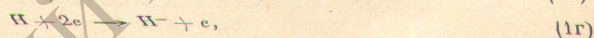
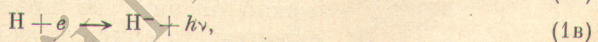
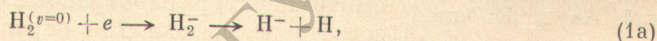


## СВЕЧЕНИЕ АТОМНЫХ ЛИНИЙ В УСЛОВИЯХ ИОН-ИОННОЙ РЕКОМБИНАЦИИ И КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ Н<sup>-</sup>

В. В. Кучинский, В. Г. Мишаков, А. С. Тиболов и А. М. Шухтин

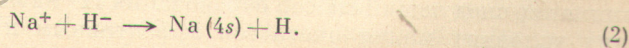
Наблюдалось изменение характера свечения атомных линий щелочных металлов при добавлении водорода. Условия разряда таковы, что основным механизмом заселения возбужденных уровней щелочных металлов являлась ион-ионная рекомбинация с водородом. Оказалось, что ряд особенностей наблюдавшегося свечения и значение концентрации Н<sup>-</sup>, которую удалось оценить, не могут быть объяснены в рамках обычного механизма образования Н<sup>-</sup> — диссоциативного прилипания при учете молекул Н<sub>2</sub> лишь в основном колебательном состоянии. Расчет показывает, что в условиях плазмы средней плотности ( $n_e \approx 10^{14}$  см<sup>-3</sup>) основная доля отрицательных ионов образуется с участием возбужденных колебательных состояний.

В настоящей работе рассматривается эффективный механизм образования отрицательных ионов водорода Н<sup>-</sup> в плазме средней и большой плотности при концентрации электронов выше  $10^{13}$  см<sup>-3</sup>. При низких давлениях обычно принимаются во внимание следующие реакции образования Н<sup>-</sup>:



где Н<sub>2</sub><sup>(v=0)</sup> — молекула водорода в основном колебательном состоянии (v=0).

Как показано в работе [1], в импульсном разряде в смеси паров Na, Н<sub>2</sub> и инертного газа при плотностях тока порядка нескольких сот ампер на см<sup>2</sup> основным способом заселения Na\* является ион-ионная рекомбинация



На доводах, говорящих в пользу этого механизма, мы останавливаться не будем, отметим только, что в результате полной ионизации Na (остается менее  $10^{-5}$  от исходной концентрации Na) обычный путь заселения возбужденных состояний — возбуждение электронным ударом дает меньший вклад, нежели реакция (2). Таким образом, наблюдая свечение линий Na в таком разряде, можно сделать некоторые замечания о кинетике образования Н<sup>-</sup>.

На рис. 1 представлена зависимость от времени интенсивности свечения головной линии диффузной серии натрия 818 нм (3d—3p). Измерения проводились также на резонансных линиях и на линиях побочных серий щелочных металлов Na, K, Rb, Cs, Li, причем характер свечения в импульсе оставался практически одинаковым. Импульсный разряд с модулятора на жестких лампах длительностью 8 мкс, ток 60÷80 А, напряжение на анодах ламп 10÷12 кВ пропускался через разрядную трубку диаметром 12 мм, помещенную в печь. Нагреванием печи в трубке создавались пары Na; концентрация атомов Na определялась мето-

дом крюков Рождественского. В трубку могли напускаться инертные газы и водород. Входная щель спектрографа помещалась в фокус линзы и диафрагмировалась, что обеспечивало наблюдение высвечивания из центральных частей разрядной трубки. Основные наблюдения проводились в режиме, характеризующемся следующими параметрами  $n_e \approx (3 \pm 1) \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$  ( $n_e$  определялась по уширению водорода  $H_\beta$ ),  $p_{\text{Ne}} = 4$  тора,  $T_e = (70 \pm 8) \cdot 10^4 \text{ К}$  ( $T_e$  определялась методом двойного зонда). При добавлении в разряд водорода при парциальном давлении до 1 тора  $n_e$  и  $T_e$  оставались в пределах погрешности неизменными. Осциллограммы на рис. 1 сняты в этом режиме. Рис. 1, а — импульс тока, б — свечение в смеси Na—Ne, в — свечение в смеси Na—Ne—H<sub>2</sub>. Как видно из рис. 1, с введением водорода характер свечения резко меняется. Из характерных изменений, связанных с введением водорода, отметим: появляется свечение во время разряда (как видно из рис. 1, б, в смеси Na—Ne свечение присутствует только на переднем фронте разряда, пока не произошла полная ионизация Na); исчезает длительное послесвечение, рекомбинация происходит за 4 мкс; добавка излучения, связанная с добавлением водорода, нарастает в течение 5 мкс.

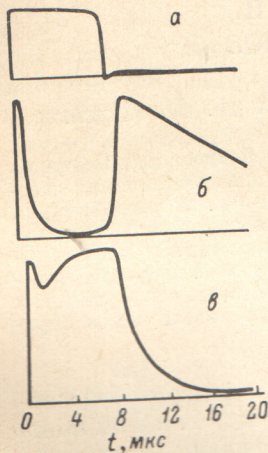
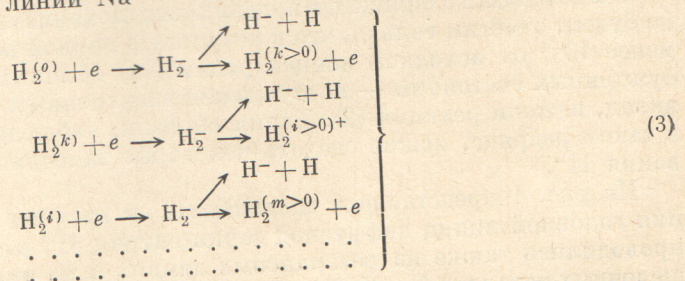


Рис. 1. Свечение линий Na I 818 нм.

а — импульс тока, б — свечение в смеси Na—Ne,  $p_{\text{Ne}} = 4$  тора, в — свечение в смеси Na—Ne—H<sub>2</sub>,  $p_{\text{H}_2} = 1$  тор.

Нетрудно заметить, что свечение, которое мы объясняем реакцией (2), при добавлении водорода не может обладать последними свойствами, если исходить из старых механизмов (1). Во-первых, эти механизмы давали бы время нарастания не больше времени жизни H<sup>-</sup>, которое даже за счет одной только реакции (2) в наших условиях меньше  $10^{-7} \text{ с}$  ( $\tau_{\text{H}^-} \ll \leq 1/\alpha_{i-i} n_e$ , где  $\alpha_{i-i}$  — коэффициент ион-ионной рекомбинации, равный  $\alpha_{i-i} \approx 10^{-7} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ ). Что же касается послесвечения, то если даже предположить, что температура электронов в ближнем послесвечении достаточно высока для образования H<sup>-</sup> по реакции (1а), концентрация H<sup>-</sup> в послесвечении, которую можно оценить из времени рекомбинации плазмы, оказывается слишком велика. Действительно, предположим, что рекомбинация полностью связана с процессом (2), тогда время рекомбинации равно  $\tau_r = 1/\alpha_{i-i} n_{\text{H}^-}$ . Отсюда получаем при  $\alpha_{i-i} = 3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$  [2],  $n_{\text{H}^-} = 10^{12} \text{ см}^{-3}$ , что на порядок превышает концентрацию H<sup>-</sup>, рассчитанную в работе [1] для тех же условий при учете реакции (1а).

Для объяснения полученных результатов мы предлагаем принять во внимание следующий способ образования H<sup>-</sup> из молекулы H<sub>2</sub>, который в наших условиях может оказаться эффективным и объяснить наблюдаемые особенности свечения линий Na



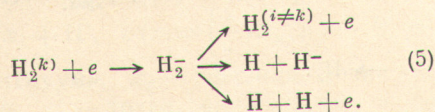
По существу предлагаемый механизм сводится к многократному возбуждению молекулы H<sub>2</sub> электронным ударом с последующим образованием H<sup>-</sup> из колебательно-возбужденных состояний.

Эффективность этого механизма по сравнению с механизмом (1) связана с тем, что при реакции (1) из-за малого времени жизни автоионизационного

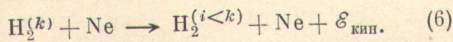
состояния  $H_2^-$  только небольшая часть ( $\approx 10^{-(2+3)}$ ) образовавшихся в результате прилипания электрона молекул  $H_2^-$  живет достаточно долго, чтобы в результате разбега ядер система прошла критические точки ( $(R_+)$  и  $(R_-)$  рис. 2) и перешла в устойчивое состояние, дающее в дальнейшем ион  $H^-$ . Значительно большая часть  $\sim 10^{-1}$  [3] образовавшихся в результате прилипания электрона молекул  $H_2^-$  за счет автоионизации перейдет в возбужденные колебательные состояния  $H_2$ . Предложенный нами механизм учитывает вклад в образование отрицательных ионов именно этих колебательно-возбужденных молекул водорода. Очевидно, что необходимым условием эффективности предложенного механизма является условие

$$\tau_k \approx A_{ke}^{-1},$$

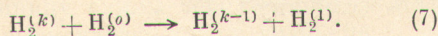
где  $\tau_k$  — полное время жизни в  $k$ -том колебательном состоянии за счет всех процессов разрушения этого уровня, а  $A_{ke}$  — вероятность процесса



При оценке  $\tau_k$ , кроме процесса (5), нужно учесть, очевидно, процесс превращения энергии колебательного движения в кинетическую энергию молекул



и для всех уровней с  $k > 1$  процессы колебательно-колебательного размена



Как известно, сечение реакции (6) очень мало ( $\approx 10^{-19}$  см<sup>2</sup>), сечение реакции (7) значительно больше ( $\approx 10^{-16}$  см<sup>2</sup>). Таким образом, в наших условиях  $\tau$  за счет процессов (5) и (7) порядка  $3 \cdot 10^{-6}$  с, что при сечении  $\sigma \approx 10^{-16}$  см<sup>2</sup> для реакции (5) приводит к выполнению в наших условиях равенства (4). Разумеется, в электронных пушках, где обычно определяется сечение прилипания и в плазме малой электронной плотности предложенный механизм можно не учитывать, но в условиях мощного разряда, как нам кажется, учет его обязателен.

Предложенный механизм хорошо объясняет по крайней мере одну из наблюдавшихся особенностей свечения линий натрия: время нарастания свечения может быть связано с временем заселения колебательных уровней молекулы  $H_2$ . Кроме того, может быть объяснено превышение концентрации  $H^-$  по сравнению с рассчитанной в [1].

Нами проведены некоторые теоретические оценки эффективности данного механизма. Полную картину образования  $H^-$  можно получить, решив систему уравнений (8) для заселенностей возбужденных колебательных уровней  $H_2$

$$\frac{dn_i(t, T)}{dt} = -n_i(t, T) \bar{Q}_i(T) + \sum_{k=1}^{16} n_k(k, T) \bar{P}_{ki}(T), \quad (8)$$

где  $\bar{Q}_i(T)$  — есть суммарная вероятность процессов, приводящих к образованию иона  $H_2^-$  и к переходу молекулы  $H_2^{(i)}$  в другое состояние по одному из трех каналов (5).

Возможность появления  $i$ -го состояния, описываемое вторым слагаемым (8)  $\bar{P}_{ki}(T)$ , следует понимать как вероятность образования молекулы в  $i$ -состоянии за счет столкновения электрона с молекулой в  $k$ -м состоянии, т. е. вероятность первого канала (5).

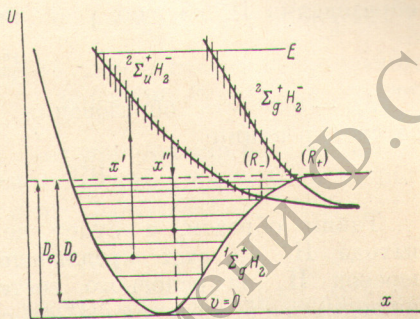


Рис. 2. Схема термов молекулы  $H_2$  и молекулярного иона  $H_2^-$ .

Зная заселенность колебательных уровней, легко вычислить общий поток образующихся при развале  $\text{H}_2^-$  отрицательных ионов  $\text{H}^-$ . Для вычисления коэффициентов в системе уравнений (8), кроме параметров молекулы  $\text{H}_2$ , в основном состоянии необходимо знать положение и полуширину термов  $^2\Sigma_u^+$  и  $^2\Sigma_g^+$  молекулы  $\text{H}_2^-$ , которые могут быть взяты из работ [4]. Однако решение системы (8) связано с большим объемом вычислительной работы, поэтому в этой статье мы ограничимся некоторыми оценками.

Прежде всего интересно оценить максимально возможную скорость образования  $\text{H}^-$  за счет предложенного механизма и сравнить ее со скоростью образования  $\text{H}^-$  за счет реакции (1а).

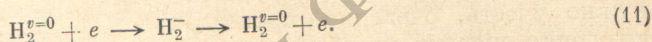
Нами вычислялась величина

$$\alpha \equiv \frac{I_{\text{прил.}}^0 - I_{00}}{I_{0\infty}}, \quad (9)$$

где  $I_{0\infty}$  — скорость образования  $\text{H}^-$  за счет реакции (1а).  $I_{\text{прил.}}^0$  — скорость образования  $\text{H}_2^-$  за счет реакции



$I_{00}$  — скорость образования  $\text{H}_2$  в основном колебательном состоянии за счет реакции

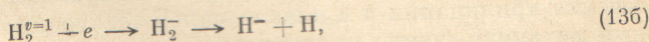
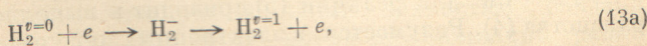


Таким образом,  $\alpha$  будет действительно характеризовать увеличение выхода  $\text{H}^-$  за счет предложенного механизма, если предположить, что перевод  $\text{H}_2$  из основного состояния в колебательное в конечном итоге приводит к образованию  $\text{H}^-$  за счет диссоциативного прилипания из возбужденного колебательного состояния. Для этого необходимо, чтобы  $n_e$  была достаточно большой для выполнения условия  $\tau_k \gg \tau_k$ .

Кроме того, интересно рассмотреть величину

$$\beta \equiv \frac{I_{01\infty}}{I_{0\infty}}, \quad (12)$$

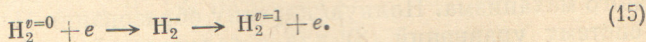
где  $I_{01\infty}$  — скорость образования  $\text{H}^-$  за счет реакции



Причем для простоты вычислений будем считать, что реакция (13b) идет только из внешней точки поворота колебательного терма  $v=1$ . Очевидно, что для  $I_{01\infty}$  справедливо выражение

$$I_{01\infty} = I_{01} \eta_{1\infty}, \quad (14)$$

где  $I_{01}$  — скорость образования  $\text{H}_2$  в первом колебательном состоянии за счет реакции.



$\eta_{i\infty}$  — вероятность того, что ион  $\text{H}_2^-$ , образовавшийся при прилипании электрона к  $\text{H}_2$  в  $i$ -том колебательном состоянии, дает при диссоциации  $\text{H}^-$ ;  $\eta_{ik}$  — вероятность того, что ион  $\text{H}_2^-$ , образовавшийся при прилипании электрона к  $\text{H}_2$  в  $i$ -том колебательном состоянии, дает при автоионизации  $\text{H}_2$  в  $k$ -м колебательном состоянии. Очевидно, что представив  $I_{ik}$  через скорость прилипания электрона из  $i$ -того состояния и соответствующие вероятности  $\eta_{ik}$ , для  $\alpha$  и  $\beta$  можно получить

$$\alpha = \frac{1 - \eta_{00}}{\eta_{0\infty}}, \quad (16)$$

$$\beta = \frac{\eta_{01} \eta_{1\infty}}{\eta_{0\infty}}. \quad (17)$$

Для  $\eta_{ik}$  мы предполагали правильными следующие выражения:

$$\eta_{i\infty} = \exp \left[ - \int_{x_i}^R 2\Gamma(x) \frac{dx}{v(x)} \right], \quad (18a)$$

$$\eta_{i,i} = \exp \left[ - \int_{x_i}^{1/2(x_i^{i+1} + x_i)} 2\Gamma \frac{dx}{v(x)} \right], \quad (18б)$$

$$\eta_{i,i+1} = \exp \left[ - \int_{x_i}^{1/2(x_i^{i+2} + x_i^{i+1})} 2\Gamma(x) \frac{dx}{v(x)} \right], \quad (18в)$$

где  $\Gamma(x)$  — полуширина термина  $H_2^-$ .

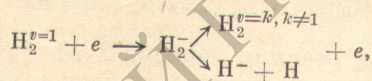
Предполагается следующее выражение для энергии термина  $H_2^-$ :  $E = E_0(x) + i\Gamma$ ,  $v(x) = \left\{ \frac{2}{\mu} [E_0(x_i) - E_0(x)] \right\}^{1/2}$ .  $R$  — точка выхода термина  $H_2^-$  из континуума,  $x_i$  — внешняя точка поворота для  $i$ -того колебательного уровня,  $x_k^i$  — точка наибольшей скорости заполнения уровня  $k$  за счет реакции.

$H_2^- \rightarrow H_2^{e=k} + e$  при образовании  $H_2^-$  за счет прилипания электрона к  $H_2$  в  $i$ -том колебательном состоянии. Согласно динамическому принципу Франка—Кондона, эта точка определяется из уравнения

$$E_0(x_i) - E_0(x_k^i) = \Theta_k - U_{H_2}(x_k^i),$$

где  $\Theta_k$  — энергия  $k$ -того колебательного уровня,  $U_{H_2}(x)$  — потенциальная энергия термина  ${}^1\Sigma_g H_2$ .

При таком определении  $\eta_{ik}$  автоматически выполняется нормировка на единицу суммы вероятностей развалов  $H_2^-$  по всем каналам. Кроме  $\alpha$  и  $\beta$ , нами вычислялась также величина  $\gamma$ , равная вероятности (в  $s^{-1}$ ) разрушения первого колебательного уровня за счет реакции



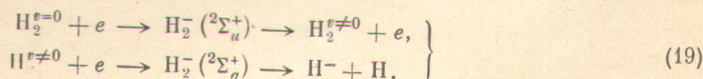
в условиях нашего эксперимента  $\gamma = (1 - \eta_{11}) n_e \langle \sigma v_e \rangle_1$ , где  $\langle \sigma v_e \rangle_i$  — вероятность прилипания электрона к  $H_2$  в  $i$ -том колебательном состоянии.

Из принципа детального равновесия следует, что  $\langle \sigma v_e \rangle_1$  связана с величиной  $\Gamma(x_1)$  соотношением

$$\langle \sigma v_e \rangle_1 = 2\Gamma(x_1) \frac{\omega_{H_2^-}}{\omega_{H_2}} \left( \frac{2\pi}{kT_e} \right)^{3/2} \exp \left\{ - \frac{E_0(x_1) - U_{H_2}(x_1)}{kT_e} \right\},$$

где  $\omega_{H_2}$ ,  $\omega_{H_2^-}$  — статические веса  $H_2$  и  $H_2^-$  соответственно. Величина  $\gamma^{-1}$  характеризует время установления потока  $H^-$  за счет реакций (13). Расчет  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  производился нами первоначально с учетом термина  ${}^2\Sigma_g^+$  молекул  $H_2^-$ . Выражение для  $E_0(x)$  и  $\Gamma(x)$  были взяты из работы [5]. Были получены следующие значения  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ :  $\alpha = 47$ ,  $\beta = 0.1$ ,  $\gamma^{-1} = 0.6$  мкс.  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  для термина  ${}^2\Sigma_g^+$  вычислялись также при  $E_0(x)$  и  $\Gamma(x)$ , рассчитанных в приближении потенциалов малого радиуса [6]. Получены следующие значения:  $\alpha = 37$ ,  $\beta = 6$ ,  $\gamma^{-1} = 1.0$  мкс.

Аналогичные вычисления для термина  ${}^2\Sigma_u^+$  молекулярного иона  $H_2^-$  нами не проводились, в связи с тем что вопрос о вкладе этого термина в реакцию (1a) в настоящее время не вполне ясен. Однако следует учесть влияние этого термина в следующем механизме:



Эффективность этого процесса можно характеризовать величинами  $\alpha^*$  и  $\beta^*$ , аналогичными  $\alpha$  и  $\beta$ ,

$$\alpha^* = \frac{1 - \eta'_{100} \langle \sigma v_e \rangle'_0}{\eta_{100} \langle \sigma v_e \rangle_0},$$

$$\beta^* = \frac{\langle \sigma v_e \rangle'_0}{\langle \sigma v_e \rangle_0},$$

где штрихом обозначены соответствующие вероятности для процессов, связанных с термом  $2\Sigma_u^+$  молекулярного иона  $\text{H}_2^-$ . Получены следующие значения  $\alpha^* = 70$ ,  $\beta^* = 1.8$ . Расчет величины  $\gamma^*$  не производился, так как предварительные оценки показали, что  $\gamma^* \gg \gamma$ .

Таким образом, эффективность предложенного механизма может быть охарактеризована величинами:  $\alpha_{\text{полн.}} = \alpha + \alpha^* = 120$ ,  $\beta_{\text{полн.}} = \beta + \beta^* = 2$ ,  $(\gamma_{\text{полн.}})^{-1} = (\gamma)^{-1} = 0.6$  мкс.

Как видно из полученного значения  $\alpha_{\text{полн.}}$ , выигрыш за счет многоступенчатого возбуждения может быть весьма значительным. Рассчитанные значения  $\beta$  и  $\beta^*$  показывают, что вклад процесса (13) в образовании  $\text{H}^-$  незначителен, а роль реакции (19) при  $v=1$  сравнима с прямым диссоциативным прилипанием.

Таким образом, предложенный механизм реализуется в основном через верхние возбужденные колебательные состояния молекулы  $\text{H}_2$ .

Отметим, что полученные значения  $\gamma^{-1}$  несколько меньше наблюдавшихся в экспериментах времен нарастания свечения линий  $\text{Na}$ , но, очевидно, полное время установления концентрации  $\text{H}^-$  за счет процесса (3) в целом, включая многоступенчатое возбуждение, может несколько раз превышать величину  $\gamma^{-1}$ .

В заключение рассмотрим еще один вариант предлагаемого механизма образования  $\text{H}^-$ , при котором первая часть процесса возбуждения колебательного уровня  $\text{H}_2$  происходит не за счет электронного удара, а за счет ударов второго рода с возбужденными атомами и молекулами. Например, возможна следующая реакция:



где  $k \leq 7$ . Сечение этой реакции порядка  $2 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$  и в некоторых условиях она может давать очень заметный вклад в заселение высоких колебательных уровней. Особенно выгодным обстоятельством является то, что в этой реакции высокие колебательные уровни заселяются не путем многоступенчатых переходов, а непосредственно. Кроме того, для высоких колебательных уровней мала вероятность разрушения их за счет процесса (7), так как из-за ангармоничности для молекулы  $\text{H}_2$  при  $v=6 \div 7$  реакция идет с дефектом  $\sim 5 kT_a$  при  $T_a = 500 \text{ К}$ .

#### Литература

- [1] П. А. Погорелый, А. С. Тибилев. Опт. и спектр., 25, 542, 1968.
- [2] D. R. Bates, T. J. M. Boyd. Proc. Phys. Soc. A, 69, 910, 1956.
- [3] G. R. Schulz. Phys. Rev., 135A., 988, 1964.
- [4] I. N. Bardslay, A. Herrenberg, F. Mandel. Proc. Phys. Soc., 89, 305, 321, 1966.
- [5] Сб. «Атомные и молекулярные процессы». Ред. Бейтс, гл. 14. Изд. «Мир», М., 1964.

Поступило в Редакцию 21 января 1975 г.