

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Спектроскопия малых газовых составляющих
неравновесной низкотемпературной плазмы

В.Н. Очкин

Обсуждаются состояние и перспективы развития методов количественной оптической спектроскопии для анализа состава малых химически активных составляющих неравновесной плазмы. Возможности методов рассматриваются в их сочетании с условиями применимости как для фундаментальных исследований в области физики и химии плазмы, так и для контроля за проведением технологических процессов в реакторах в интересах энергетики, микро- и нанoeлектроники, медицины, для создания оптических покрытий, генерации активных радикалов и возбуждённых частиц.

Ключевые слова: спектроскопия, плазма, равновесие

PACS numbers: 29.30. – h, 52.25.Os, 52.70. – m

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.07.039026>

Содержание

1. Введение (1145).
 2. Прямая абсорбционная спектроскопия (1146).
 - 2.1. Поглощение и концентрации частиц, общие замечания.
 - 2.2. Методы абсорбционной спектроскопии.
 3. Измерения поглощения по косвенным признакам (1154).
 - 3.1. Индуцированная флуоресценция.
 - 3.2. Изменения ионизационного баланса плазмы при поглощении света.
 4. Рассеяние света (1159).
 - 4.1. Процессы с двумя волнами.
 - 4.2. Четырёхволновые процессы.
 5. Собственная эмиссия плазмы (1162).
 - 5.1. Абсолютные интенсивности спонтанного излучения плазмы и концентрации частиц.
 - 5.2. Актинометрия.
 - 5.3. Относительные интенсивности линий резонансных переходов при конечной оптической плотности.
 6. Примеры и результаты исследований (1165).
 7. Заключение (1165).
- Список литературы (1175).

1. Введение

Самое распространённое из четырёх известных состояний вещества в природе [1], плазма, была и остаётся объектом постоянных исследований. Они были мотивированы многочисленными применениями уже на ранней стадии развития общества, хотя широкий класс этих объектов был отнесён к отдельной агрегатной группе лишь в 1879 г. (Крукс), а термин "плазма" для частично

(или полностью) ионизованной электропроводной квазинейтральной среды введён в 1928 г. (Ленгмюр) [2]. Долгое время интерес к плазме был в основном связан с её тепловыми и оптическими свойствами, позволяющими применения для обработки пищевых продуктов и материалов, отопления помещений, освещения и навигации... Большую группу плазменных объектов от первобытного огня до факелов реактивных двигателей составляют различного рода пламёна, поддерживаемые реакциями горения. Круг интересных для практики плазменных объектов резко расширило применение для их формирования электрических источников тока и напряжения — разряды различных типов. Хотя некоторые вещества и их субстанции в "традиционных" агрегатных состояниях, например, заряды в твёрдом теле, также проявляют плазменные свойства, плазменными принято считать объекты, сформированные из газовой среды. В земных условиях это атмосфера, ионосфера, лабораторные и технологические устройства. Для них степень ионизации исходного газа, как правило, невелика, менее $10^{-1} - 10^{-3}$, и такая плазма называется низкотемпературной (НТП). Если для описания движения частиц различного сорта в поступательных и/или внутренних степенях свободы понятие температуры имеет физический смысл, нагрев НТП не превышает 10^5 К.

Интерес к высокотемпературной плазме (ВТП) с нагревом более 10^6 К, когда частицы газа многократно, до величины заряда ядер, ионизованы, связан в основном с возможностью протекания в ней ядерных реакций [3, 4]. В природе это реализуется, например, в "молодых" звёздах. С 1950-х годов работы по физике и технике таких плазменных объектов активизировались в направлениях их создания в земных условиях, прогнозировании их свойств при спонтанном инициировании (взрыв) и с намерениями создания альтернативных источников энергии с управляемым термоядерным синтезом (УТС). В данном случае важны процессы, ограни-

В.Н. Очкин. Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
Ленинский просп. 53, 119991 Москва, Российская Федерация
E-mail: ochkinvn@lebedev.ru

Статья поступила 4 июня 2021 г.,
после доработки 22 июля 2021 г.

чивающие устойчивость плазмы, это самостоятельное поле исследований вне рамок данного обзора. Опыт, однако, показывает, что и в таких объектах из-за неполной изоляции и/или особенностей динамики, важны процессы вне зон ядерных реакций, например, вблизи стенок реакторов. Фактически, наличие таких зон есть "плата" за изоляцию центральных областей и возможность утилизации выделяемой энергии. Исследования НТП ускорились и расширились с 1960-х годов в связи с разработками газовых лазеров, применениями в экологии и медицине, технологиями элементов оптики, электроники и др.

Свойства НТП сильно зависят от её химического состава, выяснение механизмов его формирования — одна из центральных задач физики и диагностики плазмы. Для НТП характерно отклонение от термодинамического равновесия. Частицы даже с одной химической формулой имеют разную реакционную способность в различных возбуждённых состояниях с энергиями термов дискретного спектра. Возрастают доля и роль атомных и молекулярных радикалов, заряженных частиц в химических превращениях; описание баланса частиц требует учёта большого числа процессов. Современные возможности моделирования позволяют оперировать с массивами из $10^2 - 10^4$ реакций, что предполагает использование примерно такого же количества входных параметров в виде констант скоростей реакций и макроскопических характеристик плазмы, и это даже в локальном приближении приводит к трудностям из-за их ограниченной точности и надёжности. Полнота кинетической схемы также требует обсуждения в каждом конкретном случае. Особое значение приобретают экспериментальные методы определения концентраций частиц разного сорта в разных состояниях. Многие аналитические методы, разработанные для газового анализа, хотя и применяются иногда для диагностики плазмы, имеют ограничения, связанные с корректностью отбора проб [5]. В этом отношении от них выгодно отличаются не возмущающие плазму методы количественной спектроскопии.

Спектроскопия НТП к настоящему времени сформировалась в научное направление. В ранних оригинальных работах и монографиях обсуждались в основном вопросы спектроскопии равновесной плазмы [2, 6]. Впоследствии больше внимания уделялось плазменным объектам с существенными отклонениями от термодинамического равновесия и селективностью элементарных процессов [7–9], в том числе с неравновесной химической кинетикой [10]. Основные современные методы спектроскопии, физические обоснования для их использования и интерпретации результатов измерений в неравновесных условиях рассмотрены в монографии [11], некоторые общие положения представлены в обзорах [5, 12–14]. Опубликованы десятки обзоров более частного характера о достижениях спектроскопии НТП, связанных либо с новой техникой измерений, либо с применениями к новым объектам.

В обзоре [15] обсуждаются некоторые методы лазерной спектроскопии для измерений концентраций радикалов в плазме атмосферного давления. В обзорах [16, 17] приведена сводка результатов работ по измерениям содержания атомов и простых молекул также в плазме атмосферного давления с помощью традиционных диодных и квантово-каскадных лазеров. Несколько обзоров посвящено спектроскопии радикалов в плазменных

струях, истекающих из капилляров и микроузоров. Из-за удачных условий транспортировки в атмосфере они находят применение в медицине, биологии, для активизации и ингибирования лекарств, обеззараживания продуктов питания [18–21]. Опубликована серия обзоров по классической и лазерной спектроскопии плазмы лабораторных и промышленных реакторов для напыления покрытий и травления деталей микроэлектроники, роста наноструктур [22, 23]. Изучению спектроскопии плазмы методами внутривибрационной лазерной спектроскопии и по затуханию света во внешнем оптическом резонаторе посвящены обзоры [24–26]. В нескольких обзорах анализируются работы, выполненные методами нелинейной лазерной спектроскопии, включая флуоресценцию и многофотонное возбуждение [27], различные версии четырёхволнового смешения [28]. В недавнем обзоре [5] анализируется положение дел с исследованиями плазмы низкого давления в условиях, характерных для пристеночного слоя в электроразрядных установках для УТС, акцентируется внимание на абсорбционных лазерных методах и ряде новых предложений по технике оптической актинометрии.

В настоящем обзоре современного состояния количественной спектроскопии НТП за основу взят перечень частиц, исследуемых в широком круге условий, сопоставляются возможности как уже применявшихся, так и наметившихся новых методов. Предполагается

- систематизировать методы по общим признакам, принятым в спектроскопии и их соответствию физическим условиям применимости в неравновесной НТП;
- дать представление о распространённости и успешности применяемых методов, диапазонах измерений концентраций частиц;
- отметить особенности экспериментальной техники и обоснованность её применения к различным объектам;
- оценить факторы, влияющие на чувствительность и точность измерений, особенности детектирования и обработки сигналов, связанных с концентрациями частиц;
- оценить характер смены приоритетов в выборе методов спектроскопии, перспективы наметившихся новых возможностей.

Такая схема могла бы стать основой для последующих обобщений появляющихся результатов и понимания перспектив спектроскопии малых составляющих неравновесной НТП.

2. Прямая абсорбционная спектроскопия

2.1. Поглощение и концентрации частиц, общие замечания

Уменьшение интенсивности света с частотой ν атомного перехода $u \rightarrow l$ (u, l — верхний и нижний уровни) при прохождении однородной среды протяжённостью z происходит по закону Бера – Бугера – Ламберта (ББЛ):

$$I(\nu, z = l) = I(\nu, z = 0) \exp [-\chi_{lu}(\nu)l]. \quad (1)$$

Величины $\chi_{lu}(\nu)$, $\chi_{lu}(\nu)l$ — спектральный показатель и коэффициент поглощения соответственно. Связь интегрального коэффициента поглощения χ_{lu} с заселённостями нижнего и верхнего уровней N_l , N_u даётся соотно-

шением

$$\chi_{lu} = \int \chi_{lu}(v) dv = \frac{h\nu_{ul}}{c} B_{lu} N_l \left(1 - \frac{g_l}{g_u} \frac{N_u}{N_l}\right), \quad (2)$$

где g_u, g_l — статистические веса, ν_{ul} — частота центра контура линии излучения, B_{lu} — коэффициент Эйнштейна для поглощения. Вместо B_{lu} часто используются другие коэффициенты Эйнштейна, силы осциллятора $f_{ul} = -f_{lu}g_l/g_u$, силы линии $S_{ul} = S_{lu} = S$ [2, 29].

Вид связи χ_{lu} с показателем поглощения для центра контура линии $\chi_{lu}(v = \nu_{lu}) = \chi_{0,lu}$ зависит от механизма уширения линии [2, 6, 9, 29]. В пренебрежении индуцированного излучением ($N_l \gg N_u$), если λ измеряется в нанометрах, N_l — в см^{-3} , χ — в см^{-1} , при доплеровском или лоренцевском уширении

$$\begin{aligned} \chi_{0,lu} &= 1,23 \times 10^{-33} \frac{g_u}{g_l} \frac{A_{ul}}{\Delta\lambda_D} \lambda_{lu}^4 N_l, \\ \chi_{0,lu} &= 0,84 \times 10^{-33} \frac{g_u}{g_l} \frac{A_{ul}}{\Delta\lambda_L} \lambda_{lu}^4 N_l, \end{aligned} \quad (3)$$

$\Delta\nu_D, \Delta\nu_L$ — ширины на полувисоте контура соответственно. Также при $N_l \gg N_u$ практикуется понятие сечения поглощения σ [см^2] одной частицей на нижнем уровне:

$$\sigma_{lu}(v) = \frac{\chi_{lu}(v)}{N_l}. \quad (4)$$

Абсорбционные методы определяют разность (отношение) N_l и N_u . Во многих случаях индуцированными переходами можно пренебречь и измерения дают значения заселённости нижних (поглощающих) уровней. В общем случае для определения полной концентрации частиц N её нужно связать с заселённостью N_k выделенного, в данном случае поглощающего, уровня k :

$$N_k = \frac{Ng_k}{Q_{in}}, \quad Q_{in} = \sum_i g_i N_i, \quad (5)$$

где Q_{in} — так называемая внутренняя статистическая сумма (сумма по связанным состояниям) частицы. Статистические веса определяются структурой частиц, величины Q_{in} зависят и от структуры термов, и от условий их возбуждения.

При термодинамическом равновесии Q_{in} определяется единой температурой T :

$$Q_{in} = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{\Delta E_{i0}}{k_B T}\right), \quad (6)$$

если энергии уровней ΔE_{i0} отсчитываются от основного состояния $k = l = 0$, k_B — постоянная Больцмана. Правила вычисления g_i и Q_{in} с учётом структуры и симметрии термов описаны в [11]. В отсутствие равновесия величина Q_{in} должна, вообще говоря, вычисляться прямым суммированием (5) по всем состояниям, что практически нереально, и неизбежны дополнительные предположения и модели.

Для атомов и их ионов внутренними являются электронные состояния. Число возбуждённых уровней может быть достаточно велико, однако в условиях плазмы оно ограничивается из-за взаимодействия заряженных частиц [11]. Дебаевская энергия взаимодействия электронов

e^2/r_D и атом в состояниях с меньшей энергией связи спонтанно ионизируется — это эффект снижения потенциала ионизации. В условиях, характерных для НТП, в атомах могут, как правило, наблюдаться уровни с главным квантовым числом $n \leq 40$.

Другое ограничение на число учитываемых уровней связано с тем, что, как правило, энергии уже первых возбуждённых уровней превышают средние энергии электронов в НТП. Если нижним уровнем перехода является основное состояние, распределение электронов по энергиям максвелловское, то в формуле (6) температура соответствует температуре электронов $T \approx T_e$. При этом значение статистической суммы может быть заменено значением статистического веса основного состояния [11].

Электронные состояния молекул имеют энергетически плотную колебательно-вращательную структуру. Для многих молекул с числом атомов $N_a \leq 5-7$ хорошо выполняется приближение независимости разных видов движения частиц в различных степенях свободы, что приводит к выражению для внутренней статистической суммы:

$$Q_{in} = Q_e Q_v Q_r, \quad (7)$$

где Q_e, Q_v и Q_r — электронная, колебательная и вращательная статистические суммы.

Электронная сумма Q_e находится по аналогии со статистической суммой в случае атомов.

Для расчёта колебательной суммы Q_v обычно используется приближение гармонического осциллятора. В этом же приближении на основе анализа релаксационных процессов при столкновениях частиц (обмен колебаниями и их тушение) может быть учтено отклонение от термодинамического равновесия путём введения индивидуальных колебательных температур T_v для каждого осциллятора. Это оправдано для долгоживущего основного или метастабильного электронного состояния. В короткоживущих возбуждённых состояниях (времена жизни меньше времени колебательной релаксации) в зависимости от механизма возбуждения значения T_v могут отличаться от таковых для основного состояния либо вообще не могут быть введены [30].

Для двухатомной молекулы прямое суммирование по формуле (6) с $\Delta E_{v0} = \nu v$ (вместо k используем общепринятое v для обозначения номера колебательного уровня, ν — частота осциллятора) при бесконечном верхнем пределе даёт

$$Q_v = \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T_v}\right)\right]^{-1}, \quad (8)$$

размерность частоты ν в волновых числах [см^{-1}] и учтено, что для всех двухатомных молекул $g_v = 1$.

Для колебаний многоатомной молекулы каждой частоте ν_n нормальных колебаний (мод) соответствует свой осциллятор. Суммирование (6) при числе мод n с учётом кратности вырождения d_n и статистических весов даёт [31, 32]

$$Q_v = \prod_{n=1}^{n'_v} (1 - Z_n)^{-d_n}, \quad Z_n = \exp\left(-\frac{h\nu_n}{k_B T_{vn}}\right), \quad (9)$$

где T_{vn} — колебательная температура в моде n .

При расчёте *вращательной* статистической суммы по (6) наиболее часто используется модель жёсткого ротатора. Из-за быстрого обмена энергиями между вращающимися и поступательно движущимися молекулами принимается равенство вращательных и кинетических температур $T_r = T$. Как и в случае колебательных температур T_v , введение T_r имеет физическое обоснование для долгоживущих электронных состояний (времена жизни больше времени вращательно-поступательного обмена энергиями) [11, 31]. Для *двухатомных* молекул

$$Q_r = \frac{1}{\sigma} \frac{k_B T_r}{hc B_v}, \quad (10)$$

B_v — вращательная постоянная колебательного уровня v , число симметрии (учитывается в статистическом весе) $\sigma = 1$ для гетероядерных молекул и $\sigma = 2$ для гомоядерных.

Для *многоатомных* молекул

$$Q_r = \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{\pi}{A_v B_v C_v}} \left(\frac{k_B T_r}{hc} \right)^3, \quad (11)$$

где A_v, B_v, C_v — вращательные постоянные, не равные друг другу у молекул типа асимметричного волчка. Для симметричного волчка две из них совпадают. Значения $\sigma = 1-24$ для ряда (2–17)-атомных молекул приведены в [11].

Приближение (7) для многоатомных молекул соответствует малости амплитуды колебаний и центробежного растяжения по сравнению с расстоянием между ядрами. Оно хорошо выполняется для большинства молекул с малым числом атомов $N_a \leq 5-7$ при относительно невысоком уровне энергии во внутренних степенях свободы. Примером нарушения этих условий является класс многоатомных молекул с внутренними вращениями или крутильными колебаниями.

Если потенциальный барьер, препятствующий свободному внутреннему вращению фрагментов молекулы, достаточно высок по сравнению с энергией возбуждения (при равновесии — с температурой), то возникают крутильные колебания и они могут рассматриваться как дополнительная колебательная степень свободы с соответствующим вкладом в колебательную статистическую сумму. Если же барьер преодолевается и возникает свободное внутреннее вращение, такое движение следует отнести не к колебательной, а к вращательной степени свободы с соответствующим учётом во вращательной статистической сумме. При этом числа симметрии σ также изменятся. Эти вопросы рассматривались в [32, 33]. Сведения о величинах барьеров для ряда молекул с внутренним вращением приведены в [11, 33]. Прямые расчёты показывают, что, например, уже в сравнительно простой молекуле CH_2 при 300 К (8) приводит к занижению внутренней статистической суммы Q_{in} примерно на 40 %, а при 1000 К — приблизительно в 3,5 раза [33]. Такие уточнения важны при абсорбционных измерениях.

2.2. Методы абсорбционной спектроскопии

При абсорбционных измерениях малых концентраций частиц важна чувствительность. Одновременно для определения полных концентраций в неравновесных условиях следует получить сведения о распределениях частиц по возбуждённым состояниям и часто желательно

провести измерения концентраций частиц различного сорта, что предполагает разработку и использование чувствительных количественных методов с широкими спектральным и динамическим диапазонами при сохранении чувствительности. На практике совокупность таких условий приводит к применению комбинаций нескольких методов. Некоторые из них известны из общей аналитической спектроскопии, другие специфичны именно для исследований плазмы. Их можно разделить на группы по типам спектров просвечиваемой плазмы излучения и способам регистрации поглощения.

2.2.1. Поглощение на фоне сплошного спектра. В области измерений поглощения просвечиваемой плазму Р источник Е (рис. 1) имеет сплошной спектр, спектр поглощения плазмы линейчатый. Спектральный прибор с входной щелью Sp выделяет интервал частот $\Delta\nu$ с линией поглощения плазмы. Выделяется одна линия, в пределах $\Delta\nu$ интенсивность сплошного спектра меняется мало, $\Delta\nu_{\alpha\beta} > \Delta\nu > \Delta\nu_{ul}$, где $\Delta\nu_{\alpha\beta}$ — расстояние в спектре до ближайшей соседней линии поглощения, $\Delta\nu_{ul}$ — полуширина поглощающей линии.

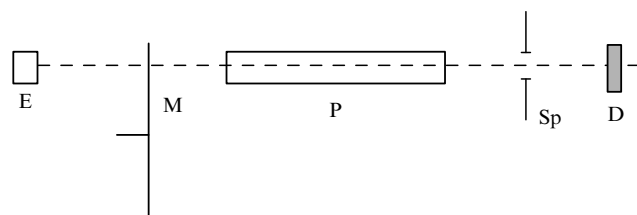


Рис. 1. Измерения поглощения. Р — плазма, Е — источник света, Sp — спектрометр, М — модулятор, D — детектор.

Для связи изменения интенсивности с заселённостями уровней по формуле (2) используют понятие полного поглощения A_G :

$$A_G = \Delta\nu \frac{I_0 - I}{I_0} = \Delta\nu A_L, \quad (12)$$

где I_0, I — интенсивности света в интервале $\Delta\nu$ от источника Е до и после выхода из плазмы. Для однородной плазмы протяжённостью L

$$A_G = \int_{\Delta\nu} [1 - \exp(-\chi_{lu}(v)L)] dv. \quad (13)$$

Для центра контура при доплеровском уширении имеем

$$A_G = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \Delta\nu_D \chi_{0,lu} L S(\chi_{0,lu} L), \quad (14)$$

при лоренцевском уширении —

$$A_G = \frac{\pi}{2} \Delta\nu_L \chi_{0,lu} L S'(\chi_{0,lu} L). \quad (15)$$

Входящие в формулы (14), (15) функции S (Ладенбурга–Леви) и S' (Ладенбурга–Райхе) табулированы [9]. При смешанном уширении Фойхта величины $A_G(\chi_{0,lu} L)$ рассчитываются численно [9, 11]. В графическом виде их называют "кривые роста Ван-Гельда". О расчёте функций S и S' для неразрешённых мультиплетов см. [11].

Отметим некоторые не всегда учитываемые обстоятельства. Из формул (3), (12)–(15) видно, что, независимо от типа уширения, при заданном $\chi_{0,lu}L$ измеряемая величина A_L тем меньше, чем больше отношение $\Delta\nu/\Delta\nu_{lu}$. Это ограничивает чувствительность измерений на фоне сплошного спектра, поскольку $\Delta\nu$ определяется спектральным прибором. Повышение разрешения сопровождается уменьшением светосилы и отношения сигнал/шум при детектировании.

При измерении абсорбции детектор D фиксирует свет и от источника E, и от плазмы P (см. рис. 1). Суммарное число спонтанных переходов в единицу времени в единице объёма плазмы и число вынужденных переходов, вызванных полем излучения просвечивающего источника со спектром u_{vE} , равно $N_u A_{ul} + N_u B_{ul} u_{vE}$. Число актов поглощения составляет $N_l B_{lu} u_{vE}$. Если излучение источника и излучение плазмы распространяются в одном телесном угле, то при равном числе актов

$$u_{vE} h\nu_{ul} (N_u B_{ul} - N_l B_{lu}) = N_u A_{ul} h\nu_{ul}, \quad (16)$$

и плазма не искажает спектр источника u_{vE} , поглощение не фиксируется. Это соответствует условию так называемого обращения спектральной линии [34]. Для источника со спектром чёрного тела при температуре T и $u_{vE} = u_{vT}$

$$\frac{N_u}{N_l} = \frac{g_u}{g_l} \exp\left(-\frac{h\nu_{ul}}{k_B T}\right) \quad (17)$$

и обращение происходит при относительной заселённости уровней u и l , соответствующей "температуре возбуждения" T_{exc} частиц в плазме, равной температуре просвечивающего источника. При $T_{\text{exc}} < T$ на фоне спектра источника видны линии излучения плазмы, при $T_{\text{exc}} > T$ — линии поглощения. Выражение (17) можно применить и для источника, не являющегося чёрным телом, — в этом случае T имеет смысл яркостной температуры T_B — и для "температуры возбуждения" частиц, усреднённой по нескольким оптическим переходам. Для измерений поглощения и концентрации частиц источник должен иметь яркостную температуру $T_B > T_{\text{exc}}$, которую для неравновесной плазмы не всегда можно оценить априори. Трудность можно обойти в эксперименте, например, чтобы детектор не фиксировал свет от плазмы, может быть использован прерыватель М между источником и плазмой (см. рис. 1). При синхронном детектировании на частоте модуляции собственное излучение плазмы является "фоновым", его влияние сводится к смещению рабочей точки детектирующей системы, что накладывает условие на линейность её отклика либо учёта этой нелинейности. Как правило, для стационарных объекта и источника при умеренных интенсивностях и фотоэлектрической регистрации условие линейности выполняется. Если плазменный объект импульсный, требуется обеспечить также необходимые частоту модуляции, быстродействие приёмника и ширину полосы пропускания системы детектирования.

Следует принять во внимание и возможное насыщение оптического перехода. Пусть весь пучок просвечивающего света с мощностью P и поперечным сечением A собирается на детекторе. Тогда изменение ΔP мощности при поглощении [35, 36]

$$\Delta P = IA \frac{\sigma_{lu} N_l}{1 + I/I_s} L, \quad (18)$$

где $I = P/A$, I_s — насыщающая плотность мощности. Минимальное измеряемое значение $\Delta P = \Delta P_{\min}$ определяется уровнем шумов. Так, в типичном случае фотоэлектрического детектирования при пуассоновской статистике фотоэлектронов [37]

$$\Delta P_{\min} = \xi' \sqrt{\frac{Ph\nu_{lu}}{\Delta t \eta_D}}, \quad (19)$$

где Δt — время регистрации, η_D — квантовый выход фотодетектора. Совокупность факторов $\xi' \sim 1$ зависит от того, как определить приемлемое отношение сигнал/шум в конкретных измерениях, и для оценок не будем его уточнять.

Связанное с $\Delta P_{\min}$ минимально обнаружимое число $N'_{\min}$ частиц на нижнем уровне l в зоне светового пучка достигается при $I = I_s$,

$$N'_{\min} = 2 \sqrt{\frac{A\tau_{ul}}{\Delta t \eta_D \sigma_{lu}}}. \quad (20)$$

При практических измерениях в режиме насыщения существуют, однако, определённые трудности, связанные с нелинейной зависимостью ΔP от P . Удобнее выбрать режим $I < I_s$ [35], причём чувствительность ухудшается не слишком сильно, по (18)–(20) для $I = 10^{-2} I_s$ величина $N'_{\min}$ возрастает в 5 раз. При этом абсолютные мощности света остаются высокими. Так, типичная интенсивность насыщения для резонансных переходов в атомах $I_s \sim 10$ Вт см⁻². Для пучка диаметром 1 см² соответствующая мощность света 0,1 Вт. Обычно шумы характеризуются величиной эквивалента мощности NEP, при которой отношение (сигнал/шум) = 1, или обратной величиной — обнаружительной способностью $D^* = (\text{NEP})^{-1}$. При большой мощности излучения отклик детектора велик и его собственные шумы не столь критичны. Так, в ИК-области спектра, где типичны ограничения из-за тепловых шумов, при современных детекторах с $\eta_D \sim 0,4$ и обнаружительной способности $D^* \sim 10^{10}$ см Гц Вт⁻¹, длина волн $\lambda \sim 10$ мкм при измерениях абсорбции можно пренебречь шумами в таких измерениях при плотности мощности $P > 1$ мВт см⁻². Подробнее об измерениях поглощения на фоне шумов различной природы см. [38].

2.2.2. Поглощение света с ограниченным спектром. Источник E (см. рис. 1) излучает свет в полосе частот $\Delta\nu$, совпадающей, хотя бы частично, с линейчатым спектром поглощения плазмы (см. формулу (12)). Свет модулирован прерывателем М с частотой детектирования сигнала с приёмника D и собственное излучение исследуемой плазмы не регистрируется. Спектральный прибор, если используется, то играет роль фильтра для выделения фрагмента спектра в нужной для исследования области. Этот известный подход [39] развит для различных комбинаций условий в источнике света и исследуемой плазме. Применительно к равновесной плазме такая техника называется атомной абсорбцией (линейчатое поглощение) и используется при элементном анализе различных веществ, когда плазма одновременно выполняет и роль атомизатора. В простом случае, когда в качестве просвечивающего источника используется объект, идентичный исследуемому (например, две разрядные трубки), оба с протяжённостью

Таблица 1. Значения функции поглощения одиночной линии [9]

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

плазмы L , для синглетной линии

$$A_L^* = 2 \left[1 - \frac{S^*(2\chi_{0,lu}L)}{S^*(\chi_{0,lu}L)} \right], \quad (21)$$

$S^* = S$ при доплеровском уширении и $S^* = S'$ при лоренцевском. В таблице 1 приведены численные значения функции поглощения (21) для доплеровского (A_L) и лоренцевского (A'_L) уширений. В нижней строке приведены значения $A_L^* = A_L^0 = 1 - \exp(-\chi_{0,lu}L)$ для случая, если источник E излучает монохроматическую линию с частотой в максимуме линии поглощения плазмы. Во всех трёх случаях относительные изменения интенсивности линии источника, просвечивающего плазму с фиксированным значением $\chi_{0,lu}$ сопоставимы в пределах не хуже фактора ~ 2 . Поэтому использование спектрального прибора высокого разрешения или просвечивающего источника с линией излучения, более узкой, чем поглощающая линия, к принципиальному повышению чувствительности не приведёт. Функции поглощения для мультиплетов с неразрешённой структурой приведены в [30].

Преимущество линейчатого поглощения по сравнению с поглощением в сплошном спектре связано в основном с двумя причинами. Во-первых, как говорилось выше при обсуждении формулы (15), чувствительность измерений поглощения в сплошном спектре убывает с уменьшением отношения спектральной ширины щели спектрометра $\Delta\nu$ к спектральной ширине линии поглощения $\Delta\nu_{lu}$, а уменьшение $\Delta\nu$ понижает светосилу. При поглощении света с линейчатым спектром может использоваться спектральный светосильный прибор или фильтр с большими $\Delta\nu$, достаточными для выделения требуемой области спектра. Во-вторых, излучение источников линейчатого спектра имеет, как правило, более высокую спектральную плотность. Преимущества широкополосного источника определяются возможностями измерений поглощения на многих линиях переходов различных частиц.

2.2.3. Широкополосные источники света. Такие источники используются для освещения в быту и технике, но ряд излучателей разработан специально для спектроскопии.

А. Тепловые и плазменные источники. Источники с излучателем внутри прозрачной оболочки — лампы накаливания и газоразрядные. У ламп накаливания в видимой области спектр часто близок к спектрам чёрного или серого тела. Отличия принято учитывать с помощью параметра цветовой температуры T_c , равной температуре чёрного тела, при которой отношение интенсивностей излучения для длин волн λ_1 и λ_2 то же, что и в тепловом планковском спектре. Принято использовать $\lambda_1 = 655$ нм, $\lambda_2 = 470$ нм. Для приближения к модели чёрного тела с $T_c \approx T$ используют специальные конфигурации нагреваемых элементов из термостойких материалов с развитой шероховатостью и пористостью поверхности [34].

Соответствующие спектры характеризуются температурами $T \leq 3000$ К. Исключение составляют вольфрамовые лампы с наполнением галогенами, где температура может быть выше. Из открытых тепловых источников следует отметить используемые в спектроскопии плазмы [34] графитовые источники Чернина, которые обеспечивают спектр, близкий к тепловому, при температуре ~ 2500 К в видимом и ИК-диапазонах за счёт экранирования центрального нагреваемого элемента.

Для газоразрядных ламп отклонения от теплового спектра сильнее и понятие T_c условно, хотя вклад континуумов также может быть значительным. Эти неравновесные континуумы присутствуют в видимой, УФ- и ВУФ-областях [40–42] и, наряду с линиями, используются для количественной спектроскопии плазмы по переходам атомов и молекул с участием основных электронных состояний. На рисунке 2а показан спектр непрерывной водородной лампы, а на рис. 2б — континуумы газоразрядных ламп с наполнением инертными газами. Спектры варьируются при изменении наполнителя, удобны конструкции, в которых вариации достигаются без потери устойчивости разряда.

Из газоразрядных наибольшую мощность излучения 50–500 Вт обеспечивают непрерывные лампы с наполнением ксеноном при высоком давлении 10–20 атм. На рисунке 2в показано типичное распределение спектральной плотности излучения Хе-лампы в единицах Вт $\text{ср}^{-1} \text{нм}^{-1}$. Наблюдается большое количество спектральных линий, но может быть выделен и континуум с максимумом вблизи 500–550 нм при $T_c \sim 5000$ К.

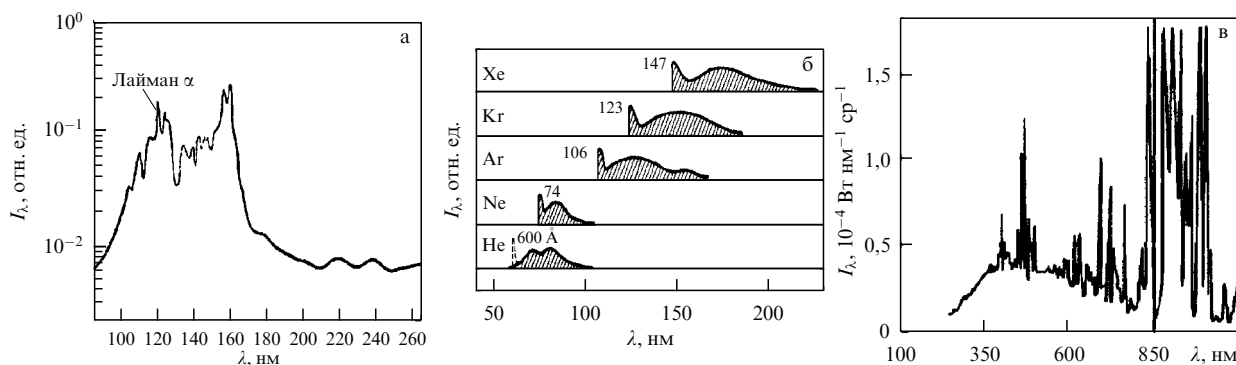


Рис. 2. Спектры плазменных источников сплошного спектра: (а) водородная лампа, (б) континуумы инертных газов в разрядных лампах, (в) континуум и линии в спектре Хе-лампы высокого давления.

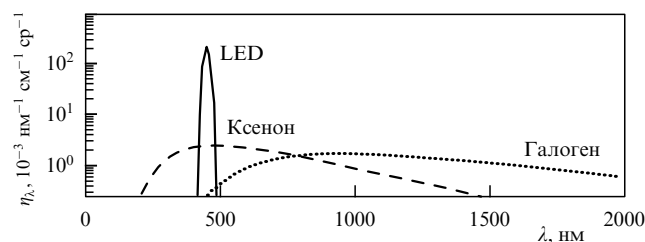


Рис. 3. Относительные спектральные плотности мощности излучения на единицу площади излучателя, единичную вкладываемую мощность в единичный телесный угол. Газоразрядная Хе-лампа Osram 450 W/2 XBO, LED Luxeon LXHL-LR3C (3 Вт) и вольфрамовая галогенная лампа (20 Вт, увеличено в 10 раз).

Из других источников для спектроскопии плазмы можно отметить различные версии ламп, излучающих в ВУФ-области, с разрядами, поддерживаемыми миниатюрными полыми катодами (МНС) [43, 44]. Часто вместо водородной лампы используют дейтериевую, при близком спектре её интенсивность примерно вдвое выше.

Открытыми называют газоразрядные источники без оболочки. Наиболее известны дуговые разряды, которые использовались в эмиссионном спектральном анализе. В современных версиях это в основном плазматроны с магнитно-вихревой стабилизацией и спектром, близким к планковскому при температурах $\sim (3-4) \times 10^3$ К [41]. Для исследований состава неравновесной плазмы с высоким собственным свечением в качестве сторонних источников используются импульсные разряды высокой яркости. Близкий к равновесному при температуре до 4×10^4 К спектр дают источники с пространственно-ограниченными разрядами в узких капиллярах с частично испаряющейся стенкой [45] и на поверхности феррита [46], а также лазерная искра (LLDS) [47].

Б. Светодиоды. При накачке электрическим током прямозонных полупроводниковых диодных структур (LED) из материалов групп $A^{III}B^V$, $A^{II}B^VI$ генерируется рекомбинационное излучение в диапазоне 180–2000 нм, центры полос и характерные мощности диодов варьируются. Для спектроскопии, по соображениям спектральной мощности, выгоднее из существующих использовать диоды, излучающие полосы с формой, близкой к гауссовой, шириной на полувысоте $\sim 20-30$ нм и мощностью до 3 Вт в области 400–800 нм и 0,5–5 мВт в области 280–350 нм. На рисунке 3 показаны относительные спектральные плотности LED (340 мВт, 455 нм), континуумов Хе-лампы (450 Вт, 6000 К) и вольфрамовой лампы накаливания с галогенным наполнением (20 Вт, 3000 К) [48].

При большой разнице в полной мощности и КПД спектральная плотность излучения LED многократно превышает таковую для ламп за счёт меньшего теплового рассеяния и меньшей ширины спектра. В настоящее время разработаны LED, в том числе для спектроскопии, с расширенными диапазонами с равномерным распределением интенсивности в области 650–1050 нм (OSRAM SFH 4737). По сравнению с газоразрядными источниками LED обладают рядом достоинств. Это компактные энергетически эффективные источники с большим сроком службы для автономной работы в оптических системах. Индикатриса излучения неплохо описывается законом Ламберта–Малюса $\sim \cos^2 \theta$, θ — угол между осью распределения и нормалью к излучающей поверх-



Рис. 4. Спектр пропускания синхротронного излучения атомом кислорода $O(2p^4\ ^3P_J \rightarrow 3s^3\ ^3S_1^o)$ в плазме атмосферного давления, фрагмент для $J = 2$.

ности. Излучение хорошо коллимируется и может модулироваться по мощности током накачки с частотой до $\sim 10^6$ Гц. Это практически снимает проблему влияния собственного излучения исследуемой плазмы при синхронном детектировании, в том числе для ряда нестационарных объектов. Недостатки LED — при работе со спектрами поглощения плазмы в интервале более 20 нм требуется набор диодов, для работы в УФ- и ВУФ-областях < 250 нм надёжные LED пока не доступны. В спектрах излучения ряда LED могут наблюдаться структуры, связанные с интерференционными эффектами в них [48].

В. Синхротронное излучение. Тормозное излучение релятивистских электронов, ускоряемых на синхротронах, имеет спектр, близкий к равновесному высокой яркости с положением максимума, зависящим от энергии электронов. При характерных для синхротронов энергиях ускорения он находится в УФ-, ВУФ-, рентгеновских областях. Например, при 680 МэВ (С-60, ДЭЗИ) эффективная температура составляет около 100 кК. Уже с 1960-х годов синхротронное излучение широко используется в спектроскопии твёрдого тела, изолированных атомов и молекул. Ряд синхротронов либо оборудован специальными каналами для спектроскопии, либо специально ориентирован на эти приложения [49]. В спектроскопии плазмы такая техника также начинает развиваться. На рисунке 4 показан пример спектра атома кислорода в струе плазмы атмосферного давления в ВУФ-области [50].

Г. Лазерные гребёнки и континуумы. С конца 1980-х годов развиваются методы генерации ультракоротких (УКИ) $\sim 10^{-13} - 10^{-15}$ с световых импульсов — фемтосекундные лазеры FSL (например, [51–57] и др.). Используется эффект самосинхронизации мод лазерного резонатора. Он известен с 1960-х годов и использовался для генерации наносекундных импульсов, но качественно новые возможности проявились после создания лазерных сред с широкими полосами усиления. Интерес связан с применениями, прежде всего, в метрологии и прецизионных измерениях, нелинейной оптике. Формирование спектра обычно поясняется иллюстрациями типа приведённой на рис. 5 [52, 55, 57].

Излучаются ультракороткие импульсы (comb, гребёнка) с интервалами τ между ними, равными времени двойного прохода светом длины L резонатора (рис. 5а). Они являются "конвертами" (envelope) с осциллирующим полем несущей (carrier) световой волны. Структуры повторяющихся импульсов не вполне идентичны. Из-за дисперсии групповой скорости внутри резонатора (отражатели, среда между ними) максимумы осцилляций несущего поля в соседних комбах имеют различный сдвиг фазы $\Delta\varphi_{sc}$ относительно максимумов. Спектр излучения (рис. 5б) есть фурье-преобразование квадрата функции

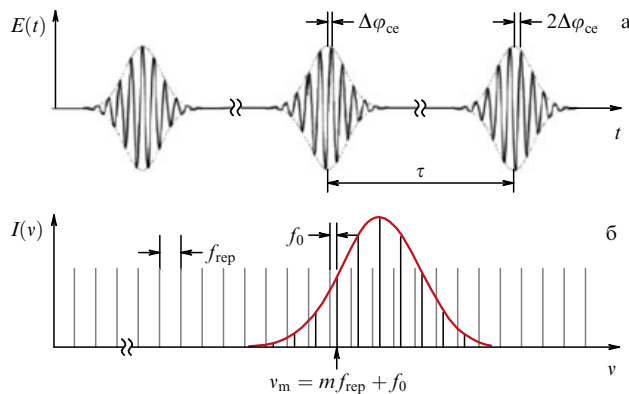


Рис. 5. Структура комбов во временном (а) и частотном (б) масштабах [54, 55]. По осям ординат отложены напряжённость электрического поля E (а) и интенсивность I (б) света.

электрического поля (мощности), представленного на рис. 5а. Частоты спектральных линий ν_m выражены в единицах частоты повторения комбов $f_{\text{rep}} = 1/\tau = c/2L$:

$$\nu_m = m f_{\text{rep}} + f_0, \quad (22)$$

а частота f_0 означает частотную отстройку (offset frequency), соответствующую отстройке фазы $\Delta\varphi_{\text{cc}}$, $f_0 = \Delta\varphi_{\text{cc}} f_{\text{rep}} / 2\pi$, $0 < f_0 < f_{\text{rep}}$.

Соотношение (22) даёт прямую связь оптических частот ν_m с частотами f_{rep} и f_0 . В зависимости от конструкции FSL и длины L последние варьируются, но находятся в радиодиапазоне $10^7 - 10^{10}$ Гц и достаточно точно измеряются при прямом детектировании. Спектральные линии комба имеют конечную ширину, но она может быть очень мала. Из фурье-преобразования следует, что если FSL генерирует серию комбов и в течение времени T^* их форма и амплитуда воспроизводятся, то ширина линии $\delta f = 1/T^*$. При надлежащей стабилизации условий генерации в течение более 1 с ширина линии лежит в субгерцовом диапазоне. Для абсорбционной спектроскопии разрешение определяется частотой f_{rep} . В принципе, измерение положений ν_m в таких интервалах возможно с помощью оптических спектральных приборов высокого разрешения, например, фурье-спектрометров [58]. Для измерений f_0 предложены и более точные методы, например, метод нелинейной оптической интерферометрии [59]. Спектр поглощения может быть зарегистрирован во всём диапазоне без сканирования при многоканальном детектировании за время, достаточное для приемлемого соотношения сигнал/шум. Для спектроскопии разрабатываются и новые методы, например, используются две последовательности комбов с различными f_{rep} (dual comb) и ряд других, которые в перспективе позволят повысить разрешение до ширины отдельной линии комба. Этому посвящён ряд обзоров [57, 60].

Отмеченные свойства реализуются в широкой области спектра $\Delta^* \nu$, которая, в свою очередь, зависит от свойств активной среды, условий накачки и потерь излучения в резонаторе. В начале 2000-х годов исследованы и доведены до уровня применений лазеры на Ti:sapphire и волоконные Er-, Yb-, Tm-лазеры в видимой и ближней ИК-области 0,8–2,5 мкм [61–63]. Ряд разработок доступен коммерчески. Исследуются возможности продвижения в среднюю 2,5–20 мкм и дальнюю 20–

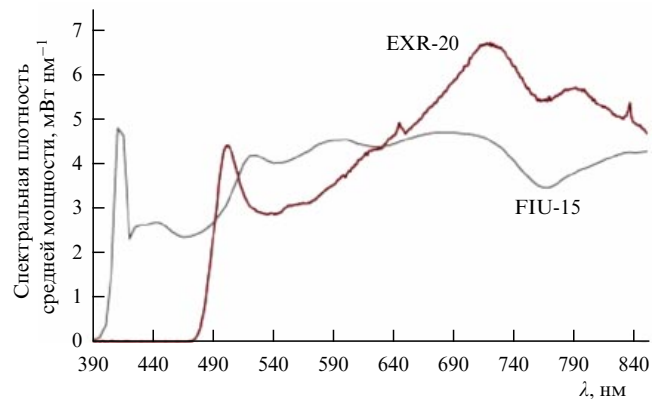


Рис. 6. Суперконтинуумы двух моделей коммерческих УКИ-лазеров.

100 мкм области, наиболее интересные для спектроскопии молекул. Прямая генерация комбов в дальней ИК-области достигается с помощью квантово-каскадных лазеров [64]. Благодаря высокой пиковой мощности FSL $\sim 10^{15} - 10^{16}$ Вт излучение вызывает нелинейные оптические эффекты, которые могут использоваться для расширения $\Delta^* \nu$, особенно при фокусировке или при распространении в оптических объёмных и волоконных средах. Эти возможности реализуются в нескольких направлениях.

Наиболее очевидное направление — генерация разностных частот (DFG). Могут использоваться комбинации линий из одного комба на его высокочастотном и низкочастотном крыльях (их частоты могут различаться более чем вдвое), из выбираемых попарно комбов с помощью специальных селекторов (stickers) [60] или из двух независимых фазово-согласованных их последовательностей [65]. Проработаны технически и доступны для применений в настоящее время источники так называемых суперкомбов. Механизм их генерации включает одновременно несколько нелинейных процессов: вынужденное комбинационное рассеяние, фазовая само-модуляция и др. Он реализуется в оптических волокнах со структурами типа фотонных кристаллов (с воздушными каналами) [53] или сердцевина–оболочка (double cladding) со специальным продольным профилем [61]. Длина волокна варьируется, в настоящее время коммерчески доступные источники обеспечивают области перекрытия спектра от ближней УФ до средней ИК и диапазон $f_{\text{rep}} \sim 10^{-1} - 10^2$ МГц, это даёт широкий выбор для решения задач количественной абсорбционной спектроскопии. На рисунке 6 приведены примеры суперконтинуумов волоконного Er-лазера от ближнего УФ- до ближнего ИК-диапазонов двух моделей генераторов фирмы NKT Photonics. По оси ординат указана спектральная плотность средней мощности.

Широкополосные источники света на основе УКИ-лазеров представляют интерес для спектроскопии неравновесной плазмы. При высокой спектральной яркости излучения они могут использоваться практически для всех светящихся объектов.

Хотя перспективы таких пико-фемтосекундных источников для спектроскопии очевидны, опыт работы с комбами в абсорбционной диагностике плазмы пока небольшой. Можно, например, указать на работы по спектроскопии лазерной плазмы по линиям Ar и He [66]. В работе [67] при поглощении в спектре фемтосекундного

комба в диапазоне 2,9–4,6 мкм измерялись концентрации многоатомных радикалов в послесвечении барьерного разряда. В недавней работе [68] с помощью суперконтинуума коммерческого лазера NKT Photonics, SuperK EXTREME/FIANIUM 0,4–2,4 мкм определялись концентрации метастабильного аргона Ar 1s₂ и Ar 1s₄, температуры газа по доплеровскому уширению в тлеющем разряде.

2.2.4. Лазерные источники с перестраиваемой частотой.

Для измерений поглощения малыми молекулярными составляющими используются лазерные источники зондирующего света. В ряде случаев это могут быть газовые лазеры с фиксированными или дискретно перестраиваемыми частотами. Их применение обеспечивает высокую чувствительность к поглощению, но перечень частиц ограничен. Например, с помощью перестраиваемого по линиям вращательной структуры CO₂-лазера можно с высокой точностью определять содержание малых концентраций изотопов ¹³CO₂ в разряде в смеси газов, выдыхаемых человеком [69]. Практически отсутствуют примеры использования для измерений поглощения частицами в плазме лазеров на вращательных переходах молекул и других источников миллиметрового и терагерцового диапазона, хотя они успешно применяются для измерений параметров электронов плазмы [11]. Как правило, используются лазеры с непрерывно перестраиваемой частотой в отдельных диапазонах от УФ- до средней ИК-областей в сочетании с методами преобразования частот, такая техника описана в ряде монографий [11, 35, 36]. В последние годы большой объём исследований проводится по спектроскопии НТП с помощью полупроводниковых лазеров, включая традиционные диодные (соединения A³B⁵, A²B⁶) и квантово-каскадные (A⁴B⁶). Это связано с развитием технологий гетероструктур, их доступностью и гибкими возможностями цифрового управления режимами работы таких лазеров и обработки световых сигналов (см. обзоры [15, 17, 22] и результаты в разделе 6 ниже).

2.2.5. Оптические схемы для увеличения чувствительности прямой абсорбции. По закону (1) повышение концентрационной чувствительности при малых показателях поглощения χ_{lu} может достигаться повышением длины l оптического пути в среде, например, помещением объекта между отражателями. Такие оптические кюветы типа Уайта, Эрио, Чернина... [70] с эффективными числами проходов ~ 10 –300 использовались и с классическими просвечивающими источниками света, но в последнее время ориентированы на лазеры с их направленным излучением. Появились и новые решения, использующие когерентность света и резонансные свойства кювет.

Одно из первых таких решений — *спектроскопия внутри лазерного резонатора* (ВРЛС, ICLS) [71–73]. Объект помещается внутрь резонатора лазера с однородно уширенной полосой усиления, включающей исследуемый спектр поглощения (рис. 7а).

Плазма вносит в резонатор лазера частотно-селективные потери. Если ширины линий поглощения малы по сравнению с контуром усиления лазера, распределение интенсивностей по модам не меняется и спектр поглощения будет проявлен в структуре спектра генерации. Концентрация частиц на поглощающем уровне по-преж-

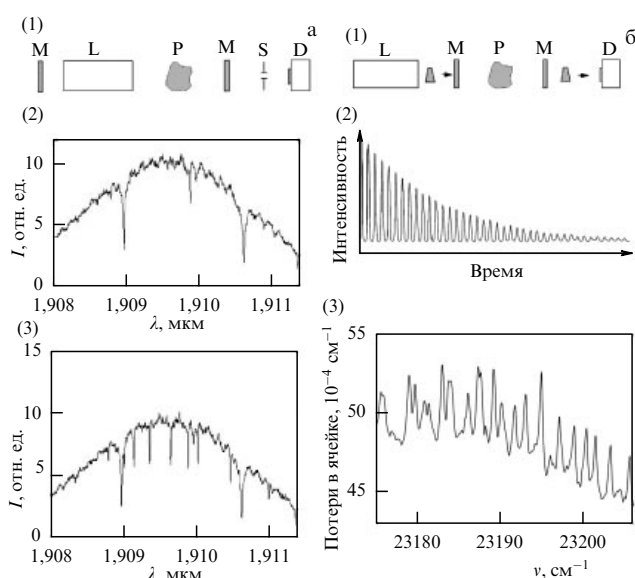


Рис. 7. Методы ICLS (а) и CRDS (б). (1) Блок-схемы. P — плазма, L — лазер, M — зеркала лазера (а) и внешнего резонатора (б), S — монохроматор, D — детектор. (2) Характерный вид регистрируемых сигналов. (3) Фрагменты спектров поглощения метастабильного кислорода O₂(a¹Δ_g – b¹Σ_g⁺) (а) и CH(X²Π(v'' = 0) – A²Δ(v' = 0)) (б).

нему определяется формулами (1)–(4), но эффективная длина поглощения становится равной $L_{\text{eff}} = ct$, где t — длительность генерации, и

$$\chi_{lu} = \frac{1}{ct} \ln \left(\frac{I}{I_0} \right). \quad (23)$$

Величина I/I_0 находится по отношению интенсивности в спектре генерации на частоте линии поглощения к интенсивности на близкой частоте вне линии поглощения. При длительности $t = 300$ мкс и $I/I_0 = 1/e$ регистрируются линии с показателем поглощения $\chi_{lu} = 1/ct \sim 10^{-7}$ см⁻¹, а при $t = 3$ мс — $\chi_{lu} \sim 10^{-8}$ см⁻¹, что соответствует эффективному поглощающему слою 1000 км. Предельное поглощение отвечает $t \rightarrow \infty$, но чувствительность остаётся конечной и определяется спонтанным шумом [72, 73]:

$$\chi_{lu, \min} = \frac{\gamma}{c \langle M \rangle}, \quad (24)$$

где γ — обратное время жизни фотона в резонаторе, $\langle M \rangle$ — среднее число фотонов в моде. При типичных значениях $\gamma = 3 \times 10^7$ с⁻¹ и $\langle M \rangle = 3 \times 10^7$ величина $\chi_{\min} \sim 3 \times 10^{-11}$ см⁻¹. Она достигается при $t \sim \langle M \rangle / \gamma \sim 1$ с, после чего развитие спектральных провалов прекращается. В реальных условиях время t ограничивается не только длительностью импульса генерации, но и временами существования лазерных мод за счёт их взаимодействий, рассеяния Рэлея. Необходимое сочетание чувствительности, разрешения во времени в интересующем спектральном диапазоне $\Delta\nu$ достигается выбором типа лазера [72, 73].

Увеличить путь взаимодействия света со средой можно и во внешней по отношению к лазеру ячейке (рис. 7б). Для повышения эффективности ввода излучения используются резонансные свойства ячейки-интерферометра с высоким отражением R зеркал. Если лазер с узкой линией генерации работает в режиме коротких импульсов, то

при круговом обходе кюветы за времена меньше интервала между импульсами малая часть излучения проходит через зеркала и фиксируется детектором в виде затухающей последовательности импульсов. С этим связано название метода "спектроскопия затухания звона резонатора" (cavity ringdown spectroscopy, CRDS). Наличие поглощения в среде сказывается на временах затухания, определяющих спектр поглощения при перестройке частоты лазера. Пример спектра приведён на рис. 76. Если при одном проходе ячейки потери энергии импульса на зеркалах $1 - R$, а при поглощении $A(1 - \exp(-\chi_{lu}ct))$, зеркала одинаковы, $A \ll 1$, $1 - R \ll 1$, то импульс затухает экспоненциально:

$$I(t) = I_0 \exp\left(-\frac{2(1 - R + A)t}{\tau_r}\right), \quad (25)$$

где $\tau_r = 2L/c$ — время кругового обхода, L — длина ячейки, A — поглощение на один проход. Затухание фиксируется по огибающей серии импульсов от детектора. Для пустой кюветы $A = 0$ и время затухания $\tau_0 = L/(c(1 - R))$, при наличии поглощения $\tau = L/(c(1 - R + A))$ и минимальный измеряемый показатель поглощения равен

$$(\chi_{lu})_{\min} = \frac{1 - R}{L} \left(\frac{\tau_0 - \tau}{\tau_0} \right)_{\min}. \quad (26)$$

Пространственное разрешение в направлении, нормальном к оси резонатора, ограничено диаметром перетяжки гауссовой моды W_0 ,

$$W_0^2 = \frac{L\lambda}{\pi} \sqrt{\frac{g_1 g_2 (1 - g_1 g_2)}{(g_1 + g_2 - 2g_1 g_2)^2}}, \quad (27)$$

где $g_{1,2} = 1 - L/r_{1,2}$ — параметр конфокальности, $r_{1,2}$ — радиусы кривизны зеркал. При временах затухания $10^{-6} - 10^{-7}$ с точность их измерений в 1 % не составляет большой проблемы и поглощение при $\chi_{lu} \sim 10^{-7} - 10^{-9} \text{ см}^{-1}$ может быть зарегистрировано при протяжённости плазмы 10–100 см.

Метод CRDS применяется и при работе с непрерывными лазерами (cw-CRDS) в версии усиления поглощения во внешнем резонаторе (Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy, CEAS, иначе ICOS). В этом случае излучение непрерывного лазера при перестройке частоты последовательно попадает в резонанс с модами резонатора с малыми потерями на согласование, совершая большое число проходов. Для обеспечения спектрального разрешения ICOS выше интервала между аксиальными модами используется ввод излучения в резонатор со смещением относительно оптической оси (off axis ICOS). Для подключения поперечных мод и уменьшения интервала между ними разработаны схемы обратной связи лазера с ячейкой и ряд других подходов [15, 74, 75]. Стабильность диодных лазеров позволяет измерять поглощение на уровне $\chi_{lu} \sim 10^{-9} - 10^{-11} \text{ см}^{-1}$.

При использовании техники ICOS с внешней ячейкой с высоким отражением зеркал возникает ограничение на скорость записи спектра. Время записи не должно быть меньше времени жизни фотона в резонаторе, в противном случае спектр искажается. Так, в работе [76] отмечалось, что существенные искажения доплеровского контура линии и интегрального поглощения молекулами H_2O в области 1,4 мкм в ячейке с зеркалами $R = 99,98 \%$

наступают при скорости перестройки частоты диодного лазера $\sim 10^3 \text{ см}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

3. Измерения поглощения по косвенным признакам

Прямые методы абсорбции основаны на отношении (1) интенсивностей падающего на объект и прошедшего объект света. Если оптический переход не насыщается, индуцированным и собственным излучением объекта можно пренебречь, результат измерения заселённости нижнего уровня не зависит от условий равновесия поглощающей среды. Другое важнейшее достоинство этих методов в том, что из относительных измерений получаются абсолютные величины плотностей состояний.

Альтернативными могут быть методы, в которых поглощённая световая энергия определяется по изменению того или иного параметра объекта и связь между указанными величинами обеспечена моделью, а абсолютные значения — калибровками. К таким методам прибегают для достижения большей чувствительности и локальности, если это возможно по природе объекта и условиям измерений.

Ещё одна группа методов основана на глубокой связи поглощения и рефракции в структуре диэлектрической проницаемости среды. В спектроскопии она проявляется в поляризационных характеристиках излучения на частотах поглощающих переходов среды при снятии вырождения по магнитным квантовым числам состояний во внешнем поле.

3.1. Индуцированная флуоресценция

При поглощении света частицей на переходе 1–2 происходит дополнительное заселение верхнего уровня 2 и увеличивается интенсивность спонтанного излучения на переходах 2–1 (резонансная флуоресценция) или 2–3, где 3 — посторонний уровень (нерезонансная флуоресценция) (рис. 8). В настоящее время в качестве источников просвечивающего света используются лазеры, анализ интенсивностей лазерно-индуцированной флуоресценции (LIF) требует учёта когерентных эффектов и вынужденных переходов [11, 77]. Если интенсивность лазерного света достаточна для насыщения перехода 1–2–1, интенсивность LIF пропорциональна коэффициенту Эйнштейна $I_f \sim A_{21}$, что обеспечивает высокую чувствительность детектирования частиц в состоянии 1. Физический смысл такого результата состоит в том, что за время регистрации, определяемое шириной полосы детектора, цикл 1–2–1 происходит многократно.

При измерении поглощения по спектрам LIF необходимо принимать во внимание, что, помимо возбуждения уровня 2 светом, в баланс его заселённости в плазме дают вклад и другие процессы. Соотношение вкладов зависит от условий. Часто существенны процессы тушения при столкновениях. Для некоторых пар частиц сечения тушащих столкновений известны из независимых измерений, однако полностью это проблемы не снимает ввиду сложности химического состава плазмы, особенно в присутствии молекул. Известны два приёма учёта или исключения вклада тушения. Оба они основаны на выборе состояний 2 с сильным взаимодействием с непрерывным спектром преддиссоциации (D) или ионизации (I) (см. рис. 8). Время перехода из связанного состояния в непрерывное, как правило, меньше времени $\tau_q = Q_q^{-1}$

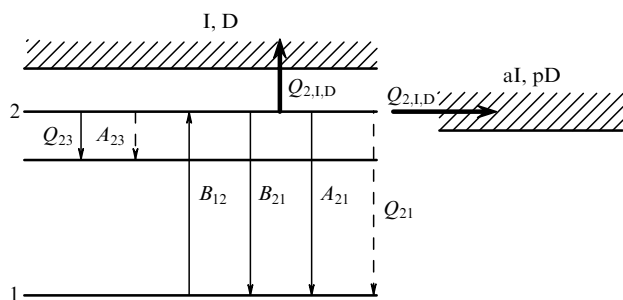


Рис. 8. Возбуждение флуоресценции в условиях взаимодействия верхнего уровня со сплошным спектром (I — ионизация, aI — автоионизация, D — диссоциация, pD — преддиссоциация).

тушения столкновениями при тепловом движении частиц в достаточно широком диапазоне условий. Реализация такой возможности в случае спонтанного перехода из связанного состояния в непрерывное исследована для радикала OH, играющего важную роль во многих плазмохимических реакциях [78]. Этот радикал испытывает преддиссоциацию в состоянии $\text{OH}(A^2\Sigma, v' = 3)$ из-за взаимодействия с отталкивательным состоянием $\text{OH}(^4\Sigma^-)$. При типичных условиях в пламени атмосферного давления при возбуждении на длине волны 248 нм $\text{OH}(X^2\Pi, v'' = 0 \rightarrow A^2\Sigma, v' = 3)$ $A_{21} \approx 10^6 \text{ с}^{-1}$, $Q_{21} \approx 10^9 \text{ с}^{-1}$, $Q_{2s} \approx 10^{10} \text{ с}^{-1}$. Аналогичные схемы применимы для H_2O и O_2 [79]. Другая возможность ввести быстрые контролируемые потери частиц в возбуждённом состоянии 2 связана с использованием фотопроцессов $2 \rightarrow i, d$ (фотоионизация, фотодиссоциация). Можно использовать дополнительный лазер с частотой подсвечивающего излучения вне резонанса $1 \rightarrow 2$, достаточной для перевода частицы из состояния 2 в непрерывный спектр. Мощности обоих лазеров регулируются независимо, что даёт возможность разделить их вклады в процесс $2 \rightarrow i$ [80]. Следует, конечно, иметь в виду, что цена такого контроля — уменьшение интенсивности LIF.

Методы LIF применяются для детектирования в плазме ряда тяжёлых атомов (U, Pb), двух- и трёхатомных радикалов (OH, CN, CH, CF, NO, C_3 , CF_2), метастабильных молекул ($\text{C}_2(a^3\Pi)$, $\text{N}_2(A^3\Pi)$), ионов N_2^+ ... (см. ниже в разделе 6). Достоинства LIF — локальность измерений при наблюдении свечения под углом к лазерному лучу и высокая чувствительность. Для измерений абсолютных концентраций требуется калибровка в основном методом прямой абсорбции.

Ограничения традиционной "линейной" LIF связаны с тем, что спектры поглощения многих частиц в основных электронных состояниях находятся в УФ- и ВУФ-областях. Это в первую очередь относится к атомам, поскольку для молекул могут быть применены методы абсорбции и рассеяния на колебательно-вращательных переходах основных электронных состояний. Возможности LIF расширяет двухфотонное индуцирование TALIF. Нужная частота просвечивающего излучения подбирается, как правило, путём смещения частот лазеров с фиксированной и перестраиваемой частотами с последующим удвоением. Дополнительная выгода состоит в том, что может быть использован также принцип оптической актинометрии, в котором в данном случае абсолютная концентрация искоемых частиц X находится из сопоставления интенсивностей флуоресценции двух час-

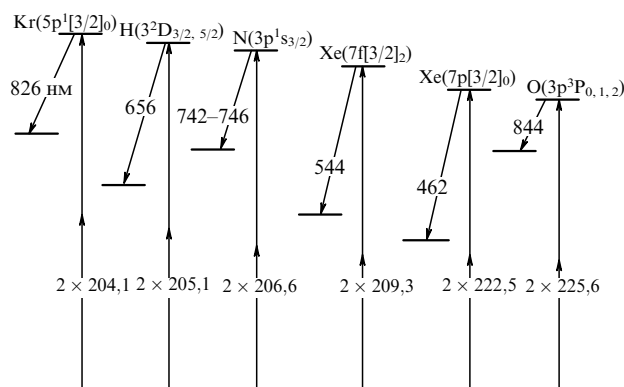


Рис. 9. Схемы двухфотонного возбуждения атомов Kr, H, N, Xe. Длины волн указаны в нм.

тиц, если концентрация одной из них A известна, как и отношения сечений $\sigma_{lu}^A / \sigma_{lu}^X$ двухфотонного поглощения. Интенсивности флуоресценции при этом нелинейно зависят от интенсивности I_1 индуцирующего излучения: $I_f \sim \sigma_{lu}^{X,A} I_1^2$. В качестве актинометра A используются атомы инертных газов, их концентрации задаются плазмообразующим газом, а частоты возбуждения флуоресценции близки к частотам возбуждения частиц X . Отношение сечений может быть определено в таком же эксперименте, но с объектом в состоянии равновесия, когда концентрации X тоже известны. Такие комбинации с участием атомов водорода, дейтерия, азота, криптона и ксенона показаны на рис. 9 [81–83]. Отношения сечений возбуждения флуоресценции актинометрических пар [82, 83]

$$\frac{\sigma_u^{\text{Kr}}(5p'[3/2]_2)}{\sigma_u^{\text{H,D}}(3^2D_J)} = 0,62; \quad \frac{\sigma_u^{\text{Kr}}(5p'[3/2]_2)}{\sigma_u^{\text{N}}(3^2D_J)} = 0,67;$$

$$\frac{\sigma_u^{\text{Xe}}(5p'[3/2]_2)}{\sigma_u^{\text{O}}(3p^3P_J)} = 0,36; \quad \frac{\sigma_u^{\text{Xe}}(7f[3/2]_2)}{\sigma_u^{\text{H,D}}(3^2D_J)} = 0,024.$$

Эта техника развивается начиная с работ [27, 81, 82], примеры измерений приведены в разделе 6.

Для однофотонного возбуждения флуоресценции, в принципе, могут использоваться источники жёсткого излучения. Методы анализа с использованием рентгеновских трубок известны применительно к диагностике конденсированных веществ. Использование таких источников для спектроскопии плазмы, однако, проблематично из-за существенно меньших плотностей частиц, малой интенсивности излучения (особенно в сочетании с коллимирующей оптикой) и наличием собственного свечения, особенно если детектирование проводится с применением сцинтилляторов. В рентгеновской области однофотонная флуоресценция (XRIF) может быть индуцирована синхротронным излучением (SIF). По своим свойствам оно близко к лазерному, имеет высокую интенсивность, может перестраиваться по частоте и коллимироваться. В работе [84] использовалось синхротронное излучение с энергиями фотонов 40–100 кэВ длиной волны 0,3–0,12 Å, монохроматичностью $\Delta\lambda/\lambda \sim 10^{-3}$, расходимостью $\sim 10^{-5}$ рад, сечением пучка $1 \times 1 \text{ мм}^2$. Спектры флуоресценции XRIF, возбуждаемой столь "жёстким" излучением, соответствуют атомным переходам с участием внутренних электронных оболочек.

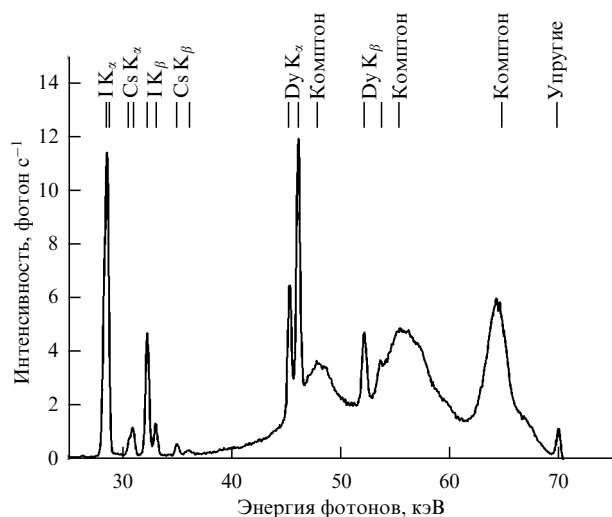


Рис. 10. Спектр флуоресценции XRIF галогенной лампы.

Исследовалось пространственное распределение элементов в плазме галогенной лампы высокой яркости ($T \sim 6000$ К, давление $P \sim 10$ атм). На рисунке 10 показан спектр [84] XRIF в центральной зоне лампы при возбуждении фотонами с энергией 68,9 кэВ. Это узкие характеристические линии иода, цезия и диспрозия. Фономым выступает свечение при эффекте Комптона и упругом рассеянии. Широкие комптоновские линии с максимумами 47,6 кэВ, 54,8 кэВ, 84,6 кэВ связаны в данном случае с рассеянием в оболочке лампы с её специфической геометрией и ориентацией относительно направления наблюдения. Техника XRIF позволяет исследовать плазму за стенками оболочек, не прозрачных для оптических схем. Как и при использовании синхротронного излучения для измерений методами абсорбции, работы по SIF пока единичны, объекты исследований размещаются в спектроскопических каналах синхротронов, используются специфические техника измерений и калибровка интенсивностей.

3.2. Изменения ионизационного баланса плазмы при поглощении света

Поглощение света переводит частицу в состояние с меньшим потенциалом ионизации, в результате ряда процессов помимо поглощения это сказывается на балансе зарядов и проводимости плазмы, что может использоваться в спектроскопии плазмы.

3.2.1. Оптико-гальванический эффект. Регистрируется изменение тока или рассеиваемой мощности разряда во внешней электрической цепи, коррелированное со спектром поглощения при просвечивании плазмы светом с перестраиваемой частотой [85, 86]. Плазма сама становится детектором поглощаемого ею света. Для стационарной плазмы с низким уровнем электрических шумов чувствительность к поглощению может быть выше, чем при прямых измерениях абсорбции. Это используется в элементном анализе, когда атомизатором служит равновесная плазма и путём калибровок возможно измерять малые концентрации частиц. В неравновесных условиях, в зависимости от объекта, связь поглощения с откликом разрядной цепи может быть достаточно сложной. На рисунке 11 показано сравнение спектров поглощения

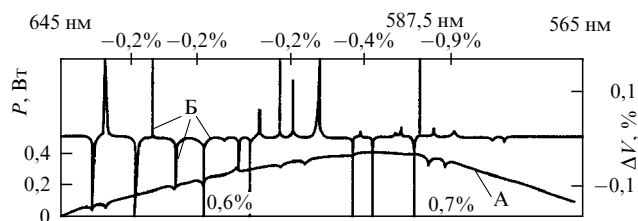


Рис. 11. Спектры поглощения разряда в смеси He–Ne. А — регистрация изменений мощности перестраиваемого лазера, Б — ОГ-регистрация [85].

разрядом в смеси He–Ne по измерениям мощности P прошедшего плазму излучения (А) и по сигналу ΔV с измерительного сопротивления в цепи разряда (Б) [85]. И в том, и в другом случаях частоты линий совпадают, но если в оптическом спектре все линии соответствуют поглощению света, то в оптико-гальваническом (ОГ) спектре для различных линий ΔV имеет различные знаки.

Наиболее изучены эти связи для положительного столба тлеющего разряда. При малых поглощениях изменения тока Δi в цепи разряда пропорциональны светоиндуцированному изменению напряжённости ΔE поля в положительном столбе $\Delta i \sim -\Delta E$ для нормального и аномального разрядов. Если в длинной трубке вклад зон вблизи электродов в вольт-амперную характеристику разряда мал, возможны количественные измерения. В работе [69] измерены концентрации изотопов CO_2 в разряде в $\text{CO}_2\text{--N}_2$ по поглощению на линиях генерации CO_2 -лазера, их отношение $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ определяется с точностью лучше 0,05 %, демонстрируя важную аналитическую методику медицинских тестов выдоха человека.

Отметим, что ОГ-количественные измерения в газоразрядной плазме вне зависимости от оптической схемы (линейная и нелинейная абсорбция, бездоплеровская и поляризационная спектроскопия и т.д. [85, 86]) не локальны, поскольку опираются на реакцию разряда в целом. Локализация возможна с помощью дополнительных электрических зондов.

3.2.2. Поглощение света отрицательными ионами. Ряд атомов и молекул могут присоединять к себе свободные электроны $X + e \rightarrow X^- + h\nu$ (фотоприлипание) с излучением континуума, прочность образующихся связей (сродства) отрицательных ионов X^- составляет типично 0,5–3,5 эВ. В широком круге условий тепловое движение не разрушает эти связи и время жизни ионов X^- в плазме определяют различные элементарные процессы [87]. В их числе процесс поглощения света (фотоотрыв, фотоотлипание) $X^- + h\nu \rightarrow X + e$. Типичные значения сечений фотоотрыва $\sigma_d \sim 10^{-18} - 10^{-16}$ см² приходятся на диапазон спектра от ближнего УФ до ближнего ИК [11].

Помимо методов масс-спектрометрии концентрации X^- могут быть определены по поглощению света. При их плотностях $\sim 10^{10}$ см⁻³, сопоставимых с плотностями электронов, показатель поглощения для связанно-свободных переходов $\chi_{lu} \sim 10^{-8} - 10^{-6}$ см⁻¹. Это достижимо методами прямой абсорбции с применением лазеров (см. раздел 2.2.5) при диагностике плазмы в условиях лабораторных экспериментов, промышленных плазмохимических реакторов, генераторов ионов для их инжекции в плазму магнитных ловушек. Большие оптические

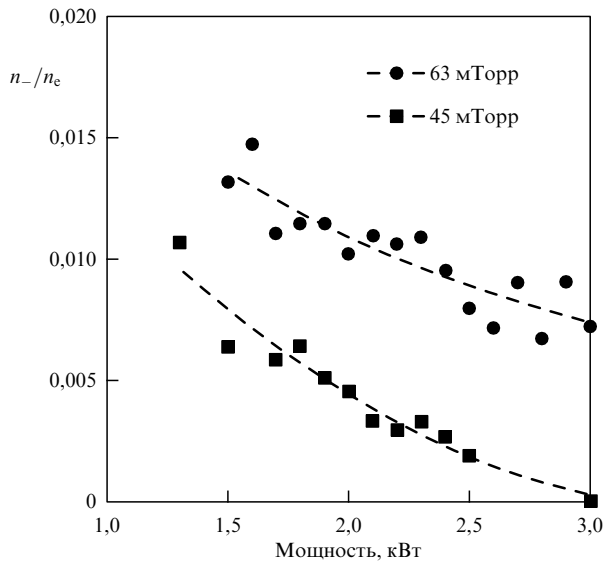


Рис. 12. Отношения концентраций ионов H^- к концентрации электронов через 40 мкс после прекращения ВЧ-разряда в зависимости от его мощности [89].

пути характерны для ионосферы Земли и внеземной плазмы. Так, исследования условий в фотосфере Солнца с её протяжённостью $\sim 3 \times 10^8$ см показали, что радиационный баланс в ней в значительной мере определяется поглощением в континууме связанно-свободных переходов ионов H^- [88].

Поглощение света ионом X^- сопровождается освобождением электрона и изменением локального ионизационного баланса в плазме. При известной интенсивности света I избыточная концентрация электронов Δn_e может быть связана с концентрацией ионов:

$$\Delta n_e(t) + X^-(t) = X_0^-(t), \quad (28)$$

где X_0^- — не возмущённая излучением плотность ионов. Для света с частотой ν

$$\Delta n_e(t) = X_0^- \left[1 - \exp \left(- \frac{\sigma_a(\nu)}{h\nu} \int I(\nu) dt \right) \right]. \quad (29)$$

Условие детального баланса связывает сечения фотоприлипания σ_a и фотораспада σ_d :

$$\sigma_a = \frac{g_i}{g_a} \frac{k^2}{q^2} \sigma_d, \quad (30)$$

g_a, g_i — статистические веса атома и иона, $k = 2\pi\nu/c$ — волновое число фотона, q — волновое число электрона, $hq/2\pi = (2mE_e)^{1/2}$, $g_i = (2L^- + 1)(2S^- + 1)$, $g_a = (2L^a + 1)(2S^a + 1)$, L^- и S^- — квантовые числа орбитального момента и спина X^- , L^a и S^a — то же для атома.

Измерения усреднённых величин Δn_e могут быть выполнены, например, ОГ-методом, локальных — с помощью зонда Ленгмюра. На рисунке 12 показан пример измерений отношения концентраций ионов H^- к концентрации электронов n_e в послесвечении ВЧ-разряда 13,56 МГц в водороде при просвечивании импульсами лазерного излучения 680 нм, 40 мДж см $^{-2}$, 8 нс. Величины Δn_e и n_e измерены зондовым методом.

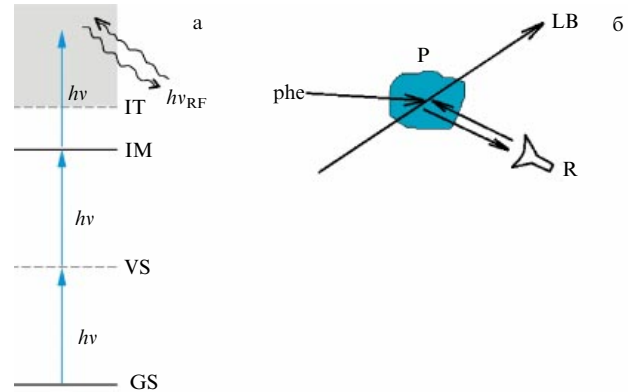


Рис. 13. Схемы переходов при многофотонной ионизации (а) и наблюдения микроволнового рассеяния "назад" Radar-REMPI; phe — область фотоэлектронов (б). LB (Laser Beam) — лазерный пучок.

Следует заметить, что сечения поглощения (фотоотрыва) отрицательными ионами имеют вид довольно широких полос и это требует внимания в отношении селективности определения концентраций ионов различных сортов. На практике такой метод применяется к объектам, в плазме которых ожидается наличие преимущественно отрицательных ионов одного сорта. Использование лазеров с перестраиваемой частотой позволяет также идентифицировать частицы по порогам отрыва и особенностям вида сечений.

Хорошая точность и чувствительность методов, основанных на наблюдении нарушений ионизационного баланса, достигаются для условий, при которых плазма стабильна и измеряемые отклонения Δn_e не маскируются естественными флуктуациями n_e . Таким условиям отвечают положительный столб тлеющего разряда, послесвечение плазмы, пламени, для которых развиты модели оптико-гальванического эффекта [85, 86]. Применение методов модуляции просвечивающего излучения также способствует значительному повышению чувствительности.

3.2.3. Рассеяние микроволнового излучения при резонансной фотонионизации. Для измерений избыточной электронной плотности при поглощении света нейтральными частицами может использоваться техника томсоновского рассеяния [90]. В основе лежит метод лазерной спектроскопии газов REMPI, как и при контроле тушения LIF (см. раздел 3.1), поглощении частицы в возбуждённом состоянии с переходом в непрерывный спектр. Особенность заключается в том, что и многофотонное возбуждение, и ионизация вызываются тем же светом (рис. 13а). Если промежуточное виртуальное состояние частицы совпадает или близко к реальному, сечение многофотонного поглощения из основного состояния и ионизация резко возрастают (resonant enhanced multiphoton ionization, REMPI). При детектировании ионизации по томсоновскому рассеянию метод носит название Radar-REMPI. Для повышения чувствительности рассеяние наблюдается в микроволновом RF диапазоне, обычно $\sim 10^{10}$ Гц. На рисунке 13б показана схема, когда и для формирования просвечивающего, и для приёма рассеянного (обратно) RF излучений используется одна антенна-рупор R.

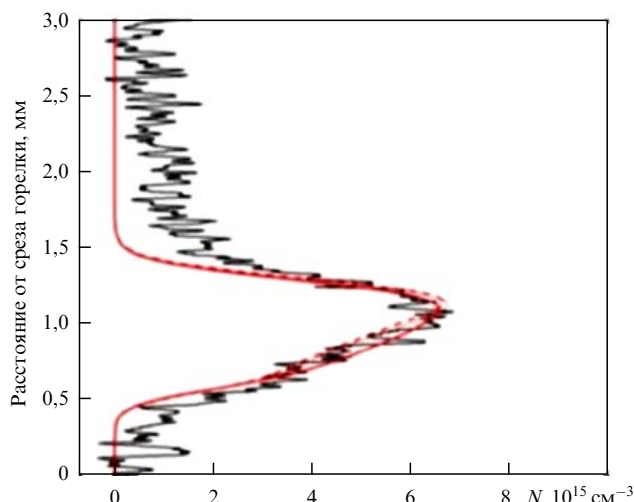


Рис. 14. Концентрации радикалов метила в пространстве пламени горелки. Гладкая линия — результат расчёта в условиях равновесия.

Достоинством метода, как и других нелинейно-оптических методов, является локальность измерений концентрации частиц. Это легко достигается уже умеренной фокусировкой просвечивающего лазерного света I , поскольку интенсивность рассеяния $I_{RF} \sim NI^m$, где m — число фотонов, участвующих в возбуждении-ионизации. Для измерений абсолютных концентраций частиц может быть использована та же схема, что и для флуоресцентных методов, для калибровки сигнала рассеяния подбирается подходящая актинометрическая пара из определяемой частицы и атома инертного газа (см. раздел 3.1, рис. 9). Этим методом проводятся измерения концентраций атомов и молекул O , O_2 , NO , CO , CH_3 , многоатомных углеводородов, ионов. На рисунке 14 показан пример результатов измерений концентраций радикалов метила CH_3 в пламени CH_4 /воздух атмосферного давления на разных расстояниях от среза сопла горелки [91]. Показан также результат термодинамического расчёта концентрации метила. Хорошее совпадение результатов расчёта и измерений показывает, что плазма пламени близка к равновесной.

3.2.4. Магнитное вращение плоскости поляризации. Некоторые частицы в определённых состояниях обладают собственным магнитным моментом. В основных состояниях они представляют довольно большой класс частиц со свойством парамагнетизма, проявляющимся в наведённой анизотропии среды во внешнем магнитном поле. Они часто обладают высокой реакционной способностью, что определяет важность задачи их мониторинга.

Наложение поля приводит к снятию вырождения по магнитным квантовым числам m и расщеплению спектра перехода. Для поглощения это называется обратным эффектом Зеемана [92]. При распространении света вдоль линий внешнего магнитного поля в соответствии с правилом отбора $\Delta m = \pm 1$ компоненты имеют правую и левую циркулярные поляризации, частоты $\omega_0 \pm \omega_B$, где ω_0 — частота перехода без поля, ω_B — расщепление, пропорциональное индукции магнитного поля B . Правая поляризация соответствует $\Delta m = +1$, $\omega_R = \omega_0 - \omega_B$, левая — $\Delta m = -1$, $\omega_L = \omega_0 + \omega_B$. Они имеют различные показатели преломления n_R и n_L (двулучепреломление

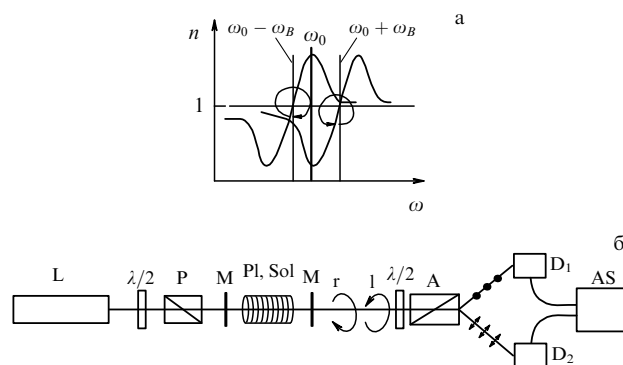


Рис. 15. Измерения вращения поляризации и концентраций парамагнитных частиц. (а) Расщепление дисперсионных кривых рефракции в магнитном поле B . (б) Схема измерений. Pl — плазма внутри соленоида Sol и резонатора с зеркалами M; L — лазер; $\lambda/2$ — пластинки; P, A — поляризатор и анализатор; $D_{1,2}$ — детекторы; AS — электроника.

и, соответственно, различный набег фазы при распространении) и поглощения χ_{lu} (дихроизм). Разница фаз волн с правой и левой поляризациями $\beta = 2\pi\Delta n L_B/\lambda$, $\Delta n = n_R - n_L$, $\lambda_0 = 2\pi c/\omega_0$, L_B — протяжённость среды в поле. По правилу Крамерса — Кронига в дисперсных средах величины преломления n и поглощения χ_{lu} в комплексном показателе преломления $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) - i\kappa_{lu}(\omega)$ жёстко связаны вне зависимости от механизма дисперсии [93–95]. Происходит расщепление дисперсионных зависимостей (рис. 15а). Если линейно поляризованное излучение на частоте поглощения среды направляется вдоль линий поля, то, в результате сложения полей составляющих падающей волны с различными циркуляциями, амплитудами и фазами, на выходе из среды плоскость его поляризации поворачивается относительно исходной — это вращение Фарадея, на чём основан метод спектроскопии FRS (Faraday Rotation Spectroscopy). Угол поворота $\theta = VBL_B N$, N — плотность частиц в однородной среде, V — постоянная Верде для данного сорта частиц.

В разреженных газе и плазме типичные значения $V \sim 10^{-9} - 10^{-10}$ Гс $^{-1}$ см $^{-1}$ атм $^{-1}$ и углы θ малы. Для их измерения используются оптические схемы с большими оптическими путями $L_{B,eff}$, как и для прямых измерений малых поглощений (например, CRDS), обсуждавшиеся в разделе 2.2.5, дополненные поляризационными элементами [96]. На рисунке 15б показана схема FR-CRDS, в которой плазма Pl с наложенным магнитным полем с индукцией B в соленоиде Sol помещена в оптический резонатор для увеличения оптического пути L_B . Пластинки $\lambda/2$ используются для согласования поляризации излучения импульсного лазера с поляризатором и выравнивания интенсивностей лучей с различными поляризациями на выходе из анализатора в отсутствие поглощения. Это позволяет повысить чувствительность к измерению вращения поляризации при одновременном детектировании двух лучей с нулевой начальной отстройкой. Измеряются времена τ_s и τ_p затухания сигналов с s- и p-поляризациями на выходе из анализатора. Поляризатор и анализатор развёрнуты на угол $\pi/2 \pm \varphi$, где $\varphi \ll 1$.

В ряде работ [97, 98] выведены соотношения между полученными из FR-CRDS измерениями данных по фарадеевскому вращению θ и концентрациями частиц, определяемых по показателю поглощения $\bar{\kappa}_{lu}$ с помощью

закона ББЛ (1)

$$\vartheta = \frac{L_B \cos(2\varphi)}{2c} \left(\frac{1}{\tau_s} - \frac{1}{\tau_p} \right), \quad (31)$$

$$\bar{\kappa}_{lu} = \frac{1}{2c} \left(\frac{1}{\tau_p} + \frac{1}{\tau_s} - \frac{2}{\tau_0} \right). \quad (32)$$

Здесь $\bar{\kappa}_{lu} = (\kappa_{lu,R} + \kappa_{lu,L})/2$ — среднее значение показателя поглощения для волн правой и левой циркуляций в среде с магнитным полем, $\tau_0 = -L/(c \ln R)$ — время затухания света в пустом резонаторе, образованном двумя зеркалами с отражениями R (по интенсивности). Формулы (31) и (32) имеют ряд ограничений по применимости. Предполагается, что магнитное поле достаточно слабое, так что зеемановское расщепление $\omega_B \ll \Delta\omega_L$, $\Delta\omega_C$, т.е. меньше ширины линии поглощения частиц и полосы пропускания резонатора. Это, в свою очередь, накладывает условие на малость измеряемых углов вращения Фарадея, позволяющих обеспечить разумный динамический диапазон времён, достаточный для измерений затухания. Так, в работе [98] при измерениях концентраций молекул HO_2 на переходе 1506 нм в резонаторе с зеркалами с $R = 0,99998$, при временах затухания $\tau_{s,p} \approx 150$ мкс, длине резонатора со средой $L = 86$ см измеряемые значения $\theta < 10^{-6}$ рад. С другой стороны, данная методика и ориентирована на измерения малых углов фарадеевского вращения и концентраций частиц. При измерениях на этой установке концентраций молекул HO_2 в плазменной струе во влажных инертных газах с расширением в атмосферу минимальные значения поворота плоскости поляризации составили $0,62 \times 10^{-9}$ рад $\text{Гц}^{-1/2}$ и концентрации HO_2 $6,7 \times 10^7 \text{ см}^{-3}$. В этих условиях чувствительность метода CRDS без поляризационных измерений составила $3,1 \times 10^8 \text{ см}^{-3}$. Среди достоинств метода

— высокая чувствительность. Выигрыш по сравнению с другими методами, использующими внешний оптический резонатор связан с рядом факторов и, в первую очередь, с тем, что s-, p-поляризованные световые сигналы регистрируются одновременно и их коррелированность позволяет существенно подавить шумы детектирования;

— возможность без потери чувствительности детектировать парамагнитные частицы, когда спектры их поглощения замаскированы спектрами диамагнитных частиц.

Трудность в том, что даже слабое магнитное поле ($\sim 10^2$ Гс), наложенное на разряд, может влиять на его свойства. Этот вопрос пока исследован мало, и на данном этапе метод применяется для диагностики плазмы, плазменных струй вне их электроразрядных источников или при анализе продуктов плазменных реакций в пробах. Вероятно, метод будет полезен для объектов с собственным магнитным полем, например в генераторах для инъекции ионных пучков, но это тоже подробно не изучено.

4. Рассеяние света

Рассеяние света в среде сопровождается возникновением нового излучения в направлении под углом, большим дифракционного, к направлению падающего. Оно может отличаться от падающего частотой и поляризацией.

4.1. Процессы с двумя волнами

В рассеянии участвуют как минимум две волны — падающая и рассеянная. При этом рассеяние может быть упругим (без изменения внутренней энергии частицы) и неупругим. При воздействии на частицу падающего излучения с интенсивностью I_i , напряжённостью поля E в ней наводится поляризация $P(\omega) = \chi(\omega)E(\omega)$ и появляется новое рассеянное излучение, χ — оптическая восприимчивость. Интенсивность $I_s = E_s^2$ рассеянного света $I_s = I_i N \sigma$, где N — число частиц на единичную поперечную площадь пучков в зоне рассеяния. Если частица бесструктурная или частота падающего света не совпадает с её собственными частотами, то интенсивность рассеяния пропорциональна интенсивности падающего света независимо от условий фокусировки, процесс является линейным.

4.1.1. Рассеяние на связанном электроде. Если на частицу со связанным в ней электроном падает плоская волна поляризованного излучения с частотой ω_0 , то сечение рассеяния при наблюдении под углом θ к падающему излучению даётся классическим соотношением

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 \sin^2 \theta \frac{\omega_0^4}{(\omega_R^2 - \omega_0^2)^2 + \gamma^2 \omega_0^2}, \quad (33)$$

γ — постоянная затухания, ω_R — собственная частота колебаний электрона. При $\omega_0 \gg \omega_R$ рассеяние происходит с сечением для свободного электрона

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 \sin^2 \theta, \quad (34)$$

$r_0 = 2,8 \times 10^{-13}$ см — классический радиус электрона. Для покоящегося электрона оно не зависит от частоты. При $\omega_0 \approx \omega_R$ возникает резонансная флуоресценция с классическим сечением LIF

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 \sin^2 \theta \frac{\omega_0^2}{\gamma^2}. \quad (35)$$

Вдали от резонанса $\omega_0 < \omega_R$ имеет место упругое рэлееское рассеяние с зависимостью сечения от длины волны $\sim 1/\lambda^4$:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{ES}} = r_0^2 \sin^2 \theta \left(\frac{\omega_0}{\omega_R} \right)^4. \quad (36)$$

Вдоль вектора поля линейно поляризованного падающего излучения рассеянное излучение также линейно поляризовано. За исключением LIF рассеяние упругое, не затрагивает внутренних степеней свободы рассеивающих частиц, не селективно и прямо для измерений их концентрации не используется (концентрации свободных электронов определяются по коллективному рассеянию). Оно, однако, может применяться для калибровки сигнала LIF, в том числе при многофотонном возбуждении (см. раздел 3). Доплеровский сдвиг линии рассеяния даёт возможность установить распределение скоростей плазменного потока в пространстве. Деполяризация линии рассеяния свидетельствует о присутствии пылевых частиц или кластеров с размерами, сопоставимыми или более длины волны (рассеяние Ми). Вклад в деполяризацию и искажение доплеровского сдвига могут давать линии узкой Q-ветви комбинационного рассеяния на

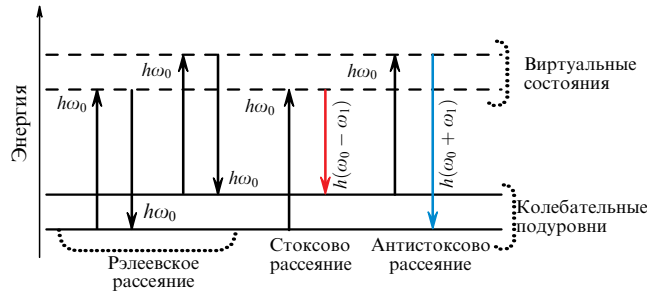


Рис. 16. Спонтанное рассеяние на молекулах. При совпадении виртуальных уровней с реальными рассеяние становится резонансным.

молекулах (профили Кабанна). Подробнее см., например, в обзоре [99].

4.1.2. Спонтанное комбинационное (рамановское) рассеяние. Комбинационное рассеяние (КР, RS) — неупругое рассеяние фотона $\hbar\omega$ с изменением и частоты света, и внутренней энергии частицы:

$$M(E_i) + \hbar\omega \rightarrow M(E') \rightarrow M(E_f) + \hbar\omega'. \quad (37)$$

При $\omega' = \omega_s < \omega$ КР называется стоксовым, при $\omega' = \omega_{as} > \omega$ — антистоксовым (рис. 16). По общим правилам для двухфотонных процессов [100, 101] начальное и конечное состояния должны быть одинаковой чётности. Им, в частности, отвечают колебательные (в пределах фиксированного электронного состояния) уровни v ряда двух- и многоатомных молекул. Например, для стоксовой компоненты $v \rightarrow v + 1$ интенсивность рассеянного света

$$I_{ss} \sim N_v(v+1) \left(\omega - \frac{E_{v+1} - E_v}{\hbar} \right)^4 I_L. \quad (38)$$

Сечения нерезонансного КР малы $\sigma_{if} \sim 10^{-30} \text{ см}^2$ (для LIF $\sim 10^{-17} \text{ см}^2$). Если промежуточное виртуальное состояние $E^v = E_i + \hbar\omega$ в цикле рассеяния совпадает с одним из собственных состояний частицы, то интенсивность рассеяния (38) возрастает и его называют резонансным. В спектроскопии КР в настоящее время для возбуждения обычно применяются лазеры, для повышения чувствительности иногда используются многоходовые кюветы (см. раздел 2.2.5). При исследованиях стационарных или импульсно-периодических объектов применяется накопление сигнала рассеяния [102].

4.2. Четырёхволновые процессы

Рассеяние может инициироваться более чем одной волной или той же волной, но неоднократно, они участвуют в общем процессе смещения частот и в разложении наведённой поляризации следует учесть несколько членов [103–105]:

$$P(\omega) = \chi^{(1)}(\omega)E_1(\omega_1) + \chi^{(2)}(\omega)E_1(\omega_1)E_2(\omega_2) + \chi^{(3)}(\omega)E_1(\omega_1)E_2(\omega_2)E_3(\omega_3) + \dots, \quad (39)$$

где $\chi^{(i)}$ — тензорные восприимчивости разного порядка, быстро убывающие с ростом i . Здесь три волны с напряжённостями поля и частотами $E_1(\omega_1)$, $E_2(\omega_2)$, $E_3(\omega_3)$ формируют четвёртую рассеянную волну $E_4(\omega = \omega_4)$, также участвующую в едином четырёхвол-

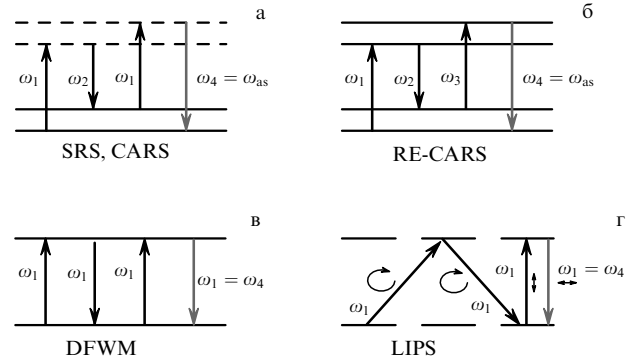


Рис. 17. Спектроскопические схемы ЧВС (FWM), волны с ω_4 — сигнальные. (а) ВКР и нерезонансная КАРС, в случае КАРС $\omega_2 = \omega_s$ и соответствует частоте пробной лазерной волны; (б) резонансная RE-CARS; (в) вырожденная DFWM; (г) лазерно-индуцированная поляризационная LIPS.

новом процессе. Если среда изотропна, то $\chi^{(2)} = 0$ и нелинейность $P(\omega)$ определяется третьим слагаемым в (39) с тензором 4 ранга $\chi^{(3)}$. Условия сохранения энергии-импульса требуют выполнения соотношений для частот ω и волновых векторов $\mathbf{k}$:

$$\omega_l = \omega_i \pm \omega_j \pm \omega_k, \quad (40)$$

$$\mathbf{k}_l = \mathbf{k}_i \pm \mathbf{k}_j \pm \mathbf{k}_k. \quad (41)$$

Вклад третьего слагаемого в (39) особенно заметен при больших полях E_w и в области частотных резонансов $\chi^{(3)}(\omega)$ с реальными промежуточными уровнями энергий частиц.

Соотношения (40) и (41) предоставляют различные возможности для спектроскопии четырёхволнового смешения (ЧВС, FWMS). Некоторые из используемых в спектроскопии плазмы схем показаны на рис. 17. Одно из первых наблюдений ЧВС — вынужденное комбинационное рассеяние ВКР (SRS) мощного лазерного излучения с фиксированной частотой (рис. 17а). По мере увеличения лазерной мощности интенсивность стоксовой компоненты возрастает настолько, что запускается механизм, дополнительный к КР. Её взаимодействие с падающим лазерным излучением приводит к бигармонической накачке верхнего колебательного уровня молекулы и возникновению антистоксовой компоненты. Процессы когерентны, и антистоксово излучение имеет диаграмму направленности, характерную для лазерного излучения. Направление распространения определяется условием (41). Хотя интенсивность рассеяния зависит от концентрации частиц, эта связь достаточно сложная, что, в первую очередь, определяется пороговым характером эффекта, который преодолевается, если усиление волны ВКР превышает потери в среде. При этом требуется большая интенсивность накачки, сложно контролировать отсутствие возмущений среды и перераспределение частиц по уровням. Для устранения этой сложности было предложено несколько версий схем ЧВС для спектроскопии. Отметим две из них, реально востребованные в спектроскопии плазмы.

В методе спектроскопии когерентного антистоксова рассеяния (КАРС, CARS) используется комбинация (40) в виде $\omega_4 = \omega_1 - \omega_2 + \omega_1$ (рис. 17а). Схема совпадает с ВКР, но наряду с накачкой на частоте ω_1 используется внешняя волна накачки на стоксовой частоте $\omega_2 = \omega_s$ от

дополнительного лазерного источника, которая выполняет функцию плохо контролируемого стока излучения в ВКР. Интенсивность дополнительного излучения может изменяться независимо от накачки ω_1 , не достигая порога ВКР и сильного возмущения среды. При коллинеарном сложении пучков ω_1 и ω_2 интенсивность анти-стока рассеяния

$$I_{\omega 4} \sim (\Delta N)^2 I_{\omega 1}^2 I_{\omega 2}^2 \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega} \right)_{\text{RS}}, \quad (42)$$

где ΔN — разность концентраций частиц в начальном и конечном состояниях при стоковом КР, $I_{\omega 1}$, $I_{\omega 2}$ — интенсивности волн ω_1 , ω_2 , $(\partial \sigma / \partial \Omega)_{\text{RS}}$ — сечение КР. Величина I_c — длина взаимодействия волн ω_1 , ω_2 , зависящая от условий фокусировки и дисперсии среды. При пониженных давлениях фокусировка соосных пучков линзами с фокусными расстояниями 10–100 см обеспечивает локальность измерений с поперечным размером $\sim 0,1$ мм и длиной ~ 1 –10 мм [106]. Дополнительное ограничение длины локализации достигается сведением пучков ω_1 , ω_2 под малыми ($\sim 0,1$ рад) специально подобранными углами без нарушения условия (41) — схемы BOXCARS, FOLDRD BOXCARS [103, 107].

Повышение чувствительности КАРС достигается подбором частот ω_1 , ω_2 , при которых хотя бы один из промежуточных виртуальных уровней в схеме рассеяния совпадает или близок к реальному уровню частицы в другом электронном состоянии (RE-CARS, рис. 17б). Чтобы все промежуточные уровни были реальными, может быть использована ещё одна внешняя волна ω_3 — двухчастотное ЧВС (TC FWM [103]).

Концентрационная чувствительность метода КАРС превосходит чувствительность КР. Ввиду квадратичной зависимости сигнала от концентрации частиц (42) преимущество особенно выражено при повышенных давлениях. По оценкам [11, 108] преимущество проявляется уже при парциальном давлении рассеивающих частиц $P > 10^{-5}$ Торр, а при $P = 1$ Торр сигнал КАРС на 6–7 порядков мощнее сигнала КР. С 1980-х годов метод используется в спектроскопии плазмы. Измерения, например, распределений молекул азота по колебательным уровням в разряде при давлении 2 Торр показывают чувствительность $\sim 10^{14}$ см $^{-3}$ для колебательных состояний и $\sim (3-6) \times 10^{12}$ см $^{-3}$ в выделенных вращательных состояниях [109]. Для вращательных состояний молекул водорода чувствительность приблизительно равна 3×10^{11} см $^{-3}$ [110]. При использовании резонансной схемы RE-CARS исследовано поведение радикалов CH, NO, OH в плазме в диапазоне 10^{10} – 10^{11} см $^{-3}$ [111–113]. Заметим, что схема КАРС может предоставить дополнительные, помимо измерений концентраций, возможности, например, измерения напряжённости и направления электрического поля в плазме [114–117].

Версия ЧВС — вырожденное рассеяние DFWM — показана на рис. 17в. В ней используется комбинация (40) в виде $\omega_4 = \omega_1 - \omega_1 + \omega_1 = \omega_1$. Как и в случае ВКР, используется один лазерный источник с частотой ω_1 . Ключевым моментом является то, что все варианты вырожденных схем являются резонансными, а разделение волн накачки, пробной и сигнальной, достигается за счёт их разной направленности в пространстве. В случае DFWM лазерный луч расщепляется на три составляющих (два пучка накачки и один пробный), чтобы при их сложении с (сигнальным) лучом рассеянного света

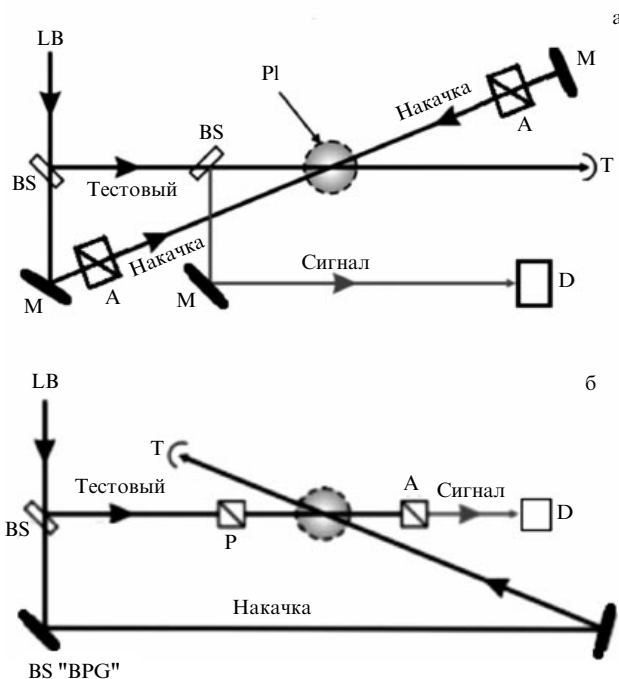


Рис. 18. Распространение лучей при измерениях FWM с рассеянием назад. LB — лазерный пучок, BS — разделители пучков, PI — плазма, M — зеркало, D — детектор, Т — ловушка для света, P — поляризатор, A — анализатор. (а) DFWM, (б) LIPS-FWM.

выполнялась векторная схема (41). При этом возможны ориентации с рассеянием "вперёд" ($\mathbf{e}_s = \mathbf{e}_p$ — единичные векторы рассеянной и пробной волн) и "назад" ($\mathbf{e}_s = -\mathbf{e}_p$). Пример организации оптической DFWM-схемы с рассеянием "назад" показан на рис. 18а (подробнее см. [103]). Схема с пересечением лучей имеет преимущество перед коллинеарной схемой CARS с точки зрения уменьшения длины когерентного взаимодействия волн, обостряя локализацию измерений. Теория процесса, необходимая для измерений концентраций, продолжает уточняться. Интенсивность рассеяния нелинейно зависит не только от интенсивностей лучей накачки и пробного луча, но и от соотношения времён T_1 и T_2 поперечной и продольной релаксации среды. Опыт работы с методом DFWM показывает, что приемлемую интерпретацию предоставляют упрощённые модели [103, 118, 119]. Важным общим фактором оказывается то, что интенсивность рассеяния квадратично зависит от разности заселённости нижнего l и верхнего u уровней $I_{\text{DFWM}} \sim \Delta N_{lu}^2$ и во многих работах метод используется для изучения распределений частиц по связанным состояниям. В частности, распределение радикалов OH, CH, CN, C_2 , ... по вращательным уровням используется для анализа реакций с их участием и измерений температуры нейтральной газовой компоненты плазмы [120–122]. Сравнительно просто интерпретируются измерения пространственных распределений частиц.

Как правило, абсолютные измерения DFWM дополняются тестовыми и калибровочными измерениями:

— серии измерений при различных условиях насыщения, когда эти факторы имеют различные зависимости от условий в объекте [123, 124];

— сопоставление с результатами прямых абсорбционных измерений в тех условиях, когда последние имеют достаточную чувствительность [125];

— калибровочные измерения в объекте, где на основании других исследований концентрация искоемых частиц может быть надёжно определена и результаты продублированы независимыми методами [126].

Ещё одна из неколлинеарных локальных схем FWM — полностью вырожденная *поляризационная спектроскопия* PS-FWM (рис. 17г) с тем же условием синхронизма (40) $\omega_4 = \omega_1 - \omega_1 + \omega_1 = \omega_1$, что и для схемы DFWM. Используется один лазерный пучок с расщеплением на лучи накачки и пробный. Возможные пути лучей показаны на рис. 18б.

Если излучение поляризовано, то, распространяясь в поглощающей изотропной среде, оно поляризует её, что сказывается и на поляризации пробного луча. Вне линии поглощения среда не поляризуется и, если поляризатор и анализатор скрещены, пробный луч на детектор не проходит. При частотах излучения, совпадающих с линиями поглощения среды, плоскость пробного луча поворачивается и часть света попадает на детектор, который тем самым регистрирует спектр поглощения среды. В терминах квантовой теории поляризованный свет индуцирует переходы между магнитными уровнями с различными ориентациями момента. Может использоваться как линейная, так и циркулярная поляризация лазерного луча. При работе с молекулами в случае циркулярной поляризации в силу правил отбора для магнитных квантовых чисел в рассеянии будут представлены линии Р- и R-ветвей, при линейной — Q-ветви. В целом, несмотря на разные механизмы индуцирования анизотропии, ситуация схожа с обсуждённым в разделе 3.2.4 фарадеевским вращением плоскости поляризации во внешнем магнитном поле. Такая общность является следствием правила Крамерса—Кронига для комплексной диэлектрической проницаемости, в которой действительная и мнимая части ответственны за поглощение и рефракцию и связаны между собой.

Строгая конкретная количественная связь между интенсивностью сигнала I_{PS} , прошедшего через анализатор с концентрацией N_i частиц в исходном состоянии для цикла рассеяния, достаточно сложна и зависит в том числе от степени насыщения перехода и типа его уширения. В работе [127] на основании анализа различных предложений и экспериментальных данных для случая лоренцевского уширения предложена полуэмпирическая формула

$$I_{PS} = FN^2 I_{pr} I_p^2 (I_p + I_p^{sat})^{-2}, \quad (43)$$

где I_p — интенсивность излучения накачки, I_p^{sat} — интенсивность насыщения, I_{pr} — интенсивность пробного излучения, F — подгоночный коэффициент, определяемый калибровками. Подробнее о теории и процедурах измерений концентраций частиц нелинейным поляризационным методом см. [103, 128–130].

Поляризационные нелинейно-оптические методы спектроскопии отличаются высокой, по сравнению с аналогичными методами прямого поглощения, чувствительностью, и их развитие перспективно для работы с радикалами, метастабильными частицами.

5. Собственная эмиссия плазмы

Все методы количественной спектроскопии плазмы с измерениями интенсивностей излучённого (при конеч-

ной оптической плотности), поглощённого и рассеянного света дают информацию о разнице заселённости энергетических уровней частиц, связанных оптическими переходами. С этой точки зрения, как говорилось во введении, ни один из них не является прямым и для связи интенсивности с полной концентрацией частиц в отсутствие равновесия требуются обоснованные физические модели и/или специально организованные дополнительные эксперименты.

Методы абсорбции и рассеяния, использующие внешние по отношению к плазме источники света, являются активными и, вообще говоря, вносят возмущения в плазму. Последнее в меньшей степени относится к классическим источникам и лазерам малой мощности, а при использовании мощных лазеров учёт возмущений, связанных с насыщением перехода, нужен. Это особенно относится к обсуждаемой теме, когда чувствительность нередко форсируется за счёт повышения плотности просвечиваемого излучения. Достоинство абсорбционных методов в том, что поглощающим, как правило, выбирается уровень основного или метастабильного состояний. Это значительно упрощает проблему вычисления статистической суммы электронного состояния (5), особенно для определения концентраций атомов. В случае молекул требуется учёт распределений частиц по вращательным и колебательным уровням, но в настоящее время кинетика колебательной и вращательной релаксации и функциональные связи заселённости N_i в (5) достаточно хорошо изучены. По указанной причине методы, основанные на измерениях абсорбции частицами в основных или метастабильных состояниях и не приводящие к возмущениям, часто называют прямыми.

Классические эмиссионные методы, использующие собственное свечение плазмы, принципиально не инвазивны и отражают естественное состояние объекта. До настоящего времени они являются базовыми в элементном спектральном анализе, использующем равновесную плазму и для атомизации вещества, и для возбуждения свечения. Их основные затруднения при применении к неравновесным объектам связаны с тем, что для соотношения интенсивностей в спектре с полной концентрацией частиц требуется знание механизмов возбуждения и распада излучающих состояний. Трудности возрастают, если исследуется плазма с молекулярными составляющими, что в последнее время представляет наибольший интерес. Надо, однако, отметить, и это подтверждается возрастающим числом публикаций, что использование и модификация классических эмиссионных методов расширяется. Это связано с рядом причин, в том числе со следующими:

— развитие физики неравновесной плазмы, расширение баз данных элементарных процессов даёт новые возможности для анализа механизмов формирования спектров атомов и молекул;

— сочетание эмиссионных и новых лазерных методов спектроскопии делает их взаимно дополнительными;

— расширение плазменных технологий, их технических реализаций подразумевает выбор адекватных средств диагностики и мониторинга процессов, совместимых с объектами (термоядерные и плазмохимические реакторы, устройства для синтеза элементов микро- и нанoeлектроники, оборудование для медицины и экологии, объекты с большой скоростью движения в плазменной среде и т.д.), и применение достаточно простых

технически классических дистанционных и автономных методов пока часто не имеет альтернативы.

5.1. Абсолютные интенсивности

спонтанного излучения плазмы и концентрации частиц

Для оптически тонкой плазмы и в пренебрежении индуцированными переходами связь концентрации частиц N_u на уровне u и интенсивности излучения на частоте ν_{ul} элемента объема dV плазмы на переходе $u \rightarrow l$ имеет вид

$$I_{ul} dV = A_{ul} h \nu_{ul} N_u dV. \quad (44)$$

Если измерения интенсивности проведены в абсолютной мере, то в той же мере определяется $A_{ul} N_u$. Связь N_u с полной концентрацией частиц N даётся формулой (5). Абсолютные интенсивности измеряются с помощью эталонных калиброванных ленточных вольфрамовых ламп накаливания (см. раздел 2.2.2).

Для однородной плазмы протяжённостью L с конечной оптической плотностью

$$I'_{ul} = I_{ul} L S^*(\chi_{0,lu} L), \quad (45)$$

где I_{ul}^1 — интенсивность линии без самопоглощения с единицы длины (так называемая "первичная" интенсивность), функция $S^*(\chi_{0,lu} L)$ та же, что в формулах (14), (15).

При конечной оптической плотности не все фотоны покидают плазму, что может учитываться введением эффективного времени жизни (эффективной скорости спонтанного радиационного распада, эффективного коэффициента Эйнштейна)

$$A_{ul}^* = A_{ul} \Theta(x), \quad (46)$$

где $\Theta(x)$ — вероятность вылета фотона из точки x за пределы плазмы. Для ряда простых конфигураций однородной среды (полупространство, слой конечной толщины, ось цилиндра и т.д.) вероятности $\Theta(x)$ выражаются аналитически [9, 11].

Для неоднородных сред пространственные профили интенсивностей I^1 восстанавливаются из серии измерений вдоль различных лучей наблюдения методами оптической томографии плазмы [131] на базе уравнения переноса излучения [132]. Для осесимметричной плазмы с изолиниями локальных интенсивностей в виде окружностей, при измерениях вдоль хорд сечений, нормальных к оси [133, 134], восстановление профилей I^1 проводится с помощью преобразования Абеля.

Магнитное поле снимает вырождение по магнитным квантовым числам. Это также оказывает влияние на самопоглощение. В работах [135, 136] исследованы переходы с участием резонансных и метастабильных уровней He и Ar. В случае Ar при индукции $\sim 0,3$ Тл плазма становится прозрачнее, самопоглощение уменьшается на 10–50 %.

Методы абсолютных интенсивностей широко используются для измерения малых концентраций частиц в излучающих состояниях. Это могут быть как состояния, с которых происходят сильные дипольные переходы, так и долгоживущие метастабильные состояния, например, важный случай "активного" кислорода $O_2(^1\Delta_g)$, состояния атомных и молекулярных ионов и др. При этом результаты измерений не зависят от условий равновесия плазмы. Сложнее обстоит дело с определением полной концентрации частиц заданного сорта или заселённости их основных состояний.

Интенсивность линии I_{Xul} излучения частиц X с концентрацией N_X при переходе $u-l$ из единичного объёма оптически тонкой однородной плазмы в соответствии с соотношениями (44), (45) и заселённостью верхнего уровня перехода выражается формулой

$$I_{Xul} = C_X h \nu_{Xul} A_{Xul} k_{Xu} N_X (Q_{Xu} + \tau_{Xu}^{-1})^{-1}, \quad (47)$$

где C_X — коэффициенты, определяемые оптикой и детектором; k_{Xu} и τ_{Xu} — скорости возбуждения и радиационное время верхнего состояния u ; Q_{Xu} — частота распада верхнего уровня в процессах помимо радиационных. Технически это один из простых методов определения концентраций частиц N_X , основная проблема состоит в установлении величин Q_{Xu} и k_{Xu} , но в отсутствие равновесия она не имеет универсального решения. В возбуждении и безызлучательном распаде уровней могут участвовать различные процессы и их следует рассматривать в каждом конкретном случае.

Подобные исследования описываются в большом числе работ, есть их обобщающий анализ, например, в обзорах и монографиях [8, 10–12, 137]. За основу обычно принимается одна из моделей плазмы, чаще всего балансная корональная (СМ) либо радиационно-столкновительная (CRM). В зависимости от условий в них включаются процессы взаимодействия заряженных и нейтральных частиц с их характерными проявлениями в спектре излучения.

Существуют различные признаки наличия параллельных процессов возбуждения излучающих состояний. Так, если возбуждение происходит прямым электронным ударом, то из-за разницы масс изменения импульса, момента импульса частиц невелики, за исключением самых лёгких (H , H_2), при малых кинетических температурах < 100 К в долгоживущих основных состояниях с максвелловскими распределениями скоростей и больцмановским распределением по состояниям вращения. Спектры излучения демонстрируют нормальное доплеровское уширение, а в случае молекул и больцмановское распределение в ансамбле вращательных уровней возбуждённых состояний (так называемое копирование). Это, в частности, лежит в основе определения температуры основной массы нейтрального газа плазмы. Если же возбуждение происходит с участием тяжёлых частиц-партнёров, то, в зависимости от дефекта энергии в элементарном акте реакции, формируются группы излучающих частиц с иными распределениями по скоростям и вращениям. При этом возникают особенности в распределениях энергий поступательного движения и вращения, что проявляется в форме контура линии и распределениях интенсивностей во вращательной структуре колебательных полос спектра электронных переходов. Дополнительно проявляются такие, например, эффекты, как чередование интенсивностей во вращательной структуре двухатомных гомоядерных молекул, не связанное со спином ядра излучателя, здесь роль играет симметрия термов сталкивающихся тяжёлых частиц. Распределение молекул по колебательным уровням при возбуждении электронной оболочки электронным ударом "копирует" таковое в основном состоянии в соответствии с принципом Франка – Кондона, при возбуждении тяжёлыми частицами оно может нарушаться. Это следует учитывать при использовании моделей возбуждения. Более всего такие особенности проявляются в

плазме пониженного давления и для излучающих состояний с малым радиационным временем жизни. Однако они могут сохраняться и при повышенных давлениях, когда время жизни излучающего состояния определяется тушением при столкновениях с характерными временами, меньшими (или сопоставимыми), чем время релаксации излучающих состояний в поступательных, вращательных или колебательных степенях свободы. По совокупности такого рода признаков можно разделить механизмы возбуждения, что важно для интерпретации спектров и диагностики, в том числе измерений концентраций частиц.

Известна, например, возможность измерений концентраций молекул воды в плазме по спектру радикалов гидроксила [5]. Резонансный спектр $\text{OH}(X^2\Pi \leftarrow A^2\Sigma)$ возбуждается одновременно прямым электронным ударом $e + \text{OH}$ и через промежуточное состояние исходной молекулы воды $\text{H}_2\text{O}(X^1A_1) + e \rightarrow \text{H}_2\text{O}(B^1A_1) + e \rightarrow \text{OH}(A^2\Sigma) + \text{H} + e \rightarrow \text{OH}(X^2\Pi) + h\nu + \text{H} + e$. Во втором экзотермическом процессе рождаются молекулы OH с быстрым вращением и в силу статистики распада отталкивательного состояния $\text{H}_2\text{O}(B^1A_1)$ образуется больцмановский ансамбль вращающихся излучающих радикалов, но с температурой, отличной от температуры ансамбля, возникшего при прямом электронном возбуждении. Анализ интенсивностей во вращательной структуре спектра OH позволяет разделить вклады механизмов. Если при абсолютных измерениях интенсивности принимаются во внимание лишь молекулы $\text{OH}(A^2\Sigma)$ с "быстрыми" вращениями, это позволяет определить концентрацию H_2O [138], а группа с "медленными" вращениями — концентрацию радикалов OH .

В ряде работ (например, [139–141]) разработан метод измерения концентраций атомов и молекул водорода и дейтерия по интенсивностям α -, β -, γ -линий серии Бальмера. Учитывается возбуждение состояний с квантовыми числами $n = 2, 3, 4$ электронным ударом из основного состояния атома, диссоциативное возбуждение молекул и рекомбинация молекулярного иона с электроном, самопоглощение излучения на резонансных переходах линий серии Лаймана.

5.2. Актинометрия

Все процессы, протекающие в плазме, тем или иным образом инициируются свободными электронами. Прямой электронный удар — наиболее универсальный, а часто основной механизм происхождения эмиссии плазмы. Именно эта универсальность положена в основу метода оптической актинометрии (ОА). В литературе для данного метода используется также термин "отношение линий" (line ratio), он более известен в геофизике и метеорологии в связи с изучением превращений солнечного излучения. Применительно к спектроскопии плазмы он был предложен в работах [142–144], успешно применяется и развивается до настоящего времени. В основе метода лежит сравнение интенсивностей линий излучения частиц X , концентрацию которых следует определить, и линий частиц A (актинометр), концентрация которых известна. При этом отпадает необходимость измерений абсолютных интенсивностей. Такая калибровочная схема аналогична схеме с лазерным возбуждением двух частиц, обсуждённой в разделе 2.3 (LIF, TALIF). Существенное различие состоит в том, что в чисто оптической версии подбор частоты лазера

гарантирует селективное возбуждение излучающих состояний, тогда как интенсивность спонтанной эмиссии плазмы определяется видом энергетических зависимостей сечений возбуждения этих состояний электронами.

Если записать выражения (47) для детектируемой частицы X и актинометра A и составить их отношение $N_X/N_A \sim I_X/I_A$, можно увидеть, что оно не зависит от концентрации электронов (одинаково входит в скорости k_{Xu} и k_{Au}). Если актинометр подобран так, что сечения возбуждения электронами излучающих состояний X и A близки и по пороговым значениям, и по форме, то отношение интенсивностей I_{Xu}/I_{Au} практически перестаёт зависеть и от вида распределения электронов по энергиям. Различия в форме сечений могут быть учтены поправками. В качестве актинометров выбираются частицы, концентрации которых в плазме известны из дополнительных измерений [142, 143], либо атомы инертных газов [144]. Перечень рекомендованных актинометрических пар приведён в обзоре [5].

Сравнительно недавно метод ОА был модифицирован — мультиспектральная ОА [145]. В этой версии учитываются особенности, связанные с химической активностью плазмы, и вводится понятие промежуточных актинометров. Если превращения частиц исходного плазмообразующего газа достаточно глубокие, то возникает проблема учёта тушения излучающих состояний столкновениями, поскольку априори не известно, какие частицы следует принимать во внимание и для детектируемой частицы X , и для актинометра A . В силу этого система уравнений для различных актинометрических пар $N_{Xi}/N_{Ai} \sim I_{Xi}/I_{Ai}$ нелинейна из-за наличия значений концентраций частиц в выражениях для скоростей тушения:

$$Q_{X_i} = q_{X_i} \sum_{j,l} (N_{X_j} + N_{A_l}), \quad Q_{A_i} = q_{A_i} \sum_{j,l} (N_{X_j} + N_{A_l}). \quad (48)$$

Процедура анализа спектров в такой ситуации [145] предполагает использование ряда последовательных итераций, каждая из них включает два приближения. В первой итерации определяются концентрации частиц, которые проявляются в спектре эмиссии плазмы и для которых условиям актинометрической пары отвечает только атом инертного газа в плазмообразующей смеси. Эти данные используются для решения нелинейного уравнения со скоростями тушения в виде (48). Во второй итерации вновь образовавшиеся частицы с измеренными в первой итерации концентрациями используются и для учёта тушения с их участием, и для использования в качестве новых (промежуточных, вторичных) актинометров. Уравнения $N_{Xi}/N_{Ai} \sim I_{Xi}/I_{Ai}$ дополняются условием брутто-химического баланса с сохранением числа атомов всех сортов. Итерации продолжаются до сходимости. В результате расширяется число сортов частиц, концентрации которых определяются, повышается точность измерений, расширяются возможности выбора области спектра в условиях различных объектов исследования. Процедура апробирована при измерениях концентраций H_2O , O , N и OH в разряде с полым катодом во влажном инертном газе [145].

Методы абсолютных интенсивностей и актинометрии спонтанной эмиссии являются достаточно общими. Укажем более специальный пример.

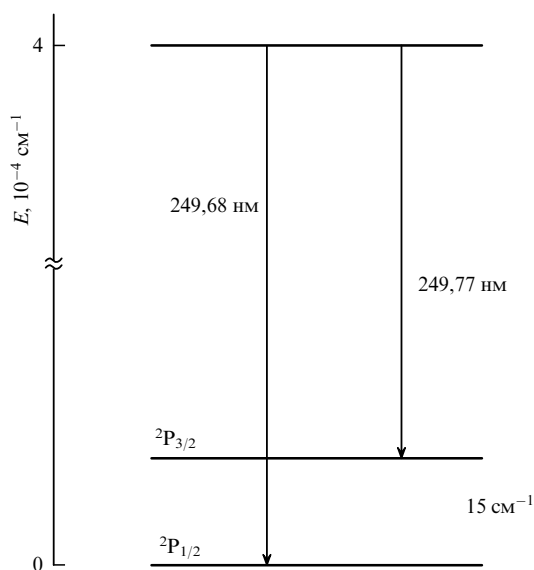


Рис. 19. Резонансный дублет атома бора.

5.3. Относительные интенсивности линий резонансных переходов при конечной оптической плотности

Рассматриваемый приём определения концентраций сочетает в себе элементы методов эмиссии и линейчатой абсорбции, проявляясь в эффекте самопоглощения, для измерения поглощения внешний источник света не нужен. Он применяется в спектроскопии для измерения вероятностей оптических переходов [9] и концентраций атомов Н [139], упоминался в разделе 2.2. В работе [146] он использован для измерений концентрации атомов бора в плазме положительного столба тлеющего разряда в трубке [146]. Рисунок 19 поясняет эту схему. Измеряются интенсивности линий резонансного дублета $3^2S_{1/2} - 2^2P_{1/2,3/2}$, состояние 2^2P — основное. Разница dE энергий $2^2P_{3/2} - 2^2P_{1/2}$ составляет 15 см^{-1} и мала по сравнению с энергией теплового движения атомов $kT \approx 300 \text{ см}^{-1}$, состояния могут считаться термализованными с больцмановским фактором $\exp(dE/kT) \sim 1$. Регистрируется излучение плазмы в области вблизи оси разряда, и плазма может считаться однородной. В таких условиях интенсивности каждой из линий могут быть записаны с помощью соотношений (45), (46), функции S^* зависят только от $\chi_{0,lu}L$ и, в соответствии с (2)–(4), от заселённости поглощающего уровня, которая для атомов практически совпадает с полной их концентрацией. Описанная ситуация достаточно типична, и метод заслуживает внимания для обобщений в количественной спектроскопии неравновесных объектов.

6. Примеры и результаты исследований

Приведём в виде табл. 2 сводку результатов применений методов количественной спектроскопии для измерений концентраций малых газовых составляющих неравновесной плазмы. В основу, как планировалось во введении, положен перечень частиц (первая колонка). Во втором столбце указаны исследуемый плазменный объект и его общие характеристики. Мы ограничиваемся лабораторными и технологическими объектами, помимо астрофизических исследований, заслуживающих отдельного анализа. В третьем столбце приведены сведения о методах измерений. Введённые в предыдущих

разделах аббревиатуры для объектов и методов ещё раз указаны и расшифрованы. В четвёртом столбце приведены детали условий, цели и основные результаты исследований, ссылки на оригинальные работы.

7. Заключение

В последние два десятилетия отмечается заметный рост интереса к исследованиям физики и химии неравновесной плазмы, в котором соединены и прикладные, и фундаментальные аспекты. Привлекаются наиболее современные и разрабатываются новые экспериментальные методы, приоритет просматривается в пользу невозмущающих методов оптики и спектроскопии.

Распространились и вошли в арсенал исследователей методы лазерной спектроскопии плазмы, включающие использование полупроводниковых лазеров с перестраиваемой частотой. Некоторые проблемы этой техники связаны с тем, что, хотя с их помощью может быть перекрыт большой диапазон длин волн от УФ- до ИК-областей, конкретные гетероструктуры имеют ограничения по перестройке и должны подбираться исходя из задач исследования процессов с участием конкретных частиц, участвующих в тех или иных процессах. В этом отношении прогресс наметился в связи с использованием, наряду с традиционными лазерными диодами с перестройкой $1 - 10 \text{ см}^{-1}$, квантово-каскадных лазеров с диапазонами до $\sim 100 \text{ см}^{-1}$, работающих при комнатных температурах.

Успешно зарекомендовали себя новые методы нелинейной спектроскопии как техника, дополняющая уже известные лазерные, например, флуоресцентные, методы и расширяющиеся применения многофотонных вырожденных и невырожденных схем рассеяния с возможностями 2D- и 3D-локализации измерений. Отметим первые работы по использованию методов на базе фемтосекундных лазеров, обеспечивающих при разных схемах записи спектров высокое временное и/или спектральное разрешение. Приход в область исследований плазмы этой новой, хотя ещё и не повсеместно доступной, техники вполне следует общим трендам спектроскопии, в которой призменная оптика постепенно замещалась дифракционной, а затем широкополосной фурье-интерферометрией и скрещёнными системами. По существу, техника "гребёнок" (комбов) лазеров с ультракороткими импульсами представляет собой перспективное направление фурье-спектроскопии на новой основе, отвечающее задачам диагностики многокомпонентной плазмы.

Важно констатировать, что появление новых экспериментальных методов, расширение баз данных об элементарных процессах, развитие методов моделирования плазмы способствовали тому, что на качественно новый уровень вышли и классические методы количественной спектроскопии. Разрабатываются и применяются новые источники света для абсорбционной спектроскопии на основе разрядов с миниатюрными полыми катодами и светодиоды, входит в практику ВУФ- и рентгеновская спектроскопия плазмы с использованием синхротронного излучения. Стали доступными для мониторинга сотни атомов, двух- и многоатомных частиц в основных и возбуждённых состояниях, их ионов. Опыт показывает, что к настоящему времени вклады лазерных и классических методов в спектроскопию плазмы вполне сопоставимы и эти группы являются взаимно дополняющими.

Таблица 2. Условия, методы и результаты исследований малых составляющих X в плазме

Частица	Объект*	Метод**	Комментарий, концентрации $[X]$, см^{-3}
Атомы в основных состояниях			
H	CVD; 160–300 Вт, 20 кПа	АСТ	H_{β} 486 нм, актинометр Кг (427–455 нм, 557–587 нм); а) Кг: H_2 : CO (0,037:1:0,041) — $[H] \sim (1,3–2,2) \times 10^{16}$; б) Кг: H_2 (1:24) — $[H] \sim (1–1,9) \times 10^{16}$ [147]
	ICP, 10–1000 Вт	L–L	L_{α} 121,6 нм, источник света МНCD(L), H_2 (7 Па) + Ar ($8,8 \times 10^4$ Па); 1,33 Па, $[H] \sim 2 \times 10^{11}–1 \times 10^{13}$ [148]
	MWD, 2,45 МГц, 250 Вт	WB AOS	$C_2F_6:H_2$ (1:2); 10–80 Па; МНCD 121,6 нм; $[H] \sim 10^{12}–3 \times 10^{14}$ [149]
	HFD 13 МГц, 600 Вт, трубка длиной 60 см, D 8 см	TALIF	Возбуждение 2×205 нм, флуоресценция 656 нм; калибровка по Кг, возбуждени. $2 \times 204,2$ нм, флуоресценция 826 нм; уширение при насыщении [150]; $[H] \sim 2 \times 10^{13}$ [151]
	Пламя	LIPS	H_2 — воздух; 2000 К; калибровка расчётная $[H] \sim (2–8) \times 10^{15}$ [152]
	HFD-ICP, 13,56–500 МГц, 10–1000 Вт	WB AOS, L–L	H_2 , N_2-H_2 , N_2-NH_3 1,3–100 Па; источник света МНCD; $[H] \sim 7 \times 10^{10}–4 \times 10^{12}$ [23, 43]
	ICP 50–850 Вт	WB AOS, L–L	Ar: H_2 (1:9); 30–50 мТорр; источник света МНCD 121,56 нм; $[H] \sim (2,1–12,5) \times 10^{11}$ [153]
D	HCD 50 см^3 , 30–50 Вт	АСТ	0,6 мбар, He: Xe: Ar = 99:1:1; H_2O (0–10 %): D_2 (1–2 %) D_{α} 655,6 нм, актинометр Ar 751,46 нм; $[D] \sim (1–14) \times 10^{13}$ [154]
	Сферический токамак НТ-СИ3, $n_e \sim 10^{12}–10^{13}$, T_e 5–20 эВ	TALIF	Разряд в D_2 . Измерения через 2 мс после инъекции. Возбуждение $2 \times 205,08$, флуоресценция 656,27; Кг $2 \times 204,3$, флуоресценция 826,3, на расстояниях от стенки: 1) 11 см: $[D] \sim 5 \times 10^9$, $T_D \sim 0,7$ эВ; 2) 18 см: $[D] \sim 5 \times 10^9$, $T_D \sim 1,7$ эВ [155]
H, D	Истечение плазмы из разряда в трубке D 25 мм, ССР, ICP (H, L)-моды 100–800 Вт, 10–16 МГц, 1200 Гс	TALIF	1–10 мТорр Кг + H_2 , D_2 ; возбуждение 2×205 нм, флуоресценция H 656 нм, разрешение вдоль оси; калибровка по Кг. $[D, H] \sim (2–6) \times 10^{12}$, $T_{D,H} \sim 0,08$ эВ; при прочих равных условиях $[D] \sim 2[H]$ [156]
	Калибровочный тест в газе, 1–100 мТорр	TALIF	Калибровка с Хе, возбуждение $2 \times 209,3$ нм, флуоресценция 656,0 нм. Отношение сечений TALIF ($\sigma^{Xe}/\sigma^{H,D}$) = 0,024 [81]
	ECR 2,4 ГГц, 100 Вт, 500 см^3	OES, L–L	He: (H_2 , D_2) (1:10); 2–20 Па; $H_{\alpha,\beta,\gamma}$, самопоглощение $[H] \sim (2–20) \times 10^{12}$; $[D] \sim (6–20) \times 10^{12}$ [139]
C	ICP: 13,56 МГц, 10–1000 Вт	WB AOS, L–L	8 Па CO + 5 % Ar; источник света МНCD 165,7 нм; $[C] \sim 2 \times 10^{11}–10^{14}$ [149]
	MWD 2,45 МГц, 250 Вт	WB AOS, L–L	МНCD 165,7 нм; $C_2F_6:H_2$ (1:2); 10–80 Па; $[C] \sim 5 \times 10^{12}$ [149]
	ICP 13,56 МГц, 250 Вт	WB AOS, LIF	CF_2-H_2 ; 10–80 Па; источник света МНCD 165,7 нм $[C] \sim 5 \times 10^{12}$ [43]
F	Поток из ICP 10–500 Вт	АСТ	$SF_6 + 5\% \text{ Ar}$; 20–200 мТорр, F (703,8 нм), актинометр Ar (750,4 нм, 811,53 нм); $[F] \sim (0,3–1,8) \times 10^{14}$ [157]
	CCD 811 МГц, 90–110 В	АСТ	50 мТорр, 150 мТорр, Ar: $CF_4:CF_3$ (1:1:1); $[F] \sim (5–8) \times 10^{12}$ [158]
	Поток из ICP 13,56 МГц, 0,3–1,5 кВт	LIF	2×10^{-3} Торр C_4F_8 ; распределение частиц по потоку: $[F] \sim (1–20) \times 10^{13}$ [66]
Cr	PD вакуумный коммутатор D 40 см, H 50 см, Cr-электроды; 10 мс, 50 Гц, 1 кВ, 20 кА	WB AOS	Остаточное давление 5×10^{-4} Па; источник света — лазерная искра, 425,43 нм, 427,48 нм, 428,97 нм. Разрешение во времени и вдоль оси разряда; $[Cr] \sim (1,5–4) \times 10^{12}$ [47]
Br	HFD, $d = 4$ см, диски D 19,8 см, 0,1–14 МГц, 50–150 Вт	WB AOS	0,15–0,30 Торр Br_2 ; Br_2 — (415 нм, 490 нм); травление GaAs; $[Br] \sim (2–5) \times 10^{15}$; $Br/Br_2 \sim 0,3–0,7$ увеличивается с частотой [159]
B	MWD $49 \times 25 \times 35 \text{ см}^3$, 2,45 ГГц, 1,2–3,5 кВт	L–L, DLS	1–8 мбар, H_2 : Ar: (3,3%) B_2H_6 ; реабсорбция дублета 250 нм; $[B] \sim 10^{10}–4 \times 10^{11}$ [146]
	HFD 13,56 МГц, 60–300 Вт, $\sim 500 \text{ см}^3$	L–L, DLS	$H_2 + CH_4$ (0–5 %) + B_2H_6 (0–0,3 %), 60–300 мбар; реабсорбция дублета 250 нм; алмазные покрытия; $[B] \sim (2–11) \times 10^{12}$ [160]
	UHFD 2,45 ГГц, 9–23 Вт см^{-3}	ABS	$H_2: CH_4: Ar$ (97:1:2) + B_2H_6 (0–100 ppm), 2,5–7,5 кПа; ВН($A^1\Pi-X^1\Sigma$) 433 нм; Ar 750,3, 811,5 нм; модели плазмы; CVD технология; $[H] \sim (3–4) \times 10^{11}$ [161]
O	Разряд в трубке D 12 мм, 3–40 мА	АСТ	0,5–6 Торр, $O_2: Ar$ (2:98); 844,6 нм, актинометр Ar 811,5 нм; $[O] \sim (0,2–36) \times 10^{15}$ [162]

Таблица 2. Продолжение

Частица	Объект*	Метод**	Комментарий, концентрации [X], см ⁻³
O	APPJ из капилляра	L – L	1 атм, Ar + O ₂ (0,2–1,2 %); Источник света MHCD 130 нм; [O] ~ 10 ¹⁴ –10 ¹⁵ ; дезактивация пенициллина [20]
	Поток из ICP 100–500 Вт	ACT	20 мТорр, 200 мТорр, O ₂ + 5%Ar; 777 нм, актинометр Ar (845 нм); [O] ~ (0,3–2,4) × 10 ¹³ [157]
	Поток из PD, 60 Гц	L – L	1 атм, Ar + O ₂ 1%; Источник света MHCD 130,217 нм, 130,487 нм, 130,604 нм; [O] ~ 1,5 × 10 ¹³ –7,7 × 10 ¹⁴ [163]
	Разряд с планарным анодом и НС, расстояние d = 8 мм	TALIF	1 атм He: O ₂ (15 мбар): NO (0,1 мбар); 2 × 225,65 нм, 844,68 нм; калибровка Xe 2 × 224,31 нм, 834,91 нм; [O] ~ 10 ¹² –10 ¹⁶ [44]
	APPJ из разряда в трубке D 12 мм; MWD 2,45 ГГц; 18–55 Вт	TALIF	1 атм He: воздух (94:6); O — 2 × 225,586 нм, 844,87 нм; Xe — 2 × 224,241 нм, 823,16 нм и 834,68 нм; [O] ~ (10 ¹⁵ –7 × 10 ¹⁶) [164]
	MWD 2,45 ГГц; трубка D 16 мм	CRDS	N ₂ O:Ar (19:360); резонатор 104 см; ¹ D ₂ – ³ P ₂ , 630,03 нм, [O] ~ (2–16) × 10 ¹⁴ [165]
	APPJ из DBD и MHCD	VUV, L – L	Разряды в He, истечение в атмосферу; источник света MHCD с наполнением H ₂ , N ₂ . Поглощение 130,217 нм, 130,487 нм, 130,604 нм. [O] ~ (1–9) × 10 ¹³ [166]
	PD малого объема	REMPI (Radar)	100 Торр (He + 1%O ₂) 3 × 225,6 нм; времена рекомбинации плазмы [167]
	APPJ из капилляра (kINPen), 1,1 МГц, 2–6 кВ	TALIF	1 атм Ar + 1%O ₂ ; O — 2 × 225,6 нм, 844,6 нм; калибровка Xe; разрешение 0,2 × 0,5 мм ² ; [O] ~ (1–37) × 10 ¹⁴ [168]
	PD, модуляция 10–100 %, несущая частота 13,56 МГц, 234 В, 9 Вт, 1–50 кГц	OAS, VUV, FTS, OES	1 атм He + 1%(O ₂ :N ₂ = 1:4); источник света синхротрон SOLEIL; фурье-спектроскопия 130 нм; излучение 2 ⁺ N ₂ 380 нм; влияние модуляции; [O] ~ (0,18–3,7) × 10 ¹⁴ [50]
	HCD 100 × 50 × 10 мм ³ , 280 мА	ACT	He: Xe: Ar:H ₂ O = 99:1:1:33, 0,8 мбар; [O] ~ (1–6) × 10 ¹³ [5, 145]
	DC 10–70 мА, катод — электролит NaCl, CuCl ₂	ACT	Воздух 1 атм; актинометрия (3p ³ P–3s ³ S) 845 нм, актинометр 2 ⁺ N ₂ (0–2) 380 нм, [O] ~ 10 ¹⁵ –10 ¹⁶ [169]
Na	DC 10–70 мА, катод — электролит NaCl, CuCl ₂	ABS	Воздух 1 атм; Na (3s ² S) 589 нм, столкновительно-радиационная модель; [Na] ~ (3–8) × 10 ¹³ [169]
Dy	Галогенная лампа	DLS	300 мбар, Ar/Kr + Hg + DyI ₃ ; 642,19 нм; роль гравитации; [Dy] ~ 10 ¹⁵ –10 ¹⁶ см ⁻³ [170]
	Галогенная лампа	XRIF	1,2 бар; Ar + Hg + DyI ₃ + CsI; флуоресценция k _α , 47,6 кэВ, k _β 54,8 кэВ; источник — синхротрон 69,8 кэВ; разрешение 1 мм ² ; [Dy] ~ (6–20) × 10 ¹⁶ [84]
Cu	DC 10–70 мА, катод — электролит NaCl, CuCl ₂	ABS	Воздух 1 атм, Cu 327 нм; столкновительно-радиационная модель; [Cu] ~ (1–5) × 10 ¹³ [169]
N	DC 4–10 А с электронным пучком 120 эВ; камера D 15 см, d = 50 см	VUV, L – L	N ₂ 0,05–0,4 Па + Ar 0,03 Па; источник света N ₂ -MHCD, 119,955 нм, 120,022 нм, 120,71 нм; [N] ~ (2–20) × 10 ¹¹ [171]
	Поток из ICP 13,56 МГц, 100–500 Вт	ACT	20 мТорр, 200 мТорр, N ₂ + 5%Ar; N — 821,63 нм, актинометр Ar — 811,53 нм; [N] ~ (1,5–9) × 10 ¹¹ [157]
	Поток из разряда в трубке, длина 18,5 см, D 2 см; 433 МГц, 300 Вт	TALIF	440 Па N ₂ ; 2 × 206,7 нм, флуоресценция 742–747 нм; калибровка Kr 2 × 204,2 нм, 826 нм; [N] ~ (1,5–3,5) × 10 ¹⁵ [172]
	ICP 13,56–500 МГц; инъекция атомов	WB AOS	10–100 Па N ₂ –H ₂ , N ₂ –NH ₃ ; источник света MHCD 120,0 нм; [N] ~ (10 ¹² –1,5 × 10 ¹³) [43]
	MWD 2,45 ГГц, трубка D 26 мм, 600 Вт	ACT	65–400 Па N ₂ + Ar (2%) + R, R = He, Ne, Kr, Xe; N ₂ :R = (0–1); N 742 нм, 744 нм, 746 нм; Ar 811,5 нм; [N] ~ 10 ¹² –10 ¹⁴ [173]
	PD 10–50 кГц, 10–100 %, несущая частота 13,56 МГц, 234 В, 9 Вт	VUV, FTS, OES	1 атм He + 1%(O ₂ :N ₂ = 1:4); источник света синхротрон SOLEIL; фурье-спектроскопия 130 нм; излучение N ₂ 380 нм; влияние частоты модуляции; [O] ~ (0,2–4,4) × 10 ¹³ [50]
Ti	Дуга низкого давления, ток 50–150 А	L – L	10 ⁻³ Торр, вакуумное напыление, оптический путь 50 см, 398,2 нм и 318,6 нм; источник света — НС; [Ti] ~ (0,5–2,5) × 10 ⁹ [174]
Si	PD 13,56 МГц, 2–20 Вт	CRDS	0,1–3 мбар Ar; атомы Si десорбируются с кварцевой и кремниевой подложек; 251,4 нм; [Si] ~ 10 ⁷ –10 ⁸ [175]
	PD 13,56 МГц, 0,6 Вт см ⁻²	WB AOS	5 Па, SiH ₄ (5–100%): Ar (95–5%); источник света — дейтериевая лампа; [Si] ~ 8 × 10 ⁸ –3 × 10 ¹⁰ [23]

Таблица 2. Продолжение

Частица	Объект*	Метод**	Комментарий, концентрации [X], см ⁻³
Si	ECRP, 2,45 ГГц, 10–1000 Вт	WB AOS	(0,7–3,5) Па, SiH ₄ : H ₂ (1 : 1); источник света — дейтериевая лампа; [Si] ~ (0,2–2) × 10 ⁹ [23]
	Реактор (LAM 9400) для травления, ICP 13,56 МГц, 300 Вт + 90 Вт (bias)	UVBA	HBr/Cl ₂ /O ₂ , HBr/Cl ₂ /O ₂ /CF ₄ , 5 мТорр; 251,43 нм, 250,69 нм, 252,85 нм, 288,16 нм, 263,1 нм; источник — Хе лампа 150 Вт; [Si] ~ (1–10) × 10 ¹⁰ [176]
S	DC, трубка $l = 10$ см, $d = 1$ см, 1,5–5 Вт	DLS	(1–20) мбар; I. CO ₂ –Ar(He); содержание S в CO ₂ ; чувствительность [S]/[CO ₂] ~ 7 × 10 ⁻⁷ . II. Разряд в Ar(He), содержание S в CO ₂ при десорбции со стенки; чувствительность [S]/[CO ₂] ~ 2 × 10 ⁻⁷ ; Калибровка по SF ₆ , SO ₂ [177]
Kr	Поток из ICP (H, L-моды), 300–900 Вт, 10–16 МГц, 1200 Гс; трубка D 25 мм	TALIF	1–6 мТорр Kr; 2 × 205 нм, 826 нм, профиль вдоль оси истечения; калибровка по холодному Kr. [Kr] ~ 3 × 10 ¹¹ –3 × 10 ¹⁵ [156]
Pb	ICP 27,12 МГц	CRDS, LIF	Элементный анализ; 1 атм, газ-носитель Ar; чувствительность: LIF — 3 × 10 ¹² , CRDS — 10 ¹² [25]
²³⁸ U	ICP 27,12 МГц	CRDS, LIF	Элементный анализ; 1 атм, газ-носитель Ar; чувствительность: LIF — 2,2 × 10 ¹⁴ , CRDS — 2,1 × 10 ¹⁴ [25]
Возбуждённые атомы			
H($n = 2$)	HFD 13,56 МГц, трубка D 16 мм, 1–3 кВт, 350 Гс	DLS	H ₂ 30–110 мТорр; 656 нм; [H($n = 2$)] ~ (0,3–4) × 10 ¹⁰ [72, 178]
	MWD-SWD 2,45 ГГц, 150–700 Вт, 2,7 мс, трубка D 16 мм	DLS	1–3 Торр H ₂ : O ₂ (99 : 1); [H($n = 2$)] ~ (1–20) × 10 ¹⁰ [179]
	HFD 13,56 МГц, 22 кВт поток из катушки D 40 мм	CRDS	H ₂ 6 Торр, 60 мм от катушки; H _β 486,1 нм [H($n = 2$)] ~ 10 ¹⁰ –10 ¹¹ [180]
C (2 ¹ S ₀)	Поток Ar из дуги	CRDS	0,3 мбар Ar + C ₂ H ₂ (0–0,06) мбар; ¹ P ₁ – ¹ S ₀ , 247,931 нм; [C(2 ¹ S ₀)] ~ (0,5–5) × 10 ⁹ [181]
Xe (6 ³ P ₂ , 1s ₅)	DBD 16 кГц, 3–4 кВ, ~ 1 мА	DLS	Xe 100–733 Торр; 2–15 мА; 823,163 нм, (2p ₆ –1s ₅); [Xe(1s ₅)] ~ (1–15) × 10 ¹⁷ [16]
He (2 ³ S ₁)	DC 0,3–2 А, 0,3–3,5 кВт, трубка D 20 мм	WB AOS	1 атм He; 2 ³ S ₁ –2 ³ P _{0,1} ; источник — лампа накаливания; пространственное разрешение; [He(2 ³ S ₁)] ~ (0,5–5) × 10 ¹³ [182]
	APPJ из трубок D 2–4 мм, DBD, 5 кГц	DLS	1 атм He, поток 3,7–14,8 м с ⁻¹ ; 2 ³ S ₁ –2 ³ P _{0,1,2} 1083 нм, [He(2 ³ S ₁)] ~ 10 ¹⁰ –2 × 10 ¹² [183]
	APPJ из DBD трубки D 2,1 мм	DLS	1 атм He, 1083 нм, [He(2 ³ S ₁)] ~ (1–3) × 10 ¹³ [184]
	APPJ из DBD трубки D 1,6 мм, 940 кГц	DLS	1 атм He, 1083 нм; различные среды распространения; [He(2 ³ S ₁)] ~ (1–13) × 10 ¹² [185]
	APPJ из DBD канала 40 × 1 × 1,8 мм ³ , HFD 13,56 МГц, 30–80 Вт	DLS	1 бар He (1–5) : Ar (10 %), проток 2 м с ⁻¹ ; 1083 нм; пространственное разрешение; [He(2 ³ S ₁)] ~ 10 ⁹ –1,4 × 10 ¹¹ [186]
He (2 ¹ S ₀)	DC 0,3–2 А, 0,3–3,5 кВт; трубка D 20 мм	WB AOS	1 атм He; 501 нм; пространственное разрешение; [He(2 ¹ S ₀)] ~ (1–10) × 10 ¹² [182]
Ar (1s ₅)	Трубка, D 7,5 мм, 200–600 Вт, 2,45 ГГц	L–L	2 Торр N ₂ : Ar (0,1–1,0); источник света — разряд в Ar. [Ar(1s ₅)] ~ 10 ¹¹ –10 ¹³ [187]
	APPJ из DBD разряда 40 × 1 × 1,8 мм ³ , 13,56 МГц; 30–80 Вт	DLS	1 атм He : Ar (10 : (0...1); 1s ₅ –2p ₉ 811,531 нм; 1 бар He (1–5) : Ar (10 %), [Ar(1s ₅)] ~ 10 ⁹ –1,6 × 10 ¹¹ [186]
	APPJ из разряда в трубке D 6 мм, 22 кГц	DLS	1 атм Ar : N ₂ (0,999 : 0,001); 811,531 нм; [Ar(1s ₅)] ~ 10 ¹² –2,5 × 10 ¹⁴ [188]
	APPJ из DBD, трубка D 1,7 мм, 20 кГц, 230 нс, 6 кВ, 15–20 мкДж	DLS	Проток 1100 см ³ с ⁻¹ , Ar 1 атм, 1s ₅ –2p ₉ , 811,531 нм; 5 × 10 ¹² –10 ¹³ [189]
	APPJ из DBD в Ar в трубке падает на стекло в воздухе, 6 кВ, 224 нс, 20 кГц	DLS	2p ₇ –1s ₄ (810,37 нм), 2p ₉ –1s ₅ (811,53 нм), вдоль потока [Ar(1s ₅)] ~ 10 ¹¹ –3 × 10 ¹³ ; время жизни 25–550 нс Ar (1s ₅) зависит от скорости струи [190]
	MWD–MHCD, 1,8 ГГц, 0,1–0,5 Вт	DLS	Ar–He 100–730 Торр, 2p ₉ –1s ₅ , [Ar(1s ₅)] ~ 5 × 10 ¹² –2 × 10 ¹³ [191]
	DBD, 6,4 мм, 13,56 МГц, 10 Вт	OES	200–500 Торр (Ar : He = 0,05...1); пространственное разрешение. [Ar(1s ₅)] ~ (0,1–5) × 10 ¹² [192]
Ar (1s ₃ , 4, 5)	SWD 2,45 ГГц, трубка D 6 мм	DLS	0,65–105 мбар Ar; 772,38 нм, 772,42 нм, 811,53 нм; [1s ₃ , 1s ₄ , 1s ₅] ~ 10 ¹⁰ –10 ¹² [193]

Таблица 2. Продолжение

Частица	Объект*	Метод**	Комментарий, концентрации [X], см ⁻³
Ar (1s _{2,3,4,5})	DBD, трубка D 100 мм, d = 4 см, 4 кВ, 30 кГц	OES, DLS, L-L	Ar 40–160 Па, 2p–1s; L-L самопоглощение; OES 738–852 нм; DLS 772,42, 800,62, 801,48, 826,45 нм [Ar(1s)] = $5 \times 10^{10} - 10^{12}$ [194]
	DBD, d = 4 мм, 4 кВ, 30 кГц, B = 0,3 Тл	DLS, L-L	Ar 100 Па; 1s–2p, 801,48, 842,47 нм; влияние самопоглощения на кинетику и заселённости магнитных подуровней; разрешение во времени; [Ar(1s ₄)] = $(1,8-3,2) \times 10^{11}$, [Ar(1s ₅)] = $(0,6-1,1) \times 10^{12}$ [136]
	DC, область 1–1000 мкм над структурированным катодом	DLS	Ar 50 и 400 мбар; 801,699, 800,838, 772,633 и 826,680 нм; [Ar(1s _{2,3,4,5})] ~ $(0,8-20) \times 10^{13}$ [195]
	Обзор, различные условия, модели	OES, DLS	Концентрации аргона в метастабильных состояниях относительно основного $n_m/n_g \sim 10^{-4} - 10^{-7}$; степень ионизации $n_e/n_g \sim 10^{-1} - 10^{-7}$; скорости элементарных процессов [196]
	Тлеющий разряд, трубка D 26 мм, 20 мА	WB AOS, COMB	Ar, 1 Торр, источник света — континуум фемтосекундного лазера; [Ar(1s ₂)] = $5,5 \times 10^9$; [Ar(1s ₄)] = $1,1 \times 10^9$ [68]
Ионизованные атомы			
H ⁻	HFD-PD, несущая частота 13,56 МГц, импульсы 4 мс, 10 Гц, 3 кВт; послесвечение; 350 Гс	AOS	40–63 мТорр H ₂ ; зондовые измерения концентрации электронов при фотоотрыве; лазер 680 нм, 40 мДж см ⁻² ; [H ⁻] ~ $(1-2) \times 10^{11}$ [89]
	PD 1 кГц, 500 мкс, (1–12) А; магнитное поле, камера d = 27 см, D 16 см	AOS, CRDS	H ₂ 0,2–2,4 Па; лазеры 632,8 нм, 532 нм; фотоотрыв, зондовые измерения; MPC ~ 22 м; [H ⁻] ~ $(1,5-15) \times 10^9$ [110, 197, 198]
	HFD 47 × 57 × 2,4 см ³ , 13,56 МГц, 120 Вт	CRDS	0,075–0,4 Торр; O ₂ ; H ₂ ; 556 нм; [H ⁻] ~ $10^9 - 10^{10}$ [199]
	HFD 13,56 МГц, 20–1200 Вт, 13,56 МГц, магнитное поле 40–100 Гс, H-, L-моды	OES, CRDS	CRDS — 1,06 мкм, оптическая длина 120 см. Относительные интенсивности H _α /H _β /H _γ ; инжекция ионов в горячую плазму [H ⁻] ~ $10^{10} - 10^{11}$ [200]
H ⁻ , D ⁻	HFD, 1 МГц, ~70–80 кВт, d = 14 см, D 24 см; расширение в камеру 32 × 59 × 19 см ³ , 6 Гс	OES	HFD, 1 МГц, 0,3–0,7 Па, интенсивности H _α /H _β , D _α /D _β ; [H ⁻] ~ $10^{16} - 10^{17}$; радиационно-столкновительная модель; инжекция ионов в горячую плазму [201]
	MWD 2–5 кВт, 800 Гс, геликоновая мода	CRDS	H ₂ , D ₂ 0,2–0,5 Па, T _e ~ 1,5–2,5 эВ, n _e ~ $(1-3) \times 10^{11}$; инжектор ионов в горячую плазму; [H ⁻], [D ⁻] ~ $(0,5-8) \times 10^9$, [H ⁻]/n _e ~ 6[D ⁻]/n _e [202]
Ti ⁺	Дуга низкого давления, 50–150 А	L-L	10 ⁻² –10 ⁻³ Торр He; оптический путь 50 см, 324,2 нм и 318,6 нм; источник света — HCD; [Ti] ~ $(2-7) \times 10^9$; оптические покрытия [174]
O ⁻	HFD 13,56 МГц, 120 Вт 47 × 57 × 2,4 см ³	CRDS	0,075–0,4 Торр; O ₂ ; H ₂ ; 556 нм; [O ⁻] ~ $10^{10} - 10^{11}$ [199]
Двухатомные молекулы			
NO	PD 5 кГц, корона, острие (сопло) — плоскость d = 30 мм	LIF	Воздух: NO (2×10^{-4} %); возбуждение 226,19 нм, флуоресценция 230–320 нм – γ-система NO (NO γ(0–1) – NO γ(0–6)); пространственное распределение; очистка воздуха; [NO] ~ $2 \times 10^{14} - 4 \times 10^{15}$ [203]
	PD 100 мс, 0,1 Гц, трубка d = 50 см, D 1 см, 35 мА	DLS	266 Па N ₂ : NO (99 : 1); 1897,35 см ⁻¹ ; разрешение по времени; [NO] ~ $2 \times 10^{13} - 5 \times 10^{14}$ [204]
	Пламя	RECARS	1 атм; H ₂ – воздух, добавки NO; 200 К; чувствительность [NO] ~ 7×10^{14} ; калибровка — расчёт [205]
	APPJ, 13,56 МГц, DC 5–20 Вт	DLS	1 атм Ar + воздух (< 1 %); MPC 100 м; 1906,14, 1906,73, 1912,07 см ⁻¹ ; [NO] ~ $(2-38) \times 10^{12}$ [206, 207]
NH	Нагреваемый реактор CVD	CRDS	20 Торр H ₂ + 1 % CH ₄ + 1 % NH ₃ ; 336 нм (A ³ Π – X ³ Σ ⁻); [NH] ~ $10^{12} - 10^{13}$ [208]
OH	Пламя	L-L	Горение H ₂ в воздухе; источник света — MWD в парах воды; 306–318 нм, 8 линий перехода OH(² Π – ² Σ(0,0), (1,1)); [OH] ~ $5 \times 10^{14} - 2 \times 10^{16}$ [209]
	PD-DBD 50 нс, 0,016–1,6 Дж, 19 см ⁻³	L-L	1 атм Ar: H ₂ O (200 ppm) или воздух; источник света — DBD, 11 линий полосы OH(² Π – ² Σ(0,0)); динамика OH в послесвечении; разрушение OH органическими молекулами; [OH] ~ $10^{13} - 10^{15}$ [210]
	PD-DBD 30–200 мА, 1 кГц; 55 × 55 × 0,55 мм ³	WB AOS	1 атм Ar: H ₂ O (7 Торр); источник света LED (10 нм FWHM); [OH] = $(2,65 \pm 0,65) \times 10^{13}$; калибровка метода LIF [211]
	PD-DBD 10 мс, 0,1 Гц, 44–50 Вт; 5,5 см ³ и 2,45 см ³ ; 10 мс, 0,1 Гц, 44–50 Вт	WB AOS	780 Торр He – H ₂ O(0,05–0,67) % – O ₂ (0–2) %; [OH] = $(6-94) \times 10^{13}$ [212]

Таблица 2. Продолжение

Частица	Объект*	Метод**	Комментарий, концентрации [X], см ⁻³
ОН	DC разряд в трубке диаметр 24 мм, 30 мА	L-L	0,3 Торр Н ₂ O, добавки 0–6 Торр N ₂ , He, CO ₂ , O ₂ ; [OH] = (0–2) × 10 ¹³ [213]
	PD между остриями, (pin-to-pin) d = 2 мм, 170 нс, послесвечение 0–100 мкс	LIF, WB OAS, рассеяние Рэлея	1 атм He + 0,84% Н ₂ O; LIF возбуждение 282,58 нм, флуоресценция 308–309 нм; UVBA 307–309 нм; калибровка LIF по рассеянию Рэлея в N ₂ ; [OH] = (0,1–2,5) × 10 ¹⁵ [214]
	PD остриё–плоскость, d = 13 мм, 24–32 кВ, < 12 А, 0,2 мкс	LIF	1 атм, N ₂ + 2,8% Н ₂ O + 2% O ₂ ; разрешение в пространстве и времени; [OH] = 5 × (10 ¹² –10 ¹⁴) [215]
	APPJ в воздухе из капиллярного разряда	LIF, WB OAS	LIF возбуждение 282,58 нм, флуоресценция 308–309 нм; UVBA 307–309 нм; [OH] ~ (0,1–2,5) × 10 ¹⁵ на расстоянии 1–8,5 мм от источника плазмы [216]
	ICP 27,12 МГц, 200 Вт, l = 27 мм, D 16–20 мм	CRDS	1 атм Ag, следы Н ₂ O; 306–308 нм, [OH] ~ (1,7–8,5) × 10 ¹⁴ [217]
	Пламя	DFWM	1 атм; Н ₂ –воздух–Ag; T ~ 1400–2400 К; [OH] ~ (2–20) × 10 ¹⁵ ; отсутствие химического равновесия в пламени [124]
ВН	UHFD 2,45 ГГц, 9–23 Вт см ⁻³	ABS	Н ₂ : CH ₄ : Ar (97:1:2) + В ₂ H ₆ (0–100 ppm), 2,5–7,5 кПа; ВН(A ¹ Π–X ¹ Σ) 433 нм; Ar 750,3, 811,5 нм; модель плазмы; алмазные плёнки; [ВН] ~ (7–20) × 10 ¹² [161]
Br ₂	HFD 0,1–14 МГц, 50–150 Вт, d = 4 см, диски D 19,8 см, 0,1–14 МГц, 50–150 Вт	OES	0,15–0,30 Торр Br ₂ ; Br ₂ — 415 нм, 490 нм; моделирование; [Br ₂] ~ (5–1,5) × 10 ¹⁵ [Br] ~ (2–5) × 10 ¹⁵ ; травление GaAs [159]
HCl	Реактор Lam Research 9400SE TCP для травления Si 430Вт	DLS	10 мТорр. Cl ₂ : HBr (0:100–100:0) + 5% Ar; v = 0 → v = 2, 1,79 мкм. [HCl] = 10 ¹³ –10 ¹⁴ ; чувствительность 2 × 10 ¹¹ [218]
	Пламя углеводородного топлива в атмосфере	FTIR	3,6 мкм. Условия тушения пламени с применением CF ₃ Br [HCl] = 6 × 10 ¹³ [192]
	Пламя углеводородного топлива в атмосфере	DFWM PS	CH ₄ : O ₂ : Ar (x:y:z); 1 атм; 2000 К; чувствительность ~ 10 ¹⁴ ; 2D-разрешение [HCl] ~ (1,5–70) × 10 ¹⁴ [219]
HF	Пламя углеводородного топлива в атмосфере	FTIR	2,3 мкм. Условия тушения пламени с применением CF ₃ Br — [HF] = 7,5 × 10 ¹⁴ и C ₃ F ₇ H — [HF] = 3,6 × 10 ¹⁴ [192]
HBr	Пламя углеводородного топлива в атмосфере	FTIR	4,1 мкм. Условия тушения пламени с применением CF ₃ Br — [HBr] = 7,5 × 10 ¹⁴ [192]
CN	DC в трубке D 20 мм, ток 10–40 мА, проток газа 0,2 м с ⁻¹	L-L	CO: N ₂ : He: O ₂ 2–8 Торр, источник света — идентичный разряд; тушение лазерных уровней CO; [CN] ~ 3 × 10 ⁹ –6 × 10 ¹¹ [220]
	MWD, 2,45 ГГц, 1,5–3 кВт, 121 × 21 × 15 см ³	DLS	0,3–1,5 мбар N ₂ : Ar: H ₂ : CH ₄ ; 1900–2130 см ⁻¹ ; [CN] ~ (1–3) × 10 ¹¹ [221]
	APPJ из дуги 1,6 кВт, 12 А, 140 В	LIF	0,7–25 Торр, Ar: H ₂ : CH ₄ (1:0,9:0,005); возбуждение CN(B-X) 380–390 нм, [CN] ~ (1–6) × 10 ¹² [222, 223]
CH	Струя плазматрона низкого давления 5,5–6,5 кВт	CRDS	50 Торр Ar: H ₂ : CH ₄ (1,4:1,8:0,06); пространственное разрешение; 431 нм, CH(X ² Π, v = 0) 3 × 10 ¹² –1,5 × 10 ¹³ [224]
	Струя из дуги низкого давления 22–74 А	CRDS	0,3 мбар, Ar: C ₂ H ₂ (100:(0,5–14)); X ² Π (v = 0) – A ² Δ (v = 0); 430 нм; [CH] ~ 5 × 10 ⁹ –8 × 10 ¹⁰ [225]
	Струя из дуги низкого давления 1,6 кВт, 140 В	LIF	0,7–25 Торр, Ar: H ₂ : CH ₄ (1:0,9:0,005); возбуждение CH(A-X) 380–390 нм, флуоресценция CH 425–438 нм; [CH(X ² Π)] ~ (1–6) × 10 ¹² [222, 223]
	MWD, 2,45 ГГц, 1,8 кВт, 1200 см ³ , послесвечение	RECARS	664 Па Ar: CH ₄ (68:15); CH(A ² Δ–X ² Π); вращательные T _r и колебательные T _v температуры; калибровка по LIF [CH(X ² Π)] ~ 10 ¹⁰ –10 ¹¹ [111]
C ₂	Струя плазматрона 5,5–6,5 кВт	LIF	0,7–25 Торр, Ar: H ₂ : CH ₄ (1:0,9:0,005); возбуждение 380–390 нм, флуоресценция 425–438 нм; [C ₂] ~ (0,1–4) × 10 ¹² [222, 223]
	Струя плазматрона 5,5–6,5 кВт	CRDS	50 Торр Ar: H ₂ : CH ₄ (1,4:1,8:0,06); пространственное разрешение; 515 нм C ₂ (a ³ Π) ~ 3 × 10 ¹¹ –2,2 × 10 ¹³ [224]
O ₂	HFD 13,56 МГц, 160 см ³ , 80 Вт	DLS	10–1000 Па, CH ₄ : O ₂ (2:1); 13098,8 см ⁻¹ MPC 2,8 м; [O ₂] ~ (0,2–2,5) × 10 ¹⁶ [225]
	DC 20 мм, 10–40 мА, послесвечение	WB AOS	0,2–4 Торр, O ₂ + 5% Ar, источник света синхротрон SOLEIL, 170 нм, [O ₂] ~ 5 × 10 ¹³ –5 × 10 ¹⁵ [226]

Таблица 2. Продолжение

Частица	Объект*	Метод**	Комментарий, концентрации [X], см ⁻³
CO	HFD 13,56 МГц, 160 см ³ , 80 Вт	DLS	10–1000 Па, CH ₄ :O ₂ (2:1); 2060 см ⁻¹ MPC 2,8 м; [CO] ~ (0,1–2) × 10 ¹⁶ [227]
	ICP, 1 кВт	DLS	Травление SiCOH; 7 мТорр CH ₄ (12): (Ar, O ₂ , C ₄ F ₈ , H ₂ , N ₂ , CO)(2–8); [CO] ~ (2–7) × 10 ¹² [228]
	HFD 13,56 МГц, 1500 см ³ , 15 Вт	DLS, FTIR	13 Па Ar, He + C ₂ H ₂ , CH ₄ , 2169 см ⁻¹ , [CO] ~ (3–20) × 10 ¹² [229]
	PD, 1 кГц, 2–10 кВт, 1 м ³	DLS	N ₂ : H ₂ + x CH ₄ (CO ₂), x < 10%; 2119,68 см ⁻¹ ; [CO] ~ 10 ¹³ –2 × 10 ¹⁵ ; при использовании линии 2119,68 см ⁻¹ чувствительность ~ 10 ¹² [230]; в близких условиях [231] чувствительность ~ 2 × 10 ¹¹ для линии 2150,34 см ⁻¹
CF	HFD-ICP 13,56 МГц, послесвечение, 0,3–1,5 кВт, 1 кГц, импульсы 20 мс, 5 Гц	LIF	2 × 10 ⁻³ Торр C ₄ F ₈ ; распределение частиц по потоку: [CF] ~ (1–15) × 10 ¹² [232]
	ECRP, 2,45 ГГц, 10–800 Вт	DLS	0,4 Па; газы: C ₄ F ₈ — [CF] ~ (4–10) × 10 ¹¹ ; C ₂ F ₆ — [CF] ~ (1–4) × 10 ¹¹ ; CF ₄ — [CF] ~ (1–4) × 10 ¹² ; CHF ₃ — [CF] ~ (1–4) × 10 ¹¹ травление поверхностей [23]
SiH	PD 13,56 МГц, 0,6 Вт см ⁻²	WB OAS	5 Па, газы SiH ₄ (5–100%): Ar (95–5%); [SiH] ~ (1–5) × 10 ¹⁰ травление поверхностей [23]
S ₂	Пламя	DFWM	1 атм; C ₃ H ₈ : воздух: SO ₂ ; 1400–1700 К; S ₂ (³ Σ _u – Σ _g) 308–310 нм; 2D-разрешение; [S ₂] ~ (5–18) × 10 ¹⁴ ; калибровка по поглощению в нейтральном газе [125]
SiX	Реактор (LAM 9400) для травления, ICP 13,56 МГц, 300 Вт + 90 Вт (bias), D 200 мм	WB AOS	HBr/Cl ₂ /O ₂ /CF ₄ , 5 мТорр; источник света Хе-лампа; HBr/Cl ₂ /O ₂ , HBr/Cl ₂ /O ₂ /CF ₄ , 5 мТорр; 220–340 нм, X = Cl, 280 нм, [SiCl] ~ (1–15) × 10 ¹⁰ ; X = O, 220–238 нм, [SiO] ~ (0,5–2) × 10 ¹⁰ ; X = F, 290 нм, [SiF] ~ (0,1–2) × 10 ¹⁰ [176, 233]
NH	CVD с нагреваемым элементом ~ 2500 К	CRDS	20 Торр H ₂ + 1% CH ₄ + xN ₂ + yNH ₃ ; (A ³ Π – X ¹ Σ) 336 нм; профиль вблизи нагревателя T ~ (2100–700) К; [NH] ~ (10 ¹² –10 ¹³) [208]
Многоатомные молекулы			
BCl ₃	PD 50 МГц, 800 К, 3 кВт	DLS	1,6 Торр N ₂ : H ₂ : Ar: BCl ₃ (10:65:20:2); 963,46 см ⁻¹ ; оптический путь 15 см; [BCl ₃] ~ (0,2–3,5) × 10 ¹⁴ [234]
B ₂ H ₆	HFD 13,56 МГц, 60–300 Вт, ~ 500 см ³	DLS	H ₂ + CH ₄ (0–5 %) + B ₂ H ₆ (0–0,3 %), 60–300 мбар; 2599,78 см ⁻¹ ; MPC 9,6 м; [B ₂ H ₆] ~ (2–12) × 10 ¹² [160]
H ₂ O	DC, трубка D 20 мм, 2–10 мА	OES, DLS	H ₂ O: He: Xe (148:99:1), [H ₂ O] ~ (1–2,5) × 10 ¹⁴ , 0,5 мбар [235, 236]
	HFD 13,56 МГц, 5 × 10 ⁴ см ³ , 40–100 Вт	DLS	1–10 Па Ar: N ₂ : (Al(OC ₃ H ₇) ₃) _x , (x = 1–7); MPC 15,8 м; 1375,086 см ⁻¹ ; [H ₂ O] ~ (0,1–4) × 10 ¹³ [237]
	PD, 1 кГц, 2–10 кВт, 1 м ³	DLS	N ₂ : H ₂ + xCO ₂ , x < 10%; 3837,87 см ⁻¹ ; [H ₂ O] ~ 10 ¹⁴ [230]
HNO ₃	HFD 13,56 МГц, 5 × 10 ⁴ см ³ , 40–100 Вт	DLS	1–10 Па Ar: N ₂ : (Al(OC ₃ H ₇) ₃) _x , (x = 1–7); MPC 15,8 м; 1332,891 см ⁻¹ ; [HNO ₃] ~ (1–5) × 10 ¹³ [237]
HDO	DC, трубка D 20 мм, 2 мА	DLS	He: D ₂ : H ₂ O (x:y:z), ~ 1 Торр, 7179,79–7180,61 см ⁻¹ , [HDO] ~ (3,5–5,5) × 10 ¹³ ; чувствительность ~ 10 ¹² [235, 236]
	DC, трубка D 20 мм, 4 мА	DLS	0,5 мбар He(8,5 × 10 ¹⁵) + H ₂ O(2,1 × 10 ¹⁴) + D ₂ (1,8–5,3) × 10 ¹⁵ ; [HDO] ~ (3,5–5,5) × 10 ¹³ [139, 140]
C ₃	Струя из DC дуги 1,6 кВт, 12 А, 140 В	LIF	100 Па, Ar: H ₂ : CH ₄ (1:0,9:0,005); возбуждение C ₃ (A–X) 380–390 нм, флуоресценция 425–438 нм; [C ₃] ~ (0,5–12) × 10 ¹² [222, 223]
CF ₂	DBD (5,4–31,6) см ³ , импульсы 4–96 мс; 3–18 кВ	FTIR, WB OAS	1 атм Ar/9%(CF ₄ , C ₂ F ₆ , C ₂ H ₂ F ₄ , C ₃ F ₈ , c-C ₄ F ₈); FTIR 1114 см ⁻¹ ; UVBA 250–270 нм, источник Хе лампа; [CF ₂] ~ (0,14–8,12) × 10 ¹⁴ [238]
	ССР 81 МГц	WB OAS	150 мТорр, Ar/CF ₄ /CF ₃ ; 50 мТорр; 250 нм, CF ₂ (¹ B ₁ – ¹ A ₁), источник D ₂ -лампа; [CF ₂] ~ 10 ¹² –10 ¹⁴ [158]
	ICP 13,56 МГц, 1000 Вт	DLS	1,33 Па CF ₄ ; QQL 1106,2 см ⁻¹ ; динамика плотности в процессе травления; SiCOH, [CF ₂] ~ 10 ¹² –10 ¹⁴ [239]
	Поток из ICP 13,56 МГц, 0,3–1,5 кВт, 1 кГц, импульсы 20 мс, 5 Гц	LIF	2 × 10 ⁻³ Торр C ₄ F ₈ ; распределение частиц по потоку: [CF ₂] ~ (1–12) × 10 ¹² [232]
	ECRP, 2,45 ГГц, 10–800 Вт	DLS	0,4 Па; газы: C ₄ F ₈ — [CF ₂] ~ (4–9) × 10 ¹¹ ; C ₂ F ₆ — [CF ₂] ~ (6–10) × 10 ¹¹ ; CF ₄ — [CF ₂] ~ (1–10) × 10 ¹¹ ; CHF ₃ — [CF ₂] ~ (8–11) × 10 ¹¹ [23]

Таблица 2. Продолжение

Частица	Объект*	Метод**	Комментарий, концентрации [X], см ⁻³
CF ₂ O	Пламя углеводородного топлива в атмосфере	FTIR	При тушении пламени с применением CF ₃ Br образуются [CF ₂ O] = 2,7 × 10 ¹⁴ , с применением C ₃ F ₇ H — [CF ₂ O] = 1,8 × 10 ¹⁴ [192]
CF ₃ , CF ₄ , CHF ₃	ECRP, 2,45 ГГц, 10–800 Вт	DLS	0,4 Па; газы: C ₄ F ₈ , CF ₄ , CHF ₃ ; [CF ₃] ~ (1–6) × 10 ¹² ; [CF ₄] ~ (1–7) × 10 ¹³ ; [CHF ₃] ~ (4–20) × 10 ¹² [23]
CO ₂	HFD 13,56 МГц, 160 см ³ , 80 Вт	DLS	(10–1000) Па, CH ₄ :O ₂ ; 2043 см ⁻¹ MPC 2,8 м; [CO ₂] ~ (0,2–2,5) × 10 ¹⁶ [227]
	PD, 1 кГц, 2–10 кВт, 1 м ³	DLS	N ₂ :H ₂ +xCH ₄ (CO ₂), x < 10%; 606,277 см ⁻¹ ; [CO ₂] ~ (0,1–1,2) × 10 ¹⁵ [230]
	Разряд DC трубка d = 60 см, D 2 см, 230 Вт	DLS	1 Торр N ₂ :CO ₂ (1:(10 ⁻² –5 × 10 ⁻⁴)); 2324,976 см ⁻¹ ; [CO ₂] ~ 1,5 × 10 ¹³ –3 × 10 ¹⁶ ; чувствительность 2 × 10 ¹² [240]
¹³ CO ₂	MWD, 2,4 ГГц, 7 Дж см ⁻¹	DLS	100 Торр (¹³ CO ₂ / ¹² CO ₂ = 0,011, ¹³ CO ₂ (2283,48 см ⁻¹ , X ¹ Σ (v ₃ = 0–v ₃ = 1)); длина пути 9 см; [¹³ CO ₂] ~ 3 × 10 ¹⁵ [241]
	HVD 1–5 Вт	L–L	10,6 мкм, 11,2 мкм; 3 Торр, N ₂ +5%CO ₂ ; оптогальванический эффект; [¹³ CO ₂] ~ 10 ¹¹ [69]
CH ₃ , CH ₄ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , CH ₂ O, CH ₂ O ₂ , CH ₃ OH, C ₂ N ₂ , NH ₃ , HCN	Планарный реактор, разряд 121 × 21 × 15 см ³ , 2,45 ГГц, 1,5–3 кВт	DLS, WB OAS	N ₂ +Ar+H ₂ +углеводороды, общее давление 0,3–1,5 мбар; квантово-каскадные лазеры в области 16 мкм; MPC-ячейки с длиной оптического пути 2,4–36 м; в УФ-области источник света MHCD 0,216 мкм; концентрации частиц в диапазоне 10 ¹¹ –10 ¹⁵ . Данные используются для определения энергетической цены реакций распада частиц в плазме 10 ¹⁴ –10 ¹⁶ молекул Дж ⁻¹ [221, 242–244]
CH ₃	HFD 13,56 МГц 160 см ³ , 80 Вт	DLS	10–1000 Па, CH ₄ :O ₂ ; 606 см ⁻¹ MPC 2,8 м; [CH ₃] ~ (1–8) × 10 ¹¹ [227]
	SWD 2,45 ГГц, 0–50 Вт см ⁻³ , трубка D 6 мм	DLS	H ₂ –CH ₄ 0,1–4 Торр, 606,12 см ⁻¹ , [CH ₃] ~ (6–20) × 10 ¹¹ [245]
	Пламя	REMPI (Radar)	1 атм; CH ₄ /воздух; схема (2+1) фотонов; 2D-разрешение; калибровка по Ar по схеме (4+1) фотонов; когерентное рассеяние 10 ГГц. [CH ₃] ~ (0,5–5) × 10 ¹⁵ [246]
	Пламя	DFWM	1 атм CH ₄ /воздух; 216 нм; 3D-разрешение; [CH ₃] ~ (2–28) × 10 ¹⁴ [247]
C ₂ H ₂	Пламя	DFWM, PS	1 атм; C ₂ H ₄ /воздух; 1660–1750 К; сажа; 2D-разрешение; калибровка — газ; [C ₂ H ₂] ~ (1,5–40) × 10 ¹⁵ [130]
CH ₂ O	PD-DBD 9 кВ, 24 кГц	WB AOS	620 Торр, воздух + H ₂ O (+H ₂ O ₂); замкнутый цикл протока газа; источник света фемтосекундный лазер; MPC 18 м; [CH ₂ O] ~ 1,5 × 10 ¹³ [67]
HCN	PD, 1 кГц, 2–10 кВт, 1 м ³	DLS	N ₂ :H ₂ +xCH ₄ (CO ₂), x < 10%; 3339,88 см ⁻¹ ; [HCN] ~ 10 ¹⁴ [230]
	CCD 13,56 МГц, 40–100 Вт	DLS	L _{eff} = 15/8 м; Ar, Ar:N ₂ +Al(OC ₃ H ₇) ₃ ; 1382,5 см ⁻¹ ; [HCN] ~ (1–4) × 10 ¹³ [237]
CH ₃ OH	ICP 40 МГц, 30–200 Вт; трубка D 20 мм	TS	Ar:CH ₃ OH (6:1), 0,5–6 Торр, MPC, путь 37 см; вращательный спектр 100–600 ГГц. [CH ₃ OH] ~ (1–3) × 10 ¹⁶ [248]
CH ₃ OH, CCl ₄ , CH ₂ Cl ₂ , C ₂ HCl ₃	Трубка D 17 см; а) с поддержкой электронным пучком 125 кВ, б) импульсный коронный разряд, в) DBD	FTIR	Плазменная очистка воздуха от загрязнений на уровне 100 ppm. Измеряемые концентрации ~ 10 ¹³ –2 × 10 ¹⁵ [249]
O ₃	APPJ — стационарные и прерывистые (сгустки) плазменные струи, из непрерывных и импульсных разрядов атмосферного давления — DC, DBD, стримеры, коронные, микроаряды на основе МНС, капиллярные... Исследуется транспорт активных частиц от плазмы к объекту и результат воздействия	WB AOS, DLS, L–L	Смеси газов при атмосферном давлении Ar:O ₂ :N ₂ :H ₂ O, He:(O ₂ , NO, Xe, CF ₄). Концентрации O ₃ варьируются (10 ¹² –10 ¹⁶) в зависимости от источника плазмы, плазмообразующего газа и расстояния от него в среде транспортировки. В абсорбционных измерениях в области 250 нм максимума электронных полос O ₃ используются лампы H ₂ , D ₂ , Xe [44, 250, 251], Hg–Ar [252], эксимерные лазеры KrF [160, 253]. В ИК-области колебательных переходов около 10 мкм используются DL, в том числе QCL лазеры [254], дифракционные [255] и FTIR спектрометры [256].
O ₂ F	APPJ из разряда 0,2 × 5 × 10 см ³ ; 20 Вт см ⁻³	WB AOS	1 атм в разряде He:CF ₄ :O ₂ (20:04:0,2); источник света D ₂ лампа; 215 нм; основной радикал [O ₂ F] ~ 3,5 × 10 ¹⁴ –1,3 × 10 ¹⁵ [250]

Таблица 2. Продолжение

Частица	Объект*	Метод**	Комментарий, концентрации [X], см ⁻³
NO ₂	APJ из капилляра	FTIR	1 атм Ar : O ₂ : N ₂ : H ₂ O в различных соотношениях; MPC 19,2 м, 100 Торр; 1550–1650 см ⁻¹ ; [NO ₂] ~ (1–8) × 10 ¹⁴ ; кинетика [256]
	DBD 50 Гц, 56–70 кВ, 60 × 50 × 2 см ³	WB AOS	1 атм воздух влажность 5–70 %; 250–257 нм; послесвечение 15–120 с; [NO ₂] ~ (2–20) × 10 ¹⁶ [255]
	DBD 9 кВ, 24 кГц	WB AOS, COMB	620 Торр, воздух + H ₂ O + H ₂ O ₂ ; поток газа в замкнутом цикле; источник света фемтосекундный лазер; MPC 18 м; [N ₂ O] ~ 2,5 × 10 ¹³ –5 × 10 ¹⁴ [67]
NO ₂ , NO ₃ , N ₂ O ₄ , N ₂ O ₅	DBD 56–70 кВ, 50 Гц, 60 × 50 × 2 см ³	WB AOS	1 атм воздух влажность (5–70)%; D ₂ -лампа 250–257 нм; послесвечение 15–120 с; [NO ₂] ~ (2–20) × 10 ¹⁶ ; [NO ₃] ~ (4–8) × 10 ¹⁶ , [N ₂ O ₄] ~ (1,6–16) × 10 ¹⁶ , [N ₂ O ₅] ~ (1–16) × 10 ¹⁶ [255]
N ₂ O	PD, трубка, 5 мс, 1,23 Дж	DLS	1,33 мбар воздух : NO ₂ (1 : 0,08); набор QCL, 2207 см ⁻¹ ; [N ₂ O] ~ (0,2–3) × 10 ¹⁴ [257]
	DBD 9 кВ, 24 кГц	WB AOS, COMB	620 Торр, воздух + H ₂ O + H ₂ O ₂ ; поток газа в замкнутом цикле; источник света фемтосекундный лазер; MPC 18 м; [NO ₂] ~ 2,5 × 10 ¹³ –9 × 10 ¹⁴ [67]
NH ₃	DBD, 50 × 50 × 2 мм ³ , 0,11 Вт см ⁻²	FTIR	1 атм Ar : NH ₃ (200 ppm) : SiH ₄ (60 ppm); 930 см ⁻¹ , 965 см ⁻¹ ; оптический путь 50 мм; [NH ₃] ~ (3–5) × 10 ¹⁵ ; чувствительность ~ 10 ¹⁵ [258]
	MWD 2,45 ГГц, 1,5–3 кВт, 121 × 21 × 15 см ³	DLS	1,5 мбар; Ar : H ₂ : CH ₄ ; Ar : H ₂ : CH ₄ : CH ₃ OH; MPC 2,4 м; 948,232 см ⁻¹ ; [NH ₃] ~ 4 × 10 ¹² –2 × 10 ¹⁴ [221, 242]
	HFD 13,56 МГц, 3–13 Вт	FTIR	0,3–1 мбар, N ₂ + (0–5%)H ₂ ; [NH ₃] ~ (0,5–3) × 10 ¹³ [259]
SiH ₂	DC трубка l = 80 см, D 3,6 см, 20–40 Вт	CRDS, ICOS, ICLS	1 Торр SiH ₄ и SiH ₄ : Ar (1 : 20); [SiH ₂] ~ (7–13) × 10 ⁹ [260, 261]
SiH ₂ , SiH ₃	HFD 13,56 МГц, планарный 0,6 Вт см ⁻²	ICLS, CRDS	5 Па, SiH ₄ (5–100%) : Ar(95–5%); [SiH ₂] ~ (2–9) × 10 ⁹ , [SiH ₃] ~ (2–8) × 10 ¹¹ [23]
SiH ₃	ECRP, 2,45 ГГц, 10–1000 Вт	CRDS	0,01–25 мТорр SiH ₄ : H ₂ (1 : 1); [SiH ₃] ~ (1–2) × 10 ¹⁰ [23]
	APPJ струя из дуги 45 А DC 1 атм	CRDS	Струя (0–20) мбар Ar : H ₂ : SiH ₄ (55 : 10 : x); X ² A ₁ –A ² A ₁ '; 215 нм; при x = (1–23) [SiH ₃] ~ (3–13) × 10 ¹² [262]
SiH ₄	DBD, 50 × 50 × 2 мм ³ , 0,11 Вт см ⁻²	FTIR	1 атм Ar : NH ₃ (200 ppm) : SiH ₄ (60 ppm); 2186 см ⁻¹ ; оптический путь 50 мм; [SiH ₄] ~ (1–3) × 10 ¹⁵ ; чувствительность ~ 5 × 10 ¹³ [258]
SiCl _x , SiF _x , x = 1, 2; SiClF	ICP, 13,56 МГц, 300(600) Вт + 90 Вт(bias), D 200 мм	WB AOS	HBr/Cl ₂ /O ₂ /CF ₄ ; травление Si на подложке Al ₂ O ₃ 5–20 мТорр, Хе-лампа (200–400) нм; [...] ~ 10 ¹⁰ –6 × 10 ¹² [176, 233]
SiF ₄	ICP, 1 кВт, CW	DLS	7 мТорр CH ₄ (12) : (Ar, O ₂ , C ₄ F ₈ , H ₂ , N ₂ , CO)(2–8); травление SiOH; [SiF ₄] ~ (1–3) × 10 ¹³ [228]
	DF CCP (2 МГц + 60 МГц), 2 кВт	DLS	0,333 мбар Ar : NF ₃ (9 : 1); травление SiO ₂ ; QCL 1030 см ⁻¹ ; [SiH ₄] ~ (1–8) × 10 ¹³ [263]
SF ₆	DC, трубка, d = 10 см, D 1 см, 1,5–5 Вт	DLS	1–20 мбар CO ₂ –Ar(He); загрязнения CO ₂ ; SF ₆ детектируется по поглощению метастабильных атомов S 921,539 нм; в диапазоне [CO ₂]/[Ar] = (0–3) × 10 ⁻³ чувствительность [SF ₆]/[CO ₂] = (1–15) × 10 ⁻⁶ [177]
H ₂ O ₂	APPJ из капилляра KinPen ID 1,5 мм, 1 МГц, 2–6 кВ	FTIR	1 атм Ar + (0–0,017)%H ₂ O; MPC 19,2 м; 1250–1330 см ⁻¹ ; [H ₂ O ₂] ~ (0–12) × 10 ¹³ [215]
	DBD 9 кВ, 24 кГц	WB AOS, COMB	620 Торр, воздух + H ₂ O + H ₂ O ₂ ; источник света фемтосекундный лазер; MPC 18 м; [H ₂ O ₂] ~ 2,5 × 10 ¹³ –10 ¹⁶ [67]
HO ₂	APPJ из HFD 1 МГц, 1 Вт	CRDS, OF-ICOS	1 атм Ar + H ₂ O(4–10 %), 6638,2 см ⁻¹ , [HO ₂] ~ (1–7) × 10 ¹³ ; в послесвечении 5,33 кПа [HO ₂] ~ 1,4 × 10 ¹¹ ; чувствительность ~ 10 ¹⁰ [264]
	APPJ из капилляра KinPen D 1,6 мм, 1 МГц	CRDS	1 атм Ar + H ₂ O(0,1%); 6638,2 см ⁻¹ ; [HO ₂] ~ (0,5–5) × 10 ¹⁴ ; чувствительность (6,5–1,5) × 10 ¹⁰ [265]
	APPJ из разряда переменного тока 21,5 кГц в атмосферу	FR-CRDS	1 атм Ar : He (20 : 1), следы H ₂ O; в области измерений давление 30 Торр, индукция B = 694 Гс; 6638,2 см ⁻¹ [HO ₂] ~ 9,3 × 10 ¹⁰ ; чувствительности [HO ₂] ~ 6,7 × 10 ⁷ [98]

Таблица 2. Продолжение

Частица	Объект*	Метод**	Комментарий, концентрации [X], см ⁻³
Молекулы в возбуждённых электронных состояниях			
CN(B ² Σ)	DC трубка D 20 мм, 10–40 мА	ABS	(2–8) Торр CO : N ₂ : He : O ₂ (1 : 2,5 : 10 : x), x = 0–0,06; охлаждение 300 К, 77 К; влияние радикалов на работу CO-лазера; [CN(B ² Σ)] ~ 4 × 10 ⁶ –3 × 10 ⁹ [220]
C ₂ (a ³ Π)	Плазмотрон 6,5 кВт	CRDS	50 Торр Ar : H ₂ : CH ₄ (1,4 : 1,8 : 0,06); [C ₂ (a ³ Π, v = 0)] ~ 6 × 10 ¹² –1,5 × 10 ¹³ [224]
	Струя из дуги 1,6 кВт, 12 А	LIF	100 Па, Ar : H ₂ : CH ₄ (1 : 0,9 : 0,005); возбуждение C ₂ (d – a), флуоресценция 437–439 нм; [C ₂ (a ³ Π, v = 0)] ~ (1–6) × 10 ¹⁰ [222]
N ₂ (C ³ Π)	PD в трубках диаметрами 1–5 см; PD остриё – плоскость	ABS	0,1 Торр 1 атм воздух, N ₂ , 2 ⁺ система азот, воздух; при P = 4 Торр в ионизационной волне в диапазоне 5–20 нс концентрация [N ₂ (C ³ Π)] ~ (0,02–1) × 10 ¹¹ [266]
N ₂ (C ³ Π, v = 0–4), N ₂ (B ³ Π, v = 1–4), N ₂ (A ³ Σ, v = 0–2)	PD планарный	ABS	50 Торр N ₂ ; 1 ⁺ и 2 ⁺ системы; динамика заселённости 0–350 мкс и в послесвечении 350–1000 мкс; [N ₂ (C ³ Π)] ~ 10 ⁵ –10 ⁸ , [N ₂ (B ³ Π)] ~ 10 ⁷ –4 × 10 ⁹ ; [N ₂ (A ³ Σ)] ~ (1–25) × 10 ¹¹ [267]
N ₂ (A ³ Σ, v = 0)	HFD 433 МГц, 300 Вт, послесвечение в трубке D 3,8 см	ICLS	1 ⁺ система N ₂ 888 нм, лазер Ti:Sa, эффективная длина поглощения 1,73 м [N ₂ (A ³ Σ)] ~ 10 ⁹ –5 × 10 ¹¹ ; чувствительность 10 ⁹ см ⁻³ [219, 268, 269]
	PD 10 нс, 10 кГц, 5–8 кВ	CRDS	1 атм нагретый воздух или N ₂ , 1000 К; N ₂ (A, v = 0–B, v = 2) 1 ⁺ система; [N ₂ (A ³ Σ, v = 0)] = 10 ¹⁴ –10 ¹⁵ [270]
N ₂ (A ³ Σ, v = 2–8)	PD CO ₂ -лазер, 8 мкс	ICLS	CO ₂ : N ₂ : He; 240 Торр; 575–610 нм; через 1,6 мкс после начала импульса [N ₂ (A ³ Σ, v = 2–8)] ~ (2–0,2) × 10 ¹⁴ [24]
	PD планарный 100 нс, 0,2–0,3 мДж, 10 кГц	CRDS, DLS	(22–132) Торр N ₂ , 752–768 нм; послесвечение 0,1–2 мс; [N ₂ (A ³ Σ, v = 0–2)] ~ 10 ¹¹ –7 × 10 ¹² [271]
N ₂ (A ³ Σ, v = 0, 1, 3, 6)	ICP, 100–300 Вт	ICOS	N ₂ 10–100 мТорр, 760 нм, 784 нм, 662 нм, L _{eff} = 530–900 м, [N ₂ (A ³ Σ, v = 0, 1, 3, 6)] ~ (5–130) × 10 ⁹ [272]
O ₂ (¹ Δ _g)	HFD 13,56 МГц, 100 Вт, трубка d = 400 мм, D 16 мм	ICLS	1,9 Торр O ₂ , послесвечение; ¹ Δ _g (0)–b ¹ Σ _g ⁺ (0), 1,908–1,911 мкм; [O ₂ (¹ Δ _g)] ~ (2–5) × 10 ¹⁴ [24]
	MWD 2,37 ГГц, 100 Вт, трубка d = 400 мм, D 16 мм	ICLS	1,9 Торр O ₂ , послесвечение; ¹ Δ _g (0)–b ¹ Σ _g ⁺ (0), 1,908–1,911 мкм; [O ₂ (¹ Δ _g)] ~ 1,5 × 10 ¹⁵ [273]
	MCSD с плоским анодом	ABS, WB AOS, TALIF	1 атм He + O ₂ (0–15 мбар) + NO(0–0,2 мбар); излучение 1,27 мкм; поглощение 125–130 нм, источник – H ₂ -лампа; [O ₂ (¹ Δ _g)] ~ (1–15) × 10 ¹⁵ [44, 274]
	APPJ из HFD 13,56 МГц, серии 1–20 кГц, 50–400 мВт	ABS	1 атм He : O ₂ (< 2%); излучение 1,27 мкм; [O ₂ (¹ Δ _g)] ~ (1–3) × 10 ¹⁴ [275]
	HFD 13,56 МГц, 270 Вт, трубка d = 0,8 м, D 25 мм, послесвечение	DLS, ICOS	20 Торр O ₂ : He (1 : 10); L _{eff} = 972 м, b ¹ Σ _g ⁺ –a ¹ Δ, 1910 нм, [O ₂ (¹ Δ _g)] ~ 3 × 10 ¹⁵ чувствительность 2,5 × 10 ¹³ [276]
	APPJ из источников, 0,05–1 Вт: 1) RFD 13,56 МГц, 2) DBD ~ 10 ⁴ Гц	ABS, WB AOS	1 атм He + (0–2)%O ₂ ; излучение 1,27 мкм, поглощение (124–130) нм, источник света H ₂ лампа; RFD — [O ₂ (¹ Δ _g)] ~ 6,2 × 10 ¹⁵ , DBD — [O ₂ (¹ Δ _g)] ~ 3 × 10 ¹⁴ [277]
Молекулярные ионы			
N ₂ ⁺ (B ² Σ)	PD 1) в трубках D 1–5 см; 2) остриё – плоскость	ABS	0,1 Торр–1 атм N ₂ , воздух; 1 ⁺ система N ₂ ; разрешение во времени и пространстве; в N ₂ при P = 4 Торр в ионизационной волне 5–20 нс [N ₂ ⁺ (B ² Σ)] ~ (0,2–2) × 10 ¹⁰ [266]
N ₂ ⁺ (X ² Σ)	APPJ из DBD в воздух, 5 кГц, трубки D 2–4 мм	LIF	1 атм He; возбуждение 391,4 нм, флуоресценция 427,8 нм; радиальные зависимости; ионизация Пеннинга; [N ₂ ⁺ (X ² Σ)] ~ 2 × 10 ¹⁰ –3 × 10 ¹¹ [183]
	PD–HCD d = 84 см, D 2 см; 100–300 мкс, 30 Гц, 400–600 В, 1,7–2,5 А	CRDS	1,1 Торр He : N ₂ (1 : 0,1); охлаждение 77 К; L _{eff} = 4,5–21 км; переход X ² Σ _g ⁺ –A ² Π _u (6–0), 19790 см ⁻¹ ; [N ₂ ⁺ (X ² Σ)] ~ 10 ¹¹ ; оценка чувствительности [N ₂ ⁺ (X ² Σ)] ~ 10 ⁹ [278]
	DC между остриями, l = 0,85 см, 52–187 мА	CRDS	1 атм N ₂ ; B ² Σ–X ² Σ, 391 нм; радиальные зависимости; [N ₂ ⁺ (X ² Σ)] ~ 10 ¹¹ –3,5 × 10 ¹² [279]

Таблица 2. Окончание

Частица	Объект*	Метод**	Комментарий, концентрации [X], см ⁻³
N ₂ ⁺ (X ² Σ)	ICP, 400 Вт	ICOS	N ₂ 10 мТорр, X ² Σ _g ⁺ – A ² Π _u (2–0) 785 нм, L _{eff} = 660 м, [N ₂ ⁺ (X ² Σ), v = 0] ~ 2,7 × 10 ⁹ [272]
ArH ⁺	DC трубка l = 2 м, d = 2,1 см, 60 кВт	DLS	(1–10) Торр; Ar : H ₂ (30 мТорр); 2525,475 см ⁻¹ , 2525,414 см ⁻¹ ; [ArH ⁺] ~ 10 ¹¹ –5 × 10 ¹² [280]
H ₃ ⁺	DC трубка l = 2 м, d = 2,1 см, 60 кВт	DLS	(0,55–1,15) мТорр H ₂ , охлаждение стенок 77 К; радиальные зависимости; 2529,724 см ⁻¹ ; [H ₃ ⁺] ~ 7 × 10 ¹¹ [280]
NO ₃ ⁻	Разряд переменного тока в потоке воздуха между набором острий (needle array) и поверхностью воды. l = 3,5 мм, 8,8 кВ, 7,6 кГц, 105 Вт, послесвечение	FTIR	Воздух 1 атм, 304 нм, [NO ₃ ⁻] ~ 2 × 10 ¹⁵ –1,5 × 10 ¹⁷ ; активация поверхности жидкости плазмой (PWA) [281]

* Объекты исследования, источники плазмы и света.

DC (Direct Current) — разряд постоянного тока; PD (Pulse Discharge) — импульсный разряд; CVD (Chemical Vapor Deposition) — реактор осаждения паров; MWD (Microwave Discharge) — микроволновый разряд; HFD (High Frequency Discharge) — высокочастотный разряд; HCD (Hollow Cathode Discharge) — разряд в полой катод; MHCD (Micro Hollow Cathode Discharge) — разряд в миниатюрном полой катод; ICP (Inductively Coupled Plasma) — индукционно-связанная плазма; ECRP (Electron Cyclotron Resonance Plasma) — плазма при электронно-циклотронном резонансе; CCD (Charge Coupled Device) — разряд с ёмкостной связью; SWD (Surface Wave Discharge) — разряд с поверхностной волной; DBD (Dielectric Barrier Discharge) — барьерный разряд с диэлектриком; APPJ (Atmospheric Pressure Plasma Jet) — плазменная струя атмосферного давления; TS (Terahertz Spectroscopy) — спектроскопия в области ТГц; DF CCP (Double Frequency Capacitively Coupled Plasma) — двухчастотный ёмкостный разряд.

** Измерения (методы).

АСТ — актинометрия; AOS (Absorption Optical Spectroscopy) — абсорбционная спектроскопия; WB AOS — поглощение в сплошном спектре; L–L — линейчатое поглощение; LIF (Laser Induced Fluorescence) — лазерно-индуцированная флуоресценция; TALIF (Two-Photon Absorption Laser Induced Fluorescence) — лазерно-индуцированная флуоресценция при двухфотонном поглощении; XRIF (X-ray Induced Fluorescence) — флуоресценция, индуцированная рентгеновским излучением; ABS — абсолютные интенсивности; LIPS — лазерно-индуцированная поляризационная спектроскопия; OES — эмиссионная спектроскопия; DLS — спектроскопия с использованием традиционных DL и квантово-каскадных QCL лазеров; COMB — спектр короткого лазерного импульса; REMPI (Resonance-Enhanced MultiPhoton Ionization (Radar)) — резонансная многофотонная ионизация (с рассеянием микроволн); (D)FWM(PS) — (вырожденное) четырёхволновое (поляризационное) смешение; (RE)CARS — (резонансное) когерентное антистоксово рассеяние; ICLS — спектроскопия внутри лазерного резонатора; ICOS — интегральная лазерная спектроскопия с внешним резонатором; OF ICOS — интегральная лазерная спектроскопия с внешним резонатором и обратной связью; FR — спектроскопия магнитного вращения поляризации.

Автор признателен А.В. Бернацкому, И.В. Кочетову и В.В. Лагунову за сотрудничество и участие в подготовке обзора. Работа выполнена за счёт средств Российского научного фонда, проект № 19-12-00310.

Список литературы

- Фортов В Е (Гл. ред.), Очкин В Н (Отв. ред.) *Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Сер. Б Справочные приложения, базы и банки данных* Т. 3-2 Термодинамические, оптические и транспортные свойства низкотемпературной плазмы Ч. 1 Оптические свойства низкотемпературной плазмы (М.: Янус-К, 2008) с. 1
- Lochte-Holtgreven W (Ed.) *Plasma Diagnostics* (Amsterdam: North-Holland, 1968)
- Прохоров А М (Гл. ред.) *Физический энциклопедический словарь* (М.: Сов. энциклопедия, 1984)
- Арцимович Л А, Сагдеев Р З *Физика плазмы для физиков* (М.: Атомиздат, 1979)
- Бернацкий А В, Кочетов И В, Очкин В Н *Физика плазмы* **46** 783 (2020); Bernatskiy A V, Kochetov I V, Ochkin V N *Plasma Phys. Rep.* **46** 874 (2020)
- Griem H R *Plasma Spectroscopy* (New York: McGraw-Hill, 1964)
- Thorne A, Litzén U, Johansson S *Spectrophysics: Principles and Applications* (Berlin: Springer, 1999)
- Fujimoto T *Plasma Spectroscopy* (Oxford: Clarendon Press, 2004)
- Фриш С Э (Отв. ред.) *Спектроскопия газоразрядной плазмы* (Л.: Наука, 1970)
- Словецкий Д И *Механизмы химических реакций в неравновесной плазме* (М.: Наука, 1980)
- Ochkin V N *Spectroscopy of Low Temperature Plasma* (Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2009)
- Fantz U *Plasma Sources Sci. Technol.* **15** S137 (2006)
- Chen F F, Chang J P *Lecture Notes on Principles of Plasma Processing* (New York: Kluwer Acad., Plenum Publ., 2003)
- Engeln R, Klarenaar B, Guaitella O *Plasma Sources Sci. Technol.* **29** 063001 (2020)
- Peverall R, Ritchie G A D *Plasma Sources Sci. Technol.* **28** 073002 (2019)
- Lange H, Bussiahn R *Proc. SPIE* **4460** 177 (2002)
- Reuter S et al. *Plasma Sources Sci. Technol.* **24** 054001 (2015)
- Lu X et al. *Phys. Rep.* **630** 1 (2016)
- Reuter S, von Woedtke T, Weltmann K-D *J. Phys. D* **51** 233001 (2018)
- Iseki S et al. *Appl. Phys. Express* **4** 116201 (2011)
- Zhang K et al. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **59** 812 (2019)
- Röpcke J et al. *Plasma Sources Sci. Technol.* **15** S148 (2006)
- Hori M, Goto T *Appl. Surf. Sci.* **192** 135 (2002)
- Podmar'kov Yu P, Raspopov N A, Frolov M P *Proc. SPIE* **4460** 188 (2002)
- Wang C J. *Anal. At. Spectrom.* **22** 1347 (2007)
- Maity A, Maithani S, Pradhan M *Anal. Chem.* **93** 388 (2021)
- Ochkin V N et al. *IEEE Trans. Plasma Sci.* **26** 1502 (1998)
- Kiefer J, Ewart P *Prog. Energy Combust. Sci.* **37** 525 (2011)
- Wiese W L, Smith M W, Miles B M, in *Atomic Transition Probabilities Vol. 2 Sodium through Calcium. A Critical Data Compilation* (NSRDS-NBS, 22) (Washington, DC: US Department of Commerce, National Bureau of Standards, 1969)
- Ochkin V N, Savinov S Yu, Sobolev N N, in *Electron-Excited Molecules in Nonequilibrium Plasma* (Eds N N Sobolev) (Commack, NY: Nova Science Publ., 1989) p. 7
- Herzberg G *Molecular Spectra and Molecular Structure 1. Spectra of Diatomic Molecules* (New York: Van Nostrand, 1951)
- Herzberg G *Molecular Spectra and Molecular Structure Vol. 2 Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules* (New York: Prentice-Hall, 1945); Пер. на русск. яз.: Герцберг Г *Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул* (М.: ИЛ, 1949)

33. Глушко В П (Отв. ред.) *Термодинамические свойства индивидуальных веществ* (М.: Наука, 1978)
34. Микаберидзе А А, Очкин В Н, Соболев Н Н *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **12** 169 (1972)
35. Летохов В С (Отв. ред.) *Лазерная аналитическая спектроскопия* (М.: Наука, 1986)
36. Копылов С М и др. *Перестраиваемые лазеры на красителях и их применения* (М.: Радио и связь, 1991)
37. Witteman W J *Detection and Signal Processing: Technical Realization* (Berlin: Springer, 2006)
38. Очкин В Н *Физика плазмы* **41** 381 (2015); Ochkin V N *Plasma Phys. Rep.* **41** 350 (2015)
39. Mitchell A C G, Zemansky M W *Resonance Radiation and Excited Atoms* (Cambridge: The Univ. Press, 1934); Пер. на русск. яз.: Митчелл А, Земанский М *Резонансное излучение и возбужденные атомы* (М.: ГТТЛ, 1937)
40. Герасимов Г Н и др. *УФН* **162** (5) 123 (1992); Gerasimov G N et al. *Sov. Phys. Usp.* **35** 400 (1992)
41. Лебедева В В, в кн. *Энциклопедия низкотемпературной плазмы Сер. Б Справочные приложения, базы и банки данных Т. 3-2 Термодинамические, оптические и транспортные свойства низкотемпературной плазмы Ч. 1 Оптические свойства низкотемпературной плазмы* (Гл. ред. В Е Фортов, отв. ред. В Н Очкин) (М.: Янус-К, 2008) с. 469
42. Ломаев М И и др. *УФН* **173** 201 (2003); Lomaev M I et al. *Phys. Usp.* **46** 193 (2003)
43. Hori M, Kondo H, Hiramatsu M *J. Phys. D* **44** 174027 (2011)
44. Sousa J S, Puech V J. *Phys. D* **46** 464005 (2013)
45. Огурцова Н Н, Подмошенский И В, в сб. *Низкотемпературная плазма. Труды Международного симпозиума по свойствам и применению низкотемпературной плазмы при XX Международном конгрессе по теоретической и прикладной химии, Москва, шоль 15–17, 1965* (Под ред. А Е Шейндлина) (М.: Мир, 1967) с. 432
46. Митько С В и др. *Краткие сообщения по физике ФИАН* (11) 47 (1989)
47. Wang H et al. *J. Phys. D* **51** 035203 (2018)
48. Kern C et al. *Appl. Opt.* **45** 2077 (2006)
49. Тернов И М *УФН* **165** 429 (1995); Ternov I M *Phys. Usp.* **38** 409 (1995)
50. Dedrick J et al. *J. Phys. D* **50** 455204 (2017)
51. Hall J L *Rev. Mod. Phys.* **78** 1279 (2006)
52. Udem Th, Holzwarth R, Hänsch T W *Nature* **416** 233 (2002)
53. Желтиков А М *УФН* **176** 623 (2006); Zheltikov A M *Phys. Usp.* **49** 605 (2006)
54. Багаев С Н, Чеботаев В П *УФН* **148** 143 (1986); Bagaev S N, Chebotaev V P *Sov. Phys. Usp.* **29** 82 (1986)
55. Adler F et al. *Annu. Rev. Anal. Chem.* **3** 175 (2010)
56. Gotti R et al. *J. Chem. Phys.* **148** 054202 (2018)
57. Picqué N, Hänsch T W *Nat. Photon.* **13** 146 (2019)
58. Griffiths P R, de Haset J A *Fourier Transform Infrared Spectrometry* (Hoboken, NJ: Wiley-Interscience, 2007)
59. Telle H R et al. *Appl. Phys. B* **69** 327 (1999)
60. Zimmermann M et al. *Opt. Lett.* **29** 310 (2004)
61. Дианов Е М, Крюков П Г *Квантовая электроника* **31** 877 (2001); Dianov E M Kryukov P G *Quantum Electron.* **31** 877 (2001)
62. Schliesser A, Picqué N, Hänsch T W *Nat. Photon.* **6** 440 (2012)
63. Weichman M L et al. *J. Mol. Spectrosc.* **355** 66 (2019)
64. Link S M et al. *Science* **356** 1164 (2017)
65. Shelton R K et al. *Science* **293** 1286 (2001)
66. Niermann B et al. *J. Phys. D* **45** 245202 (2012)
67. Golkowski M et al. *IEEE Trans. Plasma Sci.* **40** 1984 (2012)
68. Durocher-Jean A et al. *J. Phys. D* **54** 085204 (2021)
69. Murnick D E, Peer B J *Science* **263** 945 (1994)
70. Chernin S M *J. Mod. Opt.* **48** 619 (2001)
71. Пахомычева Л А и др. *Письма в ЖЭТФ* **12** 60 (1970); Pakhomychева L A et al. *JETP Lett.* **12** 43 (1970)
72. Baev V M, Latz T, Toshek P E *Appl. Phys. B* **69** 171 (1999)
73. Очкин В Н, Распопов Н А, в кн. *Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том* Кн. 2 (Гл. ред. В Е Фортов, ред.-сост. А Ф Александров и др.) (М.: Наука, 2000) с. 583
74. Crosson E R et al. *Anal. Chem.* **74** 2003 (2002)
75. Nikolaev I V et al. *Spectrochim. Acta A* **66** 832 (2007)
76. Lagunov V V, Nikolaev I V, Ochkin V N *Spectrochim. Acta A* **246** 119060 (2021)
77. Аневский С И и др., в кн. *Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том* Кн. 2 (Гл. ред. В Е Фортов, ред.-сост. А Ф Александров и др.) (М.: Наука, 2000) с. 532
78. Oda T, Ono R *Proc. SPIE* **4460** 263 (2002)
79. Salmon J T, Laurendeau N M *Appl. Opt.* **26** 2881 (1987)
80. Andresen P et al. *Appl. Opt.* **27** 365 (1988)
81. Niemi K, Schulz-von der Gathen V, Döbele H F *J. Phys. D* **34** 2330 (2001)
82. Doebele H F, Niemi K, Schulz-von Der Gathen V, in *Proc. of the X Intern. Conf. on Laser-Aided Plasma Diagnostics, Fukuoka, Japan, 2001*, p. 71
83. Elliott D, Scime E, Short Z *Rev. Sci. Instrum.* **87** 11E504 (2016)
84. Curry J J et al., in *Proc. of the X Intern. Conf. on Laser-Aided Plasma Diagnostics, Fukuoka, Japan, 2001*, p. 362
85. Очкин В Н и др. *УФН* **148** 473 (1986); Ochkin V N et al. *Sov. Phys. Usp.* **29** 260 (1986)
86. Ochkin V N, Preobrazhensky N G, Shaparev N Ya *Optogalvanic Effect in Ionized Gas* (London–Moscow–Amsterdam: Lebedev Physical Institute. Foundation for Intern. Scientific and Education Cooperation, distributed by Gordon and Breach, 1999)
87. Александров Н Л, Напартович А П *УФН* **163** (3) 1 (1993); Aleksandrov N L, Napartovich A P *Phys. Usp.* **36** 107 (1993)
88. Лебедев В С, Пресняков Л П, Собельман И И *УФН* **173** 491 (2003); Lebedev V S, Presnyakov L P, Sobel'man I I *Phys. Usp.* **46** 473 (2003)
89. Shibagaki K, Sasaki K *J. Phys. D* **41** 195204 (2008)
90. Kim M *AIP Scilight* **21** (2019) <https://doi.org/10.1063/1.5110720>
91. Wu Y, Zhang Z *Appl. Opt.* **54** 157 (2015)
92. Лансберг Г С *Оптика* (М.: Наука, 1976)
93. Kronig R de L J. *Opt. Soc. Am.* **12** 547 (1926)
94. Kramers H A *Atti Congresso Int. Fisici, Como (Trans. Volta Centenary Congress, Como)* **2** 545 (1927)
95. Киржниц Д А *УФН* **152** 399 (1987); Kirzhnits D A *Sov. Phys. Usp.* **30** 575 (1987)
96. Engeln R et al. *J. Chem. Phys.* **107** 4458 (1997)
97. Westberg J, Wysocki G *Appl. Phys. B* **123** 168 (2017)
98. Gianella M et al. *J. Chem. Phys.* **151** 124202 (2019)
99. Miles R B, Lempert W R, Forkey J N *Meas. Sci. Technol.* **12** R33 (2001)
100. Boyd R W *Nonlinear Optics* (Boston: Academic Press, 1992)
101. Ахманов С А, Коротеев Н И *Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света: Активная спектроскопия рассеяния света* (М.: Наука, 1981)
102. Животов В К, Русанов В Д, Фридман А А *Диагностика неравновесной химически активной плазмы* (М.: Энергоатомиздат, 1985)
103. Kiefer J, Ewart P *Prog. Energy Combust. Sci.* **37** 525 (2011)
104. Eckbreth A C *Laser Diagnostics for Combustion Temperature and Species* (Amsterdam: Gordon and Breach, 1996)
105. Schrötter H W, Klöckner H W, in *Raman Spectroscopy of Gases and Liquids* (Topics in Current Physics, Vol. 11, Ed. A Weber) (Berlin: Springer-Verlag, 1979) p. 123; Пер. на русск. яз.: Шреттер Х, Клекнер Х, в сб. *Спектроскопия комбинационного рассеяния в газах и жидкостях* (Под ред. А Вебера) (М.: Мир, 1982) с. 154
106. Regnier P R, Moya F, Taran J P E *AIAA J.* **12** 826 (1974)
107. Prior Y *Appl. Opt.* **19** 1741 (1980)
108. Nibler J W, Knighten G V, in *Raman Spectroscopy of Gases and Liquids* (Topics in Current Physics, Vol. 11, Ed. A Weber) (Berlin: Springer-Verlag, 1979) p. 253; Пер. на русск. яз.: Ниблер Д, Найтен Г, в сб. *Спектроскопия комбинационного рассеяния в газах и жидкостях* (Под ред. А Вебера) (М.: Мир, 1982) с. 310
109. Massabieaux B et al. *J. Phys. France* **48** 1939 (1987)
110. Péalat M et al. *J. Chem. Phys.* **82** 4943 (1985)
111. Doerk T et al. *Opt. Commun.* **118** 637 (1995)
112. Ono R *J. Phys. D* **49** 083001 (2016)
113. Stauffer H U et al. *J. Chem. Phys.* **145** 124308 (2016)
114. Очкин В Н, Цхай С Н *УФН* **173** 1253 (2003); Ochkin V N, Tskhai S N *Phys. Usp.* **46** 1214 (2003)
115. Tskhai S N et al. *J. Raman Spectrosc.* **32** 177 (2001)
116. van der Schans M et al. *Plasma Sources Sci. Technol.* **26** 115006 (2017)

117. Goldberg B M et al. *Plasma Sources Sci. Technol.* **25** 045008 (2016)
118. Abrams R L, Lind R C *Opt. Lett.* **2** 94 (1978)
119. Lucht R P, Farrow R L, Rakestraw D J *J. Opt. Soc. Am. B* **10** 1508 (1993)
120. Smith A P, Astill A G *Appl. Phys. B* **58** 459 (1994)
121. Tsay S J et al. *Opt. Lett.* **20** 1725 (1995)
122. Nyholm K, Kaivola M, Aminoff C G *Opt. Commun.* **107** 406 (1994)
123. Germann G J, Rakestraw D J *Science* **264** 1750 (1994)
124. Reichardt T A et al. *Appl. Opt.* **38** 6951 (1999)
125. Mischler B et al. *Combust. Sci. Technol.* **119** 375 (1996)
126. Williams S et al. *J. Am. Chem. Soc.* **114** 9122 (1992)
127. Walewski J et al. *Phys. Rev. A* **64** 063816 (2001)
128. Reichardt T A, Giancola W C, Lucht R P *Appl. Opt.* **39** 2002 (2000)
129. Alwahabi Z T et al. *Eur. Phys. J. D* **42** 41 (2007)
130. Sun Z W et al. *Appl. Phys. B* **101** 423 (2010)
131. Пикалов В В, в кн. *Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том* Кн. 2 (Гл. ред. В Е Фортов, ред.-сост. А Ф Александров и др.) (М.: Наука, 2000) с. 563
132. Биберман Л М, Воробьев В С, Якубов И Т *Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы* (М.: Наука, 1982); Пер. на англ. яз.: Biberman L M, Vorob'ev V S, Yakubov I T *Kinetics of Nonequilibrium Low-Temperature Plasmas* (New York: Consultants Bureau, 1987)
133. Лебедева В В *Техника оптической спектроскопии* (М.: Изд-во Моск. ун-та, 1977)
134. Пикалов В В, Мельникова Т С *Томография плазмы* (Новосибирск: Наука, 1995)
135. Fujimoto T, Kazantsev S A *Plasma Phys. Control. Fusion* **39** 1267 (1997)
136. Bergert R, Mitic S *Plasma Sources Sci. Technol.* **28** 115001 (2019)
137. Очкин В Н, Савинов С Ю, Соболев Н Н, в сб. *Электронно-возбужденные молекулы в неравновесной плазме* (Труды Физического института им. П.Н. Лебедева, Т. 157, Отв. ред. Н Н Соболев) (М.: Наука, 1985) с. 6; Пер. на англ. яз.: Ochkin V N, Savinov S Yu, Sobolev N N, in *Elektron-Excited Molecules in Nonequilibrium Plasma* (Proc. of the Lebedev Physics Institute of the Academy of Sciences of the USSR, Vol. 179, Suppl. 2, Ed. N N Sobolev) (Commack, NY: Nova Science Publ., 1989)
138. Бернацкий А В и др. *Физика плазмы* **41** 767 (2015); Bernatskiy A V et al. *Plasma Phys. Rep.* **41** 705 (2015)
139. Behringer K, Fantz U *New J. Phys.* **2** 23 (2000)
140. Wunderlich D, Fantz U *Atoms* **4** (4) 26 (2016)
141. Friedl R et al. *Plasma Sources Sci. Technol.* **29** 015014 (2020)
142. Полак Л С и др., в сб. *Экспериментальные и теоретические исследования неравновесных физико-химических процессов* Вып. 2 (Отв. ред. Л С Полак) (М.: Ин-т нефтехим. синтеза им. А.В. Топчиева, 1974) с. 188
143. Полак Л С *Неравновесная химическая кинетика и ее применение* (М.: Наука, 1979)
144. Coburn J W, Chen M J *J. Appl. Phys.* **51** 3134 (1980)
145. Bernatskiy A V, Ochkin V N, Kochetov I V *J. Phys. D* **49** 395204 (2016)
146. Lavrov B P et al. *Plasma Sources Sci. Technol.* **12** 576 (2003)
147. Filippov A V et al. *Proc. SPIE* **4450** 285 (2002)
148. Takashima S et al. *Appl. Phys. Lett.* **75** 2520 (1999)
149. Takeuchi W et al. *J. Appl. Phys.* **105** 113305 (2009)
150. Bokor J et al. *Phys. Rev. A* **24** 612 (1981)
151. Magee R M et al. *Rev. Sci. Instrum.* **83** 10D701 (2012)
152. Kulatilaka W D et al. *Combust. Flame* **137** 523 (2004)
153. Cho D G, Han J, Moon S Y *Appl. Phys.* **20** 550 (2020)
154. Bernatskiy A V, Ochkin V N *Plasma Sources Sci. Technol.* **26** 015002 (2017)
155. Elliott D et al. *Rev. Sci. Instrum.* **87** 11E506 (2016)
156. Galante M E, Magee R M, Scime E E *Phys. Plasmas* **21** 055704 (2014)
157. Lopaev D V et al. *J. Phys. D* **50** 075202 (2017)
158. Proshina O V et al. *Plasma Sources Sci. Technol.* **26** 075005 (2017)
159. Ibbotson D E, Flamm D L, Donnelly V M *J. Appl. Phys.* **54** 5974 (1983)
160. Hamann S et al. *Plasma Sources Sci. Technol.* **23** 045015 (2014)
161. Rayar M et al. *J. Appl. Phys.* **104** 033304 (2008)
162. Иванов В В и др. *Физика плазмы* **26** 1046 (2000); Ivanov V V et al. *Plasma Phys. Rep.* **26** 980 (2000)
163. Takeda K et al. *J. Phys. D* **46** 464006 (2013)
164. Gessel A F H, Grootel S C, Bruggeman P J *Plasma Sources Sci. Technol.* **22** 055010 (2013)
165. Teslja A, Dagdigian P J *Chem. Phys. Lett.* **400** 374 (2004)
166. Takeda K et al. *J. Phys. D* **52** 165202 (2019)
167. Gragston M et al. *J. Appl. Phys.* **125** 203301 (2019)
168. Reuter S et al. *Plasma Sources Sci. Technol.* **21** 024005 (2012)
169. Sirotkin N A, Khlyustova A V, Titov V A *Plasma Chem. Plasma Process.* **40** 187 (2020)
170. Flikweert A J "Spectroscopy on metal-halide lamps under varying gravity conditions", PhD Thesis (Eindhoven: Technische Univ. Eindhoven, 2008)
171. Tada S et al. *J. Appl. Phys.* **88** 1756 (2000)
172. Mazouffre S et al. *Plasma Sources Sci. Technol.* **10** 168 (2001)
173. Kuwano K et al. *J. Appl. Phys.* **55** 086101 (2016)
174. Lelevkin V M, Otorbaev D K, Schram D C *Physics of Non-Equilibrium Plasmas* (Amsterdam: North-Holland, 1992)
175. Schwabedissen A et al. *J. Phys. D* **34** 1116 (2001)
176. Kogelschatz M, Cunge G, Sadeghi N J *J. Phys. D* **37** 1954 (2004)
177. Franzke J, Stancu D G, Niemax K *Spectrochim. Acta B* **58** 1359 (2003)
178. Aramaki M et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **44** 6759 (2005)
179. Rousseau A, Teboul E, Sadeghi N *Plasma Sources Sci. Technol.* **13** 166 (2004)
180. Wu S et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **52** 071301 (2013)
181. Benedikt J et al. *J. Appl. Phys.* **94** 6932 (2003)
182. Arkhipenko V I, Simonchik L V *Proc. SPIE* **4450** 1 (2002)
183. Urabe K et al. *J. Phys. D* **43** 095201 (2010)
184. Cadot G et al. *IEEE Trans. Plasma Sci.* **42** 10 (2014)
185. Winter J et al. *Plasma Sources Sci. Technol.* **24** 025015 (2015)
186. Niermann B et al. *Eur. Phys. J. D* **60** 489 (2010)
187. Ferreira C M, Tatarova E *Proc. SPIE* **4450** 99 (2002)
188. Schroter S et al. *J. Phys. D* **46** 464009 (2013)
189. Es-sebbar E et al. *J. Appl. Phys.* **126** 073302 (2019)
190. Gazeli K et al. *Plasma Sources Sci. Technol.* **27** 065003 (2018)
191. Hoskinson A R et al. *J. Appl. Phys.* **119** 233301 (2016)
192. Modiano S H et al. *Appl. Opt.* **35** 21 (1996)
193. Hubner S et al. *J. Appl. Phys.* **113** 143306 (2013)
194. Kaupé J, Coenen D, Mitic S *Plasma Sources Sci. Technol.* **27** 105003 (2018)
195. Penache M C "Study of high-pressure glow discharges generated by micro-structured electrode (MSE) arrays", Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Frankfurt am Main: Univ. in Frankfurt am Main, 2002)
196. Makabe T *J. Phys. D* **52** 213002 (2019)
197. Quandt E, Kraemer I, Dobe H F *Europhys. Lett.* **45** 32 (1998)
198. Quandt E et al. *Appl. Phys. Lett.* **72** 2394 (1998)
199. Grangeon F et al. *Plasma Sources Sci. Technol.* **8** 448 (1999)
200. Pandey A et al. *Plasma Phys. Control. Fusion* **61** 065003 (2019)
201. Fantz U, Wunderlich D *New J. Phys.* **8** 301 (2006)
202. Agnello R et al. *Nucl. Fusion* **60** 026007 (2020)
203. Ohkubo T et al. *Proc. SPIE* **4450** 318 (2002)
204. Welzel S et al. *Plasma Sources Sci. Technol.* **20** 015020 (2011)
205. Kulatilaka W D et al. *Opt. Lett.* **31** 3357 (2006)
206. Pipa A V et al. *J. Phys. D* **41** 194011 (2008)
207. Pipa A V et al. *J. Phys. D* **45** 085201 (2012)
208. Smith J A et al. *J. Appl. Phys.* **92** 672 (2002)
209. Lempert W R *Combust. Flame* **73** 89 (1988)
210. Hibert C et al. *J. Appl. Phys.* **85** 7070 (1999)
211. Dilecce G et al. *J. Phys. D* **45** 125203 (2012)
212. Martini L M et al. *Plasma Process. Polym.* **11** 232 (2014)
213. Очкин В Н, Савинов С Ю, Соболев Н Н *Журн. прикладной спектроскопии* **26** 900 (1977); Ochkin V N, Savinov S Yu, Sobolev N N *J. Appl. Spectrosc.* **26** 647 (1977)
214. Verreycken T et al. *J. Phys. D* **46** 464004 (2013)
215. Winter H T et al. *J. Phys. D* **47** 285401 (2014)
216. Verreycken T et al. *Plasma Sources Sci. Technol.* **22** 055014 (2013)
217. Wang C et al. *Appl. Spectrosc.* **58** 734 (2004)
218. Kim S et al. *Meas. Sci. Technol.* **14** 1662 (2003)
219. Li Z S et al. *Opt. Lett.* **33** 1836 (2008)
220. Трубочев Э А, в сб. *Газовые лазеры и их применение* (Труды Физического института им. П.Н. Лебедева, Т. 102, Отв. ред. Н Н Соболев) (М.: Наука, 1977) с. 3

221. Hempel F et al. *Mol. Phys.* **101** 589 (2003)
222. Luque J, Juchmann W, Jeffries J B *J. Appl. Phys.* **82** 2072 (1997)
223. Juchmann W, Luque J, Jeffries J B *Appl. Opt.* **39** 3704 (2000)
224. Wills J B et al. *J. Appl. Phys.* **92** 4213 (2002)
225. Engeln R et al. *Chem. Phys. Lett.* **310** 405 (1999)
226. Booth J-P et al. *Plasma Sources Sci. Technol.* **29** 115009 (2020)
227. Busch C, Moller I, Soltwisch H *Plasma Sources Sci. Technol.* **10** 250 (2001)
228. Zimmermann S et al. *Microelectron. Eng.* **88** 671 (2011)
229. Hempel F et al. *Plasma Sources Sci. Technol.* **21** 055001 (2012)
230. Hamann S et al. *Plasma Sources Sci. Technol.* **22** 055022 (2013)
231. Puth A et al. *Plasma Sources Sci. Technol.* **29** 035001 (2020)
232. Susuki C, Sasaki K, Kadota K *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** 5763 (1998)
233. Cunge G, Kogelschatz M, Sadeghi N *Plasma Sources Sci. Technol.* **13** 522 (2004)
234. Lang N et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** 08JB04 (2011)
235. Бернацкий А В, Лагунов В В, Очкин В Н *Ядерная физика и инженерия* **10** 151 (2019); Bernatskiy A V, Lagunov V V, Ochkin V N *Phys. At. Nucl.* **82** 1382 (2019)
236. Бернацкий А В, Лагунов В В, Очкин В Н *Квантовая электроника* **49** 157 (2019); Bernatskiy A V, Lagunov V V, Ochkin V N *Quantum Electron.* **49** 157 (2019)
237. Lopatik D et al. *Contrib. Plasma Phys.* **52** 864 (2012)
238. Vinogradov I P, Dinkelman A, Lunk A *J. Phys. D* **37** 3000 (2004)
239. Hubner M et al. *Appl. Phys. Lett.* **106** 031102 (2015)
240. Marinov D et al. *J. Phys. D* **45** 175201 (2012)
241. Керимкулов М А и др. *Письма в ЖЭТФ* **54** 212 (1991); Kerimkulov M A et al. *JETP Lett.* **54** 208 (1991)
242. Hempel F et al. *Plasma Sources Sci. Technol.* **12** S98 (2003)
243. Ropcke J et al. *Plasma Chem. Plasma Process.* **19** 395 (1999)
244. Lombardi G et al. *Plasma Sources Sci. Technol.* **13** 27 (2004)
245. Mechold L et al. *Plasma Sources Sci. Technol.* **10** 52 (2001)
246. Wu Y et al. *Appl. Phys. B* **111** 391 (2013)
247. Sick V, Bui-Pham M N, Farrow R L *Opt. Lett.* **20** 2036 (1995)
248. Ouaras K, Righetti F, Cappelli M A *J. Phys. D* **52** 195202 (2019)
249. Penetrante B M et al. *Plasma Sources Sci. Technol.* **6** 251 (1997)
250. Kim Y et al. *Appl. Phys. Lett.* **87** 011502 (2005)
251. Winter J et al. *J. Phys. D* **45** 385201 (2012)
252. Schulz-von der Gathen V et al. *Contrib. Plasma Phys.* **47** 510 (2007)
253. Ono R, Oda T *J. Phys. D* **37** 730 (2004)
254. Reuter S et al. *Plasma Sources Sci. Technol.* **21** 034015 (2012)
255. Moiseev T et al. *Plasma Sources Sci. Technol.* **23** 065033 (2014)
256. Schmidt-Bleker A et al. *J. Phys. D* **47** 145201 (2014)
257. Hübner M et al. *Rev. Sci. Instrum.* **82** 093102 (2011)
258. Laroche G et al. *Rev. Sci. Instrum.* **83** 103508 (2012)
259. Chatain A et al. *Plasma Sources Sci. Technol.* **29** 085019 (2020)
260. Campargue A, Romanini D, Sadeghi N *J. Phys. D* **31** 1168 (1998)
261. Escribano R, Campargue A *J. Chem. Phys.* **108** 6249 (1998)
262. Boogaarts M G H et al. *Chem. Phys. Lett.* **326** 400 (2000)
263. Lang N et al. *IEEE Trans. Plasma Sci.* **37** 2335 (2009)
264. Gianella M et al. *Plasma Sources Sci. Technol.* **27** 095013 (2018)
265. Klose S-J et al. *Plasma Sources Sci. Technol.* **29** 085011 (2020)
266. Starikovskaia S M et al. *Proc. SPIE* **4450** 63 (2002)
267. Akishev Yu S et al. *Proc. SPIE* **4450** 90 (2002)
268. Foissac C et al. *J. Phys. D* **33** 2434 (2000)
269. Sadeghi N, Foissac C, Supiot P *J. Phys. D* **34** 1779 (2001)
270. Stancu G D et al. *J. Phys. Chem. A* **114** 201 (2010)
271. Jans E R et al. *J. Mol. Spectrosc.* **365** 111205 (2019)
272. Hancock G et al. *J. Phys. D* **39** 1846 (2006)
273. Пазюк В С и др. *Квантовая электроника* **34** 363 (2001); Pazyuk V S et al. *Quantum Electron.* **31** 363 (2001)
274. Sousa J S et al. *Appl. Phys. Lett.* **93** 011502 (2008)
275. Sousa J S et al. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **47** 22807 (2009)
276. Gupta M et al. *Chem. Phys. Lett.* **400** 42 (2004)
277. Sousa J S et al. *J. Appl. Phys.* **109** 123302 (2011)
278. Kotterer M, Conceicao J, Maier J P *Chem. Phys. Lett.* **259** 233 (1996)
279. Yalin A P et al. *Plasma Sources Sci. Technol.* **11** 248 (2002)
280. Pan F, Oka T *Phys. Rev. A* **36** 2297 (1987)
281. Liu K et al. *J. Phys. D* **54** 065201 (2021)

Spectroscopy of small gas components of a nonequilibrium low-temperature plasma

V.N. Ochkin

Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences,
Leninskii prosp. 53, 119991 Moscow, Russian Federation
E-mail: ochkinvn@lebedev.ru

The state of the art and prospects for the development of quantitative optical spectroscopy methods for analyzing the composition of small chemically active components of a nonequilibrium plasma are discussed. The capabilities of the methods are considered in combination with the conditions of applicability, both for fundamental research in the fields of plasma physics and chemistry, and for monitoring of the technological processes in reactors for the benefit of the energy sector, micro- and nano-electronics, medicine, the creation of optical coatings, and generating active radicals and excited particles.

Keywords: spectroscopy, plasma, equilibrium

PACS numbers: 29.30.-h, 52.25.Os, 52.70.-m

Bibliography — 281 references

Received 4 June 2021, revised 22 July 2021

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **192** (10) 1145–1178 (2022)

Physics – Uspekhi **65** (10) (2022)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.07.039026>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2021.07.039026>