

СТОЛКНОВИТЕЛЬНОЕ ГАШЕНИЕ СОСТОЯНИЯ $A^2\Sigma^+(v' = 2)HF^+$ АТОМАМИ He

В. Ж. Мадирбаев, А. Е. Зарвин

Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск

Приведены результаты экспериментального исследования процесса гашения возбужденных состояний ионов HF^+ во фтороводородно-гелиевой электронно-пучковой плазме, измерена константа скорости гашения $A^2\Sigma^+(v' = 2)HF^+$ атомами гелия. Генерация возбужденных ионов осуществлялась путем активации разреженной газовой смеси пучком электронов, а диагностика внутренних состояний ионов — по электронно-колебательно-вращательному спектру их спонтанного излучения.

Введение. Процесс столкновительного гашения возбужденных состояний молекулярных ионов фактически представляет собой отдельный класс газофазных реакций. Это обусловлено в первую очередь тем, что для ионов характерно сильное электростатическое притяжение, описываемое дальнодействующей частью потенциала взаимодействия. Этот эффект при комнатной температуре газа во многом определяет протекание колебательной релаксации [1, 2]. В результате гашение молекулярных ионов происходит с высокой скоростью: почти для всех нейтральных гасителей, за исключением благородных газов и молекулярного водорода, вероятность гашения превышает 10^{-3} . Кроме того, с ростом относительной кинетической энергии константа скорости гашения колебательных уровней иона убывает. Процессы гашения нейтральных молекул, в отличие от ионов, характеризуются низкой эффективностью и прямой зависимостью константы скорости гашения от температуры [3].

Выбор иона HF^+ в качестве объекта исследования процессов заселения и дезактивации колебательно-вращательных уровней короткоживущего электронного состояния $A^2\Sigma^+$ обусловлен необходимостью изучения кинетических процессов в плазме, содержащей галогеноводороды (в том числе протекающих в верхних слоях земной атмосферы), а также практической задачей разработки метода электронно-пучковой диагностики галогеноводородов [4, 5]. Кроме того, ион HF^+ — одна из наиболее простых систем с водородной связью, обладающих значительным дипольным моментом.

Экспериментальное оборудование и методика измерений. Схема проведения экспериментов и методика электронно-пучковых измерений описаны в [6, 7]. Анализ электронно-пучковых спектров излучения смеси фтористого водорода с гелием (5% HF^+ + 95% He) показал, что полоса 2-0 перехода $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi; HF^+$ наиболее свободна от наложений пиков атомарного водорода и фтора, а также полос остаточного азота. На рис. 1 приведены экспериментально полученные спектры излучения, возбужденного электронным пучком в смеси $HF - He$ при давлениях $P = 130; 5; 2,3$ Па, и расчетный спектр при равновесной вращательной температуре иона $T_R = 290$ К (при расчете учитывалась аппаратная функция системы регистрации спектров). В нижней части рисунка показаны положения вращательных линий иона HF^+ (каждый регистрируемый пик иона состоит из нескольких неразрешенных линий).

Сравнение экспериментального и расчетного спектров позволило выделить непрерывные пики иона HF^+ (отмечены штриховкой). Соотношение интенсивностей этих пиков,

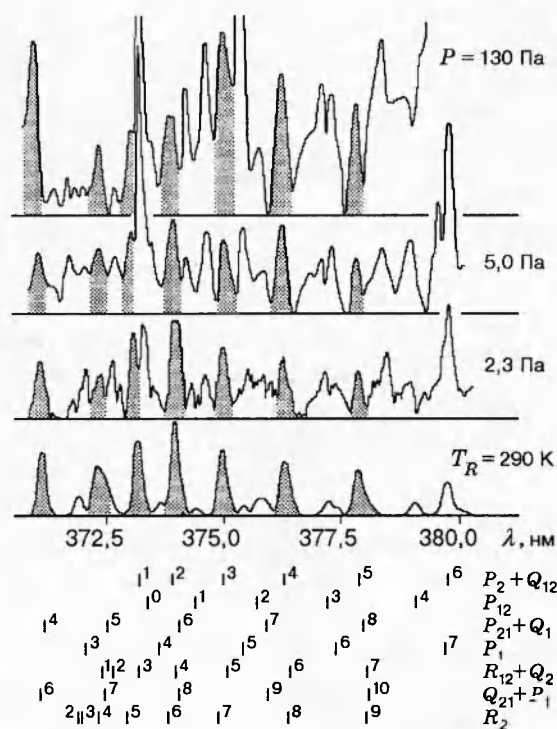


Рис. 1. Участок спектра полосы 2-0 перехода $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi, HF^+$

записанных при низком давлении, соответствует расчетному при температуре $T_R = 290$ К (табл. 1). Из сравнения спектров на рис. 1 видно, что изменение давления приводит к нарастанию интенсивностей пиков примесей (в первую очередь второй положительной системы полос молекулярного азота) и изменению соотношения интенсивностей пиков иона фтористого водорода.

Изменение относительного вклада отдельных пиков в интенсивность полосы 2-0 иллюстрируется рис. 2, где показаны зависимости от давления интенсивностей пиков $I_1 - I_3$, соответствующих длинам волн: $\lambda = 371,1$ нм (I_1 — основной вклад дают линии $4P_{21}, 4Q_1, 6Q_{21}, 6R_1$); $374,0$ нм (I_2 — линии $2P_2, 2Q_{12}$) и $377,8$ нм (I_3 — линии $5P_2, 5Q_{12}$), нормированных на интенсивность всей полосы I_{2-0} . Таким образом, с ростом давления относительно возрастают интенсивности переходов с высоколежащих уровней, а следовательно, и их заселенности.

Анализ результатов. Зависимость интегральной интенсивности полосы 2-0 HF^+ от давления показана на рис. 3, а. На начальном участке ($P < 10$ Па) интенсивность полосы растет линейно, а при дальнейшем возрастании давления угол наклона кривой уменьшается, что свидетельствует о наличии процессов дезактивации излучающего состояния $A^2\Sigma^+(v' = 2) HF^+$, конкурирующих со спонтанным излучением. Эти процессы можно описать путем введения интегральной константы скорости гашения, учитывающей как собственно столкновительную дезактивацию, приводящую к уходу иона из состояния $A^2\Sigma^+ HF^+$, так и колебательно-вращательную релаксацию внутри возбужденного состояния. Учет гашения флюоресценции в зависимости интенсивности полосы от давления описывается соотношением Штерна — Фольмера: $I_0/I = 1 + K_q \tau_{v'} n_0$, где I — измеренная интенсивность полосы при некотором давлении, I_0 — интенсивность полосы в отсутствие гашения, K_q — константа гашения колебательного состояния, $\tau_{v'}$ — время его жизни, n_0 — плотность газа. Для определения I_0 использовалась линейная аппроксимация (пря-

Таблица 1

λ , нм	$I/\Sigma I$	
	Эксперимент ($P_H = 2$ Па)	Расчет ($T_R = 290$ К)
371,1	0,13	0,14
372,5	0,12	0,11
373,2	0,17	0,17
374,0	0,21	0,21
375,0	0,15	0,15
376,3	0,12	0,12
377,8	0,10	0,10

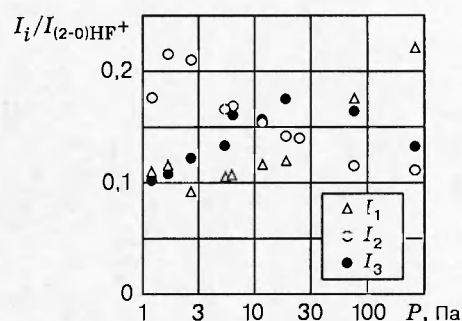


Рис. 2. Зависимости интенсивностей отдельных пиков полосы 2–0, нормированных на интенсивность всей полосы, от давления:

I_1, I_2, I_3 — $\lambda = 371,1; 374,0; 377,8$ нм соответственно

мая линия на рис. 3,а), построенная методом наименьших квадратов по значениям интенсивностей полосы, измеренным в условиях, когда вклад столкновительных процессов пренебрежимо мал.

Степень отклонения экспериментально измеренных интенсивностей от аппроксимирующей прямой позволила определить величину $K_q \tau_{v'}$. Для этого была построена зависимость Штерна — Фольмера в координатах $(I_0/I - 1)$ от P (рис. 3,б). По линейной аппроксимации точек на рис. 3,б с использованием значения $\tau_{v'} = 5,7$ мкс из работы [8] получено значение константы гашения состояния $A^2\Sigma^+(v' = 2)$ HF⁺ атомами гелия $K_q = 3,3 \cdot 10^{-11}$ см³/с. Величина константы гашения этого же состояния HF⁺ нейтральными молекулами фтористого водорода, измеренная в работе [8], равна $2,85 \cdot 10^{-9}$ см³/с, а константы гашения основного состояния $X^2\Pi$, иона хлористого водорода гелием и аргонном, по данным [9], — менее $0,3 \cdot 10^{-12}$ см³/с и $3,5 \cdot 10^{-10}$ см³/с соответственно. Интегральные константы гашения колебательных уровней в $A^2\Sigma^+HCl^+$ молекулами хлористого водорода приведены в [10]. Из сравнения констант (табл. 2) следует, что эффективность гашения колебательных уровней ионов как фтористого, так и хлористого водорода собственными нейтральными молекулами на два порядка выше, чем атомами гелия, при этом в обоих случаях более тяжелый ион хлористого водорода гасится на те же два порядка менее эффективно, чем ион фтористого водорода.

Из приведенных на рис. 1, 2 и аналогичных результатов следует, что рост плотности газовой смеси приводит к относительному перезаселению верхних вращательных уровней иона HF⁺. Распределение интенсивностей в спектре, записанном при минимальном давлении, хорошо согласуется с расчетом, в котором вращательная температура принимается равной газокинетической. Представляет интерес определение для спектров, зарегистрированных при повышенных давлениях, вращательной температуры T_R , наиболее соответ-

Таблица 2

Ион	Гаситель	K_q , см ³ /с	Источник
HF ⁺	He	$33,0 \cdot 10^{-12}$	Наст. работа
HF ⁺	HF	$28,5 \cdot 10^{-10}$	[8]
HCl ⁺	He	$< 0,3 \cdot 10^{-12}$	[9]
HCl ⁺	HCl	$34,0 \cdot 10^{-12}$	[10]
HCl ⁺	Ar	$3,5 \cdot 10^{-10}$	[9]

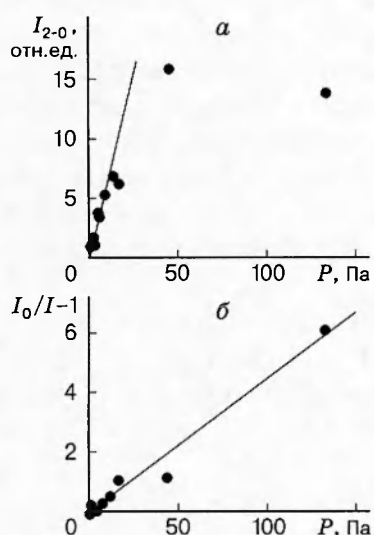


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости интегральной интенсивности полосы 2-0 HF^+ от давления (а) и Штерна — Фольмера для интенсивности полосы 2-0 HF^+ (б)

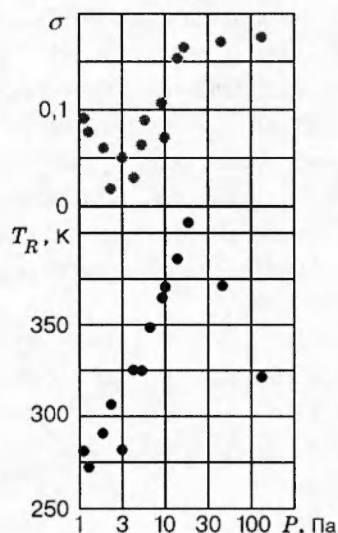


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость вращательной температуры T_R состояния $A^2\Sigma^+(v' = 2)\text{HF}^+$ и степени отклонения от равновесия σ от давления смеси

ствующей данному распределению интенсивностей пиков, и степени отклонения σ этого распределения от равновесного. Последняя величина определялась как $\sigma = \sum_i |I_p^i/I_\Sigma^i - 1|$, где индексы p и Σ обозначают расчетную и экспериментальную интенсивность.

На рис. 4 показаны зависимости степени отклонения от равновесия σ (верхний график) и расчетной вращательной температуры состояния $A^2\Sigma^+(v' = 2)\text{HF}^+$ (нижний график) от давления смеси. При увеличении плотности газовой смеси, наряду с ростом температуры, возрастает и степень неравновесности заселенностей вращательных уровней излучающего состояния, так что при давлениях выше 10 Па распределение заселенностей становится неБольцмановским ($\sigma > 0,1$). Некоторое увеличение σ при давлениях менее 2 Па объясняется повышением погрешности измерений, поскольку амплитуда измеряемого сигнала при этих давлениях мала и начинают сказываться шумы.

Такое поведение заселенностей и вращательных температур уровней иона HF^+ , отличающееся от аналогичных зависимостей для иона хлористого водорода [11], связано, по всей видимости, с тем, что вращательный квант HF^+ в два раза превышает вращательный квант HCl^+ . В результате экспоненциально уменьшается вероятность вращательных переходов при столкновениях, что ограничивает скорость перераспределения энергии, передаваемой во вращательные степени свободы при столкновительной релаксации колебательно-возбужденных ионов. К аналогичным выводам пришли и авторы работы [12], в которой неравновесное распределение заселенностей верхних вращательных уровней возбужденных молекул водорода в низкотемпературной плазме объяснено большой величиной вращательного кванта.

Выводы. Показано, что при колебательной релаксации возбужденных состояний иона фтористого водорода наблюдается передача части энергии во вращательные степени свободы, что согласуется с выводами работы [13], сделанными в рамках модели изоли-

рованных бинарных столкновений. Измерена константа скорости гашения $A^2\Sigma^+(v' = 2)$ колебательного состояния иона HF^+ атомами гелия.

Результаты работы по изучению механизмов, определяющих заселенности внутренних степеней свободы иона фтористого водорода в короткоживущем электронном состоянии $A^2\Sigma^+$, заселяемом электронным ударом, при столкновениях возбужденных ионов с фоновым газом, могут быть использованы при моделировании газофазных процессов, протекающих в плазмохимических реакторах, верхних слоях земной атмосферы, а также при спектральных измерениях параметров среды, содержащей молекулярный фтористый водород.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33924) и Министерства науки и технической политики РФ («Перечень уникальных научно-исследовательских и экспериментальных установок национальной значимости», № 06-06).

ЛИТЕРАТУРА

1. Kriegl M., Richter R., Lindinger W. Vibrational excitation and quenching of N_2^- in collision with He at relative energies below 1 eV // J. Chem. Phys. 1988. V. 88, N 1. P. 213-221.
2. Shin H. K. Vibrational relaxation of hydrogen chloride molecules: $\text{HCl}(v) + \text{HCl}(0) \rightarrow \text{HCl}(v-1) + \text{HCl}(0)$ // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 98, N 6. P. 566-572.
3. Heinrich P., Stuhl F. Temperature dependent quenching of $\text{CH}(A^2\Delta)$, $\text{NH}(A^3\Pi)$, $\text{NH}(c^1\Pi)$, and $\text{PH}(A^3\Pi)$ by H_2 // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 199. P. 297-304.
4. Sekiguchi H., Honda T., Kanzawa A. Decomposition of Chlorofluorocarbons using thermal argon plasma // 10th Intern. Symp. Plasma Chemistry (ISPC-10). Germany, 1991. 1.5-2.
5. Tumanov Y. N., Ivanov A. V., Korovzev V. P., et al. Plasma conversion of silicium tetrafluoride // 10th Intern. Symp. Plasma Chemistry (ISPC-10). Germany, 1991. 1.5-1.
6. Гартвич Г. Г., Зарвин А. Е., Каляда В. В., Мадирбаев В. Ж. Использование электронно-пучковой диагностики для исследования газовых потоков фтористого водорода // ПМТФ. 1993. Т. 34, № 5. С. 150-156.
7. Гартвич Г. Г., Зарвин А. Е., Мадирбаев В. Ж. Электронно-пучковая диагностика фтористого водорода: оптическая модель и ее ограничения // ПМТФ. 1994. Т. 35, № 1. С. 151-158.
8. Van Sprang H. A., De Heer F. J. A study of the emission spectrum of HF excited by electrons // J. Chem. Phys. 1978. V. 33. P. 73-78.
9. Tichy M., Javahery G., Twiddy N. D., Ferguson E. E. The vibrational quenching of $\text{HCl}^+(v = 1)$ and $\text{DCl}^+(v = 1)$ by Ar and Kr // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 144, N 2. P. 131-138.
10. Карелов Н. В., Мадирбаев В. Ж., Шарафутдинов Р. Г. Исследование электронно-колебательного спектра излучения хлористого водорода, возбужденного пучком электронов // ПМТФ. 1987. № 2. С. 3-10.
11. Мадирбаев В. Ж., Шарафутдинов Р. Г. Структура электронно-колебательно-вращательного спектра иона HCl^+ в электронном пучке // ПМТФ. 1997. Т. 38, № 6. С. 10-15.
12. Barbeau C., Baravian G., Jolly J. Rotational temperature measurements in the cathode region of a low pressure DC glow discharge in hydrogen // 10th Intern. Symp. Plasma Chemistry (ISPC-10). Germany, 1991. 2.1.-39.
13. Knudtson J. T., Weitz E. Vibrational relaxation of HCl in HCl/liquid xenon mixtures // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 104, N 1. P. 71-78.