

02;03  
©1994

## ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА КЛАСТЕРОВ АЗОТА НА ЭЛЕКТРОН-ИНДУЦИРОВАННУЮ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ

А.А.Востриков, В.П.Гилева

Электрон-индуцированные процессы с участием молекул азота играют важную роль в атмосфере и в различных плазмохимических технологиях. В настоящей работе впервые получены данные о влиянии размера кластеров ( $N_2$ ); на излучение молекулы  $N_2^*(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$  и иона  $N_2^{+*}(B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$  при столкновении электронов с кластерами в пересекающихся пучках. Интенсивность излучения  $I^*$ , состав молекулярного пучка  $n^+$  и интенсивность пучка  $J$  регистрировались соответственно ФЭУ-39А с фильтром, масс-анализатором МС-7303 и ионизационной манометрической лампой, которые последовательно устанавливались на ось соплового молекулярного пучка [1].

На рис. 1 показаны результаты измерения  $I^*$ ,  $J$ , плотности мономеров  $n_m$ , среднего размера кластеров  $\bar{i}$  от давления азота в сопловом источнике  $p_0$  (температура  $T_0 = 159 \pm 0.5$  К; кривые совмещены при значениях  $p_0$  до начала конденсации в струе), а также зависимости  $I^*$  от энергии электронов  $E_e$ . Кривая  $I_m^*(E_e)$  получена при расширении без конденсации, а  $I_c^*(E_e)$  — с конденсацией,  $\bar{i} \simeq 250$ . Кривые  $I^*(E_e)$  при  $E_e < 19$  эВ являются функцией излучения  $N_2^*(C^3\Pi_u)$ , а при  $E_e > 30$  эВ — функцией излучения  $N_2^{+*}(B^2\Sigma_u^+)$ . В области  $E_e \simeq 19-30$  эВ имеет место суперпозиция этих функций [2]. Кривые  $I_m^*(E_e)$  и  $I_c^*(E_e)$  совмещены в максимуме интенсивности излучения  $N_2^*$ . Кривая  $I_1^*(p_0)$  соответствует излучению  $N_2^*$  при  $E_e \simeq 70$  эВ, а кривая  $I_2^*(p_0) - N_2^{+*}$  при  $E_e \simeq 14.5$  эВ.

На рис. 1 показана также функция пропускания оптического фильтра  $K(\lambda)$ , согласно которой мы могли зарегистрировать излучение, отвечающее следующим колебательным переходам ( $v' \rightarrow v''$ ):  $(0 \rightarrow 2, 3)$ ,  $(1 \rightarrow 3, 4, 5)$ ,  $(2 \rightarrow 5, 6)$   $2^+$  системы полос молекулы  $N_2^*$  и  $(0 \rightarrow 0, 1, 2)$ ,  $(1 \rightarrow 1, 2)$   $1^-$  системы полос иона  $N_2^{+*}$  с вкладом, зависящим от сечения возбуждения [3].

Из данных на рис. 1 видно, что кластеры дают вклад в излучение. Этот вклад равен  $I_c^* = I^* - I_m^*$ , где  $I_m^* \sim n_m$  есть

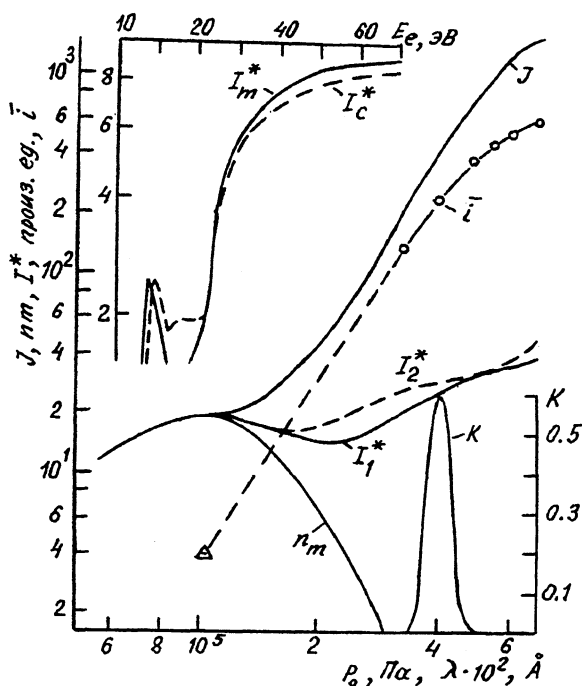


Рис. 1.

излучение мономолекулярной компоненты пучка. Удельная интенсивность излучения в расчете на одну молекулу в кластере размером  $\bar{i}$  есть  $\varphi_i = (I^* - I_m^*) / (J - J_m)$ , а в расчете на один кластер —  $\varphi_i \bar{i} \sim \sigma_i^* (1 - \theta_i)$ , где  $\sigma_i^*$  — сечение образования  $N_2^*$  или  $N_2^{+*}$  в кластере, а  $\theta_i$  — вероятность безызлучательного гашения возбуждения.

Используя данные на рис. 1 и учитывая, что зависимость  $J_m(p_0)$  практически совпадает с  $n_m(p_0)$ , были получены зависимости  $\varphi_i$  и  $\varphi_i \bar{i}$  от  $\bar{i}$ . Эти зависимости показаны на рис. 2 для излучения  $N_2^*(C^3\Pi_u)$  штриховой линией, а для излучения  $N_2^{+*}(B^2\Sigma_u^+)$  — сплошной.

Обсудим вначале особенности, связанные с излучением молекулы  $N_2^*$ . На рис. 1 видно, что вид функции излучения  $I^*(E_e)$  при переходе от молекул к кластерам практически не изменился. Однако при этом произошел сдвиг максимума этой функции с 14 приблизительно на 14.8 эВ. Отсутствие уширения правого крыла функции  $I^*(E_e)$  для  $N_2^*$  объясняется тем, что любая потеря энергии электроном при движении в кластере выводит его энергию за пределы функции возбуждения состояния  $C^3\Pi_u$ . Очевидно, что из-за столь уз-

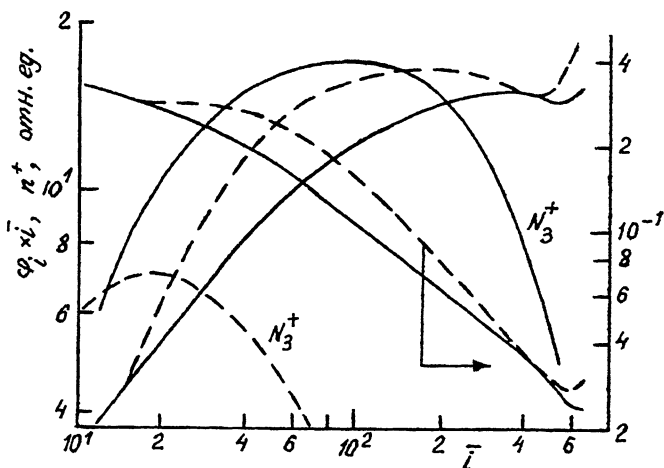


Рис. 2.

кой функции возбуждения сечение возбуждения  $\sigma_i^*$  не может увеличиваться в кластерах быстрее, чем  $\bar{i}^{2/3}$  (геометрическое сечение кластера). Поэтому падение  $\varphi_i(\bar{i})$  с ростом  $\bar{i}$  на рис. 2 в целом определяется уменьшением удельного сечения  $\sigma_i^*/\bar{i}$ , хотя уже для  $\bar{i} < 10$  очевидно включение механизма безызлучательного гашения при столкновении  $N_2^*(C^3\Pi_u)$  с  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$  в кластерах.

Ряд особенностей поведения  $\varphi_i(\bar{i})$ , которые более отчетливо видны на кривой  $\varphi_i\bar{i}(\bar{i})$ , заслуживают особого обсуждения. Так, в области  $\bar{i} \leq 40$  имеем более сильную, чем  $\bar{i}^{2/3}$ , зависимость  $\varphi_i\bar{i}(\bar{i})$ . Это означает, что с увеличением  $\bar{i}$  в кластерах возникает и усиливается дополнительное заселение нижних колебательных уровней  $N_2^*(C^3\Pi_u, v' = 0.1)$ , которые дают основной вклад в регистрируемое нами излучение. Исходя из данных, полученных в [4] для газовой фазы, мы предполагаем, что это заселение происходит вследствие более быстрой колебательной релаксации в кластерах молекул  $N_2^*(C^3\Pi_u, v' > 1) \rightarrow N_2^*(C^3\Pi_u, v' \leq 1)$ , чем гашение верхних колебательных уровней состояния  $C^3\Pi_u$ . Если считать, что максимум функции возбуждения  $C^3\Pi_u$  смещается пропорционально разнице энергии между колебательными уровнями (для  $\Delta v' = 1$ ,  $\Delta \epsilon = 0.247$  эВ [3]), то релаксация объясняет также сдвиг максимума зависимости  $I_c^*(C^3\Pi_u)$  от  $E_e$  на рис. 1.

При  $\bar{i} \simeq 180$  зависимость  $\varphi_i \bar{i}(\bar{i})$  с ростом  $\bar{i}$  достигает максимума и начинает падать. Это означает резкое увеличение вероятности безызлучательного гашения состояния  $C^3\Pi_u$ , которое мы связываем с ударами второго рода:  $(N_2)_i + e \rightarrow N_2^*(C^3\Pi_u)(N_2)_{i-1}^- \rightarrow (N_2)_i + e$ . Сечение захвата и стабилизации электрона в исследуемом диапазоне значений  $E_e$  резко увеличивается с ростом  $\bar{i}$  [5]. Это объясняется потерей энергии электроном на возбуждение и последующим поляризационным захватом термолизованного электрона в кластере. Но как только число молекул в кластере становится достаточным для формирования вокруг электрона сольватной оболочки без участия  $N_2^*$ , вероятность гашения электроном резко падает и зависимость  $\varphi_i \bar{i}(\bar{i})$  вновь начинает расти.

Функция возбуждения  $N_2^{+*}(B^2\Sigma_u^+)$  широкая, поэтому для кластеров размером  $\bar{i} \leq 50$  при  $E_e \simeq 70$  эВ мы ожидали получить  $\varphi_i \bar{i} \sim i^{\alpha > 2/3}$ , как это найдено для сечения ионизации [6]. Однако получилось  $\varphi_i \bar{i} \sim \bar{i}^{0.6}$ . Это означает, что вероятность безызлучательного гашения иона  $N_2^{+*}$  в кластере  $N_2^{+*}(N_2)_i \rightarrow (N_2)_{i-k} + kN_2$  увеличивается с ростом  $\bar{i}$ . Качественно это можно объяснить тем, что ионы  $N_2^{+*}$ , образовавшиеся внутри кластера, безызлучательно гасятся в столкновениях с молекулами кластера. Дальнейшее поведение зависимости  $\varphi_i \bar{i}(\bar{i})$  с ростом  $\bar{i}$  мы объясняем, как и в случае  $C^3\Pi_u$ , гашением при взаимодействии с вторичным электроном, захваченным кластером:  $(N_2)_i + e \rightarrow N_2^{+*}(B^2\Sigma_u^+)(N_2)_{i-1}^- + e \rightarrow (N_2)_i^+ + 2e$ . Возможность такого процесса подтверждается результатами измерения сечения образования отрицательных ионов  $(N_2)_i^-$  при  $E_e$  больше порога ионизации молекулы  $N_2$  [5].

Возникает вопрос [1]: какой вклад в величину  $I_c^*(\bar{i})$  дают частицы  $N_2^*$ ,  $N_2^{+*}$ , излучающие из кластеров, а какой — вылетевшие из кластеров? Согласно [7], эффективное сечение безызлучательного гашения  $N_2^{+*}(B^2\Sigma_u^+)$  в столкновениях с  $N_2(X'\Sigma_g^+)$ , найденное из измерений интенсивности излучения в полосе (0-0), выше газокинетического и возрастает с понижением температуры газа от 100 до 5 К примерно на порядок. Это означает, что в кластерах, где время между столкновениями  $\tau_c \sim 10^{-11} - 10^{-12}$  с, а их температура по нашим оценкам не превышает 20 К, должна происходить практически полная безызлучательная дезактивация ионов  $N_2^{+*}$ . Что касается  $N_2^*(C^3\Pi_u)$ , то уменьшение  $\tau^*$  за счет столкновений, возможно, конкурирует с уменьшением времени бе-

зылучательного гашения [4]. По крайней мере в [8] утверждается, что обнаруженный ими сдвиг линий в спектре излучения  $N_2^*(C^3\Pi_u)$  в голубую область связан с излучением димеров  $N_2^*(C^3\Pi_u)N_2(X^1\Sigma_g^+)$ . Неравновесная эжекция возбужденных частиц  $N_2^*(v' > 0)$  и  $N_2^{+*}(v' > 0)$  с поверхности кластера возможна даже при одноквантовой  $v'-T$  релаксации, а если предположить, что при квазирезонансном обмене энергией возбуждения между частицами в кластере скорость этого процесса увеличивается, то эжектированные частицы могут быть основным источником излучения.

Вероятность эжекции ионов из кластеров  $(N_2)_i$  качественно можно оценить по зависимости тока  $n^+$  ионов  $N_3^+$  от  $\bar{i}$  на рис. 2, измеренных масс-спектрометром при  $E_e = 35$  и 80 эВ (сплошная линия). Эти зависимости представлены в сравнимых единицах и с учетом поправки на изменение сечения ионизации молекулы  $\sigma_1^+(E_e)$ . Порог появления  $N_3^+(v')$  в кластированном пучке  $E_e(N_3^+) \simeq 21$  эВ, при этом нижний предел энергии диссоциации оказался равен  $E_d(N^+ - N_2) \simeq \simeq 3.4$  эВ [9], а верхний предел  $E_d = 4.9$  эВ [10]. Источником ионов  $N_3^+$  могут быть ионы  $N_2^{+*}$  в состоянии  $B^2\Sigma_u^+$ ,  $v' \geq 10$ :  $(N_2)_i + e \rightarrow N_2^{+*}(B^2\Sigma_u^+)(N_2)_{i-1} + 2e \rightarrow (N_2)_{i-2} + N_3^+ + N + 2e$ , или после распада  $B^2\Sigma_u^+$  в состояние  $A^2\Pi_u$ ,  $v' > 15$  или в состояние  $X^2\Sigma_g^+$ ,  $v' \geq 25$ .

Эжектированные из кластеров молекулы и ионы, очевидно, имеют собственное распределение по энергии вращения, отличное от частиц, возбужденных в мономолекулярной компоненте пучка (струи). Поэтому во вращательной структуре спектра рассмотренных состояний  $N_2^*$  и  $N_2^{+*}$  следует ожидать неравновесное заселение верхних вращательных уровней.

Авторы благодарят Д.Ю.Дубова и И.В.Самойлова за помощь в работе.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (грант № 93-02-14608).

### Список литературы

- [1] Востриков А.А., Гилева В.П., Бубов Д.Ю. // ЖТФ. 1992. Т. 62. В. 1. С. 58-66.
- [2] Borst W.L., Imami M. // J. Appl. Phys. 1973. V. 44. N 3. P. 1133-1141.
- [3] Shaw M., Campos J. // J. Quant. Sectr. Radiat. Transf. 1983. V. 30. N 1. P. 73-76.
- [4] Calo J.M., Artmann R.C. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. N 3. Pt 2. P. 1332-1341.
- [5] Востриков А.А., Самойлов И.В. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. В. 7. С. 58-62.
- [6] Bottigioni F., Coutant J. // Phys. Rev. A. 1972. V. 6. N 5. P. 1830-1843.

- [7] Сузинин Г.И., Храмов Г.А., Шарафутдинов Р.Г. // ЖТФ. 1981. Т. 51. В. 8. С. 1762-1763.
- [8] Graham D.J., Hurst S.M. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. N 4. P. 2564-2567.
- [9] Stephan K., Maerk T.D. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. N 7. P. 3185-3188.
- [10] Archibald T.W., Sabin J.R. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. N 4. P. 1821-1829.

Институт теплофизики  
Новосибирск

Поступило в Редакцию  
13 марта 1994 г.

---