

О ПЕРЕДАЧЕ МОМЕНТА ИМПУЛЬСА ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ ЭЛЕКТРОНАМИ РАЗНЫХ ЭНЕРГИЙ

С. Н. Андреев¹, В. Н. Очкин^{1,2}, С. Ю. Савинов^{1,2}, С. Н. Цхай¹

Измерены интенсивности линий $I_{Q(1)}$ и $I_{Q(3)}$ колебательного перехода $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$ системы полос Фулхера при возбуждении молекул водорода электронным пучком. Энергия электронов в пучке $\varepsilon_e = 15 \dots 30$ эВ, ($\Delta\varepsilon_e \sim 1$ эВ). Оценены эффективные сечения для процессов возбуждения состояния $H_2(d^3\Pi_u, v = 0)$ электронным ударом как без изменения момента импульса молекулы, так и с заметной передачей момента импульса. Процессы с заметной передачей момента импульса наиболее эффективны в припороговой области энергий возбуждения ($E_{\text{thr}} = 14$ эВ $< E_e \leq 18$ эВ), и связаны с образованием промежуточной составной системы – отрицательного иона в квазидискретном состоянии.

Ключевые слова: электронный удар, промежуточная составная система, отрицательный ион в квазидискретном состоянии, передача момента импульса, возбужденные электронные состояния молекул.

Введение. Возбуждение электронных состояний молекул электронным ударом исследовалось многократно (см. ссылки, напр., в [1–8]). Интерес к этим исследованиям обусловлен, прежде всего, тем, что измерения интенсивностей вращательных линий электронно-колебательных полос молекулярных спектров лежат в основе спектральных методов диагностики плазмы и газовых потоков [5]. Наиболее подробная информация извлекается из экспериментов с электронными пучками, распространяющимися в газе из исследуемых молекул или со скрещенными электронно-молекулярными пучками. Измерения интенсивности свечения полос в возбужденных спектрах в зависимости от

¹ ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: savinov@sci.lebedev.ru.

² Московский физико-технический институт (государственный университет), МФТИ, 141700 Россия, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., 9.

энергии электронов (оптические функции возбуждения) дают сведения о вероятности электронно-молекулярных неупругих столкновений. В подобного рода экспериментах молекулы находятся преимущественно в основном электронно-колебательном состоянии и для определения сечения возбуждения отдельных колебательных уровней возбужденных электронных состояний достаточно монохроматизации энергий электронов пучка $\sim 0.1-0.3$ эВ, что сочетается с возможностями регистрации возникающего свечения [9]. Характерный же масштаб вращательной структуры для не слишком легких молекул $\sim 10^{-3}$ эВ, поэтому в основном электронно-колебательном состоянии, как правило, заселено значительное количество вращательных уровней. Это обстоятельство затрудняет определение сечений индивидуальных вращательных переходов. Длительное время при этих обстоятельствах доминировала точка зрения, что при возбуждении электронно-колебательных состояний легкий электрон не передает молекуле сколь-нибудь заметного момента импульса.

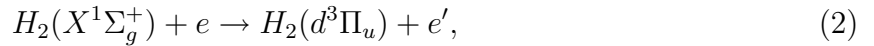
Будем характеризовать состояние молекулы полным моментом импульса (без спина) \mathbf{K} (с квантовым числом K), складывающимся из орбитального момента связанных электронов и момента вращения ядер. Тогда при возбуждении электронным ударом должно выполняться правило отбора $\Delta K = K' - K^0 = 0$ (штрихованные величины относятся к возбужденному, а с индексом 0 к основному электронному состояниям). Отсюда следует, что если в основном электронном состоянии вращательное распределение – бoльцмановское, то между вращательными температурами T_R^0 и T_R' основного и возбужденного состояний выполняется соотношение

$$T_R^0 B_v' = T_R' B_v^0, \quad (1)$$

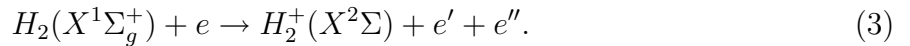
где B_v' и B_v^0 – соответствующие вращательные постоянные. Это положение резюмировано, в частности, в известной монографии [6]. Соотношение (1) используется для определения температуры нейтральной компоненты плазмы по относительным интенсивностям вращательных линий электронно-колебательных полос спектра излучения молекулы. Однако анализ результатов последующих экспериментов по возбуждению электронных состояний молекул показал, что реальная ситуация сложнее. Эксперименты в работе [10] показали, что в условиях газоразрядной плазмы при возбуждении электронных состояний молекул электронным ударом возможна передача молекуле значительных моментов импульса. Анализ экспериментальных данных по скоростям заселения электронно-колебательно-вращательных уровней молекулы водорода электронным ударом, проведенный в [11], позволил выяснить физический механизм передачи момента импульса молекулам при их возбуждении в низкотемпературной плазме, и

разработать модель для расчета относительных вероятностей возбуждения вращательных уровней. В основе этой модели лежит предположение, что доминирующий процесс возбуждения электронных состояний молекул в плазме должен происходить через образование промежуточной составной системы – отрицательного иона в квазидискретном состоянии, при этом температура электронов предполагалась заданной. В настоящей работе исследуется влияние энергии электронов на эффективность передачи момента импульса.

Эксперимент. Нами были проведены эксперименты по возбуждению H_2 электронным пучком. Техника и методика проведения измерений описана в [12]. Давление водорода в камере взаимодействия пучка с газом составляло $(5 - 9) \cdot 10^{-3}$ Торр, ток пучка $(4 - 5) \cdot 10^{-6}$ А. В условиях малого тока и малых плотностей молекул температура газа в камере составляла $T \approx 300$ К. Были измерены интенсивности линий $I_{Q(1)}$ и $I_{Q(3)}$ колебательного перехода $v' = 0 \rightarrow v'' = 0$ системы полос Фулхера $d^3\Pi - a^3\Sigma$. Исследования проводились при $\varepsilon_e = 15 \dots 30$ эВ, разброс энергий в используемом электронном пучке $\Delta\varepsilon_e \sim 1$ эВ. Снизу энергия ограничена порогом реакции



составляющим $E_{\text{thr}} = 13.97$ эВ. Верхний предел (30 эВ) исключает возможность возбуждения водорода вторичными электронами, образующимися при ионизации



Порог реакции (3) – $E_i = 15.43$ эВ. Если первичные электроны e обладают энергией $\varepsilon_e > E_i + E_{\text{thr}}$, то электроны e' или (и) e'' могут давать вклад в процесс (2).

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлена зависимость интенсивности линии $I_{Q(1)}$ от энергии возбуждающих электронов в относительных единицах (зависимость 1). Экспериментальные данные нормированы условием, чтобы при $E_e = 15$ эВ $I_{Q(1)}$ равнялась 1. Видно, что с ростом E_e сначала наблюдается увеличение интенсивности линии, затем в окрестности $E_e \approx 23$ эВ значительный спад и при $23 \text{ эВ} < E_e \leq 30 \text{ эВ}$ достаточно медленное уменьшение интенсивности линии. Так при изменении энергии электронов от $E_e = 18$ эВ до $E_e = 23$ эВ интенсивность $I_{Q(1)}$ уменьшилась более чем в три раза, при увеличении энергии электронов от $E_e = 23$ эВ до $E_e = 30$ эВ $I_{Q(1)}$ уменьшилась в 1.75 раз.

Инвариантность гамильтониана гомоядерной молекулы относительно перестановки ядер определяет различную кратность вырождения вращательных уровней. В соответствии с симметрией координатной части полной волновой функции (симметричная –

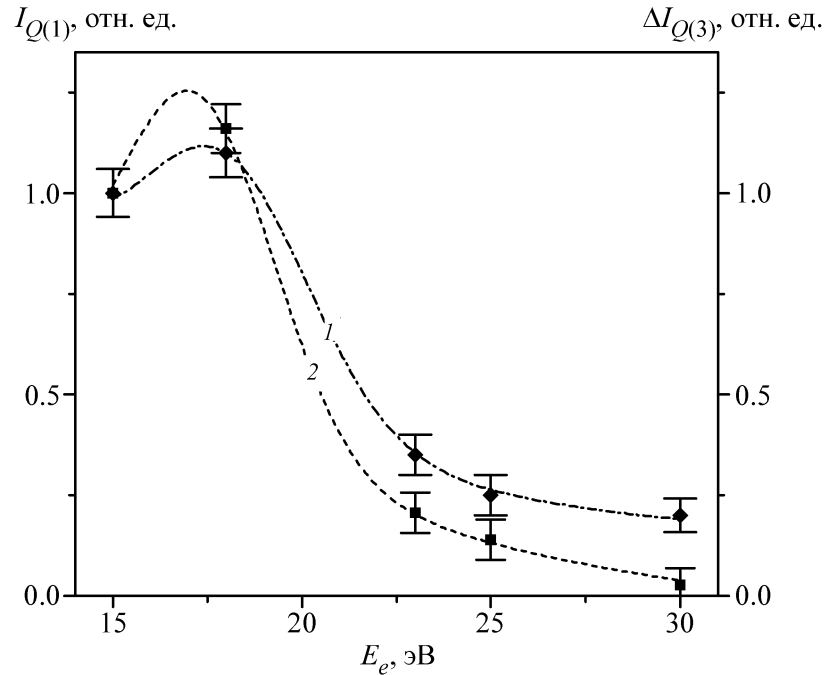


Рис. 1: Зависимости интенсивности линии $I_{Q(1)}$ (1) и $\Delta I_{Q(3)}$ ($\Delta K = 2$) (2) от энергии электронов (в относительных единицах).

s , антисимметричная – a) по отношению к операции перестановки ядер с полуцелым ядерным спином I , ядерные статистические веса молекулы соотносятся как

$$\frac{g_s}{g_a} = \frac{i}{i+1}. \quad (4)$$

Для водорода $i = 1/2$ и $g_s/g_a = 1/3$. Полный ядерный спин молекулы I может принимать значения $I = 0$ и 1 (пара- и ортоводород соответственно). Значение $I = 0$ соответствует симметричным вращательным уровням (K – четное), $I = 1$ – антисимметричным (K – нечетное) [13]. Из-за чрезвычайной слабости взаимодействия ядерных спинов с электронами вероятность изменения суммарного ядерного спина молекулы при возбуждении электронным ударом очень мала, т.е. орто- и парамодификации не переходят одна в другую при возбуждении молекулы и их можно рассматривать как два различных газа. В табл. 1 представлены относительные заселенности N_K^0 вращательных уровней K^0 основного электронного состояния $\text{H}_2(X^1\Sigma_g^+, v = 0)$ при $T = 300$ К. Для ортоводорода экспериментальные данные нормированы условием, чтобы сумма заселенностей вращательных уровней равнялась 1, при этом соответствующая сумма для параводорода оказывается в 3 раза меньшей. Для удобства сравнения делитель 3 выне-

сен за скобки. Из табл. 1 видно, что в исследуемых условиях в основном электронном состоянии $H_2(X^1\Sigma_g^+, v = 0)$ у ортоводорода заселено практически лишь два вращательный уровня ($K^0 = 1, 3$), причем 90% молекул заселяют уровень $K^0 = 1$ и 10% – уровень $K^0 = 3$.

Т а б л и ц а 1

Относительные заселенности N_K^0 вращательных уровней K^0 основного электронного состояния $H_2(X^1\Sigma_g^+, v = 0)$ при $T = 300$ К

K^0	N_K^0
0, параводород	(0.5397):3
1, ортоводород	0.8946
2, параводород	(0.4479):3
3, ортоводород	0.1046
4, параводород	(0.0124):3
5, ортоводород	$8 \cdot 10^{-4}$

Поскольку заселенность уровня основного состояния $X^1\Sigma_g^+, v = 0$ с $K^0 = 1$ почти на порядок величины больше заселенности $X^1\Sigma_g^+, v = 0$ с $K^0 = 3$, можно считать, что уровень $d^3\Pi_u, v = 0, K' = 1$ заселяется в результате возбуждения молекул ортоводорода прямым электронным ударом без изменения момента импульса молекулы, т.е. при переходе $K^0 = 1 \rightarrow K' = 1 (\Delta K = K' - K^0 = 0)$. Соответственно, зависимость для линии $Q(1)$, приведенная на рис. 1, представляет собой эффективное сечение для процесса возбуждения состояния $d^3\Pi_u, v = 0$ электронным ударом без изменения момента импульса молекулы.

Уровень $d^3\Pi_u, v = 0, K = 3$ заселяется как при переходах $K^0 = 3 \rightarrow K' = 3 (\Delta K = K' - K^0 = 0)$, так и при переходах $K^0 = 1 \rightarrow K' = 3 (\Delta K = K' - K^0 = 2)$. В [11] установлено, что переходы с $\Delta K > 1$ могут происходить только через стадию образования короткоживущих отрицательно заряженных молекулярных ионов в квазидискретных состояниях. Вклад ΔI процессов с $\Delta K > 1$ в интенсивность $I_{Q(3)}$ легко вычислить по формуле

$$\Delta I_{Q(3)}(\Delta K = 2) = I_{Q(3)} - I_{Q(1)} \frac{N(K' = 3)}{N(K^0 = 1)}. \quad (5)$$

Величину $\Delta I_{Q(3)}(\Delta K = 2)$ можно использовать как характеристику эффективности процессов, идущих через образование короткоживущих отрицательных молекулярных ионов. На рис. 1 в относительных единицах представлена зависимость $\Delta I_{Q(3)}(\Delta K = 2)$

(зависимость 2) от энергии электронов. Зависимость нормирована условием, чтобы при $E_e = 15$ эВ $\Delta I_{Q(3)}(\Delta K = 2) = 1$. Эта зависимость характеризует эффективное сечение для процессов возбуждения электронного состояния $d^3\Pi_u, v = 0$ молекул водорода с заметной передачей момента импульса. Из рис. 1 видно, что при $E_e \leq 18$ эВ эффективность таких процессов весьма высока, далее с ростом энергии электронов наблюдается резкий спад – при изменении энергии от $E_e = 18$ эВ до $E_e = 23$ эВ величина $\Delta I_{Q(3)}(\Delta K = 2)$ уменьшается почти в шесть раз, а при $E_e > 30$ эВ процессы возбуждения через образование короткоживущих отрицательно заряженных молекулярных ионов практически не идут. Уровень $X^1\Sigma_g^+, v = 0$ с $K^0 = 1$ может заселяться как с образованием короткоживущих отрицательно заряженных молекулярных ионов, так и в результате обычных процессов возбуждения электронным ударом. Сопоставление зависимостей 1 и 2, представленных на рис. 1, показывает, что возбуждение электронного состояния $X^1\Sigma_g^+, v = 0$ электронами с энергией $E_e \leq 18$ эВ происходит через образование промежуточной составной системы – отрицательного иона в квазидискретном состоянии. При $18 \text{ эВ} < E_e \leq 23 \text{ эВ}$ вклад процессов как с образованием короткоживущих отрицательно заряженных молекулярных ионов, так и в результате обычных процессов возбуждения электронным ударом приблизительно одинаков, а при $E_e > 25$ эВ уже доминируют обычные процессы возбуждения электронным ударом.

Работа выполнена за счет средств Российского научного фонда (Проект № 14-02-00784).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Б. М. Смирнов, *Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме* (М., Атомиздат, 1968).
- [2] Г. Ф. Друкарев, *Столкновение электронов с атомами и молекулами* (М., Наука, 1978).
- [3] А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов, *Элементарные процессы в плазме в: Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том 1* под редакцией В.Е. Фортова (М., Наука, 2000), с. 190-266.
- [4] S. Adamson, V. Astapenko, M. Deminskii, et al., *Chem. Phys. Lett.* **436**, 308 (2007).
- [5] В. Н. Очкин, *Спектроскопия низкотемпературной плазмы* (М., Физматлит, 2010).
- [6] G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure. 1. Spectra of diatomic molecules*. 2nd ed. N.Y.: D. van Nostrand, 1951.
- [7] В. Н. Очкин, С. Ю. Савинов, Н. Н. Соболев, *Труды ФИАН* **157**, 6 (1985).

- [8] Д. К. Оторбаев, В. Н. Очкин, П. Л. Рубин и др., Труды ФИАН **157**, 86 (1985).
- [9] В. В. Скубенич, М. М. Повч, И. П. Запесочный, Хим. выс. энергий, **11**, 116 (1977).
- [10] Д. К. Оторбаев, В. Н. Очкин, С. Ю. Савинов и др., Письма в ЖЭТФ **28**(6), 424 (1978).
- [11] С. Н. Андреев, В. Н. Очкин, С. Ю. Савинов, С. Н. Цхай, ЖЭТФ **135**(6), 1079 (2009).
- [12] Е. Йованович–Курепа, Я. Марендич, С. Ю. Савинов, Краткие сообщения по физике ФИАН, № 8, 56 (1983).
- [13] A. Farkas, *Orthohydrogen, parahydrogen and heavy hydrogen* (Cambridge University Press, 1935).

Поступила в редакцию 26 ноября 2014 г.