

ВЛИЯНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ МОЛЕКУЛЫ  
 $H_2^1\Sigma_g^+$  ( $v \neq 0$ ) НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ  
 ДИССОЦИАТИВНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ  $H_\alpha$   
 В СМЕСИ  $Ne-H_2$

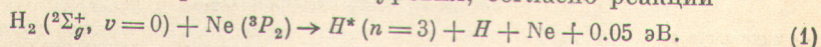
О. П. Бочкова и Л. А. Иванова

Показано, что процесс диссоциативного возбуждения  $H_\alpha$  метастабильными атомами неона в смеси  $Ne-H_2$  происходит значительно эффективнее, если водород колебательно возбужден. Эффективность реакции  $H_2(v, j) + Ne(^3P_2) \rightarrow H(n=3) + H + Ne$  определяется не дефектом энергии, а ходом потенциальных кривых пары  $H_2-Ne^*$ . Сечение диссоциативного возбуждения  $H_\alpha$  из состояния  $H_2(v=0) \sim 10^{-17} \text{ см}^2$ , с более высоких колебательных уровней  $v > 0$  сечение  $> 6 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$ .

Известно, что колебательно-возбужденные молекулы эффективнее вступают в химические реакции. При этом установлено, что компенсация колебательной энергии кинетической энергией не приводит к усилению реакции [1]. Коэн и Престон [2] произвели расчет для ионизации Пеннинга колебательно-возбужденного  $H_2(v=1)$  метастабильными атомами гелия. Наиболее чувствительными к колебательному возбуждению  $H_2$  оказались каналы реакции, ведущие к образованию ассоциативных ионов  $HeH_2^+$  и диссоциативной ионизации с выходом атомарных ионов водорода  $H^+ + H + He + e$ . Эффективность этих процессов возрастает на 2—3 порядка для водорода в состоянии  $v=1$ .

В настоящей работе показано, что колебательно-возбужденный водород эффективнее участвует в процессах возбуждения  $H_\alpha$  метастабильными атомами неона. Исследования производились в послесвечении разряда постоянного тока в смеси  $Ne-H_2$ . Экспериментальная установка аналогична применяемой нами ранее [3]. Использовалась кварцевая разрядная трубка диаметром 30 мм и длиной 60 см. Длина рабочей части трубки 20 мм. Давление смеси  $Ne-H_2$  изменялось от 0.25 до 3.5 тор, сила тока от 5 до 25 мА, концентрация водорода изменялась от 0.15 до 1%. Разряд обрывался прямоугольным импульсом длительностью 800—1000 мкс с крутизной фронта  $\sim 3$  мкс и частотой повторения 240—290 Гц. Регистрация излучения осуществлялась ФЭУ-79 в режиме счета фотонов. Концентрация метастабильных атомов неона в состояниях  $^3P_0$  и  $^3P_2$  в послесвечении разряда определялась методом поглощения. В качестве источника света использовалась вторая разрядная трубка диаметром 10 мм.

В работах [4, 5] предполагалось, что диссоциативное возбуждение  $H_\alpha$  в смеси  $Ne-H_2$  происходит в результате диссоциации молекулы водорода из «0» колебательного состояния с одновременным возбуждением одного из атомов водорода до трехквантового уровня, согласно реакции



Избыток энергии в этой реакции составляет всего 0.05 эВ. Действительно, проведенные нами исследования характера высвечивания  $H_\alpha$  и изменения концентрации метастабильных атомов неона в состоянии  $^3P_2$  показали, что время высвечивания  $H_\alpha$  и время жизни метастабильных атомов неона изменяются подобно с изменением условий возбуждения

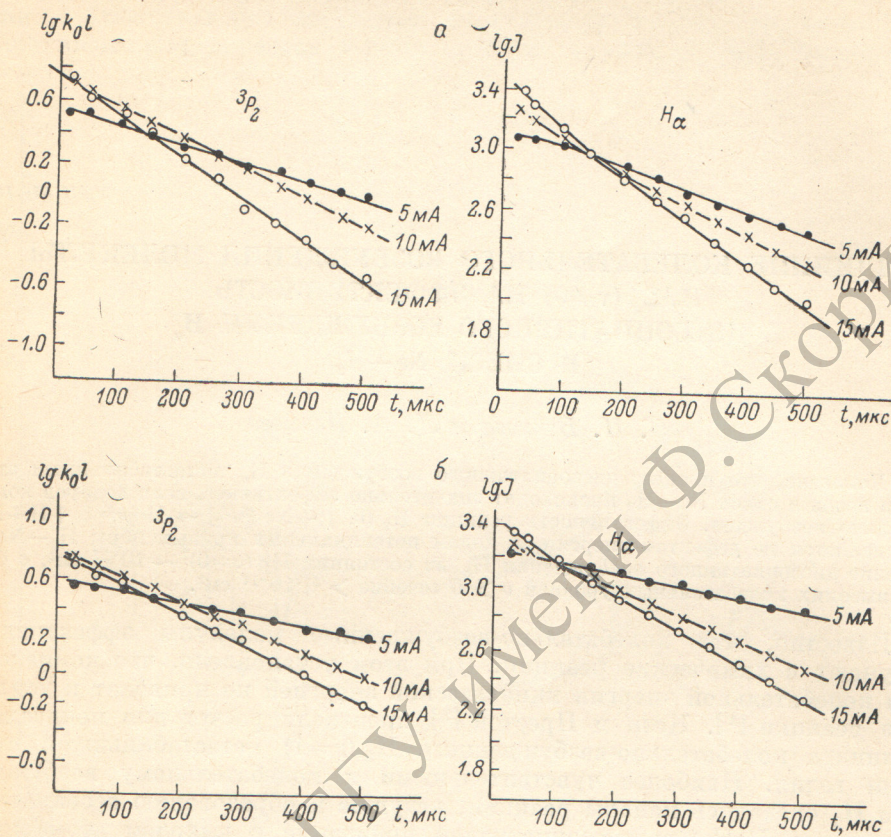


Рис. 1. Изменение заселенности  $3P_2$ -уровня Ne и яркости излучения  $H_\alpha$  в послесвечении разряда в смеси Ne— $H_2$ .  
 а:  $T = 300 \text{ K}$ ,  $p = 1 \text{ тор}$ ,  $N_{H_2} = 4.34 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ . б:  $T = 300 \text{ K}$ ,  $p = 2.3 \text{ тор}$ ,  $N_{H_2} = 9.1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ .

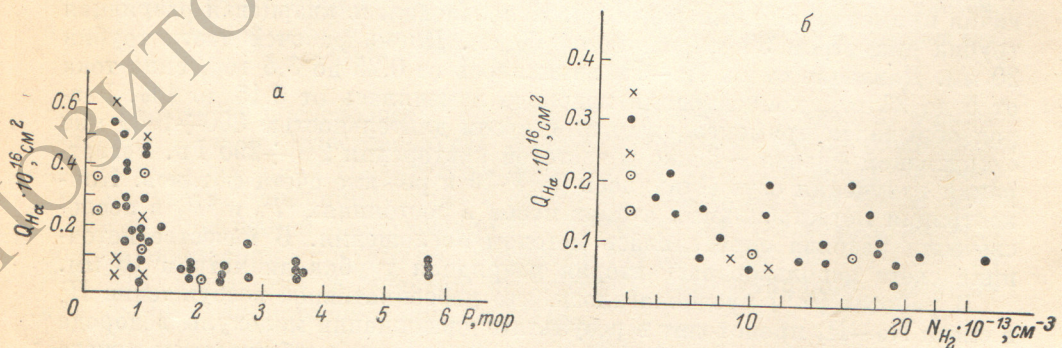


Рис. 2. Зависимость эффективности диссоциативного возбуждения  $H_\alpha$  от давления смеси и концентрации  $H_2$ .

а — изменение давления, разброс точек по вертикали соответствует изменению концентрации  $H_2$ ;  $T = 300 \text{ K}$ . б — изменение концентрации  $H_2$ ;  $T = 300 \text{ K}$ ,  $p = 1 \text{ тор}$ . 1 — измерения без дополнительного объема, 2 — с дополнительным объемом, 3 — изменение направления разрядного тока.

(давление, сила тока, концентрации примеси водорода), рис. 1, а, б. Зная числа квант, излучаемых  $H_\alpha$ , концентрацию метастабильных атомов неона, концентрацию молекул водорода и скорость относительного движения можно определить эффективное сечение диссоциативного возбуждения водорода в состоянии  $n=3$ .

Результаты по измерению сечения  $\sigma_d(H_\alpha)$  представлены на рис. 2. Оказалось, что эффективное сечение, определенное таким способом, зависит от условий эксперимента. Уменьшение концентрации водорода от 1 до 0.15%, уменьшение общего давления смеси от 3.5 до 0.25 тор и увеличение силы разрядного тока приводит к возрастанию эффективности возбуждения  $H_\alpha$ .

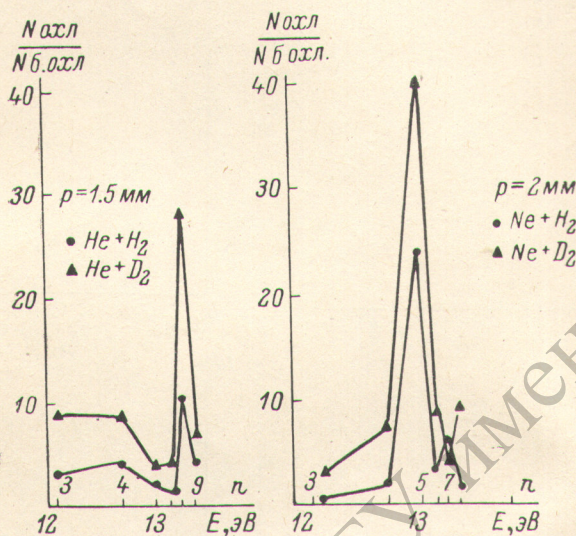


Рис. 3. Изменение диссоциативного возбуждения серии Бальмера в смесях He—H<sub>2</sub> (D<sub>2</sub>) и Ne—H<sub>2</sub> (D<sub>2</sub>) при 100 К.

Наблюдаемое изменение сечения возбуждения связано с изменением степени колебательного возбуждения молекулы H<sub>2</sub>.

В разряде колебательно-возбужденная молекула H<sub>2</sub> ( $v=1, v=2$ ) может образоваться путем прямого электронного возбуждения через отрицательный ион H<sub>2</sub><sup>-</sup>. Сечения прямого электронного возбуждения колебательных уровней водорода  $v=1, v=2$  получены Шульцем [7] и составляют  $\sigma_e(v=1) \sim 6 \cdot 10^{-17}$  см<sup>2</sup>,  $\sigma_e(v=2) \sim 1 \cdot 10^{-17}$  см<sup>2</sup>, для более высоких колебательных состояний  $\sigma_e(v > 2) \sim 10^{-18}$  см<sup>2</sup>. Поскольку колебательная релаксация в H<sub>2</sub> и смеси H<sub>2</sub> с инертными газами при  $T=300$  К процесс очень медленный [8], концентрация таких молекул может быть велика. Стационарная концентрация колебательно-возбужденных молекул будет определяться условиями релаксации. Так можно ожидать, что уменьшение концентрации водорода и общего давления смеси уменьшит скорость колебательной релаксации и приведет к большему заселению колебательных уровней. В этих условиях наблюдается возрастание эффективности диссоциативного возбуждения H<sub>α</sub>.

Известно также, что колебательная релаксация в D<sub>2</sub> происходит медленнее, чем в H<sub>2</sub> [8], и уменьшается с уменьшением температуры. В работе [3] наблюдалось возрастание диссоциативного возбуждения бальмеровской серии D в смесях He—D<sub>2</sub> и Ne—D<sub>2</sub> по сравнению с диссоциативным возбуждением бальмеровской серии водорода в смесях He—H<sub>2</sub> и Ne—H<sub>2</sub> при охлаждении стенок разрядной трубки до  $T=100$  К (рис. 3). Кроме того, для проверки влияния колебательно-возбужденной молекулы водорода на диссоциативное возбуждение атомов H ( $n=3$ ) в смесь He—H<sub>2</sub> добавлялось небольшое количество аргона ( $4 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-3}$  тор).

Существование в разряде в смеси Ar—H<sub>2</sub> долгоживущих колебательно-возбужденных молекул водорода проверялось экспериментально в работе [9] методом поглощения в ВУФ. В смеси He—Ar—H<sub>2</sub> с увеличением концентрации аргона яркость излучения H<sub>α</sub> возрастала. Результаты настоящей работы согласуются с выводами работы [2] об усилении диссоциативного канала в ионизации Пеннинга с колебательно-возбужденных состояний молекулы H<sub>2</sub>. Поскольку диссоциативное возбуждение атомов конкурирует с процессом ассоциативной ионизации, полученные результаты можно рассматривать как подтверждение ранее высказанного

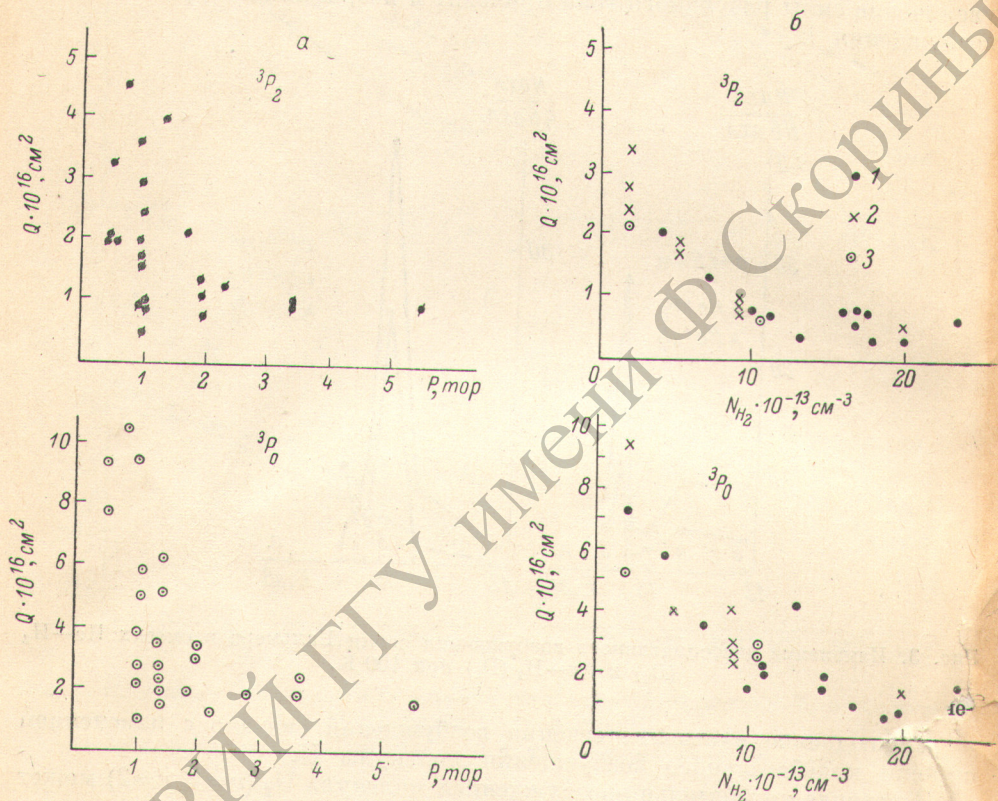
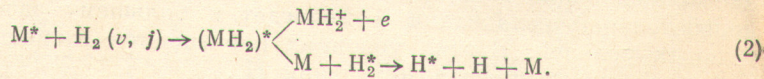


Рис. 4. Изменение сечения разрушения  $^3P_0$ - и  $^3P_2$ -уровней Ne молекулой водорода. а — изменение общего давление смеси;  $T=300$  К. б — изменение процентного содержания H<sub>2</sub>;  $T=300$  К, 1—3 — то же, что и на рис. 2.

предположения, что в процессе столкновений метастабильных атомов инертных газов с молекулой водорода образуется возбужденный комплекс  $(MH_2)^*$ , который или автоионизуется, или преддиссоциирует с образованием возбужденной молекулы H<sub>2</sub>. В свою очередь, возбужденная молекула может диссоциировать с образованием возбужденных атомов



Наблюдаемый эффект усиления диссоциативного возбуждения водорода в состоянии  $n=3$  в смеси He—H<sub>2</sub> при наличии колебательно-возбужденной молекулы H<sub>2</sub> указывает, что эффективность процесса диссоциативного возбуждения обусловлена не дефектом энергии, а ходом потенциальных кривых взаимодействия системы H<sub>2</sub>—Ne\*. Вклад реакции (1) в заселение уровня H ( $n=3$ ) значительно меньше, чем с колебательно-возбужденных уровней. Оценки настоящего эксперимента показывают, что сечение диссоциативного возбуждения H<sub>α</sub> метастабильными атомами неона из нулевого колебательного состояния молекулы H<sub>2</sub>X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> ( $v=0$ ) порядка

$\sigma_d \sim 10^{-17}$  см<sup>2</sup>, а из состояний  $H_2X^1\Sigma_g^+(v > 0)$  значительно больше,  $\sigma_a > 6 \cdot 10^{-17}$  см<sup>2</sup>. Интересно сравнить полученные величины с сечением диссоциативного возбуждения  $H_\alpha$  электронным ударом. По данным работы [6], оно не превышает  $\sigma_{de} \sim 8 \cdot 10^{-19}$  см при энергии электронов 50–100 эВ.

Большое сечение диссоциативного возбуждения  $H_\alpha \sigma_d = 2.4 \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup> [4], по-видимому, связано с высокой степенью колебательного возбуждения молекулы  $H_2$  в высокочастотном разряде.

Усиление процессов диссоциации водорода должно сказаться на величине полного сечения разрушения метастабильных атомов инертных газов водородом. Как показали измерения [10], сечения разрушения метастабильных атомов гелия атомарным водородом на порядок превышают сечения разрушения молекулярным водородом. Изменение полного сечения разрушения метастабильных атомов неона в состояниях  $^3P_2$  и  $^3P_0$  с изменением условий возбуждения дано на рис. 4. Контрольными опытами было установлено, что наблюдаемое изменение сечения не связано с ошибками эксперимента. Для учета влияния электрофореза изменялось положение катода и анода в разрядной трубке. Ошибки, связанные с поглощением и выделением водорода стенками разрядной трубки, устранялись присоединением к трубке дополнительного сосуда объемом 4 л. Минимальные значения сечений стремятся к  $\sigma \sim 1 \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup> для  $^3P_2$ -уровня и  $\sim 2 \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup> для  $^3P_0$  и соответствуют сечениям ионизации Пеннинга молекулы водорода с нулевого колебательного уровня. Различная степень колебательного возбуждения водорода в экспериментах разных авторов, по-видимому, может служить причиной разброса абсолютных значений эффективных сечений разрушения метастабильных состояний инертных газов.

Авторы выражают глубокую признательность С. Э. Фришу за постоянный интерес к работе и обсуждение результатов.

#### Литература

- [1] D. G. Truhlar, J. Chem. Phys., 56, 1481, 1972.
- [2] J. S. Cohen, R. K. Preston, X ICPEAC, abstr. of papers, 310, Paris, 1977.
- [3] С. Э. Фриш, О. П. Бойкова. Опт. и спектр., 39, 1187, 1975.
- [4] К. С. Мустафин, Н. М. Хашимов. Опт. и спектр., 18, 141, 1965.
- [5] T. Marschall, J. Appl. Phys., 36, 712, 1965.
- [6] D. Heer, E. A. Vroom, J. Chem. Phys., 50, 58, 1969.
- [7] G. J. Schulz, Phys. Rev., 135, A, 988, 1969.
- [8] В. М. Норкин, Нао Лин Чен. J. Chem. Phys., 57, 3161, 1972.
- [9] S. Takesawa, F. R. Innes, J. Tanaka. J. Chem. Phys., 45, 2000, 1966; 64, 4555, 1967.
- [10] J. S. Howard, J. P. Riola, R. D. Rundal, R. F. Stebbings. J. Phys. B., 6, L109, 1973.

Поступило в Редакцию 23 мая 1978 г.