

О механизме передачи момента импульса при возбуждении электронных состояний молекул прямым электронным ударом

С.Н.Андреев, В.Н.Очкин, С.Ю.Савинов, С.Н.Цхай

$$\Delta K = K' - K^0 = 0 \quad (1),$$

$$T_R^0 B_v' = T_R' B_v^0, \quad (2)$$

$$\Delta K = 0, \pm 1, \quad (3)$$

$$M = 2Rp_e, \quad (4)$$

где $2R$ -размер молекулы, а p_e - импульс налетающего электрона. На примере молекул азота, возбуждаемых электронами с энергией $\epsilon_e \sim 150$ эВ, делался вывод, что максимальный момент импульса, передаваемый молекуле электроном, может достигать $5\hbar$.

$$\Delta p < \sqrt{2m_e E_i},$$

Характерные значения $E_i \approx \frac{m_e e^4}{2\hbar^2}$

$$\Delta p = \frac{m_e e^2}{\hbar} = m_e v_0 \quad (v_0 - \text{скорость электрона на первой бордовской орбите}) \quad M < 2m_e v_0 a_0 = 2\hbar$$

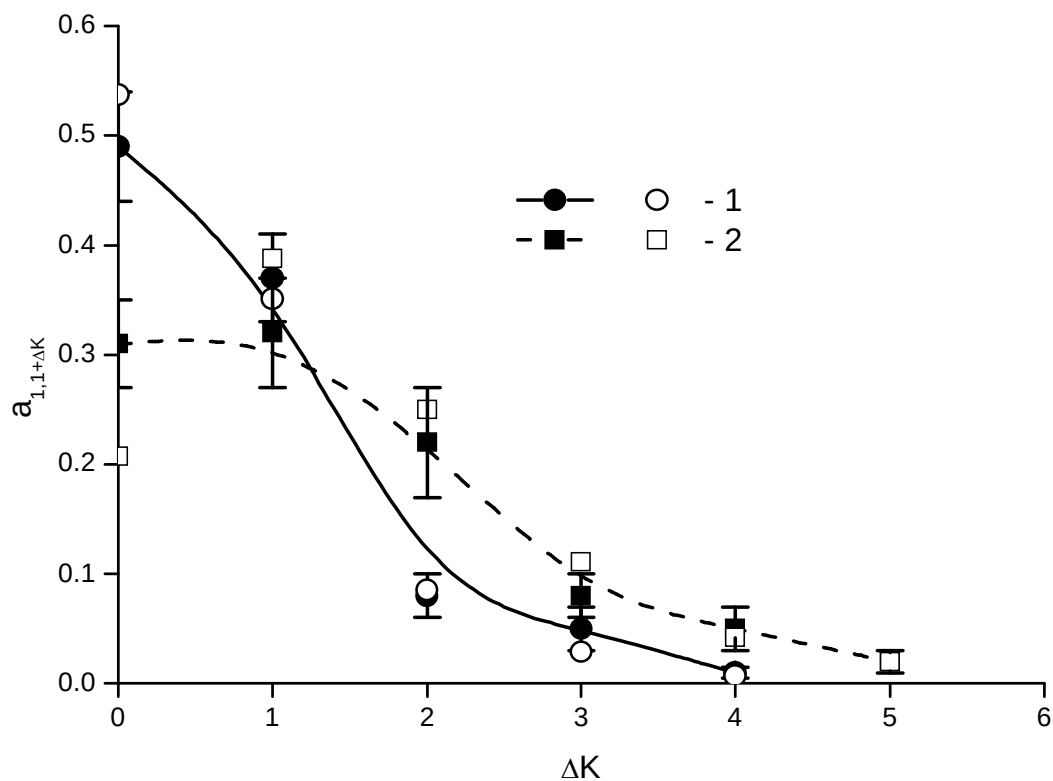
Максимальное изменение вращательного квантового числа в таком процессе $K = \pm 1$

Таблица 1. Относительные заселенности N_K^0 вращательных уровней K^0 основного электронного состояния $H_2(X^1\Sigma_g^+, \nu=0)$ (разряд в смеси H_2 –He(1:3) при давлении 0,5 Тор и токе 40мА)

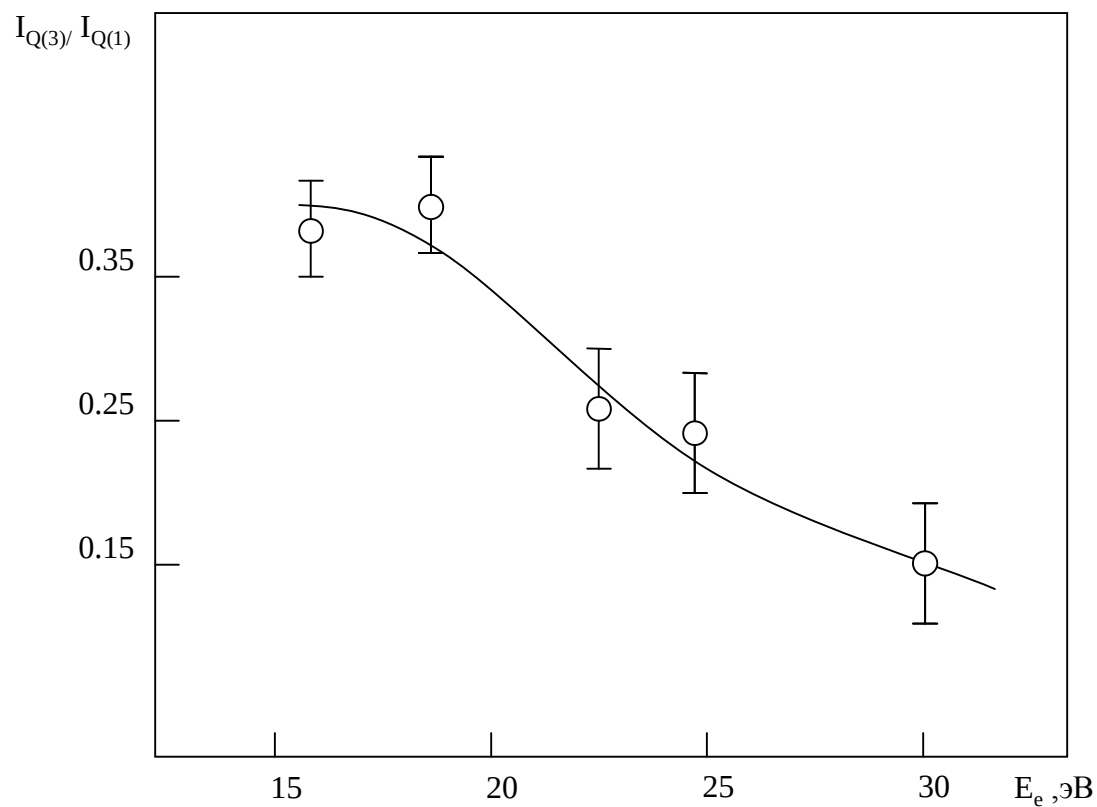
K^0	N_K^0
0, пара-водород	$(0,85 \pm 0,02):2,4$
1, орто-водород	$0,95 \pm 0,03$
2, пара-водород	$(0,15 \pm 0,02):2,4$
3, орто-водород	$0,05 \pm 0,03$

Таблица 2. Относительные скорости заселения C_K вращательных уровней K' возбужденных электронных состояний $H_2(d^3\Pi_u, v=0)$ и $H_2(I^1\Pi_g, v=0)$ (разряд в смеси $H_2-He(1:3)$ при давлении 0,5Тор и токе 40мА

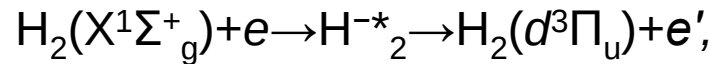
K'	$C_K, d^3\Pi_u$	$C_K, I^1\Pi_g$
1, пара-водород	(0,44± 0,04):2,4	
1, орто-водород	0,5 ± 0,05	0,29 ± 0,05
2, пара-водород	(0,094 ± 0,012):2,4	
2, орто-водород	0,35 ± 0,04	0,34 ± 0,05
3, пара-водород	(0,078± 0,014):2,4	
3, орто-водород	0,08 ± 0,02	0,22 ± 0,04
4, пара-водород	(0,011 ± 0,004):2,4	
4, орто-водород	0,054 ± 0,015	0,08 ± 0,02
5, пара-водород	(0,006± 0,003):2,4	
5, орто-водород	0,011 ± 0,004	0,05 ± 0,02
6, орто-водород	0,005 ± 0,003	0,02 ± 0,01



Зависимость констант скоростей возбуждения вращательных уровней от ΔK для переходов $X^1\Sigma-d^3\Pi(1)$ и $X^1\Sigma-I^1\Pi(2)$ водорода. Заполненные символы (●, ■) - эксперимент, пустые символы (○, □) - расчет.



Зависимость отношения интенсивностей $I_{Q(3)}/I_{Q(1)}$ линий $Q(3), Q(1)$ (0,0) полосы системы Фулхера H_2 от энергии возбуждающих электронов.



$$\frac{\langle r_e \rangle^*}{\langle r_e \rangle^0} = \frac{1}{1 - \frac{E_{thr}}{E_i}} - \frac{l(l+1)}{3}$$

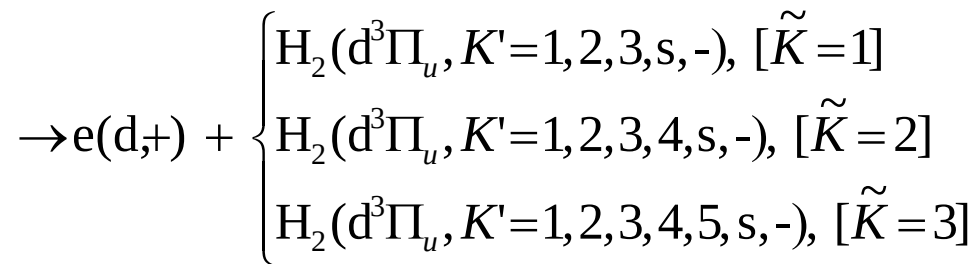
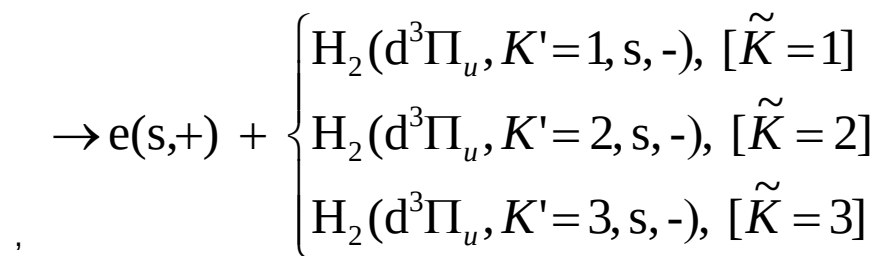
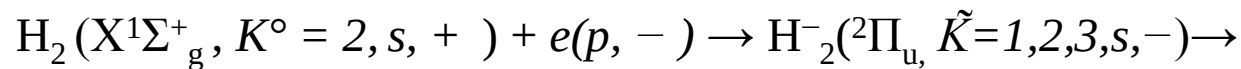
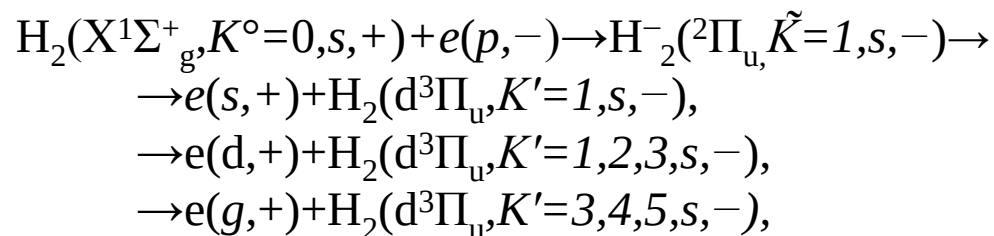
Для водорода $E_{thr}(d^3\Pi) = 13,97 \text{ эВ}$,
 $E_i = 15,43 \text{ эВ}$, $l=1$ (рассматриваем Π -
 состояние), следовательно,
 $\langle r_e \rangle^* = 10,6 \langle r_e \rangle^0$ ($\langle r_e \rangle^0 = a_0 \dots 2a_0$).

$$\Delta M_{max} = M_e + M_{e'},$$

Несмотря на малую величину оставшейся энергии $(\varepsilon_e - E_{thr}) \sim (1 \dots 3) \text{ эВ}$ электрон e' может обладать заметным моментом импульса $M_{e'}$, т.к. ему соответствует большой прицельный параметр.

Если, например, энергия электрона e' составляет $\sim 2 \text{ эВ}$, то $M_{e'} \sim (4 \dots 8) \hbar$.
 Соответствующий угловой момент приобретет возбужденная молекула, что вполне согласуется с результатами экспериментов

Для пара-водорода:



Для орто-водорода:

$$\text{H}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+, K^\circ=1, a, -) + e(p, -) \rightarrow \text{H}_2^-(^2\Pi_u, \tilde{K}=1, 2, a, +) \rightarrow$$

$$, \rightarrow e(s, +) + \begin{cases} \text{H}_2(d^3\Pi_u, K'=1, a, +), [\tilde{K}=1] \\ \text{H}_2(d^3\Pi_u, K'=2, a, +), [\tilde{K}=2] \end{cases}$$

$$\rightarrow e(d, +) + \begin{cases} \text{H}_2(d^3\Pi_u, K'=1, 2, 3, a, +), [\tilde{K}=1] \\ \text{H}_2(d^3\Pi_u, K'=1, 2, 3, 4, a, +), [\tilde{K}=2] \end{cases}$$

,

$$\rightarrow e(g, +) + \begin{cases} \text{H}_2(d^3\Pi_u, K'=3, 4, 5, a, +), [\tilde{K}=1] \\ \text{H}_2(d^3\Pi_u, K'=3, 4, 5, 6, a, +), [\tilde{K}=2] \end{cases}$$

$$\text{H}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+, K^\circ=3, a, -) + e(p, -) \rightarrow \text{H}_2^-(^2\Pi_u, \tilde{K}=2, 3, 4, a, +) \rightarrow$$

$$\rightarrow e(s, +) + \begin{cases} \text{H}_2(d^3\Pi_u, K'=2, a, +), [\tilde{K}=2] \\ \text{H}_2(d^3\Pi_u, K'=3, a, +), [\tilde{K}=3] \\ \text{H}_2(d^3\Pi_u, K'=4, a, +), [\tilde{K}=4] \end{cases}$$

,

$$\rightarrow e(d, +) + \begin{cases} \text{H}_2(d^3\Pi_u, K'=1, 2, 3, 4, a, +), [\tilde{K}=2] \\ \text{H}_2(d^3\Pi_u, K'=1, 2, 3, 4, 5, a, +), [\tilde{K}=3] \\ \text{H}_2(d^3\Pi_u, K'=1, 2, 3, 4, 5, 6, a, +), [\tilde{K}=4] \end{cases}$$

,

$$\rightarrow e(g, +) + \begin{cases} \text{H}_2(d^3\Pi_u, K'=2, 3, 4, 5, 6, a, +), [\tilde{K}=2] \\ \text{H}_2(d^3\Pi_u, K'=1, 2, 3, 4, 5, 6, a, +), [\tilde{K}=3] \\ \text{H}_2(d^3\Pi_u, K'=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, a, +), [\tilde{K}=4] \end{cases}$$

Таблица 3. Экспериментальные и рассчитанные относительные скорости заселения $C_{K'}(exp)$ и $C_{K'}(theor)$ вращательных уровней K' возбужденного электронного состояния $H_2(d^3\Pi_u, v=0)$. ($w(s)=0,84$, $w(d)=0,14$, $w(g)=0,027$, $\alpha=1,78$, и $\beta=0,61$), $\chi^2=3,42$, фактор значимости $P>0,8$

K'	$C_{K'}(exp)$	$\sigma_{K'}$	$C_{K'}(theor)$	$\chi^2(K')$
1, пара-водород	(0,44):2,4	(0,04):2,4	(0,47):2,4	0,56
1, орто-водород	0,50	0,05	0,52	0,16
2, пара-водород	(0,094):2,4	(0,012):2,4	(0,101):2,4	0,34
2, орто-водород	0,35	0,04	0,33	0,25
3, пара-водород	(0,078):2,4	(0,014):2,4	(0,078):2,4	0
3, орто-водород	0,08	0,02	0,09	0,25
4, пара-водород	(0,011):2,4	(0,004):2,4	(0,011):2,4	0
4, орто-водород	0,054	0,015	0,0411	0,75
5, пара-водород	(0,006):2,4	(0,003):2,4	(0,009):2,4	1
5, орто-водород	0,011	0,005	0,011	0
6, орто-водород	0,005	0,003	0,004	0.11

$$\chi^2 = \sum_{K'} [C_{K'}(exp) - C_{K'}(theor)]^2 / (\sigma_{K'})^2.$$

$$\begin{aligned}
& \text{H}_2(X^1\Sigma_g^+, K^o=1, a, -) + e(p, -) \rightarrow \text{H}_2^-(^2\Pi_u, \tilde{K}=1, 2, a, +) \rightarrow \\
& \rightarrow e(p, -) + \begin{cases} H_2(I^1\Pi_g, K'=1, 2, a, -), [\tilde{K}=1] \\ H_2(I^1\Pi_g, K'=1, 2, 3, a, -), [\tilde{K}=2] \end{cases} \\
& , \rightarrow e(f, -) + \begin{cases} H_2(I^1\Pi_g, K'=2, 3, 4, a, -), [\tilde{K}=1] \\ H_2(I^1\Pi_g, K'=1, 2, 3, 4, 5, a, -), [\tilde{K}=2] \end{cases} \\
& \rightarrow e(h, -) + \begin{cases} H_2(I^1\Pi_g, K'=4, 5, 6, a, -), [\tilde{K}=1] \\ H_2(I^1\Pi_g, K'=3, 4, 5, 6, 7, a, -), [\tilde{K}=2] \end{cases}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \text{H}_2(X^1\Sigma_g^+, K^o=3, a, -) + e(p, -) \rightarrow \text{H}_2^-(^2\Pi_u, \tilde{K}=2, 3, 4, a, +) \rightarrow \\
& \rightarrow e(p, -) + \begin{cases} H_2(I^1\Pi_g, K'=1, 2, 3, a, -), [\tilde{K}=2] \\ H_2(I^1\Pi_g, K'=2, 3, 4, a, -), [\tilde{K}=3] \\ H_2(I^1\Pi_g, K'=3, 4, 5, a, -), [\tilde{K}=4] \end{cases} \\
& , \rightarrow e(f, -) + \begin{cases} H_2(I^1\Pi_g, K'=1, 2, 3, 4, 5, a, -), [\tilde{K}=2] \\ H_2(I^1\Pi_g, K'=1, 2, 3, 4, 5, 6, a, -), [\tilde{K}=3] \\ H_2(I^1\Pi_g, K'=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, a, -), [\tilde{K}=4] \end{cases} \\
& , \rightarrow e(h, -) + \begin{cases} H_2(I^1\Pi_g, K'=3, 4, 5, 6, 7, a, -), [\tilde{K}=2] \\ H_2(I^1\Pi_g, K'=2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, a, -), [\tilde{K}=3] \\ H_2(I^1\Pi_g, K'=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, a, -), [\tilde{K}=4] \end{cases}
\end{aligned}$$

Таблица 4. Экспериментальные и рассчитанные относительные скорости заселения $C_{K'}(exp)$ и $C_{K'}(theor)$ вращательных уровней K' возбужденного электронного состояния $H_2(I^1\Pi_g, v=0)$. ($w(p)=0,80$, $w(d)=0,14$, $w(g)=0,06$, $\alpha=1,3$, и $\beta=0,86$). $\chi^2=3,5$)

K'	$C_{K'}(exp)$	$\sigma_{K'}$	$C_{K'}(theor)$	$\chi^2(K')$
1, орто-водород	0,29	0,05	0,21	2,56
2, орто-водород	0,34	0,05	0,38	0,64
3, орто-водород	0,22	0,04	0,23	0,06
4, орто-водород	0,08	0,02	0,07	0,25
5, орто-водород	0,05	0,02	0,05	0
6, орто-водород	0,02	0,01	0,02	0

Физический механизм передачи момента импульса молекулам при их возбуждении в низкотемпературной плазме.

Наибольший вклад во вращательное возбуждение молекул в плазме вносят припороговые электроны. В припороговой области возбуждение электронных состояний происходит через образование отрицательно заряженных молекулярных ионов в квазидискретных состояниях. «Размер» такой системы существенно превосходит «размер» молекулы в основном электронном состоянии, поэтому при распаде молекулярного иона улетающий электрон, несмотря на малую величину оставшейся энергии может унести с собой значительный момент импульса $\sim (4-8)$. Соответствующий угловой момент приобретет электронно-возбужденная молекула.

На основе законов сохранения момента импульса и четности установлены возможные каналы образования $\text{H}_2(\text{d}^3\text{Pu}, \text{I}^1\text{Pg})$. Предложена простейшая модель для расчета относительных вероятностей возбуждения вращательных уровней и проведен вероятностный анализ реализации различных каналов. Показано, что возбуждение состояний $\text{H}_2(\text{d}^3\text{Pu}, K')$ и $\text{H}_2(\text{I}^1\text{Pg}, K')$ в низкотемпературной плазме происходит по схожим схемам. И в том и другом случаях в возбуждении принимают участие преимущественно p -электроны. В результате захвата p -электрона образуется короткоживущий отрицательный ион $\text{H}_2^-(^2\text{Pu})$. Молекулы $\text{H}_2(\text{d}^3\text{Pu})$ образуются в результате распада этого иона с высвобождением электронов с четным значением квантового числа момента импульса, т.е. s -, d -, g - электронов. Молекулы $\text{H}_2(\text{I}^1\text{Pg})$ образуются в результате распада иона с высвобождением электронов с нечетным значением квантового числа момента импульса, т.е. p -, f -, h - электронов. В обоих случаях с наибольшей вероятностью высвобождается электрон с наименьшим из возможных моментов импульсов. В случае $\text{H}_2(\text{d}^3\text{Pu})$ это - s -электрон ($w(s)=0,84 \pm 0,04$), что обуславливает довольно быстрое уменьшение скорости заселения вращательных уровней ростом K' поскольку заселение высоких уровней связано с высвобождением электронов с большими значениями l . В случае $\text{H}_2(\text{I}^1\text{Pg})$ это - p -электрон ($w(p)=0,80 \pm 0,05$). Как результат скорости заселения вращательных уровней с ростом K' уменьшаются заметно медленнее, чем для состояния d^3Pu . Для состояния $\text{H}_2(\text{d}^3\text{Pu})$ получено хорошее количественное согласие экспериментов и расчетов. Предложенная модель позволяет не только правильно описать относительные заселенности вращательных уровней электронно-возбужденных молекул $\text{H}_2(\text{d}^3\text{Pu}, K')$ в пределах каждой модификации водорода, но и дает правильное соотношение плотностей орто- и пара-модификаций в возбужденном состоянии d^3Pu и их зависимостей от температуры. Для состояния $\text{H}_2(\text{I}^1\text{Pg})$ наблюдалось удовлетворительное согласие на качественном уровне.