

О КОНТУРАХ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ В РЕКОМБИНАЦИОННОМ ПОСЛЕСВЕЧЕНИИ РАЗРЯДА В ИНЕРТНЫХ ГАЗАХ

В. А. Иванов

Выполнены расчеты контура спектральных линий при заселении излучающих уровней вследствие процесса диссоциативной рекомбинации. Рассмотрена зависимость формы контура линий от температуры электронов и атомов, энергии разлета продуктов рекомбинации и частоты резонансной передачи возбуждения при столкновениях возбужденных атомов с атомами в основном состоянии. Предлагается методика обработки экспериментальных контуров линий, дающая возможность определить вклад возбужденных состояний молекулярных ионов в процесс диссоциативной рекомбинации.

Как известно, в разряде в инертных газах в широком диапазоне условий существуют молекулярные ионы A_2^+ , рекомбинация которых может являться основным объемным процессом гибели заряженных частиц. По исследованию процессов рекомбинации молекулярных ионов в настоящее время имеется обширная литература [1], однако в большинстве работ авторы ограничивались измерением скорости процесса рекомбинации и аппроксимацией соответствующих констант простыми зависимостями от параметров плазмы.

Для объяснения ряда экспериментальных данных возникла необходимость более детального анализа процессов рекомбинации молекулярных ионов с точки зрения вклада различных колебательных состояний иона A_2^+ в процесс рекомбинации. Так, в работе [2] делается попытка объяснить зависимость коэффициента рекомбинации ионов Ne_2^+ и Ar_2^+ от температуры газа [3] заселением возбужденных уровней молекулярных ионов. Однако в настоящее время отсутствуют экспериментальные данные, которые могли бы дать ответ на вопрос о распределении молекулярных ионов по колебательным состояниям.

Примером существенности знания заселенностей возбужденных состояний молекулярных ионов может служить разряд в гелии: в силу специфики пересечения потенциальных кривых иона He_2^+ и автоионизованного состояния молекулы He_2^* , как по данным [4], так и по более поздним расчетам [5] в процессе диссоциативной рекомбинации могут участвовать только возбужденные колебательные состояния иона He_2^+ .

Наиболее простым методом изучения вклада возбужденных ионов A_2^+ в процесс диссоциативной рекомбинации является, на наш взгляд, исследование спектральных характеристик рекомбинирующей плазмы. Вследствие рекомбинации могут образовываться различные возбужденные состояния атомов (рис. 1), причем высоко возбужденные атомы могут заселяться только вследствие рекомбинации возбужденных молекулярных ионов. Возможность получения информации о рекомбинации колебательно-возбужденных молекулярных ионов неона из наблюдения временного хода послесвечения различных уровней атома неона была показана в работе [6].

Наибольший интерес для изучения рекомбинации возбужденных ионов A_2^+ представляет исследование контуров спектральных линий в после-

свечении разряда. В простейшем случае, когда заселение уровня k атома происходит исключительно вследствие диссоциативной рекомбинации, а дезактивация — благодаря спонтанному переходу, интенсивность линии J определяется следующим соотношением:

$$J = n_e \sum_i A_2^{+(i)} \langle v, \sigma_{ik} \rangle, \quad (1)$$

где $A_2^{+(i)}$ — заселенность i -го колебательного уровня молекулярного иона; σ_{ik} — сечение диссоциативной рекомбинации электрона и молекулярного иона в i -м колебательном состоянии с образованием возбужденного атома на уровне k . В процессе диссоциативной рекомбинации образуются возбужденные атомы A_k^* , имеющие спектр кинетической энергии

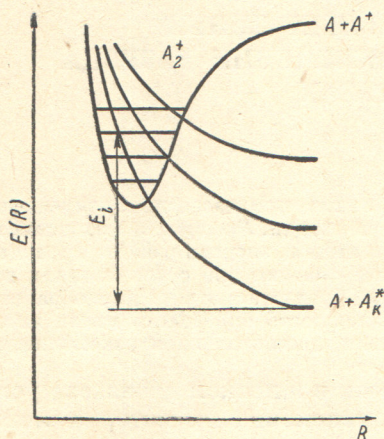


Рис. 1. Схематическое расположение термов молекулярного иона и возбужденных атомов, образующихся при диссоциативной рекомбинации.

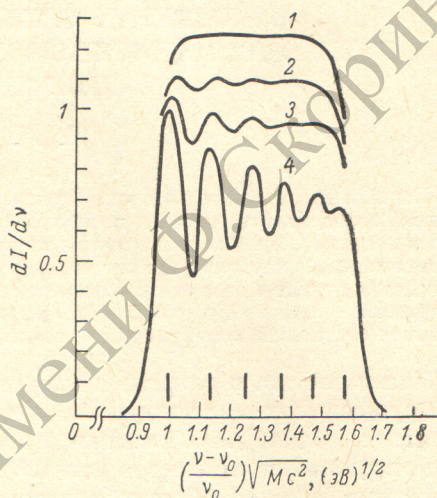


Рис. 2. Производная от контура линии при различных температурах.

T, K : 1 — 130, 2 — 100, 3 — 77, 4 — 40. Штрихами отмечены величины $\sqrt{E_i}$ (эВ).

$E_i/2$ (рис. 1), однозначно связанный с энергией возбуждения рекомбинирующих ионов E_i и скоростями реакции $\langle v, \sigma_{ik} \rangle$ и формирующий контур линии.

Формирование контуров линий при заселении уровней атома вследствие диссоциативной рекомбинации происходит под воздействием нескольких факторов.

Без учета теплового движения молекулярных ионов и электронов контур линии является суммой прямоугольников с характерными частотами

$$v_i = v_0 \left(1 \pm \frac{\sqrt{E_i}}{c} \right), \quad (2)$$

M — масса атома.

В литературе имеется единственная работа [7], в которой находится форма контура с учетом только теплового движения молекулярных ионов. В этом случае прямоугольный контур деформируется в более сложную кривую

$$J_i(\tilde{\nu}) = \frac{a}{4b} \int_{a\tilde{\nu}-b}^{a\tilde{\nu}+b} e^{-x^2} dx, \quad (3)$$

где

$$a = \left(\frac{Mc^2}{kT} \right)^{1/2} \frac{1}{v_0}, \quad \tilde{\nu} = v_0 \frac{v}{c}, \quad b = \left(\frac{E_i}{kT} \right)^{1/2},$$

вид которой может быть легко найден с помощью операции свертки прямоугольного контура, соответствующего изотропному распределению излучающих атомов с одинаковыми энергиями $E_i/2$ и доплеровского контура с шириной $\Delta\nu_1 = (2\nu_0/c) \sqrt{(kT/M) \ln 2}$.

Если в процессе рекомбинации участвуют молекулярные ионы с различными энергиями возбуждения E_i , контур линии является суммой контуров (3)

$$J(\nu) = \sum_i B_i J_i(\nu), \quad (3a)$$

где $B_i = A_2^{+(i)} n_a \langle \nu, \sigma_{ik} \rangle$.

При этом (если величины B_i одинаковы) производная от контура линии является суммой доплеровских контуров, имеющих максимумы на частотах ν_i (2)

$$\frac{dJ}{d\nu} \sim \sum_i \frac{1}{\sqrt{E_i}} \exp \left\{ - \left(\left| \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \right| c \sqrt{\frac{M}{kT}} - \sqrt{\frac{E_i}{kT}} \right)^2 \right\}. \quad (3b)$$

На рис. 2 приведены результаты расчета по (3б) производной от контура линии для случая: $E_i = E_0 + \Delta E \cdot i$; $E_0 = 1$ эВ, $\Delta E = 0.3$ эВ, $i = 0 \dots 5$. Из рис. 2 видно, что при выбранных нами значениях E_i и при достаточно низкой температуре (100°K и ниже), на контуре линии (3а) проявляется характерная структура.

Для расчета реального контура линии необходимо учесть энергию рекомбинирующих электронов. Будем для простоты считать молекулярные ионы покоящимися. Тогда число атомов dA_k^* , имеющих энергию $(E_i + E_e)/2$, равно

$$dA_k^* \sim A_2^{+(i)} f_e(E_e) E_e \sigma_{ik}(E_e) dE_e, \quad (4)$$

$f_e(E_e)$ — функция распределения электронов.

Определим следующим образом функцию распределения возбужденных атомов A_k^* :

$$dA_k^*(\varepsilon) = f^*(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon, \quad (5)$$

тогда из (4) получим

$$f^*(\varepsilon) = \begin{cases} A_2^{+(i)} f_e(2\varepsilon - E_i) \sigma_{ik}(2\varepsilon - E_i) \frac{(2\varepsilon - E_i)}{\sqrt{\varepsilon}}, & \varepsilon \geq \frac{E_i}{2}, \\ 0, & \varepsilon < \frac{E_i}{2}. \end{cases} \quad (6)$$

По функции распределения излучающих атомов легко находится вид контура линии

$$J(\nu) = \int_{E_i}^{\infty} f^*(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (7)$$

где

$$E_i = \frac{Mc^2}{2} \left(\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \right)^2.$$

В качестве примера рассмотрим случай максвелловского распределения электронов и аппроксимируем сечение диссоциативной рекомбинации зависимостью $\sigma_{ik} \sim 1/\varepsilon$ (что соответствует коэффициенту рекомбинации $\alpha = \langle \nu, \sigma_{ik} \rangle \sim 1/\sqrt{T_e}$). Тогда

$$J_i(\nu) = \begin{cases} \frac{\sqrt{E_i}}{e^{kT_e} T_e} \frac{3}{2} \int_{E_i}^{\infty} e^{-\frac{2\varepsilon}{kT_e}} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon}}, & E_i \geq \frac{E_i}{2}, \\ \text{const}, & E_i < \frac{E_i}{2}. \end{cases} \quad (8)$$

Нетрудно видеть, что контур (8) приобретает прямоугольную форму при $T_e \rightarrow 0$. На рис. 3 приведены результаты расчета контура линии по соотношениям (3) и (8). Видно, что деформация контура вследствие теплового движения молекулярных ионов и электронов имеет различный характер. Суммарный контур линии находится с помощью свертки контура (8) с доплеровским контуром с шириной Δv_1 .

Существенную роль в формировании контура линии в послесвечении могут играть столкновения «быстрых» возбужденных атомов с нормальными, приводящие к релаксации возбужденных атомов по энергии кинетического

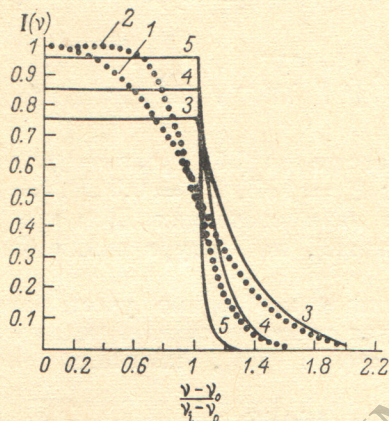


Рис. 3. Деформация прямоугольного контура вследствие теплового движения молекулярных ионов и энергии электрона.

1 — $E_i/kT = 2.5$, 2 — $E_i/kT = 10$,
3 — $E_i/kT_e = 1$, 4 — $E_i/kT_e = 2.5$,
5 — $E_i/kT_e = 10$.

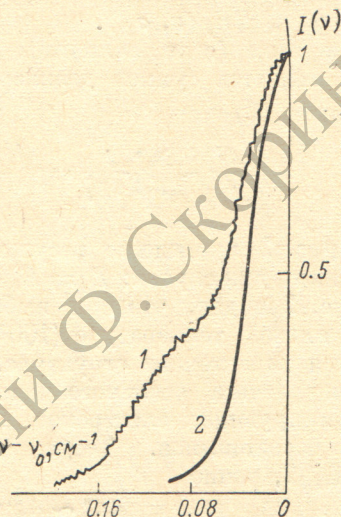


Рис. 4. Контур линии 5852 Å в послесвечении (1) и в разряде (2) постоянного тока в неоне.

$p=2$ тор, ток разряда 10 мА. Толщина интерферометра Фабри—Перо 10 мм.

тического движения. С наибольшей эффективностью это происходит в процессе столкновений с передачей возбуждения



сечение которого может значительно превышать газокинетическое [8]. Передача возбуждения приводит к появлению «медленных» атомов и образованию максимума на контуре линии вблизи v_0 (рис. 4). С ростом давления частота столкновений процесса (9) растет и из рис. 5 видно, что наблюдение излучения «быстрых» атомов, являющихся непосредственным продуктом диссоциативной рекомбинации, возможно только при сравнительно низком давлении. Аналогичный вывод делается в работе [7].

Проведем расчет контура линии с учетом процесса (9). Полагая, что передача возбуждения происходит без изменения кинетических энергий сталкивающихся частиц, для A_k^* можно написать кинетическое уравнение

$$\frac{B_i \delta(v - v_i)}{4\pi v_i^2} + v^*(v) f(v) = \left(\frac{1}{\tau} + v(v) \right) f_i^*(v), \quad (10)$$

откуда

$$f_i^*(v) = \frac{B_i \delta(v - v_i)}{4\pi v_i^2 \left(\frac{1}{\tau} + v(v) \right)} + f(v) \frac{v^*(v)}{\frac{1}{\tau} + v(v)}, \quad (11)$$

где

$$v(v) = \int |v - v'| \sigma(|v - v'|) f(v') d^3v',$$

$$v^*(v) = \int |v - v'| \sigma(|v - v'|) f_i^*(v') d^3v',$$

σ — сечение процесса (9), τ — радиационное время жизни атома, $f(v)$ — функция распределения нормальных атомов.¹

Сечение σ передачи возбуждения определяется характером перехода $A_k^* \rightarrow A$ и для диполь-дипольного, диполь-квадрупольного и квадруполь-квадрупольного переходов зависимость $\sigma(v)$ имеет вид [8]: $\sigma(v) \sim 1/v$; $\sigma(v) \sim 1/v^{3/2}$; $\sigma(v) \sim 1/v^{5/2}$. В случае $\sigma \sim 1/v$ точным решением уравнения (10) является

$$f_i^*(v) = \frac{B_i \delta(v - v_i)}{4\pi v_i^2 \left(\frac{1}{\tau} + \nu \right)} + \frac{B_i \nu \tau}{\frac{1}{\tau} + \nu} \frac{f(v)}{N_0}, \quad (12)$$

N_0 — концентрация нормальных атомов.

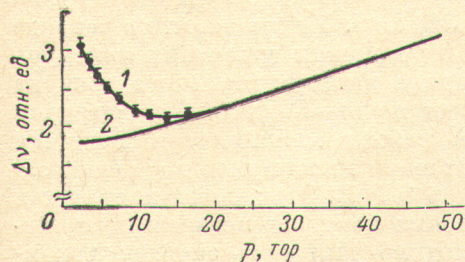


Рис. 5. Зависимость ширины контура линии 5852 Å в послесвечении (1) и в разряде (2) от давления (ток — 10 мА).

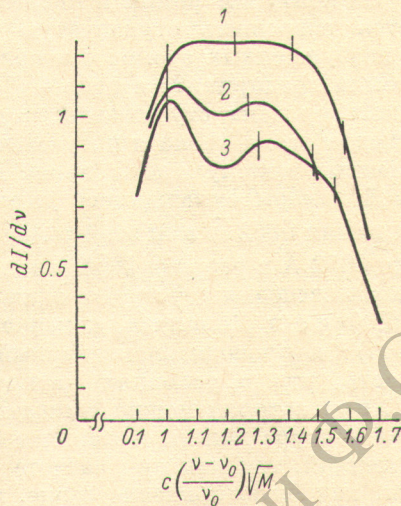


Рис. 6. Результаты расчета $dJ/d\nu$ по (3б) для случая $T=355$ К соответствующей ширине доплеровского контура $\Delta\nu=0.043$ см⁻¹.

$E_i=1$ эВ + ΔE_i , 1 — $\Delta E=0.5$ эВ, $i=0+3$.
2 — $\Delta E=0.6$ эВ, $i=0+2$. 3 — $\Delta E=0.7$ эВ, $i=0+2$. Штрихами отмечены значения E_i .

Если частота столкновений зависит от скорости, можно, используя в качестве первого приближения (12) с $\nu=\nu(v_i)$, найти решение в следующем приближении:

$$\tilde{f}_i^* = f_i^* + f(v) \frac{B_i \nu(v_i)}{N_0 \left[\frac{1}{\tau} + \nu(v_i) \right]} \frac{1 - \frac{\nu(v, v_i)}{\nu(v_i)}}{\frac{1}{\tau} + \nu(v)}, \quad (13)$$

где

$$\nu(v, v_i) = \frac{N_0}{4\pi v_i^2} \int \delta(v' - v_i) |v - v'| \sigma(|v - v'|) d^3v'.$$

Из (13) видно, что при $E_i \gg kT$ (13) мало отличается от (12), так как $\nu(v, v_i)/\nu(v_i) \approx 1$.

Если в процессе рекомбинации участвуют различные возбужденные состояния молекулярных ионов, функция распределения излучающих атомов находится следующим образом:

$$f^* = \sum_i f_i^*. \quad (14)$$

Контур линии таких атомов описывается суммой налагающихся прямоугольников и доплеровского контура с шириной $\Delta\nu = \sqrt{2} \nu_i$ (мы предполагаем, что температуры молекулярных ионов и нормальных атомов одинаковы).

¹ Функции распределения нормированы на концентрации соответствующих частиц: $4\pi \int f(v) v^2 dv = N$.

На основании проведенного анализа можно считать, что результирующий контур линий в послесвечении является суммой свертки контуров (8) с доплеровским контуром с шириной $\Delta\nu = \Delta\nu_1$ и доплеровского контура с шириной $\Delta\nu = \sqrt{2} \Delta\nu_1$.

Непосредственное исследование рекомбинации молекулярных ионов $A_2^{+(\ast)}$ по контурам линий в послесвечении возможно в том случае, если удастся разрешить ступенчатую структуру, соответствующую излучению возбужденных атомов с энергиями $E_i/2$. Попытка такого исследования была предпринята в работе [9], в которой, по мнению авторов, была зарегистрирована ступенчатая структура контуров линий $2p^53p-2p^53s$ -переходов атома неона в послесвечении, связанная с рекомбинацией возбужденных молекулярных ионов Ne_2^+ . В этом эксперименте стенки разрядной камеры охлаждались до температуры 77 К. Доплеровская ширина линии 5852 Å при этой температуре $\Delta\nu \approx 0.02 \text{ см}^{-1}$. Ширина контура линии 5852 Å в разряде [9] была $\Delta\nu \approx 0.043 \text{ см}^{-1}$. Учитывая, что в разряде и в послесвечении действуют одни и те же причины уширения контуров линий (эффект Доплера, конечная ширина инструментального контура и т. д.)² и проводя элементарный расчет по (3–6) (рис. 6),³ нетрудно показать, что в условиях цитируемой работы минимальная величина ΔE_{\min} , при которой можно ожидать появления максимумов на производной от контура линии, составляет $\Delta E_{\min} \geq 0.5 \text{ эВ}$. Эта величина является заниженной, так как при расчете уширения контуров линий в послесвечении, как было показано выше, необходимо учитывать энергию рекомбинирующего электрона. Резюмируя приведенные соображения, мы считаем, что данная авторами [9] интерпретация неоднородностей, отстоящих друг от друга на расстоянии 0.2–0.3 эВ, на контурах линий неона в послесвечении как проявление структуры уровней молекулярного иона Ne_2^+ , является необоснованной.

Если в результате эксперимента получаются гладкие контуры, информация о роли возбужденных молекулярных ионов в процессе диссоциативной рекомбинации может быть получена следующим образом. Заменим дискретное распределение молекулярных ионов по возбужденным состояниям непрерывным

$$dA_2^+(E) = A_2^+ \Psi(E) dE. \quad (15)$$

Тогда аналогично (4)

$$dA_k^*(\varepsilon) \sim A_2^+ d\varepsilon \int_0^\infty \Psi(2\varepsilon - E_e) f_e(E_e) \sigma_k(2\varepsilon - E_e; E_e) E_e dE_e. \quad (16)$$

Считая $kT_e \ll E_{i\max} - E_0$, из (16) получим

$$dA_k^*(\varepsilon) \sim A_2^+ n_e \Psi(2\varepsilon) a_k(2\varepsilon) d\varepsilon,$$

где

$$a_k(E) = \frac{1}{n_e} \int_0^\infty \sigma_k(E; E_e) f_e(E_e) E_e dE_e,$$

откуда легко находится вид контура линии

$$I_k(\nu) = \int_{E_0}^\infty \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}} a_k(2\varepsilon) \Psi(2\varepsilon) d\varepsilon. \quad (17)$$

² Штарковское уширение линии при концентрации электронов $n_e \leq 10^{10} \text{ см}^{-3}$, имевшей место в работе [9], пренебрежимо мало.

³ Значение энергии $E_0 = 1 \text{ эВ}$, взятое нами для расчета $dI/d\nu$, соответствует случаю образования в процессе диссоциативной рекомбинации иона Ne_2^+ атомов неона в состояниях $2p^53p$.

Таким образом, проведя предварительную обработку экспериментальной записи контура линии с учетом процесса (9) и теплового движения молекулярных ионов, из (17) можно найти функцию $\alpha_k \Psi$

$$\alpha_k (2E_v) \Psi (2E_v) = -\text{const} \frac{dJ_k(v)}{dv}, \quad (18)$$

что позволяет определить вклад различных состояний молекулярного иона в процесс диссоциативной рекомбинации.

Проведенное рассмотрение и полученные экспериментальные результаты позволяют сделать следующие выводы. В расчетах контуров линий при заселении уровней вследствие диссоциативной рекомбинации молекулярных ионов необходимо учитывать энергию рекомбинирующих электронов. Особенно заметной роль электронов в формировании контура линии может быть в раннем послесвечении разряда.

Контур спектральных линий в послесвечении могут быть использованы для получения информации о вкладе возбужденных молекулярных ионов в процесс диссоциативной рекомбинации. При этом на основании (18) можно определить величину $\alpha \Psi (E)$, пропорциональную числу молекулярных ионов с энергией возбуждения E . Обработка экспериментальных контуров линий должна проводиться с учетом процесса передачи возбуждения, роль которого становится заметной уже при давлении в несколько торр.

Литература

- [1] Б. М. Смирнов. Ионы и возбужденные атомы в плазме. Атомиздат, М., 1974.
- [2] T. F. O'Malley, Phys. Rev., 185, 101, 1969.
- [3] A. J. Cunningham, R. M. Hobson, Phys. Rev., 185, 98, 1969.
- [4] R. S. Mulliken. Phys. Rev., 136, 4A, 962, 1964.
- [5] T. F. O'Malley. J. Chem. Phys., 51, 332, 1969.
- [6] В. А. Иванов. Опт. и спектр., 44, 391, 1978.
- [7] W. A. Rogers, M. A. Biondi. Phys. Rev., 134, A1215, 1964.
- [8] И. И. Соболевман, Введение в теорию атомных спектров. Физматгиз, М., 1963.
- [9] L. Frommhold, M. A. Biondi. Phys. Rev., 185, 244, 1969.

Поступило в Редакцию 20 апреля 1978 г.