

## О ВОЗБУЖДЕНИИ СОСТОЯНИЯ $V^3\Pi_g$ МОЛЕКУЛЯРНОГО АЗОТА В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ

О. В. Раводина, Т. Н. Попова, А. А. Елисеев и С. С. Смоляков

По абсолютной интенсивности излучения полос 1-й положительной системы азота определены абсолютные заселенности двенадцати колебательных уровней состояния  $V^3\Pi_g$ , прослежена зависимость заселенностей от давления газа в разряде, обсуждено распределение молекул по колебательным уровням, сделана попытка решить вопрос о механизмах возбуждения уровней  $V^3\Pi_g$  на основе уравнения баланса скоростей возбуждения и дезактивации этих уровней.

### В в е д е н и е

Развитие техники газоразрядных лазеров, а также некоторые проблемы астрофизики выдвигают на первый план задачу исследования механизмов возбуждения электронно-колебательных состояний молекул в разрядах. Особый интерес с этой точки зрения представляют разряды при пониженном давлении. Решение вопроса о всех процессах, приводящих к осуществлению возбужденного состояния молекулы в разряде, требует знания многих параметров, таких как электронная концентрация, функция распределения электронов по скоростям, эффективные сечения и заселенности возбужденных уровней и т. д.

Настоящая работа, являющаяся продолжением и обобщением публикаций [1, 2], предпринята как шаг на пути выяснения механизмов возбуждения электронного состояния  $V^3\Pi_g$  молекулы азота в тлеющем разряде.

### Э к с п е р и м е н т

В экспериментальной части этой работы по абсолютной интенсивности излучения полос 1-й положительной системы азота определены абсолютные заселенности двенадцати колебательных уровней состояния  $V^3\Pi_g$  в тлеющем разряде. Тлеющий разряд осуществлялся в трубке длиной 45 см с внутренним диаметром 10 мм между цилиндрическими алюминиевыми электродами в атмосфере азота, полученного термическим разложением азиды натрия  $Na_3N$ . Для улавливания паров воды и масла применялась ловушка, охлаждаемая жидким азотом. Разрядная трубка имела изоляцию рубашку охлаждения. Питание переменным напряжением производилось от высоковольтного трансформатора.

Излучение разряда, выходящее из торца трубки, безлинзовым способом освещало щель спектрографа. Исследовалась область спектра от 5300 до 9800 Å. Ввиду отсутствия приемника излучения, достаточно чувствительного во всем интересующем интервале длин волн, применялись две регистрирующие установки: 1) спектрограф ИСП-51 с фотоэлектрической приставкой ФЭП-1, имеющей в основе фотоумножитель ФЭУ-17, и потенциометр ЭПС-157 для области от 5350 до 6150 Å (полосы с  $\Delta\nu=4$  и  $\Delta\nu=5$ ); 2) спектрограф ИСП-51 с камерой УФ-90, самодельная фотоэлектрическая приставка с фотоумножителем ФЭУ-22 и шлейфовый осциллограф Н-105



для области от 6400 до 9800 А (полосы с  $\Delta\nu=1, 2, 3$ ). Наблюдались также полосы 3—3, 4—4, 5—5, 11—11, 12—12. Но они, так же как и 3—0, 12—9 и 4—0, не использовались ввиду слабой интенсивности. Для определения абсолютных заселенностей использовалась методика, изложенная в [1].

Результаты определения абсолютных заселенностей уровней  $v'=1, 2, \dots, 12$  состояния  $V^3\Pi_g$  в тлеющем разряде при плотности тока  $95 \text{ ма/см}^2$  и различных давлениях приведены в табл. 1. На рис. 1 показано (кривая а)

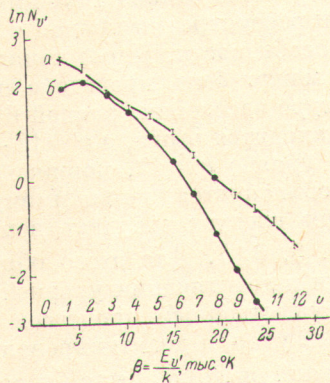


Рис. 1.

а — экспериментально полученное распределение молекул по колебательным уровням состояния  $V^3\Pi_g$  при плотности переменного тока  $j=95 \text{ ма/см}^2$  и  $p=1 \text{ мм рт. ст.}$ . Принято  $N_s=1$ . б — распределение молекул по колебательным уровням, рассчитанное из уравнения (2). Колебательная температура основного состояния  $500^\circ \text{ К.}$

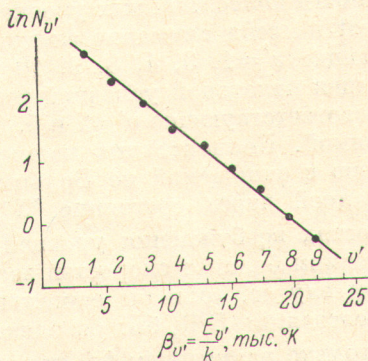


Рис. 2. Экспериментально полученное распределение молекул по колебательным уровням состояния  $V^3\Pi_g$  при  $p=6 \text{ мм рт. ст.}$  и  $j=200 \text{ ма/см}^2$ . Принято  $N_s=1$ .

относительное распределение молекул по колебательным уровням состояния  $V^3\Pi_g$ . Это распределение не меняется существенным образом при изменении давления от 0.1 до 2.5 мм рт. ст. и при изменении плотности тока от 40 до 160 ма/см<sup>2</sup>. Но при повышении и плотности тока (до 200 ма/см<sup>2</sup>) и давления (до 6 мм рт. ст.) эта кривая «выпрямляется», давая больцмановское распределение по колебательным уровням с температурой  $(5800 \pm 300)^\circ \text{ К}$  (рис. 2).

Таблица 1

Абсолютные заселенности колебательных уровней  $V^3\Pi_g$  при плотности тока  $95 \text{ ма/см}^2$

$v'$	Абсолютные заселенности, $\cdot 10^9, \text{ см}^{-3}$							
	$p, \text{ мм рт. ст.}$							
	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.5	2.0	2.5
1	28.2	37.5	46.0	51.8	55.3	56.2	50.8	48.1
2	21.5	33.8	42.3	46.8	50.0	50.5	44.8	41.8
3	10.5	20.0	26.3	30.0	32.0	29.7	26.8	23.8
4	9.0	15.5	19.5	22.0	22.8	21.0	17.7	14.5
5	6.9	13.4	17.0	18.9	19.3	17.2	14.7	12.2
6	6.2	9.6	12.1	13.4	13.5	11.8	9.9	7.9
7	3.2	5.6	7.2	7.9	8.3	7.7	6.2	4.5
8	1.6	3.3	4.4	5.1	5.2	4.5	3.8	3.3
9	0.9	2.0	2.7	3.2	3.3	2.9	2.7	2.4
10	0.5	1.6	2.2	3.5	2.7	2.1	1.9	1.7
11	—	0.9	1.7	1.8	1.9	1.6	—	—
12	—	0.8	1.0	1.0	1.0	0.9	—	—



В работах [1, 2] уже обсуждалась полученная зависимость заселенности колебательных уровней от давления. Эта зависимость не противоречит мнению о доминирующей роли электронно-ударного возбуждения состояния  $B^3\Pi_g$ . Но ограничиться одним лишь этим механизмом возбуждения нельзя.

Тот факт, что через экспериментальные точки (рис. 1, кривая  $a$ ) нельзя провести прямой линии, говорит о невыполнении закона Больцмана для заселенности колебательных уровней. При рассмотрении кривой  $a$  (рис. 1) обращают на себя внимание следующие особенности. Через точки, соответствующие  $v'=1, 3, 4, 8, 9, 10$  и  $11$ , может быть проведена прямая, отвечающая некоторой условной температуре заселения, равной  $6100^\circ\text{K}$ . Точки, соответствующие  $v'=2$  и  $5, 6, 7$ , находятся выше, а  $v'=12$  — ниже этой прямой. Концентрация молекул на уровне  $v'=12$ , пониженная по сравнению с ожидаемой по Больцману, объясняется, по-видимому, преобразованием через состояние  $^5\Sigma_g^+$ . Далее следует обсудить вопрос об особенностях возбуждения уровней  $v'=2, 5, 6, 7$ . Для этого обратимся к уравнениям баланса скоростей заселения и деактивации уровней.

В том случае, если бы единственно существенным процессом возбуждения состояния  $B^3\Pi_g$  был бы электронный удар, а деактивировались бы уровни только излучением 1-й положительной системы, было бы справедливо уравнение

$$N_0 N_e Q_{v'} \int_{U_{v'}}^{\infty} \varphi(U) f(U) U dU = N_{v'} \sum_{v''} A_{v'v''}, \quad (1)$$

где  $N_0$  — число молекул в основном состоянии  $X^1\Sigma_g^+$  (считаем, что колебательная температура основного состояния низка и все молекулы находятся на нулевом уровне),  $N_e$  — концентрация электронов,  $U$  — скорость электронов,  $Q_{v'}$  — эффективное сечение возбуждения уровня электронным ударом,  $\varphi(U)$  — функция возбуждения уровня,  $f(U)$  — функция распределения электронов по скоростям,  $A_{v'v''}$  — вероятность перехода с с уровня  $v' B^3\Pi_g$  на  $v'' A^3\Sigma_u^+$ .  $U_{v'}$  определяется соотношением

$$\frac{mU_{v'}^2}{2} = E_{v'},$$

где  $m$  — масса электрона,  $E_{v'}$  — энергия возбуждаемого уровня.  $\varphi(U)$  можно считать одинаковой для разных колебательных уровней состояния

$B^3\Pi_g$  (см. [3]). Но  $\int_{U_{v'}}^{\infty} \varphi(U) f(U) U dU$  меняется от уровня к уровню, так как порог и максимум функции возбуждения передвигаются вдоль оси энергий при переходе от одного  $v'$  к другому. Поэтому можно представить этот интеграл в виде

$$\int_{U_{v'}}^{\infty} \varphi(U) f(U) U dU = CK_{v'},$$

где  $C$  — постоянная, а  $K_{v'}$  — функция  $v'$ . Воспользовавшись результатами работы [13], в которой измерялась функция распределения электронов в тлеющем разряде при условиях, близких к нашим, и взяв вид функции возбуждения из работ [3, 6], мы графически рассчитали переменную  $K_{v'}$ . Значения  $K_{v'}$  для разных  $v'$  приведены в табл. 2.

Из уравнения (1) можно получить

$$N_{v'} \sim \frac{Q_{v'} K_{v'}}{\sum_{v''} A_{v'v''}}. \quad (2)$$



Таблица 2

Изменение величины $K_{v,v'}$			
$v'$	$K_{v'}$	$v'$	$K_{v'}$
1	1.795	7	0.964
2	1.585	8	0.880
3	1.420	9	0.780
4	1.302	10	0.717
5	1.190	11	0.660
6	1.078	12	0.626

Таблица 3

$v'$	$\Delta N_{vv'} \cdot 10^{13},$ сек. $^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$	$\Delta N_{v'v''} \cdot 10^{15},$ сек. $^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$	$\Delta N_{vv'}/\Delta N_{v'v''},$ %
1	3.28	9.41	34.8
2	2.97	10.70	27.8
3	1.74	8.00	21.8
4	0.68	6.66	10.2
5	0.36	6.45	5.6
6	0.21	5.04	4.2
7	0.13	3.41	3.8
8	0.04	2.38	1.7
9	0.02	1.68	1.2
10	0.01	1.47	0.9
11	—	1.11	—
12	—	0.62	—

Зависимость относительных значений  $N_{v'}$  от энергии уровня, рассчитанная из соотношения (2), приведена на рис. 1 (кривая б).  $Q_{v'}$  взяты из работы [3],  $q_{v',v''}$  — из [4]. Эта зависимость имеет максимум при  $v'=2$  и резко не совпадает с экспериментально найденной кривой в области  $v' < 3$  и  $v' > 7$ . Расчетная кривая принципиально не меняется при использовании  $Q_{v'}$  полученных разными авторами [3, 5, 6] и при замене  $(\sum_{v''} A_{v',v''})^{-1}$

значениями  $\tau_{v'}$  из [7]. В работах [8, 9] косвенным методом получено, что колебательная температура основного состояния азота высока — порядка нескольких тысяч градусов. Поэтому нами было рассчитано относительное распределение молекул по колебательным уровням  $B^3\Pi_g$ -состояния и в предположении высокой (5000° К) колебательной температуры основного состояния  $X^1\Sigma_g^+$ . В этом случае использовались факторы Франка—Кондона для переходов  $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^3\Pi_g$  из работы [10]. Рассчитанная таким образом кривая тоже не совпадает с экспериментальной. Отсюда мы делаем вывод, что одно прямое электронно-ударное возбуждение состояния  $B^3\Pi_g$  не объясняет наблюдаемых закономерностей в заселении колебательных уровней этого состояния.

Был оценен вклад каскадных переходов с  $C^3\Pi_u$  в заселение уровней  $B^3\Pi_g$ . В табл. 3 приведены значения  $\Delta N_{vv'}$  — числа переходов со всех колебательных уровней  $v$  состояния  $C^3\Pi_u$  на колебательный уровень  $v'$  состояния  $B^3\Pi_g$  за 1 сек. при плотности тока 95 ма/см<sup>2</sup> и давлении 1 мм рт. ст.,  $\Delta N_{vv'}$  рассчитывалось по следующей формуле:  $\Delta N_{vv'} = \sum_v N_v A_{vv'}$ . При этом использовались данные Клыккова [11] о концентрации молекул  $N_v$  в состоянии  $C^3\Pi_u$ . В этой же таблице записаны значения  $\Delta N_{v',v''} = N_{v'} \sum_{v''} A_{v',v''}$  — числа переходов из  $v'$  состояния  $B^3\Pi_g$  на все уровни состояния  $A^3\Sigma_u^+$  за 1 сек. при этих же условиях. Там же записано отношение  $\Delta N_{vv'}/\Delta N_{v',v''}$  в процентах. Видно, что каскадные переходы с  $C^3\Pi_u$  значительно заселяют уровни 1, 2, 3, а затем их роль резко падает. Это соответствует результатам Стентона и Джона [3], измерявших функции возбуждения уровней  $B^3\Pi_g$  электронным ударом. Вторичный максимум, соответствующий каскадам с  $C^3\Pi_u$ , на полученных ими кривых очень велик для нижних уровней и становится незаметным для более высоких. Значительное несоответствие экспериментальной и расчетной кривой  $\ln N_{v'} = f(E_{v'})$  в области малых  $v'$  в основном может быть объяснено неучетом каскадных переходов с  $C^3\Pi_u$  на  $B^3\Pi_g$  в уравнении (1).

Если учесть эти переходы, то (1) переписется в виде

$$N_0 N_e Q_{v'} \int_{U_{v'}}^{\infty} \varphi(U) f(U) U dU + \sum_v N_v A_{vv'} = \sum_{v''} N_{v''} A_{v',v''} \quad (3)$$

или

$$N_0 N_e Q_{v'} K_{v'} C + \sum_v N_v A_{vv'} N_{v'} \sum_{v''} A_{v',v''}$$



В этом уравнении мы знаем все члены, кроме независимых от  $v'$   $N_e C$  и  $C$ . Следовательно, если уравнения (3) справедливы для всех  $v'$ , то при решении их относительно произведения  $N_e C$  должно получиться одно и то же значение  $N_e C$  для всех  $v'$ . Нами решены уравнения (3) относительно  $N_e C$  при  $p=1$  мм рт. ст. и  $j=95$  ма/см<sup>2</sup> и получены  $N_e C$ , близкие к постоянному для  $v'$  от 1 до 4 (рис. 3). Для  $v' > 4$  изменение величины  $N_e C$  превышает погрешность ее определения. Так как по своей физической сущности  $N_e C$  не должно меняться, то делаем вывод, что уравнение (3) не справедливо для  $v' \geq 5$ .

Дополним уравнение (3) еще одним членом, который означает число переходов на уровень  $v'$  состояния  $B^3\Pi_g$  за 1 сек. некоторыми процессами, помимо электронного удара и каскадов с  $C^3\Pi_u$

$$N_0 N_e Q_{v'} K_{v'} C + \sum_{v''} N_{v''} A_{v''v'} + \Delta N_{v'} = N_{v'} \sum_{v''} A_{v'v''} \quad (4)$$

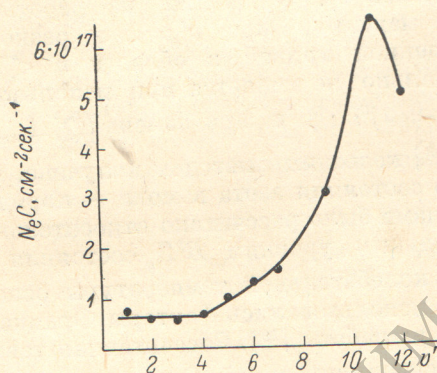


Рис. 3. Решение уравнений (3) относительно  $N_e C$ .

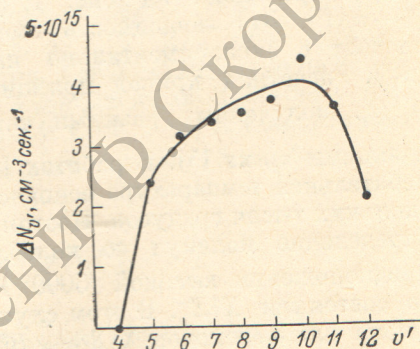


Рис. 4.  $\Delta N_{v'}$ , из уравнения (4) при  $N_e C = 0.65 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ сек.}^{-1}$ .

Считая  $N_e C = 0.65 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \text{ сек.}^{-1}$ , из уравнения (4) находим  $\Delta N_{v'}$  для  $v' \geq 5$ . Зависимость  $\Delta N_{v'}$  от  $v'$  представлена на рис. 4.

Так как каскадные переходы с  $C^3\Pi_u$  на  $B^3\Pi_g$  не существенны при больших  $v'$ , то расхождение кривых  $a$  и  $b$  на рис. 1 объясняется членом  $\Delta N_{v'}$  уравнения (4). Можно сделать три предположения по поводу процесса, дающего  $\Delta N_{v'}$ : 1) ассоциация атомов  $N$  в молекулу через состояние  $^5\Sigma_g^+$ ; 2) столкновительные переходы в  $B^3\Pi_g$  с синглетных уровней  $a'^1\Sigma_u^-$  и  $a^1\Pi_g$ ; 3) излучательные или безызлучательные переходы с высоких колебательных уровней  $A^3\Sigma_u^+$  на уровни  $B^3\Pi_g$ . В пользу второго из этих процессов говорит очень хороший резонанс ( $10 \div 20 \text{ см}^{-1}$ ) высоких колебательных уровней  $B^3\Pi_g$  с низкими уровнями синглетных состояний. В пользу третьего — почти полное совпадение потенциальных кривых состояния  $B^3\Pi_g$  и  $A^3\Sigma_u^+$  при  $r < r_0$  и энергии выше 8 эв. Но окончательно решить вопрос о роли каждого из этих процессов нельзя без дополнительных исследований.

До сих пор мы считали, что девозбуждение уровней  $B^3\Pi_g$  происходит только излучением 1-й положительной системы. Но в работе [12] показано, что скорость распада уровней  $B^3\Pi_g$  существенно зависит от давления. Отсюда следует вывод о большом влиянии тушащих столкновений на заселенности уровней  $B^3\Pi_g$ . Но так как предполагаемые процессы тушения не носят резонансного характера по отношению к колебательным уровням, то мы считаем, что корректный учет их в уравнении (4) принципиально не изменит качественных результатов, полученных нами из этого уравнения.



### Литература

- [1] О. В. Раводина, Т. Н. Попова, Н. А. Прилежаева, А. А. Елисеев, В. В. Стенина. Изв. вузов, физика, № 2, 57, 1971.
- [2] О. В. Раводина, А. А. Елисеев, Т. Н. Попова. Изв. вузов, физика, № 2, 64, 1972.
- [3] P. N. Stanton, R. M. St. John. JOSA, 59, № 3, 252, 1969.
- [4] R. N. Zare, E. O. Larsson, R. A. Berg. J. Molec. Spect., 15, 117, 1965.
- [5] И. П. Запесочный, В. В. Скубенич. Опт. и спектр., 21, № 1, 140, 1966.
- [6] J. W. McConkey, F. R. Simpson. J. Phys. (Proc. Phys. Soc.), B2, № 9, 923, 1969.
- [7] M. Jeunehomme. J. Chem. Phys., 45, 1805, 1966.
- [8] М. З. Новгородов, В. Н. Очкин, Н. Н. Соболев. ЖТФ, 40, 1268, 1970.
- [9] С. Г. Гагарин, Л. С. Полак, Д. И. Словецкий. Физика, техника и применение низкотемпературной плазмы. Тр. IV Всесоюзн. конф. по физике и генераторам низкотемпературной плазмы, 10. Алма-Ата, 1970.
- [10] R. W. Nicholls. JQSRT, 2, 433, 1962.
- [11] И. И. Клыкков. Изв. вузов, физика, 5, 128, 1971.
- [12] M. Jeunehomme, A. V. F. Dupan. J. Chem. Phys., 41, 1692, 1964.
- [13] М. З. Новгородов, А. Г. Свиридов, Н. Н. Соболев. Письма в ЖЭТФ, 8, 341, 1968.

Поступило в Редакцию 22 сентября 1971 г.