

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ГАЗОВОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ
ПЛАЗМЫ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ
ПО ИНТЕНСИВНОСТЯМ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛОС H_2
И D_2 . ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ
ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ

Б. П. Лавров, В. Н. Островский и В. И. Устимов

Предложена ценка сечений вращательных переходов, происходящих при возбуждении электронных состояний молекул электронным ударом. Сначала в адиабатическом приближении по вращению молекулы используется модель потенциалов нулевого радиуса. Затем приводятся дополнительные аргументы в пользу общности полученной оценки, которая аналогична принципу Франка—Кондона, но относится к вращательным переходам. Для двухатомных, гомоядерных молекул получен вид сечений переходов $^{2S+1}\Delta_{v, N}^{\pm} \leftarrow ^1\Sigma_{v_0, N_0}^+$, что позволяет оценить сечения по измеренным в плазме низкого давления интенсивностям спектральных линий Q -ветвей полос системы Фулхера молекулы H_2 . Наблюдается удовлетворительное согласие теории с экспериментом. Показано, что при невысоких энергиях налетающих электронов сечение быстро спадает с ростом изменения вращательного квантового числа N , поэтому в низкотемпературной, газоразрядной плазме доминируют переходы с $\Delta N=0, \pm 1$. Этот результат является необходимой предпосылкой для обоснования методики измерения газовой температуры плазмы низкого давления по интенсивностям молекулярных полос.

В в е д е н и е

В нашей предыдущей работе [1] описаны экспериментальная установка и методика определения «вращательной температуры» по интенсивностям линий вращательной структуры полос α -системы Фулхера молекулы водорода. Связь «вращательных температур» различных полос с газовой температурой T_g в плазме низкого давления предварительно кратко обсуждалась в статье [2]. Прежде чем рассматривать этот вопрос подробно, необходимо выяснить закономерности возбуждения электронных состояний электронным ударом — важнейшего процесса образования возбужденных молекул в плазме.

При столкновениях молекул с электронами может изменяться, вообще говоря, электронное, колебательное и вращательное состояние молекулы. В приближении Борна—Оппенгеймера эти процессы разделяются благодаря разницы характерных времен. Электронное возбуждение рассчитывается обычно при фиксированных ядрах, соответствующие сечения можно получить и экспериментально, например, методом лучеиспускания [3]. Изменение колебательного состояния происходит в соответствии с известным принципом Франка—Кондона, имеющим хорошее опытное подтверждение, причем факторы Франка—Кондона в случае водорода в настоящее время могут быть рассчитаны с высокой точностью. В связи с изучением распределений интенсивности в отдельных ветвях молекулярных полос интерес представляют только относительные эффективные сечения $\sigma_{N \leftarrow N_0}(\epsilon)$ (или константы скорости $\alpha_{N \leftarrow N_0} \equiv \left\langle V \sqrt{\frac{2\epsilon}{m}} \sigma_{N \leftarrow N_0}(\epsilon) \right\rangle$), кото-

Посвящается 80-летию С. Э. Фриша

рые характеризуют изменение вращательного состояния молекулы, происходящее при данном электронно-колебательном переходе.¹

До недавнего времени изменение углового момента молекулы при возбуждении электронных состояний электронным ударом считалось маловероятным [2, 5, 6].

В статьях [7] описана попытка экспериментального определения в тлеющем разряде в смеси H_2 —He (1 : 3) при охлаждении стенок трубки жидким азотом. T_g измерялась по интенсивностям вращательных линий полос N_2 (малая добавка) и с помощью термопары [при $P=0.5$ тор и $i=0.03$ А, $T_g=(160\pm 20)$ К]. Авторы предположили, что распределение молекул H_2 по вращательным уровням основного состояния n_{v, ν, N_0} также является больцмановским с $T_g=160$ К. Наблюдаемая в этих условиях неравновесность распределения по вращательным уровням $d^3\Pi_u, v=0, 1, 2$ и 3 состояний $n_{v, \nu, N}$ была отнесена на счет вращательных переходов при электронном возбуждении. При этом для ортоводорода константы $\alpha_{N \leftarrow 1}$ должны быть пропорциональны заселенностям $n_{v, \nu, N}$, которые и измерялись по интенсивностям линий полос системы Фулхера. В результате был сделан вывод о возможности передачи значительных моментов импульса при возбуждении электронных состояний молекул электронным ударом. При получении матрицы констант $\alpha_{N \leftarrow N_0}$ считалось, что они должны удовлетворять некоторым условиям «подобия» и «симметрии».

С нашей точки зрения, сделанные в работе [7] предположения в данных условиях не являются очевидными и требуют соответствующей аргументации.² Вызывает сомнение и правильность выбора плазменного объекта для подобных исследований. Дело в том, что разряд в этих условиях обычно стратифицирован [8], функция распределения электронов по энергиям периодически меняется вдоль оси разряда [9] и в световой поток, испускаемый в аксиальном направлении, дают вклад области плазмы, условия возбуждения в которых сильно различаются. Кроме того, добавление в водород гелия может приводить к дополнительному заселению более высоких вращательных уровней [10], которое уменьшается с ростом колебательного квантового числа излучающего состояния [11]. Этим, по-видимому, и объясняется систематическое уменьшение полученных в [7] констант переходов с $\Delta N \geq 2$ при увеличении колебательного квантового числа полосы, по которой определялись $\alpha_{N \leftarrow 1}$.

Таким образом, основной результат работы [7] представляется по крайней мере недостаточно обоснованным,

По классической механике момент количества движения (в атомных единицах), который частица с импульсом k_0 может передать рассеивателю с размером R [6]

$$\Delta N \leq k_0 R. \quad (1)$$

При энергиях электронов ϵ , равных пороговой энергии электронного возбуждения, для большинства практически интересных молекул величина $k_0 R$ составляет 1.4—1.9, если за R принять среднее межъядерное расстояние. Такая оценка позволяет надеяться на то, что сечения $\sigma_{N \leftarrow N_0}^{(\epsilon)}$ быстро спадают с ростом $\Delta N \equiv N - N_0$, однако она не является достаточным основанием для пренебрежения переходами с $|\Delta N| \geq 2$ в уравнениях баланса возбуждения и дезактивации молекул в плазме [2].

Общие (кинематические) вопросы теоретического описания электронно-вращательных переходов в рамках адиабатического приближения рассматривались в статье [12], однако конкретные расчеты, насколько нам известно, не проводились.

¹ Стандартные обозначения используются в соответствии с [4]. Величины, помеченные индексом «0», относятся к начальному, а без индекса — к конечному состояниям.

² В качестве доказательства прямого характера возбуждения в [7] используется линейность зависимости заселенностей $n_{v, \nu, N}$ от тока, что явно недостаточно, ибо побочные процессы, приводящие к относительному увеличению заселенности более высоких вращательных уровней, также могут быть пропорциональны току (например, $\text{H}_2 + \text{He}^* \rightarrow \text{H}_2^* + \text{He}$).

Строгий квантовомеханический расчет и корректное экспериментальное определение сечений $\sigma_{N \leftarrow N_0}^{(e)}$ пока еще весьма трудны. Поэтому цель настоящей работы состояла в оценке (расчете на основе упрощенной модели) рассматриваемых сечений с последующим экспериментальным определением входящего в окончательные выражения параметра $k_0 R/2$.

Амплитуда неупругого рассеяния в адиабатическом приближении

Неупругое рассеяние электрона на двухатомной молекуле будем рассматривать в адиабатическом приближении. Основным условием его применимости является малость отношения энергии колебательно-вращательного перехода к наименьшей из энергий возбуждающего электрона до и после столкновения. Амплитуда неупругого рассеяния электрона в этом случае имеет вид [13]

$$F_{\nu \leftarrow \nu_0}^{\gamma_0 \nu_0 \gamma_0}(\mathbf{k}_0, \mathbf{k}) = \int \Psi_{\nu \gamma}(\mathbf{R}) F_{\nu \leftarrow \nu_0}(\mathbf{k}_0, \mathbf{k}, \mathbf{R}) \Psi_{\nu_0 \gamma_0}(\mathbf{R}) d\mathbf{R}, \quad (2)$$

где $F_{\nu \leftarrow \nu_0}(\mathbf{k}_0, \mathbf{k}, \mathbf{R})$ — амплитуда электронного возбуждения при фиксированных ядрах; \mathbf{k}_0 и \mathbf{k} — импульс электрона до и после рассеяния; $\Psi_{\nu_0 \gamma_0}(\mathbf{R})$ и $\Psi_{\nu \gamma}(\mathbf{R})$ — колебательно-вращательные волновые функции; ν_0, ν и γ_0, γ обозначают совокупности квантовых чисел, описывающих электронное состояние молекулы и вращение ядер соответственно; ν_0 и ν — колебательные квантовые числа, а вектор \mathbf{R} направлен от одного из ядер к другому.

Вид $\Psi_{\nu \gamma}(\mathbf{R})$ зависит от типа спин-орбитальной связи. Мы ограничим рассмотрение случаем связи b по Гунду, который хорошо реализуется для интересующих нас Σ - и Π -состояний молекул H_2 и D_2 . Волновые функции $\Psi_{\nu \gamma}(\mathbf{R})$ будем конструировать из функций [14, 15]

$$\Psi_{J_z \Lambda \nu}^{JNS} = \sqrt{\frac{(2N+1)(2J+1)}{4\pi}} \sum_{N_z, S_z} (-1)^{N-\Lambda+S-S_z} \begin{pmatrix} J & N & S \\ J_z & -N_z & -S_z \end{pmatrix} D_{-N_z, -\Lambda}^N \varphi_{\nu} \quad (3)$$

где J, N и S — полный, полный без учета спина и электронный спиновый моменты импульса соответственно; J_z, N_z и S_z — их проекции на некоторую ось oz ; Λ — проекция электронного момента импульса на межъядерную ось; $D_{-N_z, -\Lambda}^N$ — функция Вигнера, описывающая поворот межъядерной оси [16], а φ_{ν} — колебательная волновая функция.

Если $\Lambda \neq 0$, то в качестве $\Psi_{\nu \gamma}(\mathbf{R})$ следует использовать линейную комбинацию $\Psi_{J_z, \Lambda}^{JNS}$ и $\Psi_{J_z, -\Lambda}^{JNS}$, свойства симметрии которой должны отвечать свойствам симметрии молекулы.

В качестве $F_{\nu \leftarrow \nu_0}(\mathbf{k}_0, \mathbf{k}, \mathbf{R})$ можно взять амплитуду, вычисленную в приближении потенциалов нулевого радиуса или сепарабельных потенциалов. Поскольку нам необходимо описать передачу момента импульса от налетающего электрона к электронной оболочке молекулы, следует воспользоваться обобщением модели нулевого радиуса на случай рассеяния с ненулевым орбитальным моментом [17]. Во входном канале рассеяния $^1\Sigma$ имеются два сферически симметричных рассеивателя нулевого радиуса, а канал возбужденного электронного состояния $^{2S+1}\Lambda$ описывается двумя потенциалами, рассеивающими парциальные волны с моментом N и его проекцией на межъядерную ось Λ . Коэффициенты в разложении волновой функции вблизи потенциальных центров связаны попарно матрицей α [13], поэтому при рассеянии электрона на каждом из составляющих молекулу рассеивателей момент импульса меняется, что описывает передачу момента электронной оболочке.

Рассмотрим для простоты случай гомоядерной молекулы, тогда амплитуда рассеяния, сопровождаемого электронным переходом $^{2S+1}\Lambda_{\mu}^{\pm} \leftarrow ^1\Sigma_g^+$, имеет вид

$$F_{\nu \leftarrow \nu_0}(\mathbf{k}_0, \mathbf{k}, \mathbf{R}) = \left\{ (\Phi^{(+)} + \Phi^{(-)}) \exp\left(i \frac{\mathbf{k}_0 \mathbf{R}_{\Sigma} + \mathbf{k} \mathbf{R}_{\Lambda}}{2}\right) + (\Phi^{(+)} - \Phi^{(-)}) \exp\left(i \frac{\mathbf{k}_0 \mathbf{R}_{\Sigma} - \mathbf{k} \mathbf{R}_{\Lambda}}{2}\right) \right\} Y_{\Lambda, \pm \Lambda}(\theta), \quad (4)$$

сходный с амплитудой упругого рассеяния электрона на молекуле H_2 в состоянии ${}^3\Sigma_u^+$, полученной, например, в работах [13, 18]. Существенно, что коэффициенты $\Phi^{(\pm)}$, выражающиеся в приближении потенциалов нулевого радиуса через матрицу параметров α , зависят от энергии, но не зависят от R/R или J_0, J . Здесь R_Σ и R_Δ — равновесные межъядерные расстояния для начального ${}^1\Sigma_g^+$ и конечного ${}^{2S+1}\Lambda_u^\pm$ электронных состояний молекулы. Сферические функции $Y_{\Lambda, \pm\Lambda}(\Theta)$ учитывают «закручивание» внутренних электронов молекулы вокруг межъядерной оси при возбуждении состояний с $\Lambda \neq 0$ (Θ — угол между векторами \mathbf{k} и \mathbf{R}).

Полученное для амплитуды рассеяния выражение (4), очевидно, имеет и более общий смысл, чем использованная здесь модель потенциалов нулевого радиуса. Экспоненты, входящие в амплитуду рассеяния, соответствуют разности фаз при рассеянии на двух потенциальных центрах и должны возникнуть в приближении Борна для рассеяния на анизотропном потенциале или в импульсном приближении. Используемая амплитуда рассеяния учитывает фазовую модуляцию парциальных волн; неучитываемая модуляция по амплитуде могла бы сказаться, по-видимому, в первую очередь в случае молекул с большим дипольным моментом.

Пренебрежение дальнедействующими поляризационными силами также разумно, так как их учет обычно оказывается важным вблизи порога, когда становится неприменимым используемое здесь адиабатическое приближение.

Оценка сечений вращательных переходов

Рассмотрим сначала электронные переходы в системе синглетных термов ${}^1\Lambda_u^\pm \leftarrow {}^1\Sigma_g^+$. Колебательно-вращательные волновые функции в этом случае имеют вид

$$\left. \begin{aligned} \Psi_{v_0\gamma_0}(\mathbf{R}) &= \sqrt{\frac{2N_0+1}{4\pi}} D_{-N_0, 0}^{N_0} (-1)^{N_0} [1 + (-1)^{N_0+I}], \\ \Psi_{v\gamma}(\mathbf{R}) &= \sqrt{\frac{2N+1}{4\pi}} [D_{-N, -\Lambda}^N \pm (-1)^{N+\Lambda} D_{-N, \Lambda}^N] (-1)^{N-\Lambda} [1 \mp (-1)^{N+I}], \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

где I — ядерный спин.

Разлагая выражение (4) в ряд по функциям Вигнера, зависящим от углов Эйлера, описывающих ориентации молекулярной оси по отношению к некоторой неподвижной системе координат, и сферическим функциям, зависящим от k_0 и k , выполнив интегрирование по угловым переменным, можно получить выражение для амплитуды неупругого перехода.

Взяв квадрат полученной амплитуды и проинтегрировав по углу рассеяния, найдем интегральное сечение рассеяния, выражение для которого после усреднения по проекции начального момента импульса N_{0z} и суммирования по проекциям момента импульса N_z в конечном состоянии имеет вид

$$\begin{aligned} \sigma_{v_0\gamma_0 N_0}^{v_0\gamma_0 N_0}(\varepsilon) &= \frac{(2\Lambda+1)!!}{(2\Lambda)!!} \left(\frac{kR_\Delta}{2}\right) \left(\frac{2}{k_0R_\Sigma}\right)^{2\Lambda+1} [1 + (-1)^{N_0+I}]^2 [1 \mp (-1)^{N+I}]^2 \times \\ &\times (2N+1) \sum_{Ll} (2L+1)(2l+1) \frac{(l+\Lambda)!}{(l-\Lambda)!} j_l^2\left(\frac{k_0R_\Sigma}{2}\right) \begin{pmatrix} N_0 & l & L \\ 0 & \Lambda & -\Lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N & 2l & L \\ \Lambda & 0 & -\Lambda \end{pmatrix}^2 \times \\ &\times |\Phi^{(+)}|^2 j_{2l}^2\left(\frac{kR_\Delta}{2}\right) + (4l+3) \begin{pmatrix} N & 2l+1 & L \\ \Lambda & 0 & -\Lambda \end{pmatrix} |\Phi^{(-)}|^2 j_{2l+1}^2\left(\frac{kR_\Delta}{2}\right) q_{v_0\gamma}, \end{aligned} \quad (6)$$

где $j_l(z)$ — сферические функции Бесселя, а $q_{v_0\gamma}$ — обобщенные факторы Франка—Кондона. Аналогичные выражения для рассеяния без электронного перехода были получены ранее [13–19].

Переходя к оценке, исследуем поведение полного сечения рассеяния (6) при энергии налетающего электрона, не слишком сильно превышающей пороговую энергию возбуждения электронного состояния молекулы.

Воспользовавшись разложением функции Бесселя при малых значениях аргумента [20]

$$j_l \left(\frac{kR_\Delta}{2} \right) = \left(\frac{kR_\Delta}{2} \right)^l \frac{1}{(2l+1)!!} \{1 + O([kR_\Delta]^2)\}, \quad (7)$$

можно заметить, что основной вклад в сечение дает член с $l=0$. Тогда

$$\begin{aligned} \sigma_{\nu_e \nu_e}^{\nu_0 \nu_0 N_0}(\varepsilon) &= |\Phi^{(+)}|^2 \frac{(2\Delta+1)!!}{(2\Delta)!!} \left(\frac{kR_\Delta}{2} \right) \left(\frac{2}{k_0 R_\Sigma} \right)^{2\Delta+1} [1 + (-1)^{N_0+I}]^2 \times \\ &\times [1 \mp (-1)^{N+I}]^2 (2N+1) \sum_l (2l+1) \frac{(l+\Delta)!}{(l-\Delta)!} \binom{N_0 \quad l \quad N}{0 \quad \Delta \quad -\Delta}^2 \left(\frac{k_0 R_\Sigma}{2} \right) q_{\nu_e \nu_e}. \end{aligned} \quad (8)$$

В пренебрежении колебательно-вращательным взаимодействием [21] зависимость от вращательных квантовых чисел факторизуется

$$\sigma_{\nu_e \nu_e}^{\nu_0 \nu_0 N_0}(\varepsilon) = \sigma_{\nu_e \nu_e}^{\nu_0 \nu_0}(\varepsilon) \sigma_{N \leftarrow N_0}(\varepsilon), \quad (9)$$

где $\sigma_{\nu_e \nu_e}^{\nu_0 \nu_0}(\varepsilon) = |\Phi^{(+)}|^2 q_{\nu_e \nu_e} \left(\frac{kR_\Delta}{2} \right)$, а $\sigma_{N \leftarrow N_0}(\varepsilon)$ — интересующее нас эффективное сечение вращательных переходов.

Если $k_0 R_\Sigma/2$ также можно считать малым параметром, то, используя формулу (8), можно получить оценку сечения $\sigma_{N \leftarrow N_0}(\varepsilon)$. Оставляя, например, два члена в таком разложении, получаем

$$\begin{aligned} \sigma_{N \leftarrow N_0}(\varepsilon) &= \frac{(2\Delta+1)!!}{(2\Delta)!!} \left(\frac{k_0 R_\Sigma}{2} \right)^{2\Delta-2\Delta-1} [1 + (-1)^{N_0+I}]^2 [1 \mp (-1)^{N+I}]^2 \times \\ &\times \left\{ \frac{(2\Delta+1)(\Delta+\Delta)!}{[(2\Delta+1)!!]^2 (\Delta-\Delta)!} D_1 - \frac{2(2\Delta+1)(\Delta+\Delta)!}{(2\Delta+1)!! (2\Delta+3)!! (\Delta-\Delta)!} D_1 \left(\frac{k_0 R_\Sigma}{2} \right)^2 + \right. \\ &\left. + \frac{(2\Delta+3)(\Delta+1+\Delta)!}{[(2\Delta+3)!!]^2 (\Delta+1-\Delta)!} D_2 \left(\frac{k_0 R_\Sigma}{2} \right)^2 + \dots \right\}, \end{aligned} \quad (10)$$

где

$$D_1 = (2N+1) \binom{N_0 \quad \Delta \quad N}{0 \quad \Delta \quad -\Delta}^2, \quad D_2 = (2N+1) \binom{N_0 \quad \Delta+1 \quad N}{0 \quad \Delta \quad -\Delta}^2,$$

а

$$\Delta = \begin{cases} |\Delta N| & \text{при } |\Delta N| \geq \Delta, \\ \Delta & \text{при } |\Delta N| < \Delta. \end{cases}$$

Ограничение первыми членами в разложениях сферических функций Бесселя справедливо при выполнении неравенств

$$\left(\frac{kR_\Delta}{2} \right)^2 \frac{2}{3} \ll 1, \quad \frac{2}{(2\Delta+5)} \left(\frac{k_0 R_\Sigma}{2} \right)^2 \ll 1. \quad (10')$$

При возбуждении мультиплетных состояний $2S+1\Lambda_\pm^\pm$ волновые функции имеют вид

$$\begin{aligned} \Psi_{\nu_e \nu_e}(\mathbf{R}) &= \sqrt{\frac{(2N+1)(2J+1)}{4\pi}} \sum_{N_z, S_z} (-1)^{N-\Delta+S-S_z} \binom{J \quad N \quad S}{J_z \quad -N_z \quad -S_z} \times \\ &\times [D_{-N_z, -\Lambda}^N \pm (-1)^{N+\Lambda} D_{-N_z, \Lambda}^N] [1 \mp (-1)^{N+I}]. \end{aligned} \quad (11)$$

Если расщепление уровней энергии, обусловленное спином S , невелико (спектральные линии соответствующего мультиплета не разрешаются прибором), то интегральное сечение рассеяния необходимо просуммировать по полному моменту импульса J . Легко показать, что в этом случае выражение для сечения $\sigma_{\nu_e \nu_e}^{\nu_0 \nu_0 N_0}(\varepsilon)$ и оценка $\sigma_{N \leftarrow N_0}(\varepsilon)$ совпадают с формулами (5) и (10).

Следует подчеркнуть, что в использованном приближении сечения $\sigma_{N \leftarrow N_0}(\varepsilon)$ для данного электронно-колебательного перехода определяются только одним параметром $\beta \equiv k_0 R_\Sigma/2$, который зависит от энергии налетающего электрона и характерного размера невозбужденной молекулы. Это удобно для оценок роли вращательных переходов в тех или иных конкретных условиях.

Таблица 1
Сечения $\sigma_{N \leftarrow N_0}(\epsilon)$ для переходов ${}^1\Pi_u^\pm, v, N \leftarrow {}^1\Sigma_g^+, v_0, N_0$

N_0	N				
	1	2	3	4	5
0	$\frac{1}{\beta} - \frac{2\beta}{5}$	$\frac{\beta}{5}$	$\frac{2}{175} \beta^3$	$\frac{2}{6615} \beta^5$	$\frac{\beta^7}{218295}$
1	$\frac{1}{2\beta} - \frac{7}{50} \beta$	$\frac{1}{2\beta} - \frac{\beta}{6}$	$\frac{8}{75} \beta$	$\frac{3}{490} \beta^3$	$\frac{16}{99225} \beta^5$
2	$\frac{1}{10\beta} + \frac{\beta}{50}$	$\frac{1}{2\beta} - \frac{13}{70} \beta$	$\frac{2}{5\beta} - \frac{3}{25} \beta$	$\frac{3}{35} \beta$	$\frac{6}{1225} \beta^3$
3	$\frac{3}{175} \beta$	$\frac{1}{7\beta}$	$\frac{1}{2\beta} - \frac{29}{150} \beta$	$\frac{5}{14\beta} - \frac{\beta}{10}$	$\frac{8}{105} \beta$
4	$\frac{\beta^3}{1225}$	$\frac{8}{315} \beta$	$\frac{1}{6\beta} - \frac{\beta}{90}$	$\frac{1}{2\beta} - \frac{151}{770} \beta$	$\frac{1}{3\beta} - \frac{4}{45} \beta$

В табл. 1 представлена матрица сечений $\sigma_{N \leftarrow N_0}(\epsilon)$ для переходов ${}^1\Pi_u^\pm, v, N \leftarrow {}^1\Sigma_g^+, v_0, N_0$. Видно, что сечения переходов с различными $|\Delta N|$ по-разному зависят от энергии электрона. Заметим, что рассмотренная теория не дает правил «симметрии» и «подобия», принятых в работе [7], но никак в ней не обоснованных.

С р а в н е н и е с э к с п е р и м е н т о м

Наиболее прямой проверкой применимости нашей теории к реальным молекулам являлось бы измерение $\sigma_{N \leftarrow N_0}(\epsilon)$ по интенсивности соответствующих спектральных линий, испускаемых сильно охлажденными газами под воздействием пучка электронов с фиксируемой энергией. Результаты таких измерений в известной нам литературе отсутствуют.

В то же время имеется большое количество данных об относительных заселенностях вращательных уровней в плазме газового разряда. Это позволяет оценить величину β , рассматривая уравнения баланса возбуждения и дезактивации молекул. Заселенности уровней в плазме определяются константами скорости возбуждения, поэтому сечения $\sigma_{N \leftarrow N_0}(\epsilon)$ должны усредняться по функции распределения электронов по энергиям. Желая определить только порядок величины β , мы будем считать, что основной вклад при усреднении дают электроны с некоторой характерной энергией.

Воспользуемся данными о заселенностях вращательных уровней $d^3\Pi_u$ состояний молекулы H_2 , полученными в работах [1, 7, 22]. В газоразрядной водородной плазме низкого давления уровни $d^3\Pi_u$ состояния с небольшими N заселяются преимущественно электронным ударом с уровней $X^1\Sigma_g^+, v_0 = 0, N_0$ основного состояния, а разрушаются вследствие радиационного распада на уровни $a^3\Sigma_g^+, v', N'$ и уравнения баланса приобретают особенно простой вид [2]. Как уже отмечалось в [1], триплетное расщепление уровней в этом случае пренебрежимо мало, поэтому можно пользоваться сечениями $\sigma_{N \leftarrow N_0}(\epsilon)$ и факторами Хенли—Лондона для переходов ${}^1\Pi_u \leftarrow {}^1\Sigma_g$ и ${}^1\Pi_u \rightarrow {}^1\Sigma_g$ соответственно.

Для определения β будем использовать отношение заселенностей уровней с $N = 3$ и 1 состояний $d^3\Pi_u, v = I_{31}$. Такой выбор сделан по ряду причин: 1) уровни этого состояния в отличие от $d^3\Pi_u$ не возмущены влиянием Σ^+ [22, 23]; 2) эти уровни принадлежат одной и той же модификации — ортоводороду; 3) если T_g не слишком велика, отношение I_{31} оказывается достаточно чувствительным к величине β ; 4) заселенности выбранных уровней легко измеряются по относительно ярким Q -линиям диагональных полос системы Фулхера.

Распределение по вращательным уровням основного электронно-колебательного состояния $n_{\nu_0 N_0}$ будем считать бoльцмановским с температурой T_g (см. [2]). В действительности при уменьшении газовой температуры относительные заселенности $n_{\nu_0 N_0}/n_{\nu_0 00}$ могут превышать соответствующие равновесные значения за счет уменьшения роли молекулярно-молекулярных столкновений в балансе возбуждения и дезактивации уровней $X^1\Sigma_g^+$, 0, N_0 . Нетрудно убедиться в том, что это приводит к завышению величин β , получаемых из соответствующих уравнений баланса. Поэтому для оценки β сверху при $N=1$ и 3 использование бoльцмановского распределения $n_{\nu_0 N_0}$ вполне приемлемо.

При сделанных предположениях из уравнений баланса для уровней с $N=1$ и 3 получаем следующее выражение для относительной заселенности:

$$I_{31} = \frac{3\alpha_{3 \leftarrow 1} + 7\alpha_{3 \leftarrow 3}x^5 + 11\alpha_{3 \leftarrow 5}x^{14}}{3\alpha_{1 \leftarrow 1} + 7\alpha_{1 \leftarrow 3}x^5}, \quad (12)$$

где

$$x \equiv \exp\left(-\frac{2hcB_0}{kT_g}\right),$$

а B_0 — вращательная постоянная основного состояния.

Подставив в формулу (12) данные табл. 1, после преобразований имеем

$$\beta = \sqrt{\frac{4.5I_{31} - 3.5x^5}{0.32 - 1.35x^5 + 0.33x^{14} - I_{31}(0.12x^5 - 0.42)}}. \quad (13)$$

Значения β , вычисленные по формуле (13) с использованием данных работ [1, 7, 22], сведены в табл. 2. Видно, что в широком диапазоне условий величина k_0R_{Σ} оказывается порядка единицы. β , полученная по данным работы [7], оказывается заметно больше других, что согласуется со сказанным выше (см. также Введение).

Таблица 2

Литературный источник	P, тор	i, А	T _g , К	β, определенная по различным полосам системы Фулхера				⟨β⟩	
				0-0	1-1	2-2	3-3		
[7]	0.5	0.03	160	—	—	—	—	0.8	
			300	—	—	—	—	0.7	
[22]	{	0.06	0.014	310	0.65	0.38	0.59	0.49	0.5±0.1
			0.4	450	0.56	0.69	0.50	—	0.58±0.07
			0.1	420	0.60	0.47	0.50	0.40	0.49±0.06
[1]	{	0.06	0.25	490	0.67	0.24	0.38	0.60	0.5±0.15
			0.5	550	0.68	0.48	0.24	0.23	0.4±0.2
			0.9	640	—	0.44	0.51	0.51	0.49±0.03
			1.5	690	—	0.65	0.54	0.54	0.58±0.05

Средняя величина k_0R_{Σ} , по данным [1, 22], составляет 1.0 ± 0.2 . При этом неравенства (10') удовлетворяются и, следовательно, оценка (10) для молекулы H_2 применима. Если в качестве R_{Σ} воспользоваться табличным значением межъядерного расстояния для H_2 , то для электронов с энергиями $\varepsilon=15$ и 30 получаем $k_0R_{\Sigma}=1.47$ и 2.08 соответственно. Учитывая принятые выше допущения, такое согласие можно считать удовлетворительным. С другой стороны, при $k_0R_{\Sigma} \approx 1$ выполняются следующие неравенства [см. формулу (10)]:

$$\sigma_{N_0 \leftarrow N_0}(\varepsilon) \gg \sigma_{N_0 \pm 2 \leftarrow N_0}(\varepsilon); \quad \sigma_{N_0 \pm 1 \leftarrow N_0}(\varepsilon) \gg \sigma_{N_0 \pm 3 \leftarrow N_0}(\varepsilon).$$

Это указывает на то, что при невысоких энергиях электронов, характерных для низкотемпературной плазмы, при возбуждении электронных состояний электронным ударом доминируют переходы с $\Delta N=0, \pm 1$.

Литература

- [1] Б. П. Лавров, Д. К. Оторбаев. *Опт. и спектр.*, 45, 1074, 1978.
[2] Б. П. Лавров, Д. К. Оторбаев. *Письма ЖТФ*, 4, № 23, 1978.
[3] G. R. Mohlmann, F. J. de Heer. *Chem. Phys. Lett.*, 43, 240, 1976.
[4] Г. Герцберг. *Спектры и строение простых свободных радикалов*. М., 1974.
[5] G. Herzberg. *Molecular spectra and molecular structure*. N. Y., 1959.
[6] А. Д. Сахаров. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 12, 372, 1948.
[7] Д. К. Оторбаев. *Препринт ФИАН № 161*, М., 1978; *Письма ЖЭТФ*, 28, 424, 1978.
[8] T. Donahue, G. H. Dieke. *Phys. Rev.*, 81, 248, 1951.
[9] R. L. F. Boyd, N. D. Twiddy. *Proc. Roy. Soc.*, A250, 53, 1959.
[10] O. W. Richardson. *Molecular Hydrogen and Its Spectrum*. London, 1934.
[11] N. D. Smith. *Phys. Rev.*, 52, 728, 1937.
[12] П. Л. Рубин. *ЖЭТФ*, 65, 1375, 1973.
[13] Ю. Н. Демков, В. Н. Островский. *Метод потенциалов нулевого радиуса в атомной физике*. Изд. ЛГУ, Л., 1975.
[14] К. В. Никольский. *Квантовая механика молекулы*. ГТТИ, Л.—М., 1934.
[15] П. Л. Рубин. *Опт. и спектр.*, 20, 576, 1966.
[16] Д. А. Варшалович, А. Н. Москалев, В. К. Херсонский. *Квантовая теория углового момента*. «Наука», Л., 1975.
[17] Т. Г. Андреева, В. С. Рудаков. *Вестн. ЛГУ*, № 22, 12, 1977.
[18] Ю. Н. Демков, В. Н. Островский. *ЖЭТФ*, 59, 1765, 1970.
[19] G. F. Drukarov, I. Yu. Yurova. *J. Phys. B.*, 10, 3551, 1977.
[20] Г. Бейтмен, А. Эрдейи. *Высшие трансцендентные функции*. «Наука», М., 1974.
[21] D. Villarejo, R. Stockbauer, M. G. Inghram. *J. Chem. Phys.*, 50, 1754, 1969.
[22] N. Ginsburg, G. H. Dieke. *Phys. Rev.*, 59, 632, 1941.
[23] I. Kovacs. *Rotational structure in the spectra of diatomic molecules*. Budapest, 1969.

Поступило в Редакцию 14 декабря 1978 г.