

# Краткие сообщения

02;12

## Диссоциативное возбуждение при столкновениях электронов и ионов гелия с молекулами кислорода

© М.Р. Гочиташвили,<sup>1</sup> Р.В. Квижинадзе,<sup>1</sup> Р.А. Ломсадзе,<sup>1</sup> С.В. Бобашев<sup>2</sup><sup>1</sup> Тбилисский государственный университет,

0128 Тбилиси, Грузия

e-mail: mgochitashvili@hotmail.com

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,

194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 25 апреля 2006 г.)

При столкновениях  $e\text{-O}_2$  и  $\text{He}^+\text{-O}_2$  в процессе диссоциативного возбуждения были определены абсолютные значения сечений высвечивания атомных и ионных линий кислорода. Обнаружена интенсивная ионная линия ОП (83.4 nm). В случае соударения электронов обнаружена слабая линия ОП (70.5 nm) возбужденного двухзарядного иона. Для пары сталкивающихся частиц  $\text{He}^+\text{-O}_2$  экспериментальные результаты интерпретируются качественно в рамках квазидиатомного приближения.

PACS: 52.20.Hv

### Введение

Процессы диссоциации молекул в настоящее время интенсивно исследуются [1–12]. В частности, особый интерес представляют процессы диссоциации высоковозбужденных молекулярных состояний (МС). Распад этих состояний происходит спонтанно-изолированно, без влияния других частиц. Поэтому образование возбужденных молекулярных состояний при соударении молекул с электронами и ионами, а также под влиянием лазерного или синхротронного излучения, является лишь методом возбуждения, тогда как регистрация продуктов диссоциации — методом исследования этих состояний. Высоковозбужденные состояния могут распадаться через каналы преддиссоциации и автоионизации. Конечным продуктом распада являются нейтральный атом, или электрон, и ион. Автоионизация высоковозбужденных состояний интенсивно исследовалась методами фотоэлектронной или фотоионной спектроскопии [2–7]. Нейтральные фрагменты регистрировались при диссоциации высоковозбужденных состояний в работах [8–12]. Известно, что молекулы в высоковозбужденных состояниях являются катализаторами для образования больших нейтральных молекулярных радикалов, которые существенно влияют на различные атмосферные и плазменные процессы. Поэтому экспериментальное исследование процессов диссоциации в настоящее время является актуальным. Продукты распада молекулярного состояния могут находиться в возбужденном состоянии. Например, в работе [13] в процессе фотоионизации было измерено абсолютное сечение высвечивания возбужденного продукта диссоциации атомарного кислорода в области длин волн 97–131 nm. При этом образование возбуж-

денного продукта было обусловлено распадом  $2\sigma_g^{-1}$  вакансий высоковозбужденного ридберговского состояния  $2\sigma_u^{-1}(c^4\Sigma_u^-)n\sigma_g^3\Sigma_u^-$  молекулы кислорода.

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования процесса диссоциативного возбуждения при столкновениях электронов и ионов гелия с молекулами кислорода в энергетических областях столкновения 200–500 eV и 2–11 keV соответственно. Выбор иона гелия в качестве снаряда обусловлен тем фактом, что в этом случае образуются высоковозбужденные МС молекулярного иона кислорода, так как в исследуемом нами энергетическом диапазоне столкновения определяющим является неупругий канал перезарядки и происходит захват электрона из внутренней оболочки молекулы [14,15].

### Методика

Измерения проводились на масс-спектроскопической установке методом оптической спектроскопии. Регистрация излучения возбужденных частиц высокочувствительным методом оптической спектроскопии позволяет наиболее точно идентифицировать высоковозбужденные МС. Методика измерения и процедура калибровки оптической системы регистрации излучения подробно описаны в работе [16]. В настоящей работе существенно улучшена чувствительность оптической системы регистрации, что позволило нам измерить величины сечений порядка  $10^{-19}$  cm<sup>2</sup> и ниже.

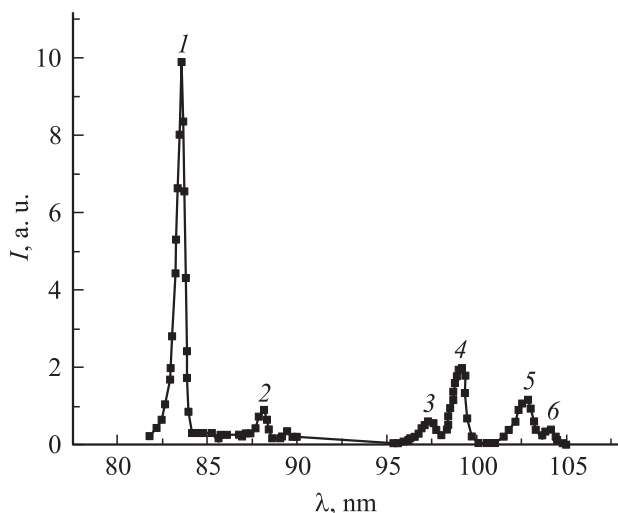
Пучок ионов, выходящий из высокочастотного источника, ускорялся до заданной энергии, фокусировался ионно-оптической системой, анализировался масс-анализатором по удельному заряду ( $e/m$ ), проходил че-

рез коллимирующие щели и поступал в камеру столкновений, наполненную исследуемым газом. Ток ионов измерялся коллектором. Излучение, возникающее при возбуждении атомных частиц, наблюдалось под углом  $90^\circ$  к направлению ионного пучка. Спектральный анализ излучения проводился с помощью вакуумного монохроматора типа Сейя-Намиока с тороидальной дифракционной решеткой (1200 мм). Регистрация излучения производилась вторичным электронным умножителем как в интегральном, так и в счетном режиме. Эксперимент проводился в условиях однократности столкновения. Основная проблема при определении сечения была связана с установлением относительной и абсолютной спектральной чувствительности системы регистрации излучения. С этой целью на установке была вмонтирована электронная пушка. Для проведения калибровки измеренные нами в относительных единицах сечения высвечивания отдельных линий и молекулярных полос, при столкновениях  $e\text{-H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Ar}$ , сравнивались с абсолютными сечениями, полученными в работах [17–22].

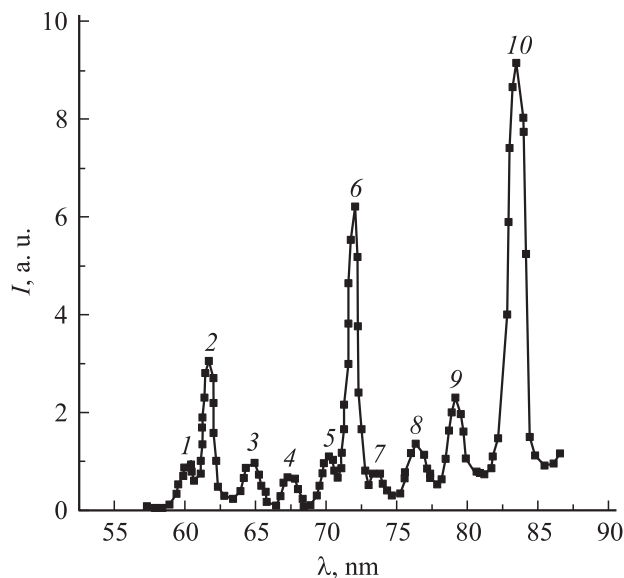
Погрешность измерений представленных абсолютных величин сечений не превышала 20–25, а относительных в зависимости от длин волн — 4–5%.

## Результаты и их обсуждение

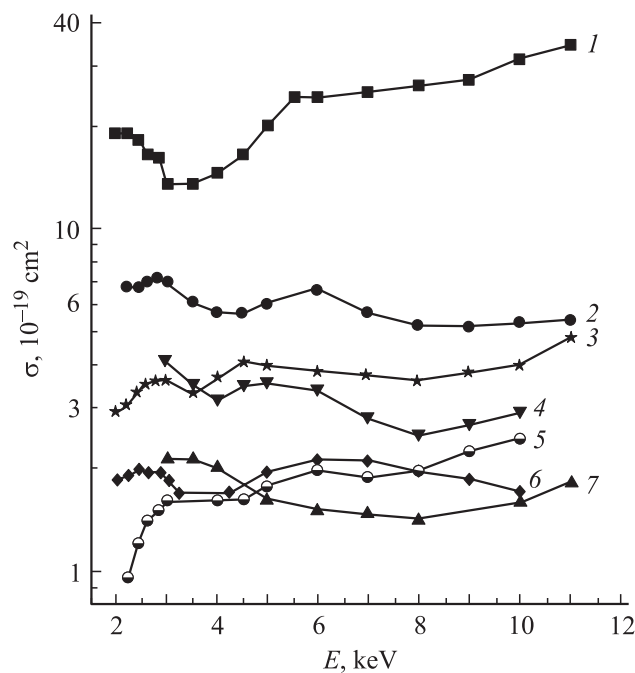
На рис. 1 и 2 представлены оптические спектры излучения в областях длин волн 80–150 и 55–90 нм для ионов гелия ( $E = 10$ ) и электронов ( $E = 440$  эВ) соответственно. На рис. 3 представлены энергетические зависимости сечений высвечивания отдельных атомарных ОИ (97.4, 99.0, 102.6, 115.2, 130.5 нм) и ионных ОП (53.4, 83.4 нм) линий кислорода и резонансных линий HeI



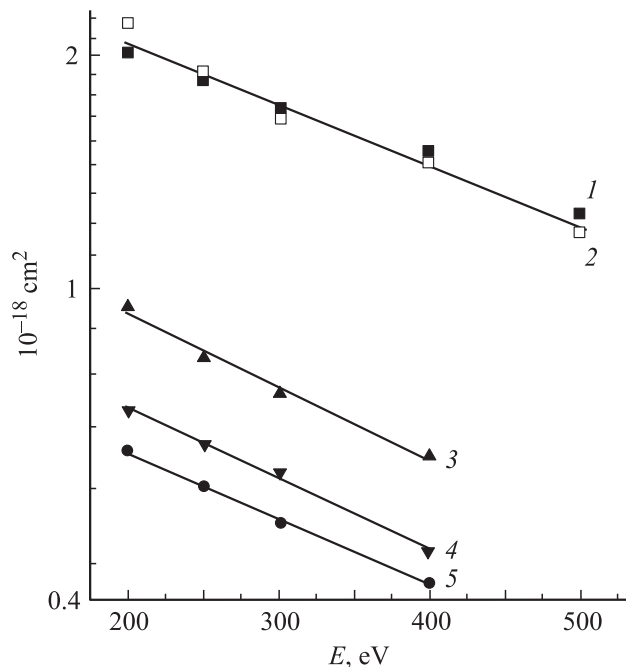
**Рис. 1.** Спектр излучения в области длин волн 80–105 нм при столкновениях ионов гелия ( $E = 10$  кэВ) с молекулами кислорода: 1 — ОП (83.4 нм,  $2p^{44}P-2p^{34}S^0$ ), 2 — ОИ (87.9,  $3s^3P^0-2p^{43}P$ ), 3 — ОИ (97.4,  $4d^3D^0-2p^{43}P$ ), 4 — ОИ (98.9,  $3s^3D^0-2p^{43}P$ ), 5 — ОИ (102.7,  $3d^3D^0-2p^{43}P$ ), 6 — ОИ (103.9,  $4s^4S^0-2p^{43}P$ ).



**Рис. 2.** Спектр излучения в области длин волн 55–90 нм при столкновениях электронов ( $E = 440$  эВ) с молекулами кислорода: 1 — ОП (60.1 нм,  $3s^2D-2p^3P^0$ ), 2 — ОП (61.6,  $3s^2P-2p^3D^0$ ), 3 — ОП (64.4,  $2p^4-2p^3P^0$ ), 4 — ОП (67.3,  $3s^2P-2p^3P^0$ ), 5 — ОП (70.6,  $2p^4P-2p^3P^0$ ), 6 — ОП (71.8,  $2p^4D-2p^3D^0$ ), 7 — ОП (74.0,  $3s^4S^0-2p^4P$ ), 8 — ОИ (76.9,  $4d^3P^0-2p^4P$ ), 9 — ОИ (79.3–79.7,  $2p^5P^0-2p^4P$ ), 10 — ОП (83.4,  $2p^4P-2p^3S^0$ ).



**Рис. 3.** Энергетическая зависимость сечений высвечивания линий атомарных частиц гелия и кислорода при столкновениях  $\text{He}^+-\text{O}_2$ : 1 — ОП (83.4), 2 — ОИ (99.0), 3 — HeI (58.4), 4 — ОИ (102.6), 5 — HeI (53.7), 6 — ОИ (115.2), 7 — ОИ (97.4 нм).



**Рис. 4.** Энергетическая зависимость сечений высвечивания линий атомарных частиц кислорода при столкновениях  $e-O_2$ : 1 — 130.5, 2 — ОП (83.4), 3 — ОI (99.0), 4 — ОI (102.6), 5 — ОП (53.4 nm).

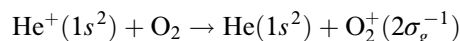
(53.7, 58.4 nm) атома гелия при столкновениях  $He^+-O_2$ . На рис. 4 представлены энергетические зависимости сечений высвечивания наиболее интенсивных атомарных ОI (99.0, 102.6, 130.5 nm) и ионных ОП (53.4, 83.4 nm) линий кислорода при столкновениях  $e-O_2$ .

Анализ представленных экспериментальных результатов показывает, что, как в случае ионов гелия, так и электронов, наиболее интенсивной является линия иона кислорода ОП (83.4 nm, переход  $2p^4\ ^4P-2p^3\ ^4S^0$ ). Кроме того, интересно отметить, что в случае электронов обнаружена слабая линия двухзарядного иона кислорода ОП (70.6 nm,  $2p^4\ ^3P-2p^3\ ^3P^0$ ). Абсолютное значение сечения высвечивания этой линии при энергии электрона  $E = 200\text{ eV}$  составляет  $3.4 \cdot 10^{-20}\text{ cm}^2$ , а при  $E = 440\text{ eV}$  —  $3.8 \cdot 10^{-20}\text{ cm}^2$ .

Диссоциация молекулы, приводящая к возбужденным атомным или ионным продуктам, обусловлена распадом промежуточного высоковозбужденного молекулярного состояния внутренней оболочки, где при столкновении образуется вакансия.

Как уже отмечалось выше, при столкновениях ионов гелия с молекулами кислорода интенсивные атомные и ионные линии в основном возникают в процессе перезарядки [13], тогда как для электронов те же линии формируются в ионизационном процессе. В обоих случаях образование возбужденных продуктов диссоциации связано с распадом одних и тех же высоковозбужденных МС  $O_2^{+*}$ . Это позволяет сравнивать результаты, полученные в случае ионов  $He^+$  и электронов.

При обсуждении результатов, связанных с формированием внутренней вакансии, можно использовать аналогию с ионно-атомными столкновениями (квазидиатомное приближение). В рамках этого подхода возбуждение неупругих каналов обусловлено выдвиганием электронных термов и пересечением соответствующих молекулярных термов с первоначально занятой молекулярной орбитали (МО) на возбужденно-свободную [13,14]. В нашем случае в процессе столкновения  $He^+-O_2$  внутренняя вакансия 1s атома гелия при сближении частиц переходит во внутреннюю вакансию трехатомной квазимолекулы, что при разлете частиц приводит к образованию нестабильного высоковозбужденного состояния молекулярного иона  $O_2^+$ . В частности, распад вакансии  $2\sigma_g^{-1}$  высоковозбужденных молекулярных состояний  $^2\Sigma_g^-$  и  $^4\Sigma_g^-$  иона кислорода приводит к образованию возбужденного продукта диссоциации с высвечиванием интенсивной ионной линии кислорода ОП (83.4 nm) [23]. Известно, что для удаления электрона  $2s\sigma_g$  из внутренней оболочки молекулы  $O_2$  необходимо затратить около 46.2 eV [24]. Поэтому возбуждение этого неупругого канала в процессе диссоциативной перезарядки



требует изменения внутренней энергии квазимолекулярной системы сталкивающихся частиц  $(He, O_2)^+$  примерно на 22 eV. Это предположение косвенно подтверждается результатами работы [13]. Широкий пик в спектре энергетической потери в области 22 eV, наблюдаемый для процесса перезарядки, вероятно, включает вышеупомянутый неупругий канал.

Обнаруженные осцилляционные структуры на функциях возбуждения атомарных и ионных линий (рис. 3), по-видимому, обусловлены явлением фазовой интерференции квазимолекулярных состояний системы сталкивающихся частиц. Эти осцилляции в основном наблюдались при ионно-атомных столкновениях. Качественная гипотеза, объясняющая полученную в экспериментах структуру полных сечений, была выдвинута в [25]. Согласно этой гипотезе, сталкивающиеся частицы при сближении образуют квазимолекулу, и происходит когерентное заселение двух энергетически близких квазимолекулярных состояний, которые при разлете частиц интерферируют между собой. Взаимодействие на больших межъядерных расстояниях является необходимым условием, обеспечивающим независимость сечений от параметра удара и, следовательно, сохранения осцилляции в полных сечениях [26].

Известно, что осцилляции в полных сечениях обычно связаны с интерференцией между состояниями, отвечающими каналам перезарядки и прямого возбуждения [25]. При этом сечения, соответствующие интерферирующим состояниям, как правило, должны осциллировать в противофазе.

Осцилляции на функциях возбуждения спектральных линий при ионно-молекулярных столкновениях обнаруживались лишь в некоторых случаях, например на

функциях возбуждения атомов гелия при столкновениях  $\text{He}^+ - \text{N}_2$  [27]. Наличие этой структуры в случае ионно-молекулярных столкновений является неожиданным. Известно, что потенциал взаимодействия иона с молекулой содержит два члена: изотропный, зависящий только от расстояния сближения частиц, и анизотропный, зависящий также от ориентации молекулы в пространстве. Проявление осцилляционной структуры свидетельствует о том, что анизотропная часть потенциала взаимодействия иона с молекулой мала по сравнению с изотропной. В противном случае эта структура не проявлялась бы из-за размывания картины влиянием ориентации молекулы в пространстве, так как в условиях эксперимента молекулярная ось ориентирована произвольно. С другой стороны, возникает проблема, связанная с тем, что при близких столкновениях (область когерентного заселения интерферирующих состояний) молекула может диссоциировать, и трудно представить интерференцию с диссоциирующими фрагментами. Однако эта проблема разрешима, если допустить, что в процессе столкновения образуется высоковозбужденное молекулярное состояние, время жизни которого значительно больше, чем время столкновения  $\sim 10^{-17}$  с. При этом большие пространственные размеры высоковозбужденной молекулы могут обусловить обменное взаимодействие при больших межъядерных расстояниях, приводящее к интерференции квазимолекулярных состояний при разлете частиц. После разлета частиц высоковозбужденная молекула распадается на фрагменты, один из которых может находиться в возбужденном состоянии. Следовательно, можно ожидать регулярных осцилляций в сечениях возбуждения продуктов диссоциации.

- [12] *Cafolla A.A., Reddish T. and Comer J.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1989. Vol. 22. P. L273.
- [13] *Liebel H., Ehresmann A., Schmoranzler H. et al.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2002. Vol. 35. P. 895.
- [14] *Dowek D., Dhucq D., Pommier J. et al.* // Phys. Rev. 1981. Vol. A24. P. 2425.
- [15] *Dowek D., Dhucq D., Barat M.* // Phys. Rev. 1983. Vol. A28. P. 2838.
- [16] *Gochitashvili M.R., Jaliashvili N.R., Kvizhinadze R.V. and Kikiani B.I.* // J. Phys. 1995. Vol. B28. P. 2453.
- [17] *Mumma M.J., Zipf E.C.* // J. Chem. Phys. 1971. Vol. 55. P. 1661.
- [18] *Tan K.H., Donaldson F.G., McConcey J.W.* // Can. J. Phys. 1974. Vol. 52. P. 786.
- [19] *Stone E.J., Zipt E.C.* // J. Chem. Phys. 1972. Vol. 56. P. 4646.
- [20] *Tan K.H., McConcey J.W.* // Phys. Rev. 1974. Vol. A10. P. 1212.
- [21] *Ajello J.M., Franklin B.* // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 82. P. 2519.
- [22] *Авакян С.В., Ильин Р.Н., Лавров В.М., Огурцов Г.Н.* Сечения процессов ионизации и возбуждения УФ излучения при столкновениях электронов, ионов и фотонов с атомами и молекулами атмосферных газов. СПб.: ГОИ, 2000. 365 с.
- [23] *Freund R.S.* // J. Chem. Phys. 1971. Vol. 54. N 7. P. 3125.
- [24] *National Institute of Standards and Technology, Table of Molecules, 2000.*
- [25] *Бобашев С.В.* // Письма в ЖЭТФ. 1970. Т. 11. С. 389.
- [26] *Bobashev S.V.* // Adv. in At. and Mol. Phys. 1978. Vol. 1. P. 341.
- [27] *Гочиташвили М.Р., Анкудинов В.А., Лавров В.М., Кикиани Б.И.* // ЖТФ. 1979. Т. 49. Вып. 11. С. 2338.

## Список литературы

- [1] *Yenen O., Jaecks D.H., Martin R.I.* // Phys. Rev. 1987. A 35, P. 1517.
- [2] *Baltzer P., Wannberg W., Karlsson L. et al.* // Phys. Rev. 1992. Vol. A45. P. 4374.
- [3] *Berg L.E., Erman P., Kallne E. et al.* // Phys. Scr. 1991. Vol. 44. P. 328.
- [4] *Cafolla A.A., Reddish T., Wills A.A. and Comer J.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1990. Vol. 23. P. 433.
- [5] *Golovin A.V., Heiser F., Quayle C.J.K. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1997. Vol. 79. P. 4554.
- [6] *Erman P., Karawajczyk A., Rachlew-Kallne E. et al.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1996. Vol. 29. P. 5785.
- [7] *Holland D.M.P., Shaw D.A., McSweeney S.M. et al.* // Chem. Phys. 1993. Vol. 173. P. 315.
- [8] *Kato M., Kameta K., Odagiri T. et al.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2002. Vol. 35. P. 4383.
- [9] *Kato M., Odagiri T., Kameta K. et al.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2003. Vol. 36. P. 3541.
- [10] *Ukai M., Machida S., Kameta K. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1995. Vol. 74. P. 239.
- [11] *Erman P., Karawajczyk A., Rachlew-Kallne E. et al.* // Phys. Scr. 1994. Vol. 49. P. 308.