



СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ „СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ”
Физически факултет

Ивайла Иванова Божинова

ЛАЗЕРНА СПЕКТРОСКОПИЯ НА NiH В ГАЗОВ РАЗРЯД

Научна специалност: 4.1 Физически науки
(Физика на атомите и молекулите)

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертация за получаване на образователна и научна степен
„доктор”

Научен ръководител:
проф. дфзн Асен Енев Пашов

Научен консултант:
доц. д-р Станимир Колев

София
2016

Дисертационният труд е обсъден и насрочен за защита на разширен катед-рен съвет към катедра Оптика и спектроскопия към Физическия факултет на Софийския Университет „Св. Климент Охридски“, състоял се на 20.12.2016 г.

Брой страници	– 170
Брой фигури	– 74
Брой таблици	– 18
Брой цитирани литературни източници	– 95

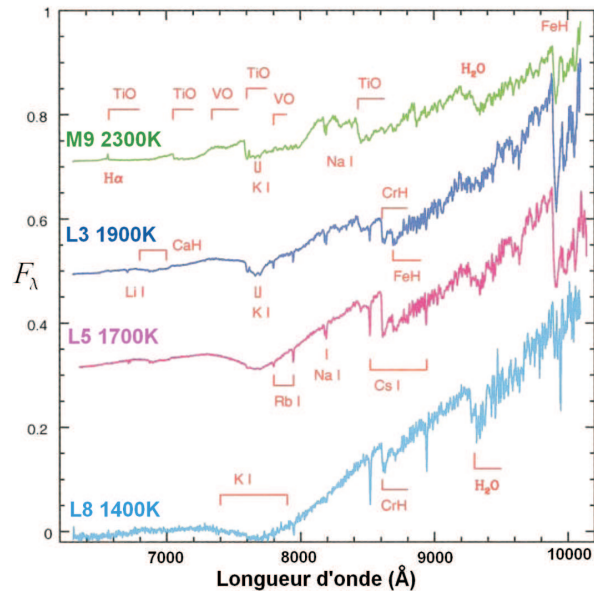
Глава 1. Увод

Молекулите на металните монохидриди (МХ, където Х е водороден атом, а $M = Ni, Fe, Cr$ и др.) са двуатомни молекули, съдържащи атом на преходен метал. Характерна особеност на преходните метали е наличието на незапълнена d атомна орбитала, което осигурява нисколежащи атомни състояния с близка енергия в електронната им структура. Свързани с друг атом в химическа връзка, тези атомни конфигурации водят до голямо разнообразие от електронни състояния със сравнително близки енергии. Много често подобна система от нисколежащи електронни състояния е усложнена от наличието на пертурбации, което затруднява изследването (експериментално и теоретично) на тези съединения.

Хидридите на преходните метали са радикали и като такива играят важна роля в междинните химични процеси. Те са химически активни и нестабилни и доминират в условия на активна среда като пламък, звездна атмосфера, междוזвездно пространство (веществото, което съществува в пространството между звездните системи в галактиката – включва газ в йонен, атомен и молекулен вид).

Металните хидриди имат фундаментално значение за астрономията. Молекули на метални хидриди са идентифицирани в спектъра на слънчевите петна, в хладната звездна атмосфера, както и в спектъра на суб-звездните обекти като кафяви джуджета [1]. Спектърът на слънчевите петна, например, е богат източник на спектрални линии, като голяма част от тях имат молекулен произход. Той разкрива линии на електронни преходи в молекулите CoH и NiH [2, 3] и молекулите AlH, MgH, CaH, FeH [1]. Спектърът на студените обекти, като звезди тип S и L се характеризират с присъствието на метални хидриди, като FeH, CrH и CaH [1, 4, 5]. Металните хидриди се срещат в спектрите на слънчевите петна, чиято температура е по-ниска от 3000 K. Единственият МХ наблюдаван при по-висока температура (6000 K) е MgH . При толкова високи температури повечето метални хидриди дисоциират [1]. На фигура 1 е показан спектърът на излъчване на джуджета от тип M и L в зависимост от температурата на повърхността им. Вижда се, че при погорещите звезди се наблюдават окиси, като титанов окис и ванадиев окис, докато при по-хладните звезди, важни молекули се явяват металните хидриди CrH и FeH .

Важна роля при формирането и еволюцията на звездите играят магнитните полета. При Слънцето тази активност е свързана с т. нар. слънчеви петна [6]. Необходими са допълнителни измервания в тази област, за да се разбере напълно тяхната роля. Студените звезди са една от системите, където магнитните полета могат да бъдат изучени. Обикновено магнитните полета в космическите обекти се измерват с помощта на зеemanовото разцепване на атомни линии [7]. Поради ниските температури при по-хладните обекти, наблюдението на изолирани атомни линии е затруднено от появата на интензивни молекулни линии. В този случай молекулите на металните хидриди (например FeH и CrH) се използват като сонда за измерване на магнитното поле. Чрез изследване на зеemanовото разцепване на чувствителни към магнитно поле молекулни линии е възможно да се определи магнитното поле в разглежданите обекти [1, 8]. За тази цел е необходимо да се



Фигура 1: Спектрално излъчване на джуджета тип М и L в зависимост от температурата на повърхността им [5].

познават честотите на преходи, g факторите на Ланде, описващи разцепването на линиите, както и относителните интензивности за избраните спектрални линии. Тези експериментални данни, обаче, са оскъдни за голяма част от МХ и е необходимо да се проведат лабораторни изследвания за попълване на липсващата информация.

За изследването на молекулите на металните хидриди в газова фаза е необходимо лабораторните изследвания да протичат в пламък, газов разряд или високотемпературни пещи. Газоразрядните източници са компактни и лесни за обслужване, възможно е достигането на високи работни концентрации. Сравнително лесно е поставянето им в магнитно поле. В литературата са известни няколко конструкции на такива газоразрядни източници, всеки със своите предимства и недостатъци (разгледани в част 2.2 и 2.3 от дисертацията). Една от целите на този дисертационен труд е да се разработи нов вид газоразряден източник за производство на метални хидриди. Той трябва да съчетава предимствата на вече съществуващите и да е еднакво подходящ за абсорбционни и емисионни измервания, включително и такива в магнитно поле.

Никеловият хидрид е една от най-добре изучените молекули, затова той бе избран като тестов обект при оптимизиране на конструкцията и на газоразрядната тръба. Регистрирани са множество преходи във видимата и близката инфрачервена област на ^{58}NiH , където съществуват удобни лазерни източници. Въпреки това, електронната структура на тази молекула все още не е добре описана, поради наличието на множество пертурбации, както във възбудените, така и в основните състояния. Експерименталната информация се състои от енергии на

ротационно-вибрационни нива и липсват прецизни молекулни константи или потенциални криви. В тази дисертация са обработени експериментални данни от лазерноиндуцирана флуоресценция (ЛИФ) за изотопомерите ^{60}NiH и ^{62}NiH , които до момента не са изследвани. Направен е опит за глобално описание на енергетичната структура на комплекса от петте основни състояния на молекулата NiH – т. нар. супермултиплет. Такова описание ще позволи не само да се опишат експерименталните наблюдения, но също така, да се предскажат нови, което е важно за разбирането на спектрите от звездните обекти, които се различават от лабораторните поради значително по-високите температури. Освен това, такива експериментални резултати ще мотивират допълнително теоретичните пресмятания за електронната структура на металните хидриди, които все още са оскъдни и с незадоволителна точност.

Въз основа на казаното до тук може да се формулират следните задачи:

- Разработване и тестване на коаксиален газоразряден източник за производство на метални хидриди. Източникът трябва да има добре дефинирана дължина на хомогенен поглъщащ стълб (за абсорбционни измервания), липса на излъчване от плазмата в областта на взаимодействие с лазерното лъчение (за ЛИФ) и възможност за работа в магнитно поле;
- Оптимизиране на условията на работа на източника;
- Анализ на спектри на молекулите ^{60}NiH и ^{62}NiH . Обобщаване на получената информация със съществуващите данни за ^{58}NiH и глобално описание на енергетичната структура на комплекса от петте основни състояния на молекулата NiH с отчитане на всички необходими пертурбации.

Структура и обем на дисертацията

Дисертационният труд се състои от увод, четири глави и заключение. Глава 2 на дисертацията е литературен обзор. Описани са както експерименталните изследвания свързани с раглежданата молекула NiH , така и съществуващите източници за нейното получаване в лабораторни условия. В глава 3 е дадена кратка теория на двуатомната молекула, имаща отношение към анализа на експерименталните спектри в тази дисертация. Глава 4 е посветена на описанието на нов коаксиален газоразряден източник за получаване на метални хидриди. За тестване на източника е използвана експериментална постановка за лазерна абсорбционна спектроскопия. Оптимизирането на разрядните параметри, както и геометрията на източника са осъществени чрез моделиране на разряда и изучаване на процесите протичащи в него чрез спектрална диагностика на плазмата. В глава 5 е представена обработката и анализа на лазерноиндуцирани спектри, получени за изотопомерите ^{60}NiH и ^{62}NiH . Направен е опит да се опише сложната енергетична структура на групата от нисколежащи електронни състояния на молекулата. В заключение са обобщени основните резултати и научни приноси на съдържащите се в дисертационния труд изследвания.

Експериментите по лазерноиндуцирана флуоресценция са извършени от групата на Dr. Amanda Ross в лабораторията по молекулна и йонна спектроскопия в Университета в гр. Лион, Франция.

Глава 2. Литературен обзор

Изследванията на металните монохидриди (МХ) в газова фаза имат фундаментална роля в развитието на молекулната спектроскопия, както и в изучаването на молекулната структура. В този смисъл молекулата NiH получава специално внимание както от теоретици [9, 10, 11, 12], така и от експериментатори [13, 14, 15, 16]. Нейният спектър не е толкова сложен в сравнение с тези на останалите преходни метални хидриди и изучаването му би улеснило изследването на молекули като CrH, FeH, MnH, CoH и др.

Никеловият хидрид се използва като катализатор в много процеси, при които участва водород [17]. Изучаването на електронната му структура би помогнала да се изследват по-подробно процесите на катализ. От друга страна, доминиращата роля на водорода в междузвездните процеси придава съществена важност на водородосъдържащите молекули и изследването им в лабораторни условия. Предизвикателство пред експериментаторите се явява получаването на тези съединения в състояние, което да позволява прецизни спектроскопски измервания и отчитане на работните условия (температура, налягане, магнитно поле), които се различават значително от тези в космическите обекти.

Повечето достъпни работи представят изследвания предимно за главния изотоп на молекулата – ^{58}NiH (никелът се среща в природата като четири стабилни изотопа и тяхната процентна разпространеност е съответно 68.3% (^{58}Ni), 26.1% (^{60}Ni), 3.6% (^{62}Ni), 0.9% (^{64}Ni) [18]). Много често експерименталната точност (с редки изключения) е ниска и не всички наблюдения са направени при висока разделителна способност. Също така са изследвани предимно ниски ротационни нива. В последните години се работи и върху изследването на изотопомерната структура на молекулата и попълването на липсващи данни (като честоти на линии и интензивности на преходи). Изотопомерите ^{58}NiH и ^{60}NiH са наблюдавани в спектрите на слънчевите петна [3], при това важен фактор се явяват изотопомерните отношения, които отразяват условията на ядрен синтез и процесите, които ръководят създаването на елементи в звездите.

Проведени са редица теоретични изчисления (*ab initio*) отнасящи се до електронната структура на NiH [10, 12, 19, 20, 21]. В работа [21] се дава значителен напредък в разбирането на електронните състояния на NiH. Разработен е модел позволяващ да се разбере донякъде електронната структура на нисколежащите дублетни състояния на NiH т.нар. супермултиплет. Въпреки направените изследвания, обаче, до момента не е реализиран цялостен анализ на петте основни състояния на молекулата.

Тези факти придават изключително значение на изследването на спектъра на молекулата NiH и мотивират разработването на различни източници за тяхното

получаване. Пламък [22], газов разряд [21, 23] или във високотемпературни пещи [24, 15] молекулите на МХ се образуват в газова фаза в лабораторни условия. От различните видове молекулни източници най-често използвани за изследване на МХ са газоразрядните. Техните предимства и недостатъци (разгледани в част 2.3 от дисертацията) мотивират разработването на нов газоразряден източник, на който е посветена дисертацията. Неговите конструктивни особености биха позволили да се реализират изследвания с методите на абсорбционната и емисионната спектроскопия.

За този клас молекули интерес представляват и механизмите за тяхното получаване. Разнородната газова среда използвана в различните газоразрядни източници предполага наличието на различни процеси на формиране на молекулите. Чрез диагностика на плазмата ще се даде възможност за изучаване и разбиране на тези процеси, което би помогнало да се намерят оптималните работни условия на източника, при които те се образуват.

От особен интерес в изследването на молекулата NiH е изотопмерната ѝ структура. Поради непълната информация, свързана с честоти на преходи за тези компоненти, в тази дисертация ще бъде направен анализ на експериментални данни, които не са изследвани до този момент. Ще бъде направен опит за глобално описание на енергетичната структура обхващата петте основни състояния на молекулата, което би позволило да се опишат експерименталните наблюдения.

Глава 3. Теория на двуатомна молекула

В тази глава е направен кратък преглед на теорията на двуатомната молекула, използвана в тази дисертация. Обърнато е внимание на условията, при които енергетичната структура на молекулата може да се опише с едномерно уравнение на Шрьодингер. Разгледана е енергетичната структура на дублетните състояния – каквито са наблюдавани при изучаването на NiH. Дефинирани са пертурбациите, като отклонения на действителните експериментални наблюдения от решенията на радиалното уравнение на Шрьодингер. Разгледани са основните пертурбации, наблюдавани в спектрите на NiH.

Направен е кратък преглед на методите за описание на експерименталните данни. При непертурбираните състояния това са коефициенти на Дънхам и потенциални криви. При наличието на пертурбации, описанието на енергетичната структура се свежда до решаване на система от радиални уравнения на Шрьодингер. В рамките на този модел е описана енергетичната структура на основните състояния на NiH – предмет на това изследване.

Глава 4. Коаксиален газоразряден източник

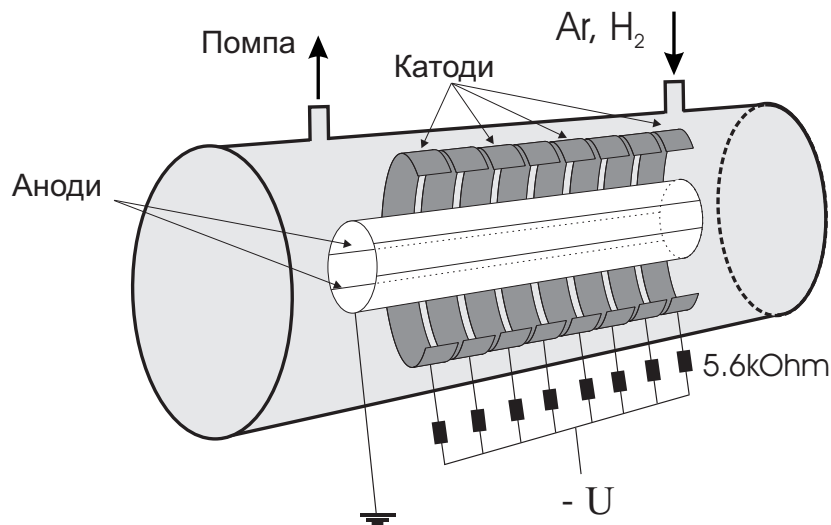
В тази глава е представена работата и резултатите по създаването на нов източник за производство на NiH. Главата е разделена на три основни части: изработване и оптимизиране на условията на работа на коаксиални източници за

получаване на максималки концентрации NiH (части 4.3 и 4.6), спектрална диагностика на плазмата, получена в този източник, за изясняване на процесите, водещи до получаване на NiH (част 4.4) и числени симулации за оптимизиране на режима на работа на източника (част 4.5).

Конструкция на газоразрядния източник

Тук накратко е представен материалът от части 4.1-4.3 и 4.4 от дисертацията. Разработеният източник е модификация на вече съществуваща разрядна тръба, реализирана за изследвания, посветени на сондова диагностика в аргонова и съдържаща кислород плазма [25, 26]. Оригиналната конструкция на разрядната тръба е направена от огнеупорно стъкло и съдържа коаксиални секционирани катоди с общ цилиндричен анод. Катодът е съставен от 6 никелови пръстена, докато анодът представлява цилиндър от никелова мрежа [25]. Тази многокатодна конструкция осигурява хомогенен и стабилен разряд по дължината на тръбата. Интересна черта на електродната конфигурация е, че при определени условия (ток и налягане) разрядът е концентриран между двата цилиндрични електрода, като пространството вътре в анода остава тъмно и формираната плазма там е с нулево електрично поле [26]. Наблюденията на авторите [25, 26], свързани с поведението на разряда при определени условия в аргонова газова среда, мотивираха разглеждането в детайли на тази конфигурация от електроди и възможното приложение на тръбата в спектроскопията като източник на метални хидриди.

Конструкцията на новата разрядна тръба не се различава съществено от оригиналната такава. Предложената тръба е изработена също от огнеупорно стъкло с електроди, разположени в централната ѝ част коаксиално. Газоразрядната тръба е представена на фиг. 2.

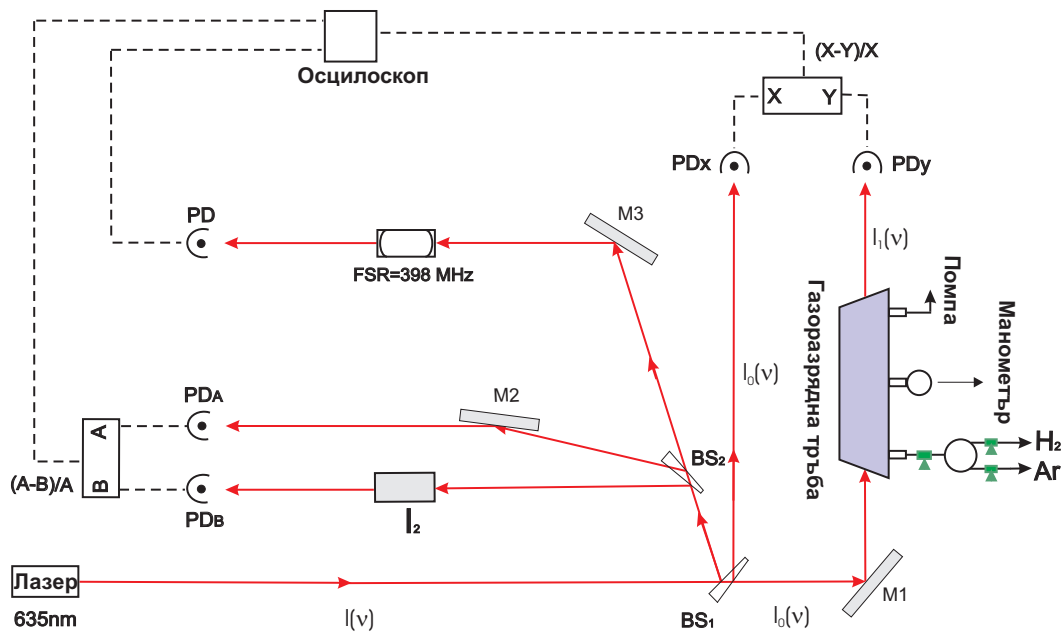


Фигура 2: Схема на газоразрядната тръба.

Разрядната тръба е свързана към вакуумна система. Определянето на работен режим зависи от състоянието на тръбата след режим на почистване. Тръбата се оставя да се нагрее за около 5-10 минути, след което се изпомпва газа и остава в режим на помпване до нейното охлаждане. Тази процедура на почистване на тръбата се повтаря, докато се установи работен режим. Натичане в тръбата от порядъка на 0.018 Torr·l/hour е достатъчно за експерименти, предвиждащи работа в режим на проток или дори за къси измервания без проток.

Експериментална постановка

За тестване на газоразрядната тръба бе събрана експериментална постановка за лазерна абсорбционна спектроскопия, показана на фиг. 3.



Фигура 3: Опитна постановка за лазерна абсорбционна спектроскопия.

Постановката на експеримента (фиг. 3) освен от газоразрядна тръба се състои от едномодов диоден лазер, генериращ около известна линия на поглъщане. Електродна конструкция на газоразрядния източник е изработена от никел. Този избор бе направен, тъй като в работа [27] са докладвани и представени в таблици честотите на поглъщане на четирите изотопомера (^{58}NiH , ^{60}NiH , ^{62}NiH , ^{64}NiH) за ивица (0,0) на преход $B^2\Delta_{5/2} - X^2\Delta_{5/2}$. Разглежданата ивица лежи в червената спектрална област. Този факт позволи да се използват налични в лабораторията диодни лазери (без дифракционна решетка), генериращи лъчение с честота около 15743 cm^{-1} (635 nm).

За калибриране честотата на лазера се използва система от йодна клетка (I_2) (при стайна температура с дължина 300 mm) и конфокален интерферометър с област на свободна дисперсия (FSR) = 398 MHz. Сигналите са събрани и записани

чрез цифров осцилоскоп.

Избрания тип регистрация дава възможност да се регистрира слабо поглъщане, както и да се премахне зависимостта на изходната мощност на лазера от честотата на генерация. Това е важна особеност при работа с диоден лазер, тъй като и двата параметъра използвани за пренастройване на дължината на вълната на лазера (ток и температура) водят до промяна на изходната мощност на лазера.

Подробности към експерименталната постановка са описани в част 4.2 от дисертацията.

Тестване на газоразрядния източник

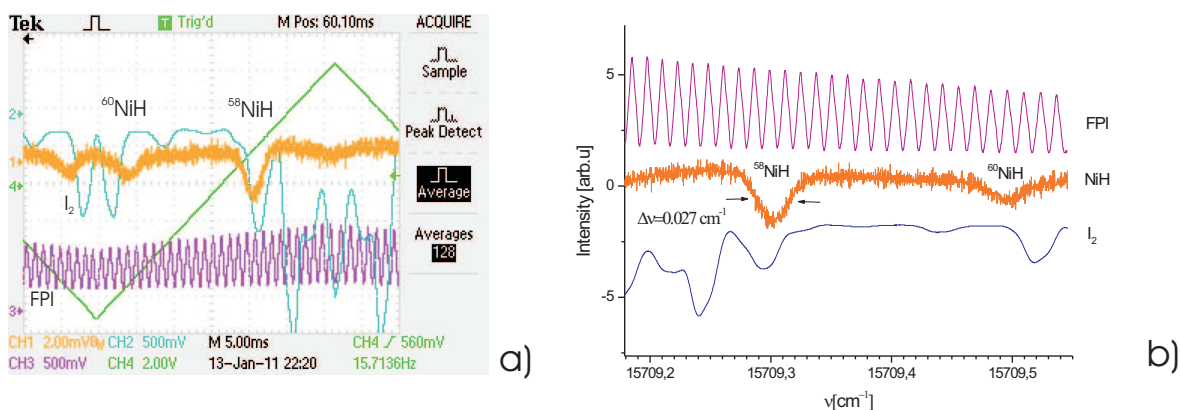
Тестването на газоразрядния източник (част 4.3 от дисертацията) се осъществи първоначално в режим на проток, с цел да се постигнат по-чисти условия в обема на тръбата. Конкретно в нашия случай газова смес от приблизително 10 % H_2 в аргон преминаваше постоянно през тръбата. Тази работна концентрация е намерена за оптимална в литература [28, 23]. Бяха направени серия от опити в режим на проток, поддържан при налягания от 0.1 Torr до 1 Torr на газовата смес и ток през тръбата $I_t = 50 - 200$ mA. За съжаление при тези условия се регистрира много слаб сигнал, който или бързо изчезваше или въобще не се наблюдаваше. Най-вероятно проблем в този случай беше лошото съотношение на $\text{Ar}:\text{H}_2$ в буферния обем. Поради липса на регулатор на поток в системата, друга причина за липса на сигнал би могла да бъде например и наличието на твърде голям поток, който да отнася със себе си създадените молекули.

Абсорбционен сигнал беше регистриран за първи път в чиста водородна среда при налягане $p = 0.3 - 0.5$ Torr и максимален ток през тръбата $I_t = 200$ mA. Забеляза се, че при добавянето на малко количество аргон в разрядния обем концентрацията на молекулите NiH пада под прага на чувствителност на нашата регистрираща апаратура. Поради тази причина следващите опити се проведоха със запълване на абсорбционната тръба с работен газ водород при различни налягания. Направени бяха серия от опити за установяване на правилен режим на работа на тръбата. Освен определянето на основните параметри на тръбата (ток и налягане на работния газ), при които се получава максимално поглъщане и тъмна зона в центъра на тръбата се изучи и поведението на абсорбционния сигнал по отношение на газовия поток.

На фигура 4 а), (CH1) е показан един от получените абсорбционни спектри на изотопомерите ^{58}NiH и ^{60}NiH . На канал 2 (CH2) е показан спектърът на поглъщане на йода, а на канал 3 (CH3) – сигналът от интерферометъра.

Поглъщането, което съответства на главния изотопомер ^{58}NiH , отговаря на 0.0220 %. На фигура 4 б) е показан същият спектър, но вече калибриран по дължина на вълната. От профила на спектралната линия на фигура 4 б) беше оценена доплеровата ширина на линията за главния изотопомер като нейната стойност е $\Delta\nu = 0.027$ cm^{-1} , което отговаря на газова температура $T = 340$ K.

Направените наблюдения разкриха недостатъците на разработената конструкция на тръбата. При дадени параметри (ток и налягане на газа) се установи, че



Фигура 4: Спектър на поглъщане на NiH а) снимка от осцилоскопа, която показва две от компонентите на Р клон за изотопомерите ^{58}NiH и ^{60}NiH на разглежданата ивица (CH1) и б) калибриран по дължина на вълната спектър на поглъщане.

абсорбционният сигнал намаляваше с повишаване на температурата на тръбата. Поради увеличаването на налягането в тръбата с времето се допуска, че може да има връзка между десорбцията на водород от катодите и намаляването на абсорбционния сигнал.

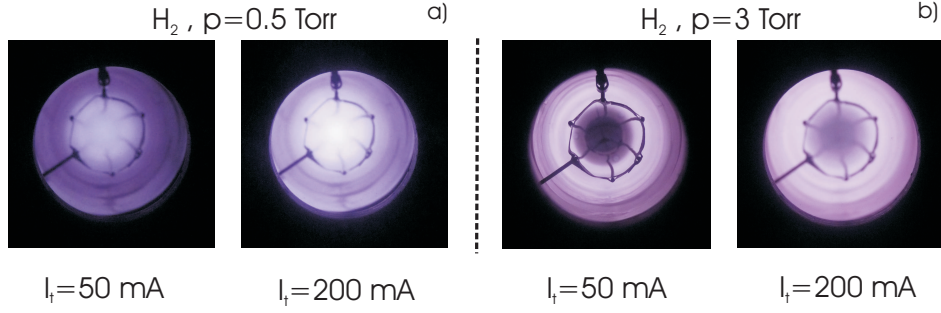
Оказа се, че при условия за регистриране на никелов хидрид (работен газ H_2 при $p = 0.3 - 0.5$ Torr и ток $I_t = 200$ mA) липсва тъмна зона в центъра на анода. Както вече бе споменато, специфичната електродна конструкция осигурява освен по-ефективно катодно разпръскване, така и възможност за формиране на тъмно пространство в центъра на анодния цилиндър, което се явява като препоръчително изискване, когато лазерното възбуждане е съпроводено с анализ на индуцираната флуоресценция.

За нагледност по време на работа бе заснето разположението на светенето на разряда при различни налягания и ток през тръбата – фигура 5 а) и б).

Вижда се, че при $p = 0.5$ Torr и $I_t = 200$ mA (фигура 5 а)), разрядът запълва изцяло вътрешния обем на тръбата. Забеляза се, че желаната тъмна област в центъра на тръбата се появява при по-високо налягане $p = 3$ Torr (фигура 5 б)) и сравнително по-нисък ток $I_t = 50$ mA. В този случай, обаче, поглъщане не се регистрира.

За да се обясни поведението на разряда и да се намери баланс между получаване на молекулите NiH и емисията в центъра на анода е необходимо да се направи по-задълбочено изучаване и описание на разряда. Това може да се осъществи посредством експериментални измервания проведени при различни газоразрядни условия съчетано с числено моделиране на разряда.

Характеризиране на газоразрядния източник



Фигура 5: Разпределение на светенето на коаксиалния източник във водородна газова среда при а) $p = 0.5$ Torr и б) $p = 3$ Torr, фиксиран ток през тръбата съответно $I_t = 50$ mA и $I_t = 200$ mA.

Концентрацията на молекулите NiH се контролира посредством тяхното поглъщане на предварително избрана работна честота. Избраният тип регистрация освен, че е подходящ за работа с диодни лазери, позволява и директна оценка на коефициента на поглъщане. От получения експериментален спектър може да се оцени коефициентът на поглъщане в центъра на линията, т.е. $\alpha(\nu_0)$, както и нейната доплерова ширина $\Delta\nu_D$. Тогава от формула (1) може да се изрази и пресметне концентрацията на молекулите NiH за дадено ротационно-вибрационно ниво n_J :

$$n_J = \frac{\alpha(\nu_0)}{\sigma(\nu_0)L}, \quad (1)$$

където L е дължината на катода, определяща абсорбционния път, а $\sigma(\nu_0)$ е сечението за разглеждания преход, което е свързано с коефициента на Айтщайн за съответния преход.

Пълната концентрация на молекули n_0 се определя от уравнение:

$$n_0 = \frac{n_J}{P_{J''}}, \quad (2)$$

където с $P_{J''}$ е означен изразът:

$$P_{J''} = (2J'' + 1) \frac{\exp(-E_1/kT)}{q_r}. \quad (3)$$

В този израз енергията E_1 има вида $E_1 = BJ''(J'' + 1)$, тъй като се приема, че при дадените работни температури (няколкостотин келвина) е заселено само долното вибрационно ниво с $v'' = 0$. Затова всички молекули се намират в основното електронно състояние $X^2\Delta_{5/2}$ с $v'' = 0$ и са разпределени по ротационното квантово число J . Ротационната константа $B = 7.8 \text{ cm}^{-1}$ е взета от работа [29]. Основните зависимости, изграждащи връзката между концентрацията на молекули в даден обем и коефициента на поглъщане са представени стъпка по стъпка в част 4.3.2 от дисертацията.

След направените проучвания относно работата на газоразрядния източник, проведени успоредно с изследване на поглъщането на молекулите NiH, бе планирано да се характеризира газоразрядната тръба, което означава да се определи радиалното разпределение на концентрацията на NiH молекули като функция на параметрите на тръбата (ток и налягане на работния газ).

Измерванията се проведеха в две сесии. Едната бе посветена на измерване на поглъщането, когато лазерният лъч минава през центъра на газоразрядната тръба, докато при втората сесия лазерният лъч минаваше максимално близо до анода. При фиксиран ток през тръбата и налягане на газа бе измерен коефициентът на поглъщане и съответно бе пресметната концентрацията на молекули за дадено ротационно-вибрационно ниво. Резултатите показаха, че и в двата случая поглъщането е съизмеримо и може да се твърди, че в рамките на неопределеността на настоящите измервания, концентрацията на NiH молекули е равномерна по сечението на тръбата и измерванията са направени при едни и същи условия. На фигура 6 са представени получените зависимости на поглъщането и концентрацията на NiH молекули, когато лазерният лъч минава през центъра на тръбата.

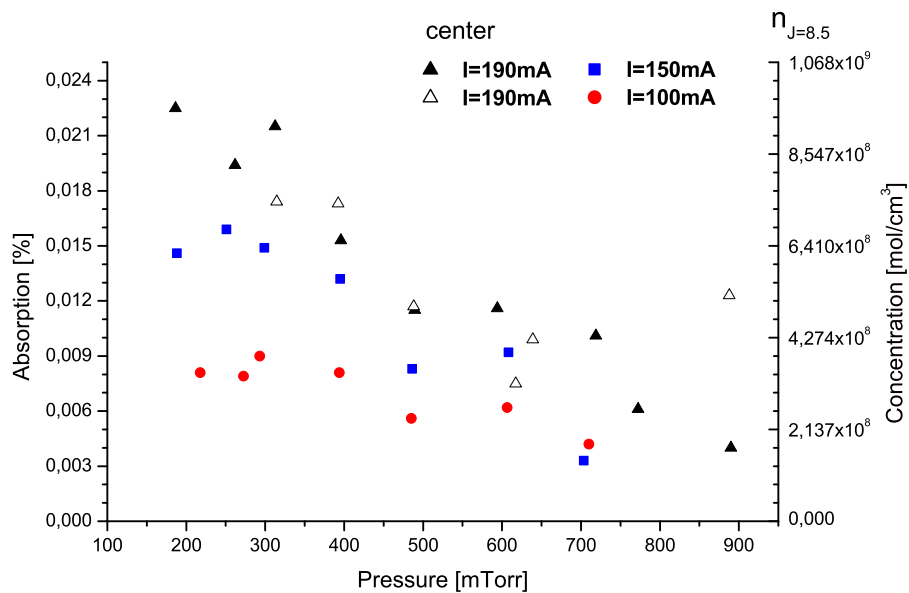
Както се вижда от фигура 6 а) оптималните условия за максимална концентрация на NiH молекули са при налягане $p = 0.3 - 0.5$ Torr. Докато при налягането се наблюдава оптимум, концентрацията на молекулите NiH се повишава с нарастване на тока през тръбата. На фигура 6 б) са представени измерванията в диапазона от 70 mA до 240 mA. Зависимостта изглежда да е линейна, но в този случай не беше възможно да се увеличи токът през тръбата поради липсата на охлаждане на катодите.

Измерени бяха максимални коефициенти на поглъщане от около 0.024 % за главния изотопomer, което съответства на концентрация на NiH молекули от порядъка на $10^8 \div 10^9 \text{ cm}^{-3}$. При еднопроходна схема на измерване бе достигнат долен праг на регистрация на поглъщането от 0.003 %. Направените измервания показаха, че с така конструиран източник могат да бъдат достигнати концентрации на молекулите NiH при 340 K от порядъка на $10^9 - 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, което е съизмеримо с получената концентрация в най-добрите източници, описани в литературата [23, 28].

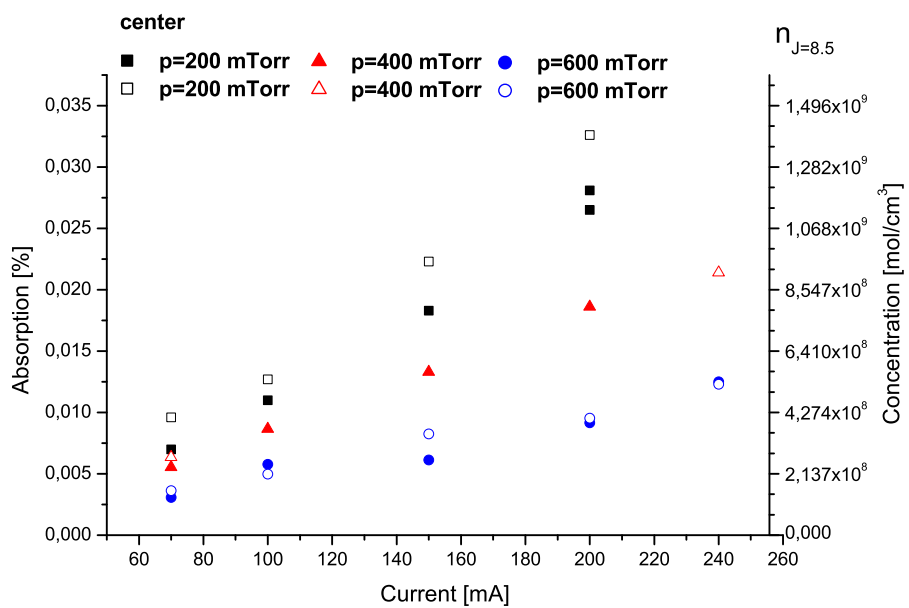
Коаксиален източник. Изводи

Високата чувствителност на експерименталната постановка дава възможност да се регистрира много слабо поглъщане. Достигнати бяха значителни концентрации на NiH молекули след оптимизиране на работните параметри на тръбата (ток, състав и налягане на работния газ). Бяха измерени максимални коефициенти на поглъщане от 0.024 % при долен праг на регистрация от 0.003 %, което е едно много добро постижение за експерименталната постановка и е достатъчно, за да се характеризира получаването на метални хидриди в тръбата.

Изследванията показват, че новият газоразряден източник е подходящ за абсорбционни измервания. Концентрацията на молекули NiH, която е от порядъка на $10^9 - 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ е постигната без да се усложнява допълнително конструкцията



a)



b)

Фигура 6: Зависимост на поглъщането и концентрацията на молекулите NiH, когато лазерният лъч минава през центъра на анода: а) зависимост от налягането на газа и б) зависимост от стойността на тока

на газоразрядния източник (за разлика от този, описан в работа [28]).

За съжаление новият дизайн на източника притежава няколко недостатъка. Първият недостатък е затрудненото охлаждане на катодите, което ограничава не само работата му във времето. Забелязахме, че абсорбционният сигнал намалява с повишаване на температурата на катода (явление наблюдавано и в работа [23]). Наблюдаваните вариации на налягането по време на работа на източника в стационарен режим позволяват да се предположи, че е възможно със загряването на катода от повърхността му да се отделя водород, а с охлаждането му водородът да се адсорбира обратно. Възможно е молекулите да се получават не в газовата среда, а да се избиват директно от катода, в който е адсорбирано значително количество водород. Възможно е това да е причината, поради която в смес Ar:H_2 (9:1) не регистрираме абсорбционен сигнал – в процеса на разряда водородът предимно напуска катода.

Друга особеност на съществуващата конструкция с изводите за връзка с катодите, е невъзможността да се работи в магнитно поле. Условие, което е необходимо, ако поставените цели са свързани с определяне на честоти на преходи и фактори на Ланде за линии на метални хидриди, които са необходими за целите на астрономията.

Установено бе, че разрядът във водород в газоразрядната тръба не е подходящ за изследване на метални хидриди чрез метода на лазерноиндуцирана флуоресценция, защото при работа в условия, подходящи за тяхното получаване, липсва тъмно пространство. Формирането на тъмно пространство се получава при работни налягания на водорода, значително по-големи от оптималните. Но дори със светеща плазма в централната зона на анода, тази конструкция на тръбата си остава достатъчно универсална за абсорбционни измервания. Чрез смяна на катодите и работния газ източникът може да бъде използван за производство и изследване на други видове молекули, например оксиди, нитриди и др. Не е изключено да е възможно хидриди да бъдат получени в газов разряд, като се използват други работни газове (например амоняк и метан), при които да се наблюдава желаното тъмно пространство.

Тези наблюдения насочиха вниманието ни към възможността да се оптимизират както разрядните параметри, така и геометрията на източника чрез моделиране на разряда и изучаване на процесите протичащи в него.

Спектрална диагностика на плазмата в коаксиалния източник

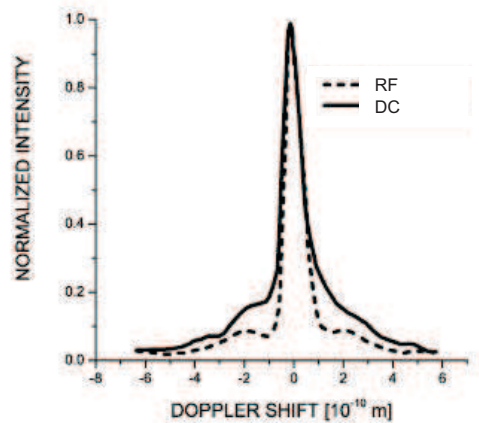
В част 4.4 от дисертацията е описан експеримент, посветен на изследването на разряда в коаксиалния източник посредством анализа на профила на водородната линия H_α .

До момента, в литературата не е споменато как се образуват молекулите на металните хидриди в съществуващите източници, каква е връзката между получаването им, състава на газовата смес и охлаждането на катода, както и какви реакции са отговорни за това. В рамките на направените наблюдения, може да се предположи, че молекулите NiH биха могли да се образуват по два различни

начина. Първата хипотеза е, че NiH се получават в газова фаза, т.е. след процеса на разпрашване на Ni атоми, следва реакция с водородна молекула, чрез която се образува молекулата NiH. Втората хипотеза е, че NiH се образува директно на катодната повърхност след реакция на метала с адсорбираните в катода водородни атоми и при процеса на разпрашване се отделят директно молекули NiH.

Експериментални изследвания на водороден постонноток разряд са проведени, като се прилагат методите на оптичната емисионна спектроскопия чрез изследване на спектралния профил на водородната атомна линия H_{α} от серията на Балмер [30, 31, 32].

Експериментите показват, че профилът на линията има сложна форма, която притежава три обособени части, чийто принос зависи от работните условия и вида на източника. На фигура 7 са показани и сравнени профилите на водородната линия при постояннотоков и радиочестотен източник. Обикновено се наблюдават три групи възбудени водородни атоми, които са отговорни за формата на водородната линия. Всяка група е породена от различни процеси на възбуждане на водородния атом в състояние $n = 3$. Централният максимумът се дължи на възбудени термични водородни атоми със средна енергия 0.1 eV, първият пиедестал се дължи на възбудени бързи водородни атоми със средна енергия около 10 eV. Вторият пиедестал е в резултат на супер бързи възбудени атоми със средна енергия по-голяма от 20 eV. Подробно механизмите на възбуждане, които водят до образуването на различните части на профила на линията са описани в част 4.4.1 от дисертацията.



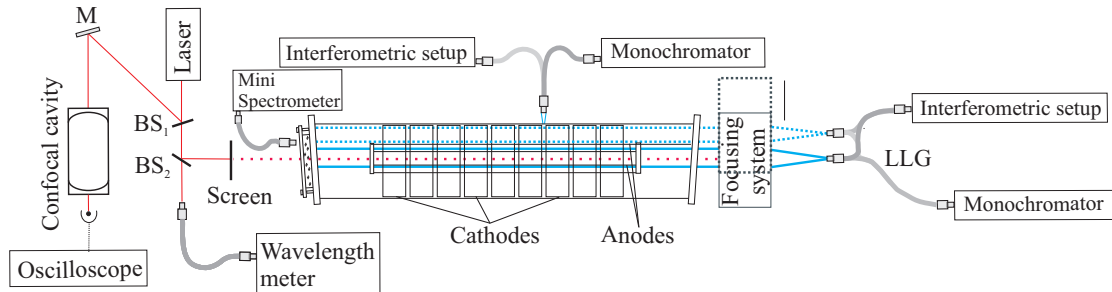
Фигура 7: Сравнение на доплерово разширен профил на линията H_{β} от серията на Балмер в постояннотоков и радиочестотен разряди [33].

Оптимизирането на работата на газоразрядния източник, както и подходящите условия за получаване на молекулите NiH може да се допълни качествено чрез прилагането на спектрална диагностика на плазмата по профила на спектралната линията. От експерименталния профил на линията може да се извлече ценна

информация за процесите, случващи се в плазмата при различни газоразрядни условия. Тази информация би позволила да се оптимизира работата на източника за получаване на максимална концентрация на NiH молекули.

Експериментална постановка за спектралната диагностика

На фигура 8 е показана експериментална постановка за спектрална диагностика на водородна плазма по профила на спектралната линия H_{α} от серията на Балмер.

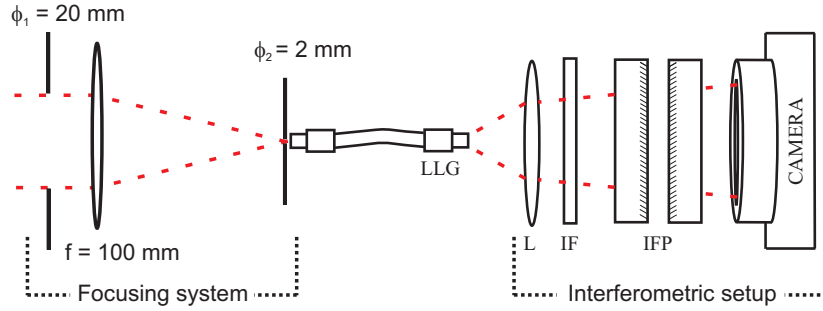


Фигура 8: Обща схема на експерименталната постановка за анализ на профилите на атомни емисионни линии.

Опитната постановка съдържа газоразряден източник и диоден лазер (с вградена дифракционна решетка). Лазерът се стабилизира за работа в едномодов режим около дължината на вълната на водородната линия $\lambda(H_{\alpha}) \sim 656.279 \text{ nm}$ и служи за определяне на апаратната функция на ИФП. Чрез оптично влакно (LLG) светлината се отвежда към монохроматор или интерферометър на Фабри Перо (ИФП). Влакното позволява да се наблюдава излъчването от различни области на тръбата и в различни направления.

Допълнително към експерименталната постановка бе добавена фокусираща система. На фигура 9 е показан хода на лъчите. Чрез система от лещи и диафрагми се събира светлината от разряда, излъчена от водородните атоми в малък пространствен ъгъл по отношение на посоката на наблюдение. След влакното, светлината преминава през тесен интерференчен филтър (IF), отделящ H_{α} линията, през ИФП (IFP) и се проектира на ССД матрицата на цифров фотоапарат. Базата на ИФП е 0.6 mm , което осигурява свободна спектрална област около 3.5 \AA . Коефициентът на отражение на огледалата е около 93% , което дава разделителна способност 0.08 \AA .

Понеже ширината на втория пиедестал на линията може да надвиши свободната спектрална област на ИФП, бе решено водородната линия H_{α} да се изследва допълнително и с монохроматор (с дифракционна решетка с 1200 линии на милиметър и 0.7 m фокусно разстояние, осигуряващи спектрална разделителна способност от около 0.8 \AA). Регистрацията се осъществява чрез фотоумножител (Hamamatsu R928). Подробно описание на експерименталната схема може да се намери в част 4.4.2 от дисертацията.



Фигура 9: Фокусираща система и експериментална постановка за диагностика на плазмата с ИФП.

Модел на профила на спектралната линия

Интерференчни картини са записани при различни газоразрядни условия. Детайлната обработката на записаните интерферограми е разгледана подробно в работи [34, 35]. Моделът, използван за получаване на профила на линията $H\alpha$ от записаните интерферограми в настоящата работа, е различен от този използван в работи [34, 35] и е доразвит за целите на настоящото изследване [36].

Интензитетът на интерференчните пръстени $I_{\text{ring}}(r, a_{\text{line}})$ е конволюция от спектралния профил на линията $I_{\text{line}}(\lambda, a_{\text{line}})$ и апаратната функция на ИФП – $I_{\text{app}}(\lambda, r)$ изразена чрез интеграла:

$$I_{\text{ring}}(r, a_{\text{line}}) = \int_{\lambda} I_{\text{line}}(\lambda, a_{\text{line}}) I_{\text{app}}(\lambda, r) d\lambda + I_{\text{backgr}}(r) , \quad (4)$$

където r задава разстоянието от центъра на интерферограмата до пръстените, a_{line} съдържа набор от параметри, като централна честота λ_0 , амплитуда A_{amp} , ширина на линията $\Delta\lambda$ и др. $I_{\text{backgr}}(r)$ отчита възможно колебание във фона на снимката.

За да се извлече информация от експерименталните данни $I_{\text{ring}}(r, a_{\text{line}})$, е необходимо да се познава апаратната функция $I_{\text{app}}(\lambda, r)$. По този начин може да се възстанови профилът на спектралната линия $I_{\text{line}}(\lambda, a_{\text{line}})$ чрез деконволюция. За адекватното описание на експерименталните данни е необходимо да се намери и подходящ, реалистичен модел, както за апаратната функция, така и за профила на линията $I_{\text{line}}(\lambda, a_{\text{line}})$.

Тъй като ИФП не е идеален, то към израза за преминалия през него интензитет се въвеждат няколко поправки, чрез които моделът на апаратната функция добива вид, подходящ за сравнение с експериментално получените данни и тяхното описание. Допълнително е установено, че за по-добро описание на експерименталната интерферограма за апаратната функция е необходимо да се добави доплерова функция $I_D(\lambda, \lambda_0, \Delta\lambda_D)$ с ширина $\Delta\lambda_D$. По този начин моделът на апаратната функция $I_{\text{app}}(\lambda_0, r)$ се представя, като конволюция от добавения Гаусов профил и модифицираната вече апаратна функция на ИФП – $I_{\text{FPI}}(\lambda, r)$:

$$I_{\text{app}}(\lambda_0, r) = I_{\text{ring}}(r, a_{\text{line}}) - I_{\text{backgr}}(r) = A_{af} \int_{\lambda} I_{\text{D}}(\lambda, \lambda_0, \Delta\lambda_D) I_{\text{FPI}}(\lambda, r) d\lambda . \quad (5)$$

В разработения модел на профила на линията $\text{H}\alpha$ в работа [34, 35] се допуска, че той е създаден в резултат от излъчване на две групи от водородни атоми: термични с температура равна на температурата на атомния водород и бързи атоми, които са продукт от екзотермични реакции и имат значителна кинетична енергия. В настоящото разглеждане, обаче, се наложи да се промени този модел, като се добави излъчването I_{fw} от трета група атоми, които образуват, т. нар. втори пиедестал в профила на линията:

$$I_{\text{line}}(\lambda, a_{\text{line}}) = A_{\text{amp}} \sum_{i=1}^7 I_{\text{line},i}(\lambda, \lambda_{0,i}, I_{\text{rel},i}, \Delta\lambda) + I_{\text{ped}}(\lambda, \Delta\lambda_{\text{ped}}, \delta\lambda) + I_{\text{fw}}(\lambda, \Delta\lambda_{\text{fw}}), \quad (6)$$

където в a_{line} са включени параметри, като централната честота λ_0 , амплитудата A_{amp} , ширината на линията $\Delta\lambda$ и др.

Първият член от дясната страна на равенство (6) описва приноса на термичните атоми към профила на линията. Вторият член от дясната страна на равенство (6) отговаря за участието на бързите атоми в профила на линията. Функцията I_{ped} , която описва първия пиедестал в профила на линията се различава от тази в работа [34, 35]. Тя съдържа централна част с ширина (FWHM) $\Delta\lambda_{\text{ped}}$ и две Гаусови функции, които описват крилата на пиедестала за дължини на вълната $|\lambda_0 - \lambda| \geq \Delta\lambda_{\text{ped}}/2$:

$$I_{\text{ped}}(\lambda, \Delta\lambda_{\text{ped}}, s, \delta\lambda_1, \delta\lambda_2) = \begin{cases} 1 - s(\lambda - \lambda_0) & \text{for } |\lambda_0 - \lambda| \leq \Delta\lambda_{\text{ped}}/2 \\ (1 + s\Delta\lambda_{\text{ped}}/2) \exp\left(-\frac{(\lambda_0 - \Delta\lambda_{\text{ped}}/2 - \lambda)^2}{0.36\delta\lambda_1^2}\right) & \text{for } \lambda < \lambda_0 - \Delta\lambda_{\text{ped}}/2 \\ (1 - s\Delta\lambda_{\text{ped}}/2) \exp\left(-\frac{(\lambda_0 + \Delta\lambda_{\text{ped}}/2 - \lambda)^2}{0.36\delta\lambda_2^2}\right) & \text{for } \lambda > \lambda_0 + \Delta\lambda_{\text{ped}}/2. \end{cases} \quad (7)$$

По този начин, моделът е способен да отчита асиметричност във формата на пиедестала чрез различните ширини ($\delta\lambda_1$ и $\delta\lambda_2$) и амплитуди ($1 \pm s\Delta\lambda_{\text{ped}}/2$) на Гаусовата функция.

Вторият пиедестал в този модел е представен с Гаусова функция $I_{\text{fw}}(\lambda, \Delta\lambda_{\text{fw}})$ с ширина (FWHM) $\Delta\lambda_{\text{fw}}$:

$$I_{\text{fw}}(\lambda, \Delta\lambda_{\text{fw}}) = A_{\text{fw}} \exp\left(-\frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{0.36\Delta\lambda_{\text{fw}}^2}\right). \quad (8)$$

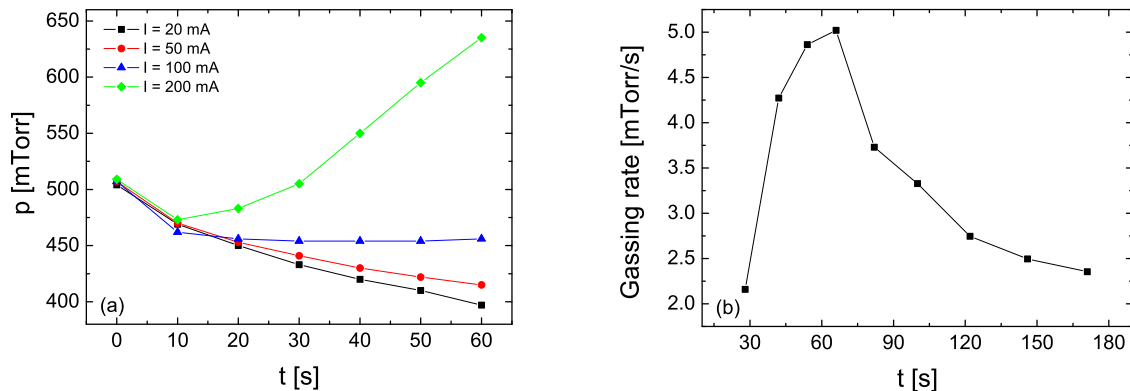
За възстановяване на профила на апаратната функция, а след това и профила на спектралната линия е разработена специална програма на Фортран, чрез която

се осъществява напасване на разработените модели към получените експериментални интерферограми.

С така разработения модел, може да се описва спектралния профил на водородната линия $H\alpha$, като се позволява да се направят изводи за концентрацията на възбудените водородни атоми в разглеждания разряд. Така, по доплеровата ширина на спектралната линия може да се съди за температурата на водородните атоми. Ширините на двата пиедестала определят съответно енергията на бързите и супер бързите атоми, а чрез оценка на отделните площи от профила на линията се определят съотношенията на концентрациите на термични, бързи и супер бързи атоми, създадени в разряда.

Спектрална диагностика. Експерименти

За изследване на разряда, експериментите бяха проведени при различни стойности на параметрите на тръбата, без наличие на поток водород през обема на тръбата. Наляганята бяха $p = 0.2, 0.5, 1.6$ Torr, а токът през тръбата бе в граници $I = 20 - 200$ mA. В този режим на работа, обаче, налягането в тръбата при включен разряд се променя значително. На фигура 10 а) е показана зависимостта на налягането като функция от времето при различна стойност на приложения ток. От фигурата се вижда, че след запалване на разряда налягането първоначално спада, след което постепенно се увеличава. Колкото по-висок е токът през тръбата, толкова по-бързо се увеличава налягането. Това поведение може да се обясни с адсорбцията на водород от катодната повърхност и неговата десорбция при нагряването на катода.



Фигура 10: а) Зависимост на налягането във времето при различни стойности на тока през тръбата и б) Зависимост на коефициента на газене във времето при $p = 0.5$ Torr и $I = 200$ mA.

На фигура 10 б) е показана зависимостта на скоростта на газене във времето. Първоначално тя расте поради загряването на катода и повишената десорбция на водород, но след 60 s голямо количество водород е разпрасен от катода и ско-

ростта започва да намалява. Оказа се, че изменението на скоростта на процесите адсорбция и десорбция се измества в посока на единия процес в зависимост от началното състояние на катода и неговата температура.

В рамките на направените изследвания може да се твърди, че молекулите NiH биха могли да се образуват директно на катодната повърхност след реакция на метала с адсорбираните в катода водородни атоми и при процеса на разпрашване се отделят в обема. Известно е, че водородът се задържа на повърхността на металния катод, образувайки молекулна връзка с атомите от кристалната решетка [37, 38]. Следователно, процесите на разпрашване на молекулите NiH от катода изглеждат напълно приемливи.

Експерименталните наблюдения ни показват, че концентрацията на молекули намалява с времето. Тази зависимост на молекулния сигнал от времето може да се обясни с постепенното загряване на катода, което увеличава десорбцията на водород от неговата повърхност и води до намаляването на адсорбирания водород, т.е. създават се условия за разпрашване на по-малко молекули NiH от повърхността на катода.

На фигура 6 б) се вижда, че концентрацията на молекули се увеличава с нарастването на тока. При дадено налягане увеличаването на тока води до по-висока плътност и енергия на йоните, по-ефективно разпрашване и следователно увеличаване на молекулния сигнал.

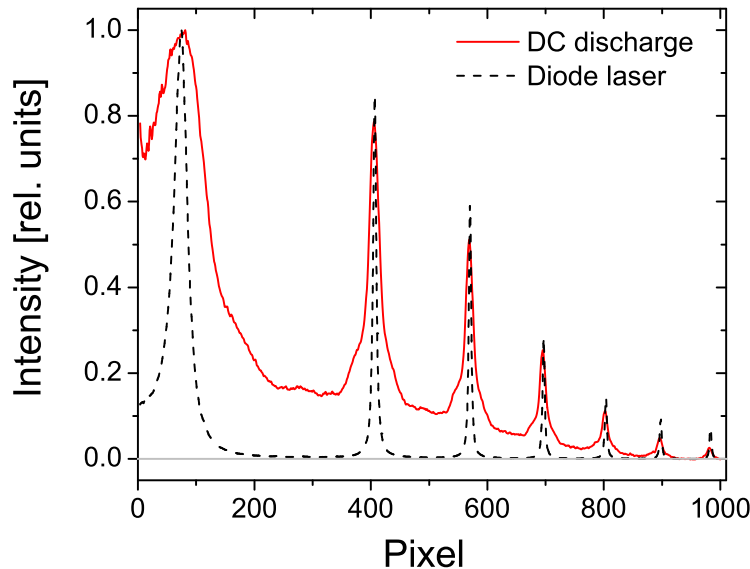
Също така, бе определена оптимална стойност на интервал от налягания $p = 0.3 - 0.5$ Torr за постигане на максимална концентрация на NiH молекули (фигура 6 а)). Тази зависимост на молекулния сигнал от налягането на газа при фиксиран ток може да се обясни по следния начин. При по-ниски налягания, йоните с по-високи енергии осъществяват значително разпрашване. Това се случва за много кратко време поради бързото загряване на катода и десорбцията на водород. При по-високи налягания, концентрацията на йоните е по-голяма, но техните енергии са по-ниски и съответно осигуряват по-слабо разпрашване на частици от катода.

Спектрална диагностика. Резултати

Бяха направени серия от спектроскопски наблюдения. Експериментите са осъществени при следните газоразрядни условия: ток през тръбата $I = 200$ mA, налягане $p = 0.2, 0.5, 1.6$ Torr и работен газ водород в режим на поток (между 10 и 40 sccm). Измерванията са проведени при постоянна стойност на налягането чрез добавянето на допълнителна система към вакуумната инсталация.

На фигура 11 са представени и сравнени получените интерферограми на H_{α} линията в постоянно-токовия разряд и тази получена от диодния лазер, използван за определяне на апаратната функция. Вижда се, че при интерферограмата на H_{α} линията се наблюдава фон, докато в интерферограмата на лазера той изцяло липсва. Този фон е специфичен за дадения разряд и не е свързан с детектиращата система. В този случай е приемливо да очакваме и да допуснем, че наблюдаваният фон най-вероятно е в следствие от лъчение, идващо от газоразрядната тръба, например от супер бързи водородни атоми във възбудено $n = 3$ състояние, които

образуват така наречения втори пиедестал.

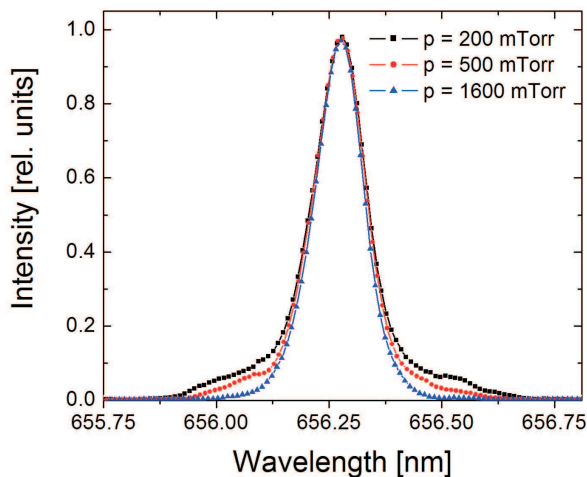


Фигура 11: Сравнение между интерферограмата на H_{α} линията в постояннотоков разряд (записана при условия $p = 0.2$ Torr, аксиална посока в областта между катода и анода) и тази на диоден лазер.

Изследването на втория пиедестал чрез използването на интерферометъра на Фабри Перо в нашия случай е ограничено от неговата област на свободна дисперсия. Поради тази причина профилите на H_{α} линиите бяха изследвани с монохроматор.

На фигура 12 са представени емисионните профили на H_{α} линията, записани с монохроматора. Спектралната разделителна способност на монохроматора не разделя първия пиедестал от централния пик, но ясно показва съществуването на втори пиедестал с ширина (FWHM) от около 5 \AA . Вижда се, че крилата на линията се променят в зависимост от газоразрядните условия, както и от изследваната област на наблюдение. Отношението на площите под кривите описващи централния пик, първият и вторият пиедестал директно отразяват отношението между съответните атомни концентрации. Подробности около обработката на получените интерферограми и моделирането на спектралната линия са описани в част 4.4.5 от дисертацията.

На фигура 13 е показан полученият профил на линията след направен анализ на регистрирана интерферограма при условия $p = 0.2$ Torr, направление по оста на разряда в катод-анодната област. За сравнение, на фигурата е представен и профилът на линията H_{α} , получен със същата регистрираща система, но в радиочестотен разряд. Ясно се вижда разликата в профилите между двете криви. При



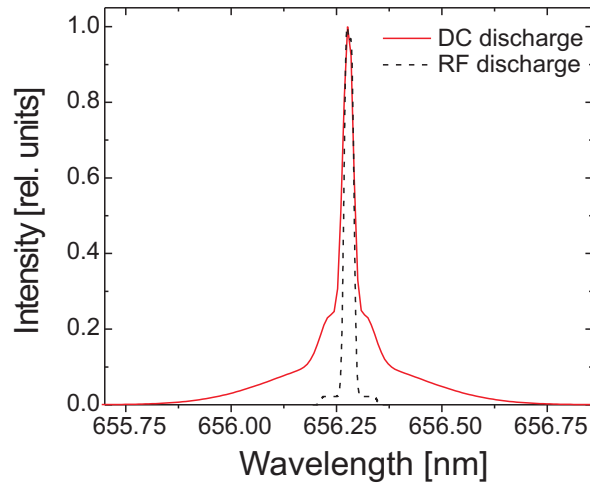
Фигура 12: Профили на линията H_{α} записан с монохроматор в аксиална посока в областта между анода и катода като функция от налягането на газа.

радиочестотния разряд втори пиедестал липсва, а емисията от първия съответства на почти моноенергетични бързи атоми. Сравнението ни разкрива, че съществува значителна разлика в процесите, водещи до образуването на водородни атоми в двата типа разряди. Наличието на електрично поле в катод-анодната област при постоянен ток води до ускоряване на заредените частици към катода и това е един от важните фактори, които оказват влияние на формата на пиедесталите.

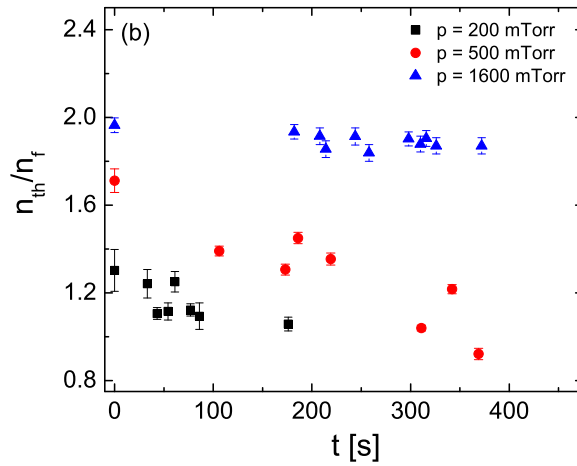
За да се изясни важноста на реакциите между ускорените йони и катодната повърхност, може да се проследи еволюцията на H_{α} профила във времето. На фигура 14 е представено отношението между площите на централния пик и първия пиедестал, което отразява отношението между термични и бързи възбудени атоми n_{th}/n_f като функция от времето.

За трите работни налягания отношението спада, което означава, че относителната концентрация на бързи атоми се увеличава. Това поведение не може да се обясни чрез реакциите с обмяна на заряд между йони и H_2 , защото разрядните условия остават непроменени в рамките на измерванията. Единствените параметри, които се променят във времето са температурата на катода и количеството адсорбиран водород. В работа [39] е показано, че коефициентът на отражение за водородни атоми от никел е по-висок за чиста никелова повърхност, т.е. зависи от количеството адсорбиран водород на повърхността. Поради интензивната десорбция на водород (виж фигура 10) по време на разряда, концентрацията на отразените обратно бързи неутрализирани йони се увеличава, което е в съгласие с експерименталните наблюдения.

Направените до момента експерименти подкрепят хипотезата, че молекулите NiH биват разпраснени директно от катодната повърхност и в по-малка степен са



Фигура 13: Сравнение между нормиран H_{α} профил на линията в постояннотоковия разряд ($p = 0.2$ Torr, направление по оста на разряда в катод-анодната област на разряда) и профил получен при радиочестотен разряд [35] ($p = 0.16$ Torr, приложена мощност 150 W).



Фигура 14: Времева зависимост на относителните концентрации n_{th} и n_f .

резултат от реакции в газовата фаза. За по-нататъшно изучаване на процесите, случващи се в разряда, бяха направени допълнителни спектроскопски изследвания на профила на H_{α} линията. Целта в това разглеждане бе да се провери дали в разряда съществуват супер бързи атоми и дали те също имат принос към създаването на молекулите NiH. Тази идея е породена от предположението, че процесите, водещи до образуване на бързи атоми, са подобни на тези водещи до образуването и на супер бързи атоми в разряда. Тъй като формата на пиедестала се различава значително в разглежданите по-горе два вида разряди, то е разумно да се потърси и евентуална връзка между концентрацията на супер бързите атоми и концентрацията на молекулите NiH.

Резултатите показаха, че концентрацията на супер бързите атоми остава почти постоянна във времето (до 400 s). Това показва, че водородът, освободен от катода по време на разряда, не влияе съществено на процесите, водещи до образуване на супер бързи атоми. Вероятно, елементарните процеси, отговорни за образуването на молекулите NiH и супер бързите атоми са различни.

Спектрална диагностика. Изводи

Направените до момента експериментални изследвания подкрепят до голяма степен изказаните хипотези за това как се образуват молекулите NiH в разработения газоразряден източник. Резултатите показват, че създаването на молекулите NiH е вероятно да се случва на повърхността на катода. Пряко върху този процес влияе количеството адсорбиран водород от катодната повърхност и загряването на самия катод. Основните параметри на тръбата, ток и налягане на газа, оказват влияние както върху образуването в разряда частици, така и върху процеса на разпрашване на катода.

Проведените емисионни спектроскопски наблюдения допълват изследванията като дават информация относно образуването на неутрални частици в газоразрядния източник при разглежданите работни условия. Анализът на процесите, водещи до образуването на възбудени атоми в разряда, и оценката на относителните концентрации на тези частици, помагат при намиране на оптималните условия за получаване на молекулите NiH. Най-подходящи условия за създаване на NiH са при ниски налягания, където плътността на бързите и супер бързите атоми също е висока. Резултатът не е изненада, тъй като образуването на тези частици изисква присъствието на високоенергетични йони, ускорени в електричното поле на разряда. Основният механизъм за образуване на NiH в разглеждания източник е неговото директно разпрашване от катодната повърхност, което е възможно благодарение на адсорбирания в него водород. По време на разряда, обаче, катодът става все по-горещ и водородът се отделя обратно в обема на тръбата. Това обяснява защо молекулният сигнал намалява с времето. Тъй като в разряда присъстват както бързи, така и супер бързи атоми и най-вероятно каналите за тяхното образуване в разряда са подобни, то в това разглеждане бе интересно да се проследи влиянието на тези частици върху образуването на молекулите NiH. Сравнени бяха зависимостите на концентрациите на супер бързите атоми с тази на бързите

и термичните атоми. Оказа се, че концентрацията на бързите атоми се увеличава с времето в рамките на 400 s, докато отношението n_{sf}/n_{th} остава почти постоянно в същия времеви интервал. Това означава, че намаляването на адсорбирания в катода водород не влияе значително на концентрацията на супер бързите атоми и съответно може да се предположи, че те нямат отношение към процесите, свързани с образуването на молекулите NiH.

Направените хипотези в това разглеждане и подкрепящите ги резултати биха помогнали за обясняването на редица различия между съществуващите газоразрядни източници и биха дали успешен старт в оптимизирането на техните работни условия. Например, оказа се, че е важно да се запази температурата на катода ниска, за да се избегне преобладаването на процесите на десорбция, които намаляват концентрацията на молекулите NiH на повърхността на катода. За да се доизяснят процесите случващи се в разряда, както и да се разбере поведението му при разглежданите експериментални условия бе решено разряда да се моделира в съществуващата геометрия на разглеждания източник. За тази задача бе привлечен доц. д-р Станимир Колев, който написа код, с който да симулира условията в разряда във водородна и аргонова газова среда

Числени симулации на разряда в коаскиалния източник

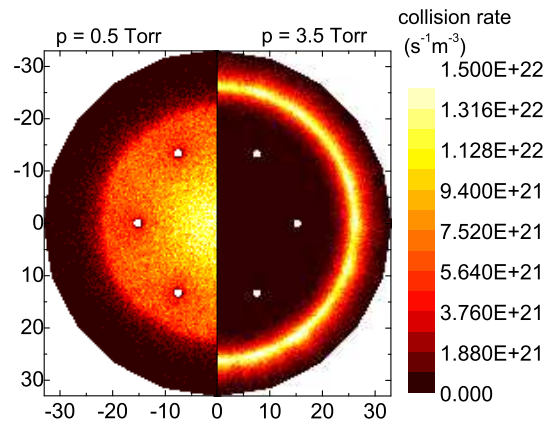
В допълнение към експерименталните изследвания на газовия разряд бяха направени числени симулации. От една страна, числените симулации са способни да моделират разряда в съществуващата геометрия на тръбата в избрана газова среда, както и да се обясни поведението на разряда при различни условия. От друга, биха могли да предсказват условията (налягане на газа и разряден ток), при които се образува тъмна зона в центъра на анода, което е една от привлекателните страни на настоящия източник при експерименти с лазерноиндуцирана флуоресценция.

Използван бе модел базиран на обединения метод PIC-MMC (Particle In Cell Monte Carlo Collision). Моделът позволява да се реализира както проследяване на траекториите на частиците така и числено описание на ударите между тях в плазмата. Численият модел и получените резултати подробно са описани в част 4.5 от дисертацията.

По отношение на приложението на източника в спектроскопията (и в частност за експерименти с лазерноиндуцирана флуоресценция) важна характеристика за разряда се явява плазменото излъчване от централната област. По същество, ниско плазмено излъчване в тази област означава по-нисък сигнал на фона, по-нисък шум и по този начин много по-добра чувствителност на регистриращата система. Използваният числен модел не е в състояние да осигури прецизни резултати за плазменото излъчване. За да се направи това, е необходим много по-подробен баланс на реакциите в разряда. Въпреки това, представа за характеристиките на плазменото излъчване може да се извлече от разглеждането на процесите на възбуждане в плазмата. Видимата светлина може да се излъчи след възбуждане на водородна молекула H_2 и/или атомен водород от електронни състояния с енергия

на терма по-голяма от 11 eV. Следователно, може да се предположи, че броят на излъчените видими фотони е пропорционален на броя на възбудените водородни молекули H_2 (с енергия на термовете по-голяма от 11 eV) и по този начин може да се получи косвена представа за видимото плазмено излъчване чрез сумирането на всички скорости на ударно възбуждане за енергии над 11 eV.

Фигура 15 представя разпределение на всички процеси в плазмата, водещи до емисия във видимия диапазон. Вижда се, че в съгласие с експеримента, при високи налягания плазменото светене е изнесено към катода. При ниско налягане светенето е съсредоточено в центъра на анода.



Фигура 15: Скорост на ударно възбуждане за енергии над 11 eV при $p = 0.5$ Torr, $U = 590$ V и $p = 3.5$ Torr, $U = 292$ V. Двата случая са при пълен разряден ток $I_t = 200$ mA.

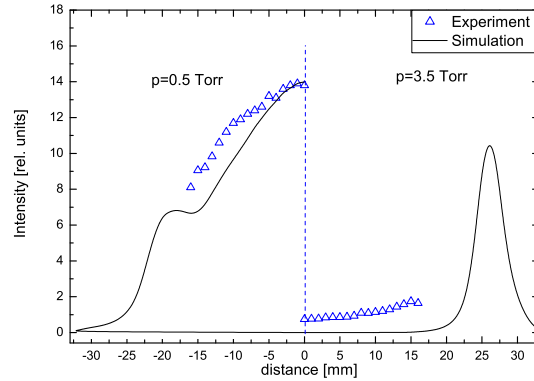
В рамките на настоящото изследване, бе решено да се проведе допълнителен експеримент, с който да се регистрира плазменото излъчване по оста за различни радиални позиции в разрядната тръба. По този начин ще могат да се съпоставят резултатите от числените симулации с експеримента.

Фигура 16 представя получените експериментални резултати (триъгълниците), сравнени с осреднената радиална плътност на скоростта на ударно възбуждане (непрекъснатата линия). Пунктираната черта показва центъра на разряда.

Като цяло, резултатите от числените симулации за скоростите на ударно възбуждане и измереното излъчване имат подобно поведение, както и еднакво изменение за различните стойности на налягането на газа.

Осреднената енергия в центъра на разряда определя характеристиките на излъчването от централната зона. Таблица 1 показва зависимостта, получена от числения модел, на осреднената електронна енергия в центъра на разряда от налягането на газа.

При налягане $p = 3.5$ Torr осреднената електронна енергия в централната област е много ниска – около 0.57 eV. Тъй като целта е да има по-малко излъчвана светлина в центъра на анода, то това означава да има по-ниска осреднена електронна енергия. Според фиг. 15 и таблица 1 това е достижимо, увеличавайки на-



Фигура 16: Радиално излъчване от източника при налягане $p = 0.5$ Torr и $p = 3.5$ Torr. Пунктираната черта показва центъра на разряда.

Таблица 1: Изменение на осреднената електронна енергия в центъра на разряда като функция на налягането на газа.

$I_t \setminus p$	3.5 Torr	1.3 Torr	0.5 Torr
100 mA	0.36 eV	1.42 eV	2.37 eV
200 mA	0.57 eV	2.67 eV	3.15 eV

лягането на газа. В този случай обаче, ако създаването на молекули е свързано с количеството разпръснат материал от катодната повърхност (както се предполага, че е в случая на NiH), то увеличеното налягане би намалило значително йонната енергия и по този начин, катодното разпръскване ще се намали и дори би спряло. За достатъчното разпръскване на различни повърхности е нужна йонна енергия най-малко 20 – 30 eV [40]. Следователно в нашата ситуация увеличаването на налягането не е решение на проблема. Затова за получаване на адекватно решение, трябва да се насочи вниманието към промяна и на други параметри, характеризиращи разряда (като например неговата геометрия) или да се направи компромис към условията при конкретно приложение на тръбата в даден експеримент.

Нови източници

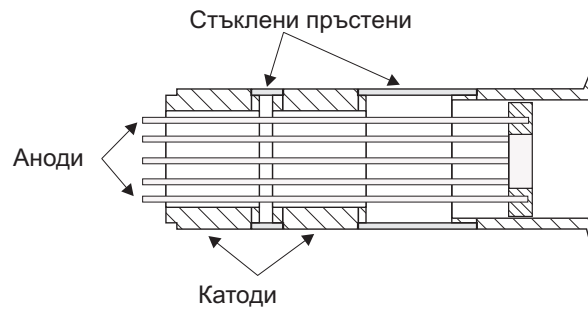
Според описаната от числения модел картина, наличието на тъмно пространство в центъра на анода е функция както на работния газ, тока и налягането, така и на геометрията на тръбата. Затова бе решено да се направят модификации на съществуващата тръба. Целта е да се оптимизира геометрията ѝ, като от една страна стремежът е насочен към преодоляване на технологични проблеми, свързани с охлаждането на катодите и възможността за работа в магнитно поле. От друга страна, се цели да се оптимизират условията подходящи за измервания чрез абсорбционна спектроскопия, както и експерименти с изследване на лазер-

ноиндуцирана флуоресценция. Тествани са три идеи (подробно описани в част 4.6 от дисертацията) за нова конструкция на газоразрядната тръба. Тази стъпка допълнително би помогнала на изледванията, като реално биха били намалени или отстранени забелязаните недостатъци на съществуващата тръба.

Изследването и тестването на тези идеи са проведени в сътрудничество с френските колеги Dr Amanda Ross и Dr Patric Crozet от лабораторията по атомна, молекулна и йонна спектроскопия от университета в град Лион, Франция.

Модификация на коаксиалната тръба с редуващи се метални и стъклени пръстени

Първата модификация на тръбата е предназначена само за абсорбционни измервания. На фигура 17 е показана схема на тръбата. Тя се състои от серия редуващи се метални и стъклени пръстени, залепени помежду си с епоксидна смола.



Фигура 17: Схема на газоразрядна тръба с редуващи се стъклени и метални пръстени.

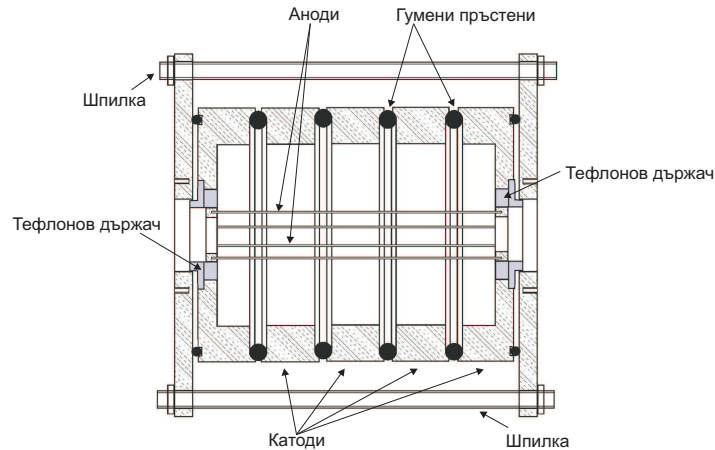
Конструкцията е компактна (но трудно разглобяема) и може да се постави в магнитно поле. Катодите на тръбата са под напрежение, затова за охлаждането им бе избран гумен шлаух с течаща вода, навит директно около тръбата. Анодите представляват метални пръчки хванати във формата на цилиндър.

Първите тестове показаха, че системата за охлаждане не е удачна, защото охлаждащият шлаух бе с дебели стени, които не осигуряват достатъчно пренос на топлина между водата и катодите и при нагряване, се нарушаваше целостта на тръбата. Бяха обсъдени и други варианти за охлаждане, но не се реализираха, тъй като биха усложнили допълнително експерименталната постановка. Затова бе решено да се направи изцяло метална тръба, при това с по-голям диаметър на катодите, с надеждата, че това ще позволи да се наблюдава тъмно пространство в центъра на тръбата дори при сравнително ниски налягания.

Модификация на коаксиалната тръба с алуминиеви пръстени

Втората модификация на тръбата е показана на фигура 18. Конструкцията на тази тръба е изцяло метална предвид неуспехът при конструкцията с редуващи се метал-стъкло компоненти, залепени с епоксидна смола. Като разделител между

металните пръстени са използвани гумени пръстени, за да се осъществи вакуумна връзка. Анодите са монтирани на тефлонови държачи, които се поставят на двата крайни метални пръстена. Поради голямата площ на катодите е възможно охлаждането да става директно отвън с въздух.



Фигура 18: Схема на газоразрядна тръба с изцяло метална конструкция.

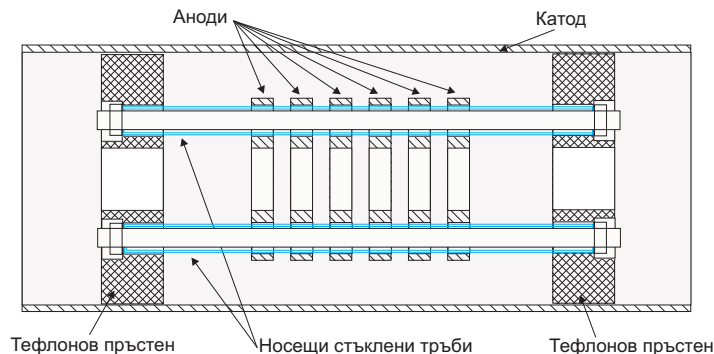
С тази конструкция на тръбата се цели освен подобряване на охлаждането на катодите, да се постигнат и условията, при които в центъра на анода остава тъмно пространство. Според теоретичните пресмятания такава тъмна зона е възможно да се получи при по-голям диаметър на тръбата при работно налягане на газа (водород) около 0.5 Torr .

Тестовите показания, че при продължителна работа на тръбата катодите остават сравнително студени. При направените опити за регистрация се оказа, че сигнал на поглъщане не се наблюдава. Най-вероятно това се дължи на големия работен обем на тръбата. При същия работен ток, плътността на създадените молекули силно намалява. Модификация на тази конструкция, обаче не баха правени, защото се оказа, че в процеса на работа гумените уплътнители, разделящи алуминиевите пръстени стават проводящи

Модификация на коаксиалната тръба със секционирани аноди

Опитът, натрупан при конструирането на предишните тръби беше използван, за разработването и оптимизирането на последната модификация на конструкцията на тръбата. При нея беше решено, вместо да се секционира катодът (предвид проблемите с охлаждането му), да се секционира анодът. На фигура 19 е показана обща схема на тръбата.

Катодът е на маса и представлява единична метална тръба, която лесно може да се охлажда. Всеки анод е свързан чрез отделни баластни съпротивления към източника на захранване. С тази геометрия се цели да се оптимизират предимно условията за абсорбционни измервания включително и измервания в магнитно поле.



Фигура 19: Схема на газоразрядна тръба със секционирани аноди.

Тестовите на тръбата се оказаха успешни. Бяха регистрирани сигнали на поглъщане на молекулата NiH. Тъй като тръбата работеше стабилно тя бе пренесена в Университета в гр. Лион, където конструкцията беше изучена и доразвита. Направено бе адекватно охлаждане на катода и бяха поставени магнитни намотки за изпълнение на предвидените цели. Тръбата и направените конструктивни промени подробно са описани в дисертационния труд на д-р Добрев [41].

Глава 5. Лазерноиндуцирана флуоресценция

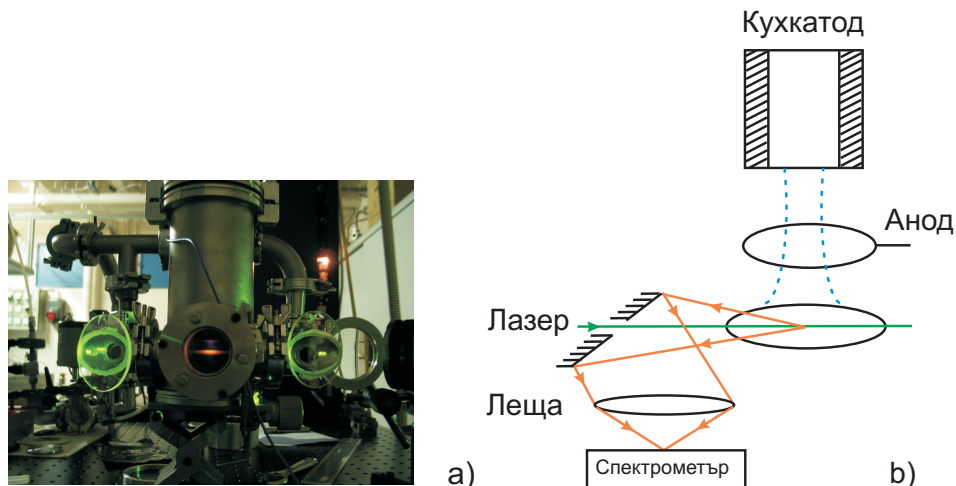
В глава 5 на дисертацията е описано изследването на лазерноиндуцирана флуоресценция в NiH с цел да се опише енергетичната структура на основните и възбудените електронни състояния (част 5.1). В част 5.2 на главата е описан разработения в рамките на дисертацията депертурбационен модел за описание на петте свързани нисколежащи електронни състояния.

Анализ на спектрите на молекулата NiH чрез лазерноиндуцирана флуоресценция

Лазерноиндуцираната флуоресценция (ЛИФ) се основава на избирателно възбуждане чрез лазер на едно или няколко нива в горно състояние на атоми или молекули и наблюдаване на спонтанната емисия към нива от долно електронно състояние. Обикновено неселективните емисионни спектри са сложни и множеството линии се наслаgват, затова ЛИФ е удачен начин да се опростят сложните молекулни спектри [42]. Комбинацията на селективното лазерно възбуждане с Фурие спектрометър дава допълнително предимство, което позволява да се запише голям обем информация с добра разделителна способност ($\Delta\nu \sim 0.05 - 0.03 \text{ cm}^{-1}$). Това подобрява както чувствителността, така и точността на метода. Затова този метод се използва често за изучаване структурата на молекулите предимно за изследване на основните им състояния.

За анализиране на спектрите, получени чрез лазерноиндуцираната флуоресценция, и изследване на електронната структура на молекулата NiH, групата на

Dr Amanda Ross от университета в град Лион, Франция разработват кухокатоден източник описан подробно в работа [23] и разгледан накратко в част 2.2 от дисертацията. На фигура 20 а) е показана снимка на източника.



Фигура 20: Снимка на кухокатодния източник използван за изследване на молекулата NiH а) и схема за възбуждане на ЛИФ б).

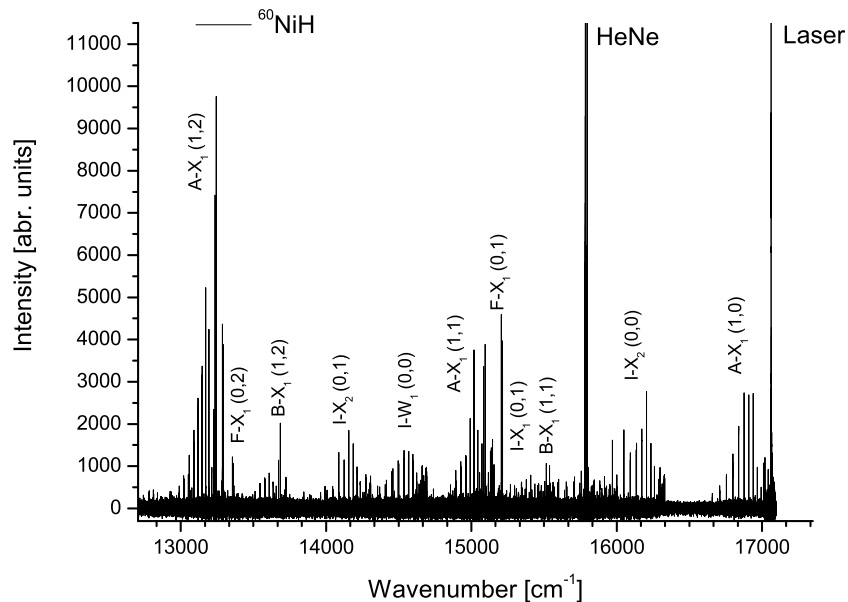
С източника са изследвани молекулите NiH и FeH, като първоначално е избрана молекулата NiH, защото има силна и добре известна флуоресценция в оранжово-червено. Схемата за възбуждане на ЛИФ е показана на фигура 20 б). От кухокатодния източник, продуктите от разряда (пунктираната линия) минават през анода и попадат в областта на взаимодействие, където се възбуждат с лазер, настроен на известен преход на молекулата. Възбудената флуоресценция се събира обратно на посоката на разпространение на лазерното лъчение чрез огледало с отвор. След това светлината се отвежда към спектралния прибор (Фурие спектрометър Bomem DA3) чрез леща.

За възбуждането на молекулите NiH е използван непрекъснат едномодов багрилен лазер (Spectra-Physics 380D) с Родамин 6Ж, генериращ лъчение около 17500 cm^{-1} . Получени са няколко десетки спектъра при възбуждане на различни електронни състояния в трите изотопомера ^{58}NiH , ^{60}NiH и ^{62}NiH . Спектрите са записани с разделителна способност на Фурие спектрометъра в интервала $0.05\text{-}0.08\text{ cm}^{-1}$ в спектрална област $12500\text{-}17500\text{ cm}^{-1}$.

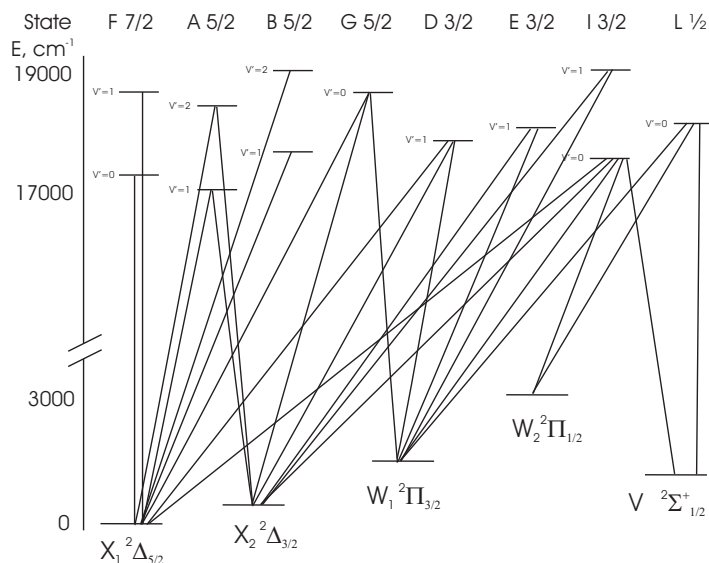
Обикновено, ако флуоресценцията е излъчена от едно горно ниво на молекулата, то се наблюдават преходи към множество нива на долните състояния, в резултат на което в спектъра се наблюдават вибрационни погресии. Те представляват значително по-прост спектър, в сравнение със спектър, записан в условия на газов разряд. В случая на NiH лазерноиндуцираните спектри изглеждат далеч по-сложни. Първата причина за това са петте нисколежащи електронни състояния, към които се наблюдава флуоресценцията. Втората причина е наличието на силна ударна релаксация, която води до прехвърляне на заселеността от възбуденото с

лазер ниво към съседни енергетични нива. Тъй като се заселват много горни нива и общата флуоресценция е суперпозиция от всички флуоресцентни прогресии, спектърът наподобява емисионен спектър [42]. Интензивността на допълнителните линии зависи от отношението между времето на живот на възбудените електронни състояния и времето между два удара. Поради сравнително дълго време на живот на възбудените електронни състояния (около $1 \mu s$ [28]) се наблюдават чести удари с частиците от разряда, които водят до ударно заселване на съседни възбудени ротационни и вибрационни нива, а също така на нива на съседни електронни състояния.

На фигура 21 е показан един типичен флуоресцентен спектър на изотопомера ^{60}NiH . Ясно се вижда на фигурата, че освен лазерноиндуцираната флуоресценция, идваща от лазерно възбуждане на ивица (1-0) на преход $A-X_1$ се наблюдават още ротационно-вибрационни ивици, съдържащи няколко стотин спектрални линии. Ивиците, освен тези на $A-X_1$ ($1-v''$) се дължат на интензивна ударна релаксация. Един спектър типично се състои от десетина ивици, свързващи петте основни състояния на молекулата NiH ($X_1 \ ^2\Delta_{5/2}$, $X_2 \ ^2\Delta_{3/2}$, $W_1 \ ^2\Pi_{3/2}$, $W_2 \ ^2\Pi_{1/2}$, $V \ ^2\Sigma_{1/2}$) с ротационно-вибрационни нива на осем възбудени състояния (F 7/2, A 5/2, B 5/2, G 5/2, D 3/2, E 3/2, I 3/2, L 1/2). Линията обозначена с HeNe на фигура 21 се дължи на попадането на разсеяни лъчи от He-Ne лазер, който се използва за калибровка на преместване на огледалото на интерферометъра.



Фигура 21: Типичен флуоресцентен спектър на изотопомера ^{60}NiH , наблюдаван след лазерно възбуждане с честота около 17060 cm^{-1} (обозначено с Laser), ивица (1,0) на преход $A-X_1$.



Фигура 22: Наблюдавани преходи за изотопмер ^{60}NiH .

Анализ и обработка на спектрите от ЛИФ

Експериментални изследвания на молекулата NiH чрез ЛИФ и изследвания на лабораторните спектри за трите изотомера са публикувани в работа [43]. Там резултатите са представени в таблица, в която са дадени вълновите числа на част от преходите към състояние $X_2^2\Delta_{3/2}$. Много от представените преходи са докладвани и в работа [14], но с малко по-лоша разделителна способност. Задачата в тази изследователска работа бе да се дообработят експерименталните данни за изотопмерите ^{60}NiH и ^{62}NiH (те се състоят от петнадесет спектъра), след което да се направи опит за депертурбационен анализ на свързаните молекулни състояния и чрез него да се опише експериментално наблюдаваната енергетична структура на комплекса от петте основни състояния.

Обработката на спектрите се основава на анализа на вече обработените данни за изотомера ^{58}NiH , които са разгледани и описани подробно в дисертационния труд на Dr Cyril Richard от групата на Dr Amanda Ross [44]. Наблюдавани са спектрални линии от осем възбудени електронни състояния (виж фигура 22). Поради силното спин-орбитално взаимодействие по-удачно е описанието им в случай с) по Хунд, така че на фигура 22 са показани стойностите на Ω – проекцията на пълния ъглов момент на молекулата върху нейната ос.

Обработката на спектрите за ^{60}NiH и ^{62}NiH се състоеше в идентифицирането на нови линии в спектрите на двата изотомера. Това се направи при известни електронни състояния, т.е. чрез разглеждането на ротационно-вибрационната структура на разглежданите преходи, получени при ударноиндуцираната релаксация. Спектрите са усложнени поради омега удвояването както на долните, така и на горните ротационни нива, което увеличава броя на спектралните линии.

В тази богата съвкупност от линии за дадена ивица първоначално се търси и

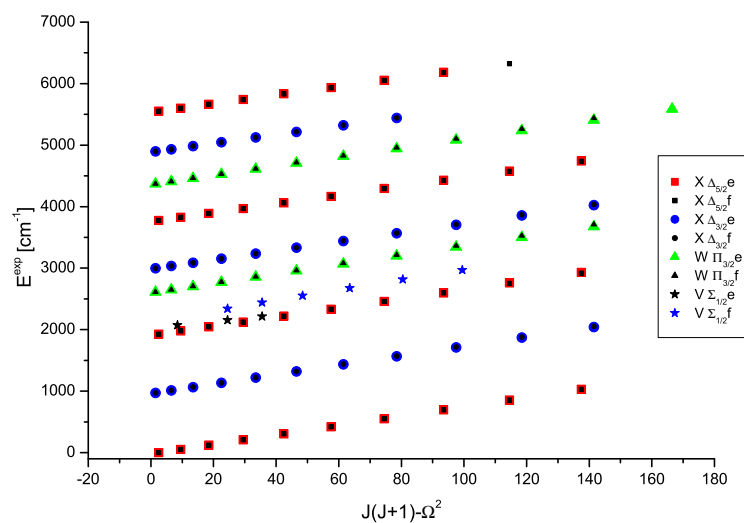
съответно проследява дали има регулярна зависимост между честотите на отделните компоненти в даден клон от ротационната ивица. Ако има такава зависимост, то чрез вече намерени линии се напасват малък брой молекулни константи и въз основа на тях се търсят нови линии. Поради наличието на пертурбации (както в основното състояние, така и във възбудените състояния) не е възможно винаги да се проследи и да се наблюдава регулярност в прогресиите. Това налага да се използва и друг начин за идентифициране на преходите, основаващ се на разглеждане на преходи от различни горни нива (които са извесни) към едно долно ниво или обратното. За тази цел бяха използвани две програми, които се допълват и с тяхна помощ се намират енергиите на термовете на ротационно-вибрационните нива при зададени честоти на спектралните линии. Описание на използваните програми и обработката на данните с тях е представено в част 5.1 от дисертацията.

Бяха обработени голям брой линии, даващи значителен брой термове от 13 електронни състояния, които са част от сложната енергетична структура на молекулата NiH (3273 линии за изотопомер ^{60}NiH даващи 840 терма и 904 линии за изотопомер ^{62}NiH даващи 342 терма). Получаването им бе съпроводено със задълбочен анализ и отчитане на много особености в спектрите.

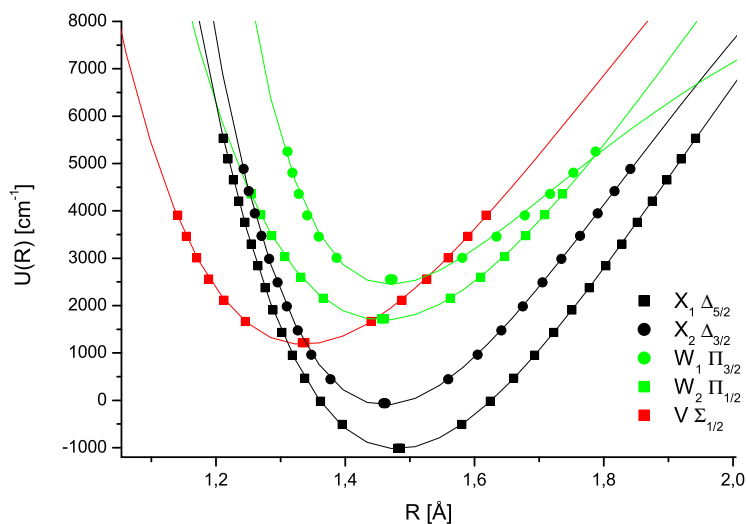
Обработка и моделиране на експерименталните резултати от ЛИФ

Експерименталните данни за NiH обхващат 13 електронни състояния в случай на (с) по Хунд. При част от възбудените състояния са наблюдавани едно-две вибрационни нива, което не позволява да се направи по-пълно описание на тяхната ротационно-вибрационна структура от вече наличната в литературата [21]. Затова в рамките на тази работа беше решено усилията да се концентрират върху описанието на мултиплета от основните състояния – $X^2\Delta$, $W^2\Pi$ и $V^2\Sigma^+$, за който са събрани нови експериментални данни в сравнение със съществуващите вече работи [43].

Експерименталните данни се състоят от 6230 честоти на преходи между 13 електронни състояния в трите изотопомера на NiH: ^{58}NiH (2053 линии), ^{60}NiH (3273 линии) и ^{62}NiH (904 линии). Приемайки енергиите на най-нисколежащите нива ($J = 2.5$) с четност e и f на състоянието $X^2\Delta_{5/2}$ за начало на енергетичната скала, енергиите на всички останали нива са определени от честотите на наблюдаваните преходи, имащи общо горно ниво. Например, енергията на нивото с $J'' = 4.5$ се намира от разликата в честотите на линиите $R(2.5)$ и $P(4.5)$, които започват от общо ниво на възбуденото състояние с $J' = 3.5$. По този начин за трите изотопомера бяха намерени енергиите на над 700 нива на мултиплета $X^2\Delta$, $W^2\Pi$ и $V^2\Sigma^+$. Разпределението на експерименталните термове по v и J е представено във вид на Gerö-плот на фигура 23. Вижда се, че двете Ω компоненти на Δ и Π състоянията са силно раздалечени и обособени поради силното спин-орбитално взаимодействие. На фигура 24 са показани намерените в това изследване RKR потенциални криви, съответстващи на наблюдаваните термове. Вижда се, че потенциалните криви се пресичат и, с изключение на първите 1-2 вибрационни нива на X състоянието, е възможно да се очакват силни пертурбации.



Фигура 23: Gerö-плот на експерименталните данни за ^{60}NiH , получени в тази работа. Символите за e и f четностите почти навсякъде се припокриват, с изключение на $V^2\Sigma^+$ състоянието, където Ω -удвояването е много голямо.



Фигура 24: RKR потенциални криви, съответстващи на експериментално определените термове за трите основни състояния на NiH . Началото на енергетичната скала са енергиите на най-нисколежащите нивата ($J = 2.5$) с четност e и f на състоянието $X^2\Delta_{5/2}$.

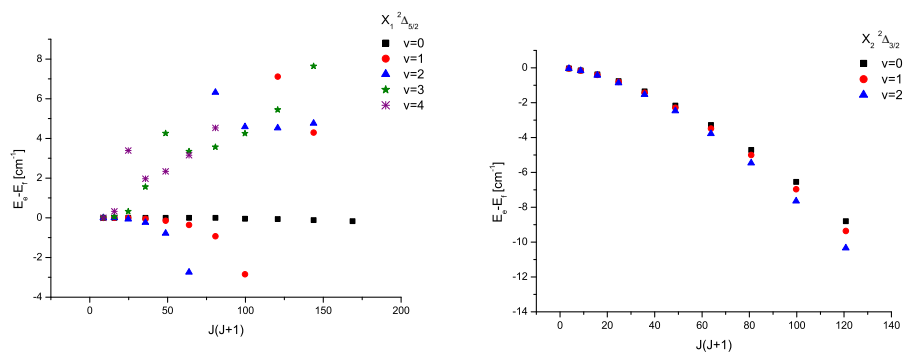
За да се анализират възможните пертурбации в първо приближение, на фигури 25-27 са показани наблюдаваните отмествания между e и f нивата на двете Ω компоненти на трите основни състояния за всички наблюдавани вибрационни нива (за ^{58}NiH). На пръв поглед може да се каже, че отместването нараства регулярно с $J(J+1)$ при повечето състояния, въпреки че, зависимостта не е линейна, както се очаква при просто Λ или, както е в случая на състояния с ненулев спин, Ω -удвояване. Явни пертурбации се наблюдават при всички вибрационни нива с $v \geq 1$ на $X^2\Delta_{5/2}$ състоянието и при $v = 0$ на $W_2^2\Pi_{1/2}$ състоянията. Това е удивително, защото тези две състояния не са свързани директно помежду си. Очевидно е нужен по-задълбочен анализ на експерименталните данни. От фигури 25-27, например, се вижда също така, че Ω -удвояването при останалите състояния води до разцепвания от порядъка на десетки cm^{-1} , а при $V^2\Sigma_{1/2}^+$ дори на стотици cm^{-1} , докато при $X^2\Delta_{5/2}$ и $W_2^2\Pi_{1/2}$ състоянията разликите са (с редки изключения) на порядък по-малки. Следователно, вероятно локални пертурбации може да бъдат открити и при останалите електронни състояния на мултиплета при намиране на адекватен модел за тяхното описание.

Депертурбационен анализ в NiH

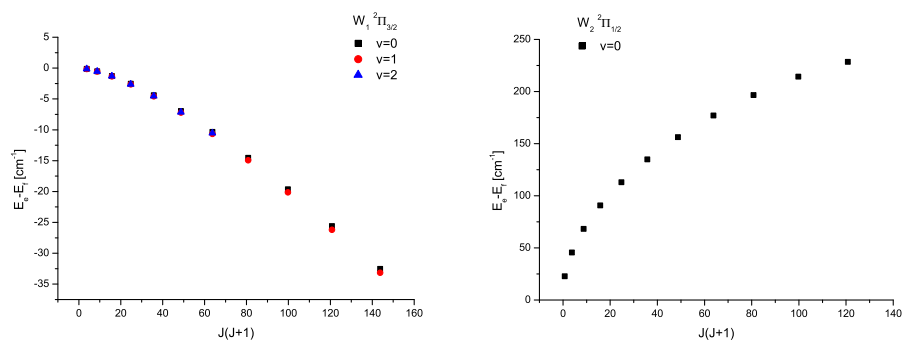
Депертурбационният анализ на основните състояния на NiH е описан в част 5.2.2 на дисертацията.

Представените на фигура 24 потенциални криви трябва да се тълкуват като криви, описващи основните състояния в случай (с) по Хунд, защото при тях явно е отчетено спин-орбиталното взаимодействие и всяка от Ω компонентите е представена с отделна потенциална крива. При по-нататъшно подобряване на тези потенциални криви по метода IPA (метод за определяне на потенциалната крива на дадено молекулно състояние разгледан в част 3.6.2 от дисертацията) (за ^{58}NiH) бе постигнато съгласие между експерименталните енергии и пресметнатите чрез уравнението на Шрьодингер в рамките на $1-2 \text{ cm}^{-1}$, като единични отклонения достигаха до $5-10 \text{ cm}^{-1}$. Тези отклонения говорят за качеството на избрания модел, а именно единични потенциални криви за случай (с) по Хунд. Това, което се пренебрегва в това приближение и води до несъгласие с експерименталните наблюдения са разнообразните ротационни пертурбации, които само частично може да се опишат с ефективни изрази, подобно на Ω -удвояването, и неадиабатичните поправки. Именно наличието на неадиабатични поправки, прави разглеждането на супермултиплета неудобно в случай (с) по Хунд, въпреки че, това приближение е много по-добро от приближението на случай (а) по Хунд. В случай (а) по Хунд вместо пет има три електронни състояния $X^2\Delta$, $W^2\Pi$ и $V^2\Sigma^+$, описани с отделни потенциални криви и свързани с ротационни и спин-орбитални пертурбации (описани в част 3.8 от дисертацията).

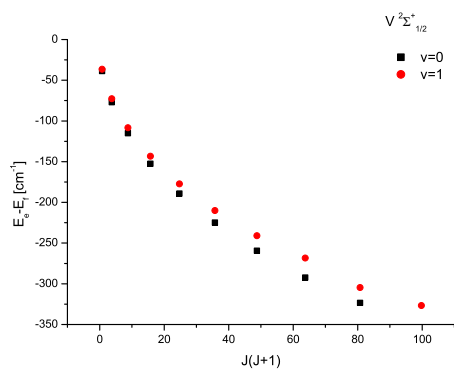
Моделът е описан подробно в част 3.9 от дисертацията. Той се основава на три потенциални криви $U_\Lambda(R)$ съответно за състоянията $X^2\Delta$, $W^2\Pi$ и $V^2\Sigma^+$. Те са свързани със спин-орбитални и ротационни пертурбации. Депертурбационният анализ се състои в намирането на кривите на потенциалната енергия $U_\Lambda(R)$ и



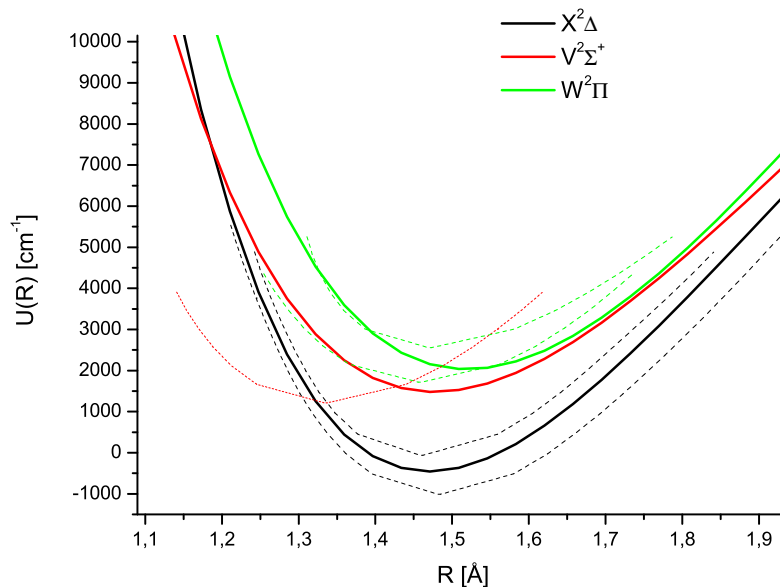
Фигура 25: Наблюдавано отместване между e и f нивата на двете Ω компоненти на $X^2\Delta$ състоянието за ^{58}NiH .



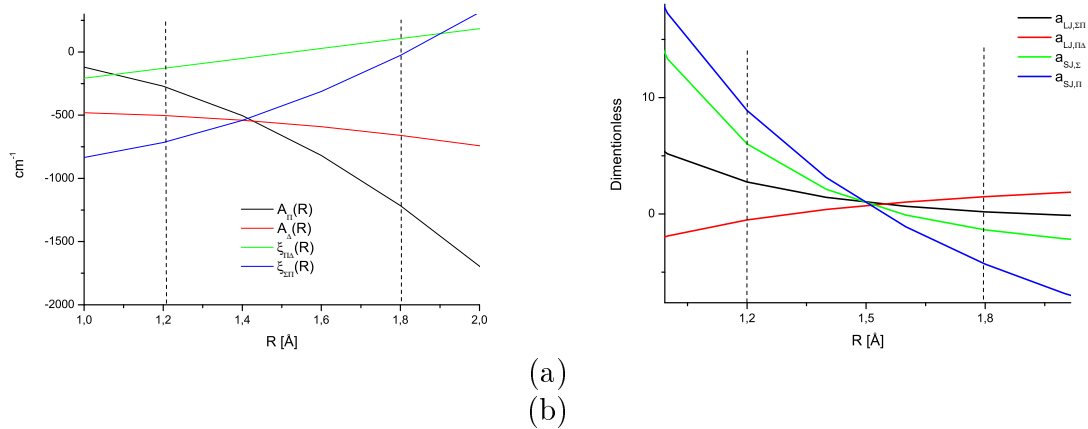
Фигура 26: Наблюдавано отместване между e и f нивата на двете Ω компоненти на $W^2\Pi$ състоянието за ^{58}NiH .



Фигура 27: Наблюдавано отместване между e и f нивата на $V^2\Sigma^+$ състоянието за ^{58}NiH .



Фигура 28: Потенциални криви за случай (а) по Хунд, описващи основните състояния на молекулата NiH. С пунктир са показани съответстващите им криви от случай (с) по Хунд.



Фигура 29: Диагонални и извъндиагонални радиални функции на спин-орбиталното взаимодействие (а) и мащабиращи множители на ротационните радиални функции (b).

радиалните функции на свързващите оператори. Целта е да се намерят такива потенциали, че пресметнатите нива да съвпадат с експерименталните в рамките на тяхната грешка. Подробно депертурбационният анализ, който включва съста-

вяният модел, програмният код и намирането на оптимални параметри на модела са разгледани в част 5.2 от дисертацията. В тази част са показани предварителни резултати от депертурбационния анализ. С потенциалните криви, изобразени на фигура 28, и радиалните функции, показани на фигура 29, след диагонализиране на матрицата на хамилтониана, пресметнатите енергии се отличават от експерименталните за трите изотопомера със средноквадратично отклонение около 1 cm^{-1} . Това отклонение надвишава многократно експерименталната грешка и моделът не може да се счита в никакъв случай за завършен. Въпреки това, предвид сложността на задачата, създаденият на този начален етап модел също заслужава внимание.

Интересно е да се коментират получените потенциални криви. На фигура 28 с непрекъснати линии са показани кривите от депертурбационния анализ (случай (а) по Хунд), а с прекъснати линии – съответстващите им RKR криви от случай (с) по Хунд. Докато поведението на $X^2\Delta$ състоянието е обяснимо – спин-орбиталното взаимодействие води до две почти идентични потенциални криви, отместени спрямо началната, кривата на състоянието $V^2\Sigma^+$ в случай (с) по Хунд е силно отместена към по-малки междуядрени разстояния. Това може да се обясни с факта, че това е RKR крива, получена от експерименталните данни. Освен силното спин-орбитално взаимодействие, експерименталните данни отразяват действието и на ротационните пертурбации, чиито матрични елементи зависят от $\sqrt{J(J+1)}$. Във втори порядък от теория на пертурбацията, това води до поправки към енергиите от вида $qJ(J+1)$. Зависимостта от $J(J+1)$ позволява константата q да се добави към ротационната константа. Следователно ротационните взаимодействия при NiH ефективно водят до увеличаване на ротационната константа, което е еквивалентно на отместване на потенциалната крива към по-малки междуядрени разстояния. За големината на тези ротационни поправки свидетелства разликата в енергиите на e и f нивата (фигура 27), която е от порядъка на стотици cm^{-1} . Следователно получената RKR крива не е чиста крива от случай (с) по Хунд, а по-скоро ефективна крива, включваща донякъде освен спин-орбиталното, също така и ротационните взаимодействия. Същото се отнася и за състоянието $W_2^2\Pi_{3/2}$, макар и в по-малка степен.

В част 5.2.3 от дисертацията са представени таблици, в които са сравнени експериментално получените енергии на термовете с пресметнатите с модела от настоящето изследване. Както вече беше споменато, отклоненията надвишават многократно експерименталната грешка и работата по модела ще бъде продължена. Освен, че ще се включат повече радиални функции (за повечето ротационни взаимодействия), ще се търсят контакти с теоретични групи, които да оценят формата на радиалните функции, така че при депертурбационния анализ да се тръгне от едно по-добро начално приближение.

Глава 6. Заключение

Настоящият дисертационен труд е посветен на изследване на молекулата NiH и оптимизиране на методите за нейното получаване в лабораторни условия. Лабо-

раторните изследвания на NiH, и на металните хидриди като цяло, са важен източник за разбиране и интерпретиране на спектрите, получени от слънчеви петна, студени звезди и други звездни обекти.

Описан е нов коаксиален газоразряден източник, предназначен за производство на метални хидриди. Той е интересен с това, че осигурява поглъщане в стълб с добре дафинирана дължина, а също така при определени условия в центъра на анода се образува тъмно пространство, което е от особен интерес за изследване на лазерноиндуцирана флуоресценция на желаните молекули. Бяха изследвани различни работни режими на източника с цел да се намерят най-подходящите условия за получаване на желаните молекули. Новият газоразряден източник е подходящ предимно за абсорбционни измервания. Получените концентрации на молекулите NiH са от порядъка на $10^9 - 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, което е добро постижение, сравнимо с резултатите, посочени в литературата [27, 28, 23]. За да се изяснят режимите на работа на източника и да се оптимизира конструкцията му, бяха направени допълнителни изследвания. От една страна, бяха използвани методите на спектралната диагностика на плазмата, за да се потърси връзка между процесите, свързани с образуването на молекулите NiH в разряда, и останалите реакции. От друга страна, разрядът бе описан с теоретичен модел, за да се изясни поведението му при различните експериментални условия и как те влияят върху получаването на молекулите NiH. Беше направен важен за работата на подобни източници извод, че молекулите се получават най-вероятно на повърхността на катода като резултат от реакция на метала и адсорбирания водород.

Първата конструкция на тръбата прижежава особености, които биха затруднили продължителна работа и измервания на лазерноиндуцирана флуоресценция. Катодите бързо се нагриват и това води на намаляване на концентрацията на молекули. Едновременно с това, при оптималните ток и налягане в центъра на тръбата не се наблюдава желаното тъмно пространство. След анализ на резултатите от числените симулации, част от недостатъците на тръбата бяха постепенно отстранени чрез разработването на три модификации на източника. Последната модификация, описна в част 4.6.3 от дисертацията, се оказа най-успешна и бе изпратена в Лабораторията по молекулна и йонна спектроскопия в Университета в гр. Лион, Франция, където беше използвана за по-нататъшни изследвания на молекулите NiH и FeH.

В дисертационния труд са описани обработката и анализа на лазерноиндуцирани спектри, получени за изотопомерните компоненти ^{60}NiH и ^{62}NiH в гр. Лион, Франция. От експерименталните спектри са идентифицирани общо 6230 линии (за трите изотопа ^{58}NiH , ^{60}NiH и ^{62}NiH), което води до 1700 терма на ротационно-вибрационни нива. Тези резултати обогатяват наличната информация за тази молекула. Бе направен опит да се опише сложната енергетична структура на групата от нисколежащи електронни състояния в случаи (а) и (с) по Хунд. Отчитането на забелязаните пертурбации наложи да се разработи модел, който се основава на решаването на система от пет свързани уравнения на Шрьодингер. В него се търсят потенциални криви и радиални функции на свързващите състоянията операто-

ри, които да възпроизведат експерименталните наблюдения в рамките на тяхната грешка. Тази задача, поради своята сложност и трудоемкост, не е решена до край. Намерените функции и потенциални криви описват експерименталните термове със стандартно отклонение 0.8 cm^{-1} , което все пак е добро постижение предвид, че пертурбациите в системата са от порядъка на няколко стотин cm^{-1} .

Приноси

- Получени са нови експериментални данни за изотопомерите ^{60}NiH и ^{62}NiH , чрез селективно лазерно възбуждане. Идентифицирани са 3273 линии за изотопомер ^{60}NiH , даващи 840 терма, и 904 линии за изотопомер ^{62}NiH , даващи 342 терма. Направен е опит за депертурбационен анализ.
- Изградени са четири нови коаксиални газоразрядни източници за получаване на молекулите NiH. Новата конструкция е удачна и се използва за спектроскопия на метални хидриди и от други колеги.
- Работата на новите източници е изследвана посредством абсорбционна лазерна спектроскопия, спектрална диагностика на плазмата и числени симулации.

Лични приноси на автора

- Обработка на спектрите за изотопомер ^{60}NiH и ^{62}NiH , получени при селективно лазерно възбуждане в трите изотомера на молекулата. Идентифицирани са 3273 линии за изотопомер ^{60}NiH , даващи 840 терма, и 904 линии за изотопомер ^{62}NiH , даващи 342 терма.
- Тестване на програмите за обработка на експерименталните данни за двата изотомера ^{60}NiH и ^{62}NiH .
- Участие в обсъждането на депертурбационния анализ на свързаните молекулни състояния в молекулата NiH.
- Участие в изграждането на нов газоразряден източник, разработен за получаване на молекулите NiH.
- Подготовка на експериментална постановка за абсорбционна спектроскопия. Обработка на записаните абсорбционни спектри. Определяне на коефициента на поглъщане и концентрацията на молекулите NiH.
- Обсъждане на резултатите от направените числени симулации, описващи разряда.
- Участие в разработването и тестването на три газоразрядни източника с цел оптимизиране на вече съществуващия източник.

- Участие в експеримент, посветен на спектрална диагностика на водородна плазма, чрез изследване профила на H_{α} линията от серията на Балмер.
- Участие в дискусиите и тестовите на програмите, използвани за описание на експерименталните интерферограми.
- Обработка на записаните интерферограми и участие в анализа на получените резултати.

Публикации на автора в научни списания

1. I. Bozhinova, St. Kolev, M. Dimitrova, Tsv. Popov, and A. Pashov
"Discharge tube with coaxial geometry for efficient production of metal hydrides"
Rev. Sci. Instrum., **84**, 093107, (2013)
2. I. Bozhinova, St. Kolev, M. Dimitrova, Tsv. Popov, and A. Pashov
"Metal hydrides studied in gas discharge tube"
J. Phys.: Conf. Ser., **715**, 012002, (2016)
3. I. Bozhinova, S. Iordanova, and A. Pashov
"Investigation of the hydrogen neutrals in a discharge source used for production of metal hydrides"
J. Phys.: Conf. Ser., **700**, 012002, (2016)
4. I. Bozhinova, S. Iordanova, and A. Pashov
"Analysis of H_{α} spectral line profile in a DC hydrogen discharge"
J. Phys.D:Appl.Phys., **49**, 475201, (2016)

Доклади на научни конференции

1. И. Божинова, А. Пашов
"Лазерна спектроскопия на метални хидриди"
Втори национален конгрес по физически науки София, България, септември 2013
2. И. Божинова, А. Пашов
"Лазерна спектроскопия на метални хидриди"
Шеснадесети Зимен семинар "Интердисциплинарна физика - модерната физика" на младите учени и докторанти творчески дом на БАН "Златни мостове Витоша, България, декември 2013

Доклади на конференции, представени като постери

1. I. Bozhinova, M. Dimitrova, Tsv. Popov, A. Pashov
"Laser spectroscopy in NiH"
10th European Conference on Atoms Molecules and Photons Salamanca, Spain, July 2010
2. I. Bozhinova, M. Dimitrova, St. Kolev, Tsv. Popov, A. Pashov
"New discharge source for laser spectroscopy in metal hydrides"
22nd Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy Dijon, France, August 2011
3. I. Bozhinova, M. Dimitrova, St. Kolev, Tsv. Popov, A. Pashov
"New discharge source for laser spectroscopy in metal hydrides"
5th International Workshop and Summer School on Plasma Physics Kiten, Bulgaria, June 2012
4. I. Bozhinova, M. Dimitrova, St. Kolev, Tsv. Popov, A. Pashov
"Discharge tube with coaxial geometry for efficient production of metal hydrides"
Втори национален конгрес по физически науки София, България, Септември 2013
5. I. Bozhinova, M. Dimitrova, St. Kolev, Tsv. Popov, A. Pashov
"Discharge tube with coaxial geometry for efficient production of metal hydrides"
18th International Summer School on Vacuum, Electron and Ion Technologies Sozopol, Bulgaria, October 2013
6. I. Bozhinova, S. Iordanova, A. Pashov
"Investigation of the hydrogen neutrals in discharge source used for production of metal hydrides"
19th International Summer School on Vacuum, Electron and Ion Technologies Sozopol, Bulgaria, September 2015

Библиография

- [1] Peter Bernath. Metal Hydrides in Astronomy. *AIP Conf. Proc.*, 855:143–148, 2005.
- [2] H. Wohl. On molecules in Sunspots. *Solar Physics*, 16:362–372, 1971.
- [3] D. L. Lambert and E. A. Mallia. Identification of NiH in the Sunspot spectrum. *Mon. Not. R. astr. Soc.*, 151:437–447, 1971.
- [4] J. Cohen R. F. Wing and J. W. Brault. . *The Astrophysical Journal*, 216:659–664, 1977.
- [5] J. D. Kirkpatrick. New spectral types L and T . *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, 43:195–245, 2005.
- [6] J. A. Valenti, C. Johns-Krull. Magnetic field measurements for cool stars. *ASP Conf. Series*, 248:179–187, 2001.
- [7] C. Johns-Krull, J. A. Valenti. . *ApJ*, 459:L95, 1996.
- [8] R. F. Wing, W. K. Ford. . *Pub. Astron. Soc. Pasific*, 81:527–593, 1969.
- [9] M. P. Guse, R. J. Blint, and A. B. Kunz. Potential energy curves for NiH and NiH₂. *Int. J. quant. Chem.*, 11:725–732, 1977.
- [10] B. O. Roos M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn. A theoretical study of NiH. Optical spectrum and potential curves. *Mol. Phys.*, 47:127–143, 1982.
- [11] S. P. Walch, C. W. Bauschlicher. CASSCF/CI calculations for first row transition metal hydrides. The TiH(⁴Φ), VH(⁵Δ), CrH(6Σ), MnH(⁷Σ⁺), FeH(⁴, 6Δ), and NiH (²Δ) states. *J. Chem. Phys.*, 78:4597–4605, 1983.
- [12] W. Zou, W. Liu. Theoretical study on the low-lying electronic states of NiH and NiAt. *J. Comput. Chem.*, 28:2286–2298, 2007.
- [13] R. Scullman, S. Lofgren, S. Adakkai Kadavathu. The spectrum of NiH. Some new transitions. *Physica Scripta*, 25:295–301, 1982.

- [14] S. Adakkai Kadavathu, R. Scullman, J.A. Gray, Mingguang Li, R.W. Field. New low-lying states in NiH: Rotational analysis with the aid of Laser-Induced Dispersed Fluorescence Spectroscopy. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 140:126–140, 1990.
- [15] S. Adakkai Kadavathu, R. Scullman, R. W. Field, J. A. Gray, M. Li. Excited states of NiH and NiD in the 15500 cm^{-1} –19000 cm^{-1} region: rotational analysis with the aid of laser-induced fluorescence spectroscopy. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 147:448–470, 1991.
- [16] Jing-ru Guo and Tingting Wang and Zhaoxia Zhang and Congxiang Chen and Yang Chen*. Analysis of the LIF Spectroscopy of Nickel Hydride in 19000–21400 cm^{-1} . *Ch. J. Chem. Phys.*, 21:308, 2008.
- [17] T. M. Upton. . *J. Am. Chem. Soc.*, 106:1561–1571, 1984.
- [18] NIST. Atomic Spectra Database
. http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels_form.html.
- [19] C. M. Marian. Quasirelativistic calculation of the vibronic spectra of NiH and NiD. *J. Chem. Phys.*, 93:1176, 1990.
- [20] C. Marian, M. Blomberg, P. Siegbahn. Multireference and relativistic effects in NiH. *J. Chem. Phys.*, 91:3589, 1989.
- [21] Jeffrey A. Gray, Mingguang Li, Thomas Nelis and Robert W. Field. The electronic structure of NiH: the Ni^+3d^92D supermultiplet. *J. Chem. Phys.*, 95:7164, 1991.
- [22] A. G. Gaydon and R. W. B. Pearse. Band spectrum of nickel hydride: bands at 5713,6246 and 6424. *Proc. Roy. Soc. A*, 148:312–335, 1935.
- [23] R. Vallon, S. H. Ashworth, P. Crozet, R. W. Field, D. Forthomme, H. Harker, C. Richard, and A. J. Ross. Room-Temperature Metal-Hydride Discharge Source, with Observation on NiH and FeH. *J. Phys. Chem. A*, 113:13159–13166, 2009.
- [24] A. Heimer. Das rote Bandenspektrum des Nickelhydrids. *Z. Phys.*, 105:56–72, 1937.
- [25] Popov Tsv. K., Dimitrova M., and Dias F. . *Vacuum*, 76:417–420, 2004.
- [26] Popov Tsv. K., Dimitrova M., Dias F., Tsaneva V. N., Stelmashenko N. A., Blamire M. G., and Barber. Z. H. . *Journal of Physics Conf. Series*, 44:60–69, 2006.
- [27] L. C. O’Brien and J.J. O’Brien. Laboratory measurements of NiH by Intracavity Laser Absorption Spectroscopy. *The Astrophysical Journal*, 621:554–556, 2005.

- [28] M. Li, J. A. Gray, R.W. Field. A multipass, magnetically, confined sputter source for absorption-based spectroscopy of transient molecules:the spectrum of NiH . *Chemical Physics*, 117:171–176, 1989.
- [29] John Brown and Alan Carrington. *Rotational spectroscopy of diatomic molecules*. Cambridge University Press, New York, 2003.
- [30] E. Li Ayers and W. Benesch. Shapes of atomic-hydrogen lines produced at a cathode surface. *Phys. Rev. A*, 37:194–199, 1988.
- [31] C. Barbeau and J. Jolly. Spectroscopic investigation of energetic atoms in a dc hydrogen glow discharge. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 23:1168–1174, 1990.
- [32] N. Cvetanović, B. M. Obradović, and M. Kuraica. Influence of cathode material on generation of energetic hydrogen atoms in a glow discharge. *J. Appl. Phys.*, 109:013311, 2011.
- [33] Z. Petrović and V. Stojanović. Anomalous Doppler broadening of hydrogen lines due to excitation by fast neutrals in low pressure Townsend discharges. *Mem. S. A. It.*, 7:172–181, 2005.
- [34] S. Iordanova and A. Pashov. Spectral diagnostics based on Doppler-broadened H α line shape in a single element of matrix source. *AIP Conf. Proc.*, 1655:040012, 2015.
- [35] S. Iordanova, T. Paunska, and A. Pashov. Spectroscopic study of neutral species in a planar-coil inductive discharge in hydrogen. *J. Phys. D*, 48:485204, 2015.
- [36] I. Bozhinova, S. Iordanova, and A. Pashov. Analysis of H α spectral line profile in a DC hydrogen discharge. *J. Phys.D*, 49:475201, 2016.
- [37] G. Ehrlich. Molecular dissociation and reconstitution on solids. *J. Chem. Phys.*, 31:1111–1126, 1959.
- [38] C. H. Bartholomew. Hydrogen adsorption on supported cobalt, iron and nickel. *Catalysis Lett.*, 7:27–52, 1990.
- [39] R. Aratari and W. Eckstein. Backscattering of atomic and molecular hydrogen from nikel and carbon. *Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B*, 42:11–18, 1989.
- [40] M. A. Lieberman and A. J. Lichtenberg. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. Wiley, New York, 1994.
- [41] G. Dobrev. *Laser spectroscopy for coherent manipulation and state-specific probing of atoms and molecules*. PhD dissertation, Sofia University and Universite Claude Bernard Lyon 1, June 2016.

- [42] W. Demtröder. *Atoms, Molecules and Photones*. Springer-Verlag, Berlin, 2005.
- [43] R. Vallon, C. Richard, P. Crozet, G. Wannous, A. J. Ross. Laboratory measurements of NiH by Fourier transform Dispersed Fluorescence. *The Astrophysical Journal*, 696:172–175, 2009.
- [44] C. Richard. *Spectroscopie électronique et effet Zeeman dans le radical NiH*. PhD dissertation, Université Claude Bernard Lyon 1, November 2010.