



Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

И. Н. Бровикова, Э. Г. Галиаскаров, Кинетические характеристики образования и гибели атомов азота в плазме  $N_2$ , *ТВТ*, 2001, том 39, выпуск 6, 873–878

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением  
<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.89

16 марта 2025 г., 10:37:22



УДК 537.525+539.19

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ И ГИБЕЛИ АТОМОВ АЗОТА В ПЛАЗМЕ N<sub>2</sub>

© 2001 г. И. Н. Бровикова, Э. Г. Галиаскаров

*Ивановский государственный химико-технологический университет*

Поступила в редакцию 18.01.2001 г.

В положительном столбе разряда постоянного тока в N<sub>2</sub> методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) измерены скорость образования и концентрация атомов азота, константы скоростей их гетерогенной гибели и некоторые электрофизические характеристики плазмы при давлениях газа 60–533 Па и токах разряда 10–80 мА. Анализ процессов диссоциации показал, что наряду с распадом электронных состояний, возбуждаемых из N<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub>) электронным ударом, в образовании атомов N важную роль могут играть реакции с возбужденными молекулами азота.

### ВВЕДЕНИЕ

Исследование систем, содержащих азот, представляет практический интерес с точки зрения изучения процессов в верхних слоях атмосферы, осуществления плазмохимических процессов при получении тонкопленочных покрытий, модификации поверхностных свойств неорганических и полимерных материалов и т.д. Низкотемпературная плазма азота, являясь источником атомарного азота, отличается сравнительно высокими концентрациями возбужденных частиц, влияние которых на кинетику процессов диссоциации молекул и рекомбинации атомов может быть существенным. В течение длительного времени ведутся интенсивные экспериментальные исследования и моделирующие их расчеты с целью выявления механизмов образования атомов и, как следствие, оптимизации условий их получения [1–3]. Надежность любой модели определяется не только качеством описания экспериментальных результатов, но и обоснованностью гипотез, которые лежат в основе модели и не могут быть проверены экспериментально в рамках данного исследования. Сдерживающим фактором в описании механизмов диссоциации молекул N<sub>2</sub> является, с одной стороны, отсутствие прямых кинетических измерений скоростей этих процессов, а с другой стороны, отсутствие констант скоростей гетерогенной рекомбинации атомов – основного канала их гибели в условиях низких давлений. По измерениям скоростей диссоциации молекул N<sub>2</sub> в плазме азота авторам известны лишь несколько работ, рассмотренных в [3]. Данные по вероятностям гетерогенной рекомбинации атомов относятся, главным образом, к области потокового послесвечения, поэтому являются во всех известных авторам моделях подгоночными параметрами, определяемыми из рассчитываемых скоростей диссоциации и из-

меренных концентраций атомов. Целью данной работы является измерение скоростей диссоциации азота и вероятностей гетерогенной рекомбинации атомов N в плазме N<sub>2</sub> и анализ на этой основе механизма процесса диссоциации.

**Экспериментальная часть.** Измерения проводились в проточной системе на установке, описанной в работах [4, 5]. Цилиндрический реактор с внутренним диаметром 15 мм был изготовлен из стекла марки С-52. Длина положительного столба (ПС) разряда могла изменяться путем перемещения подвижного анода. Диапазон давления N<sub>2</sub> составлял 60–533 Па, тока разряда 10–80 мА. Расход газа  $V$  измерялся капиллярным ротаметром, прокалиброванным при атмосферном давлении и комнатной температуре. Напряженность продольного электрического поля  $E$  измерялась по напряжению компенсации тока в цепи двух цилиндрических зондов диаметром 20 мкм. Температуры газа на оси ПС  $T_0$ , и стенки реактора  $T_{\text{wall}}$  определялась медьконстантановой термопарой [6]. Основные параметры плазмы, измеренные в ходе исследования, приведены в табл. 1.

Концентрация атомов азота в основном состоянии N(<sup>4</sup>S) определялась методом ЭПР (радиоспектрометр РЭ1301). Спектр ЭПР атомарного азота состоял из трех симметричных равноудаленных линий одинаковой интенсивности, регистрируемых при напряженности магнитного поля  $H_0 = 3100$  Э ( $g$ -фактор 2.0021, ширина отдельной компоненты 0.2 Э, расстояние между пиками 3.7 Э [7]). Определение абсолютной концентрации атомов, погрешность в измерении которой не превышала 40%, проводилось при сравнении интенсивности ЭПР-сигнала исследуемого газа и эталона (монокристалла синтетического рубина) [8].

**Методика кинетических измерений.** Измерения вероятности рекомбинации атомов в области

Таблица 1. Основные измеренные или вычисленные параметры плазмы

$P$ , Па	$V$ , см <sup>3</sup> /с	$I$ , мА	$T_{\text{wall}}$ , К	$T_0$ , К	$E$ , В/см	$E/N_0$ , $10^{-16}$ В см <sup>2</sup>	$N_e$ , $10^{10}$ см <sup>-3</sup>	$T_v$ , К (расчет)
66.67	0.082	10	302.1	331.5	14.67	10.07	0.34	4082
		20	311.3	363.1	13.83	10.39	0.64	4983
		30	319.7	391.4	13.80	11.18	0.89	5545
		40	327.7	416.7	12.83	11.06	1.21	6039
		50	334.4	438.7	12.26	11.13	1.49	6445
		60	339.5	458.2	11.96	11.34	1.76	6703
		70	346.9	477.1	11.76	11.61	1.99	6997
		80	351.5	494.7	11.54	11.82	2.14	7489
133.3	0.290	10	309.3	352.2	22.61	8.24	0.43	3935
		20	320.7	394.6	20.22	8.26	0.86	4580
		30	333.2	427.5	19.13	8.46	1.25	5016
		40	342.1	458.8	18.48	8.77	1.71	5409
		50	349.4	484.5	17.61	8.83	1.99	5671
		60	357.6	507.4	16.41	8.62	2.44	5742
		70	364.0	526.2	15.76	8.58	2.86	5846
		80	368.0	542.9	15.43	8.67	3.10	6227
266.7	1.029	10	319.7	385.0	36.74	7.32	0.48	3847
		20	337.2	441.0	31.74	7.24	0.97	4424
		30	349.4	490.4	28.70	7.28	1.45	4794
		40	363.1	524.1	26.74	7.25	2.05	4917
		50	373.7	561.0	25.00	7.26	2.46	5264
		60	385.2	585.8	23.91	7.25	2.91	5363
		70	395.5	609.7	23.04	7.27	3.39	5476
		80	403.5	632.7	21.96	7.19	3.91	5640
400	1.735	10	325.2	394.5	43.04	5.86	0.59	3694
		20	344.9	459.8	36.52	5.79	1.19	4184
		30	358.9	510.3	32.83	5.78	1.78	4477
		40	368.7	533.6	31.30	5.76	2.42	4683
		50	382.1	569.4	29.35	5.76	2.97	4780
		60	390.5	588.6	27.83	5.65	3.63	4880
		70	400.9	613.6	26.52	5.61	4.25	4878
		80	405.3	632.5	25.65	5.60	4.86	4928
533.3	2.788	20	350.2	469.0	43.48	5.27	1.28	4079
		30	365.1	521.3	38.91	5.25	1.92	4358
		40	378.7	565.7	35.98	5.26	2.55	4560
		50	393.3	595.8	34.13	5.26	3.19	4683
		60	403.0	626.6	32.39	5.25	3.84	4777
		70	415.7	659.3	30.43	5.19	4.52	4840
		80	423.2	680.6	29.57	5.21	5.15	4898

ПС сводились к определению распределения относительной концентрации атомов по длине ПС при постоянной скорости потока газа. Полагая, что объемными процессами гибели атомов в данных условиях можно пренебречь, а скорость

диссоциации не зависит от продольной координаты, значения вероятности определялись в результате обработки кинетических кривых, основанной на решении уравнения непрерывности плотности потока атомов в цилиндрической системе

координат для однородной поверхности

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ rD \frac{\partial n}{\partial r} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[ D \frac{\partial n}{\partial z} \right] - \frac{\partial}{\partial z} (V_z n) + W = 0, \quad (1)$$

где  $n$  – текущая концентрация атомов азота;  $D$  – коэффициент диффузии;  $V_z$  – среднемассовая скорость потока;  $r$  и  $z$  – радиальная и продольная координаты;  $W$  – средняя по сечению скорость диссоциации.

Решение уравнения (1) должно удовлетворять следующим условиям:  $n = n(0)$  при  $z = 0$ ,  $n \rightarrow n(\infty)$  при  $z \rightarrow \infty$ ,  $-D \frac{\partial n}{\partial r} = 0.25 n \bar{v} \gamma$  при  $r = R$ . С их учетом решение (1) имеет вид

$$\bar{n}(z) = \bar{n}(\infty) - (\bar{n}(\infty) - \bar{n}(0)) e^{-\varphi z}, \quad (2)$$

где  $\bar{n}(0)$  – концентрация атомов на входе в зону разряда;  $\bar{n}(\infty) = W\tau$  – концентрация атомов, определяемая как асимптота  $\bar{n}(z)$  при  $z \rightarrow \infty$ . Величина  $\varphi$  определялась из выражения

$$\varphi = 0.5 \frac{V_z}{D} \left( \sqrt{1 + \frac{4D}{\tau V_z^2}} - 1 \right), \quad (3)$$

где  $\tau = 2R/(\bar{v} \gamma)$  – время жизни атомов;  $\bar{v}$  – тепловая скорость атомов;  $R$  – радиус трубки;  $\gamma$  – вероятность гетерогенной гибели атомов. Экспериментальные данные можно было описать зависимостью (2) с погрешностью менее 5%.

Поскольку измерение концентраций атомов осуществляется в области потокового послесвечения, то для определения концентраций атомов и скоростей их образования в зоне ПС необходимо знать закон изменения концентрации атомов на этом участке. С этой целью проводилась серия измерений при фиксированном значении  $z$ , когда можно положить  $e^{-\varphi z} \sim 0$ . В этом случае уравнение (1) имеет следующее решение:

$$\bar{n}(V) = \frac{2}{\mu} J_1(\mu) n_0 e^{-\varphi(V)L}, \quad (4)$$

где  $L = 30$  см – расстояние от разряда до резонатора ЭПР-спектрометра;  $n_0$  – концентрация на выходе из зоны разряда;  $R = 4$  мм;  $\mu$  – собственное значение функции Бесселя. По результатам измерений при различных  $V_z$  из уравнений (4) и (3) определялись время жизни атомов в послесвечении, концентрация атомов в зоне разряда и скорость диссоциации.

**Результаты измерений.** На рис. 1–3 представлены результаты измерений вероятностей гетерогенной гибели  $N(^4S)$  в зоне плазмы и в области потокового послесвечения, концентраций атомов азота и скоростей диссоциации молекул в плазме. Кривые на рис. 1–3 являются обобщением экспериментальных точек. Большинство значений для вероятностей гетерогенной гибели  $N(^4S)$  в зоне

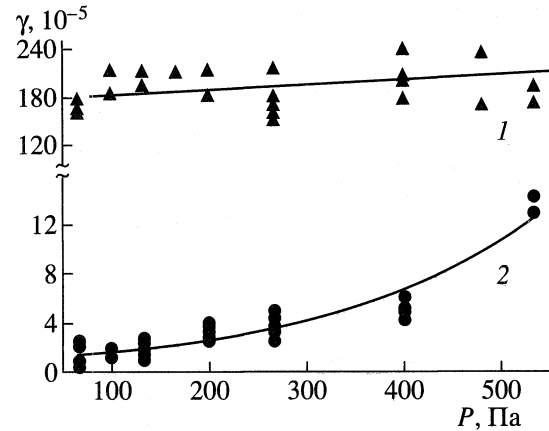


Рис. 1. Вероятность гетерогенной гибели атомов азота в зоне положительного столба азотной плазмы – 1 и в области ее потокового послесвечения – 2.

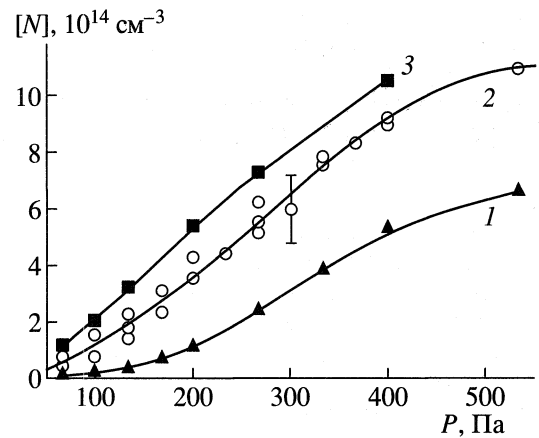


Рис. 2. Стационарная концентрация атомов азота в зоне положительного столба азотной плазмы при токе разряда: 1 – 20, 2 – 50, 3 – 80 мА.

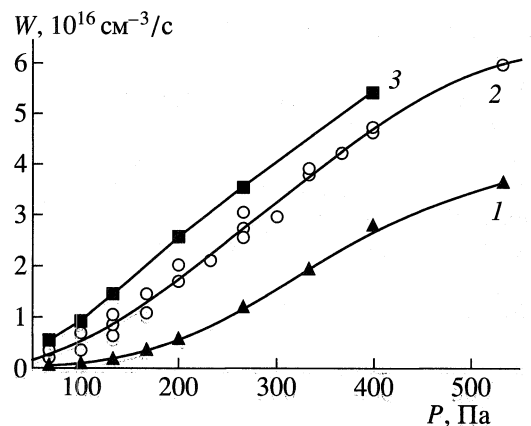


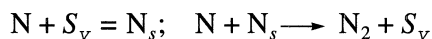
Рис. 3. Скорость диссоциации молекул азота в зоне положительного столба азотной плазмы при токе разряда: 1 – 20, 2 – 50, 3 – 80 мА.

Таблица 2. Список основных реакций, приводящих к образованию атомов азота

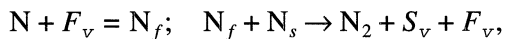
№	Реакция	Коэффициент скорости
Через колебательный континуум		
1	$N_2(X, V) + N_2(X, V = 45) \rightarrow N_2(X, V - 1) + 2N(^4S)$	из расчетов ФР КВМ
2	$M + N_2(X, V = 45) \rightarrow M + 2N(^4S), M = N_2, N$	из расчетов ФР КВМ
В результате возбуждения электронных состояний		
3	$N_2(X^1\Sigma_g^+) + e \rightarrow N_2(Y) \rightarrow 2N(^4S) + e$	из расчетов ФРЭЭ
В результате столкновения с возбужденными частицами		
4	$N_2(X, 10 < V < 25) + N_2(X, 10 < V < 25) \rightarrow N_2 + 2N(^4S)$	$< 10^{-14}$ см <sup>3</sup> /с
5	$N_2(X, 25 < V) + N_2 \rightarrow N_2 + 2N(^4S)$	$< 10^{-13}$ см <sup>3</sup> /с

плазмы получены при токе разряда 50 мА. Как видно из рис. 1, значения  $\gamma$  в зоне плазмы (кривая 1) лишь незначительно растут с давлением, что можно объяснить увеличением температуры стенки реактора. Кажущаяся энергия активации процесса составила около 4 кДж/моль. Отсутствие заметной зависимости  $\gamma$  от давления газа и тока разряда указывает на то, что кинетика гибели атомов N в условиях разряда соответствует реакции первого порядка относительно концентрации атомов.

Значения  $\gamma$  в области послесвечения (кривая 2, рис. 1) обнаруживают сильную зависимость от давления газа. Известно, что рекомбинация атомов может происходить в результате реализации двух различных механизмов [3]. Это взаимодействие хемосорбированных на вакантных химически активных центрах поверхности  $S_v$  атомов с атомами из газовой фазы (механизм Или-Ридила)



и с физически адсорбированными на любых других поверхностных центрах  $F_v$  атомами (механизм Лангмюра-Хиншелвуда)



что приводит к образованию молекул в газовой фазе.

В первом случае зависимость от давления возможна, если адсорбция атомов и молекул на одних и тех же центрах равновероятна. Во втором случае, дополнительно к этому, адсорбирующиеся молекулы могут затруднять диффузию физически адсорбированных атомов. Однако в обоих случаях увеличение давления должно приводить к уменьшению вероятности рекомбинации. В данных экспериментах для области послесвечения наблюдается обратная картина. Принимая во внимание, что температура стенки в области послесвечения поддерживалась постоянной и составляла  $290 \pm 3$  К, увеличение  $\gamma$  с давлением газа возможно, если эта величина зависит от концентрации атомов, что видно из сравнения рис. 1 и 2. А

это может предполагать второй порядок реакции относительно концентрации атомов в объеме для процесса гетерогенной гибели в послесвечении азотной плазмы.

**Анализ механизма диссоциации.** В условиях неравновесной плазмы диссоциация молекул  $N_2$  может происходить через колебательный континуум путем  $V-V$ -обмена и  $V-T$ -релаксации (реакции 1 и 2 в табл. 2) и через возбуждение нестабильных и преддиссоциирующих электронных состояний при соударениях электронов с молекулами в основном состоянии (реакция 3). Диссоциацией через диссоциативное прилипание электрона, диссоциативное возбуждение или диссоциативную ионизацию в рассматриваемых условиях можно пренебречь из-за высоких порогов возбуждения этих процессов.

Для анализа возможных каналов образования атомов в условиях азотной плазмы пониженного давления использовался подход, основанный на совместном решении кинетического уравнения Больцмана для электронов, системы уравнений колебательной кинетики молекул  $N_2(X^1\Sigma_g)$  и системы уравнений химической кинетики нейтральных и заряженных частиц.

При решении уравнения Больцмана учитывались столкновения электронов с молекулами  $N_2$  и атомами  $N(^4S)$ , электрон-электронные соударения, а также сверхупругие соударения с колебательно-возбужденными молекулами (КВМ)  $N_2$  в основном электронном состоянии. Для молекул  $N_2$  сечения определялись из работы [9], которые включали, помимо транспортного, сечения возбуждения вращательных и колебательных уровней, а также электронных состояний:  $A^3\Sigma_u^+$ ,  $B^3\Pi_g$ ,  $W^3\Delta_u$ ,  $B^3\Sigma_u^-$ ,  $a^1\Sigma_u^-$ ,  $a^1\Pi_g$ ,  $w^1\Delta_g$ ,  $C^3\Pi_u$ ,  $E^3\Sigma_g^+$ ,  $a^1\Sigma_g^+$ ,  $c^1\Sigma_u^+$ ,  $c^1\Pi_u$ ,  $b^1\Pi_u$ ,  $b^1\Sigma_u^+$  и ионизацию. Для атомарного азота использовалось полное сечение рассеяния, полученное Брауэром и приведенное в мо-

нографии [10], а также сечения возбуждения нижних состояний  ${}^2D$ ,  ${}^2P$  [11] и ионизации [12].

Уравнения колебательной кинетики включали одноквантовые процессы  $V-V$ - и  $V-T$ -обмена при столкновениях  $N_2-N_2$ ,  $N_2-N$ , гетерогенную дезактивацию с вероятностью  $2 \times 10^{-3}$  [13], накачку и дезактивацию в соударениях 2-го рода электронами. Вероятности процессов рассчитывались в приближении SSH с учетом влияния ангармонизма на величину предэкспоненциального множителя и адиабатического фактора [14]. Для столкновений  $N_2-N_2$ ,  $N_2-N$  использовались значения параметра крутизны потенциала взаимодействия соответственно  $4.0 \text{ \AA}^{-1}$  [15] и  $3.31 \text{ \AA}^{-1}$  [16]. Константы  $K_{10}(T)$   $V-T$ -релаксации для соударений  $N_2-N_2$  брались из работы [14], для  $N_2-N$  – из [15]. Константы скоростей  $K_{10}^0(T)$   $V-V$ -обмена для пары  $N_2-N_2$  определялись из [14]. Предполагалось, что при рекомбинации атомов молекулы образовывались на нулевом колебательном уровне, а функция распределения КВМ нормировалась на концентрацию молекул  $N_2$ . Расчеты проводились для заданного тока разряда, измеренных значений  $E/N$ , температуры газа и концентраций атомов и молекул. Концентрация электронов определялась из проводимости плазмы (табл. 1).

Оценки характерной длины релаксации функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) показали, что в условиях опытов она меньше  $R$ , т.е. можно предполагать наличие локальной связи между ФРЭЭ и параметром  $E/N$ , который уменьшается при переходе от центра реактора к стенке из-за уменьшения температуры, и, как следствие, это приводит к уменьшению констант скоростей пороговых процессов с участием электронов. Однако этот эффект для процессов колебательного возбуждения и диссоциации почти компенсируется увеличением концентрации молекул, так что значения средней по сечению скорости близки к значениям, получающимся, если концентрацию электронов определять как среднее значение, а для концентрации молекул и констант скоростей – значение на оси реактора.

Результаты расчетов в рамках данной модели показали, что диссоциация через возбуждение электронных состояний даже с учетом влияния как распределения молекул  $N_2(X^1\Sigma_g)$  по колебательным уровням, так и вклада сверхупругих соударений электронов с ними на вид ФРЭЭ не обеспечивают полного согласия с наблюдаемыми скоростями образования атомов во всем интервале исследуемых параметров разряда. Более того, при давлениях свыше 200 Па вкладом этого процесса можно вообще пренебречь. Только при давлениях не более 140 Па вклад этого процесса может стать основным (рис. 4).

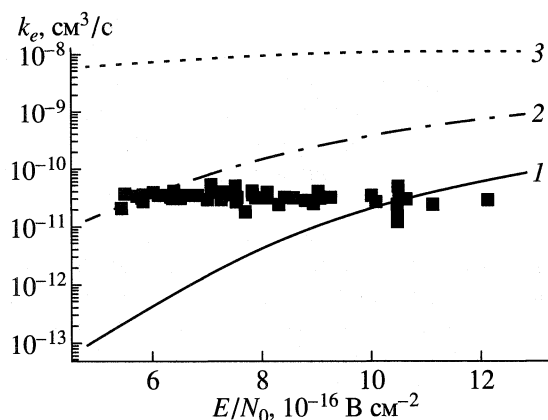


Рис. 4. Сравнение приведенной константы скорости диссоциации азота  $k = W/N_e$  (точки) с коэффициентами скоростей процессов: 1 – диссоциации прямым электронным ударом, 2 – возбуждения электронных состояний  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  и  $N_2(B_3\Pi_g)$ , 3 – возбуждения первых восьми колебательных уровней основного состояния.

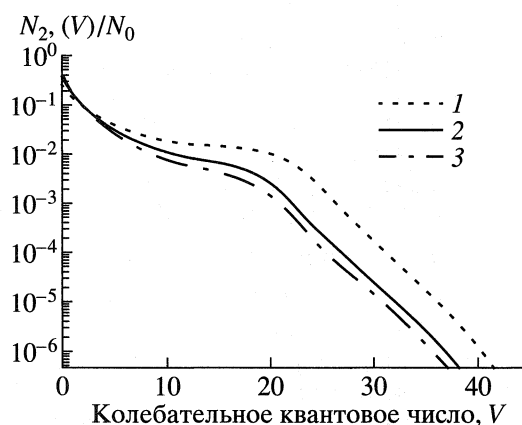


Рис. 5. Функции распределения молекул по колебательным уровням, нормированные к общей концентрации частиц в разряде при токе разряда 50 мА и разных давлениях: 1 – 66, 2 – 266, 3 – 532 Па.

В силу особенностей азота функции распределения молекул  $N_2(X^1\Sigma_g)$  по колебательным уровням (ФР КВМ) сильно отличаются от равновесных. Эффективная колебательная температура, определяемая по начальному участку распределения, на порядок и более превышает газовую (табл. 1). Это связано с тем, что в заселении нижних колебательных уровней участвуют, главным образом, процессы электронной накачки ( $e-V$ )- и  $V-V$ -обмена. С увеличением номера главного колебательного кванта начинает возрастать вероятность  $V-T$ -релаксации. В результате конкуренции процессов  $V-V$ -обмена и  $V-T$ -релаксации в средней части ФР КВМ ( $10 < V < 25$ ) образуется характерное “плато”, на котором концентрация молекул с ростом номера колебательного кванта

мало изменяется (рис. 5). Суммарная концентрация молекул, находящихся на "плато", может достигать 10% от общей концентрации частиц в разряде. Однако, согласно расчетам, заселенность верхних колебательных уровней резко падает с увеличением номера колебательного кванта. Это связано с ростом вероятности процессов  $V-T$ -релаксации. В результате эффективная колебательная температура, рассчитанная в "хвосте" ФР КВМ, практически равна газовой. Оказалось, что скорость диссоциации через колебательный континуум не превышает значения  $10^{15} \text{ см}^3/\text{с}$  во всем интервале исследуемых давлений.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, ни учет диссоциации через возбуждение электронных состояний, ни диссоциации через колебательный континуум полностью не приводит к согласию с наблюдаемыми значениями скорости образования атомов во всем интервале параметров разряда. Возможными дополнительными каналами образования атомов, в принципе, могут быть реакции с участием возбужденных молекул. Из анализа результатов вычисления ФРЭЭ и кинетических коэффициентов элементарных процессов следует, что возможными претендентами, способными обеспечить наблюдаемые скорости разложения азота, являются, по-видимому, электронно-возбужденные молекулы азота, а именно:  $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$  и  $\text{N}_2(B^3\Pi_g)$ , и колебательно-возбужденные молекулы  $\text{N}_2(X^1\Sigma_g)$ , ( $10 < V < 25$ ). В работе [17] предлагаются реакции 4 и 5 из табл. 2, приводящие к диссоциации в результате многоквантового  $V-V$ -обмена и  $V-T$ -релаксации. Вероятности этих процессов должны зависеть от номера колебательного кванта реагирующих молекул, однако такая зависимость авторам неизвестна. Были проведены оценки констант скоростей реакций 4 и 5 в предположении, что константа скорости реакции не зависит от номера кванта. Согласия с экспериментом удается получить, если константы скоростей реакций 4 и 5 имеют значения, меньшие, чем  $10^{-14} \text{ см}^3/\text{с}$  и  $10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$  соответственно. Однако для окончательного решения данного вопроса требуются дополнительные исследования.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Loureiro J., Ferreira C.M. Electron Excitation Rates and Transport Parameters in Directcurrent  $\text{N}_2$  Discharges // J. Phys. D: Appl. Phys. 1989. V. 22. P. 67.
2. Loureiro J., Ferreira C.M., Capitelli M., Gorse C., Cacciatore M. Non-Equilibrium Kinetics in Nitrogen Discharges: a Comparative Analysis of Two Theoretical Approaches // J. Phys. D: Appl. Phys. 1990. V. 23. P. 1371.
3. Словецкий Д.И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М.: Наука, 1980. 310 с.
4. Бровикова И.Н., Галиаскаров Э.Г., Рыбкин В.В., Бессараб А.Б. Кинетические характеристики образования и гибели атомов водорода в положительном столбе тлеющего разряда в  $\text{H}_2$  // ТВТ. 1998. Т. 36. № 5. С. 706.
5. Бровикова И.Н., Галиаскаров Э.Г., Рыбкин В.В., Бессараб А.Б. Кинетические характеристики образования и гибели атомов водорода в положительном столбе тлеющего разряда в  $\text{H}_2\text{-N}_2$  // ТВТ. 1998. Т. 36. № 6. С. 865.
6. Максимов А.И., Сергиенко А.Ф., Словецкий Д.И. Измерение температуры газа в тлеющем разряде термомпарным методом // Физика плазмы. 1978. Т. 4. Вып. 2. С. 347.
7. Ultee C.J. Some Observations on the Electron Paramagnetic Resonance Spectra of Gaseous Free Radicals // J. Phys. Chem. 1960. V. 64. № 12. P. 1873.
8. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М.: Мир, 1975. 548 с.
9. Кочетов И.В., Певгов В.Г., Полак Л.С., Словецкий Д.И. Скорости процессов, инициируемых электронным ударом, в неравновесной плазме. Молекулярный азот и двуокись углерода. В кн.: Плазмохимические процессы / Под ред. Полака Л.С. М.: Наука, 1979. С. 4.
10. Мак-Даниель И. Процессы столкновений в ионизированных газах. М.: Мир, 1967. С. 152.
11. Fubricant I.I., Shpenik O.B., Snegursky A.W., Zvilopulo A.N. Metastable Atom Formation by Electron Impact // Phys. Rev. 1988. V. 159. № 1. P. 1.
12. Tawara H., Kato T. Total and Partial Ionization Cross Sections of Atoms and Ions by Electron Impact // Atom. Data and Nucl. Data Tables. 1987. V. 36. № 2. P. 209.
13. Гершензон Ю.М., Розенштейн В.Б., Уманский С.Я. Гетерогенная релаксация колебательной энергии молекул. Химия плазмы / Под ред. Смирнова Б.М. М.: Атомиздат, 1977. С. 61.
14. Биллинг Г. Колебательно-колебательный и колебательно-поступательный энергообмен с многоквантовыми переходами при столкновениях атома с двухатомной молекулой и двух двухатомных молекул. В кн.: Неравновесная колебательная кинетика / Под ред. Капителли М. М.: Мир, 1989. С. 104.
15. Loureiro J., Ricard A. Electron and Vibrational Kinetics in an  $\text{N}_2\text{-H}_2$  Glow Discharge with Application to Surface Processes // J. Phys. D: Appl. Phys. 1993. V. 26. P. 163.
16. Радциг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980. 240 с.
17. Каччиотторе, Капителли М., де Бенедиктус С. и др. Колебательная кинетика, диссоциация и ионизация двухатомных молекул в неравновесных условиях. В кн.: Неравновесная колебательная кинетика / Под ред. Капителли М. М.: Мир, 1989. С. 13.