

УДК 537.564

ИОНИЗАЦИЯ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ ВОДОРОДА ЭЛЕКТРОНАМИ НИЗКИХ ЭНЕРГИЙ ВБЛИЗИ ПОРОГА ИОНИЗАЦИИ

Г.Н. САРГСЯН

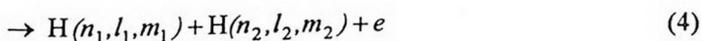
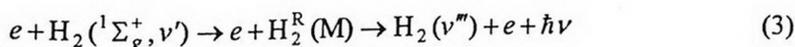
Институт химической физики НАН Армении

(Поступила в редакцию 15 декабря 1998 г.)

Теоретическим полуэмпирическим методом получены отношения сечений ионизации колебательно-возбужденных молекул водорода с уровней $\nu = 1-5$ к сечению ионизации с основного колебательного уровня $\nu = 0$ основного электронного состояния $^1\Sigma_g^+$ вблизи порога ионизации. Используя экспериментально измеренную кривую эффективности ионизации $H_2(^1\Sigma_g^+, \nu = 0)$, построены зависимости сечений ионизации $H_2(^1\Sigma_g^+, \nu = 1-5)$ от энергий до 1,7 эВ выше порога ионизации.

Экспериментально установлено, что ионизация молекул водорода вблизи порога происходит по автоионизационному механизму [1-4]. Это явление отличается той особенностью, что при столкновении ионизирующих частиц с молекулой или атомом первоначально образуется промежуточное высоковозбужденное ридберговское состояние, которое впоследствии ионизируется. Этому явлению присущи особенности как процессов столкновения [5-6], так и процессов превращения возбужденной системы в зависимости от перераспределения внутренней энергии [7-12].

Схематически этот процесс можно представить в виде



где (1) – канал прямой ионизации, (2) – канал автоионизации, (3) – канал

радиационной стабилизации, (4) – канал преддиссоциации, (5) – другие каналы превращения, $H_2^R(M)$ – молекула водорода, возбужденная на ридберговское состояние.

Однако, исходя из известных литературных данных [7-17], невозможно провести точный расчет сечений ионизации колебательно-возбужденных молекул водорода по автоионизационному механизму. При таких обстоятельствах более продуктивным является полуэмпирический подход, который, как известно, является обработкой экспериментальных данных с помощью различных теоретических моделей.

Целью настоящей работы является получение отношений сечений ионизации колебательно-возбужденных молекул водорода $H_2^+(^1\Sigma_g^+, \nu)$ с уровнями $\nu=1 \div 5$ к сечению ионизации с нулевого колебательного уровня, вблизи порога ионизации.

В данной работе переход молекулы водорода с основного электронного состояния $H_2^+(^1\Sigma_g^+, \nu)$ на ридберговское состояние рассматривается в рамках принципа Франка-Кондона, т.е. принимается, что сечение электронно-колебательного перехода пропорционально факторам Франка-Кондона [13,18,19]:

$$\sigma_{n\nu}^{n'\nu'}(E_e) = |M(\Delta E_{n\nu}^{n'\nu'}, E_e)|^2 q_{n\nu}^{n'\nu'}, \quad (1)$$

где $q_{n\nu}^{n'\nu'} = \int \psi_{\nu'}^*(r) \psi_{\nu}(r) dr$ – факторы Франка-Кондона, $\sigma_{n\nu}^{n'\nu'}(E_e)$ – сечение электронно-колебательного перехода из состояния (n, ν) в состояние n', ν' , $M(\Delta E_{n\nu}^{n'\nu'}, E_e)$ – матричный элемент перехода, $\psi_{\nu}, \psi_{\nu'}$ – колебательные волновые функции, r – межъядерное расстояние.

Определение величины и зависимости $M(\Delta E_{n\nu}^{n'\nu'}, E_e)$ от энергии вблизи порога в общем случае точно не известно. Не опасаясь допущения существенной неточности, в настоящей работе, исходя из гипотезы Вигнера [20] и Ванье [21,22], принято, что для процессов возбуждения и прямой ионизации зависимость сечений от энергии вблизи порога определяется главным образом числом электронов, покидающих промежуточный комплекс (электрон+молекула), и что зависимость сечения передачи энергии выше порога от энергии столкновения можно представить в виде "ступеньки":

$$|M(\Delta E_{n\nu}^{n'\nu'}, E_e)|^2 \sim \begin{cases} \text{const} \cdot f(\Delta E_{n\nu}^{n'\nu'}), & \text{если } E_e \geq E_t, \\ 0, & \text{если } E_e < E_t, \end{cases} \quad (2)$$

где $f(\Delta E_{n\nu}^{n'\nu'})$ – функция зависимости величины матричного элемента электронного перехода от количества передаваемой энергии, E_t – энергия порога ионизации. В нашей работе принято

$$f(\Delta E_{n\nu}^{n'\nu'}) \sim 1/n^3. \quad (3)$$

Отметим, что в экспериментальных работах [15,16] авторами получена "ступенчатая" зависимость возбуждения на ридберговские уровни $15 \leq n \leq 80$ вблизи порога сечения, что подтверждает разумность сделанного предположения.

Как показывает анализ экспериментальных и теоретических работ [7-12], молекулы водорода, находящиеся в ридберговских состояниях, преимущественно автоионизируются или подвергаются преддиссоциации. Конкуренция между этими процессами и характеризует общую картину процесса.

Автоионизация более эффективна, когда переходы $\Delta v = v_f - v_i = -1$ энергетически разрешены, во всех остальных случаях скорости автоионизации и преддиссоциации имеют почти одинаковые зависимости [3,4,13,14,18,19] (здесь v_i, v_f – колебательные уровни ридберговского терма и иона соответственно).

В работе [1] проведено сравнение сечения ионизации молекул водорода $H_2(1 \Sigma_g^+, v=0)$ при столкновении с электронами с сечением фотоионизации $H_2(1 \Sigma_g^+, v=0)$. Обнаружены одинаковая зависимость от энергии и совпадение структур на кривых зависимостей. Это, по-видимому, свидетельствует о том, что при ионизации электронным ударом наиболее эффективны оптически разрешенные переходы, т.к. скорости распада молекул, находящихся в ридберговских состояниях, не зависят от способа их возбуждения [7].

Исходя из этого, в настоящей работе, для получения среднего значения величины эффективности автоионизации, использованы данные, полученные для скоростей автоионизации и преддиссоциации молекул водорода с ридберговских состояний, которые образуются в рамках оптически разрешенных переходов.

Фундаментальным исследованием в области фотоионизации молекул водорода вблизи порога является экспериментальная работа [3]. Измерения относятся к интервалу длин волн фотонов $\lambda = 715 \div 805 \text{ \AA}$ с разрешающей способностью спектральной установки 0.016 \AA . В этой области энергий у молекул водорода расположены ридберговские состояния, сходящиеся к $H_2(1 \Sigma_g^+, v=1-6)$. Видно, что ионы образуются только тогда, когда энергия поглощенного фотона точно равняется величине, необходимой для возбуждения молекулы на ридберговское состояние, и выход ионов прекращается, если энергия фотона превышает энергию ридберговского состояния. Таким образом, вместо "ступенчатого" закона зависимости сечения фотоионизации от энергии ионизирующих фотонов, получают отдельные симметричные пики. Эти два обстоятельства говорят о том, что ионизация происходит только по автоионизационному механизму.

Сечения ионизации молекул через автоионизационные (сверхвозбужденные) состояния можно представить в виде

$$\sigma^{io}(i|m|k, E_e) = \sum_m \sigma(i|m) Y^{io}(m|k), \quad (4)$$

где i – исходное состояние нейтральной молекулы, m – состояние про-

межуточного ридберговского уровня, k – состояние иона, $\sigma(i|m)$ – сечение возбуждения автоионизационного ридберговского термина, $Y^{io}(m|k)$ – эффективность автоионизации:

$$Y^{io}(m|k) = \frac{\gamma^{io}(m|k)}{\gamma^{io}(m|k) + \gamma^d(m) + \gamma^{r.s.}(m)},$$

где $\gamma^{io}(m|k)$, $\gamma^d(m)$, $\gamma^{r.s.}(m)$ – вероятности автоионизации, преддиссоциации и радиационной стабилизации, соответственно.

Для отношения сечений ионизации с разных колебательных уровней ν основного электронного состояния молекулы водорода на все возможные уровни основного электронного состояния иона молекулы водорода в рамках приближений, изложенных выше, можно написать:

$$\frac{\sigma^{io}(^1\Sigma_g^+ \nu_1 | m | ^2\Sigma_g^+ \Delta E, E_e)}{\sigma^{io}(^1\Sigma_g^+ \nu_2 | m | ^2\Sigma_g^+ \Delta E, E_e)} = \frac{\sum_m \frac{q_{0\nu_1}^{n\nu'}}{n^3} Y^{io}(m | ^2\Sigma_g^+)}{\sum_m \frac{q_{0\nu_2}^{n\nu'}}{n^3} Y^{io}(m | ^2\Sigma_g^+)}, \quad (5)$$

$$\Delta E = E_e - E_t^{\nu_1} = E_e' - E_t^{\nu_2},$$

где $E_t^{\nu_1, \nu_2}$ – энергия порога ионизации с ν_1 и ν_2 соответственно, E_e, E_e' – энергия ионизирующих электронов, ν_1, ν_2 – колебательные уровни основного электронного термина.

При проведении расчетов мы исходили из следующих фактов.

1. Из-за недостаточной информации не представлялось возможным получить эффективность автоионизации молекул водорода с каждого отдельного уровня, описываемого полным набором квантовых чисел $m = n, \nu, l, J, \Lambda$. Поэтому в данной работе использовались эффективности автоионизации для данного n -ого ридберговского состояния, усредненные по всем остальным квантовым числам.

2. Принято, что при $n \geq 10$ состояния на 100% автоионизируются, т.к. в интересующей нас области энергий (около 2 эВ выше порога ионизации) скорость автоионизации молекул водорода из эффективно заселенных колебательных уровней термов $n \geq 10$ примерно на два порядка превышает скорости других процессов превращения.

3. Для величины эффективности автоионизации молекул водорода из состояний $n = 5 \div 10$ значения $Y^{io}(m|k)$ находились из результатов теоретических [7-12] и экспериментальных [3-4] работ (см. таблицу 1).

4. Так как электронные термы высоковозбужденных ридберговских состояний водорода близко расположены и почти повторяют ионный терм, для значений факторов Франка-Кондона использованы величины, полученные для перехода $H_2(^1\Sigma_g^+, \nu) \rightarrow H_2^+(^2\Sigma_g^+, \nu')$ в работе [17].

Таблица 1. Эффективности автоионизации ридберговских термов, использованные в данной работе (получены из обработки литературных данных [3,4,7-12]).

N	3	4	5	6	7	8	9
$Y^{io}(n), \%$	0	10	70	74	89	100	100

При заданных значениях $\Delta E = E_e - E_t^{v_1} = E_e' - E_t^{v_2}$ передаваемая молекуле энергия одинаково превышает энергию соответствующего порога ионизации с v_1 и v_2 и, следовательно, в обоих случаях могут заселяться те же самые колебательные уровни ридберговских термов. И при допущении одинаковости факторов Франка-Кондона для перехода с основного электронного терма на разные ридберговские уровни формула (5) принимает вид

$$\frac{\sigma^{io}(^1\Sigma_g^+, v_1 | m | ^2\Sigma_g^+, E)}{\sigma^{io}(^1\Sigma_g^+, v_2 | m | ^2\Sigma_g^+, E)} = \frac{\sum_n \sum_{v_n} \frac{q_{v_1, v_n}}{n^3} Y^{io}(n | ^2\Sigma_g^+)}{\sum_n \sum_{v_n} \frac{q_{v_2, v_n}}{n^3} Y^{io}(n | ^2\Sigma_g^+)}. \quad (6)$$

По найденным значениям $Y^{io}(n|k)$ по формуле (6) нами рассчитаны отношения сечений ионизации $H_2(v)$ с колебательных уровней $v = 1-5$ к сечению ионизации с нулевого колебательного уровня $v = 0$ в интервале энергий 1,7 эВ выше порога ионизации с каждого колебательного уровня. Полученные данные приведены в таблице 2.

Из таблицы 2 видно, что сечения ионизации с колебательно-возбужденных уровней $H_2(v = 1-5)$ в интервале энергий 1,7 эВ в среднем не превышают 70% той же величины с нулевого колебательного уровня. По экспериментально измеренной зависимости $\sigma_{H_2}^{ex.}(E_e)$ из работы [2] и по рассчитанным по формуле (6) значениям $[\sigma_{H_2}(v=1-5)/\sigma_{H_2}(v=0)]^{cal.}$ нами получены зависимости $\sigma_{H_2}(v=1-5, E_e)$ от энергии ионизирующих электронов:

$$\sigma_{H_2}(v=1-5, \Delta E) = \left[\frac{\sigma_{H_2}(v=1-5, \Delta E)}{\sigma_{H_2}(v=0, \Delta E)} \right]^{cal.} \cdot \sigma_{H_2}^{ex.}(v=0, \Delta E). \quad (7)$$

Таблица 2. Отношения сечений ионизации $H_2(\nu = 1-5)$ к сечению ионизации $H_2(\nu = 0)$, полученные по формуле (6).

$\Delta E(\text{eV})$	$\frac{\sigma(\nu=1)}{\sigma(\nu=0)}$	$\frac{\sigma(\nu=2)}{\sigma(\nu=0)}$	$\frac{\sigma(\nu=3)}{\sigma(\nu=0)}$	$\frac{\sigma(\nu=4)}{\sigma(\nu=0)}$	$\frac{\sigma(\nu=5)}{\sigma(\nu=0)}$
0.1	0.25	0.29	0.78	0.69	0.17
0.2	0.55	0.67	0.71	0.95	0.98
0.3	0.59	0.27	0.72	0.98	1.05
0.4	0.48	0.36	0.57	0.67	0.9
0.5	0.3	0.42	0.47	0.59	0.77
0.6	0.37	0.38	0.44	0.66	0.82
0.7	0.39	0.38	0.5	0.74	0.62
0.8	0.4	0.37	0.7	0.7	0.78
0.9	0.39	0.38	0.49	0.49	0.76
1	0.33	0.42	0.43	0.53	0.72
1.1	0.42	0.44	0.47	0.54	0.75
1.2	0.45	0.43	0.47	0.53	0.63
1.3	0.48	0.42	0.46	0.53	0.68
1.4	0.54	0.43	0.46	0.56	0.71
1.5	0.57	0.45	0.46	0.59	0.74
1.6	0.56	0.43	0.45	0.61	0.89
1.7	0.93	0.88	0.7	0.63	0.7

Результаты приведены на рис.1. Видно, что продолжения этих кривых идут в соответствующие пороги, откуда следует, что по имеющимся кривым эффективности ионизации (КЭИ) $H_2(\nu)$ можно судить о колебательном состоянии исходной молекулы. На кривой эффективности ионизации $H_2(\nu)$ с колебательных уровней $\nu = 5$ и $\nu = 1$ имеется ярко выраженный излом. Этот излом на кривой эффективности ионизации $H_2(\nu)$ не соответствует местам расположения колебательных уровней иона $H_2^+(\nu)$. Следовательно, при автоионизации излом на КЭИ молекулы $H_2(\nu)$ является суммарным эффектом процессов автоионизации ридберговских состояний и не может дать информацию о колебательном состоянии образовавшегося иона.

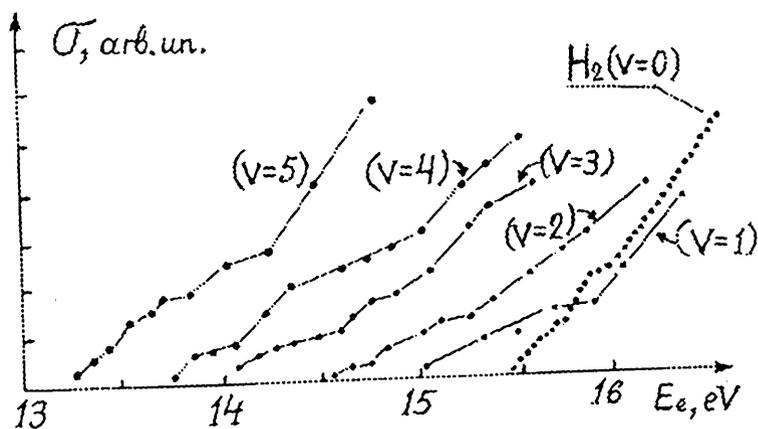


Рис.1. Кривые эффективности ионизации $H_2(v)$, полученные с помощью полуэмпирического расчета в данной работе.

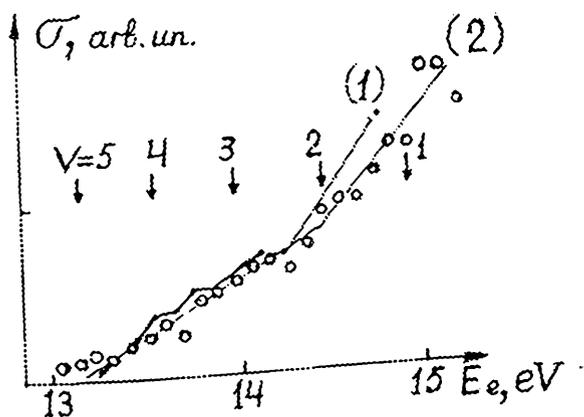


Рис.2. Кривые эффективности ионизации $H_2(v=5)$: 1 – кривая эффективности ионизации $H_2(v=5)$, полученная методом полуэмпирического расчета, 2 – кривая эффективности ионизации $H_2(v=5)$, полученная в работе [23] из эксперимента.

На рис.2 приведены КЭИ $H_2(v=5)$, полученные нами методом полуэмпирического расчета, и для сравнения КЭИ $H_2(v=5)$ из экспериментальной работы [23]. Как видно из рисунка, наблюдается хорошее совпадение этих кривых, причем как экспериментальные, так и теоретические кривые имеют одинаковую зависимость (совпадают места изломов на этих кривых).

Отсюда можно предположить, что использованная нами модель правильно описывает природу явления ионизации по автоионизационному механизму, вблизи порога ионизации. Имея экспериментально из-

меренную КЭИ двухатомной молекулы с основного колебательного состояния, с помощью предложенной в данной работе модели можно получить КЭИ и с колебательно-возбужденных уровней данной молекулы.

ЛИТЕРАТУРА

1. J.M.McGovan, M.A.Fineman, E.M.Clark, and H.P.Hadson. *Phys. Rev.*, **167**, 52, (1968).
2. F.P.Lossing, G.P.Semeluk. *Intern. J. of Mass-Spectrom. Ion Phys.*, **2**, 408 (1969).
3. P.M.Dehmer, W.A.Chupka. *J. Chem. Phys.*, **65**, 2243 (1976).
4. G.Hertzberg and C.Jungen. *J. Mol. Spectroscopy*, **41**, 425 (1972).
5. S.M.Tarr, J.A.Sheavone, R.S.Freund. *Bull. Am. Phys. Soc.*, **25**, 118 (1980).
6. S.P.McClynn, S.Chutopud, P.Hocherman, H.J.Wang. *J. Chem. Phys.*, **68**, 4738 (1978).
7. R.S.Berry, S.E.Nielsen. *Phys. Rev. A*, **1**, 359 (1970).
8. J.N.Bardsley. *Chem. Phys. Letters*, **1**, 229 (1967).
9. R.S.Berry. *J. Chem. Phys.*, **49**, 1228 (1966).
10. Ch.Jungen and P.Atabec. *J. Chem. Phys.*, **66**, 5584 (1977).
11. Г.В.Голубков, Г.К.Иванов. *ЖЭТФ*, **80**, 1321 (1981).
12. T.N.Rescigno, C.W.McCurdy, and V.МсКой. *Phys. Rev. A*, **13**, 216 (1976).
13. Л.С.Полак и др. Теоретическая и прикладная плазмохимия. М., Наука, 1975.
14. J.D.Morrison. *J. Appl. Phys.*, **128**, 1409 (1967).
15. S.Tarr, J.Shiavone, R.S.Freud. *Phys. Rev. Letters*, **44**, 1660 (1980).
16. C.A.Kocher and A.J.Smith. *Phys. Letters A*, **61**, 309 (1977).
17. M.R.Flanery, H.Tai, and D.L.Albriton. *Atom Data and Nuclear Data Tables*, **20**, 563 (1977).
18. E.U.Condon. *Phys. Rev.*, **32**, 858 (1928).
19. S.E.Schwartz. *J. Chem. Educ.*, **50**, 608 (1973).
20. E.P.Wigner. *Phys. Rev.*, **79**, 1002 (1948).
21. C.H.Wannier. *Phys. Rev.*, **90**, 47 (1953).
22. C.H.Wannier. *Phys. Rev.*, **100**, 1180 (1956).
23. А.Ф.Додонов, В.В.Зеленов, А.С.Кукуй, Е.А.Пономарев, В.Л.Тальрозе. *Химическая физика*, **4**, 1344 (1985).

SUSUNOYAYAN QARQOVAN ZRANHI UNLEYNLNERI HONASNOFUR SADR EBERQYUZH ELEYSRONLNEROV, HONASMAN CETP UNSAVUZPOF

Գ. Ն. ՍԱՐԳՍՅԱՆ

Ցածր էներգիայի էլեկտրոններով ատոմների ու մոլեկուլների իոնացման ավտոիոնացման մեխանիզմի հիման վրա առաջարկված է տեսական կիսաէմպիրիկ մոդել: Այդ մոդելի օգնությամբ հաշվարկվել են տատանողական գրգռված ջրածնի մոլեկուլների իոնացման լայնական կտրվածքների հարաբերությունները տարբեր տատանողական մակարդակներից:

IONIZATION OF VIBRATIONALLY-EXCITED HYDROGEN MOLECULES BY LOW ENERGY ELECTRONS NEAR THE IONIZATION THRESHOLD

G. N. SARGSYAN

On the basis of the auto-ionization mechanisms of the electron impact ionization of atoms and molecules near the ionization threshold the semiempirical model is suggested. With the help of this model the relations of ionizations cross-sections of vibrationally-excited hydrogen molecules from different vibrational levels are calculated.