных уровней вращательной структуры состояния $A^2\Sigma^+$ и создавать неравновесное распределение заселенностей [10]. Во-вторых, сами уровни вращательной структуры состояния $A^2\Sigma^+$ имеют разные, сильно отличающиеся, времена жизни по отношению к переходу $0 \rightarrow 0$ из электронно-колебательно-вращательного состояния $A^2\Sigma^+$ в состояние $X^2\Pi$ [11], и более быстрое разрушение нижних уровней состояния $A^2\Sigma^+$ может создать инверсию. Далее, при низком давлении газа, реализованном в данном эксперименте, скорость V-T релаксации ниже, чем скорость селективной накачки верхних возбужденных уровней молекулы гидроксила возбужденными атомами аргона, что также может обеспечить возникновение частичной инверсии.

В Заключение кратко изложены основные полученные результаты.

1. На основе анализа результатов работ по исследованию плазмы разряда в смеси паров воды с инертными газами, и прежде всего моделирования такой плазмы, определены три возможных пути повышения эффективности генерации излучения гидроксила 306.4 нм: 1) добавление более легкого инертного газа, 2) использование катализатора, ускоряющего разложение молекул воды на молекулу гидроксила и атомарный водород, 3) импульсно-периодический способ питания разряда.

2. Рассмотрена возможность увеличения эффективности генерации УФ излучения гидроксила за счет добавки к смеси паров воды с аргоном более легкого инертного газа – гелия и/или неона. Модифицирована модель плазмы, предложенная для положительного столба разряда в смеси паров воды с аргоном, на случай, когда на процессы диффузии и рассеяния энергии в плазме

влияет также более легкий добавленный инертный газ. Показано, что при определенных условиях увеличение эффективности генерации ультрафиолетового излучения плазмы может достигать 2-2.5 раз. Проведен анализ соотношения между концентрациями аргона и добавленного более легкого инертного газа, который показывает возможность существенного превышения давления более легкого газа над давлением аргона, что делает вывод о существенном увеличении эффективности весьма обоснованным.

3. Исследован разряд в смеси паров воды с аргоном в присутствии катализатора – диоксида титана, который ускоряет процесс разрушения молекул воды. На основе моделирования и экспериментальных исследований показано, что каталитическое разрушение молекул воды действительно существенно влияет на характеристики плазмы и при определенных условиях может увеличить эффективность генерации излучения гидроксила 306.4 нм до двух - трех раз.

4. Проведено экспериментальное исследование импульсно-периодического разряда в смеси паров воды с аргоном. Обнаружено существенное влияние увеличения концентрации молекул воды в разряде на характеристики импульсно-периодического разряда. Показано, что в исследуемом диапазоне разрядных условий не удается достичь заметного увеличения световой отдачи, что объясняется вероятным образованием отрицательных ионов в плазме.

5. Рассмотрена возможность получения инверсной заселенности в плазме разряда в смеси паров воды с инертными газами.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. E. Artamonova, T. Artamonova, A. Beliaeva, M. Khodorkovskii, A. Melnikov, D. Michael, **D. Mikhailov**, A. Pastor, S. Murashov, L. Rakcheeva, P. Serdobintsev, N. Timofeev, G. Zissis. Possible ways to increase the efficiency of a low-pressure water vapour discharge as a light source// *Lighting Research and Technology*, - 2015, - Vol. 47, - No. 9, - P. 1-18, - doi: 10.1177/1477153515602741

<http://lrt.sagepub.com/cgi/reprint/1477153515602741v1.pdf?ijkey=XVIHPAoJk085nLX&keythttp://lrt.sagepub.com/cgi/reprint/1477153515602741v1.pdf?ijkey=XVIHPAoJk085nLX&keytype=finite>

2. **D. Mikhailov**, A. Pastor, P. Serdobintsev, N. Timofeev, M. Khodorkovskii. Discharge Plasma in Argon-Water Vapor Mixture as a Gas Laser Medium // *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2015. - Vol. 9, - № 4. - P. 593-595.

3. N. Timofeev, G. Zissis, and **D. Mikhailov**. Glow Discharge in the Mixture of a Rare Gas and Water Vapour: properties and application to light sources // *Journal of Science and Technology in Lighting*, - 2017, - Vol. 41, - P. 42-51, - doi: 10.2150/jstl.IEIJ160000602.

Цитируемая литература

1. Рохлин Г. Н. Разрядные источники света // Энергоатомиздат. - М. - 1991. – С. 720.
2. Миленин В.М., Тимофеев Н.А. Плазма газоразрядных источников света низкого давления // Изд-во ЛГУ. - Л. - 1991. – С. 240.
3. Khodorkovsky M., Milenin V., Kidalov S., Timofeev N., Vul' A. New effective low-pressure gas discharge source of optical radiation using hydroxyl OH // Tech. Phys. Let. - 1999. - V.25. - No.1. - P. 4-6.
4. Khodorkovsky M., Milenin V., Kidalov S., Timofeev N., Vul' A. Investigation of a glow discharge in a mixture of Ar and OH // Tech. Phys. Let. – 1999. - V.25. - No.4. - P.321-323.
5. Artamonova E., Artamonova T., Belyaeva A., Gorbov D., Mikael D., Khodorkovsky M., Melnikov A., Milenin V., Murashov S., Rakcheeva L., Timofeev N. Low pressure water vapor discharge as a light source. 1. Spectroscopic characteristics and efficiency // Journal of Physics D - Applied Physics. - 2008. - Vol. 41. - № 15. - P. 155206_1-8.
6. Artamonova E., Artamonova T., Belyaeva A., Mikael D., Khodorkovsky M., Melnikov A., Milenin V., Murashov S., Rakcheeva L., Timofeev N., Zissis G. Low pressure water vapor discharge as a light source. 2. Electrical characteristics // Journal of Physics D - Applied Physics. – 2009. - Vol. 42. - № 17. - P. 175204_1-9.
7. Иванов В. А., Макасюк И. В., Приходько А. С. Константы скоростей конверсии атомарных ионов в смесях He-Ar, He-Xe // Оптика и спектроскопия. – 1992. - Т. 72. - С. 847-851.
8. Fujishima A., Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode // Nature. - 1972. - Vol. 238. - P. 5358.
9. Н. А. Тимофеев, М. А. Ходорковский, И. А. Шевкунов Патент РФ № 2436182 от 10.12.2011 “Способ получения оптического излучения”.
10. Karlov N.V. Lectures on Quantum Electronics // Nauka. – Moscow. - 1981.
11. Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy, part 2 // Applications and Fundamentals. - P.W.J.M. Boumans (Editor). - 1987. – P. 505.