

СУПЕРПОЗИЦИЯ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ МОЛЕКУЛ  
В НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЕ И СТАТИСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ  
РАСПАДА ВОЗБУЖДЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ

В. Н. Очкин, С. Ю. Савинов, Н. Н. Соболев

УДК 537.525

Рассматривается возможность описания распределений молекул  $\text{OH}$  и  $\text{N}_2$  по вращательным уровням в неравновесной плазме в статистической модели распада возбужденных комплексов  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{N}_2$ . Показана возможность экстраполяции "горячего" распределения на область суперпозиции с "холодным" распределением для малых вращательных квантовых чисел.

На примерах молекул азота и гидроксила нами было показано в работе /1/, что присутствие вращательно-"горячих" молекул, образующихся в неравновесной плазме при взаимодействиях тяжелых частиц, должно быть учтено при измерениях газовой температуры. Важным при рассмотрении суперпозиции "холодного" и "горячего" распределений является экспериментально установленный факт, что большая (в энергетическом масштабе) часть "горячего" распределения описывается бoльцмановской зависимостью. При этом область экстраполяции высокотемпературной зависимости на малые вращательные квантовые числа, где имеется суперпозиция и холодного, и "горячего" распределений, мала по сравнению с областью бoльцмановского "горячего" распределения, наблюдаемой непосредственно в эксперименте. Последнее делает такой подход достаточно надежным и оправдывается практически (см. /1/).

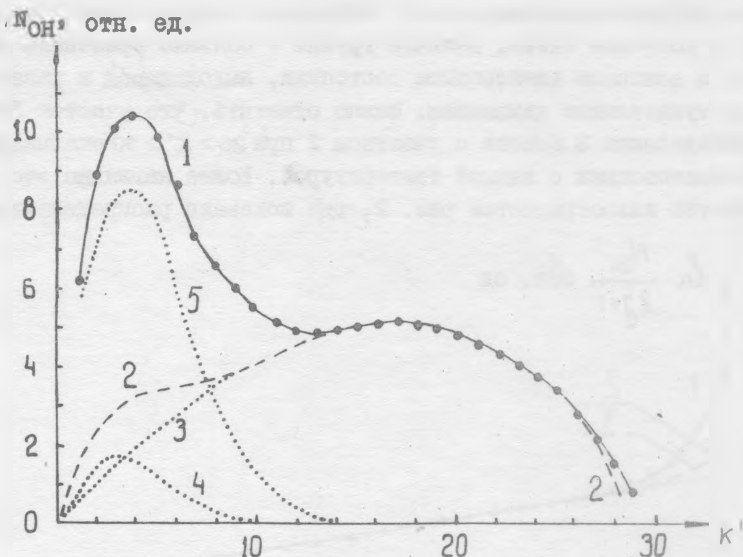
Несмотря на это, вопрос о происхождении бoльцмановского (с точностью до чередования интенсивностей) "горячего" распределения заслуживает обсуждения. Сам факт наличия бoльцмановского ансамбля говорит о случайном, статистическом характере образования частиц в выделенных энергетических состояниях. По этой

причине целесообразно сопоставить полученные результаты со статистической теорией реакций спонтанного распада комплексов, имеющих избыток энергии над энергией связи. Существует большое количество работ, посвященных этой проблеме (см. ссылки, например, в /2/) и основанных на предложениях Ландау, Касселя и Ферми.

При таком подходе динамика реакции не рассматривается и вводится предположение о статистическом характере энергетических перераспределений внутри системы частиц в области их сильного взаимодействия. Задача о нахождении вида распределения частиц по вращательным состояниям после распада сводится к вычислению фазовых интегралов в области взаимодействия с учетом законов сохранения энергии - импульса. При этом избыток энергии  $E$  определяется из эксперимента в соответствии с максимальным наблюдаемым в спектре уровнем  $K^*$  ( $E = \nu K^*(K^* + 1)$ ).

а) Гипроксид. Распад электронно-возбужденной молекулы воды рассмотрен в работе /3/ в связи с экспериментами по диссоциации  $H_2O$  при фотоллизе и в электронных пучках (энергии 20 - 1000 эВ). На рис. 1 приведены распределения молекул  $OH$  ( $A^2\Sigma, v' = 0$ ) по вращательным уровням  $K'$ , рассчитанные в /3/ и полученные нами экспериментально /1/.

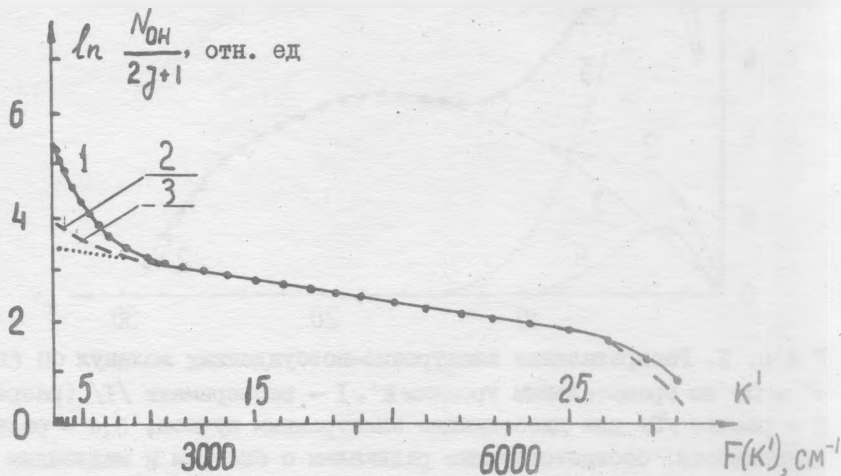
На рис. 1 кривая 1 - экспериментальная, получена по спектру излучения разряда в парах воды (давление 4 тор, ток 30 мА, диаметр разрядной трубки 20 мм), кривая 2 - результат расчета /3/. Видно, что в области больших  $K'$  ( $>12$ ) расчет практически совпадает (зависимости 1 и 2 "сшиты" при  $K' = 18$ ) с экспериментом. В области малых  $K'$  зависимости 1 и 2 резко различны. Перегиб на расчетной кривой 2 связан с существованием термической группы  $OH$ , возникающей из-за начального вращения электронно-возбужденных молекул воды /3/. В соответствии с /3/ при аналитическом описании полной зависимости 2 наличие термической группы проявляется в виде множителя  $(2K' + 1) \exp\{-0,08K'(K' + 1)\}$ . Это позволяет представить зависимость 2 как суперпозицию распределений термической бальцмановской группы 4 и группы 3 "горячих" (в соответствии с используемой нами в /1/ терминологией) молекул  $OH$ . Вклад группы 4 замечен лишь в области  $K' < 10$  (расчет /3/ соответствует температуре газа 300 К). Таким образом, распределение "горячих" молекул описывается статистической теорией в виде зависимости 2 в области  $K' > 10$  и участка 3 в области  $K' < 10$ .



Р и с. I. Распределение электронно-возбужденных молекул OH ( $\Delta v' = 0$ ) по вращательным уровням  $K'$ . 1 - эксперимент /1/ (разряд); 2 - расчет /3/ для диссоциации электронным пучком; 3,4 - расчетные зависимости, соответствующие радикалам с быстрым и медленным вращением при диссоциации электронным пучком; 5 - "холодная" группа (разряд)

Исключение из распределения I части, соответствующей "горячим" молекулам, позволяет выделить зависимость 5 для "холодной" группы радикалов OH ( $\Delta^2\Sigma$ ,  $v' = 0$ ). В обсуждаемых условиях плотность группы 5 не менее чем в 5 раз (даже при разряде в парах воды без гелия /1/) превышает плотность группы 4. Группа 5, таким образом, образуется вследствие двух параллельно происходящих процессов - спонтанного распада электронно-возбужденных молекул  $H_2O$  и прямого электронного возбуждения радикалов из основного состояния OH ( $\chi^2\Pi$ ). При этом основной вклад дает прямое электронное возбуждение, обладающее "копирующими" свойствами в отношении сохранения вращательной температуры для молекул с близкими вращательными постоянными в основном и возбужденном электронных состояниях /1,4/. В реальных условиях эксперимента вклад группы

4 не нарушает бoльшмановского характера распределения 5, поскольку, в конечном счете, наличие группы 4 обязано вращениям молекул воды в основном электронном состоянии, находящемся в равновесии с поступательным движением. Важно отметить, что участок "горячего" распределения 3 вместе с участком 2 при  $26 > k' > 10$  оказываются бoльшмановскими с единой температурой. Более наглядно это обстоятельство иллюстрируется рис. 2, где показаны распределения I - 3



Р и с. 2. Полулогарифмические зависимости плотности молекул OH на единицу статистического веса от энергии вращательных термов. Обозначения кривых те же, что на рис. I

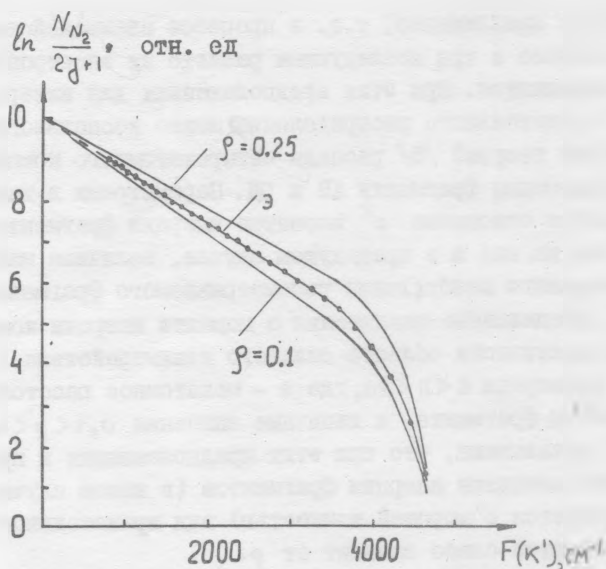
в виде полулогарифмических зависимостей плотности радикалов OH ( $A^2\Sigma$ ,  $v' = 0$ ) на единицу статистического веса от энергии вращательных термов  $F(k')$ .

б) Азот. Исследования /I/ показывают, что образование "горячих" молекул  $N_2$  ( $C^3\Pi$ ), проявляющихся в спектре  $2^+$  системы азота, связано с тушением метастабильных молекул  $N_2$  ( $E^3\Sigma$ ) при столкновениях их с молекулами в основных состояниях  $N_2$  ( $X^1\Sigma$ ). Предположим, что при таком столкновении мгновенно (имеется в виду, что время изменения электронной конфигурации существенно меньше характерного времени движения ядер) изменяется электронная конфигурация сталкивающихся молекул и образуется сильно взаимодействующий комплекс  $N_4$ . Будем также считать, что справедливо

адиабатическое приближение, т.е. в процессе взаимодействия молекул в комплексе и при последующем разлете их электронные состояния не изменяются. При этих предположениях для интерпретации "горячего" вращательного распределения можно воспользоваться статистической теорией /5/ распада четырехатомного комплекса ABCD на двухатомные фрагменты AB и CD. Параметрами в данном случае оказываются отношение  $\rho^2$  моментов инерции фрагментов и комплекса и, так же, как и в предыдущем случае, величина максимального вращательного возбуждения рассматриваемого фрагмента. Трудно сделать определенные заключения о моменте инерции комплекса  $N_4^+$ , однако практически область сильного взаимодействия ограничивается размерами  $a < R < 2d$ , где  $a$  — межатомное расстояние в рассматриваемом фрагменте, и типичные значения  $0,1 < \rho < 0,3$ . Расчеты /5/ показывают, что при этих предположениях и при условии равенства моментов инерции фрагментов (в нашем случае последнее выполняется с хорошей точностью) вид вращательного распределения фрагментов слабо зависит от  $\rho$ .

На рис. 3 приведены полулогарифмические зависимости плотности молекул  $N_2$  ( $\sigma^3\Pi, v' = 0$ ) на единицу статистического веса от энергии вращательных термов, рассчитанные по статистической теории. В соответствии с нашими наблюдениями  $K^* \sim 50 / I$ . Две расчетные зависимости соответствуют  $\rho = 0,1$  и  $\rho = 0,25$ . Здесь же приведена экспериментальная зависимость для "горячей" группы  $N_2$  ( $\sigma^3\Pi$ ). Видно, что теоретические зависимости удовлетворительно коррелируют с экспериментом. Интересно отметить, что предположение о выполнении адиабатического приближения оставляет возможность объяснить и эффект аномального чередования интенсивности  $I$  в спектре излучения  $2^+$  системы  $N_2$  при переходах молекул "горячей" группы. Для описания чередования заселенностей в  $\Lambda$ -компонентах вращательных уровней в число исходных предпосылок статистической теории должно быть введено условие сохранения симметрии общей волновой функции взаимодействующих фрагментов.

Поступила в редакцию  
9 сентября 1979 г.



Р и с. 3. Плотности электронно-возбужденных молекул  $N_2$  ( $S^3\Pi$ ,  $v'' = 0$ ) на вращательных уровнях  $K'$  на единицу статистического веса в зависимости от энергии вращательных термов. Э - экспериментальная зависимость /1/, разряд в смеси  $CO - N_2 - He$  (1:2,5:10) при давлении 1 тор и токе 5 мА в трубке диаметром 20 мм, охлаждаемой жидким азотом. Сплошные кривые - расчет по статистической модели /4/ при различных  $\rho$  для  $K'' = 50$

#### Л и т е р а т у р а

1. В. Н. Очкин, С. Ю. Савинов, Н. Н. Соболев, ЖПС, 26, 900 (1977); ЖТФ, 47, 1168 (1977); ЖЭТФ, 75, 463 (1978).
2. Е. Е. Никитин, С. Я. Уманский, Статистическая теория бимолекулярных реакций, в сб. "Химия плазмы", вып. I, под ред. Б. М. Смирнова, М., Атомиздат, 1974 г.
3. Т. Horie, T. Kasuga, J. Chem. Phys., 40, 1683 (1964).
4. Д. К. Оторбаев и др., Письма в ЖЭТФ, 28, 424 (1978).
5. M. Kimura, S. Watanabe, T. Horie, J. Phys. Soc. Japan, 32, 1348 (1972).