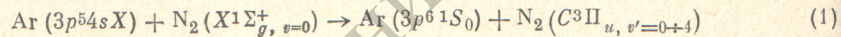


УДАРЫ ВТОРОГО РОДА В ПОСЛЕСВЕЧЕНИИ РАЗРЯДА  
В СМЕСИ АРГОН—АЗОТ

О. П. Бочкова, Н. В. Чернышева и Ю. А. Толмачев

В послесвечении разряда в смеси Ar+N<sub>2</sub> определены эффективные сечения возбуждения различных колебательных уровней *v'* состояния N<sub>2</sub> (C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) в результате ударов второго рода с атомами аргона 3*p*<sup>5</sup>4*s* (3*P*<sub>2</sub>, 3*P*<sub>1</sub>, 3*P*<sub>0</sub>, 1*P*<sub>1</sub>). Найдены также эффективные сечения разрушения метастабильных атомов аргона 3*P*<sub>2</sub> и 3*P*<sub>0</sub> азотом.

1. Передача энергии возбуждения с уровней аргона 3*p*<sup>5</sup>4*s*X на уровни азота C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>, *v'* (рис. 1) в результате реакций



изучалась нами в работе [1] в условиях высокочастотного безэлектродного разряда. В настоящей работе реакции (1) исследовались в послесвечении разряда постоянного тока.



Рис. 1. Схема энергетических уровней молекулы азота и атома аргона.

2. Принципиальная схема экспериментальной установки приведена в работе [2]. Разряд зажигался в трубке диаметром 15 мм, длиной 300 мм, через которую протягивалась смесь аргона с азотом. Примесь азота составляла 0.6%. Общее давление газа было  $p \leq 1$  тор, так что среднее время между соударениями возбужденной молекулы N<sub>2</sub> (C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) с атомами или электронами ( $t \sim 10^{-6}$  сек.) было много больше радиационного времени жизни состояния N<sub>2</sub> (C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) ( $\tau = 5 \cdot 10^{-8}$  сек.) [3]. Разряд прерывался с частотой

200 гц, длительность обрыва 400 мксек. Задний фронт импульса не превышал 6–8 мксек. Ширина зондирующего импульса 2 мксек. Световой поток регистрировался ФЭУ-79 в режиме счета фотонов.

Измерения проводились при средних токах в трубке 5, 15, 25 и 50 ма. Средняя концентрация электронов  $n_e$  определялась методом зондов и изменялась от  $2 \cdot 10^9$  до  $3 \cdot 10^{10}$  см<sup>-3</sup>. Концентрация атомов аргона 3*p*<sup>5</sup>4*s*X в послесвечении определялась по поглощению аргоновых линий  $\lambda$  — 6965, 7384, 7948 и 8265 Å. При разрядном токе  $i=5$  ма суммарная концентрация атомов аргона 3*p*<sup>5</sup>4*s* составляла  $\sim 10^{11}$  см<sup>-3</sup>. Относительные заселенности состояний 3*P*<sub>2</sub>, 3*P*<sub>1</sub>, 3*P*<sub>0</sub> и 1*P*<sub>1</sub> при этом были соответственно равны 22, 3.3, 3.1 и 1.0.

Заселенности уровней  $v'=0-4$  состояния азота C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub> в послесвечении определялись по измерению интегральных яркостей полос второй положи-

тельной системы азота —  $2nc N_2 (C^3P_u \rightarrow B^3P_g)$  [1]. Регистрирующая система калибровалась по эталонной лампе накаливания.

Процессами, приводящими к заселению состояния азота  $C^3P_u$  в послесвечении в смеси аргон—азот, могут быть: а) реакции (1), б) рекомбинационные процессы, в) реакции с участием метастабильных молекул азота. В наших условиях, когда парциальное давление азота и концентрация заряженных частиц достаточно малы ( $p_{N_2} = 6 \cdot 10^{-3}$  тор,  $n_e \sim 10^9$  см $^{-3}$ ), основную роль должны играть реакции (1). Приведенные ниже результаты данной работы подтверждают это.

3. Кривые распада состояний аргона  $3p^54sX$  в послесвечении при среднем разрядном токе  $i=5$  ма показаны на рис. 2. Все четыре состояния аргона в этих условиях имеют различные времена жизни:  $\tau_{3P_2} = 100$  мксек,

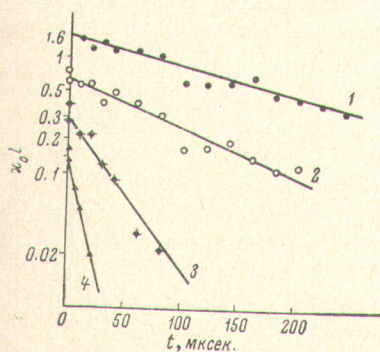


Рис. 2. Зависимость  $x_0 l$  от времени в послесвечении ( $x_0$  — коэффициент поглощения в центре контура линии,  $l$  — длина поглощающего столба).

- 1 —  $^3P_0$ ,  $\lambda = 7948 \text{ \AA}$ ,  $\tau = 155$  мксек.;  
 2 —  $^3P_2$ ,  $\lambda = 6965 \text{ \AA}$ ,  $\tau = 100$  мксек.;  
 3 —  $^3P_1$ ,  $\lambda = 7384 \text{ \AA}$ ,  $\tau = 34$  мксек.;  
 4 —  $^1P_1$ ,  $\lambda = 8264 \text{ \AA}$ ,  $\tau = 13$  мксек.

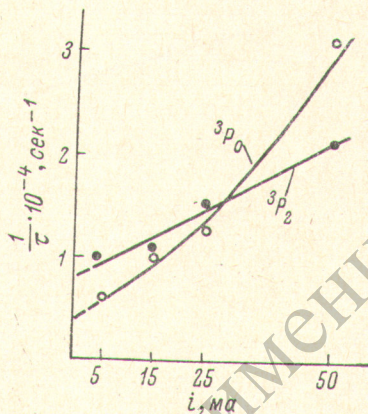


Рис. 3. Зависимость полной скорости разрушения состояний аргона  $^3P_2$  и  $^3P_0$  в послесвечении от разрядного тока.

$\tau_{3P_1} = 34$  мксек.,  $\tau_{3P_0} = 155$  мксек.,  
 $\tau_{1P_1} = 13 \div 15$  мксек. Свечение линий аргона с более высоких уровней за фронтом импульса отсутствовало.

Гибель метастабильных состояний аргона происходит в результате диффузии к стенке, за счет соударений с молекулами азота, соударений с электронами и парных и тройных соударений с атомами собственного газа [4]. Следовательно,

$$\frac{1}{\tau_m} = \frac{D}{\Lambda^2} + N_0 \bar{v} \sigma + \beta n_e + L_a, \quad (2)$$

где  $\tau_m$  — время жизни метастабильных атомов аргона,  $D$  — коэффициент диффузии,  $\Lambda$  — диффузионная длина разрядной трубки,  $N_0$  — концентрация молекул азота,  $\bar{v}$  — средняя относительная скорость атомов аргона и молекул азота,  $\sigma$  — эффективное сечение разрушения метастабильных атомов аргона молекулами азота,  $\beta$  — константа скорости разрушения метастабильных атомов аргона электронами,  $n_e$  — концентрация электронов,  $L_a$  — скорость разрушения метастабильных атомов аргона в результате парных и тройных соударений с атомами собственного газа. Согласно данным работ [4, 5], в наших условиях  $L_a$  составляет незначительную величину по сравнению с диффузионными потерями ( $L_a = -50$  сек. $^{-1}$ ,  $D/\Lambda^2 = 1.2 \cdot 10^3$  сек. $^{-1}$  при  $T_{\text{газа}} = 500^\circ \text{ K}$ ). Соударения с электронами, напротив, играют существенную роль. Это следует из того факта, что время жизни метастабильных атомов зависит от разрядного тока, т. е. от  $n_e$  (рис. 3).

Из графиков рис. 3 видно, что при малом разрядном токе  $i$  зависимость  $(1/\tau_m)(i)$  близка к линейной. Экстраполяция полученных прямых к  $i=0$ , как видно из уравнения (2), дает величину

$$\frac{D}{\Lambda^2} + N_0 \bar{v} \sigma.$$

Отсюда, зная скорость диффузии, можно определить эффективные сечения разрушения метастабильных состояний аргона молекулами азота. Полученные величины равны: для состояния  ${}^3P_2$   $\sigma_{3P_2} = 7 \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup>, для состояния  ${}^3P_0$   $\sigma_{3P_0} = 3 \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup>. Эти величины хорошо согласуются с результатами работ [6, 7].

4. Зависимость заселенности колебательных уровней  $v'$  состояния  $N_2(C^3\Pi_u)$  от времени в послесвечении при среднем разрядном токе  $i=5$  ма показана на рис. 4, а, б, в.

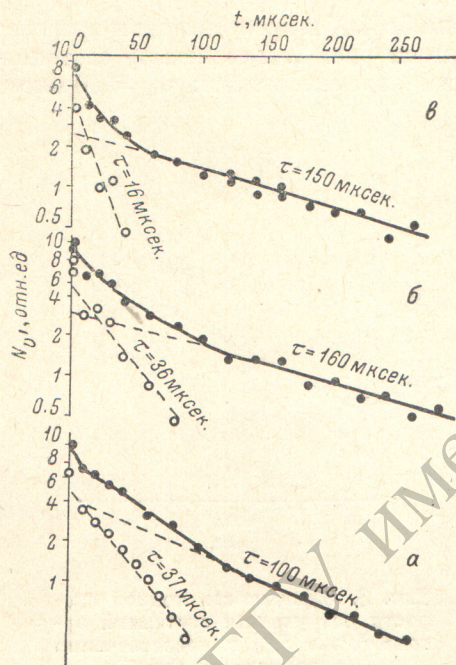


Рис. 4. Временной спад заселенности уровней  $v'$  состояния азота  $C^3\Pi_u$  в послесвечении.

а —  $v'=2$  ( $\lambda=3710$  Å), б —  $v'=3$  ( $\lambda=4141$  Å), в —  $v'=4$  ( $\lambda=4095$  Å).

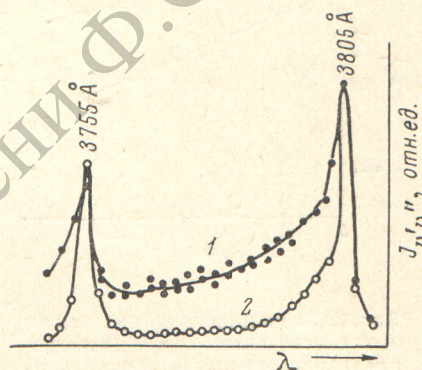


Рис. 5. Контур полосы  $\lambda=3805$  Å (0,2).

1 — в послесвечении разряда в смеси Ar+0.6% N<sub>2</sub>, 2 — в разряде в чистом азоте.

$v'=0, 1, 2$ . На рис. 4, а приведена кривая распада уровня  $v'=2$ . Она может быть представлена в виде суммы двух экспонент с постоянными времени  $\tau_1=95 \div 100$  мксек. и  $\tau_2=32 \div 37$  мксек. На такие же экспоненты могут быть разложены кривые распада уровней  $v'=0, 1$ . Величины  $\tau_1$  и  $\tau_2$  находятся в хорошем согласии с временами жизни атомов аргона в состояниях  ${}^3P_2$  и  ${}^3P_1$  (рис. 2). Отсюда можно заключить, что заселение уровней  $v'=0, 1, 2$  в послесвечении происходит преимущественно в результате переноса возбуждения с состояний аргона  ${}^3P_2$  и  ${}^3P_1$ . Что касается состояний аргона  ${}^3P_0$  и  ${}^1P_1$ , то их вклад в возбуждение уровней  $v'=0, 1, 2$  в послесвечении, видимо, значительно меньше, чем состояний  ${}^3P_2$  и  ${}^3P_1$ . Заметим, что отсюда еще не следует, что передача энергии возбуждения с состояний аргона  ${}^3P_0$  и  ${}^1P_1$  на уровни  $v'=0, 1, 2$  имеет малую вероятность. Необходимо принять во внимание, что заселенность метастабильного состояния  ${}^3P_0$  примерно на порядок меньше, чем метастабильного состояния  ${}^3P_2$ , а заселенность состояния  ${}^1P_1$  в 3 раза меньше, чем состояния  ${}^3P_1$ .

$v'=3$ . Кривую распада колебательного уровня  $v'=3$  в послесвечении (рис. 4, б) можно представить в виде суммы 2 экспонент с постоянными времени  $\tau_1=32$  мксек. и  $\tau_2=160$  мксек., что соответствует временам жизни состояний аргона  ${}^3P_1$  и  ${}^3P_0$ . Поэтому можно предположить, что именно эти состояния аргона играют основную роль в заселении уровня  $v'=3$  в результате реакций (1). Относительно малую роль уровня  ${}^3P_2$  можно объяснить тем, что он лежит на 0.2 эв ниже уровня  $v'=3$ .

$\nu=4$ . Кривая распада этого уровня (рис. 4, е) является суммой двух экспонент с постоянными времени  $\tau_1=16$  мксек. и  $\tau_2=150$  мксек. Это соответствует временам жизни состояния аргона  $^1P_1$  и  $^3P_0$ , соударения с которыми и приводят к возбуждению этого колебательного уровня. Состояния же  $^3P_2$  и  $^3P_1$  из-за значительного недостатка энергии практически уже не участвует в этом процессе.

Тот факт, что реакция (1) в наших условиях намного эффективнее всех других процессов, приводящих к заселению состояния  $N_2$  ( $C^3P_u$ ) в послесвечении, подтверждается также следующими экспериментами.

1. С ростом разрядного тока, как уже упоминалось ранее, время жизни метастабильных состояний аргона заметно уменьшается. Точно так же уменьшается и длительность послесвечения  $2nc N_2$ .

2. При увеличении концентрации примеси азота в аргоне с 0.6 до 8%, длительность послесвечения  $2nc N_2$  уменьшалась примерно в 10 раз. Последнее легко объясняется тем фактом, что с увеличением содержания азота резко возростала скорость гибели метастабильных состояний аргона.

Измерив абсолютные заселенности уровней азота и аргона, можно определить эффективные сечения реакций (1). Полученные данные приведены в таблице. Они удовлетворительно согласуются с результатами нашей предыдущей работы [1]. Максимальная погрешность измерений составляет 50%. Из таблицы видно, что наибольшую вероятность возбуждения в результате реакций (1) имеют колебательные уровни  $\nu=0,1$ , удаленные от энергетического резонанса с уровнями аргона  $3p^5 4sX$  на величину  $\Delta E \approx 0.5 \div 0.3$  эв. В этом случае реакции (1) должны сопровождаться увеличением кинетической энергии разлетающихся частиц, и, возможно, увеличением энергии вращения молекулы, а следовательно, усилением ротационной структуры полос.

На рис. 5 изображен профиль полосы  $2nc N_2$   $\lambda=3805 \text{ \AA}$  (0, 2), снятый без разрешения вращательной структуры, в послесвечении разряда в смеси  $Ar+0,6\% N_2$  в моменты времени  $t=0, 10, 100$  мксек. Во все эти моменты времени профиль полосы оставался постоянным. Там же приведен профиль той же полосы  $\lambda=3805 \text{ \AA}$  в разряде в чистом азоте, снятый при тех же экспериментальных условиях, что и в смеси аргон—азот. Сравнение этих двух контуров отчетливо указывает на значительное усиление вращения молекулы азота в результате реакций (1).

Авторы благодарят С. Э. Фриша за постоянный интерес к работе и большую помощь в интерпретации ее результатов.

#### Литература

- [1] О. П. Бочкова, Н. В. Чернышева. Опт. и спектр., 31, 677, 1971.
- [2] О. П. Бочкова, Ю. А. Толмачев. Опт. и спектр., 25, 342, 1968.
- [3] R. G. Bennet, F. W. Dalby. J. Chem. Phys., 31, 434, 1959.
- [4] A. V. Phelps, J. P. Molnar. Phys. Rev., 89, 1202, 1953.
- [5] E. Ellis, N. D. Twiddy. Proc. Int. Conf. Penom. Ion. Gas. Bucharest. 17, 1969.
- [6] H. A. Schultz. J. Chem. Phys., 44, 377, 1966.
- [7] J. M. Calo, R. C. Axtmann. J. Chem. Phys., 54, 4961, 1971.

Эффективные сечения передачи энергии возбуждения с уровней аргона  $3p^5 4sX$  на уровни азота  $C^3P_u, \nu'$

$\nu'$	$Q_{\nu'X} \cdot 10^{16}, \text{ см}^2$			
	X			
	$^3P_2$	$^3P_0$	$^3P_1$	$^1P_1$
0	3.4	—	6.0	—
1	0.53	—	2.0	—
2	0.16	—	1.1	—
3	—	0.3	2.2*	—
4	—	5.2*	—	4.1*
$\Sigma$	4.09	—	—	—

Примечание. Сечения, отмеченные звездочкой, найдены с учетом энергетического порога реакции ( $Q = \langle Q(\nu) \nu \rangle / \gamma^{\frac{1}{2}}$ , где  $\gamma = [1 + (\Delta E/kT)] e^{-\Delta E/kT}$ ).