

## МЕХАНИЗМЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ И ЗАСЕЛЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛЫ АЗОТА В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ

О. В. Раводина, Т. Н. Попова и Н. А. Прилежайева

Рассчитаны скорости возбуждения и дезактивации важнейших электронных состояний азота в тлеющем разряде. Показано, что для всех рассмотренных состояний уравнение стационарности может быть записано в виде

прямой электронный удар = излучение + тушение тяжелыми частицами, причем относительная роль слагаемых правой части уравнения зависит от радиационного времени жизни состояния. «Температуры» возбуждения электронно-колебательных состояний молекулы сопоставлены с механизмами их возбуждения и дезактивации. Из уравнения стационарности заселения состояния  $a^1\Pi_g$  найдено, что эффективное сечение тушения этого состояния молекулами составляет  $5 \cdot 10^{-17}$  см<sup>2</sup>.

При исследовании плазмы очень важным является вопрос о концентрации возбужденных атомов и молекул в различных электронных состояниях. Но при низком давлении и небольших плотностях тока плазма неравновесна. В этом случае для решения вопроса о заселенностях состояний необходимо детальное рассмотрение процессов, приводящих к возбуждению и дезактивации. В настоящей работе количественно рассмотрены процессы возбуждения и дезактивации важнейших электронных состояний молекулы азота и сопоставлены «температуры» частиц с «температурами» возбуждения (слово «температура» взято в кавычки, так как его употребление правомерно лишь при максвелловском распределении частиц по скоростям и больцмановском распределении частиц по уровням энергии; употребленные выражения имеют смысл температур, которые бы соответствовали данной средней энергии частиц, если бы их распределение было равновесным). Настоящее исследование проведено для азотной плазмы тлеющего разряда при давлении 1 мм рт. ст. и плотности тока 95 мА/см<sup>2</sup>.

Молекула азота имеет богатый набор электронно-возбужденных состояний. Наименее изученным из важнейших является состояние  $a^1\Pi_g$ . Известно, что это состояние может заселяться прямым электронным ударом и каскадными переходами при излучении полос Гейдона—Германа. Важным каналом дезактивации  $a^1\Pi_g$  является излучение полос Ляймана—Берджа—Хопфильда. Некоторую роль в дезактивации  $a^1\Pi_g$  должны играть тушащие столкновения с молекулами и электронами. Кроме того, часть молекул, находящихся в состоянии  $a^1\Pi_g$ , может покидать это состояние, переходя без излучения в  $B^3\Pi_g$ . Следовательно, уравнение стационарности заселения состояния  $a^1\Pi_g$  должно быть записано в виде

$$\Delta N_{X+e \rightarrow a} + \Delta N_{\text{каскад}} = \Delta N_{a \rightarrow X} + \Delta N_{a+X} + \Delta N_{a+e} + \Delta N_{a \rightsquigarrow b}. \quad (1)$$

Расчет слагаемых уравнения (1) проводился по методу, описанному в [1], при этом использованы данные из работ [1-5]. Результаты проведенного расчета приведены в таблице.

Из таблицы видно, что состояние  $a^1\Pi_g$  возбуждается прямым электронным ударом, а дезактивируется преимущественно тушащими столкновениями с молекулами и частично излучением. Имея данные о скорости тушения

состояния  $a^1\Pi_g$ -молекулами, можно определить эффективное сечение этого процесса из соотношения

$$\Delta N_{a+X} = \sigma_{a+X} N_a N \bar{V}. \quad (2)$$

Воспользовавшись величиной концентрации молекул в состоянии  $a^1\Pi_g$   $N_a$ , из работы [5], получаем

$$\sigma_{a+X} = 5 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2.$$

Наиболее изученным состоянием азота следует считать  $C^3\Pi_u$ . Работами [6, 7] показано, что в тлеющем разряде это состояние возбуждается преимущественно прямым электронным ударом, а деактивируется излучением 2-й положительной системы.

Расчет скоростей этих процессов проведен с использованием данных из работ [8, 14]. Механизмы возбуждения и деактивации состояния  $B^3\Pi_g$  подробно рассмотрены в нашей работе [1]. Некоторые из значений скоростей, полученных в [1], будут приведены здесь для полноты обсуждения. О состоянии  $A^3\Sigma_u^+$  известно, что в тлеющем разряде оно возбуждается прямым электронным ударом и каскадными переходами из  $B^3\Pi_g$  [7], а деактивируется столкновениями с тяжелыми частицами [9, 10]. При расчете скорости возбуждения состояния  $A^3\Sigma_u^+$  использовано эффективное сечение из работы [2]. Эффективное сечение состояния  $D^3\Sigma_u^+$  взято из [11], а скорость деактивации излучением — из [12].

$v$ $a^1\Pi_g$	$\Delta N_{X+e \rightarrow av}$	$\Delta N_{av \rightarrow X}$	$\Delta N_{a \rightarrow B}$	$\Delta N_{a+e}$	$\Delta N_{a+X}$
	$(10^{15} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1})$				
0	6.3	5.9			
1	8.2	2.4			
2	8.9	1.0			
3	8.7	0.4			
4	8.0	0.2			
5	7.0	0.1			
6	5.8	0.1			
7	4.8				
8	3.9				
9	2.9				
10	2.1				
11	1.4				
12	0.9				
$\sum_v$	68.9	10.1	5.6	0.8	52.4

В результате всех расчетов составлена схема, отражающая скорости элементарных процессов, происходящих в азотной плазме тлеющего разряда (рис. 1). На этой схеме горизонтальными отрезками указаны электронные состояния молекулы  $N_2$ . Прямые стрелки вверх означают электронно-ударное возбуждение состояния, прямые стрелки вниз — переходы с излучением, волнистые стрелки — безызлучательный переход. Возле волнистой стрелки проставлено обозначение (e) или ( $N_2$ ), указывающее на то, что электрон или молекула является тушителем. Цифры около каждой стрелки означают число переходов данного типа, происходящее в  $1 \text{ см}^3$  за секунду в плазме разряда при  $p=1 \text{ мм рт. ст.}$  и  $j=95 \text{ мА/см}^2$ . Все цифры являются скоростями, просуммированными по всем колебательным уровням данного состояния. Лишь для процессов, действующих избирательно, указаны соответствующие колебательные уровни. В настоящей работе не выяснялся вопрос о том, какая доля молекул попадает в  $A^3\Sigma_u^+$ , а какая в  $X^1\Sigma_g^+$  в результате тушения  $a^1\Pi_g$  и  $B^3\Pi_g$  молекулами азота. Приведенные величины являются суммарными для переходов в  $X^1\Sigma_g^+$  и  $A^3\Sigma_u^+$  состояния. На приведенной схеме стрелки, соответствующие тушению молекулами, условно закончены на уровне  $X^1\Sigma_g^+$ . Данная схема наглядно демонстрирует количественные соотношения, а следовательно, и относительную роль различных процессов. Сравнение чисел, написанных у стрелок, заканчивающихся на данном уровне, позволяет выделить наиболее активный канал заселения уровня.

В результате расчетов, проведенных в настоящей работе, а также учитывая результаты работ [4, 6, 7], можно сказать, что состояния  $A^3\Sigma_u^+$ ,  $B^3\Pi_g$ ,  $a^1\Pi_g$ ,  $C^3\Pi_u$  и  $D^3\Sigma_u^+$  заселяются в тлеющем разряде в основном пря-

мым электронным ударом. В качестве преимущественного канала дезактивации нельзя выделить какой-либо один процесс для всех уровней. Состояние  $A^3\Sigma_u^+$  практически не излучает и, как показано в [9, 10], активно тушится тяжелыми частицами. Состояния  $B^3\Pi_g$ ,  $a^1\Pi_g$  и  $D^3\Sigma_u^+$  и излучают, и тушатся молекулами. Практически все молекулы в состоянии  $C^3\Pi_u$  излучают. Такое различие в преимущественном способе дезактивации различных состояний связано с их излучательным временем жизни. Рис. 2 наглядно иллюстрирует роль времени жизни электронных состояний в способе их дезактивации.

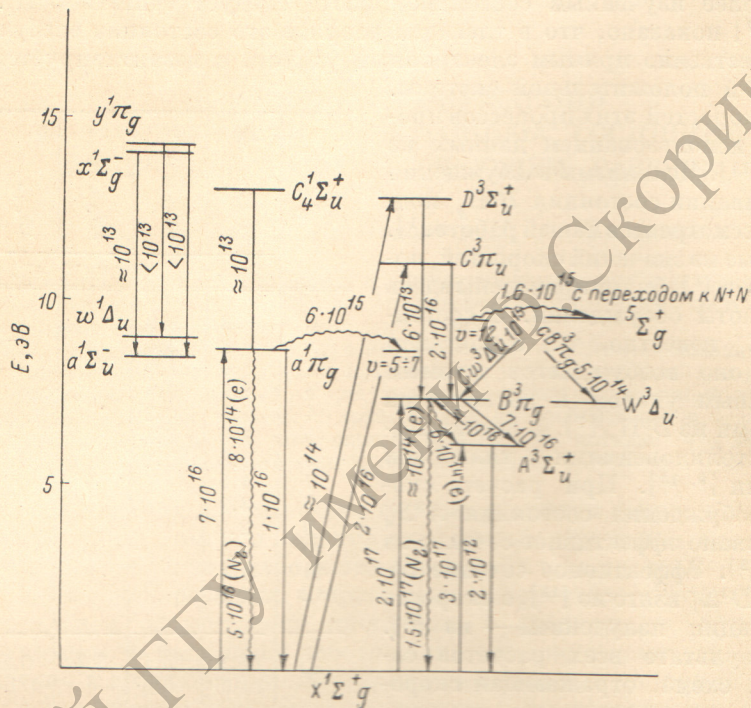


Рис. 1. Схема скоростей возбуждения и дезактивации электронных состояний молекулы азота.

Таким образом, для всех рассмотренных электронных состояний приближенно справедливо уравнение стационарности в виде

$$\text{прямой электронный удар} = \text{излучение} + \text{тушение тяжелыми частицами.} \quad (3)$$

Причем относительная роль слагаемых правой части уравнения зависит от времени жизни состояния: при большом времени жизни можно пренебречь излучением, при малом — тушением.

В пределах справедливости уравнения стационарности в виде (3) изменение плотности тока в разряде ведет к пропорциональному увеличению всех членов уравнения (3) без изменения роли отдельных процессов. Лишь при плотности тока порядка  $1 \text{ A/cm}^2$  (степень ионизации  $\approx 10^{-4}$  при давлении  $\approx 1 \text{ мм рт. ст.}$ ) начнут сказываться процессы ступенчатого возбуждения и уравнение (3) перестанет быть справедливым. Изменение давления в разряде сказывается различно на различных слагаемых уравнения (3). При увеличении давления ( $> 1 \text{ мм рт. ст.}$ ) роль тушения в дезактивации повышается, так как скорость излучения падает, а скорость тушения растет, хотя и не пропорционально давлению.

Таким образом, в исследуемых условиях распределение молекул по электронным состояниям определяется и электронными, и молекулярными столкновениями. Установившееся в итоге этого двустороннего воздействия распределение молекул по состояниям не может характеризоваться «тем-

пературой» электронов или «температурой» молекул. В самом деле из графика, представленного на рис. 3,<sup>1</sup> находим «температуру» возбуждения триплетных электронных состояний равной 7000 К [4, 12-14]. «Температуры» распределения молекул по колебательным уровням электронных состояний  $B^3\Pi_g$ ,  $a^1\Pi_g$ ,  $C^3\Pi_u$  лежат в интервале от 3 до  $8 \cdot 10^3$  К [17, 15, 14]. В работе [4] показано, что возбужденные колебательные уровни основного электронного состояния тоже преимущественно возбуждаются электронами, а дезактивируются при столкновении молекул. При этом колебательная «температура» получилась близкой к 4000 К. Таким образом, все наблюдающиеся в тлеющем разряде распределения молекул по колебатель-

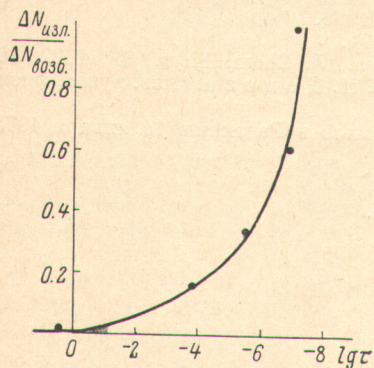


Рис. 2. Влияние радиационного времени жизни состояния на долю молекул, дезактивирующихся излучением.

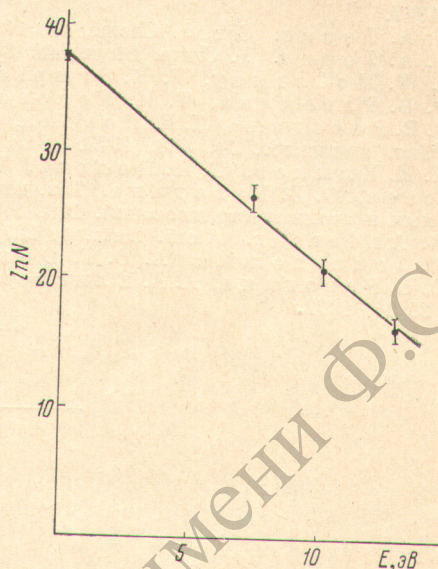


Рис. 3. Распределение молекул по электронным состояниям молекулярного азота.

Точки соответствуют состояниям  $X^{12}g^+$ ,  $B^3\Pi_g$ ,  $C^3\Pi_u$ ,  $D^3\Sigma_u^+$ .

ным и электронным состояниям дают «температуры» возбуждения порядка  $10^3$  К, т. е. «температура» распределения молекул по состояниям лежит в интервале между «температурой» электронов и «температурой» молекул. Такое соотношение между «температурами» частиц и «температурами» возбуждения будет сохраняться, по-видимому, до тех пор пока влиянием столкновений с электронами или столкновений молекул друг с другом нельзя будет пренебречь. На основании вышеизложенного можно высказать следующее мнение: если распределение молекул по электронным и колебательным состояниям соответствует «температуре» значительно меньшей, чем электронная, то это может служить указанием на то, что в разряде велика роль тушащих столкновений с тяжелыми частицами, при условии, что давление или время жизни состояний не слишком мало. При очень малых временах жизни состояний или очень малых давлениях наличие «температуры» возбуждения, значительно меньшей, чем электронная «температура», может указывать на то, что дезактивация осуществляется преимущественно излучением, а не электронами, т. е. плазма может быть описана корональной моделью.

#### Литература

- [1] О. В. Раводина, Т. Н. Попова. Опт. и спектр., 40, 652, 1976.  
 [2] W. L. Borst. Phys. Rev., A, 5, 648, 1972.

<sup>1</sup> Следует обратить внимание на то, что при построении настоящего графика в качестве  $N_D$ , т. е. концентрации молекул в состоянии  $D^3\Sigma_u^+$ , использована величина  $8.2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$ , а не  $1.6 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$ , приведенная в [12]. Это расхождение объясняется тем, что при выполнении работы [12] в нашем распоряжении не было экспериментального определенного значения времени жизни  $D^3\Sigma_u^+$  [15] и мы воспользовались результатом расчета [16], который давал завышенное в 20 раз значение  $\tau_D$ .

- [3] D. E. Shemansky. J. Chem. Phys., 51, 5487, 1969.
- [4] О. В. Раводина, Т. Н. Попова, И. Г. Войтик. Распределение молекул азота по колебательным уровням основного электронного состояния в тлеющем разряде. Деп. рук. № 2198, 1974.
- [5] О. В. Раводина, Т. Н. Попова. Опт. и спектр., 38, 263, 1975.
- [6] J. R. Howorth. J. Phys., B, 5, 402, 1972.
- [7] Л. С. Полак, Д. И. Словецкий, А. С. Соколов. Препринт докл. на межинститутском семинаре по химической кинетике. ИНХС АН СССР, М., 1974.
- [8] J. D. Vove, F. A. Sharpton, R. M. St. John, J. Opt. Soc., Am., 57, 106, 1967.
- [9] R. A. Joung. Can. J. Chem., 44, 1171, 1966.
- [10] R. A. Joung. J. Chem. Phys., 48, 895, 1968.
- [11] J. W. McCoskey, F. R. Simpson. J. Phys. B2, 923, 1969.
- [12] О. В. Раводина, Т. Н. Попова. Изв. вузов, физика, 3, 127, 1973.
- [13] О. В. Раводина, Т. Н. Попова, А. А. Елисеев, С. С. Смоляков. Опт. и спектр., 34, 428, 1973.
- [14] И. И. Клыкков, Т. Н. Попова, Н. А. Прилежаева, А. А. Елисеев, О. В. Раводина. Тез. докл., IV Всес. конф. по физике электронных и атомных столкновений. 119, Рига, 1969.
- [15] R. Anderson. Atom. Data, 3, 227, 1971.
- [16] M. Jeunehomme, A. B. F. Dupon. J. Chem. Phys., 41, 1692, 1964.
- [17] О. В. Раводина, А. А. Елисеев, Т. Н. Попова. Изв. вузов, физика, 2, 64, 1972.

Поступило в Редакцию 14 января 1975 г.