

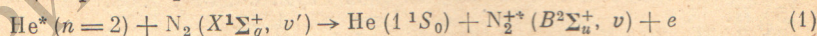
**ЭФФЕКТИВНЫЕ СЕЧЕНИЯ
ВОЗБУЖДЕНИЯ СОСТОЯНИЯ $B^2\Sigma_u^+$ ИОНА N_2^+
ПРИ ПЕННИНГОВСКОЙ ИОНИЗАЦИИ
МОЛЕКУЛЫ N_2 АТОМАМИ $He(2^1, ^3S, 2^1, ^3P)$**

А. З. Девдариани, Ю. З. Ионих, Н. П. Пенкин и А. В. Самсон

Методом оптической накачки разряда определены усредненные по тепловым скоростям эффективные сечения возбуждения состояния $B^2\Sigma_u^+$ иона N_2^+ при пеннинговской ионизации молекулы N_2 атомами $He(2^1, ^3S, 2^1, ^3P)$. При обработке результатов сделано предположение о пропорциональности эффективных сечений факторам Франка—Кондона перехода $B^2\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$. Это исключает необходимость знания распределения молекул N_2 по колебательным уровням основного электронного состояния. Приводится расчет, доказывающий справедливость предположения о пропорциональности эффективных сечений факторам Франка—Кондона для реакций, идущих с участием атомов в резонансном состоянии.

Исследованию реакций пеннинговской ионизации при столкновениях возбужденных атомов гелия с молекулами азота, находящимися в основном электронном состоянии, посвящено большое число работ. Чаще всего при этом использовались установки с атомным пучком или с послесвечением — стационарным или в газовом потоке («flowing afterglow»). Эти методы, позволяя достичь высокой чистоты экспериментальных условий, в то же время вынуждают ограничиваться исследованием реакций пеннинговской ионизации с метастабильными атомами 2^3S_1 и 2^1S_0 .

В настоящей работе реакции



исследуются с помощью оптической накачки разряда. В результате удалось получить информацию о реакциях (1), происходящих с участием не только $2S^-$, но и $2P$ -атомов гелия.

Методика

Разряд в смеси $He+N_2$ удобен для изучения реакций (1), так как в нем легко реализуются большие концентрации атомов гелия в двухквантовых состояниях при сравнительно небольшой концентрации электронов, имеющих энергию, достаточную для возбуждения состояния $B^2\Sigma_u^+$ иона N_2^+ . Вследствие этого, как показано в работе [1], в разряде в смеси $He+N_2$ при полном давлении порядка 1 тор и малом содержании азота ($\sim 0.1\%$) основным механизмом возбуждения состояния $B^2\Sigma_u^+$ являются реакции (1). Поэтому уравнение стационарности для какого-либо колебательного уровня v состояния $B^2\Sigma_u^+$ имеет следующий вид:

$$\sum_{v'} N_{v'} \sum_i N_i \beta_{iv'v} = N_v A_v \quad (2)$$

Здесь $N_{v'}$ — концентрация молекул N_2 на колебательном уровне v' основного электронного состояния, N_v — концентрация ионов N_2^+ на уровне v состояния $B^2\Sigma_u^+$, N_i — концентрация атомов гелия в i -м двухкванто-

вом состоянии, $\beta_{i'v'}$ — константа скорости реакции (1), A_v — полная вероятность радиационного распада уровня $B^2\Sigma_u^+, v$. При наличии еще возбуждения электронным ударом в левую часть уравнения (2) должен быть добавлен член $n \sum_{v'} N_{v'} \alpha_{v'v}$ (n — концентрация электронов, $\alpha_{v'v}$ — константа скорости возбуждения электронным ударом состояния $B^2\Sigma_u^+, v$, из состояния $X^1\Sigma_g^+, v'$). Однако, согласно результатам работы [1], величина этого члена по крайней мере на порядок меньше, чем левая часть уравнения (2). На самом деле, как показывают оценки, аналогичные проведенным в работе [1], в наших условиях роль электронного возбуждения еще меньше. Эти оценки основаны на сравнении концентрации ионов N_2^+ в состоянии $B^2\Sigma_u^+$ (N_B) и молекул N_2 в состоянии $C^3\Pi_u$ (N_C). Измеренные нами отношения N_B к N_C были по крайней мере на два порядка больше, чем они должны быть при возбуждении состояния $B^2\Sigma_u^+$ электронным ударом. Отсюда следует, что относительный вклад электронного возбуждения уровня $B^2\Sigma_u^+$ составлял величину $\sim 1\%$ или меньше.

Для разделения вклада каждого из двухквантовых состояний гелия в возбуждение $B^2\Sigma_u^+$ разрядная трубка со смесью $He + N_2$ освещалась излучением вспомогательного гелиевого разряда. Из спектра излучения этого разряда светочувствительными выделялась одна из следующих двух линий: а) 1083 нм, переход $2^3S_1 - 2^3P_{210}$; б) 2058 нм, переход $2^1S_0 - 2^1P_1$. В результате поглощения излучения в случае а) заселенность уровня 2^3S_1 уменьшалась, 2^3P_{210} — увеличивалась. Заселенность уровней 2^1S_0 , 2^1P_1 при этом не менялась. В случае б) концентрация атомов 2^1S_0 уменьшалась, 2^1P_1 — увеличивалась, а концентрация атомов на уровнях 2^3S_1 , 2^3P_{210} оставалась неизменной. В обоих случаях заметно изменялась концентрация ионов N_2^+ в состояниях $B^2\Sigma_u^+, v=0-7$. Из уравнения (2) следует, что возникающие при освещении разряда изменения заселенности уровней связаны следующим соотношением:

$$\sum_{v'} N_{v'} (\beta_{k'v'} \Delta N_k + \beta_{l'v'} \Delta N_l) = A_v \Delta N_v, \quad (3)$$

где индекс k соответствует уровню 2^3S_1 (в случае а) и 2^1S_0 (в случае б), индекс l — 2^3P_{210} (а) и 2^1P_1 (б).

В уравнение (3) входит $N_{v'}$ — концентрация колебательно-возбужденных молекул N_2 . Измерение или расчет величин $N_{v'}$ представляет сложную задачу, и для наших условий, или близких к ним, данные о значениях $N_{v'}$ отсутствуют.

Чтобы обойти связанные с этим трудности, нам пришлось воспользоваться некоторым допущением. В ряде экспериментальных работ [2-4] показано, что если начальное состояние атома гелия — 2^3S_1 , то эффективные сечения $Q_{i'v'}$ реакции (1) приблизительно пропорциональны факторам Франка—Кондона $q_{v'v}$ перехода $B^2\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$. Существование такой пропорциональности считается в настоящее время установленным, хотя теоретическое обоснование этого факта отсутствует. Отсутствуют также аналогичные данные (как экспериментальные, так и теоретические) о реакциях с атомами гелия в других двухквантовых состояниях. Мы покажем сейчас, что если начальное состояние атома — резонансное (в данном случае 2^1P_1), то $Q_{i'v'}$ также должны быть пропорциональными $q_{v'v}$.

Т е о р и я

Наш подход будет аналогичен использованному в работах [5, 6], где вычислено полное сечение пеннинговской ионизации (ПИ) нормального атома (молекулы) резонансно возбужденным атомом.

Обозначим через $\mathcal{P}_{v'v}(p, t)$ вероятность того, что при сближении молекулы и возбужденного атома по траектории с прицельным параметром p реакция (1) произойдет к моменту времени t , а через $W_{v'v}(R)$ — вероятность реакции (1) в единицу времени при фиксированном расстоянии R

между частицами. Кроме того, введем $\mathcal{P}_{v'v}$ (ρ, t) и $W_{v'v}$ (R), которые получаются из $\mathcal{P}_{v'v}$ и $W_{v'v}$ суммированием по всем энергетически допустимым электронным и колебательным состояниям молекулярного иона. Рассматриваемые величины связаны следующими уравнениями

$$\frac{d\mathcal{P}_{v'v}}{dt} = (1 - \mathcal{P}_{v'v}) W_{v'v}, \quad \frac{d\mathcal{P}_{v'v'}}{dt} = (1 - \mathcal{P}_{v'v'}) W_{v'v'} \quad (4)$$

с начальными условиями $\mathcal{P}_{v'v}, \mathcal{P}_{v'v'}(t \rightarrow -\infty) = 0$. Второе из этих уравнений дает

$$\mathcal{P}_{v'v'} = 1 - \exp\left(-\int_{-\infty}^t W_{v'v'} dt'\right), \quad (5)$$

а из первого уравнения с учетом (5) получаем

$$\mathcal{P}_{v'v} = \int_{-\infty}^t W_{v'v}(t') \exp\left(-\int_{-\infty}^{t'} W_{v'v} dt''\right) dt'$$

Отсюда

$$Q_{iv'v} = \int_0^{\infty} 2\pi\rho \mathcal{P}_{v'v}(t \rightarrow \infty, \rho) d\rho = \int_0^{\infty} 2\pi\rho d\rho \int_{-\infty}^{\infty} W_{v'v}(t) \exp\left(-\int_{-\infty}^t W_{v'v} dt'\right) dt. \quad (6)$$

Все предыдущие выкладки имеют общий характер, и равенство (6) поэтому справедливо для ПИ молекулы атомом в любом состоянии. Особенностью реакций с участием резонансно-возбужденного атома является, как отмечено в [5], то, что для них характерна большая величина сечения. Поэтому в случае столкновений частиц с тепловой энергией можно считать, что переходы совершаются в основном на расстояниях R , больших по сравнению с характерными атомными размерами. На таких расстояниях основной вклад в потенциал взаимодействия, ответственного за ПИ молекулы резонансно возбужденным атомом, вносит диполь-дипольное взаимодействие.

Ограничиваясь последним, авторы [5] получили

$$W_{v'v} = C_1 \frac{\sigma_{v'v}(\omega)}{R^6}, \quad (7a)$$

где C_1 — величина, зависящая от силы осциллятора f и частоты ω резонансного перехода в атоме и одинаковая для всех v' и v ; $\sigma_{v'v}(\omega)$ — эффективное сечение фотоионизации молекулы, находящейся в состоянии v' . Выкладки, совпадающие с проделанными в [5], дают аналогичное выражение для $W_{v'v}$

$$W_{v'v} = C_1 \frac{\sigma_{v'v}(\omega)}{R^6}, \quad (7b)$$

где $\sigma_{v'v}(\omega)$ — сечение фотоионизации молекулы в состоянии v' с образованием молекулярного иона в состоянии v . Подставляя эти выражения в (6), получаем

$$Q_{iv'v} = \frac{\sigma_{v'v}}{\sigma_{v'}} \int_0^{\infty} 2\pi\rho \left[1 - \exp\left(-\int_{-\infty}^{\infty} W_{v'v} dt\right)\right] d\rho. \quad (8)$$

Интеграл в (8) есть полное эффективное сечение $Q_{iv'v}$ пеннинговской ионизации молекулы, находящейся в состоянии v' резонансно-возбужденным атомом. Расчеты [7] дают

$$Q_{iv'v} = 8.14 \left(\frac{9c\sigma_{v'} f e^2}{64\omega^2 m}\right)^{2/5}, \quad (9)$$

где c — скорость света, e и m — заряд и масса электрона.

Зависимость эффективных сечений фотоионизации $\sigma_{v'v}$ от квантовых чисел v' и v можно представить в следующем виде:

$$\sigma_{v'v} = f(v', v) q_{v'v}, \quad (10)$$

где $f(v', v)$ — функция, меняющаяся с изменением v' и v значительно медленнее, чем $q_{v'v}$. Поэтому для не очень широкого диапазона изменения v' и v из (8) и (10) приближенно следует

$$Q_{iv'v} = C_2 q_{v'v},$$

где C_2 — постоянная.

Заметим, что выражение (9) для $Q_{iv'v}$ получено в [7] в приближении прямолинейной траектории. Искривление траектории при тепловых энергиях частиц может привести к существенному отклонению $Q_{iv'v}$ от вида (9), особенно если в процессе сближения частиц между ними действуют силы притяжения. Формулы (8) и (10) при этом, однако, сохраняются, так как они следуют из соотношений (7а) и (7б), справедливость которых не зависит от вида траектории. Поэтому сохраняется справедливость вывода о том, что $Q_{iv'v}$ пропорциональны $q_{v'v}$.

Методика (продолжение)

Таким образом, факт пропорциональности $Q_{iv'v}$ и $q_{v'v}$ можно считать установленным для реакций (1) с атомами He в состояниях 2^3S_1 и 2^1P_1 . Примем в качестве допущения, что такая пропорциональность имеет место и для остальных двухквантовых состояний — 2^1S_0 и 2^3P_{210} . Тогда, суммируя уравнения (3) по всем колебательным уровням v состояния $B^2\Sigma_u^+$, которые могут возбуждаться при реакции (1), получаем

$$\beta_k \sum_{v'} N_{v'} \sum_v q_{v'v} \Delta N_k + \beta_l \sum_{v'} N_{v'} \sum_v q_{v'v} \Delta N_l = \sum_v A_v \Delta N_v, \quad (11)$$

где через β_i ($i=k, l$) обозначены не зависящие от v, v' отношения $\beta_{iv'v}/q_{v'v}$.

Факторы Франка—Кондона для рассматриваемого перехода быстро падают с увеличением $|v-v'|$, поэтому, хотя $\sum_v q_{v'v}$ в (11) содержат только по несколько слагаемых, с высокой точностью для всех v' выполняются равенства

$$\sum_v q_{v'v} = 1. \quad (12)$$

Следовательно, из (11) получаем

$$\beta_k N_X \Delta N_k + \beta_l N_X \Delta N_l = \sum_v A_v \Delta N_v, \quad (13)$$

где через N_X обозначено $\sum_{v'} N_{v'}$, что в свою очередь практически совпадает с полной концентрацией молекул N_2 .

Величины β_i , как следует из их определения и равенства (12), имеют смысл суммарной константы скорости возбуждения всех колебательных уровней состояния $B^2\Sigma_u^+$ при столкновении молекул N_2 ($X^1\Sigma_g^+, v'$) с атомами He* (i)

$$\beta_i = \sum_v \beta_{iv'v},$$

причем β_i одинаковы для всех v' .

Варьируя условия эксперимента, мы получаем систему уравнений (13), которую можно разрешить относительно неизвестных β_i . Константы $\beta_{iv'v}$ находятся затем из соотношений

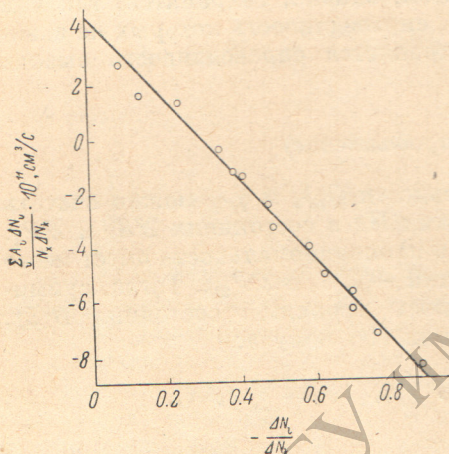
$$\beta_{iv'v} = q_{v'v} \beta_i. \quad (14)$$

Эксперимент и результаты

Использовалась смесь спектрально чистых газов He+0.1% N₂. Суммарное содержание других примесей не превышало 0.01%. Смесь из стального баллона протягивалась насосом через разрядную трубку со скоростью около 2 м/с. Рабочее давление смеси в трубке было 0.3—0.7 тор, разрядный ток 3—30 мА.

Величины ΔN_v находились из измерения абсолютных интегральных яркостей полос 1-й отрицательной системы N₂⁺, значения ΔN_i — методом поглощения («метод двух идентичных трубок» [8]). Для каждой из двух линий накачки 1083 и 2058 нм измерения проводились при 14—15 разных сочетаниях давления смеси и разрядного тока. На рисунке результаты измерений для одной из линий накачки (1083 нм) изображены в виде точек в координатах $-\Delta N_i/\Delta N_k, \sum_v A_v \Delta N_v / N_X \Delta N_k$. Эти точки, как и должно

быть при выполнении уравнения (13), хорошо укладываются на прямую, из параметров которой непосредственно определяются константы β_i для



Эффективные сечения
реакции (1)

i	Q _i · 10 ¹⁶ , см ²	
	данная работа	[9]
2 ³ S ₁	1.5 ± 0.2	2.0
2 ¹ S ₀	2.5 ± 0.3	4.9
2 ³ P ₂₁₀	4.5 ± 0.3	—
2 ¹ P ₁	40 ± 10	—

Зависимость $\sum_v A_v \Delta N_v / N_X \Delta N_k$ от $-\Delta N_i/\Delta N_k$

k—2³S₁, l—2³P₂₁₀, линия накачки — 1083 нм.

полученные из (14) $\beta_{i v' v}$ на среднюю относительную скорость сталкивающихся частиц, мы найдем соответствующие усредненные по скоростям эффективные сечения — Q_i и Q_{i v' v}, причем

$$Q_{i v' v} = q_{v' v} Q_i, \quad Q_i = \sum_v Q_{i v' v}$$

и Q_i одинаковы для всех v'.

Найденные значения Q_i приведены в таблице. Доверительные интервалы для них вычислены по отклонению экспериментальных точек от прямых и отвечают доверительной вероятности 0.95. Они характеризуют случайную ошибку измерений. Кроме того, полученные результаты отягчены примерно одинаковой по относительной величине систематической ошибкой, обусловленной в основном погрешностью измерений абсолютных яркостей полос. Оценку величины этой ошибки произвести трудно. По нашему мнению, она вряд ли заметно превосходит 50%.

В таблице приведены также величины Q_i для метастабильных состояний He, полученные в работе [9] (оптические измерения в послесвечении разряда в смеси He—N₂). Согласие наших данных с результатами этой работы удовлетворительное.

Обсуждение результатов

Обращает на себя внимание большая величина эффективных сечений реакции (1) с атомами He (2¹P₁). Это можно объяснить дальнедействующим диполь-дипольным характером взаимодействия, ответственного за ПИ мо-

лекулы резонансным атомом. Для остальных состояний атома He потенциал взаимодействия убывает с увеличением R экспоненциально, что приводит к меньшей величине сечения ПИ.

При ПИ молекулы N_2 атомами He^* ($n=2$) ион N_2^+ может оказаться не только в состоянии $B^2\Sigma_u^+$, но и в других электронных состояниях. Поэтому полученные нами значения Q_i должны быть меньше полных эффективных сечений ПИ. Полные сечения (Q_i^t) ПИ молекул N_2 метастабильными атомами He измерялись в ряде работ (см. [7]), результаты которых укладываются в интервалы $(4.5 \div 7.8) \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ (2^3S_1) и $(6.4 \div 24) \times 10^{-16} \text{ см}^2$ (2^1S_0). Расчеты Q_i^t для ПИ молекулы N_2 атомом He (2^1P_1) [6, 7] дают $(6.9 \div 11) \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$. Видно, что для всех состояний действительно Q_i в несколько раз меньше Q_i^t .

В заключение напомним, что величины Q_i получены нами в предположении пропорциональности сечений $Q_{iv'v}$ факторам Франка—Кондона $q_{i'}$. В действительности значения Q_i оказываются правильными и при менее жестком условии. Таким условием является независимость $Q_i = \sum_v Q_{iv'v}$ от v' . В этом случае при любой зависимости $Q_{iv'v}$ от v и v' суммирование уравнений (3) по v приведет к (13), и результаты для Q_i останутся в силе.

Литература

- [1] Н. В. Чернышева. Опт. и спектр., 28, 448, 1970.
- [2] W. W. Robertson. J. Chem. Phys., 40, 701, 1964.
- [3] A. A. Schmeltekopf, E. E. Ferguson, F. C. Fehsenfeld. J. Chem. Phys., 48, 2966, 1968.
- [4] W. C. Richardson, D. W. Setser. J. Chem. Phys., 58, 1809, 1973.
- [5] Б. М. Смирнов, О. Б. Фирсов. Письма ЖЭТФ, 2, 478, 1965.
- [6] К. Katsura. J. Chem. Phys., 42, 3771, 1965.
- [7] Б. М. Смирнов. Ионы и возбужденные атомы в плазме. Атомиздат, М., 1974.
- [8] С. Э. Фриш. В сб.: Спектроскопия газоразрядной плазмы. «Наука», Л., 1970.
- [9] О. П. Бочкова, Н. В. Чернышева, Ю. А. Толмачев. Опт. и спектр., 33, 623, 1972.

Поступило в Редакцию 13 апреля 1976 г.