

02; 10

© 1992

## ОБРАЗОВАНИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ КЛАСТЕРНЫХ ИОНОВ АЗОТА ПРИ ЗАХВАТЕ ЭЛЕКТРОНОВ

А.А. В о с т р и к о в, И.В. С а м о й л о в

В настоящей работе впервые обнаружено образование долгоживущих отрицательных ионов при взаимодействии кластеров азота с электронами в пересекающихся пучках. Получены зависимости абсолютных сечений образования отрицательных ионов от энергии электронов  $E_e$  и среднего размера кластеров  $\bar{N}$  в диапазоне  $0 < E_e < 35$  эВ и  $10 < \bar{N} < 2 \cdot 10^3$  молекул в кластере.

Пучок кластеров азота формировался из свободной струи азота, истекающего через звуковое сопло диаметром  $d_* = 0.33$  мм. Описание установки и методов диагностики пучка приведено в [1]. Азот предварительно очищался от примесей воды и  $\text{CO}_2$ . Это связано с тем, что при расширении смесей в струе могут образовываться смешанные кластеры [2]. Методика измерения сечений образования отрицательных ионов изложена в [3]. Удельное сечение образования отрицательных ионов (в расчете на одну молекулу в кластере)  $\sigma_o^-$  пропорционально отношению тока отрицательных ионов  $I^-$ , образовавшихся при движении пучка электронов через пучок кластеров, к интенсивности пучка (плотности потока молекул в кластеризованном пучке)  $J$ . Абсолютные значения сечений образования  $(N_2)_N$  получали по известным значениям сечения  $\sigma_o^-$  для кластеров  $\text{CO}_2$  [4].

На рис. 1 показаны зависимости сечения  $\sigma_o^-$  в абсолютных единицах от энергии электронов  $E_e$  для кластеров азота размером  $\bar{N} = 125$  (кривая 1), 260 (2) и 520 (3). Для сравнения здесь же представлены зависимости  $\sigma_o^-(E_e)$  при  $E_e < 5$  эВ для кластеров  $\text{CO}_2$  размером  $\bar{N} = 1100$  (4) и кластеров  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\bar{N} = 900$  (5), взятые из [4]. Для кластеров  $\text{N}_2$  зависимость  $\sigma_o^-(E_e)$  при  $E_e < 1$  эВ приведена только для  $\bar{N} = 260$ , хотя для других значений  $\bar{N}$  также наблюдалось прилипание электронов при  $E_e \approx 0$  эВ. Эти данные не приведены здесь, так как значения  $\sigma_o^-(E_e)$  при  $E_e < 1$  эВ оказываются неконтролируемо занижены из-за большой ширины функции распределения электронов в пучке по энергиям (на полувысоте  $\Delta E \lesssim 1$  эВ).

На рис. 2 показаны зависимости полных сечений образования отрицательных ионов  $\sigma^- = \bar{N} \cdot \sigma_o^-$  для кластеров  $\text{N}_2$  при  $E_e = 1.8$  эВ (кривая 1), а также для кластеров  $\text{CO}_2$  при  $E_e = 4.3$  эВ (2),  $\text{N}_2\text{O}$  при 2.2 эВ (3) и  $\text{H}_2\text{O}$  при  $E_e \approx 0$  эВ (4), взятым из [4] от среднего размера кластеров  $\bar{N}$ . При этих значениях энергии  $E_e$  для кластеров  $\text{N}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  реализуется максимум

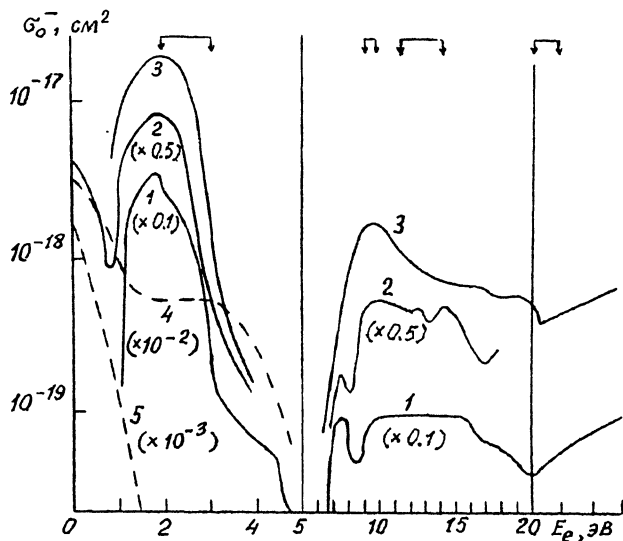
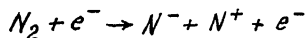


Рис. 1. Удельные сечения образования отрицательных ионов  $\sigma_o^-$  в зависимости от энергии  $E_e$  для кластеров  $N_2$  (1-3),  $CO_2$  (4) и  $H_2O$  (5).

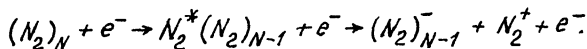
сечения прилипания, а значения энергии  $E_e$  для кластеров  $CO_2$  и  $N_2O$  соответствуют первому (наиболее интенсивному) пику диссоциативного прилипания электронов.

При  $E_e \approx 0$  эВ локализация электронов в кластерах азота является, по-видимому, следствием коллективного взаимодействия молекул с избыточным электроном в кластере, также, как это имело место для кластеров  $CO_2$ ,  $N_2O$  и  $H_2O$  [5]. Однако для кластеров  $N_2$  локализация избыточного электрона при  $E_e \approx 0$  эВ начиналась при большем размере  $N$  ( $\geq 25$ ).

На рис. 1 видно, что при  $E_e > \mu_i$  - пороговой энергии ионизации изолированных молекул наблюдается слабо зависящий от энергии  $E_e$  выход отрицательных ионов. Поскольку процесс полярной диссоциации



в настоящей работе не наблюдался, то, по-видимому, процесс образования отрицательных кластерных ионов идет через прилипание вторичных медленных электронов ( $E_e \approx 0$  эВ) с одновременным вылетом возбужденных положительных ионов:



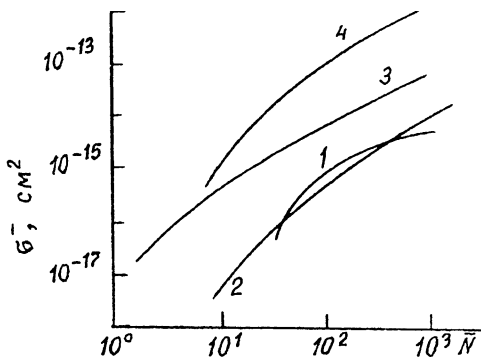


Рис. 2. Полные сечения образования отрицательных ионов  $\bar{\sigma}$  при взаимодействии кластеров  $N_2$  (1),  $CO_2$  (2),  $N_2O$  (3) и  $H_2O$  (4) с электронами в зависимости от размера кластеров  $\bar{N}$ .

Вылет возбужденного иона из кластера может происходить вследствие электронно-обменного отталкивания, если из энергетических соображений ему более выгодно покинуть кластер. Результаты масс-спектрометрических измерений [6] подтверждают возможность такого процесса.

Наибольший интерес вызывает наличие резонансных пиков на кривых  $\bar{\sigma}(E_e)$  (см. рис. 1). Как известно [7], в столкновениях электронов с молекулами азота не образуются долгоживущие молекулярные или атомарные отрицательные ионы. Однако, в экспериментах по рассеянию электронов обнаружена целая серия короткоживущих отрицательных ионов  $N_2^-$  (время жизни  $\sim 10^{-15}$  с), для которых материнскими являются электронно возбужденные состояния молекулы  $N_2$  и иона  $N_2^+$ . Например, образование  $N_2^{-*}$  по механизму резонанса формы обнаружено при возбуждении  $N_2$  в состояния  $3^3P_g$ ,  $4^3\Sigma_u^+$ ,  $5^3\Pi_u$ , а также в основное и возбужденное состояния иона  $N_2^+$ . При этом уровень энергии нижнего состояния иона  $N_2^{-*}$  лежит на 1.2–2 эВ выше исходного состояния. Захвату электрона по механизму электронно возбужденного фешбаховского резонанса, который возникает при возбуждении  $N_2$  в состояние  $E^3\Sigma_g^+$  при  $E_e=11.5$  эВ, соответствует положительная энергия связи электрона (около 0.4 эВ). Отметим также наличие резонансных состояний иона  $N_2^{-*}$  в области энергий  $E_e=20-24$  эВ [7]. Основное состояние иона  $N_2^-$  ( $X^2P_g$ ) лежит приблизительно на 2 эВ выше основного состояния молекулы  $N_2$ . На рис. 1 все значения энергии  $E_e$ , где наблюдались резонансные состояния  $N_2^{-*}$ , отмечены стрелками. Видно, что в кластерах, начиная с  $\bar{N}=25$  молекул, при этих значениях энергии  $E_e$  наблюдаются долгоживущие ионы  $N_2^-$ . В данных экспериментах время движения ионов до коллектора  $\sim 10^{-4}$  с. По-видимому, при переходе молекул  $N_2$  в конденсированное в кластерах состояние форма и положение кривых

потенциальной энергии изменяется так, что резонансы формы переходят в фешбаховские резонансы. При этом неблагоприятное перекрытие потенциальных кривых в области Франка-Кондона приводит в конечном итоге к большому времени жизни иона  $N_2^-$ .

Для основного состояния иона  $N_2^-$  ( $X^2\Pi_g$ ) смещение кривой потенциальной энергии, очевидно, приводит к формированию колебательно возбужденного фешбаховского резонанса с несколькими стабильными колебательными уровнями, лежащими ниже основного состояния молекулы  $N_2$  (вне области Франка-Кондона), подобно тому, как это имеет место для иона  $O_2^-$  [7]. Диссипация колебательной энергии иона  $N_2^-$  по многим внутренним степеням свободы в кластере затрудняет автоотрыв электрона. Дополнительным каналом захвата электрона здесь также, как и для кластеров  $CO_2$ ,  $N_2O$  и  $H_2O$  [5] в пиках диссоциативного прилипания, может быть локализация электрона коллективом молекул в кластере после распада автоотрывного состояния с образованием колебательно возбужденной молекулы и электрона с энергией  $E_e \approx 0$  эВ.

Известно, что основное состояние иона  $N_2^-$  ( $X^2\Pi_g$ ) ответственно за колебательное возбуждение молекулы  $N_2$  электронным ударом [8]. Это свойство азота используется при создании лазеров ИК-диапазона с колебательным возбуждением  $N_2$  в разряде в условиях адиабатического расширения смесей газов. Образование кластеров азота в этих условиях вполне возможно, особенно в присутствии даже незначительных примесей легко конденсирующихся компонентов, таких, как  $CO_2$  и  $H_2O$  [2]. Исследования настоящей работы показывают, что в этом случае следует ожидать снижения эффективности лазерной системы из-за захвата электронов накачки кластерами.

Авторы выражают благодарность за помощь в работе Д.Ю. Дубову, В.В. Григорьеву и В.Н. Шустову.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] V o s t r i k o v A.A., M i r o n o v S.G., and S e m y a c h k i n B.E. // Fluid Mech. Sov. Res. 1982. V. 11. N 4. P. 98-121.
- [2] V o s t r i k o v A.A., D u b o v D.Yu. // Z. Phys. D. - Atoms, Molecules and Clusters. 1991. V. 20. N 1-4. P. 429-432.
- [3] В о с т р и к о в А.А., П р е д т е ч е н с к и й М.Р. // ЖТФ. 1985. Т. 55. В. 5. С. 887-896.
- [4] В о с т р и к о в А.А., Д у б о в Д.Ю., П р е д т е ч е н с к и й М.Р. // ЖТФ. 1986. Т. 56. В. 7. С. 1397-1401.
- [5] В о с т р и к о в А.А., Д у б о в Д.Ю., П р е д т е ч е н с к и й М.В. // ЖТФ. 1987. Т. 57. В. 4. С. 760-770.

- [6] V o s t r i k o v A.A., G i l y o v a V.P.,  
D u b o v D.Yu. // Z. Phys. D. - Atoms, Molecu-  
les and Clusters. 1991. V. 20. N 1-4. P. 205-  
208.
- [7] M a s s e y H. Negative ions, Cambridge Uni-  
versity Press, Cambridge - London - New  
York - Melbourne, 1976;  
М е с с и Г. Отрицательные ионы. М.: Мир, 1979.  
419 с.
- [8] S c h u l z G.J. // Phys. Rev. 1959. V. 116.  
N 5. P. 1141-1147.

Институт теплофизики  
РАН, Новосибирск

Поступило в Редакцию  
25 января 1992 г.