

О РОЛИ ДИССОЦИАТИВНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ В ЗАСЕЛЕНИИ АТОМНЫХ УРОВНЕЙ В ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМЕ С МАЛОЙ СТЕПЕНЬЮ ДИССОЦИАЦИИ

Б. П. Лавров

Работа посвящена выяснению роли диссоциативного возбуждения в заселении уровней в плазме на основе систематизации имеющихся в литературе и новых экспериментальных данных о сечениях этого процесса для первых пяти возбужденных состояний атомов водорода. Показано, что для водородной плазмы со степенью диссоциации, меньшей нескольких процентов, при расяте чисел возбуждения нижних уровней необходимо принимать во внимание диссоциативное возбуждение. Уточняется предложенная ранее методика определения степени диссоциации водорода в прианодной плазме моноплазмотронного дугового разряда.

1. Реакция образования возбужденных атомов при столкновениях быстрых электронов с молекулами (диссоциативное возбуждение) изучается специалистами в области столкновений достаточно давно. В частности, к настоящему времени существует большое количество экспериментальных данных о сечениях диссоциативного возбуждения различных состояний атомов водорода [1-6]. Результаты, представленные в указанных статьях, сравниваются с теоретически рассчитанными величинами и используются для выяснения физического механизма самих реакций. В то же время специалисты в области физики плазмы до сих пор при расчете чисел возбуждения обычно этот процесс не учитывают [7-11].

Цель данной работы состоит в том, чтобы упорядочить разбросанные по разным статьям экспериментальные данные о сечениях диссоциативного возбуждения первых пяти возбужденных состояний атомов водорода и проанализировать роль этого процесса в заселении уровней в плазме. Кроме общефизических соображений, необходимость такого анализа связана с возможностью уточнения предложенной в работе [12] методики определения степени диссоциации водорода в плазме на основе новых данных о сечениях диссоциативного возбуждения линий серии Бальмера в припороговой области энергий [6].

2. Сечение диссоциативного возбуждения уровня водорода с главным квантовым числом $n=2$ складывается из сечений возбуждения резонансных $2P$ - и метастабильного $2S$ -состояний

$$\sigma_2(\epsilon) = \sigma_{2P}(\epsilon) + \sigma_{2S}(\epsilon). \quad (1)$$

Для $\sigma_{2P}(\epsilon)$ наиболее надежны, по-видимому, данные работы [3], в которой имеется подробная библиография и проводится обсуждение полученных ранее результатов.

Сечения $\sigma_{2S}(\epsilon)$ в водороде и дейтерии при больших энергиях электронов $\epsilon=50-6000$ эВ изучались в работе [1]. Из нее, в частности, следует, что в интервале $\epsilon=50-500$ эВ изотопический эффект с точностью 2% постоянен, так что сечение $\sigma_{2S}(\epsilon)$ для атома водорода в 1.2 раза больше аналогичного сечения возбуждения дейтерия. В этой работе использовался метод наложения тушающего электростатического поля непосредст-

венно в зоне электронного пучка перпендикулярно к его оси и измерения связанной с полем добавки в излучении линии L_{α} ($2P \rightarrow 1S$). Ясно, что такой метод дает завышенные значения σ_2 (ϵ) по мере уменьшения энергии электронов в пучке.

Этот недостаток устранен в работе [4], где для перевода метастабилей в излучательные $2P$ -состояния применялось наложение высокочастотного электромагнитного поля на частоте, соответствующей лэмбовскому сдвигу. Вследствие технических трудностей, связанных с различным положением компонент сверхтонкой структуры уровней водорода и дейтерия, авторы провели измерения σ_{2S} (ϵ) только в дейтерии в диапазоне энергий от порога до 500 эВ. Полученные данные при энергиях 400—500 эВ совпадают с результатами работ [1, 5].

При расчете σ_2 (ϵ) были использованы σ_{2P} (ϵ) из работы [3] и σ_{2S} (ϵ) из [4], скорректированные на изотопический эффект, определенный в [1]. Результаты расчета приведены во втором столбце табл. 1.

Таблица 1

Энергия налетающего электрона, эВ	Эффективные сечения диссоциативного возбуждения уровней с главными квантовыми числами n (10^{-19} см ²)				
	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=5$	$n=6$
14.68	0	—	—	—	—
15	6	—	—	—	—
16	26	—	—	—	—
16.57	—	0	—	—	—
17	41	1.0	—	—	—
17.23	—	—	0	—	—
17.53	—	—	—	0	—
17.7	—	—	—	—	0
18	56	3.5	0.15	0.03	0.02
19	70	5.9	0.38	0.07	0.07
20	83	7.0	0.57	0.14	0.11
21	93	7.4	0.68	0.16	0.10
22	101	7.4	0.73	0.23	0.09
23	108	6.7	0.71	0.21	0.10
24	115	6.3	0.66	0.22	0.08
25	120	6.6	0.67	0.19	0.10
26	125	6.1	0.70	0.21	0.09
27	129	6.4	0.74	0.21	0.10
28	132	7.0	0.80	0.22	0.10
29	135	7.5	0.88	0.23	0.11
30	137	8.0	0.90	0.25	0.12
31	139	7.9	1.01	0.27	0.12
32	141	7.7	1.05	0.29	0.12
33	142	8.0	1.12	0.29	0.14
34	144	8.9	1.18	0.32	0.14
35	145	8.5	1.24	0.33	0.15
36	146	8.7	1.30	0.35	0.15
37	148	8.9	1.38	0.35	0.15
38	149	8.7	1.41	0.37	0.16
39	150	8.7	1.46	0.38	0.16
40	151	8.7	1.49	0.41	0.16
41	152	8.8	1.53	0.42	0.17
42	154	9.0	1.56	0.43	0.18
43	155	8.9	1.59	0.44	0.19
44	156	9.0	1.62	0.46	0.19
45	157	9.1	1.64	0.47	0.20
46	158	9.2	1.67	0.48	0.20
47	159	9.3	1.70	0.49	0.20
48	160	9.4	1.71	0.50	0.20
49	161	9.4	1.72	0.51	0.20
50	162	9.4	1.73	0.52	0.21
100	159	8.9	1.68	0.53	0.20
150	134	7.2	1.40	0.40	0.16
200	114	6.1	1.10	0.35	0.13
250	95	5.1	0.93	0.29	0.11
300	83	4.4	0.81	0.25	0.094

В статье [1] приводятся данные абсолютных измерений сечений диссоциативного возбуждения первых четырех линий серии Бальмера при $\epsilon=50-6000$ эВ. Доктор Ф. Дж. де Хир любезно предоставил в распоряжение автора подробные результаты своих предварительных измерений относительных сечений возбуждения линий H_α , H_β , H_γ и H_δ в припороговой области энергий электронов [6]. Эти данные не были скорректированы на контактную разность потенциалов. Поэтому за пороговую энергию соответствующего процесса была принята минимальная энергия, необходимая для осуществления данной реакции, равная сумме энергии термической диссоциации молекулы водорода (4.48 эВ) и энергии возбуждения данного уровня из нормального состояния атома. Абсолютная нормировка проводилась при энергии налетающего электрона 50 эВ, по данным работы [1]. Полученные таким образом сечения хорошо согласуются с ранее опубликованными сечениями возбуждения линий H_α и H_β в интервале $\epsilon=30-400$ эВ [2].

В работе [1] отмечается, что поляризация излучения и вклад каскадных переходов в условиях эксперимента для указанных линий малы.

Поэтому в данном случае сечения возбуждения линий совпадают с сечениями возбуждения соответствующих уровней. Эти данные также приведены в табл. 1.

3. Уже простое сопоставление представленных в табл. 1 абсолютных величин сечений с сечениями прямого возбуждения электронным ударом из основного состояния атома водорода [13] показывает (табл. 2), что диссоциативное возбуждение может играть большую роль в плазмах с малой степенью диссоциации.

Энергетические зависимости сечений диссоциативного и прямого возбуждений имеют сходный характер, однако вследствие разницы

в пороговых энергиях (4.48 эВ) относительная эффективность этих двух процессов зависит не только от степени диссоциации, но и от того, насколько резко спадает функция распределения электронов по энергиям $F(\epsilon)$ в припороговой области. Некоторое представление о влиянии этих явлений дает рисунок, где для первых четырех возбужденных состояний водорода показано отношение концентраций атомов и молекул N_H/N_{H_2} (при малых N_H/N_{H_2} эта величина близка к степени диссоциации), при котором числа прямого и диссоциативного возбуждений равны между собой в зависимости от средней энергии электронов $\bar{\epsilon}$ при максвелловской $F(\epsilon)$. Измерения показывают, что в газоразрядной плазме в водороде обычно $\bar{\epsilon}=2-6$ эВ. Таким образом, даже при максвелловской $F(\epsilon)$ для уровней с $n=2$ и 3 прямое и диссоциативное возбуждения должны быть сравнимы уже при $N_H/N_{H_2}=0.5-4\%$. При меньших N_H/N_{H_2} диссоциативный канал преобладает.

Следует заметить, что в низкотемпературной водородной плазме стационарных тлеющего и дугового разрядов в широком диапазоне разрядных условий существуют неподвижные страты [14]. В связи с этим $F(\epsilon)$ сильно отличается от максвелловской в области больших энергий электронов как в чистом водороде [15-18], так и в смесях с ним [19]. Наблюдаемое на опыте увеличение относительной концентрации быстрых электронов по сравнению с максвелловской $F(\epsilon)$ той же средней энергии, естественно, приводит к увеличению критического отношения N_H/N_{H_2} , т. е. увеличивает относительный вклад диссоциативного возбуждения.

Строго говоря, для выяснения роли диссоциативного возбуждения в той или иной конкретной ситуации необходимо знать вид функции распределения, однако для грубых оценок можно пользоваться рисунком.

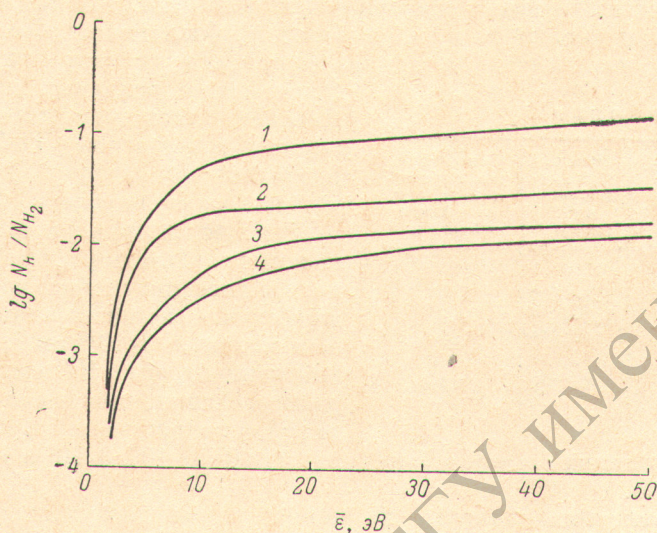
4. Одним из наиболее важных параметров молекулярной плазмы является степень диссоциации рабочего газа. Прямое измерение концентрации

Таблица 2

n	Максимальные значения сечений, см ²	
	диссоциативное возбуждение	прямое возбуждение
2	$1.6 \cdot 10^{-17}$	$1.4 \cdot 10^{-16}$
3	$0.9 \cdot 10^{-18}$	$2.7 \cdot 10^{-17}$
4	$1.7 \cdot 10^{-19}$	$1.0 \cdot 10^{-17}$
5	$5.3 \cdot 10^{-20}$	$4.6 \cdot 10^{-18}$
6	$2.1 \cdot 10^{-20}$	$2.5 \cdot 10^{-18}$

нормальных атомов водорода по поглощению линий серии Лаймана требует достаточной оптической плотности и сложной техники спектроскопии вакуумного ультрафиолета, а существующие химические и масс-спектрометрические методы часто оказываются неприменимы.

В работе [12] был предложен метод определения степени диссоциации водорода, основанный на рассмотрении уравнений баланса возбуждения и дезактивации атомов. Показано, что существующая информация о сечениях элементарных процессов позволяет по измеренным интенсивностям ряда спектральных линий серии Балмера, функции распределения электронов по энергиям, давлению и температуре газа оценить степень диссоциации водорода в контрагированном дуговом разряде моноплазменной геометрии. Однако указанная методика обладает рядом недостатков.



Отношения концентраций атомов и молекул N_H/N_{H_2} , при которых числа прямого и диссоциативного возбуждений равны между собой, в зависимости от средней энергии электронов $\bar{\epsilon}$ при максвелловской функции распределения.

Кривые 1—4 относятся к уровням с главными квантовыми числами 2, 3, 4 и 5 соответственно.

а. Функция распределения электронов по энергиям определялась при помощи цилиндрического зонда, так как частичная анизотропия распределения, позднее обнаруженная в прианодной плазме моноплазменного разряда [20, 21], в то время еще не была установлена.

б. При анализе процессов возбуждения и дезактивации было впервые указано на то, что диссоциативное возбуждение может в этих условиях играть большую роль в формировании стационарных величин заселенности нижних уровней. Однако в уравнениях баланса вклад этого процесса учтен не был ввиду отсутствия в то время надежных данных о сечениях диссоциативного возбуждения при энергиях налетающего электрона $\epsilon < 50$ эВ.

в. Авторам статьи [12] не были известны результаты работ [3, 4]. Поэтому не анализировалось уравнение баланса состояния с $n=2$, с помощью которого можно подсчитать его заселенность N_2 , необходимую для оценки величины реабсорбции в линии H_α и числа ступенчатых возбуждений уровня с $n=3$. Вместо этого в работе [12] для нахождения N_2 использовалась линейная экстраполяция зависимости логарифма концентрации возбужденных атомов от энергии возбуждения. Подобная процедура в достаточной мере произвольна, так как вид указанной зависимости в области экстраполяции неизвестен.

В то время как устранение первого из указанных недостатков имеет значение для специфических условий исследуемого в [12] плазменного объекта, рассмотрение пунктов б) и в) представляет некий общий интерес.

Применяя развитый в работе [12] подход, автор провел анализ относительной эффективности различных каналов заселения и разрушения уровней атомов водорода с $n=2, 3, 4$ и 5 в прианодной плазме моноплазменного дугового разряда в водороде [22].

Измерения проводились в разрядной камере, несколько отличной от той, которая использовалась в [12]. Необходимая для расчетов функция распределения электронов по энергиям была измерена с помощью сферического зонда, что дает возможность проводить корректные измерения в плазме с частично анизотропной функцией распределения [21]. Концентрация возбужденных атомов с $n=3, 4, 5$ и 6 определялась по интенсивностям соответствующих спектральных линий серии Бальмера, причем при проведении обратного преобразования Абеля использовалась более совершенная, чем в [12], методика машинного расчета, включающая

сглаживание исходных данных [23]. Давление газа измерялось термоманометром ЛТ-2, градуированным по водороду [24]. Температура газа оценивалась в 400 K [25].

В качестве примера в табл. 3 показаны результаты расчета чисел прямого и диссоциативного возбуждений для случая концентрации нормальных молекул $3 \cdot 10^{15}\text{ см}^{-3}$, электронной концентрации 10^{11} см^{-3} , функции распределения, приведенной в работе [21], и концентраций возбужденных

Таблица 3

n	Числа диссоциативных возбуждений, $\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$	Числа прямых возбуждений, $\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$	Отношение чисел диссоциативного и прямого возбуждений
2	$5.4 \cdot 10^{16}$	$2.2 \cdot 10^{16}$	2.5
3	$3.1 \cdot 10^{15}$	$3.3 \cdot 10^{15}$	0.94
4	$3.6 \cdot 10^{14}$	$11 \cdot 10^{14}$	0.33
5	$9.6 \cdot 10^{13}$	$51 \cdot 10^{13}$	0.19
6	$4.5 \cdot 10^{13}$	$28 \cdot 10^{13}$	0.16

атомов в состояниях с $n=3, 4, 5$ и 6 , равных 10^8 ; $6 \cdot 10^7$, $3 \cdot 10^7$ и $1.5 \cdot 10^7\text{ см}^{-3}$ соответственно.

В этих условиях, близких по концентрации возбужденных атомов к случаю, приведенному в [12], уравнения баланса для уровней с $n=3, 4$ и 5 дают следующие величины концентрации нормальных атомов: $7 \cdot 10^{13}$; $6 \cdot 10^{13}$ и $4.5 \cdot 10^{13}\text{ см}^{-3}$ (степень диссоциации $1.5-2\%$). Из уравнения стационарности для уровня с $n=2$ можно вычислить его заселенность (в приведенном случае $2 \cdot 10^9\text{ см}^{-3}$). Это позволяет подсчитать число ступенчатых возбуждений на уровень с $n=3$ и убедиться в правильности того, что вкладом ступенчатого возбуждения в заселение уровня с $n=3$ в наших условиях можно пренебречь.

Из табл. 3 видно, что диссоциативное возбуждение в данном случае сравнимо с прямым для уровней с $n=2, 3$ и 4 . Пренебрежение диссоциативным возбуждением в уравнении баланса для уровня с $n=3$ приводит к ошибке в вычисленной степени диссоциации примерно в два раза. С ростом главного квантового числа уровня роль диссоциативного возбуждения уменьшается.

5. Таким образом, в случае низкотемпературной плазмы с малой степенью диссоциации водорода существенную роль в заселении нижних возбужденных состояний атомов играет процесс диссоциативного возбуждения, который следует принимать во внимание при рассмотрении уравнений баланса возбуждения и дезактивации этих состояний.

В заключение автор считает своим приятным долгом выразить глубокую признательность Ю. М. Кагану, внимательно следившему за ходом настоящей работы, и Ф. Дж. де Хиру, приславшему результаты своих измерений до их опубликования.

Литература

- [1] D. A. Vroom, F. J. de Heer. J. Chem. Phys., 50, 580, 1969.
- [2] L. D. Weaver, R. H. Hughes. J. Chem. Phys., 52, 2299, 1970.
- [3] M. J. Muma, J. Zipf. J. Chem. Phys., 55, 1661, 1971.

- [4] D. M. Cox, S. J. Smith. Phys. Rev., A, 5, 2428, 1972.
[5] F. J. de Heer, J. C. Carriere. J. Chem. Phys., 55, 3829, 1971.
[6] F. J. de Heer. Частное сообщение, 1974.
[7] C. Park. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 12, 323, 1972.
[8] T. Fujimoto et al. Mem. Fac. Engin. Kyoto University, 34, part. 2, 249, 1972.
[9] T. Fujimoto et al., Japan J. Appl. Phys., 11, 718, 1972.
[10] T. Fujimoto. J. Phys. Soc. Japan, 34, 216, 1973.
[11] Ю. М. Каган, Н. К. Митрофанов. Опт. и спектр., 36, 50, 1974.
[12] М. А. Аброян, В. И. Демидов, Ю. М. Каган, Н. Б. Колоколов, Б. П. Лавров. Опт. и спектр., 39, 21, 1975.
[13] Л. А. Вайнштейн, И. И. Собельман, Е. А. Юков. Сечения возбуждения атомов и ионов электронами. «Наука», М., 1973.
[14] Б. Н. Клярфельд. ЖЭТФ, 22, 66, 1952.
[15] R. L. Boyd, N. D. Twiddy. Proc. Roy. Soc., A250, 1260, 1959; A259, 1297, 1960.
[16] R. L. Boyd, F. D. Boulett. Proc. Roy. Soc., A296, 233, 1967.
[17] Ю. М. Каган, Н. К. Митрофанов. ЖТФ, 41, 2065, 1974.
[18] М. А. Аброян, Ю. М. Каган, Н. Б. Колоколов, Б. П. Лавров. ЖТФ, 44, 2416, 1971.
[19] В. В. Зайцев, А. И. Максимов, В. И. Светцов. ЖТФ, 43, 1925, 1973; 44, 98, 1974.
[20] Yu. M. Kagan, N. B. Kolokolov, B. P. Lavrov, R. I. Lyaguschenko. Proc. of XII Inter. Conf. Phen. Ion. Gases, Eindhoven, Netherlands, 1975, part I, contr. pap., p. 105.
[21] Ю. М. Каган, Н. Б. Колоколов, Б. П. Лавров. ЖТФ, вып. 3, 1977.
[22] Б. П. Лавров. Автореф. канд. дисс. ЛГУ, 1975.
[23] Л. Т. Ларькина. В сб.: Применение плазматрона в спектроскопии (под ред. А. Ф. Жеенбаева). «Илим», Фрунзе, 1970.
[24] Л. П. Хавкин. ЖТФ, 25, 726, 1955.
[25] C. Lejeune. X Inter. Conf. Phen. Ion. Gases, Oxford, 1971, part. I, contrib. pap., p. 218.

Поступило в Редакцию 11 июля 1975 г.