

СТРУКТУРА

УДК 533.6.011.8+537.533

ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНОГО СПЕКТРА ИОНА HCl^+ В ЭЛЕКТРОННОМ ПУЧКЕ

В. Ж. Мадирбаев, Р. Г. Шарафутдинов

Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск

В настоящей работе продолжено изучение процессов, происходящих при взаимодействии молекул хлористого водорода (HCl) с электронами диагностического пучка. Ранее [1, 2] при анализе электронно-колебательных спектров было показано, что при малых давлениях ($P < 1$ Па) возбуждение колебательных уровней в $A^2\Sigma^+$ HCl^+ осуществляется прямым электронным ударом с соблюдением оптических правил отбора, а дезактивация — спонтанным излучением. При увеличении давления паров начинают работать дополнительные процессы, которые приводят к относительному перезаселению нижних колебательных состояний в $A^2\Sigma^+$, возрастанию их вращательной температуры и первоначально были интерпретированы как селективное гашение флюоресценции. Однако резкое различие между измеренными константами гашения уровня с $v' = 0$ и константами вышележащих уровней позволяет предполагать, что механизм более сложен и для его изучения необходим анализ распределения интенсивностей линий во вращательной структуре полос.

Цель данной работы — анализ распределения интенсивностей в электронно-колебательно-вращательном спектре излучения иона HCl^+ и определение возможностей электронно-пучковой диагностики внутренних состояний HCl .

Эксперименты проводились на модельном стенде Института теплофизики СО РАН по обычной схеме электронно-пучковых экспериментов [3] в статических по давлению условиях. Использовался технически чистый HCl . Давление паров HCl в камере варьировалось в диапазоне $1 \div 60$ Па. Во избежание накопления продуктов взаимодействия газа с электронным пучком обеспечивался непрерывный равновесный поток газа через камеру. Сфокусированный пучок электронов с энергией 10 кэВ и током $1 \div 10$ мА, проходя через газ, возбуждал и ионизировал молекулы газа и собирался коллектором электронов. Излучение, возбужденное электронами пучка, фокусировалось кварцевой линзой на входную щель монохроматора SPM-2, на выходной щели которого устанавливался фотоумножитель ФЭУ-39А. Сигнал с ФЭУ записывался на самописец. В экспериментах регистрировались электронно-колебательно-вращательные спектры излучения перехода $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$, HCl^+ при различных значениях давления паров HCl и тока пучка электронов.

На рис. 1 приведены спектр полосы $(0 - 0)G_2$, записанный при давлении паров HCl $P = 8$ Па и токе пучка электронов 11 мА (кривая 1), и спектр, рассчитанный (кривая 2) с учетом аппаратной функции монохроматора (о методике расчета будет сказано ниже). Необходимо заметить, что из-за низкой дисперсии монохроматора удалось разрешить не отдельные вращательные линии, а лишь пики, состоящие из нескольких линий (в верхней части рисунка указаны положения этих линий). Наличие в излучении большого числа ветвей, накладывающихся друг на друга, существенно осложняет идентификацию спектров и расчет распределения интенсивностей. Между расчетными и измеренными спектрами наблюдается хорошее согласие как по структуре, так и по распределению интенсивностей разрешаемых пиков (в диапазоне длин волн $\lambda = 360,5 \div 366,5$ нм отклонение расчетных нормированных интенсивностей пиков от экспериментально измеренных менее 10%), что дает возможность проводить дальнейшее исследование путем анализа контуров полос.

Основное состояние иона $X^2\Pi_{1/2,3/2}$ из-за λ -удвоения разделено на два подсостояния:

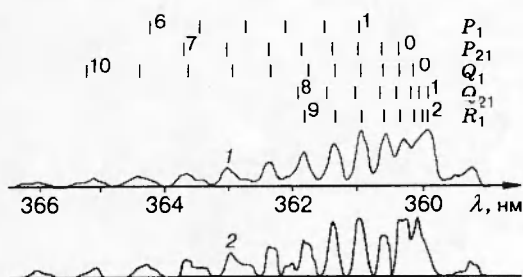


Рис. 1

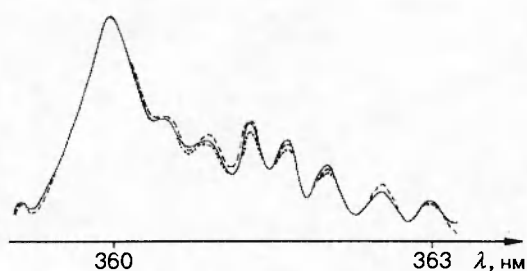


Рис. 2

$^2\Pi_{1/2}$ и $^2\Pi_{3/2}$, разнесенных на 630 см^{-1} . Кроме того, в состояниях $A^2\Sigma^+$ и $X^2\Pi_i$ существенно спиновое расщепление. Поэтому с учетом правил отбора $\Delta j = 0, \pm 1$ имеем в спектре каждой колебательной полосы две группы по шесть ветвей, накладывающихся друг на друга. Расчет длин волн вращательных линий в излучении производился по обычным формулам [4]. Константы $B_e, \alpha_e, D_e, \beta_e, \gamma$ для состояний $A^2\Sigma^+ \text{ HCl}^+, X^2\Pi_i \text{ HCl}^+$ взяты из [5].

Колебательные и вращательные уровни в $A^2\Sigma^+ \text{ HCl}^+$ могут заселяться:

- а) прямым ударом первичных и быстрых вторичных электронов (механизм 1.1),
- б) возбуждением через промежуточное состояние (механизм 1.2),
- в) при колебательно-вращательном нагреве медленными (ниже порога ионизации) вторичными электронами с последующей ионизацией (механизм 1.3),
- г) медленными (но выше порога ионизации) вторичными электронами с нарушением оптических правил отбора (механизм 1.4),
- д) за счет релаксации с вышележащих уровней (механизм 1.5).

Опустошение уровней может происходить: а) спонтанным излучением, б) гашением флуоресценции за счет рекомбинации на медленных вторичных электронах или при столкновениях возбужденных ионов с молекулами фонового газа, т. е. при столкновительных процессах, приводящих к уходу возбужденного иона из состояния $A^2\Sigma^+$, в) за счет колебательно-вращательной релаксации внутри $A^2\Sigma^+$.

Описанные основные механизмы возбуждения и дезактивации отличаются характером зависимости их скоростей от параметров взаимодействия: плотности газа и тока пучка электронов. При возбуждении прямым электронным ударом скорость заселения $R_{1.1}$ пропорциональна плотности молекул и току электронов: $R_{1.1} \sim in$. Для механизма 1.2 скорость возбуждения в $A^2\Sigma^+$ пропорциональна заселенности промежуточного состояния и току возбуждающих электронов: $R_{1.2} \sim (in)i = i^2n$. При колебательно-вращательном нагреве основного состояния с последующим возбуждением в $A^2\Sigma^+$ скорость $R_{1.3}$ пропорциональна плотности вторичных электронов in , плотности молекул газа n и току быстрых электронов i : $R_{1.3} \sim (in)ni = i^2n^2$. При прямом возбуждении медленными электронами скорость возбуждения $R_{1.4}$ пропорциональна плотности вторичных электронов и плотности газа: $R_{1.4} \sim (in)n = in^2$. Для релаксационного заселения скорость $R_{1.5}$ пропорциональна заселенности вышележащего уровня in и плотности газа n : $R_{1.5} \sim (in)n = in^2$. Таким образом, экспериментальное определение зависимости распределения интенсивностей внутри полосы от тока пучка электронов и плотности паров HCl позволяет выявить работающие механизмы возбуждения и дезактивации.

Зависимость распределения интенсивностей линий от тока пучка исследовалась в диапазоне токов $1 \div 10 \text{ мА}$. На рис. 2 показаны результаты такого эксперимента для подполосы $(0-0)G_2$ при энергии электронов пучка 10 кэВ и давлении паров HCl $P = 8 \text{ Па}$ (штриховая, сплошная и штрихпунктирная линии — контуры подполосы при токах пучка $i = 1, 1; 3, 4$ и $9, 0 \text{ мА}$ соответственно). Поскольку распределение интенсивностей линий внутри по-

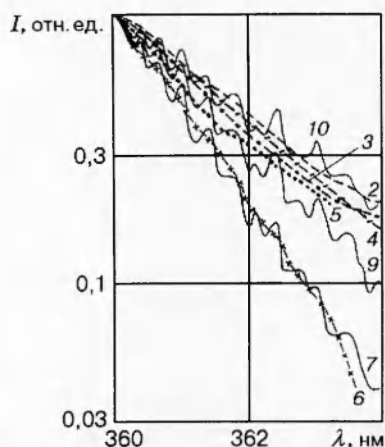


Рис. 3

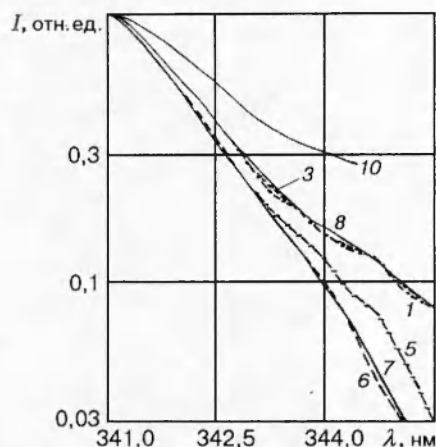


Рис. 4

лосы не зависит от тока, влиянием механизмов 1.2 и 1.3 (возбуждение через промежуточное состояние и колебательно-вращательный нагрев в основном состоянии) в указанном выше диапазоне токов можно пренебречь.

Зависимость распределения интенсивностей в спектре от плотности паров HCl исследовалась в диапазоне давлений $1 \div 60$ Па. Обнаружено, что при изменении давления спектр начинает перестраиваться, причем изменяются как соотношение интенсивностей колебательных полос, так и распределение интенсивностей линий внутри полосы. На рис. 3, 4 представлены результаты для полос $(0-0)G_2$ и $(1-0)G_2$ соответственно, снятые при различных давлениях и приведенные к одному масштабу. Линии 1–6 — экспериментально измеренные распределения интенсивности излучения внутри полос при давлениях паров HCl $P = 60; 41; 22; 13,3; 7,2; 1,33$ Па. Поскольку в полосах перехода $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$, HCl⁺ большим значениям λ отвечают большие номера задействованных вращательных уровней, то можно сделать вывод, что при увеличении давления паров HCl на всех полосах наблюдается возрастание интенсивностей верхних вращательных линий внутри полосы, выходящее на асимптоту.

Интенсивность излучения вращательной линии $j' - j''$ можно рассчитать по формуле [2, 4, 6]

$$I_{v'v''}^{j'j''} = C(64\pi^4 c/3)(\nu_{j'j''})^4 \sigma_e^{AX} q_{v'v''} P_{j'j''} n_{j'}, \quad (1)$$

где C — аппаратная функция; c — скорость света в вакууме; $\nu_{j'j''}$ — частота линии; σ_e^{AX} — квадрат матричного элемента электронного перехода $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$; $q_{v'v''}$ и $P_{j'j''}$ — факторы Франка — Кондона и Хейнля — Лондона в излучении [7]; n_j — заселенность вращательного уровня в $A^2\Sigma^+$ HCl⁺, которая устанавливается в результате баланса между процессами возбуждения и опустошения излучающего состояния. Результаты расчетов распределения интенсивностей излучения внутри полос в предположении равновесного заселения вращательных уровней в излучающем состоянии приведены на рис. 3, 4 сплошными линиями 7–10 для вращательных температур $T_R = 300; 450; 500; 800$ К. Из сравнения рассчитанных и экспериментально измеренных распределений интенсивностей следует, что:

- 1) для каждого давления распределение интенсивностей излучения в полосе хорошо описывается расчетом в предположении равновесной заселенности вращательных уровней в излучающем состоянии;
- 2) при низких плотностях экспериментальные распределения интенсивности излуче-

ния для всех полос с хорошей точностью аппроксимируются расчетными, в которых вращательная температура излучающего состояния предполагается равной температуре газа (рис. 3, 4, кривая 7, $T_R = 300$ К);

3) чем выше плотность газа, в котором записывается спектр, тем выше должна быть вращательная температура, закладываемая в расчет;

4) при некотором давлении распределение интенсивностей линий внутри полосы выходит на асимптоту, описываемую равновесным расчетом, но значение T , закладываемое в эти расчеты, различно для разных полос. Например, для полосы $(0-0)$ асимптотическая температура $T(v' = 0) = 800$ К (кривая 10 на рис. 3), для полосы $(1-0)$ $T(v' = 1) = 450$ К (кривая 8 на рис. 4). Следует отметить, что для полосы $(3-1)$, измеренной в настоящей работе с большей погрешностью (на рисунках не представлена), $T(v' = 3) = 550 \div 800$ К.

Совпадение реальной температуры газа с вращательной температурой, используемой для расчета при давлении паров HCl $P = 1$ Па, позволяет утверждать, что при $P < 1$ Па возбуждение вращательных уровней в $A^2\Sigma^+$ HCl⁺ осуществляется прямым электронным ударом первичных и быстрых вторичных электронов пучка с соблюдением оптических правил отбора. Отклонение асимптотической температуры расчета от температуры газа при увеличении плотности не может быть объяснено возбуждением медленными (выше порога ионизации) вторичными электронами, поскольку не наблюдается монотонного убывания асимптотической температуры T_R с ростом v' , какое можно было бы ожидать вследствие резкого уменьшения сечения возбуждения вторичными электронами при возрастании их энергии над порогом ионизации.

Таким образом, наблюдаемые в эксперименте изменения формы колебательных полос при изменении давления могут объясняться либо колебательно-вращательной релаксацией в состоянии $A^2\Sigma^+$, либо селективным по j' гашением флюоресценции вращательных уровней в $A^2\Sigma^+$. В последнем случае выход распределения заселенностей вращательных уровней на асимптоту должен наблюдаться для разных полос при различных давлениях, причем для любой пары полос отношение этих давлений должно быть обратно пропорциональным отношению констант селективного гашения соответствующих колебательных состояний [2], так как константы селективного гашения вращательных уровней нормируются на константу гашения соответствующего колебательного состояния.

С целью проверки этого предположения для ряда полос была построена зависимость от давления параметра S/H , имеющего смысл полуширины полосы и равного отношению интеграла под контуром полосы к ее интенсивности в максимуме. Результаты показаны на рис. 5, где точки 1-6 отвечают значениям параметра S/H для полос $(0-0)$, $(1-0)$, $(2-0)$, $(4-1)$, $(3-1)$, $(4-0)$, $(6-1)$, $(5-0)$. Для всех полос выход на асимптоту наблюдался в узком интервале давлений паров HCl ($P \sim 10 \div 15$ Па), что отвергает предположение о селективном по j' гашении вращательных уровней в $A^2\Sigma^+$.

Таким образом, при увеличении плотности наиболее вероятным механизмом изменений соотношения интенсивностей полос [2] и распределения интенсивности излучения внутри полосы является колебательно-вращательная релаксация в $A^2\Sigma^+$.

Детальный анализ такого механизма для вращения требует дополнительных исследований с высоко разрешающей спектральной аппаратурой. Здесь ограничимся рассмотрением только колебательной структуры.

Запишем поуровневый баланс в виде

$$dn_{v'}/dt = (i/e)\sigma n_0 - \sum_{v''} (A_{v'v''} n_{v'}) - K_{v'}^q n_{v'} n_0 + K_{v'+1, v'} n_{v'+1} n_0 - K_{v', v'-1} n_{v'} n_0, \quad (2)$$

где $n_{v'}$ — заселенность v' -уровня в $A^2\Sigma^+$; n_0 — плотность газа; σ — сечение возбуждения $A^2\Sigma^+$ диагностическими электронами; i — ток пучка; e — заряд электрона, $A_{v'v''}$ — коэффициент Эйнштейна в излучении; $K_{v'}^q$ — константа гашения колебательных уровней;

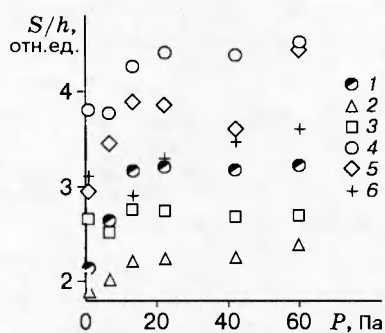


Рис. 5

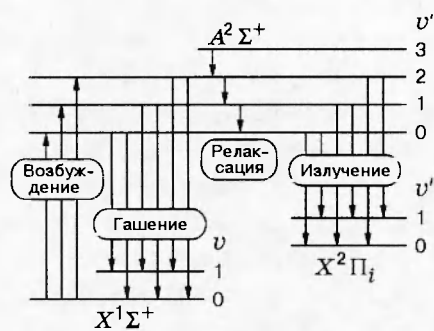


Рис. 6

$K_{v'+1, v'}$ — константа скорости релаксации (учитываются только одноквантовые переходы). Выражая в формуле (2) заселенности уровней через интенсивности полос, получим

$$(I^{v'v''}/I_0^{v'v''}) = [1 + (K_{v'}^q + K_{v', v'-1})\tau_{v'}n_0]^{-1} + (I_0^{v'+1, v''}/I_0^{v', v''})(I^{v'+1, v''}/I_0^{v'+1, v''}) \times \\ \times \tau_{v'}n_0 K_{v'+1, v'}(\nu_{v', v''}^4/\nu_{v'+1, v''}^4)(q_{v', v''}/q_{v'+1, v''})[1 + (K_{v'}^q + K_{v', v'-1})\tau_{v'}n_0]^{-1}. \quad (3)$$

Отметим, что соотношение (3) описывает зависимости соотношения интенсивностей полос от давления, приведенные в [2] (рис. 5). Простейшую оценку констант гашения и релаксации можно сделать, полагая, что константы релаксации связаны соотношением $K_{v'+1, v'} = v'K_{1,0}$ [8]. Тогда из экспериментальных данных, приведенных в [2], получаем значения констант релаксации (см. таблицу), которые достаточно хорошо описывают результаты эксперимента и согласуются с интегральными значениями констант селективного гашения колебательных уровней [2].

v'	$K^q, \text{см}^3/\text{с}$	$K_{10}, \text{см}^3/\text{с}$	$K^q [2], \text{см}^3/\text{с}$	v'	$K^q, \text{см}^3/\text{с}$	$K_{10}, \text{см}^3/\text{с}$	$K^q [2], \text{см}^3/\text{с}$
0	$1,9 \cdot 10^{-11}$	$1,4 \cdot 10^{-11}$	$0,6 \cdot 10^{-11}$	3	$1,4 \cdot 10^{-11}$	—	$2,1 \cdot 10^{-11}$
1	$4,7 \cdot 10^{-11}$	—	$2,6 \cdot 10^{-11}$	4	$3,0 \cdot 10^{-11}$	—	$2,0 \cdot 10^{-11}$
2	$4,1 \cdot 10^{-11}$	—	$3,4 \cdot 10^{-11}$				

Таким образом, схема переходов при возбуждении — дезактивации колебательно-вращательных уровней $A^2\Sigma^+$ HCl^+ при электронно-пучковом зондировании имеет вид, показанный на рис. 6; при этом возбуждение осуществляется прямым электронным ударом с соблюдением оптических правил отбора, а гашение флюоресценции селективно только по колебательному квантовому числу (константы гашения оценены из экспериментальных данных). Колебательно-вращательная релаксация в $A^2\Sigma^+$ HCl^+ может быть детализирована до уровня вращательных констант в экспериментах с лучшим разрешением вращательной структуры полос.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карелов Н. В., Мадирбаев В. Ж., Сквородко П. А. и др. Инверсное распределение заселенностей колебательных уровней в $A^2\Sigma^+$ состоянии иона HCl^+ , возбужденного электронным ударом // ЖТФ. 1982. Т. 53, вып. 8. С. 1684–1685.
2. Карелов Н. В., Мадирбаев В. Ж., Шарфутдинов Р. Г. Исследование электронно-колебательного спектра излучения хлористого водорода, возбужденного пучком электронов // ПМТФ. 1987. № 2. С. 3–10.

3. **Беликов А. Е., Зарвин А. Е., Карелов Н. В. и др.** Электронно-пучковая диагностика азота. Многоквантовые вращательные переходы при возбуждении // ПМТФ. 1984. № 3. С. 5–13.
4. **Герцберг Г.** Спектры и строение двухатомных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1949.
5. **Хьюбер К.-П., Герцберг Г.** Константы двухатомных молекул. М.: Мир, 1984.
6. **Вероятности** оптических переходов двухатомных молекул / Под ред. Р. В. Хохлова. М.: Наука, 1980.
7. **Kovacs J.** Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules. Budapest: Akademiai Kiado, 1969.
8. **Кларк Дж., Макчесни М.** Динамика реальных газов. М.: Мир, 1967.

*Поступила в редакцию 22/II 1996 г.,
в окончательном варианте — 5/V 1996 г.*
