

01;02;03

## Особенности формирования колебательной функции распределения молекул $H_2$ в потоке водорода

© Ф.Г. Бакшт, В.Г. Иванов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 15 апреля 1998 г.)

Теоретически рассматривается течение колебательно-возбужденного водорода в канале. Показывается, что покрытие стенок канала адсорбированными атомами водорода может приводить к существенному увеличению концентрации колебательно-возбужденных молекул в потоке. Обсуждается возможность применения полученных результатов к объемным источникам отрицательных ионов водорода  $H^-$ . Показывается, что может быть получено заметное увеличение скорости генерации ионов  $H^-$  в источнике в условиях, когда эта генерация осуществляется в процессе диссоциативного прилипания тепловых электронов к инъецируемому в разрядную камеру молекулам  $H_2$ , колебательная функция распределения которых предварительно обогащена возбужденными молекулами за счет соответствующей организации течения водорода в канале.

1. Настоящее сообщение посвящено генерации колебательно-возбужденных молекул  $H_2$  в потоке молекулярного водорода. Интерес к генерации таких молекул проявляется в связи с рядом плазмохимических приложений [1,2], применением колебательно-возбужденных молекул  $H_2$  в источниках отрицательных ионов водорода [3] и др. Для генерации колебательно-возбужденных молекул сейчас активно используются различные виды газового разряда (см., например, [1–4]). В таких разрядах образование колебательно-возбужденных молекул, как правило, определяется колебательной накачкой нижних колебательных уровней за счет  $e-v$ -обмена и дальнейшей диффузией колебательных квантов в область больших колебательных чисел  $v$ , которая происходит путем  $v-v$ -обмена. Существенно, что достаточно эффективной накачке нижних колебательных уровней молекул при  $e-v$ -обмене во многих случаях сопутствует заметный разогрев газа. Это уменьшает роль  $v-v$ -обмена в заселении верхних уровней и увеличивает их  $v-t$ -релаксацию, что в конечном итоге приводит к уменьшению заселенностей высоких колебательных состояний.

В [5,6] было предложено для увеличения заселенностей высоковозбужденных колебательных состояний использовать течение в канале колебательно-возбужденного водорода. В этом случае формирование колебательной функции распределения  $f_v$  молекул  $H_2$  происходит в два этапа. Вначале молекулярный водород протекает сквозь разряд, где в процессе  $e-v$ -обмена достигается достаточно большая величина средней колебательной энергии  $\langle E_v \rangle$  молекул водорода. Затем колебательно-возбужденный водород протекает в канале, стенки которого поддерживаются при невысокой, например при комнатной, температуре  $T_s$ . В канале достигается дополнительное и для ряда колебательных уровней весьма существенное увеличение заселенностей  $N_v$  за счет  $v-v$ -обмена в холодном газе, т.е. при сравнительно малоэффективном  $v-t$ -обмене. Отметим, что близкие эффекты, связанные с накачкой высоких

колебательных уровней молекул  $H_2$ , наблюдались ранее экспериментально и исследовались теоретически в послесвечении чисто водородного [7] и цезий-водородного разрядов [8,9].

2. Для уменьшения потерь колебательно-возбужденных молекул на стенках канала естественно использовать в качестве стенок материалы с возможно большим значением потенциального барьера для адсорбции молекулярного водорода. К таким материалам, в частности, относятся переходные металлы: медь, золото, серебро. Ниже, как и в [6], в качестве примера будет рассмотрено течение колебательно-накачанного водорода в медном канале, поскольку для меди сравнительно хорошо изучены вероятности адсорбции и десорбции с поверхности молекулярного, в том числе колебательно-возбужденного водорода [10–19]. Наиболее полный теоретический анализ взаимодействия колебательно-возбужденных молекул  $H_2$  с поверхностью меди выполнен в [10] для грани Cu (111). В [10] показано, что для малых кинетических энергий ( $E_{kin} < 0.1$  eV) поверхностная дезактивация молекул  $H_2$  в основном связана с туннелированием молекулы сквозь потенциальный барьер в поверхностном слое с последующей диссоциацией, т.е. с прилипанием атомов H к поверхности. В [10] определена вероятность прилипания  $w_v(E_{kin})$  колебательно-возбужденной на уровень  $v$  молекулы, обладающей энергией  $E_{kin}$  по нормали к поверхности.

В качестве разряда, в котором осуществляется начальная колебательная накачка  $H_2$ , в настоящей работе рассматривается низковольтный цезий-водородный разряд [4,20]. Этот вид разряда выбран потому, что его параметры могут быть определены теоретически с вполне приемлимой степенью точности (см., например, [20–22]). Рассматриваемая методика увеличения концентрации  $N_v$  колебательно-возбужденных молекул в потоке, конечно, перспективна и для чисто водородных разрядов.

Теоретическое рассмотрение течения колебательно-возбужденного водорода в канале было проведено ра-

нее в [6] с использованием указанного механизма поверхностной дезактивации молекул. В [6], однако, не рассматривались эффекты, связанные с образованием конечной степени покрытия  $\Theta$  поверхности металла адсорбированными атомами водорода. Учет этих эффектов является целью настоящей работы. Будет показано, что при их учете существенно увеличиваются заселенности  $N_v$  целого ряда колебательно-возбужденных состояний молекул  $H_2$  в верхней части спектра. Это в свою очередь приводит к значительному увеличению эффективной константы скорости диссоциативного прилипания тепловых электронов к колебательно-возбужденным молекулам  $H_2$  по сравнению со случаем  $\Theta = 0$ , рассмотренным ранее в [6].

3. Основные уравнения, описывающие течение колебательно-возбужденного водорода в канале, записываются в следующем виде (подробнее см. [6]). Распределение давления  $p(x)$  молекулярного водорода по длине плоского канала определяется выражением

$$p(x) = [p_0^2 - (p_0^2 - p_s^2)x/h]^{1/2}, \quad (1)$$

где  $p_0 = p(0)$  — давление водорода на входе в канал ( $x = 0$ ), т.е. приближенно давление в разряде;  $p_s$  — давление на выходе из канала ( $x = h$ ).

При этом  $p_0$  и  $p_s$  связаны соотношением

$$h/L = (R_s/24)(c_p/c_v)^{-1}[(p_0/p_s)^2 - 1], \quad (2)$$

где  $R_s = \rho_s LV_s/\eta$  — число Рейнольдса, рассчитанное по поперечному сечению  $L$  канала, вязкости  $\eta$  молекулярного водорода, плотности  $\rho_s$  и скорости звука  $V_s$  в выходном сечении канала.

Заселенности  $N_v(x)$  колебательных уровней находятся из системы уравнений

$$\frac{d}{dx}(N_v V) = I_v^{(vv)}\{N_v\} + I_{vM}^{(vt)}\{N_v\} + I_{vA}^{(vt)}\{N_v\} + I_v^{(w)}\{N_v\} \quad (v = 0, 1, 2, \dots, 14), \quad (3)$$

где  $V(x)$  — газодинамическая скорость, усредненная по поперечному сечению канала.

Слагаемые в правой части (3) последовательно учитывают  $v-v$ -обмен,  $v-t$ -обмен с молекулами и атомами водорода [23] и колебательную релаксацию молекул на стенках канала

$$I_v^{(w)}\{N_v\} = -N_v/\tau_v + \Psi_v/L. \quad (4)$$

Первое слагаемое в правой части (4) описывает потери колебательно-возбужденных молекул, связанные с их уходом из потока на стенку канала;  $\tau_v$  — соответствующее эффективное время жизни колебательно-возбужденной молекулы в канале. Второе слагаемое в правой части (4) описывает увеличение концентрации колебательно-возбужденных молекул  $H_2$  в потоке вследствие десорбции водорода со стенок канала; через  $\Psi_v$  обозначена удвоенная плотность потока десорбции молекул со стенки.

Концентрация  $N_H(x)$  атомов водорода в канале определяется из уравнения

$$\frac{d}{dx}(N_H V) = -N_H/\tau_H, \quad (5)$$

где  $\tau_H$  — время жизни в канале атомов водорода, связанное с их потерями на стенке.

В (3)–(5)  $N_v(x)$  и  $N_H(x)$  представляют собой концентрации колебательно-возбужденных молекул  $H_2$  и атомов  $H$ , усредненные по сечению канала: истинные распределения  $N_v$  и  $N_H$  по поперечному сечению канала, вообще говоря, неоднородны, что связано с отбором частиц на стенки канала и соответственно с обеднением концентрации в пристеночных областях. Эффекты, связанные с обеднением концентраций, учитываются путем введения эффективных времен жизни колебательно-возбужденных молекул  $\tau_v$  и атомов  $\tau_H$ , которые определяются выражениями [6,24]

$$\tau_v = \frac{L^2}{\pi^2 D_{sd}} + \frac{L}{v_{H_2}} \frac{2 - \gamma_v}{\gamma_v}, \quad \tau_H = \frac{L^2}{\pi^2 D_{12}} + \frac{L}{v_H} \frac{2 - \gamma_H}{\gamma_H}, \quad (6), (7)$$

где  $D_{sd}$  и  $D_{12}$  — соответственно коэффициент самодиффузии молекул  $H_2$  и коэффициент диффузии атомов  $H$  в молекулах  $H_2$  [25,26],  $v = \sqrt{8kT/\pi \cdot M}$ .

Коэффициенты  $\gamma_v$  и  $\gamma_H$  определяют соответственно доли возбужденных молекул  $H_2$ , исчезающих на поверхности стенки канала от общего числа молекул или атомов, падающих на поверхность;  $\gamma_v$  и  $\gamma_H$  зависят от степени покрытия  $\Theta$  поверхности адсорбированными атомами водорода. Если в (6) или (7)  $\gamma \sim 1$ , то первое слагаемое в правой части существенно превышает второе. В этом случае время жизни возбужденной молекулы или атома лимитируется диффузией частицы из канала на стенки и между стенками возникает характерный диффузионный профиль концентрации. В противоположном случае, когда  $\gamma \ll 1$  (подробнее см. [6]), в (6) или (7) существенны лишь последние слагаемые. Это соответствует сравнительно быстрой диффузии, выравнивающей концентрации частиц по поперечному сечению канала. В последнем случае поток частиц из газа на поверхность каждой из стенок канала равен  $\frac{1}{4}N\bar{v}\gamma$  и мал по сравнению с хаотическим током  $\frac{1}{4}N\bar{v}$ .

4. Остановимся на определении величин  $\gamma_v$ ,  $\gamma_H$ ,  $\Psi_v$  и степени покрытия  $\Theta$ . Величина  $\gamma_v$ , представляющая собой вероятность адсорбции колебательно-возбужденной молекулы на поверхности, зависит от вероятности прилипания  $w_v(E_{kin})$  и от степени покрытия  $\Theta$  поверхности адсорбированными атомами водорода [27–29]

$$\gamma_v(\Theta) = \langle w_v(E_{kin}) \rangle_T (1 - \Theta)^2. \quad (8)$$

Через  $\langle w_v(E_{kin}) \rangle_T$  обозначена вероятность прилипания, усредненная по полумахвелловской функции распределения молекул в хаотическом потоке при температуре

$T$  газа. Поскольку представленная в [10] сетка значений  $w_v(E_{kin})$  недостаточна для вычисления  $\langle w_v \rangle$ , то мы везде приближенно полагаем  $\langle w_v(E_{kin}) \rangle \cong w_v(kT)$ . Значения  $w_v(kT)$  в нужной области температур  $T$  определялись путем экстраполяции данных [10].

Вероятность  $\gamma_H$ , определяющая долю атомов водорода, исчезающих на поверхности, в рассматриваемых здесь условиях записывается в виде

$$\gamma_H(\Theta) = w_H(1 - \Theta) + \sigma_{ER}^{(eff)} \sigma_H \Theta. \quad (9)$$

Первое слагаемое в правой части (9) описывает прилипание к поверхности атомарного водорода и аналогично выражению (8);  $w_H$  — вероятность прилипания атомарного водорода к поверхности. Второе слагаемое в правой части (9) описывает вероятность образования на поверхности молекулы  $H_2$  вследствие поверхностной рекомбинации по механизму Илей–Райдила (И–Р) падающего на поверхность атома  $H$  с адсорбированным атомом водорода [18]. Здесь  $\sigma_H \cong 1.5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  — плотность сорбционных центров на поверхности грани  $Cu(111)$  [14],  $\sigma_{ER}^{(eff)}$  — эффективное сечение поверхностной рекомбинации по И–Р.

Вероятность  $w_H$  прилипания атомов водорода к поверхности меди полагалась равной единице. Это связано с низкой температурой газа и с весьма малым тепловым разбросом по энергии в потоке атомарного водорода, проникающего в металл; следствием этого является малая вероятность возврата атомов из металла в газ. Отметим, что близкие значения  $w_H$  были получены расчетным путем в [16] при комнатной температуре газа и поверхности (грань  $Cu(110)$ ) при учете одного лишь фононного механизма потерь энергии атома водорода в металле.

Эффективное сечение поверхностей рекомбинации атома водорода по механизму И–Р с последующей десорбцией колебательно-возбужденной молекулы  $H_2$  полагалось равным  $\sigma_{ER}^{(eff)} = 5 \text{ \AA}^2$ . Используемое значение сечения представляет собой результат обработки экспериментальных данных [14], выполненной в [18]. Укажем на то, что определенное таким образом из экспериментальных данных сечение  $\sigma_{ER}^{(eff)}$  существенно превышает расчетное значение сечения рекомбинации по И–Р, полученное в [18]. Вполне очевидной причиной этого (она отмечается авторами в [19]) является весьма большая величина сечения захвата атома  $H$  в приповерхностном слое металла. Вследствие этого рекомбинация по И–Р с участием захваченных, но еще не термализовавшихся на поверхности атомов водорода оказывается намного более эффективной, чем прямая рекомбинация по И–Р падающего на поверхность атома, сечение которой было рассчитано в [18].

При указанных значениях  $w_H$  и  $\sigma_{ER}^{(eff)}$ ,  $\gamma_H \sim 1$ , так что первое слагаемое в правой части (7) при любых степенях покрытия  $\Theta$  существенно превышает второе. Поэтому в расчетах полагалось  $\tau_H = \tau_d^{(H)}$ , где  $\tau_d^{(H)} = L^2 \pi^2 D_{12}$  —

время диффузии атомарного водорода из потока на стенки канала. В результате  $\tau_H$  практически не зависит от  $\Theta$  и точных значений констант в правой части (9). В противоположность этому время  $\tau_v$  жизни в канале возбужденной молекулы  $H_2$ , вообще говоря, существенно зависит от  $\Theta$ .

Степень покрытия  $\Theta$  поверхности стенок канала адсорбированными атомами водорода определяется из уравнения

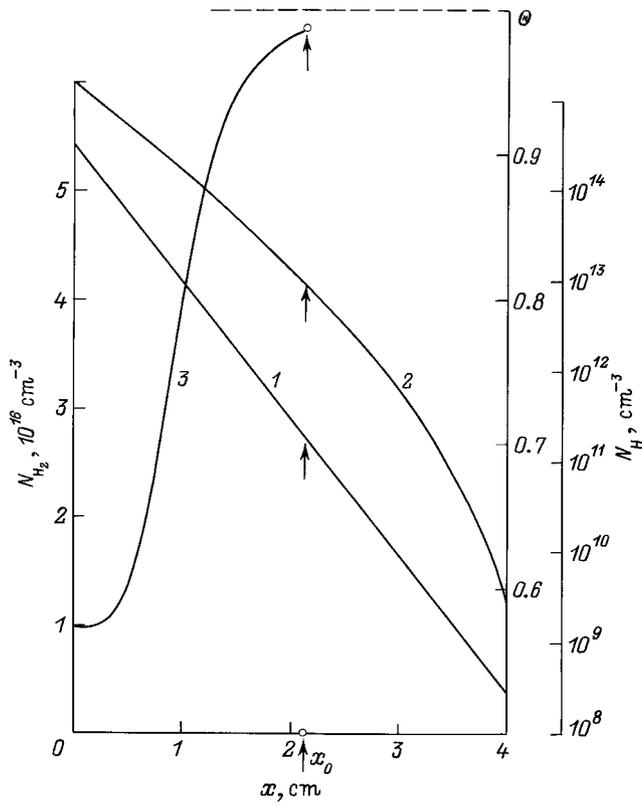
$$\left[ 2 \sum_v N_v / \tau_v(\Theta) + N_H / \tau_d^{(H)} \right] L = 2 \sum_v \Psi_v(\Theta). \quad (10)$$

Левая часть (10) равна количеству атомов водорода, адсорбирующихся в единицу времени на обеих стенках канала в расчете на единицу площади поверхности. Правая часть (10) дает количество атомов водорода, падающих в поток вследствие десорбции молекул со стенок канала: величина  $\Psi_v$  представляет собой удвоенную плотность потока молекул, возбужденных на уровень  $v$ , десорбирующихся с каждой стенки канала.

В связи с записью выражений (4) и (10) отметим следующее. Вообще говоря, в принятом формализме десорбцию колебательно-возбужденных молекул со стенок следует учитывать не путем включения плотности потока  $\Psi_v$  со стенок канала в виде отдельного слагаемого в правую часть (4) или (10), а путем соответствующего переопределения величин  $\gamma_v$  и  $\tau_v$ . Отметим также, что введение эффективного времени жизни  $\tau_v$  вообще возможно только в случае, если для данного  $v$  эмиссия колебательно-возбужденных молекул из потока газа на стенку превышает обратный поток десорбции. Учет всех этих факторов должен был бы существенно усложнить используемую схему расчета. В анализируемой здесь ситуации, однако, этих усложнений можно избежать по следующей причине. В проводимых ниже расчетах главную роль будет играть десорбция по И–Р [18]. Плотность потока десорбции со стенок колебательно-возбужденных молекул  $H_2$  описывается выражением

$$\Psi_v^{(ER)} = L \frac{N_H}{\tau_d^{(H)}} \frac{\sigma_{ER}^{(eff)} \sigma_H \Theta}{\gamma_H(\Theta)} f_v^{(ER)}. \quad (11)$$

Здесь множитель  $\sigma_{ER}^{(eff)} \sigma_H \Theta / \gamma_H$  определяет долю атомов водорода, падающих на поверхность стенок канала и принимающих участие в поверхностной рекомбинации по механизму И–Р;  $f_v^{(ER)}$  — нормированная на единицу ( $\sum_v f_v^{(ER)} = 1$ ) колебательная функция распределения молекул, десорбирующихся по механизму И–Р. Используемая в расчетах функция распределения  $f_v^{(ER)}$  (см. ниже рис. 2, *b*) заимствована из [30]:  $f_v^{(ER)}$  близка также к одному из расчетных вариантов [18] (см. рис. 10, *c*, в [18]). Весьма существенно, что колебательная функция распределения  $f_v^{(ER)}$  отлична от нуля практически лишь для  $v = 1-3$ , в то время как вероятности прилипания  $w_v$  и соответственно величины  $1/\tau_v$  в (4) и (10) отличны



**Рис. 1.** Распределение по длине канала концентраций атомарного и молекулярного водорода и степени покрытия: 1 —  $N_H$ , 2 —  $N_{H_2}$ , 3 —  $\Theta$ . Параметры исходного разряда:  $L = 0.3$  см,  $N_{H_2}^{(0)} = 3 \cdot 10^{16}$  см $^{-3}$ ,  $N_H^{(0)} = 1.8 \cdot 10^{14}$  см $^{-3}$ ,  $N_{Cs}^{(0)} = 10^{14}$  см $^{-3}$ ,  $n_e = 3.26 \cdot 10^{13}$  см $^{-3}$ ,  $N_H^{(0)} = 3.8 \cdot 10^{12}$  см $^{-3}$ ,  $T_e = 0.65$  эВ,  $\langle E_v \rangle = 0.335$  эВ,  $T_s = 300$  К,  $j_s = 4.5$  А/см $^2$ ,  $j \cong 5$  А/см $^2$ ,  $U \cong 4.9$  В,  $\varphi_1 = 8.65$  В,  $\varphi_2 = 0.75$  В. Температура газа в разряде  $T_0 = 0.06$  эВ, в канале  $T = 0.03$  эВ.

от нуля лишь для сравнительно высоких колебательных уровней  $\nu \geq 5$  [10]. В результате эффективные времена жизни  $\tau_v$ , определяемые выражениями (6) и (8), будут использоваться в расчете только в тех случаях, когда соответствующие потоки десорбции  $\Psi_v = 0$ . Именно это обстоятельство позволяет использовать выражение (6) для  $\tau_v$ . Учет десорбции по механизму Ленгмюра–Хиншельвуда (Л–Х) в том случае, когда этот механизм существен, потребует специального рассмотрения (см. раздел 6).

**5.** Обсудим теперь расчетное распределение по длине канала степени покрытия  $\Theta(x)$ . На рис. 1 представлены распределения по длине канала концентраций  $N_{H_2}(x)$  и  $N_H(x)$  молекулярного и атомарного водорода, определенные из уравнений (1) и (5), совместно с распределением  $\Theta(x)$ , рассчитанным путем решения уравнения (10), в котором  $\Psi_v = \Psi_v^{(ER)}$ . Начальные значения концентраций  $N_{H_2}(0)$  и  $N_H(0)$  на входе в канал соответствуют (с учетом скачка температуры  $T$  на входе в канал [6])

условиям, реализующимся в исходном низковольтном цезий-водородном разряде. Параметры разряда рассчитаны по методике [23]. На рис. 2, *a* и *b* показаны соответственно расчетные распределения по длине канала колебательной функции распределения молекул водорода в потоке  $f_v(x) = N_v(x) / \sum_v N_v(x)$ , рассчитанной путем решения системы уравнений (3), и колебательная функция распределения  $f_v^{(ER)}$ , принятая в расчете при описании десорбции по механизму И–Р ( $f_v(x)$  отложена в относительных единицах  $f_v(x)/f_v(0)$ ).

Проанализируем кривую  $\Theta(x)$ , представленную на рис. 1. Для этого прежде всего оценим роль отдельных слагаемых в левой части (10). Как показывают простые оценки, на начальном участке канала, где колебательная функция распределения  $f_v(x)$  молекул в потоке на тех условиях, которые вносят основной вклад в адсорбцию, еще близка к исходной колебательной функции распределения  $f_v(0)$  в разряде, в левой части (10) существенно лишь второе слагаемое, которое описывает адсорбцию атомарного водорода. Это приводит к степени покрытия  $\Theta$ , не зависящей от  $N_H$  и равной  $\Theta = 1/(1 + \sigma_H \sigma_{ER}^{(eff)})$ . В дальнейшем по мере увеличения заселенностей  $N_v$  уровней, вносящих вклад в адсорбцию молекулярного водорода, и по мере уменьшения концентрации  $N_H$  атомарного водорода в левой части (10) становится существенным также и первое слагаемое, описывающее адсорбцию колебательно-возбужденных молекул  $H_2$ . Это приводит к тому, что степень покрытия  $\Theta$  увеличивается и приближается к единице. Формальное решение уравнения (10) при  $x \rightarrow \infty$  и  $N_H \rightarrow 0$  дает  $\Theta = 1$ . Кривая  $\Theta(x)$  на рис. 1 оборвана в точке  $x_0$ , где десорбция по механизму И–Р сравнивается с десорбцией по механизму Л–Х.

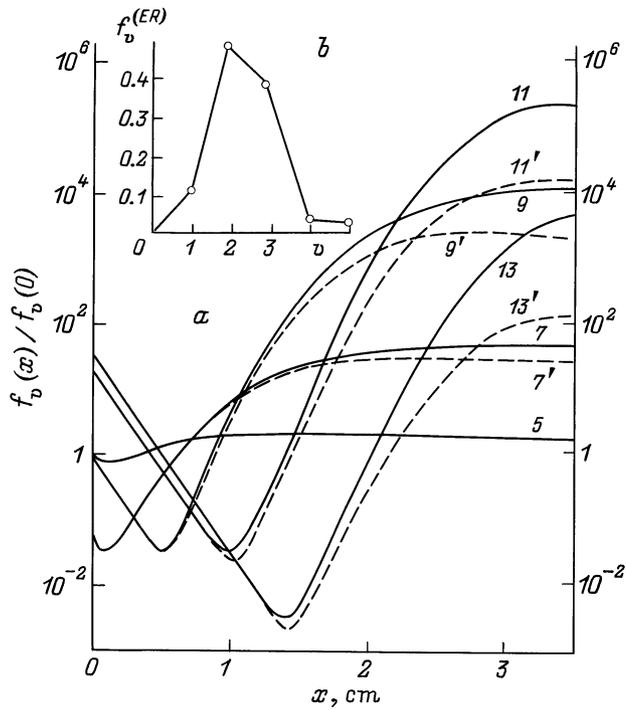
**6.** Десорбция по механизму Л–Х становится заметной лишь при достаточно малой концентрации  $N_H$  и при  $\Theta \cong 1$ . При этом в соответствии с (8)  $\gamma_v \ll 1$ , так что в (6) существенно лишь последнее слагаемое. Как уже отмечалось, это соответствует тому, что истинная концентрация колебательно-возбужденных молекул выравнивается по поперечному сечению канала за счет быстрой диффузии и поток возбужденных молекул из газа на стенку канала становится равным  $(1/4)N_v \bar{v}_{H_2} \cdot \gamma_v$ . В этом приближении вообще нет необходимости в использовании эффективных времен жизни  $\tau_v$ , а результирующий поток  $J_v$  молекул на границе газ–стенка вычисляется как

$$J_v = \frac{1}{4} N_v \bar{v}_{H_2} \cdot \gamma_v(\Theta) - \frac{1}{2} \Psi_v^{(LH)}, \quad (12)$$

$$\frac{1}{2} \Psi_v^{(LH)} = \frac{1}{2} \delta_{LH} \Theta^2 \cdot f_v^{(LH)} \quad (13)$$

— плотность потока десорбции по Л–Х молекул, возбужденных на уровень  $\nu$ , с одной из стенок канала.

Величина  $(1/2)\delta_{LH}\Theta^2$  определяется в соответствии с [31] и представляет собой плотность полного потока молекул  $H_2$ , десорбирующихся со стенки. Здесь



**Рис. 2.** *a* — изменение колебательной функции распределения молекул H<sub>2</sub> по длине канала; номера колебательных уровней показаны у кривых; сплошные кривые — результат настоящей работы; штриховые — результаты [6], полученные при  $\Theta = 0$ ; параметры разряда и течения в канале те же, что на рис. 1; *b* — колебательная функция распределения молекул H<sub>2</sub>, десорбирующихся со стенок по механизму Илей-Райдила.

$\delta_{LH}(T_s) = \nu \sigma_H^2 \exp(-E/kT_s)$  — константа скорости десорбции,  $\nu$  и  $E$  — соответственно эффективная частота колебаний атома и энергия десорбции,  $T_s$  — температура стенки. Через  $f_v^{(LH)}$  обозначена нормированная на единицу колебательная функция распределения молекул, десорбирующихся по механизму Л-Х. Критерием применимости выражения (12) является неравенство  $\gamma_v \ll 2\pi^2 D_{sd} / L \bar{v}_{H_2}$ , которое при  $x \geq x_0$  выполняется с большим запасом. Колебательная функция распределения  $f_v^{(LH)}$  определяется из принципа детального равновесия

$$f_v^{(LH)} = \left[ \langle w_v(E_{kin}) \rangle_{T_s} \times \exp(-E_v/kT_s) \right] / \left[ \sum_v \langle w_v(E_{kin}) \rangle_{T_s} \exp(-E_v/kT_s) \right]. \quad (14)$$

Температура поверхности полагалась равной  $T_s = 300$  К. При вычислении константы скорости  $\delta_{LH}(T_s)$  использовался измеренный десорбционный спектр для H<sub>2</sub>/Cu(111) (см. рис. 7 в [31]). В итоге при  $x \geq x_0$  для определения степени покрытия  $\Theta$  вместо (10) получается следующее уравнение, выражающее

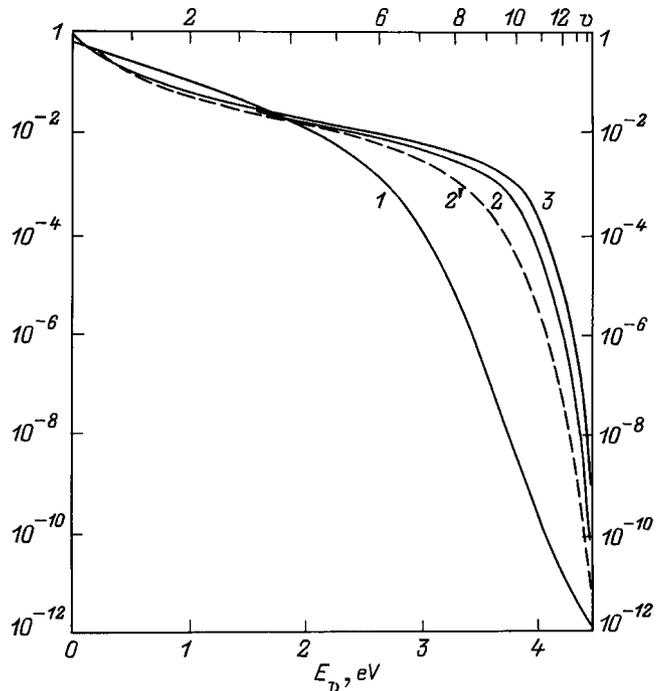
баланс атомов на каждой из стенок канала:

$$2 \sum_v \frac{1}{4} N_v \bar{v}_{H_2} \gamma_v(\Theta) + \frac{1}{2} \frac{N_H L}{\tau_d^{(H)}} = \sum_v [\Psi_v^{(ER)}(\Theta) + \Psi_v^{(LH)}(\Theta)], \quad (15)$$

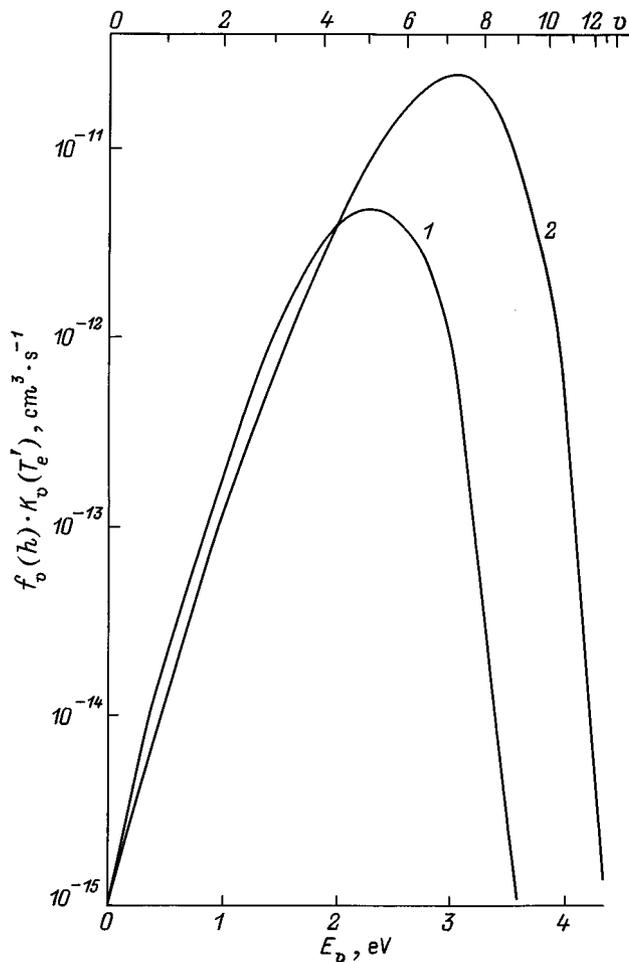
где  $\Psi_v^{(ER)}$  по-прежнему описывается выражением (11), а  $\Psi_v^{(LH)}$  определено в (13).

Величина  $\Theta$ , получающаяся при  $x \geq x_0$  из решения уравнения (15), весьма близка к единице. В результате при  $x \geq x_0$  вероятность колебательной дезактивации молекул H<sub>2</sub> оказывается очень малой, так что здесь слагаемое  $I_v^{(w)}\{N_v\}$  в (3) несущественно. Колебательная дезактивация молекул в этой области связан с  $v-t$ -обменом. Теперь в отличие от (6) именно  $v-t$ -обмен ограничивает длину  $h$  канала, оптимальную для колебательной накачки высоких уровней. Это позволяет получить существенно больший уровень колебательного возбуждения молекул для больших  $v$ , чем в [6], как за счет уменьшения вероятностей  $\gamma_v(\Theta)$  колебательной дезактивации молекул на стенках, так и за счет увеличения длины  $h$  канала.

Влияние на результаты расчета уменьшения величины  $\gamma_v(\Theta)$  иллюстрируются рис. 2, *a*, где приведены две серии кривых: штриховые кривые соответствуют результатам [6], полученным при  $\Theta = 0$ ; сплошные кривые представляют собой результаты настоящей работы.



**Рис. 3.** Колебательная функция распределения молекул H<sub>2</sub> в исходном разряде (1) и на выходе из канала (2, 2', 3):  $L = 0.3$  см;  $h = 3.5$  (2, 2') и 4.5 см (3); сплошные кривые — результат настоящего расчета; штриховая — результат [6], полученный при  $\Theta = 0$ . Параметры разряда те же, что на рис. 1.



**Рис. 4.** Вклады различных колебательных уровней в эффективную константу скорости генерации ионов  $\text{H}^-$  за счет диссоциативного прилипания. Параметры разряда те же, что на рис. 1;  $h = 0$  (1), 3.5 см (2);  $L = 0.3$  см,  $T_e' = 0.75$  эВ.

Видно, что при одинаковой длине канала  $h = 3.5$  см колебательная функция распределения  $f_v(h)$  на выходе из канала оказывается заметно обогащенной в области больших колебательных чисел  $v$  по сравнению с функцией распределения  $f_v(h)$ , рассчитанной в [6]. Это же иллюстрируется рис. 3, где представлены колебательные функции распределения  $f_v(h)$  (кривые 2, 2' и 3) на выходе из канала для различных вариантов расчета. На рис. 3 кривая 2', рассчитанная в [6] при  $\Theta = 0$  и  $h = 3.5$  см, соответствует примерно оптимальной длине канала при выбранных параметрах разряда и течения в канале. При этом функция распределения  $f_v(h)$  максимально обогащена колебательно-высоковозбужденными молекулами. Из сравнения кривой 2' с кривыми 2 и 3 видно, как учет конечной степени покрытия  $\Theta$  приводит к обогащению колебательного распределения в области больших  $v$ , а также к увеличению оптимальной длины канала.

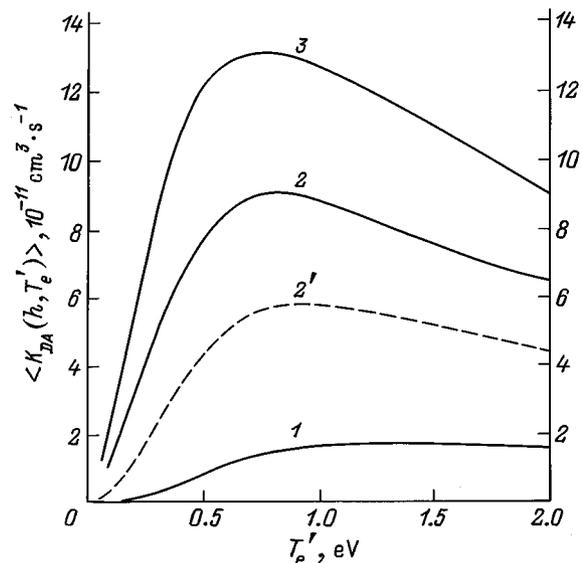
7. Обсудим в заключение влияние деформации колебательной функции распределения  $f_v(x)$  в канале на скорость генерации ионов  $\text{H}^-$  вследствие диссоциативного прилипания электронов плазмы к колебательно-возбужденным молекулам  $\text{H}_2$  [32]. Как и в [6], будем предполагать, что поток колебательно-накачанного в канале водорода инжектируется в разрядную камеру, где имеются распределенные по Максвеллу тепловые электроны с температурой  $T_e'$ . Определим эффективную константу скорости диссоциативного прилипания

$$\langle K_{DA}(h, T_e') \rangle = \sum_v f_v(h) K_v(T_e'), \quad (16)$$

где  $K_v(T_e')$  — константа скорости генерации ионов  $\text{H}^-$  за счет прилипания электронов к колебательно-возбужденным на уровень  $v$  молекулам [33,34].

На рис. 4 представлены величины  $f_v(h) K_v(T_e')$ , показывающие парциальный вклад различных колебательных уровней в полную константу скорости диссоциативного прилипания. Кривая 1 рассчитана при  $h = 0$  с использованием колебательной функции распределения  $f_v(0)$  в исходном разряде. Кривая 2 — результат настоящего расчета, в котором  $f_v(h)$  — колебательная функция распределения на выходе из канала, определенная с учетом конечной степени покрытия  $\Theta(x)$  стенок канала адсорбированными атомами водорода. Видно существенное увеличение величин  $f_v(h) \cdot K_v(T_e')$  вследствие деформации колебательного распределения в канале.

На рис. 5 приведены величины  $\langle K_{DA} \rangle$  как функции  $T_e'$  для различных вариантов расчета. Кривая 1 рассчитана с использованием исходной колебательной функции



**Рис. 5.** Зависимость эффективной константы  $\langle K_{DA}(h, T_e') \rangle$  диссоциативного прилипания от температуры  $T_e'$  электронов. Параметры разряда те же, что на рис. 1; 1 —  $\langle K_{DA}(0, T_e') \rangle$ ; 2, 2' и 3 —  $\langle K_{DA}(h, T_e') \rangle$ ;  $L = 0.3$  см;  $h = 3.5$  (2, 2'); 4 и 4.5 см (3); 2 и 3 — результаты настоящего расчета, 2' — результат [6], полученный при  $\Theta = 0$ .

распределения  $f_v(0)$ , образующихся в разряде. Кривая 2' рассчитана в [6] и соответствует условиям, когда колебательная функция распределения  $f_v(h)$  сформировалась в канале оптимальной длины ( $h = 3.5$  см) при  $\Theta(x) = 0$ . Кривые 2 и 3 — результаты настоящего расчета, выполненного с учетом конечной степени покрытия стенок канала адсорбированными атомами водорода. При этом кривая 2, так же как и в [6], рассчитана при  $h = 3.5$  см, а кривая 3 соответствует оптимальной длине канала  $h = 4$  или  $4.5$  см (результаты расчетов для этих двух длин практически совпадают). Видно, как учет конечной величины  $\Theta(x)$  приводит к увеличению эффективной константы скорости диссоциативного прилипания  $\langle K_{DA} \rangle$  (ср. кривые 2' и 2) и оптимальной длины канала, соответствующей максимальной величине  $\langle K_{DA} \rangle$  (ср. кривые 2 и 3).

8. Таким образом, показано, что при расчете течения колебательно-возбужденного водорода в канале и при определении колебательной функции распределения молекул, образующихся в потоке, существенную роль играет учет степени покрытия стенок канала адсорбированными атомами водорода. Учет этого приводит к заметному уменьшению вероятностей колебательного девозбуждения молекул  $H_2$  на стенках канала и увеличению концентрации колебательно-возбужденных молекул в потоке.

Рассматриваемые эффекты, могут, в частности, представлять значительный интерес для двухкамерных источников отрицательных ионов водорода, в которых колебательное возбуждение молекул  $H_2$  и генерация ионов  $H^-$  разделены в пространстве. В этом случае может быть достигнуто существенное увеличение скорости генерации ионов  $H^-$  в разрядной камере, если эта генерация осуществляется в процессе диссоциативного прилипания тепловых электронов к инъецируемому в камеру молекулам  $H_2$ , колебательная функция распределения которых предварительно обогащена возбужденными молекулами за счет соответствующей организации течения водорода в канале.

Авторы благодарят М. Бакал и С.М. Школьника за полезное обсуждение.

Работа выполнена при поддержке гранта INTAS № 94-316.

## Список литературы

- [1] Иванов А.А., Соболева Т.К. Неравновесная плазмохимия. М.: Атомиздат, 1978. 264 с.
- [2] Русанов В.Д., Фридман А.А. Физика химически активной плазмы. М.: Наука, 1984. 415 с.
- [3] Hamilton G.W., Bacal M. // IEEE Trans. Plasma Sci. 1991. Vol. 19. P. 1143–1151.
- [4] Бакут Ф.Г., Иванов В.Г. // ЖТФ. 1992. Т. 62. Вып. 2. С. 195–200.
- [5] Бакут Ф.Г., Иванов В.Г. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. Вып. 1. С. 26–32.
- [6] Бакут Ф.Г., Иванов В.Г. // ЖТФ. 1998. Т. 68. Вып. 10. С. 10–19.
- [7] Gorse C., Capitelli M., Bacal M. et al. // Chem. Phys. 1987. Vol. 117. P. 172–195.
- [8] Бакут Ф.Г., Дюжнев Г.А., Елизаров Л.И. и др. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. Вып. 22. С. 84–89.
- [9] Бакут Ф.Г., Иванов В.Г., Никитин А.Г., Школьник С.М. // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. Вып. 22. С. 84–89.
- [10] Cacciatore M., Billing G.D. // Surf. Sci. 1990. Vol. 232. N 1/2. P. 35–50.
- [11] Rettner C.T., Auerbach D.J., Michelsen H.A. // Phys. Rev. Lett. 1992. Vol. 68. N 8. P. 1164–1167.
- [12] Michelsen H.A., Auerbach D.J. // J. Chem. Phys. 1991. Vol. 94. N 11. P. 7502–7520.
- [13] Rettner C.T., Michelsen H.A., Auerbach D.J. // J. Chem. Phys. 1995. Vol. 102. N 11. P. 4625–4641.
- [14] Rettner C.T. // Phys. Rev. Lett. 1992. Vol. 69. N 2. P. 383–386.
- [15] Hall R.I., Cadez I., Landau M. et al. Etude du Role des Surfaces dans la Population et al Relaxation de  $H_2$  Vibrationnellement Excite. Paris: Université Pierre et Marie Curie, 1995.
- [16] Bischler U., Sandl P., Bertel E. // Phys. Rev. Lett. 1993. Vol. 70. N 23. P. 3603–3606.
- [17] Jackson B., Persson M. // J. Chem. Phys. 1992. Vol. 96. N 3. P. 2378–2386.
- [18] Persson M., Jackson B. // J. Chem. Phys. 1995. Vol. 102. N 2. P. 1078–1093.
- [19] Jackson B., Persson M. // J. Chem. Phys. 1995. Vol. 103. N 14. P. 6257–6269.
- [20] Baksht F.G., Djuzhev G.A., Elizatov L.I. et al. // Plasma Sources Sc. Technol. 1994. Vol. 3. N 2. P. 88–98.
- [21] Бакут Ф.Г., Дюжнев Г.А., Елизаров Л.И. и др. // ЖТФ. 1992. Т. 62. Вып. 9. С. 148–152.
- [22] Бакут Ф.Г., Иванов В.Г., Костин А.А. и др. // ЖТФ. 1995. Т. 65. Вып. 8. С. 186–190.
- [23] Бакут Ф.Г., Елизаров Л.И., Иванов В.Г., Юрьев В.Г. // Физика плазмы. 1988. Т. 14. Вып. 1. С. 91–97.
- [24] Ионих Ю.З. // Опт. и спектр. 1981. Т. 51. Вып. 1. С. 76–83.
- [25] Физические величины / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Атомиздат, 1991. 1230 с.
- [26] Blyth G. et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1987. Vol. 83. N 5. P. 2673–2683.
- [27] Pick M.A., Sonnenberg K. // J. Nuclear Materials. 1985. Vol. 131. P. 208–220.
- [28] Andrew P.L., Haasz A.A. // J. Appl. Phys. 1992. Vol. 72. N 7. P. 2749–2757.
- [29] Взаимодействие водорода с металлами / Под ред. А.П. Захарова. М.: Наука, 1987. 295 с.
- [30] Kratzer P., Brenig W. // Z. Phys. B. 1996. Vol. 99. N 4. P. 571–579.
- [31] Anger G., Winkler A., Rendulic K.D. // Surf. Sci. 1989. Vol. 220. N 1. P. 1–17.
- [32] Bacal M., Hamilton G.W. // Phys. Rev. Lett. 1979. Vol. 42. N 23. P. 1538–1540.
- [33] Wadehra J.M. // Phys. Rev. A. 1984. Vol. 29. N 1. P. 106–110.
- [34] Skinner D.A., Brunetau A.M., Berlemont P. et al. // Phys. Rev. E. 1993. Vol. 48. N 3. P. 2122–2132.