

01;02;03;04

## Колебательная накачка молекул $H_2$ в потоке водорода, протекающего сквозь цезий-водородный разряд

© Ф.Г. Бакшт, В.Г. Иванов

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

(Поступило в Редакцию 2 июня 1997 г.)

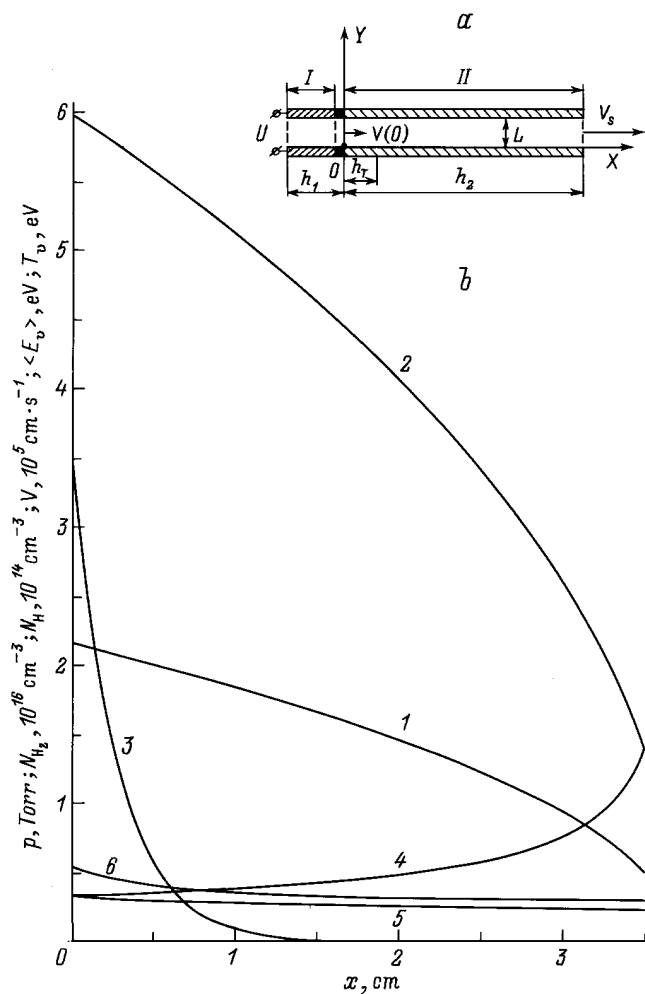
Рассчитывается колебательная функция распределения молекул  $H_2$ , образующаяся в потоке молекулярного водорода. Предполагается, что поток водорода течет в плоском канале и последовательно проходит сквозь две секции. В первой секции реализуется цезий-водородный разряд и осуществляется предварительная колебательная накачка молекул  $H_2$ . Во второй секции, где разряд отсутствует, в процессе  $\nu-\nu$ -обмена происходит существенное увеличение концентрации колебательно-возбужденных молекул в определенной, верхней части колебательного спектра. Обсуждается возможность использования созданной таким образом колебательной функции распределения для целей генерации отрицательных ионов водорода в результате последующего диссоциативного прилипания электронов к колебательно-возбужденным молекулам.

1. В настоящее время в связи с целым рядом приложений (ионные источники, плазмохимия и др.) проявляется весьма существенный интерес к генерации колебательно-возбужденных молекул водорода. Как правило, генерация таких молекул осуществляется в различного типа разрядах, содержащих либо чисто водородную плазму, либо водородную плазму с примесью легко ионизирующихся компонент, в частности цезия. В зависимости от конкретных приложений используются различные схемы колебательного возбуждения  $H_2$ . Например, в существующих объемных источниках отрицательных ионов водорода, в которых генерация ионов  $H^-$  осуществляется в процессе диссоциативного прилипания (ДП) тепловых электронов к колебательно-возбужденным молекулам  $H_2$  в основном электронном состоянии  $X^1\Sigma_g^+$  [1], колебательное возбуждение часто осуществляется каскадным путем за счет излучательного девозбуждения синглетных электронно-возбужденных состояний  $B^1\Sigma_u^+$ ,  $C^1\Pi_u^*$  и др. [2]. В источниках ионов  $H^-$ , использующих такую двухступенчатую схему генерации колебательно-возбужденных молекул  $H_2(X^1\Sigma_g^+)$ , процессы колебательного возбуждения и ДП, как правило, разделены в пространстве [3–5]. Такое разделение достигается либо путем организации отдельной разрядной камеры, в которой образуются возбужденные молекулы  $H_2$  (двухкамерный источник), либо посредством создания так называемого гибридного источника [3,4], в котором это разделение достигается в единой разрядной камере, где быстрые катодные электроны, возбуждающие молекулы  $H_2$ , удерживаются вблизи стенок камеры за счет дрейфа в скрещенных  $E$ -,  $H$ -полях. При этом ионы  $H^-$  генерируются в процессе ДП в центральной части камеры, где быстрые или горячие тепловые электроны, разрушающие ионы  $H^-$ , отсутствуют, а электронная температура  $T_e \sim 1$  eV, т.е. она оптимальна для процессов ДП [6]. Среди ряда работ, посвященных теории двухкамерных и гибридных источников, отметим [4], где проведена оптимизация источников  $H^-$  и  $D^-$  по току разряда и электронной температуре и выполнено сравнение теории с экспериментальными данными.

Отметим, что пространственное разделение процессов колебательного возбуждения  $H_2$  и процессов генерации ионов  $H^-$  может быть весьма целесообразным еще по одной причине, на которой мы остановимся здесь в связи с возможным использованием для генерации колебательно-возбужденных молекул  $H_2$  низковольтного (НВ) цезий-водородного разряда [7]. Поскольку такой разряд может быть реализован при сравнительно высокой концентрации как электронов, так и молекул  $H_2$  (см., например, [8,9]), то в нем процессы колебательного возбуждения могут интенсивно протекать непосредственно в основном электронном состоянии  $X^1\Sigma_g^+$  как в процессах  $e-\nu$ , так и  $\nu-\nu$ -обмена. В то же время в ряде приложений, в частности в источниках  $H^-$  для целей УТС, желательно иметь сравнительно низкое давление водорода в той области, из которой извлекаются ионы  $H^-$ . По этой причине также выгодно разделить в пространстве генерацию колебательно-возбужденных молекул (первая камера с относительно высоким давлением) и образование и последующее извлечение ионов  $H^-$  (вторая камера с низким давлением). Нужный перепад давления между камерами можно осуществить за счет истечения со звуковой скоростью  $V_s$  колебательно накачанного водорода из первой камеры во вторую.

В настоящей работе будет показано, что при соответствующей организации течения колебательная функция распределения (КФР) истекающих из первой камеры молекул  $H_2$  может быть заметно улучшена, в частности, и в той области колебательных чисел  $\nu$ , которая существенна для процессов ДП. Предварительные результаты опубликованы в [10].

2. Рассматриваемая здесь модель течения иллюстрируется рис. 1, а. Поток молекулярного водорода течет в канале между двумя параллельными стенками и проходит последовательно сквозь секции I и II (протяженностью соответственно  $h_1$  и  $h_2$ ). В секции I реализуется НВ цезий-водородный разряд между двумя плоскими электродами. Здесь осуществляется первоначальная колебательная накачка водорода. Затем поток водорода



**Рис. 1.** *a* — схема течения водорода в канале: *I* — разрядная зона, *II* — течение колебательно-накачанного газа в канале; *b* — распределение по длине канала основных параметров течения: 1 —  $p$ , 2 —  $N_{H_2}$ , 3 —  $N_H$ , 4 —  $V$ , 5 —  $\langle E_v \rangle$ , 6 —  $T_v = (E_1/k)/\ln(N_0/N_1)$ . Параметры разряда:  $L = 0.3$  см,  $h_1 > 1$  см,  $N_{H_2}^{(0)} = 3 \cdot 10^{16}$  см $^{-3}$ ,  $N_H^{(0)} = 1.62 \cdot 10^{14}$  см $^{-3}$ ,  $T_e = 0.88$  эВ,  $N_{Cs}^{(0)} = 7 \cdot 10^{13}$  см $^{-3}$ ,  $n_e = 2.07 \cdot 10^{13}$  см $^{-3}$ ,  $N_{H^-}^{(0)} = 5.1 \cdot 10^{12}$  см $^{-3}$ ,  $\langle E_v \rangle = 0.366$  эВ,  $T_v = 0.59$  эВ. Температура газа в разряде  $T_0 = 0.08$ , в канале  $T = 0.04$  эВ.

проникает в секцию *II*, изолированную от секции *I*. На срезе канала ( $x = h_2$ ) секции *II* происходит истечение водорода со скоростью звука  $V_s$ . Стенки секции *II* поддерживаются при температуре, близкой к комнатной. В этой секции в процессе нерезонансного  $v-v$ -обмена в холодном газе происходит усиление колебательной накачки молекул  $H_2$  в определенной, верхней части колебательного спектра.

Изменение давления  $p(x)$  и концентрации  $N_{H_2}(x)$  молекулярного водорода по длине канала в секции *II* можно приближенно определить по аналогии с вязким течением газа в трубе круглого сечения (ср. с [11]). Для достаточно длинного ( $h_2/L \gg 1$ ) канала, усредняя газодинамическую скорость [12, с. 81] по поперечному

сечению, получаем следующее выражение для средней скорости  $V$  течения в плоском канале:

$$V = -\frac{L^2}{12\eta} \frac{dp}{dx}, \quad (1)$$

где  $\eta$  — вязкость молекулярного водорода.

Полагая, что на срезе канала  $V = V_s$ , получаем распределение давления молекулярного водорода по длине канала

$$p(x) = \left[ p_0^2 - (p_0^2 - p_s^2) x/h_2 \right]^{1/2}. \quad (2)$$

Здесь  $p_0 = p(0)$  — давление водорода на входе в канал, т.е. приближенно давление в разряде;  $p_s$  — давление на срезе. Длина  $h_2$  и ширина  $L$  канала связаны соотношением

$$h_2/L = (R_s/24)(c_p/c_v)^{-1} \left[ (p_0/p_s)^2 - 1 \right], \quad (3)$$

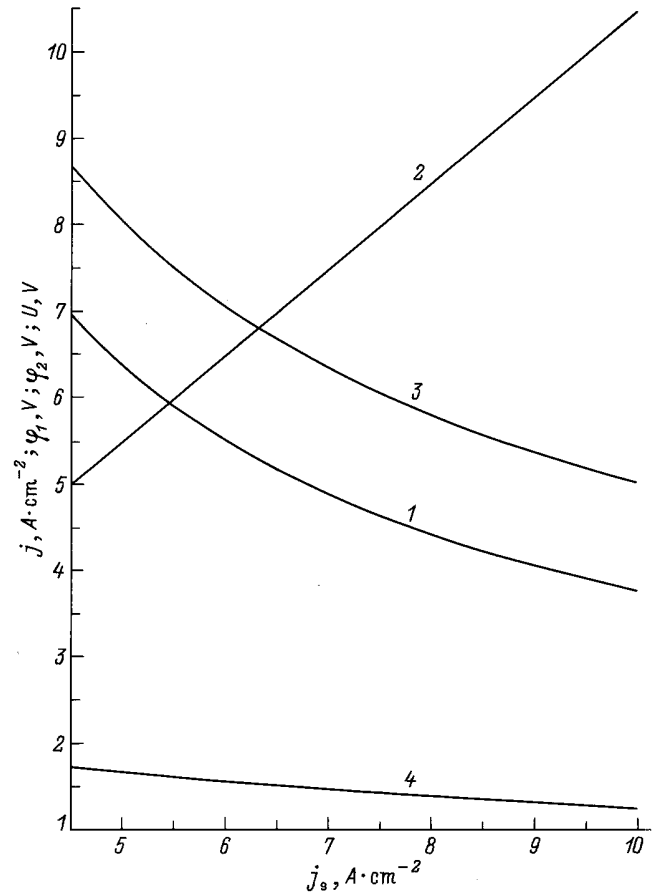
где  $R_s = \rho_s L V_s / \eta$  — число Рейнольдса, рассчитанное по поперечному сечению  $L$  канала и по параметрам потока на срезе;  $\rho_s = M_{H_2} p_s / kT$  — плотность водорода при  $x = h_2$ ;  $T$  — температура газа в канале.

Параметры плазмы в исходном НВ разряде (секция *I*) и параметры газа в канале (секция *II*) считались однородными по сечению. В качестве примера на рис. 1, *b* приведено распределение по длине канала в секции *II* основных параметров течения: давления  $p$ , концентрации  $N_{H_2}$  молекулярного водорода и скорости течения  $V$ , а также средней колебательной энергии  $\langle E_v \rangle$  молекул, их колебательной температуры  $T_v$ , определенной через заселенности  $N_0$  и  $N_1$  основного и первого возбужденного колебательных уровней, концентрации  $N_H$  атомарного водорода (см. ниже).

3. Остановимся на основных моментах расчета компонентного состава плазмы и КФР в исходном НВ разряде. Расчет параметров плазмы НВ цезий-водородного разряда проводился по методике [13], разработанной для однородного газоразрядного промежутка. Рассматривалась достаточно плотная плазма разряда, когда катодный пучок релаксирует в плазме на парных межэлектронных столкновениях и энергия пучка расходуется на нагрев тепловых электронов [14]. Расчет проводился в два этапа [9]. На первом этапе при заданной электронной температуре  $T_e$  решалась система уравнений, определяющая электронно-колебательную кинетику в разряде. Из решения этой системы находились все параметры плазмы, включая КФР  $f_v^{(0)}$  молекул  $H_2$  и потоки ионов  $j_1$ , отводимые из плазмы на каждый из электродов. На втором этапе при известных параметрах плазмы разрешалась система граничных условий, описывающая баланс заряженных частиц и энергии электронов на прикатодной и прианодной границах плазмы. Из решения этой системы определялись прикатодный  $\varphi_1$  и прианодный  $\varphi_2$  потенциальные барьеры в лэнгмюровских слоях и потоки электронов  $j_{e1}$  и  $j_{e2}$ , отводимые из плазмы на катод и анод. В результате находились напряжение  $U = \varphi_1 - \varphi_2$  и ток разряда  $j = j_{e2} - j_1$ , соответствующие определенному на первом этапе набору параметров плазмы. Отметим

одно существенное обстоятельство, которое отличает исследуемые в настоящей работе режимы горения НВ цезий-водородного разряда в плотной, столкновительной плазме от аналогичных режимов, которые теоретически исследовались ранее, в частности от [13]. Рассматриваемые в настоящей работе режимы горения НВ Cs-H<sub>2</sub> разряда характеризуются сравнительно небольшими токами эмиссии  $j_s < 10 \text{ A/cm}^2$ , что весьма облегчает их практическую реализацию. Это иллюстрируется рис. 2, где приведены зависимости  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ ,  $U$  и  $j$  от  $j_s$ . Видно, что типичный НВ режим, в котором  $\varphi_1 < E_d/q$  ( $E_d$  — порог прямой диссоциации H<sub>2</sub> электронным ударом), реализуется в интервале умеренных значений тока эмиссии катода  $5 < j_s < 10 \text{ A/cm}^2$ . Что касается нужной колебательной накачки молекул H<sub>2</sub> на высоких колебательных уровнях, то теперь она достигается не только в разряде, но также за счет последующего увеличения концентрации  $N_v$  колебательно-возбужденных молекул при соответствующей организации течения в канале.

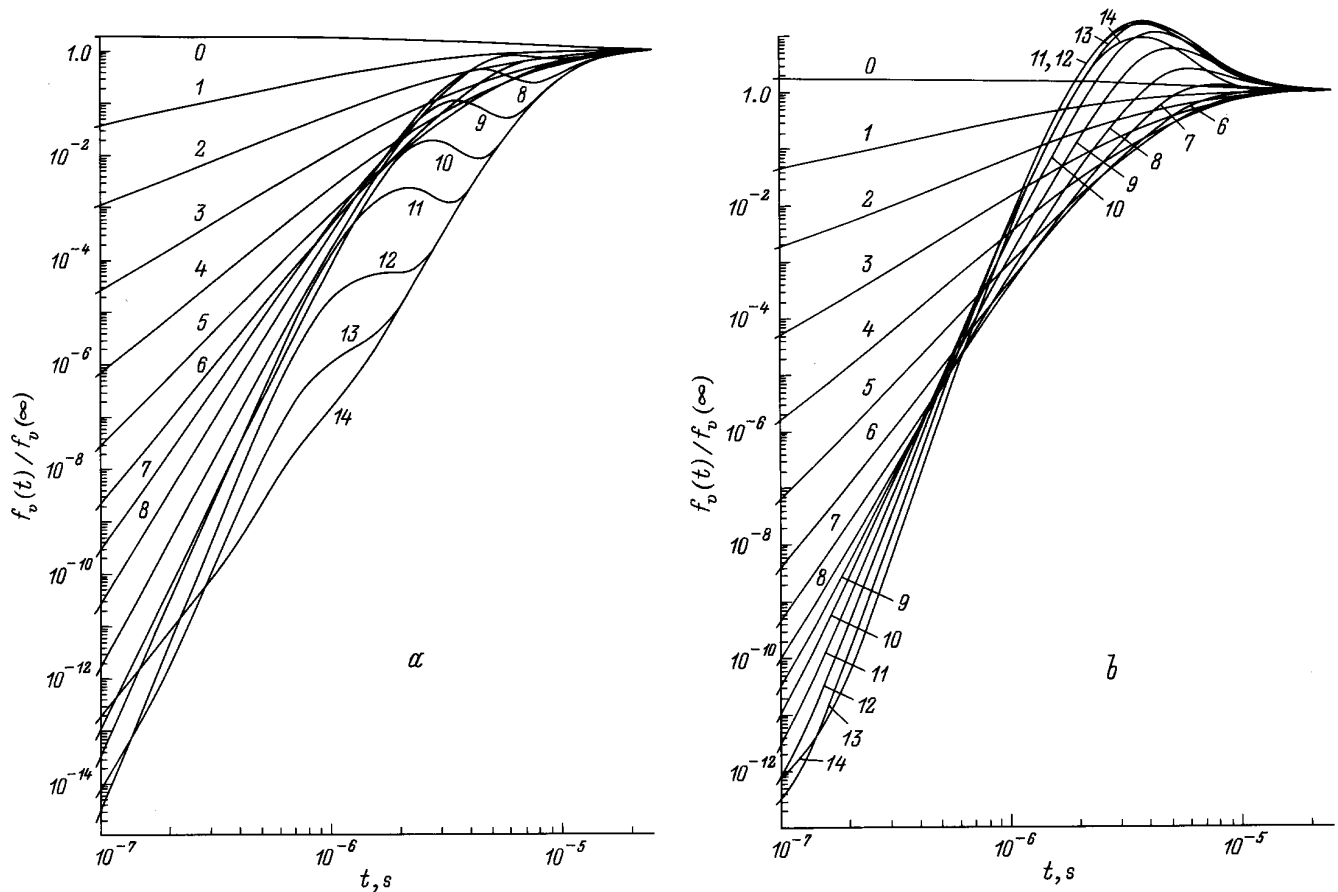
Вследствие достаточно малой скорости  $V_0$  течения газа в разрядной зоне расчет НВ разряда проводился по методике, разработанной для газоразрядного промежутка с покоящейся плазмой. Вместе с тем следует проанализировать два обстоятельства, специфические для разряда в движущейся плазме. Во-первых, это — относительно большое время колебательной релаксации молекул, что в ряде случаев приводит к сравнительно медленному формированию КФР  $f_v^{(0)}$  молекул H<sub>2</sub> в разряде. Для учета этого обстоятельства при расчетных параметрах плазмы, характерных для рассматриваемого цезий-водородного разряда, рассчитывалось установление КФР молекул. Методика расчета изложена в [15]. Дополнительно к [15] в настоящих расчетах в процессе колебательной релаксации учитывалась зависимость от времени сравнительно медленно устанавливающихся концентраций атомов водорода  $N_H$  и отрицательных ионов  $N_{H^-}$ . На рис. 3 результаты расчетов представлены в виде отношений текущей КФР  $f_v(t)$  к ее установившемуся в разряде значению  $f_v^{(0)} \equiv f_v(\infty)$ . Расчеты выполнены для двух значений поступательной температуры  $T_0$  газа в разряде. Видно, что характер колебательной релаксации зависит от  $T_0$  (ср. рис. 3, *a* и *b*). При более высокой температуре  $T_0$  на зависимостях  $f_v(t)/f_v(\infty)$  появляются характерные максимумы, свидетельствующие о немономонном характере релаксации заселенностей  $N_v(t)$  верхних уровней к своему установившемуся значению  $N_v^{(0)} \equiv N_v(\infty)$ . Эти немономонности связаны с  $v-t$ -обменом, который при повышенной температуре  $T_0$  газа проявляется сильнее и начинает существенно влиять на заселенности верхних колебательных уровней, заметно уменьшая их в конце процесса колебательной релаксации. Отметим, что по этой причине при более высокой температуре газа ( $T_0 = 0.08 \text{ eV}$ ) установившееся значение заселенностей  $N_v^{(0)}$  на верхних колебательных уровнях, а вместе с ними и концентрации атомов  $N_H^{(0)}$  оказываются заметно ниже, чем при низкой температуре ( $T_0 = 0.026 \text{ eV}$ ). Время полной колебательной релакса-



**Рис. 2.** Зависимость напряжения, тока разряда и приэлектродных потенциальных барьеров в ленгмюровских слоях от тока эмиссии катода: 1 —  $U$ , 2 —  $j$ , 3 —  $\varphi_1$ , 4 —  $\varphi_2$ . Параметры разряда:  $L = 0.3 \text{ cm}$ ,  $h_1 > 1 \text{ cm}$ ,  $N_{H_2}^{(0)} = 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $N_H^{(0)} = 1.8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ,  $T_e = 0.65 \text{ eV}$ ,  $N_{Cs}^{(0)} = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ,  $n_e = 3.26 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ,  $N_{H^-}^{(0)} = 3.8 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\langle E_v \rangle = 0.335 \text{ eV}$ ,  $T_v = 0.55 \text{ eV}$ .

ции в обоих примерах составляет  $\tau_v^{(0)} \cong 15 \mu\text{s}$ , а соответствующая длина полной колебательной релаксации  $l_v^{(0)} = V_0 \tau_v^{(0)} \cong 1 \text{ cm}$ .

Во-вторых, специфика разряда в движущейся плазме проявляется в довольно медленном установлении поступательной температуры  $T_0$  газа в разряде. Это обстоятельство существенно, поскольку, как указывалось выше, поступательная температура  $T_0$  заметно влияет на процесс колебательной релаксации и характер установившегося колебательного распределения в разряде. В рассматриваемых условиях разогрев газа в разрядном промежутке связан в основном не с тепловыделением в плазме разряда (при упругих столкновениях электронов с тяжелыми частицами или при  $v-t$ - и нерезонансном  $v-v$ -обмене), а с контактом газа с горячим эмиттером, т.е. с образованием вблизи эмиттера расширяющегося теплового пограничного слоя. Оценивая длину  $h_T$  эмиттера, при которой толщина  $\delta_T$  теплового пограничного слоя сравняется с межэлектродным расстояни-

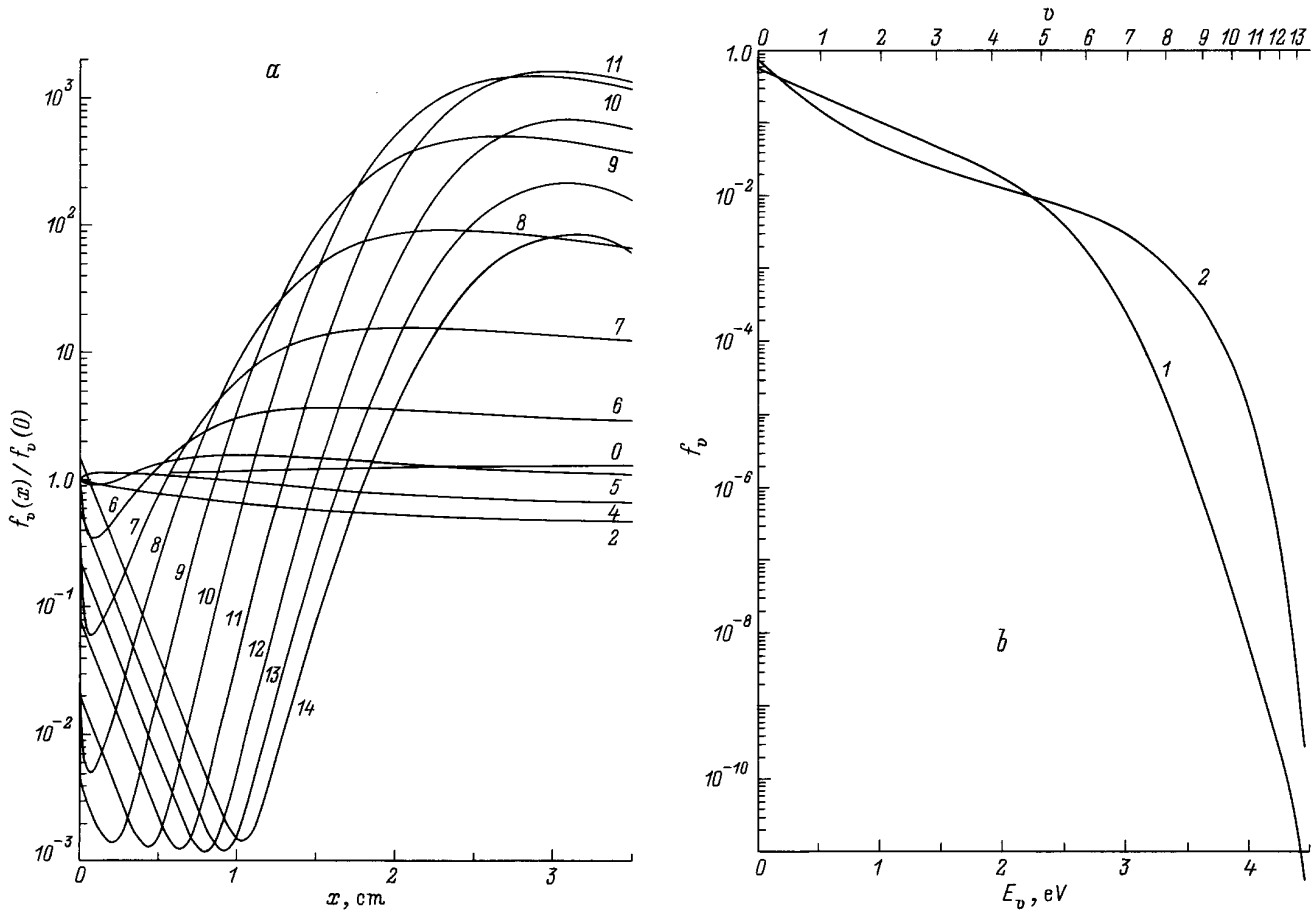


**Рис. 3.** Колебательная релаксация молекул  $H_2$  в плазме низковольтного разряда (на кривых указаны номера колебательных уровней):  $N_{H_2}^{(0)} = 3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $N_{Cs}^{(0)} = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ,  $T_e = 0.8 \text{ eV}$ ,  $n_e = 5.8 \cdot 10^{13}$  (a),  $5.4 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  (b);  $N_H^{(0)} = 7.8 \cdot 10^{14}$  (a),  $3.3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  (b);  $N_{H^-}^{(0)} = 6.6 \cdot 10^{12}$  (a),  $7 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  (b);  $T_0 = 0.026$  (a),  $0.08 \text{ eV}$  (b).

ем  $L$  [16], получаем  $h_T = \theta \cdot Pr \cdot R_0 L$ , где  $Pr = \eta_0 c_p / \kappa_0$  — число Прандтля;  $R_0 = \rho_0 L V_0 / \eta_0$  — число Рейнольдса, рассчитанное по параметрам потока в разрядной зоне ( $\kappa_0$ ,  $\eta_0$  и  $\rho_0$  — теплопроводность, вязкость и плотность водорода в газоразрядном промежутке;  $c_p$  — удельная теплоемкость при постоянном давлении);  $\theta \sim 0.1$  — численный множитель. В результате при типичных параметрах разряда и течения, рассматриваемых здесь, температура  $T_0$  газа, характерная для стационарного разряда, устанавливается в разрядной зоне на расстоянии  $h_T \cong 0.2 \text{ cm}$ , т.е. быстрее, чем КФР. Остальные времена и соответствующие характерные длины (максвеллизации электронов, ионизации атомов Cs [17] и др.) оказываются заметно меньше, чем рассмотренные выше. Таким образом, для того чтобы в разрядной зоне плазма полностью успела срелаксировать к состоянию, характерному для стационарного НВ разряда, в рассматриваемых условиях длина разрядной зоны должна удовлетворять условию  $h_1 > 1 \text{ cm}$ . Это условие предполагается ниже выполненным.

Для дальнейшего существенно задание температуры  $T$  газа в канале, т.е. в секции II. Поскольку вероятности заселения высоковозбужденных колебательных уровней

за счет нерезонансного  $v-v$ -обмена существенно увеличиваются (по сравнению с соответствующими вероятностями колебательного девозбуждения) при понижении поступательной температуры  $T$ , целесообразно, чтобы температура газа в канале была достаточно низкой. В конкретных расчетах мы будем полагать, что стенки канала находятся при комнатной температуре, а температура  $T$  газа в канале несколько превышает комнатную, что приближенно учитывает некоторый подогрев газа в канале при  $v-t$ - и нерезонансном  $v-v$ -обмене. Ниже в большинстве расчетов  $T = 0.03 - 0.04 \text{ eV}$ . Поскольку длина  $h_T$ , на которой релаксирует газовая температура, весьма мала по сравнению с протяженностью  $h_2$  канала, то мы будем пренебрегать изменением давления  $p$  на длине  $\sim h_T$  (рис. 1, b) и будем вводить скачок газовой температуры  $\Delta T = T_0 - T$  на границе ( $x = 0$ ) газоразрядного промежутка (I) с каналом (II). При непрерывных на границе давлении  $p$  и потоках нейтралов это приводит к соответствующим скачкам концентрации  $N_{H_2}$  и  $N_H$  и скорости течения  $V$  на границе. При этом колебательная функция распределения  $f_v$  и степень диссоциации водорода остаются непрерывными. Значения  $N_{H_2}$ ,  $N_H$  и  $V$  в разрядной зоне, т.е. до скачка, обозначаются



**Рис. 4.** Изменение колебательной функции распределения при течении водорода в канале: *a* — по длине канала (на кривых указаны номера колебательных уровней); *b* — колебательная функция распределения в начале и в конце канала: 1 —  $f_v(0)$ , 2 —  $f_v(h_2)$ ;  $h_2 = 3.5$  см; параметры разряда и температура газа в канале те же, что и на рис. 1, *b*.

как  $N_{\text{H}_2}^{(0)}$ ,  $N_{\text{H}}^{(0)}$  и  $V_0$ . Соответствующие величины за скачком температуры обозначаются как  $N_{\text{H}_2}(0)$ ,  $N_{\text{H}}(0)$  и  $V(0)$ .

4. КФР молекул  $\text{H}_2$  в канале секции II определялась из решения системы уравнений

$$\frac{d}{dx}(N_v V) = I_v^{(vv)}\{N_v\} + I_{vM}^{(vt)}\{N_v\} + I_{vA}^{(vt)}\{N_v\} + I_v^{(w)}\{N_v\} \quad (4)$$

$(v = 0, 1, 2, \dots, 14),$

где  $N_v(x)$  — концентрация колебательно-возбужденных молекул в канале на уровне  $v$ .

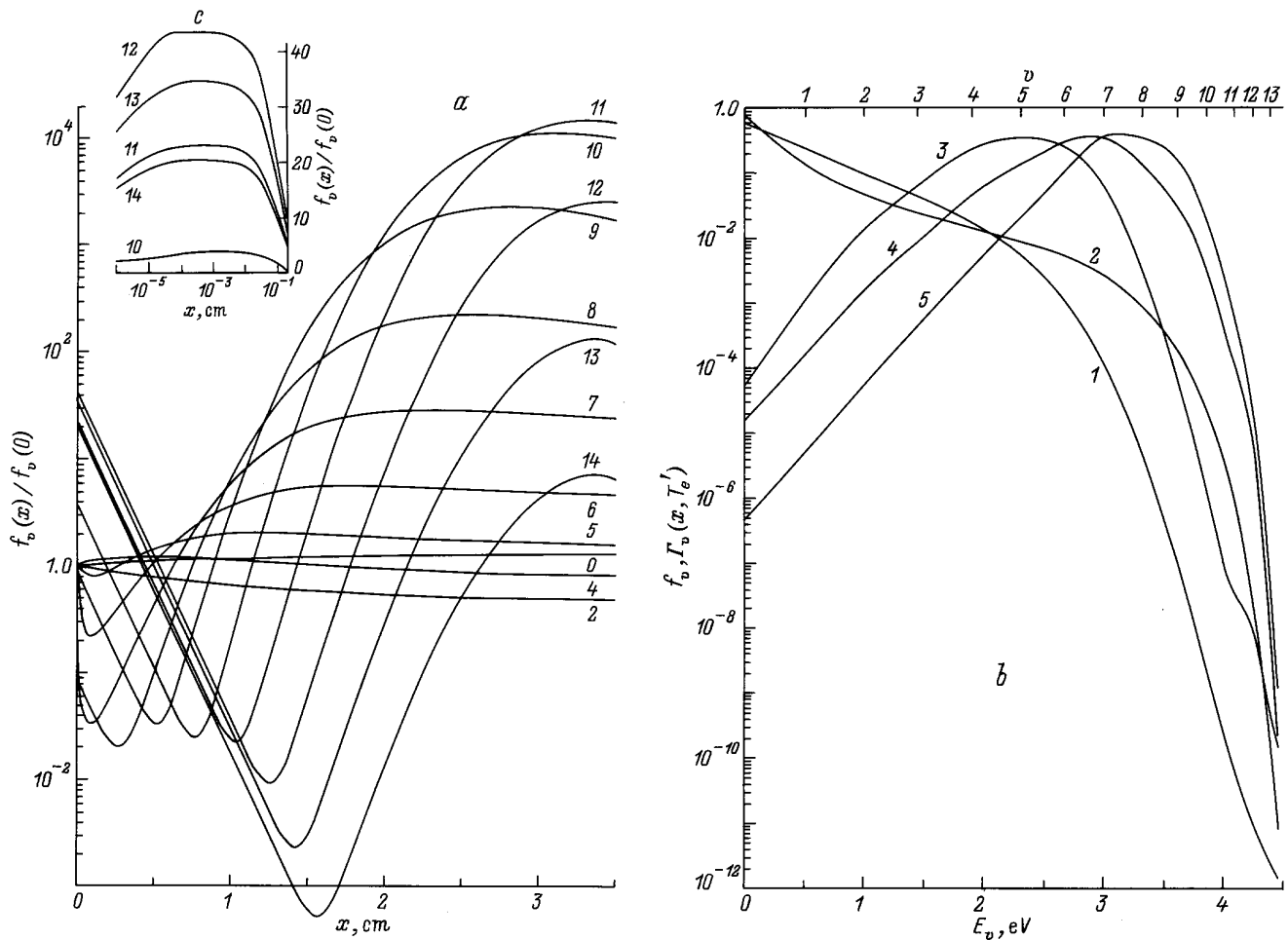
Слагаемые в правой части (4) последовательно учитывают  $v-v$ -обмен,  $v-t$ -обмен с молекулами и атомами водорода и колебательную релаксацию молекул на стенках канала. Соответствующие выражения формулируются единообразно как для разрядной секции I, так и для канала II. Слагаемые, описывающие  $v-v$ - и  $v-t$ -обмен, записываются так же, как в [8,13].

Остановимся отдельно на слагаемых  $I_v^{(w)}\{N_v\}$ , описывающих взаимодействие молекул со стенками канала. В противоположность разрядной секции I, в канале II, где  $e-v$ -обмен отсутствует, конкретный вид слагаемых

$I_v^{(w)}$  весьма существен, так как сильно влияет на формирующуюся там КФР  $f_v(x)$ . Учет потерь колебательно-возбужденных молекул на стенках удобно описывать путем введения соответствующего эффективного времени жизни  $\tau_v$ , так что  $I_v^{(w)}\{N_v\} = -N_v/\tau_v$ . Для покоящегося газа, находящегося в зазоре с параллельными плоскими стенками, выражение для  $\tau_v$  может быть записано по аналогии с [18] в виде

$$\tau_v = \frac{\Lambda^2}{D_{\text{sd}}} + \frac{L}{\bar{v}} \frac{2 - \gamma_v}{\gamma_v}. \quad (5)$$

Здесь  $\Lambda = L/\pi$  — эффективная длина диффузии для плоской геометрии;  $D_{\text{sd}} = (3\pi/16\sqrt{2})v l_{\text{H}_2}$  — коэффициент самодиффузии молекул  $\text{H}_2$  [19];  $\bar{v} = \sqrt{8kT/\pi M_{\text{H}_2}}$ ;  $l_{\text{H}_2} = 1/N_{\text{H}_2} \bar{\sigma}^{(1)}$  — длина свободного пробега молекулы  $\text{H}_2$ , возбужденной на уровень  $v$ . Первое слагаемое в правой части (5) существенно превышает второе, если  $\gamma_v \gg (3\pi^2/8\sqrt{2})(l_{\text{H}_2}/\Lambda)$ . В этом случае  $\tau_v = \tau_d \equiv \Lambda^2/D_{\text{sd}}$ , где  $\tau_d$  — время диффузионного ухода молекулы на стенку, которое не зависит от  $\gamma_v$ . Так как  $l_{\text{H}_2}/\Lambda \ll 1$ , то данный предел во всяком случае реализуется при  $\gamma_v \sim 1$ . В противоположном предельном



**Рис. 5.** То же, что на рис. 4: *a* — по длине канала (у кривых — номера колебательных уровней); *b* — колебательные функции распределения и относительный вклад различных уровней в процесс диссоциативного прилипания в начале и в конце канала: 1 —  $f_v(0)$ , 2 —  $f_v(h_2)$ , 3 —  $\Gamma_v(0, 0.7 \text{ eV})$ , 4 —  $\Gamma_v(h_2, 0.7 \text{ eV})$ , 5 —  $\Gamma_v(h_2, 0.2 \text{ eV})$ ; *c* — начальный этап колебательной релаксации в канале: параметры разрядной плазмы те же, что для рис. 2; температура газа в разряде  $T_0 = 0.06 \text{ eV}$ , в канале  $T = 0.03 \text{ eV}$ ;  $j_s = 4.5 \text{ A/cm}^2$ ,  $j \cong 5 \text{ A/cm}^2$ ,  $U \cong 7.9 \text{ V}$ ,  $\varphi_1 = 8.65 \text{ V}$ ,  $\varphi_2 = 0.75 \text{ V}$ .

случае, когда  $\gamma_v$  весьма мало ( $\gamma_v \ll (3\pi^2/8\sqrt{2})(I_{H_2}/\Lambda)$ ),  $\tau_v = 2L/(\gamma_v v)$  и время жизни существенно превышает время диффузии  $\tau_d$ . В Приложении показано, что при выполнении определенных условий выражение типа  $I_v^{(w)}\{N_v\} = -N_v/\tau_v$ , в котором  $\tau_v$  определяется из (5), правильно описывает уход частиц (молекул, атомов и т.п.) из потока газа на стенки. Поскольку второе слагаемое в (5) в пределе весьма малых  $\gamma_v$  довольно очевидно и его использование применительно к покоящемуся или движущемуся газу не требует обоснования, то рассмотрение проведено в Приложении на примере вычисления потерь частиц из потока в противоположном, диффузионном пределе, когда  $\gamma_v \sim 1$  и  $\tau = \tau_d$ . Конкретные расчеты выполнены на примере вычисления потерь атомарного водорода, диффундирующего из потока на стенки канала в секции II. Коэффициент диффузии  $D_{12}$  атомарного водорода в молекулярном заимствован из [20].

5. Остановимся на вычислении вероятностей  $\gamma_v$  поверхностной дезактивации молекул на стенках канала. Расчеты, выполненные в настоящей работе как с учетом, так и без учета поверхностной дезактивации молекул  $H_2$  с использованием выражения (5), показывают сильную зависимость КФР  $f_v(h_2)$  молекул  $H_2$  на высоких колебательных уровнях от  $\gamma_v$ . Это приводит к необходимости учета конкретного механизма взаимодействия молекул  $H_2$  со стенками при теоретическом рассмотрении течения колебательно-возбужденного водорода в канале.

Естественно, что для уменьшения потерь колебательно-возбужденных молекул на стенках необходимо, чтобы стенки канала были выполнены из материала с возможно большим значением потенциального барьера для адсорбции молекулярного водорода на поверхности. Ниже в качестве примера такого материала рассматривается медь, для которой найдены значения барьера в интервале 0.8–1.5 eV [21–24]. Наиболее полные известные нам

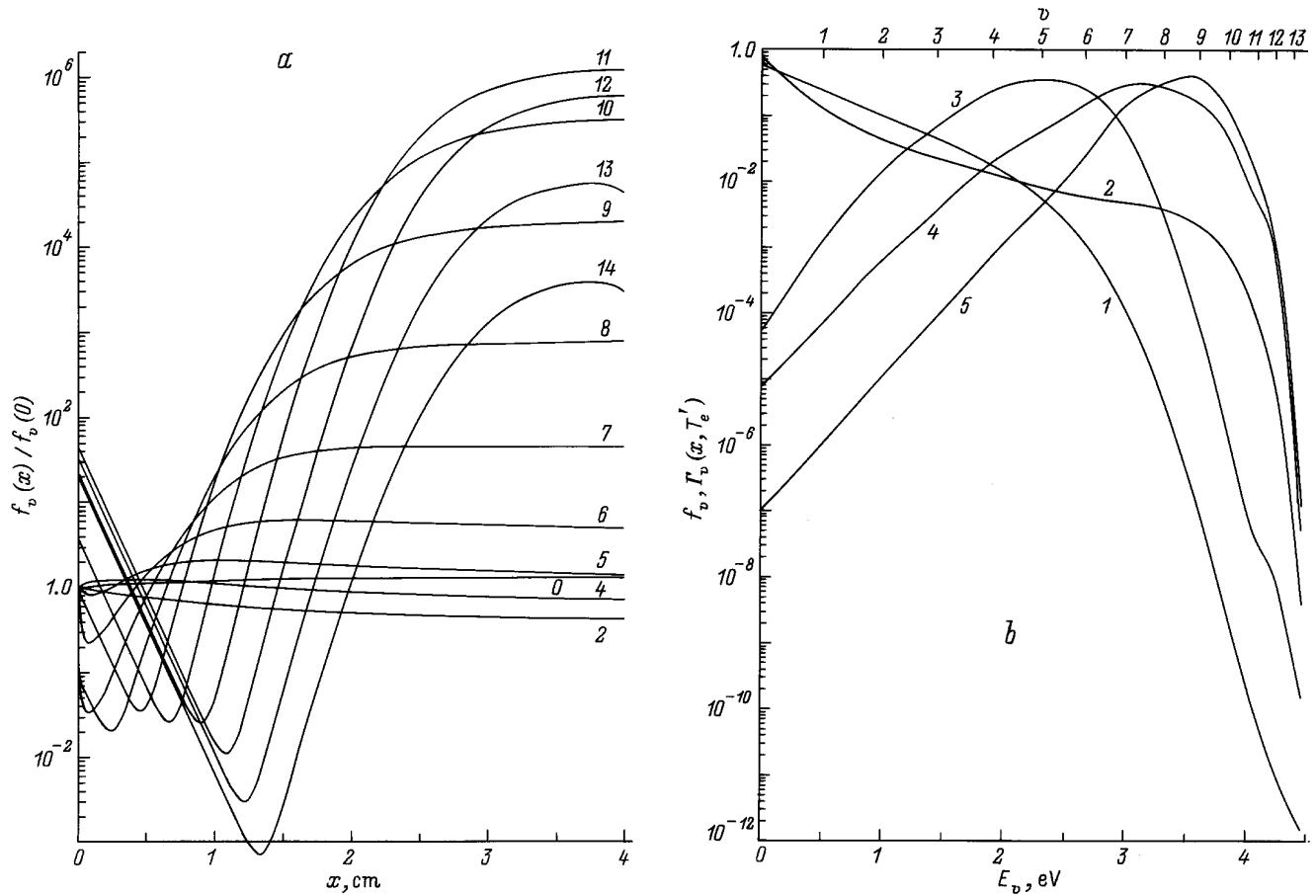


Рис. 6. То же, что на рис. 5, но без учета колебательной дезактивации молекул на стенках канала.

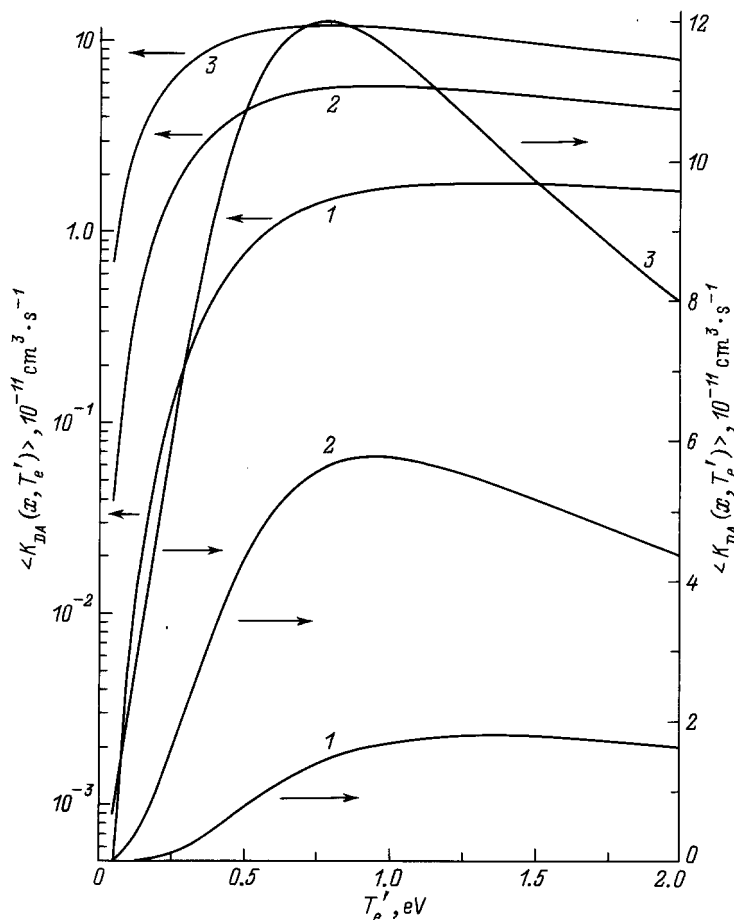
данные о вероятностях поверхностной дезактивации молекул  $H_2$  на меди содержатся в [23]. В [23] показано, что для рассматриваемых в настоящей работе сравнительно малых кинетических энергий ( $E_{kin} < 0.1$  eV) взаимодействующих со стенкой молекул  $H_2$  поверхностная дезактивация связана с туннелированием молекулы  $H_2$  сквозь поверхностный потенциал барьер, и определена вероятность такого туннелирования  $w_v(E_{kin})$  как функция колебательного квантового числа  $v$  для  $v \leq 10$  и кинетической энергии  $E_{kin}$  молекулы для  $E_{kin} > 0.1$  eV. В настоящей работе в расчетах полагалось  $\gamma_v = w_v(E_{kin})$ . При этом данные [23] экстраполировались в область колебательных чисел  $v = 11-14$ . Поскольку экстраполяция данных [23] в область  $E_{kin} < 0.1$  eV затруднительна, то в настоящей работе в расчетах использовались значения  $w_v$ , рассчитанные для  $E_{kin} = 0.1$  eV, что для ряда значений  $v$  заметно увеличивает вероятность  $w_v$  поверхностной дезактивации молекул. Предполагалось, что при стационарном течении газа взаимодействие со стенкой не меняет полное число молекул  $H_2$  в потоке, т.е. уменьшение числа колебательно-возбужденных молекул при их релаксации на стенке компенсируется десорбцией со стенки молекул в основном состоянии

( $v = 0$ ). В [23] получены две совокупности данных, соответствующие двум различным ориентациям оси молекулы по отношению к поверхности (параллельно и перпендикулярно поверхности) при нахождении молекулы на вершине потенциального барьера на границе твердое тело-газ. Расчеты показали, что результаты слабо зависят от ориентации молекулы. Нами использовались данные, относящиеся к тому случаю, когда молекула, находящаяся на вершине потенциального барьера, ориентирована перпендикулярно поверхности.

6. Рассмотрим результаты расчетов. В расчетах одновременно с определением КФР молекул  $H_2$  из системы уравнений (4) находилось распределение концентрации  $N_H(x)$  атомов водорода по длине канала (см. Приложение), которое в соответствии с (П8) определялось из уравнения

$$\frac{d}{dx}(N_H V) = -N_H / \tau_d^{(H)}. \quad (6)$$

При  $x = 0$  в качестве начальных условий к (4) и (6) использовались известная КФР  $f_v^{(0)}$  и известные концентрации молекул  $N_{H_2}(0) = N_{H_2}^{(0)} T_0 / T$  и атомов



**Рис. 7.** Зависимость эффективной константы  $\langle K_{DA}(x, T_e') \rangle$  диссоциативного прилипания от температуры  $T_e'$  электронов (параметры разряда и течение в канале те же, что на рис. 5 и 6): 1 — для  $x = 0$ ; 2, 3 — для  $x = h_2$ ; 2 — расчет с учетом колебательной дезактивации молекул водорода на стенках канала; 3 — без учета. Шкалы на вертикальных осях отличаются только масштабом.

$N_H(0) = N_H^{(0)} T_0 / T$ , установившиеся за скачком температуры газа, при входе в канал. Результаты расчетов показаны на рис. 1, b и 4–6.

На рис. 4, a–6, a приведено отношение КФР  $f_v(x)$ , которая образуется при течении водорода в канале, к начальной КФР  $f_v(0) = f_v^{(0)}$ , образующейся в разряде. Видно, что процесс установления КФР  $f_v(x)$  в канале можно разделить на два этапа. На первом этапе происходит резкое уменьшение заселенностей высоковозбужденных колебательных состояний, связанное с быстрой  $\nu$ - $t$ -релаксацией на атомах водорода, что является следствием весьма больших констант  $\nu$ - $t$ -обмена молекул  $H_2$  с атомами H. На втором этапе происходит весьма сильное (для некоторых уровней на много порядков) увеличение заселенностей за счет колебательной накачки при нерезонансном  $\nu$ - $\nu$ -обмене в охлажденном газе. Отметим, что увеличение заселенностей колебательно-возбужденных молекул  $H_2$  при  $\nu$ - $\nu$ -обмене наблюдалось ранее в работах [25–27] в послесвечении разрядов, содержащих колебательно-возбужденный водород. На рис. 5, c в увеличенном масштабе отдельно показан начальный этап деформации КФР молекул на входе в канал.

Рис. 5, c в основном относится к нескольким верхним уровням и иллюстрирует первоначальное возрастание (ср. с рис. 5, a) заселенностей самых верхних уровней за счет их рекомбинационного заселения при понижении температуры газа на величину  $\Delta T$ .

Результаты, приведенные на рис. 4 и 5, получены с учетом колебательной дезактивации молекул  $H_2$  на стенках канала. Результаты, приведенные на рис. 6, получены для тех же параметров разряда и течения, что на рис. 5, но без учета колебательной дезактивации на стенках, т.е. при  $\gamma_\nu = 0$ . Сравнение рис. 5, a и 6, a показывает, что в рассматриваемом примере учет дезактивации молекул  $H_2$  на стенках канала примерно на два порядка уменьшает КФР  $f_v(h_2)$  для тех колебательных уровней, заселенности которых наиболее интенсивно усиливаются в канале. В целом ряде других примеров отличие между собой результатов расчетов, учитывающих и не учитывающих поверхностную дезактивацию, значительно меньше. Например, при параметрах расчетов, соответствующих рис. 4, это отличие не превышает порядка.

На рис. 4, b, 6, b приведены начальные  $f_v(0) = f_v^{(0)}$  и конечные  $f_v(h_2)$  КФР молекул. На рис. 5, b и 6, b кривые



этого отложены величины

$$\Gamma_v(h, T'_e) = \frac{f_v(h)K_v(T'_e)}{\langle K_{DA}(h, T'_e) \rangle}, \quad (7)$$

где

$$\langle K_{DA}(h, T'_e) \rangle = \sum_v f_v(h)K_v(T'_e) \quad (8)$$

— эффективная константа ДП, дающая полную скорость образования ионов  $H^-$  за счет прилипания электронов ко всем колебательным уровням.

Величина  $\Gamma_v$  представляет собой нормированную на единицу вероятность образования иона  $H^-$  в процессе ДП электронов, имеющих температуру  $T'_e$ , к молекулам, возбужденным на уровень  $v$  и имеющим КФР  $f_v(h)$ . Здесь  $K_v(T'_e)$  — соответствующая константа ДП [6],  $h$  — длина канала. Величина  $\Gamma_v$  характеризует относительный вклад различных колебательных уровней в процесс ДП. Предполагается, что этот процесс реализуется в камере, куда истекает колебательно накачанный водород и где электроны распределены по Максвеллу с температурой  $T'_e$ . Видно, как после прохождения канала максимум  $\Gamma_v$  сдвигается в область больших  $v$ , т.е. в область больших значений констант ДП [6]. В настоящей работе не проводилась оптимизация параметров канала и течения с целью получения наибольшего усиления эффективной константы  $\langle K_{DA}(h, T'_e) \rangle$  в результате прохождения канала колебательно накачанным водородом. Этому будет посвящено специальное сообщение. Здесь мы рассмотрим лишь вопрос о выборе оптимальной для диссоциативного прилипания температуры  $T'_e$  электронов в камере, куда истекает колебательно накачанный водород. На рис. 7 (ср. с рис. 8 в [4]) эффективная константа ДП отложена как функция  $T'_e$  для нескольких вариантов расчета: без усиления в канале (кривая 1) и после "усиления" колебательного распределения в канале (кривые 2 и 3 соответственно с учетом и без учета колебательной дезактивации молекул на стенках канала). Видно, что наибольшее усиление величины  $\langle K_{DA} \rangle$  получается при низкой температуре  $T'_e$ , когда основной вклад в ДП вносят сравнительно высокие колебательные уровни ( $v \cong 7 - 9$ ), заселенности которых заметно усиливаются вследствие колебательной накачки в канале. Наиболее сильное увеличение колебательной накачки молекул  $H_2$  в канале достигается на уровнях  $v \cong 9 - 12$ . Хотя эти уровни уже вносят относительно небольшой вклад в ДП, их колебательная накачка может быть весьма существенна в целом ряде плазмохимических приложений.

Таким образом, показано, что при соответствующей организации течения колебательно накачанного водорода в канале может быть получено весьма существенное увеличение заселенностей колебательных состояний молекулы водорода в достаточно высокой части колебательного спектра.

Работа выполнена при поддержке гранта INTAS № 94-316.

Авторы благодарны Ю.З. Ионику и С.М. Школьнику за полезное обсуждение.

## Приложение

Диффузия атомов  $H$  в потоке молекулярного водорода описывается уравнением

$$\mathbf{V} \cdot \nabla N_H - D_{12} \nabla^2 N_H = 0, \quad (П1)$$

где  $\mathbf{V} \equiv \mathbf{V}(0)$  — скорость потока на входе в канал сечения  $II$ .

В (П1) пренебрегается рекомбинацией атомарного водорода в молекулу  $H_2$  внутри канала [28] и изменением скорости течения  $\mathbf{V}$  на начальном участке канала. Граничные условия к уравнению (П1) соответствуют заданию начального распределения  $N_H(0, y)$  атомов на входе в канал и равенству нулю концентрации  $N_H$  на поглощающих стенках и на бесконечности

$$N_H(x, 0) = N_H(x, L) = 0, \quad N_H(\infty, y) = 0. \quad (П2), (П3)$$

Разлагая  $N_H(x, y)$  в ряд Фурье

$$N_H(x, y) = \sum_{k=1}^{\infty} \tilde{N}_k(x) \sin \frac{\pi k y}{L} \quad (П4)$$

и подставляя (П4) в (П1), находим

$$N_H(x, y) = \sum_{k=1}^{\infty} \tilde{N}_k(0) \times \exp \left\{ - \left[ \sqrt{1 + (\delta k)^2} - 1 \right] \frac{x}{\delta \Lambda} \right\} \sin \frac{\pi k y}{\Lambda}, \quad (П5)$$

где  $\delta = 2\Lambda/V\tau_d^{(H)}$ ,  $\tau_d^{(H)} = \Lambda^2/D_{12}$ .

Из (П5) определяем усредненную по сечению канала концентрацию  $\langle N_H \rangle$  атомарного водорода

$$\langle N_H \rangle = \sum_{k=1}^{\infty} \tilde{N}_k(0) \exp \left\{ - \left[ \sqrt{1 + (\delta k)^2} - 1 \right] \frac{x}{\delta \Lambda} \right\} \times \frac{1 + (-1)^{k+1}}{\pi k}. \quad (П6)$$

В рассматриваемых здесь условиях  $\delta < 1$  ( $\delta \cong 0.5$ ) и существенны такие  $x$ , когда  $x \sim V\tau_d^{(H)}$ , т.е.  $\Lambda/x \cong \delta/2$ . Тогда в сумме по  $k$  в (П6) достаточно учесть лишь слагаемое с  $k = 1$ . Это дает

$$\langle N_H \rangle \cong \frac{2\tilde{N}_1(0)}{\pi} \exp \left[ - \frac{x}{V \cdot \tau_d^{(H)}} \right] \quad (П7)$$

и

$$\frac{dI_H}{dx} = - \frac{\langle N_H \rangle}{\tau_d^{(H)}}, \quad (П8)$$

где  $I_H = V \langle N_H \rangle$  — усредненная по сечению плотность потока атомарного водорода.

Из (П8) видно, что введенные выше величины  $\Lambda$  и  $\tau_d^{(H)}$  действительно имеют смысл соответственно эффективной длины и эффективного времени диффузии атомарного водорода из ядра потока на стенку канала. При выполнении условия  $2\Lambda < V\tau_d$  уравнение типа (П8) приближенно описывает потери на стенках канала и других примесей, присутствующих в потоке.

## Список литературы

- [1] *Bacal M., Hamilton G.W.* // Phys. Rev. Lett. 1979. Vol. 42. N 23. P. 1538–1540.
- [2] *Hiskes J.R.* // J. Appl. Phys. 1980. Vol. 51. N 9. P. 4592–4594.
- [3] *Bacal M.* // Nucl. Instr. Meth. Phys. Rev. 1989. Vol. B37/38. P. 28–32.
- [4] *Skinner D.A., Bruneteau A.M., Berlemont P., Courteille C.* et al. // Phys. Rev. E. 1993. Vol. 48. N 3. P. 2122–2132.
- [5] *Bacal M., Skinner D.A.* // Comments. At. Mol. Phys. 1990. Vol. 23. N 6. P. 283–299.
- [6] *Wadehra J.M.* // Phys. Rev. A. 1984. Vol. 29. N 1. P. 106–110.
- [7] *Бакит Ф.Г., Иванов В.Г.* // ЖТФ. 1992. Т. 62. Вып. 2. С. 195–200.
- [8] *Бакит Ф.Г., Елизаров Л.И., Иванов В.Г.* // Физика плазмы. 1990. Т. 16. N 7. С. 854–861.
- [9] *Vaksht F.G., Djuzhev G.A., Elizarov L.I.* et al. // Plasma Sources, Sci., Technol. 1994. Vol. 3. N 2. P. 88–98.
- [10] *Бакит Ф.Г., Иванов В.Г.* // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. Вып. 9. С. 59–63.
- [11] *Дэшман С.* Научные основы вакуумной техники. М.: Мир, 1964. 714 с.
- [12] *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Гидродинамика. М.: Наука, 1986.
- [13] *Бакит Ф.Г., Елизаров Л.И., Иванов В.Г., Юрьев В.Г.* // Физика плазмы. 1988. Т. 14. № 1. С. 91–97.
- [14] *Бакит Ф.Г., Иванов В.Г.* // Физика плазмы. 1986. Т. 12. № 3. С. 286–293.
- [15] *Бакит Ф.Г., Иванов В.Г.* // ЖТФ. 1996. Т. 66. Вып. 9. С. 58–63.
- [16] *Шлихтинг Г.* Теория пограничного слоя. М.: Наука, 1974. 711 с.
- [17] *Бакит Ф.Г., Дюзев Г.А., Марциновский А.М.* и др. Термоэмиссионные преобразователи и низкотемпературная плазма. М.: Наука, 1973. 480 с.
- [18] *Ионих Ю.З.* // Опт. и спектр. 1981. Т. 51. № 1. С. 76–83.
- [19] *Елецкий А.В., Палкина Л.А., Смирнов Б.М.* Явления переноса в слабоионизованной плазме. М.: Атомиздат, 1975. 336 с.
- [20] *Blyth G.* et al. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1987. Vol. 83. N 3. P. 751–757.
- [21] *Madhavan P., Whitten J.L.* // J. Chem. Phys. 1982. Vol. 77. N 5. P. 2673–2683.
- [22] *Harris J., Anderson S.* // Phys. Rev. Lett. 1985. Vol. 55. N 15. P. 1583–1586.
- [23] *Sacciatore M., Billing G.D.* // Surf. Sci. 1990. Vol. 232. N 1/2. P. 35–50.
- [24] *Reitner C.T., Auerbach D.J., Michelsen H.A.* // Phys. Rev. Lett. 1992. Vol. 68. N 8. P. 1164–1167.
- [25] *Gorse C., Capitelli M., Bacal M.* et al. // Chem. Phys. 1987. Vol. 117. P. 172–195.
- [26] *Бакит Ф.Г., Елизаров Л.И., Иванов В.Г.* и др. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. Вып. 22. С.39–43.
- [27] *Бакит Ф.Г., Иванов В.Г., Никитин А.Г., Школьник С.М.* // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. Вып. 22. С. 84–89.
- [28] *Бакит Ф.Г.* // ЖТФ. 1982. Т. 52. Вып. 1. С. 3–9.