

УДК 539.196.6

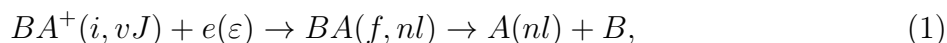
## ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ СЕЧЕНИЙ И КОНСТАНТ СКОРОСТИ ДИССОЦИАТИВНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ $Kr_2^+$ ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ

К. С. Кислов, С. С. Моритака, А. В. Мекшун, А. Н. Маресев,  
А. А. Нарлиц, В. С. Лебедев

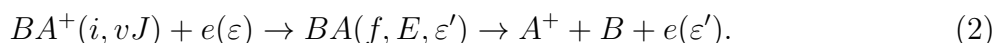
*В широком диапазоне газовых и электронных температур исследованы особенности сечений и констант скоростей диссоциативного возбуждения молекулярных ионов  $Kr_2^+$  электронным ударом. Установлено, что повышение газовой температуры приводит к значительному изменению зависимости сечений процесса от энергии налетающих электронов. Проведено сравнение эффективности процессов диссоциативной рекомбинации с заселением ридберговских уровней и диссоциативного возбуждения ионов  $Kr_2^+$ .*

**Ключевые слова:** диссоциативное возбуждение, плазма, молекулярные ионы, криптон.

*Введение.* Исследование процессов образования и распада молекулярных катионов представляет существенный интерес для прикладных задач разработки источников ВУФ-излучения [1] и мощных газовых лазеров [2, 3], а также для широкого ряда фундаментальных задач физики низкотемпературной плазмы [4–6], химической физики [7], физики ранней вселенной [8] и физики звездных и планетарных атмосфер [9–11]. К одним из наиболее эффективных процессов распада молекулярных ионов в колебательно-вращательном состоянии  $vJ$  относятся процессы диссоциативной рекомбинации



и диссоциативного возбуждения молекулярных ионов электронным ударом




---

ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: kislov93@mail.ru.

Здесь  $\varepsilon$  и  $\varepsilon'$  – энергии внешнего электрона в начальном и конечном каналах реакции,  $E$  – энергия относительного движения ядер при разлете. Оба процесса (1) и (2) протекают в результате резонансного неадиабатического обмена энергией между внутренними электронами катиона  $VA^+$  и внешним электроном  $e$ . Различие между ними состоит в том, что в ходе диссоциативного возбуждения внешний электрон находится в состоянии непрерывного спектра и в начальном, и конечном каналах реакции.

Процесс диссоциативной рекомбинации широко исследован экспериментально и теоретически для различных типов простых и сложных ионов (см., напр., обзоры [12, 13] и книги [14, 15]). Изучение диссоциативного возбуждения также активно проводилось в ряде работ, основная доля которых посвящена рассмотрению ионов водорода и его изотопов [16–18]. Ключевая задача данной работы состояла в теоретическом исследовании диссоциативного возбуждения ионов  $Kr_2^+$  электронным ударом и в его сравнении с процессом диссоциативной рекомбинации, сопровождающимся захватом электрона на ридберговские уровни. Сравнительный анализ проводился путем расчета сечений и констант скоростей исследуемых процессов в условиях, характерных для лабораторной низкотемпературной плазмы инертных газов. Выбор рассматриваемой системы связан с важной ролью данных процессов в плазме смесей инертных газов, применяемых в качестве активных сред мощных газовых лазеров и источников ВУФ-излучения [1–3, 19].

*Теоретический подход.* Расчеты проводились с использованием теоретического подхода, развитого ранее в работах [20–22]. В основе данного подхода лежит применение теории Райса [23] для описания неадиабатических переходов между термами квазимолекулярных ионов  $Rg_2^+$ , а также квазиклассического приближения для описания относительного движения ядер. Полученное в рамках подхода выражение для сечения диссоциативного возбуждения ионов  $Rg_2^+$ , находящихся в состоянии  $vJ$ , имеет следующий вид [20, 21]:

$$\sigma_{vJ}^{\text{de}} \varepsilon = \frac{4\pi^2 g_{\text{de}}}{k^2 T_{vJ}} \int_{R_{\text{min}}^{\text{de}}(\varepsilon)}^{R_{\text{max}}^{\text{de}}(E)} \frac{\Gamma_{\varepsilon \rightarrow \varepsilon'}(R_\omega)}{V_{vJ}(R_\omega)} dR_\omega, \quad (3)$$

$$V_{vJ}(R_\omega) = \sqrt{(2/\mu)(E_{vJ} - U_i(R_\omega) - \hbar^2(J + 1/2)^2/(2\mu R_\omega^2))}, \quad T_{vJ} = \frac{2\pi\hbar}{|E_{vJ} - E_{v\pm 1, J}|}. \quad (4)$$

Здесь  $\varepsilon = \hbar^2 k^2 / 2m_e$  и  $\varepsilon' = \frac{\hbar^2 (k')^2}{2m_e} = \varepsilon - E - E_{vJ}$  – энергии электрона в начальном и конечном каналах реакции (1), а величина  $R_\omega$  определяется из условия  $\Delta U_{fi}(R_\omega) = U_f(R_\omega) - U_i(R_\omega) = \hbar\omega$ , где  $\Delta U_{fi}R$  – разность верхнего и нижнего термов  $U_f$  и  $U_i$  при

межъядерном расстоянии  $R$ ;  $g_{\text{de}} = g_f/g_i$  – отношение статистических весов начального и конечного состояний иона  $\text{Rg}_2^+$ ,  $\mu$  – приведенная масса ядер,  $E_{vJ}$  – энергия молекулярного иона в состоянии  $vJ$ , а  $E$  – энергия относительного движения ядер в конечном канале реакции (2). Величина  $\hbar\omega$  не связана с оптическими переходами, а является просто удобной переменной для определения точки неадиабатического перехода, допустимые значения которой определяются параметрами электронных термов. Пределы интегрирования по  $R_\omega$  задаются уравнениями  $\Delta U_{fi}(R_{\text{min}}^{\text{de}}(\varepsilon)) = \varepsilon$  и  $\Delta U_{fi}(R_{\text{max}}^{\text{de}}(E)) = |E|$ . Величина  $\Gamma_{\varepsilon \rightarrow \varepsilon'}(R_\omega)$  представляет эффективный параметр взаимодействия, который при использовании дипольного приближения описывается простым выражением:

$$\Gamma_{\varepsilon \rightarrow \varepsilon'}(R_\omega) \equiv 2\pi \sum_{lm, l'm'} \left| V_{i\ell m}^{f\varepsilon' l'm'}(R_\omega) \right|^2 = \frac{4}{3\sqrt{3}} \frac{d_{fi}^2(R_\omega)}{(ea_0)^2}, \quad (5)$$

где  $V_{i\ell m}^{f\varepsilon' l'm'}(R)$  – электронный матричный элемент, а  $d_{fi}(R)$  – дипольный матричный элемент перехода.

Особенность молекулярных ионов инертных газов состоит в том, что у них довольно низкие значения колебательного кванта  $\hbar\omega_e$  (для иона  $\text{K}\Gamma_2^+$   $\hbar\omega_e = 23$  мэВ [24]), так что уже при температурах, близких к комнатным, реализуется условие  $\hbar\omega_e \gtrsim k_B T$ . В этом случае необходимо учитывать вклад огромного числа состояний  $vJ$  в полное сечение процесса (1). В данной работе было осуществлено усреднение сечения (3) по функции распределения Больцмана по колебательно-вращательным уровням. С использованием приближения квазиконтинуума  $vJ$ -состояний была получена следующая формула,

$$\sigma_T^{\text{de}}(\varepsilon) = \frac{8\pi^3 \tilde{g}_{\text{de}}}{k^2 Z_{vr}(T)} \left( \frac{\mu k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \times \\ \times \int_{R_{\text{min}}^{\text{de}}(\varepsilon)}^{\infty} \Gamma_{\varepsilon \rightarrow \varepsilon'}(R_\omega) e^{-\frac{D_0 + U_i(R_\omega)}{k_B T}} \frac{\gamma(3/2, |U_i(R_\omega)|/k_B T)}{\Gamma(3/2)} R_\omega^2 dR_\omega, \quad (6)$$

где  $\gamma(3/2, x)$  – неполная нижняя гамма-функция порядка 3/2,  $\Gamma(3/2) = \gamma(3/2, \infty)$ , а  $Z_{vr}$  – колебательно-вращательная статистическая сумма молекулярного иона с энергией диссоциации  $D_0$  (для иона  $\text{K}\Gamma_2^+$   $D_0 = 1.5$  эВ [24]). Окончательное выражение для константы скорости диссоциативного возбуждения при газовой  $T$  и электронной  $T_e$  температурах получается в результате усреднения:  $\alpha^{\text{de}}(T_e, T) = \langle v_\varepsilon \sigma_T^{\text{de}}(\varepsilon) \rangle_{T_e}$ . С использованием распределения Максвелла имеем

$$\alpha^{\text{de}}(T_e, T) = \frac{4\pi \tilde{g}_{\text{de}}}{Z_{vr}(T)} \left( \frac{\mu T}{m_e T_e} \right)^{3/2} \frac{k_B T_e}{\hbar} \int_{R_0}^{\infty} \Gamma_{\varepsilon \rightarrow \varepsilon'}(R_\omega) e^{-\frac{D_e + U_i(R_\omega)}{k_B T} - \frac{\Delta U_{fi}(R_\omega)}{k_B T_e}} \times$$

$$\times \frac{\gamma(3/2, |U_i(R_\omega)|/k_B T)}{\Gamma(3/2)} R_\omega^2 dR_\omega, \quad (7)$$

где  $R_0$  определяется из условия  $U_i(R_0) = 0$ .

Расчеты констант скорости диссоциативной рекомбинации ионов  $Rg_2^+$ , сопровождающейся заселением ридберговских уровней, проводились с использованием развитого в работах [25–27] теоретического подхода, основанного на теории Райса для описания неадиабатических переходов между термами и приближения квазинепрерывного спектра для колебательно-вращательных состояний ионов  $Rg_2^+$ .

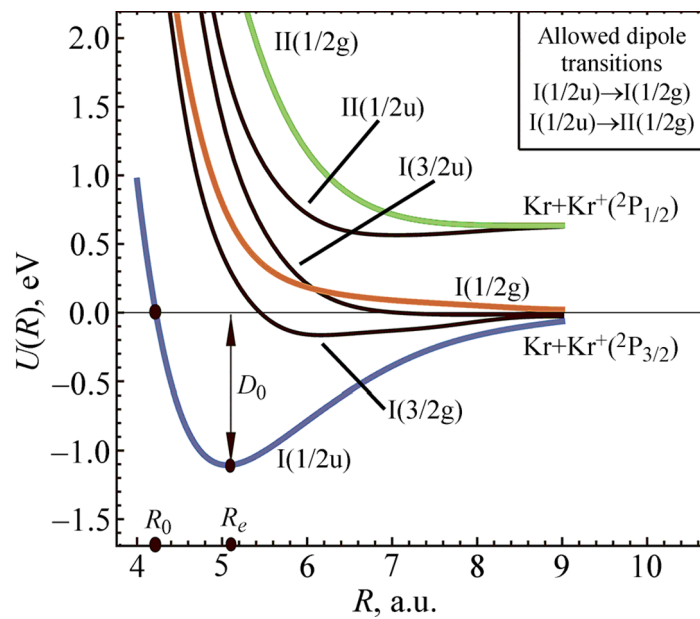


Рис. 1: Структура электронных термов системы  $Kr_2^+$ .

Одна из основных трудностей в теоретическом анализе неадиабатических переходов в системах молекулярных ионов инертных газов, содержащих достаточно тяжелые элементы, состоит в необходимости детального учета релятивистских эффектов при расчете дипольных матричных элементов и электронных термов. Кроме того, ввиду сильного влияния спин-орбитального взаимодействия, процедура анализа усложняется необходимостью учета двух типов возможных дипольных переходов:  $I(1/2)_u \rightarrow I(1/2)_g$  и  $I(1/2)_u \rightarrow II(1/2)_g$  (см. рис. 1). В данном исследовании применялись наиболее актуальные данные по термам  $I(1/2)_u$ ,  $I(1/2)_g$  и  $II(1/2)_g$  и дипольным моментам переходов между ними, взятые из работы [28].

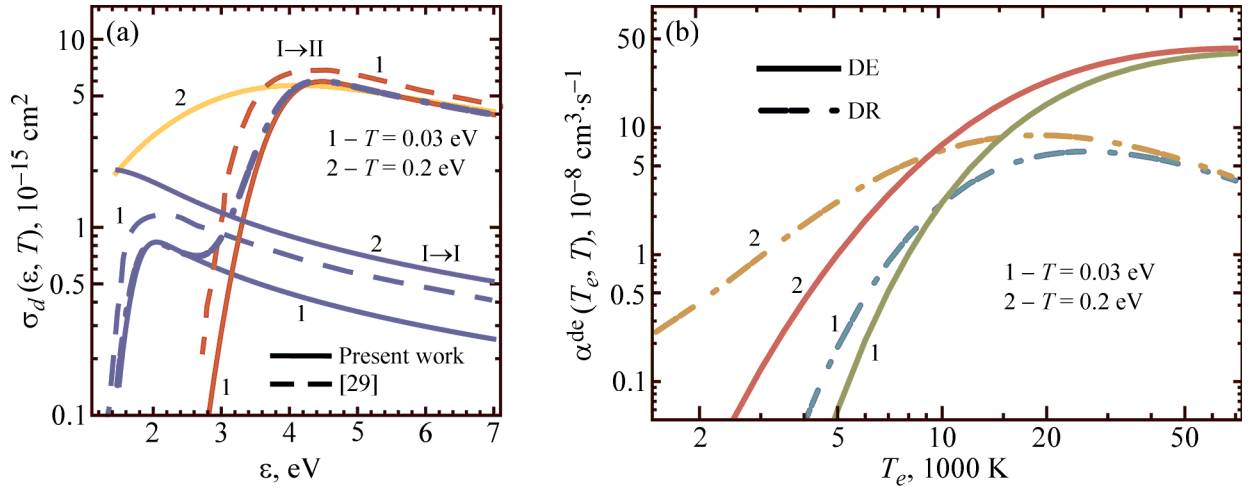


Рис. 2: (а) Сечения диссоциативного возбуждения молекулярного иона  $\text{Kr}_2^+$  при различных газовых температурах в результате переходов  $I(1/2)_u \rightarrow I(1/2)_g$  и  $I(1/2)_u \rightarrow II(1/2)_g$ . Штрихпунктирная кривая – полное сечение с учетом обоих переходов при  $T = 0.03 \text{ эВ}$ . Пунктирные кривые – теоретические данные [29]. (б) Константы скорости диссоциативной рекомбинации на ридберговские уровни (DR) и диссоциативного возбуждения (DE) ионов  $\text{Kr}_2^+$ .

*Результаты.* На рис. 2(а) приведены результаты расчетов сечений диссоциативного возбуждения  $\sigma_T^{\text{de}}(\epsilon)$  гомоядерных ионов  $\text{Kr}_2^+$  в зависимости от энергии  $\epsilon$  налетающего электрона при газовых температурах  $T = 0.03$  и  $0.2 \text{ эВ}$ . Расчеты были осуществлены для двух каналов неадиабатических переходов:  $I(1/2)_u \rightarrow I(1/2)_g$  и  $I(1/2)_u \rightarrow II(1/2)_g$  (см. рис. 1). Из рис. 2(а) видно, что для обоих типов переходов наблюдается явно выраженный пороговый характер с острыми максимумами при  $\epsilon \approx 2 \text{ эВ}$  (переход  $I \rightarrow I$ ) и  $\epsilon \approx 4 \text{ эВ}$  (переход  $I \rightarrow II$ ). Положение максимумов  $\epsilon_{\text{max}}$  сечений  $\sigma_T^{\text{de}}(\epsilon)$  может быть оценено из условия, что соответствующие неадиабатические переходы происходят вблизи положения  $R_e$  равновесия молекулярных ионов, т. е.  $\epsilon_{\text{max}} \approx \Delta U_{fi}(R_e)$ . При смещении в область более низких энергий  $\epsilon \lesssim \epsilon_{\text{max}}$  наблюдается крайне резкое падение эффективности диссоциативного возбуждения. Подобная зависимость объясняется тем, что соответствующие переходы происходят на больших межъядерных расстояниях  $R \gtrsim R_e$  (так что  $\Delta U_{fi}(R) \lesssim \Delta U_{fi}(R_e)$ ); при низких газовых температурах  $T$  вероятность нахождения молекулярных ионов на таких межъядерных расстояниях экспоненциально мала. При увеличении  $T$  данная вероятность возрастает, за счет чего на рис. 2(а) наблюдается ослабление порогового характера процесса и уширение профиля сечений  $\sigma_T^{\text{de}}(\epsilon)$ . Кроме

того, для перехода  $I(1/2)_u \rightarrow I(1/2)_g$  увеличение  $T$  приводит к росту эффективности диссоциативного возбуждения во всей рассматриваемой области энергий  $\varepsilon$ . Данная зависимость связана с тем, что дипольный матричный элемент этого перехода растет с ростом  $R$  [28].

Как следует из рис. 2(a), при низких газовых температурах максимальная эффективность канала переходов  $I(1/2)_u \rightarrow II(1/2)_g$  оказывается примерно на порядок выше максимальной эффективности для канала  $I(1/2)_u \rightarrow I(1/2)_g$ . Подобное соотношение обусловлено тем, что при равновесных межъядерных расстояниях  $R \approx R_e$  дипольный момент перехода  $I(1/2)_u \rightarrow II(1/2)_g$  в несколько раз превосходит аналогичную величину для перехода  $I(1/2)_u \rightarrow I(1/2)_g$  [28].

На рис. 2(a) также представлены результаты из теоретической работы [29], полученные при  $T = 0.03$  эВ. Как видно из рисунка, результаты наших расчетов качественно согласуются с имеющимися теоретическими данными по таким параметрам, как пороговая энергия и положение максимума сечений. Некоторое различие в величинах максимума, вероятно, связано с использованием более современных данных по термам и дипольным моментам переходов  $I(1/2)_u \rightarrow I(1/2)_g$  и  $I(1/2)_u \rightarrow II(1/2)_g$  [28].

Константы скорости диссоциативного возбуждения ионов  $Kr_2^+$  приведены на рис. 2(b) для  $T = 0.03$  и  $0.2$  эВ. Полученные результаты указывают на то, что увеличение газовой температуры приводит к многократному усилению данного процесса в области низких электронных температур  $T_e \lesssim 10000$  К, в полном соответствии с результатами по сечениям на рис. 2(a). На рис. 2(b) также приведены данные по константам скорости диссоциативной рекомбинации на ридберговские уровни. Из рисунка следует, что в области низких температур  $T_e \lesssim 5000$  К преобладает механизм диссоциативной рекомбинации, однако с ростом  $T_e$  в область  $T_e \gtrsim 5000$  К начинает усиливаться роль канала диссоциативного возбуждения, который становится доминирующим механизмом распада ионов  $Kr_2^+$  при температурах  $T_e \gtrsim 10000$  К. Следует отметить, что в отличие от ионов  $Xe_2^+$  [1] характерные значения электронных температур, при которых константы скорости указанных процессов сравниваются, слабо изменяются с ростом газовой температуры.

*Выводы.* Выполнено теоретическое исследование процесса диссоциативного возбуждения ионов  $Kr_2^+$  при условиях, характерных для плазмы послесвечений разрядов и опытов с совмещенными пучками. Продемонстрирован явно выраженный пороговый характер данного процесса, ослабевающий по мере увеличения газовой температуры. Получено хорошее согласие расчетов сечений с теоретическими данными других работ.

Показан доминирующий вклад механизма диссоциативного возбуждения в разрушение молекулярных ионов  $\text{Kr}_2^+$  при электронных температурах  $T_e \gtrsim 10000$  К. Полученные результаты важны для кинетического моделирования и оптимизации работы источников излучения ВУФ-диапазонов и мощных газовых лазеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-79-30086).

## Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] J. E. Cooley, R. Urdahl, J. Xue, et al., *PSST* **24**(6), 065009 (2015).
- [2] D. J. Emmons and D. E. Weeks, *J. App. Phys.* **121**(20), 203301 (2017). DOI: 10.1063/1.4983678.
- [3] P. Sun, D. Zuo, P. A. Mikheyev, et al., *Opt. Express* **27**(16), 22289 (2019). DOI: 10.1364/OE.27.022289.
- [4] A. Piel, *Plasma Physics*. 2nd edition (Cham: Springer International Publishing AG, 2017). 463 p. DOI: 10.1007/978-3-319-63427-2.
- [5] Л. М. Биберман, В. С. Воробьев, И. Т. Якубов, *Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы* (М., Наука, 1982).
- [6] А. В. Бернацкий, В. Н. Очкин, И. В. Кочетов, *Краткие сообщения по физике ФИАН* **44**(5), 39 (2017). DOI: 10.3103/S1068335617050062.
- [7] V. Aquilanti, D. Gerlich, and P. -M. Guyon, *Chem. Phys.* **209**, 127 (1996). DOI: 10.1016/S0301-0104(96)90063-4.
- [8] M. Suazo, J. Prieto, A. Escala, and D. R. Schleicher, *The Astrophysical Journal* **885**(2), 127 (2019). DOI: 10.3847/1538-4357/ab45eb.
- [9] M. Capitelli, C. M. Ferreira, B. M. Gordiets, and A. I. Osipov, *Plasma Kinetics in Atmospheric Gases* (Berlin, Heidelberg: Springer, 2000).
- [10] B. M. Smirnov, *Microphysics of Atmospheric Phenomena* (Cham: Springer International Publishing, 2017).
- [11] V. A. Srećković, A. A. Mihajlov, L. M. Ignjatović, and M. S. Dimitrijević, *Advances in Space Research* **54**(7), 1264 (2014). DOI: 10.1016/j.asr.2013.11.017.
- [12] A. I. Florescu-Mitchell and J. B. A. Mitchell, *Phys. Rep.* **430**(5-6), 277 (2006). DOI: 10.1016/j.physrep.2006.04.002.
- [13] В. А. Иванов, *Успехи физических наук* **162**(1), 35 (1992). DOI: 10.3367/UFNr.0162.199201b.0035.

- [14] M. Larsson and A. E Orel, *Dissociative Recombination of Molecular Ions* (Cambridge: Cambridge University Press, 2008).
- [15] *Dissociative Recombination of Molecular Ions with Electrons*. Ed. by S. L. Guberman (N.Y., Springer, 2013 473 p.) DOI: 10.1007/978-1-4615-0083-4.
- [16] E. Abdellahi, M. O. Ghazaly, J. Jureta, et al., *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **37**(12), 2467 (2004). DOI: 10.1088/0953-4075/37/12/003.
- [17] M. Stroe and M. Fifirig, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **42**(20), 205203 (2009). DOI: 10.1088/0953-4075/42/20/205203.
- [18] A. E. Orel, *Physical Review A* **46**(3), 1333 (1992). DOI 10.1103/PhysRevA.46.1333.
- [19] P. A. Mikheyev, A. K. Chernyshov, N. I. Ufimtsev, et al., *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **164**, 1 (2015). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2015.05.008.
- [20] К. С. Кислов, А. А. Нариз, В. С. Лебедев, *Оптика и спектроскопия* **128**(11), 1596 (2020).
- [21] A. A. Narits, K. S. Kislov, and V. S. Lebedev, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **53**(19), 195201 (2020).
- [22] К. С. Кислов, А. А. Нариз, В. С. Лебедев, *Краткие сообщения по физике ФИАН*, **47**(10), 24 (2020). DOI: 10.3103/S1068335620100061.
- [23] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика. Нерелятивистская теория*. (М., Физматлит, 2004), с. 800.
- [24] R. Signorell, U. Hollenstein, and F. Merkt, *The Journal of Chemical Physics* **114**(22), 9840 (2001). DOI: 10.1063/1.1370939.
- [25] К. С. Кислов, А. А. Нариз, В. С. Лебедев, *Оптика и спектроскопия* **128**(4), 462 (2020). DOI: 10.1134/S0030400X20040116.
- [26] В. С. Лебедев, К. С. Кислов, А. А. Нариз, *Журнал экспериментальной и теоретической физики* **157**(4), 579 (2020). DOI: 10.1134/S1063776120030152.
- [27] V. S. Lebedev, K. S. Kislov, and A. A. Narits, *Plasma Sources Science and Technology* **29**(2), 025002 (2020). DOI: 10.1088/1361-6595/ab652f.
- [28] R. Mastalerz, O. Zehnder, M. Reiher, and F. Merkt, *J. Chem. Theory Comput.* **8**(10), 3671 (2012). DOI: 10.1021/ct300078m.
- [29] В. С. Марченко, *ЖЭТФ* **85**(2), 500 (1983).

Поступила в редакцию 8 сентября 2021 г.

После доработки 3 октября 2021 г.

Принята к публикации 4 октября 2021 г.