

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ОРДЕНА ЛЕНИНА

ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

имени П. Н. ЛЕБЕДЕВА



Препринт № 169

Квантовая радиофизика

Р.Ш.Исламов, И.В.Кочетов, В.Г.Певцов

АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОНОВ
С МОЛЕКУЛОЙ КИСЛОРОДА

Москва, 1977 г.

А Н Н О Т А Ц И Я

Проведен теоретический анализ процессов взаимодействия электрона с молекулой кислорода, играющих важную роль в плазмохимии, физике электрического разряда и атмосфере. Получен набор сечений взаимодействия электрона с молекулой O_2 в диапазоне энергий от 0 до 25 эв. С этими сечениями на основе численного решения уравнения Больцмана рассчитаны характеристики электрического разряда в чистом кислороде. Расчетные значения коэффициентов переноса электронов в плазме электрического разряда в кислороде хорошо согласуются с экспериментальными.

Процессы взаимодействия электронов с молекулами кислорода играют важную роль в физике атмосферы [1, 2], в электрическом разряде в воздухе [3], в электроразрядных CO_2 и CO лазерах. Продукты разложения кислорода и его метастабильные молекулы, образующиеся в электрическом разряде, обладают повышенной химической активностью, что представляет большой интерес для бурно развивающейся плазмохимии.

Вышесказанное послужило причиной появления большего числа работ по процессам взаимодействия электронов с молекулой кислорода. Однако все эти работы рассматривают, как правило, относительно узкий круг вопросов, да и согласие между результатами отдельных работ, рассматривающих одни и те же процессы, часто оставляет желать лучшего. Первой попыткой провести обобщение теоретических и экспериментальных исследований, посвященных различным вопросам взаимодействия электронов с молекулами кислорода, явилась работа Хейка и Фелпса [4], появившаяся в 1967 году. Однако имевшаяся к тому времени экспериментальная информация о сечениях взаимодействия электрона с молекулой кислорода была явно недостаточна, что послужило причиной малой надежности полученного в работе [4] набора сечений взаимодействия электрона с молекулой O_2 . Так появившиеся впоследствии экспериментальные работы [5 - 10] показали большую величину сечений возбуждения электронных уровней $a^1\Delta_g$ и $g^1\pi_g^+$, которые вообще не были учтены в работе [4]. Работа Грина с сотрудниками [11] появилась одновременно с работой [4]. В [11] предложен другой подход к получению полного набора сечений взаимодействия электрона с молекулой O_2 . Авторы предлагают

аналитические выражения для сечений взаимодействия, полученные на основе Борновской аппроксимации с использованием экспериментально измеренных сил осцилляторов из оптических наблюдений. Полученные таким образом сечения могут оказаться значительно меньше найденных из эксперимента из-за наличия обменного взаимодействия [10]. Результаты этой работы могли бы заслуживать больший интерес, если бы авторы провели согласование полученных сечений с экспериментально измеренными. В последующий период после выхода работ [4, II] появилось много экспериментальных работ, позволяющих существенно пересмотреть и улучшить полный набор сечений взаимодействия электрона с молекулой O_2 . Целью нашей работы является анализ экспериментальных и теоретических работ, посвященных процессам взаимодействия электрона с молекулой O_2 . В тех случаях, когда прямые измерения отсутствуют или являются противоречивыми, мы использовали результаты косвенных экспериментов, имеющих дело с коэффициентами переноса электронов, и имеющуюся экспериментальную информацию о силах осцилляторов переходов и спектрах потерь энергии электронов, рассеянных на молекуле O_2 . Результатом работы является набор сечений взаимодействия электрона с молекулой O_2 в области энергий от 0 до 25 эв, предлагаемый для практического использования в работах, имеющих дело с молекулярным кислородом.

Критерием надежности анализируемого сечения служило совпадение рассчитанных с выбранными сечениями и экспериментально измеренных величин скоростей дрейфа и характеристической энергии электронов, а также скоростей ионизации молекул кислорода и скоростей прилипания электронов к молекулам O_2 .

в той области, где они в основном определяются анализируемым сечением. Расчет коэффициентов ионизации, прилипания, скоростей дрейфа и характеристической энергии электронов проводился на основе решения уравнения Больцмана для симметричной составляющей функции распределения электронов по энергиям в электрическом разряде. Такая же процедура применялась в работе [4]. Подробнее она описана в приложении I. Анализ процессов взаимодействия электрона с молекулой кислорода начнем с упругого рассеяния. Этот процесс характеризуется сечением упругого взаимодействия . Для процессов переноса с участием электронов главную роль играет диффузионное или транспортное сечение. Оно связано с сечением упругого взаимодействия выражением:

$$\sigma_t = \int (1 - \cos \theta) d\sigma(\theta),$$

где: $d\sigma(\theta)$ – дифференциальное сечение упругого взаимодействия, когда рассеянный электрон отклоняется на угол θ . Видим, что соотношение между упругим и транспортным сечением зависит от диаграммы направленности рассеянного электрона. Экспериментально показано [5], что для молекулы кислорода в интервале энергий налетающего электрона до 5 эв и даже несколько большем, упругое и транспортное сечение отличаются друг от друга несущественно.

В области энергий электрона порядка тепловой энергии упругое сечение его рассеяния на молекуле кислорода вычислялось из частоты упругих потерь энергии электронами в высокочастотном поле [12 - 16], из экспериментов по измерению подвижности электронов [17, 18], из данных по наблюдению цикло-

тронного резонанса [19] и из наблюдений поведения электронного облака в импульсных дрейфовых методах [20 - 22]. Результаты всех этих экспериментов сведены в таблице I, заменствованной из [20]. Как видно из таблицы, импульсные дрейфовые методы и более поздние методы по наблюдению частоты упругих потерь в высокочастотном поле удовлетворительно согласуются друг с другом (отличие в 1,5 - 2 раза), поэтому при тепловых энергиях электронов значение упругого сечения, измеренное последними методами, кажется наиболее предпочтительным.

При энергиях электрона от тепловых до энергий порядка 1 эв упругое сечение измерялось в работе [23] методами, основанными на регистрации числа электронов претерпевших столкновение и ушедших из пучка при его прохождении через исследуемый газ (метод Рамзауера). В области энергии 0,5 - 1,4 эв эти результаты хорошо согласуются с измерениями, проделанными в [24, 25] и [26] (рис. I) методом Рамзауера и методом пучков. При больших энергиях выше до 7 эв предпочтительны как будто результаты, полученные методом Рамзауера в работе [27]. Они хорошо согласуются с данными работ [24, 25, 28]. Результаты работы [26] в этой области дают величину на 20% большую, однако это хуже согласуется с остальными работами. В области еще более высоких энергий использовались результаты [12] по измерению упругого сечения. Величины полных сечений, измеренных различными авторами, и упругого сечения из [12] собраны на рис. I. Для сечения возбуждения вращательных степеней свободы молекулы кислорода при электронном ударе экспе-

риментальных работ в настоящее время нет. В работе [4] для этой цели использовались результаты расчета в Борновском приближении возбуждения вращательных состояний молекулы O_2 [29] в предположении квадрупольного взаимодействия ее с налетающим электроном. С учетом величины квадрупольного момента молекулы O_2 равного ~ 0.29 а.е. [30], для σ_{13} (4), — сечения возбуждения вращательных состояний с $j = 1$ на $j = 3$, — получаем величину порядка 10^{-18} см^2 . С коэффициентом поляризуемости из [31] для сечения σ_{13} (4), обусловленного поляризационным взаимодействием [32], получается величина того же порядка.

Однако ни поляризационное, ни квадрупольное взаимодействие не учитывают возможного вклада резонансных процессов в величину сечения вращательного возбуждения. Сечения, вычисленные методом искаженных волн [33, 34] указывают на необходимость более детального подхода к расчету сечений вращательного возбуждения [35]. Как показывает расчет [36], вклад процессов резонансного возбуждения вращательных уровней может быть весьма велик. Такие расчеты проведены с использованием модельного потенциала Фиска [37], критерiem выбора которого служит согласие рассчитанных и экспериментально измеренных величин упругого сечения рассеяния электронов на молекуле O_2 .

В области же малых энергий предпочтительными кажутся результаты работы [29], так как потенциал Фиска выбирается из условия соответствия величины транспортного сечения в области влияния резонансных процессов, но не учитывает ни ква-

дипольное, ни поляризационное взаимодействия которые не играют основной роли в области резонанса, но определяют вращательное возбуждение при малых энергиях электронов. На рис. 2 приведены сечения σ_{13} (и) и σ_{15} (и) для молекулы O_2 . Следует отметить, что реальное сечение возбуждения вращательных уровней молекулы O_2 может оказаться существенно отличающимся от сечения, приведенного на рис. 2, однако более надежных результатов в настоящее время привести не предоставляется возможным, что связано с отсутствием прямых экспериментов и сложностью проведения вариационной настройки сечений σ_{13} и σ_{15} по дрейфу и диффузии электронов в электрическом разряде из-за отсутствия данных об этих сечениях в промежуточной области энергии, где важны как квадрупольное и поляризационное, так и резонансное взаимодействия.

Сечение колебательного возбуждения молекулы O_2 при энергиях электрона $< 1,6$ эв имеет пишковую структуру, обусловленную взаимным влиянием различных каналов, которыми может протекать процесс возбуждения в разных областях энергий налетающего электрона. В интервале 0.2 - 1.6 эв колебательные уровни возбуждаются через промежуточный короткоживущий ион O_2^- в состоянии $^2\Pi_g$ [38]:



Сечение колебательного возбуждения в этой области энергий измерялось в работах [6, 32] методом электронных ловушек. Оно имеет ярко выраженную тонкую структуру с расположением максимумов согласующимся с положением колебательных уровней O_2^- иона в состоянии $^2\Pi_g$. Тонкая структура сечения обусловле-

на большим по сравнению с колебательным периодом автомои-
зационным временем жизни $O_2^-(^2P_g)$ [38]. Сечение, полученное
в работе [6], хорошо согласуется с результатами работы [39]
по форме и местоположению максимумов, однако оно почти на
порядок больше по абсолютной величине (таблица 2). Расчет-
ные сечения [40 - 42] также показывают хорошее согласие с
экспериментально полученной формой сечения в этой области
энергий, однако на абсолютную величину сечений они претен-
довать не могут. При известной форме колебательного сече-
ния его абсолютная величина может быть определена с исполь-
зованием экспериментально измеренных значений скорости
дрейфа и характеристической энергии (относения Φ/m -
коэффициента диффузии к подвижности) электронов в элекtri-
ческом поле. В области средних энергий, меньших 1 эВ, се-
чение колебательного возбуждения оказывает основное вли-
яние на формирование функции распределения электронов в
плазме электрического разряда в кислороде. С заданными се-
чениями функция распределения электронов по энергиям может
быть рассчитана на основе численного решения уравнения
Больцмана (приложение I). Функция распределения электронов
по энергии однозначно определяет скорость дрейфа и харак-
теристическую энергию электронов. Таким образом, настра-
ивая входные сечения, мы можем добиться совпадения рассчи-
танных и измеряемых величин скорости дрейфа и характеristi-
ческой энергии. Для однозначного определения абсолютной ве-
личины колебательных сечений такая процедура должна быть
проделана при средних энергиях электронов в плазме разряда.

0.075 эв $\leq \mu_{\text{ср}} \leq 0.5$ эв, что соответствует значениям $E/N = 0.03 \pm 0.5 \cdot 10^{-16} \text{ в} \cdot \text{см}^2$. Определенное таким образом сечение колебательного возбуждения в 1.8 раза превышает сечение, полученное в работе [6]. На рис. 3 приведено сечение, соглашающееся с данными по коэффициентам переноса.

Канал, по которому протекает возбуждение колебательных состояний в области энергии 4 - 15 эв, не установлен. Авторы работы [7] считают, что наиболее вероятно в этой области возбуждение колебательных уровней через коротковивущий O_2^- ион в состоянии ${}^4\Sigma_u^-$, однако однозначного ответа о роли близкого по энергии состояния $O_2^-({}^2\Pi_u)$ в настоящее время дать не представляется возможным. Не исключена возможность вклада и каких-либо других возбужденных состояний O_2^- иона.

В рассматриваемой области энергии сечение колебательного возбуждения измерялось методами пересекающихся пучков с регистрацией энергетического спектра рассеянных электронов [5, 7]. В работе [5] измерено суммарное сечение возбуждения первых четырех колебательных уровней. В работе [7] проведено измерение для каждого из первых четырех колебательных уровней в отдельности, однако только для электронов, рассеянных на угол 25° . Если считать рассеяние изотропным, то суммарное сечение колебательного возбуждения из [7] раза в два превышает по абсолютной величине сечение, полученное в [5], но хорошо согласуется с ним по форме. Сечение из работы [5] в предположении изотропности рассеяния (рис. 4) не противоречит результатам экспериментов по измерению скорости дрейфа, коэффициентов диффузии и прилипания

электронов к молекулам O_2 , а также коэффициента ударной ионизации молекул кислорода, однако это не может служить окончательным критерием его надежности, так как вследствие наличия в этой области больших электронных сечений колебательное сечение в области 4 - 15 эв слабо влияет на транспортные коэффициенты.

Процесс диссоциативного прилипания имеет ту же природу, что и резонансное возбуждение колебаний через состояние промежуточного короткоживущего O_2^- иона. Через основное его состояние $O_2^-({}^2\Pi_g)$ диссоциативное прилипание энергетически запрещено, поэтому в процесс диссоциативного прилипания дают вклад только электронно возбужденные состояния O_2^- . Сечение диссоциативного прилипания, измеренное в работах [43 - 46] имеет максимум в районе 7 эв, что хорошо согласуется с положением максимума сечения колебательного возбуждения в области энергии 4 - 15 эв. Такие как и в случае колебательного возбуждения оно, по-видимому, определяется несколькими состояниями O_2^- иона. На рис. 5 приведено используемое сечение диссоциативного прилипания из [46]. Электронные термы молекулы O_2 и ее ионов [47] изображены на рис. 6-7. Основное состояние молекулы кислорода $x^3\Sigma_g^-$. Переходы между основным и нижними электронно возбужденными состояниями $a^1\Delta_g$, $B^1\Sigma_g^+$, $A^3\Sigma_u^+$, $C^3\Delta_u$ и $C^1\Sigma_u^-$ запрещены правилами отбора по электрическому и магнитному дипольным моментам и, исключая $C^3\Delta_u$, запрещены по электрическому квадрупольному моменту [48]. В оптических спектрах молекулярного кислорода эти переходы обязаны орбитальному взаимодействию. Вследствие этого силы осциляторов, измеряемые в оптических экс-

периментах для переходов между основным и нижними электронно возбужденными состояниями малы (таблица 3), что ведет к малым сечениям Фотоабсорбции, обусловленной этими переходами. Однако это не дает основания делать заключение о малости сечения возбуждения при электронном ударе, так как в этом случае возможно также и обменное взаимодействие. Так в [II] сечения, $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$, вычисленные на основе сил осциляторов, заимствованных из измерений оптическими методами, значительно меньше полученных на эксперименте.

Переход между основным состоянием и $a^1\Delta_g$ запрещен по трем правилам отбора: по спину, угловому моменту ($\Delta A = 2$) и по четности. Энергия вертикального перехода $X^3\Sigma_g^- \rightarrow a^1\Delta_g$ равна 0.98 эв. Для перехода $X^3\Sigma_g^- \rightarrow b^1\Sigma_g^+$ существуют также три запрета: запрет по спину, по четности и по симметрии волновой функции по отношению к отражению в плоскости проходящей через ось молекулы ($\Sigma^- \leftarrow \Sigma^+$). Тем не менее уровни $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$ имеют большое сечение возбуждения из основного состояния электронным ударом. Это подтверждено многими экспериментами [5 - 10], выполненными в пересекающихся пучках. Величина сечения соответствующего процесса в этих работах определялась по анализу спектра потерь электронов, рассеянных на различные углы. Результаты экспериментов приведены на рис. 8 - 10. В работе [10] проведен детальный анализ дифференциального по углам рассеяния электрона сечения возбуждения термов $a^1\Delta_g$ и $b^1\Sigma_g^+$. Угловая зависимость этих сечений позволяет сделать вывод о большом вкладе обменного взаимодействия в сечения процессов $X^3\Sigma_g^- \rightarrow$

$a^1\Delta_g$ и $X^3\Sigma_g^- \rightarrow B^1\Sigma_g^+$. Этот факт ставит под сомнение результаты расчетов этих сечений в работах [II, 49], основанные на представлениях о силах осцилляторов переходов, полученных в оптических экспериментах. Расчетные сечения из [II] для $a^1\Delta_g$ и $B^1\Sigma_g^+$ почти на порядок меньше, чем полученные на эксперименте. Наблюдается удовлетворительное согласие между результатами работ [5, 6, 7] по измерению этих сечений. С экспериментами по измерению кинетических коэффициентов электронов в молекулярном кислороде хорошо согласуется сечение, полученное в работе [5], если $a^1\Delta_g$ из этой работы уменьшить на 20%.

Спектр потерь энергии электронов имеет континuum с максимумом в районе 6.1 эв, обусловленный запрещенными переходами $X^3\Sigma_g^- \rightarrow A^3\Sigma_u^+$ (запрет по отражению в плоскости проходящей через ось молекулы), $X^3\Sigma_g^- \rightarrow C^3\Delta_u$ (запрет изменению орбитального момента), $X^3\Sigma_g^- \rightarrow C^1\Sigma_u^+$ (запрет по спину). Этот континuum начинается приблизительно с 4.8 эв и простирается до ~ 7 эв, переходя в континум Шумана-Рунге.

Суммарное сечение возбуждения в этой области измерено при нескольких значениях энергии налетающего электрона в работах [8, 10]. На основе анализа зависимости этого сечения от угла рассеяния и от энергии налетающего электрона в работе [10] был сделан вывод, что оно в основном определяется переходом с нарушением спинового запрета. Таким переходом может быть $X^3\Sigma_g^- \rightarrow C^1\Sigma_u^-$. Данные работ [8, 10] не позволяют сделать вывод о форме и величине сечения это-

го перехода во всей интересующей нас области энергий. Мы выбрали форму сечения этого перехода приблизительно такой как форма сечения перехода $X^1 \Sigma_g^+ \rightarrow A^3 \Sigma_u^+$ в азоте [50]. Основанием такого выбора служило то обстоятельство, что в обоих случаях переходы происходят с нарушением только спинового запрета, а энергии переходов приблизительно одинаковы [51]. Сечение (рис. II) нормировалось по данным работы [10]. В работе [52] по исследованию спектров тлеющего разряда в кислороде делается вывод о выходе продуктов диссоциации O_2 . Для сечения диссоциации вблизи порога была сделана оценка наклона этого сечения. Приводится его значение $(2.2 \pm 1.4) \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/\text{в}$. Исходя из потенциальных кривых молекулы кислорода (рис. 6) можно предположить, что возбуждение терма $c^1 \Sigma_u^-$ ведет к диссоциации молекулы O_2 , так как вертикальный переход $X^3 \Sigma_g^- \rightarrow c^1 \Sigma_u^-$ соответствует переходу молекулы в состояние лежащее выше предела диссоциации. В этом случае построенное нами сечение согласуется с данными работы [52].

В районе континуума Шумана-Рунге [53, 54] спектр потерь энергии электронов имеет широкий пик [53] (рис. I2) с максимумом в районе 8.3 эв. Исследование для этого процесса суммарного сечения, дифференциального по углам и энергиям, в пересекающихся пучках [10, 55] говорит за определяющий вклад разрешенного перехода $X^3 \Sigma_g^- \rightarrow B^3 \Sigma_u^-$ в сечение суммарного процесса. В работе [51] показано, что форма сечения для разрешенных переходов приблизительно одинакова для многих молекулярных газов. Нами была

использована такая же форма сечения для перехода $\text{X}^3\Sigma_g^- \rightarrow \text{B}^3\Sigma_u^-$ с нормировкой по данным работы [10] (рис. I3). В работах [43, 56 – 59] по отношению полного ионного тока к току электронов, ионизирующих исследуемый газ, измерялось суммарное сечение ионизации молекулярного кислорода. В работе [60] методом пучков с использованием масспектрометрического анализа измерено сечение однократной и двухкратной ионизации кислорода. Сечение однократной ионизации [60] согласуется по форме, но в 1,5 раза меньше, чем измеренное в [61], однако сечение полной ионизации [54] с учетом сечения диссоциативной ионизации [62] лучше согласуется с результатом работы [60].

Как уже было сказано ранее, критерем надежности сечений взаимодействия молекулы кислорода с электроном мы считали совпадение рассчитанных и измеренных значений коэффициентов переноса в той области значений E/N , где влияние рассматриваемого сечения наиболее сильно. Кинетические коэффициенты для электронов в кислороде измерялись многими авторами и показывают удовлетворительное согласие друг с другом. Скорость дрейфа электронов в молекулярном кислороде измерялась в работах [18, 20, 63 – 69]. При значениях $10^{-17} < E/N < 10^{-16}$ в²·см² отличие в результатах разных авторов не превосходит нескольких процентов. Достижение высокой точности измерений в более широкой области E/N препятствует, главным образом, эффект притяжания электронов к молекулам O_2 , который в этом случае должен учитываться. В области малых значений E/N ($0 < E/N < 3 \cdot 10^{-17}$ в²·см²) скорость дрейфа измерялась в работе [20], однако за-

торы провели измерение только при одном давлении и эффекты отлипания не были учтены. В работе [67] влияние ионов O^- устанавлилось добавлением молекулярного водорода. При больших значениях E/N ($10^{-15} < E/N < 6 \cdot 10^{-15}$ в \cdot см 2) измерение скорости дрейфа проведено в работе [69]. Полный обзор значений скоростей дрейфа электронов в кислороде проводится в [64]. Измерение характеристической энергии проводилось в работах [67, 70 - 77]. Результаты работы [67] для смеси O_2 с 1,7% H_2 , работы [75] и пересмотренные в [73] результаты работ [71, 72] хорошо согласуются между собой в диапазоне $2 \cdot 10^{-17} < E/N < 10^{-15}$ в \cdot см 2 (рис. I4). При больших значениях E/N ($2 \cdot 10^{-15} < E/N < 2 \cdot 10^{-13}$) измерения проводились авторами работы [74], однако наблюдается значительный разброс их экспериментальных точек.

Большая электроотрицательность кислорода затрудняет измерение, а также и обработку результатов измерения коэффициента ионизации в молекулярном кислороде. Ионно-молекулярная кинетика приводит к значительному отличию результатов различных экспериментальных работ. В ранних работах, например, в [78, 79] процессы отлипания электронов в ионно-молекулярных реакциях вообще не учитывались. В работах [69, 80], [81] сделана попытка их учета. Так в работах [82 - 83] коэффициенты ионизации молекулярного кислорода получены измерением скоростей ионизации в смесях O_2 - H_2 с различным содержанием H_2 с последующей экстраполяцией к нулевой его концентрации. Водород способствует эффективному отлипанию электронов. На рис. 25 приведены значения коэффициента ионизации молекулярного кислорода, полученные разными авторами.

Вследствие высокой электроотрицательности кислорода, скорость диссоциативного прилипания электронов к кислороду является очень важной характеристикой. Это послужило причиной ее интенсивного экспериментального исследования [63, 69 - 72, 78 - 81, 84, 85]. В области $E/N \sim (1+3) \cdot 10^{-16}$ в см^2 , наиболее важной для нашей работы, наблюдается удовлетворительное согласие результатов разных авторов (рис. I6). Весь описанный выше экспериментальный материал использовался нами для выбора и коррекции полного набора сечения взаимодействия электрона с молекулой кислорода в области энергий до 50 эв. На рис. I сплошной линией приведено полное сечение взаимодействия электронов с молекулой O_2 , которое может быть предложено для практического использования. На рис. I7 приводится сечение электронного возбуждения молекулы O_2 и сечения ее ионизации, на рис. 3-4 - рекомендуемые колебательные сечения, на рис. 2 - сечение возбуждения вращательных состояний. Все эти сечения использовались нами для детального расчета характеристик разряда в чистом кислороде. Функции распределения электронов по энергиям в рассматриваемом случае имеют явно выраженный немаксвелловский характер. На рис. I8 они приведены для $E/N = 0,3; 1; 5; 10 \cdot 10^{-16}$ в·см соответственно. При увеличении E/N функции распределения электронов по энергиям сглаживаются. Интересным представляется вопрос о каналах перераспределения энергии в электрическом разряде. На рис. I9-22 приведены доли энергии, идущие в различные степени свободы молекулы O_2 , по отношению к полной энергии,

вложенной в разряд. На следующем рисунке (рис. 18) более детально изображены доли энергии, идущие на возбуждение отдельных электронных уровней, $a^1\Delta_g$, $\delta^1\Sigma_g^+$, $c^1\Sigma_g^-$ и $B^3\Sigma_u^-$ соответственно. Константы скоростей этих же уровней приведены на рис. 22.

Скорости возбуждения уровней $c^1\Sigma_g^-$ и $B^3\Sigma_u^-$ можно отождествлять со скоростями диссоциации через эти электронные термины, так как вертикальный переход на них происходит на энергию, превышающую соответствующие пределы диссоциации.

Таким образом, нами построен набор сечений взаимодействия электрона с молекулой кислорода, позволяющий удовлетворительно описывать характеристики электрического разряда в широком диапазоне E/N в смесях газов, содержащих молекулярный кислород.

Приложение

Расчет кинетических коэффициентов электронов в газе, находящемся в электрическом поле

Расчет кинетических коэффициентов электронов проводился на основе решения уравнения для сферически симметричной составляющей функции распределения электронов по энергиям [86]. Оно получается из обычного уравнения Болтымана при условии слабой анизотропии функции распределения, что можно считать выполненным, если частота упругих соударений электронов с молекулами значительно выше частоты неупругих соударений. В рассматриваемой области значений E/N это условие можно считать выполненным. Указанное уравнение имеет вид:

$$\frac{1}{3} \left(\frac{E}{N} \right)^2 \frac{d}{du} \left(\frac{u}{Q_m} \frac{df}{du} \right) + \frac{2m}{M} \frac{d}{du} \left(u^2 Q_m f + \frac{kT}{e} u^2 Q_m \frac{df}{du} \right) + 6B \frac{d}{du} \left(u \sigma(u) f(u) + \frac{kT}{e} u \sigma(u) \frac{df}{du} \right) + \sum_{i=1}^N (u + u_i) f(u + u_i) Q_i(u + u_i) - u f(u) \sum_{i=1}^N Q_i(u) = 0 \quad (In)$$

где: $Q_m(u)$ – транспортное сечение столкновения электрона с молекулами кислорода;

$Q_i(u)$ – эффективное сечение возбуждения i – того уровня молекулы O_2 ;

u_i – соответствующая потеря энергии электрона;

$\sigma(u)$ – сечение резонансного возбуждения вращений O_2

$$\sigma(u) = \frac{5}{3} \sigma_{13}(u) + 2 \sigma_{15}(u)$$

$\sigma_{13}(u)$ и $\sigma_{15}(u)$ сечение двух и четырехквантовых переходов;

B – вращательная постоянная;

для O_2 $B = 1.78 \cdot 10^{-4}$ эв [87].

Уравнение (Iи) должно быть дополнено условием нормировки. Мы использовали его в виде:

$$\int \sqrt{u} f(u) du = 1 \quad (2и)$$

В уравнении (Iи) первое слагаемое описывает набор энергии в электрическом поле, следующие четыре дают в диффузионном приближении потери энергии в упругих столкновениях и потери на возбуждение вращений O_2 . Последние два слагаемых описывают потери энергии в неупругих процессах. В отличие от работы [4] нами введен член учитывающий резонансное возбуждение вращений O_2 . Ранее [88] на примере азота была показана необходимость учета такого процесса.

Зная функцию распределения электронов по энергиям, кинетические коэффициенты электронов могут быть определены известным образом [I8]:

скорость дрейфа:

$$V_{др.} = -\left(\frac{2e}{m}\right)^{1/2} \frac{1}{3} \left(\frac{E}{N}\right) \int u \frac{df(u)}{du} du \quad (3и)$$

температура электронов:

$$T_e = \frac{2}{3} \int u^{3/2} f(u) du \quad (4и)$$

коэффициенты скоростей отдельных процессов:

$$W_i = \left(\frac{2e}{m}\right)^{1/2} \int u Q_i(u) f(u) du \quad (5и)$$

Относительные доли энергии, вкладываемые в различные уровни O_2 :

$$Z_i = \frac{u_i}{V_{др}(E/N)} W_i \quad (6и)$$

коэффициент диффузии электронов:

$$D = \frac{1}{3N} \left(\frac{2e}{m}\right)^{1/2} \int u |Q_M(u)|^{-1} f(u) du \quad (7и)$$

Q_m в ед. 10^{-16} см^2	Соотношение, из которого определенное Q_m	Принятая зависимость от энергии	Лите- рату- ра
2.4	$\nu = 9 \cdot 10^{-8} \text{ Н} \cdot \text{сек}^{-1}$	$\sim \varepsilon^{0.5}$	[13, 14]
1.9	$\nu = 7 \cdot 10^{-8} \text{ Н} \cdot \text{сек}^{-1}$	$\sim \varepsilon^{0.5}$	[15]
1.19	$\nu = 4.4 \cdot 10^{-8} \text{ Н} \cdot \text{сек}^{-1}$	$\sim \varepsilon^{0.5}$	[16]
1.24	$\nu = 4.6 \cdot 10^{-8} \text{ Н} \cdot \text{сек}^{-1}$	$\sim \varepsilon^{0.5}$	[17]
14.5	$\lambda = 7.5^{-0.5} \text{ см}^{-1} \text{ тор}^{-1}$	$\sim \varepsilon^{0.5}$	[18]
3.3	$\mu = 4.1 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-1} \text{ в}^{-1} \text{ сек}^{-1}$	$\sim \varepsilon^0$	[19]
5.44	$\nu = 1.68 \cdot 10^8 \text{ сек}^{-1} \text{ тор}^{-1}$	$\sim \varepsilon^{0.5}$	[20]
0.95	$D_T \cdot P = 1.04 \text{ см}^2 \text{ мксек}^{-1} \text{ тор}$	$\sim \varepsilon^{0.5}$	[22]
0.82	$D_T \cdot P = 1.20 \text{ см}^2 \text{ мксек}^{-1} \text{ тор}$	$\sim \varepsilon^{0.5}$	[21, 23]
0.93	$D_T \cdot P = 1.20 \text{ см}^2 \text{ мксек}^{-1} \text{ тор}$	$\sim \varepsilon^0$	[21]
1.68	$D_T \cdot P = 1.20 \text{ см}^2 \text{ мксек}^{-1} \text{ тор}$	$\sim \varepsilon^{0.5}$	[21]

Таблица I. Транспортное сечение рассеяния электрона на молекуле кислорода при $\varepsilon = 0.0258$ эв.

$$N = 3.219 \cdot 10^{16} \text{ молекул/тор;}$$

ν - частота столкновений электрона с молекулой;

μ - подвижность электронов;

λ - сечение столкновений электрона с молекулами O_2 ;

D_T - коэффициент поперечной диффузии.

σ'	4	5	6	7	8	9	10	II	12	13	14	15	16	II7	18
E_a^g (.38) .082	.207	.330	.450	.569	.686	.	801	.914	1.025	1.135	1.242	1.346	1.449	1.550	1.649
E_g^g (.38) .091	(.225)	(.358)													
$Q_{\sigma}(g \text{ eV}, 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{sec})$															
$\sigma' = 1$	x	x	...	25	82	110	100	61	35	17	9	5
$E = .1930$															
$\sigma' = 2$	x	x	x	x	...	8.5	25	32	28	19	12	5.8	2.4	1.0	...
$E = .3830$															
$\sigma' = 3$	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	1.3	5.5	7.0	...
$E = .5701$															
$\sigma' = 4$	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	1.0	1.9	2.0	1.7
$E = .7543$.2

Таблица 2. Интерпретация сечения пропуска σ + $0_2 X^3 \sum g^- (\nu = 0) \rightarrow 0_2^+ \Pi_g (\nu') \rightarrow 0_2^+ \Sigma_g^- (\nu')$

σ' — номер подуровня основного состояния;

$E_{\sigma'}$ — энергия подуровня основного состояния;

$Q_{\sigma'}(g \text{ eV}, 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{sec})$;

a — из работы [6], b — [89], c — [5];

x — неизвестные параметры, вычисленные в работе [5].

Возбужденное состояние	Энергия вертикаль- ного перехода, эв	Сила сорбционного перехода (аттрактора): А нм сек ⁻¹
a ^I Δ _g	0.98	2.4 · 10 ⁻¹² 1.9 · 10 ⁻⁴
B ^I Σ _g ⁺	1.63	2.9 · 10 ⁻¹⁰ 0.1
A ³ Σ _u ⁺	6.1	2 · 10 ⁻⁷ 3.2 · 10 ²
E ^I Σ _u ⁻	6.1	< 3 · 10 ⁻¹³ < 1.5 · 10 ⁻³
C ³ Δ _u	6.1	< 3 · 10 ⁻¹⁴ < 2.4 · 10 ⁻⁵
B ³ Σ _u ⁻	8.3	0.2 · 5.8 · 10 ³

Таблица 3. Параметры высоколежащих электронных уровней
молекулы O₂.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Physics and Chemistry of the App. Atmosphere, ed.
B.H. McCornac (1973).
2. A.Dalgarno, Can. J. Chem., 47, 1728 (1969).
3. F.E.Niles, J. Chem. Phys., 52, 408 (1970).
4. R.D.Hake, A.V.Phelps, Phys. Rev., 158, 70 (1967).
5. S.Trajmar, D.C.Cartwright, W.Williams, Phys. Rev.,
A 4, 1482 (1971).
6. F.Linder, H.Smidt, Z.Naturforsh., 26a, 1617 (1971).
7. S.F.Wong, M.J.W.Boness, G.J.Schulz, Phys. Rev. Lett.
31, 969 (1973).
8. A.Konishi, K.Wakiya, M.Yamamoto, H.Suzuki, J.Phys.
Soc. Japan, 29, 526, (1970).
9. R.T. Hall, S. Trajmar, J. Phys. B, 8, L 293 (1975).
10. S.Trajmar, W.Williams, A.Kuppermann, J. Chem. Phys.,
56, 3759 (1972).
11. C.E.Watson, V.A.Dulock, Jr., R.S.Stolarski,
A.E.S.Green, J. Geophys. Res., 72, 3961 (1967).
12. A.V.Phelps, O.T.Fundingsland, S.C.Brown, Phys. Rev.,
84, 559 (1951).
13. V.A.I. van-Lint, E.G.Wicker, D.L.Trueblood General
Atomic Division of General Dynamics Corp. Rept.
TR 59 - 43 (31, 8, 51).
14. J.A.Carruthers, Can. J. Phys., 40, 1829 (1962).
15. M.H.Mentzoni, Radio Sci. J. Res., 69D, 213 (1965).

16. G.E.Veatch, J.T.Verdeyen, J.H.Cahn, Bull. Am. Phys. Soc., 11, 496 (1966).
17. A.E.D.Heylen, Proc. Phys. Soc. (London), 29, 284, (1962).
18. J.L.Pack, A.V.Phelps, J.Chem. Phys., 44, 1870 (1966).
19. F.C.Fehsenfeld, J.Chem. Phys., 32, 1653 (1963).
20. D.R.Nelson, F.J.Davis, J.Chem. Phys., 57 (10), 4079 (1972).
21. D.R.Nelson, F.J.Davis, Bull.Am.Phys. Soc., 16, 217 (1971).
22. D.R.Nelson, F.J.Davis. Bull. Am.Phys. Soc., 17, 391 (1972).
23. C.Ramsauer, R.Kollath, Ann.Physik, 4, 91 (1930).
24. R.B.Brode, Rev. Mod.Phys., 5, 257 (1933).
25. E. Brüche, Ann.Physik, 83, 1065 (1927).
26. G.Sunshine, B.B.Aubrey, B.Bederson, Phys. Rev., 154, 1 (1967).
27. A.Salop, H.H.Nakano, Phys. Rev., A 2, 127 (1970).
28. R.Neynaber, et. al., Phys. Rev., 123, 148 (1961).
29. E.Gerjuoy, S.Stein, Phys. Rev., 97, 1671 (1955).
30. D.E.Stogryn, A.P.Stogryn, Mol. Phys., 11, 371 (1966).
31. H.J.Bridge, A.D.Buchingham, Proc. Roy Soc. (London), A 295, 334 (1966).
32. A.Dalgarno, F.J.Moffett, Proc. Natl. Acad. Sci. Ind., A 32, 511 (1963).
33. D.H.Samson, R.C.Mjolsness, Phys. Rev., 144, 116(1966).

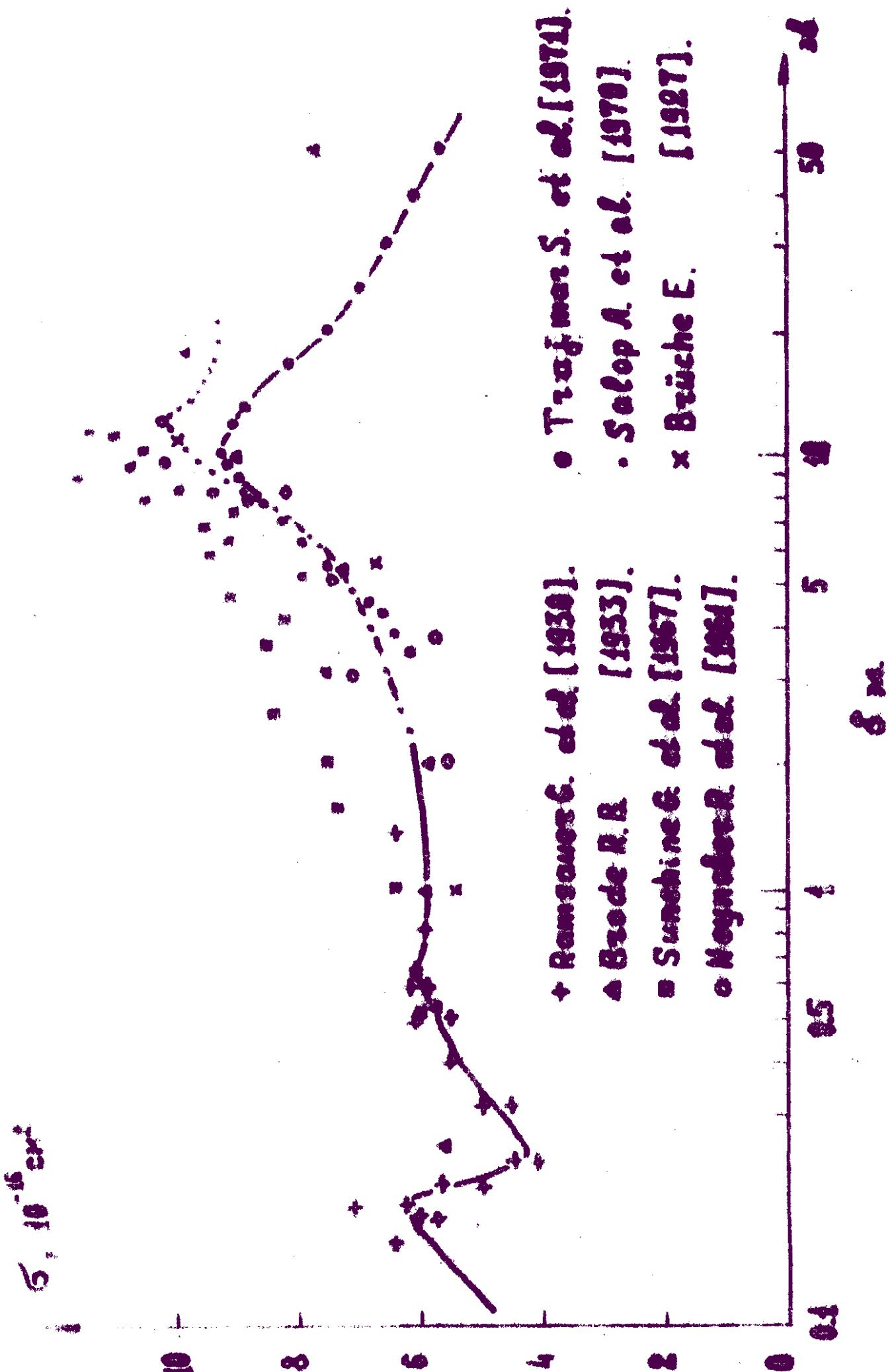
34. S.Geltman, K.Takayanagi, Phys. Rev., 143, 25 (1966).
35. K.Takayanagi, Y.Itikawa, Adv. Atom. and Mol.Phys, 6, 105 (1970).
36. Д.Д.Оксик, ЖЭТФ, 49, 1261 (1965).
37. J.B.Fisk, Phys. Rev., 49, 167 (1936).
38. G.J.Schulz, Rev. Mod. Phys. 45(3), 423 (1973).
39. D.Spence, G.J.Schulz, Phys. Rev., A 2, 1802 (1970).
40. Fumihiro Koike, J.Phys. Soc. Japan, 39 (6), 1590 (1975).
41. Fumihiro Koike, J.Phys. Soc. Japan, 32, 1166 (1973).
42. G.Paslant, P.Fiquet-Fayard, J.Phys. B, 9 (9) (1976).
43. G.J.Schulz, Phys. Rev., 128, 178 (1962).
44. W.R.Henderson, W.L.Fite, R.T.Brackmann, Phys. Rev., 183, 157 (1969).
45. L.G.Christophorou, R.N.Comptono, G.J.Hurzt, P.W.Reinhardt, J.Chem.Phys., 43, 4273 (1965).
46. D.Rapp, D.D.Briglia, J. Chem.Phys., 43(5), 1480 (1965).
47. F.R.Gilmore, J.QSRT, 5, 369 (1965).
48. P.H.Garstang "Forbidden Transitions" in Atomic and Molecular Processes, ed. by D.R.Bates, (Academic, New York and Lonson 1962) pp. 1 - 46.
49. P.S.Julienne, M.Krauss, J.Rev.Natl. Bur. Stand.(U.S.) 76A, 661 (1972).
50. W.L.Borst, Phys. Rev., A 5, 648 (1972).
51. Д.И.Словецкий, "Химия плазмы" под ред. Б.М.Смирнова, вып. I, 156 (1974).

52. О.Д.Цыгир, Вестник Ленингр.унив., № 16(3), 34(1973).
53. V.Haason, G.R.Herbert and R.W.Nicholls, J. Phys., B, 1188 (1970).
54. K.Watanabi, E.C.Y. Inn, and M.Zelikoff, J. Chem. Phys., 21, 1026 (1953).
55. D.C.Cartwright, W.J.Hunt, W.Williams, S.Trajmar, W.A.Goddard, Phys. Rev., A 8, 2436 (1973).
D.C.Cartwright, N.A.Pamengo, W.Williams, S.Trajmar, J. Phys. B, 9, L 419 (1976).
56. D.Rapp, P.Englander-Golgen, J. Chem. Phys., 43(5), 1464 (1965).
57. B.L.Schram, F.J. de Heer, M.J.Vanden Wiel, J.Kistemaker, Physica, 31, 94 (1964).
58. R.K.Asundi, J.D.Craggs, M.V.Kurepa, Proc. Phys. Soc. (London) 82, 967 (1963).
59. J.Tate, P.R.Smith, Phys. Rev., 39, 270 (1932).
60. T.D.Märk, J. Chem. Phys., 63(9), 3731 (1975).
61. J. Peresse, P.Tiffin, Meth. Phys. Anal. (GAMS), 3, (1967).
62. 1) P. Englander-Golden, D. Rapp LMSC 6-74-64-12
(Lockheed Missiles and Space Company, Palo Alto, California, 1964).
2) D.Rapp, P.England-Golden, Briglia D.R,J.Chem. Phys., 42, 4081 (1965).
63. L.M.Chanin, A.V.Phelps, M.A.Biondi, Phys. Rev., 128, 219 (1962).

64. R.W.Crompton, M.T.Elford. Aust. J.Phys., 26, 771 (1973).
65. P.Herreng, Can. Phys., 38, 7 (1952).
66. A.Doehring, Z.Naturf., 7, 253 (1952).
67. I.A.Fleming, D.R.Gray, J.A.Rees, J.Phys. D, 5, 291, (1972).
68. R.A.Nielsen, N.E.Bradbary, Phys. Rev., 51, 69 (1937).
69. L.Frommhold, Fortsehr. Physik, 12, 597 (1964).
70. C.S.Lakshmiarasinha, J.Lucas, Conference on Negative Ione, University of Liverpoul. 17 - 19 April 1974.
71. L.G.H.Huxley, R.W.Crompton, C.H.Bagot. Austr. J. Phys., 12, 303 (1959).
72. J.A.Rees. Aust. J.Phys., 18, 41 (1965).
73. L.G.H.Huxley, R.W.Crompton, "The Diffusion and Drift of Electrons in Gases", Wiley New York 1974.
74. H.Schlumberger. Z.Physik, 184, 492 (1965).
75. M.S.Naidu, A.N.Prasad, J.Phys. D, 3, 967 (1970).
76. R.H.Healey, C.B.Kirkpatrick, "The Behaviour of Slow Electrons in Gases" by R.H.Healey and J.W.Reed. Sydney: Amalgamated Wireless (Australasia) Ltd 1941.
77. H.L.Brose, Phil. Mag., 50, 536 (1925).
78. M.A.Harrison, R.Geballe, Phys. Rev., 91, 1 (1953).
79. A.N.Prasad, J.D.Graggs, Proc. Phys. Soc. (London), 22, 385 (1961).
80. A.N.Prasad. J.D.Graggs, Int. J.Electon, 19, 69 (1965).

81. E.H.Wagner, Z. Physik, 241, 258 (1971).
82. D.A.Price, J.Lucas, J.L.Morawski, J.phys. D, 5, 1249 (1972).
83. R.J.Corbis, L.Fromhold, Phys. Rev. A, 10(6), 2273 (1974).
84. R.Grunberg, Z. Naturforsch, 24a, 1039 (1969).
85. J.B.Freely, L.H.Fisher, Phys. Rev, 133 A, 304 (1964).
86. T.Holstein, Phys. Rev., 70, 367 (1946).
87. G.Herzberg, "Spectra of Diatomic Molecules" Van Nostrand, Princeton, New Jersey (1950).
88. Н.В.Карлов, Д.Б.Конев, И.В.Кочетов, В.Г.Певцов,
Препринт ФИАН № 91 (1976).
89. J.E.Land, W.Raith, Phys. Rev. A 9, 1592 (1974).

Proc. L. Lomko observations presented in response to NO_2 .



29

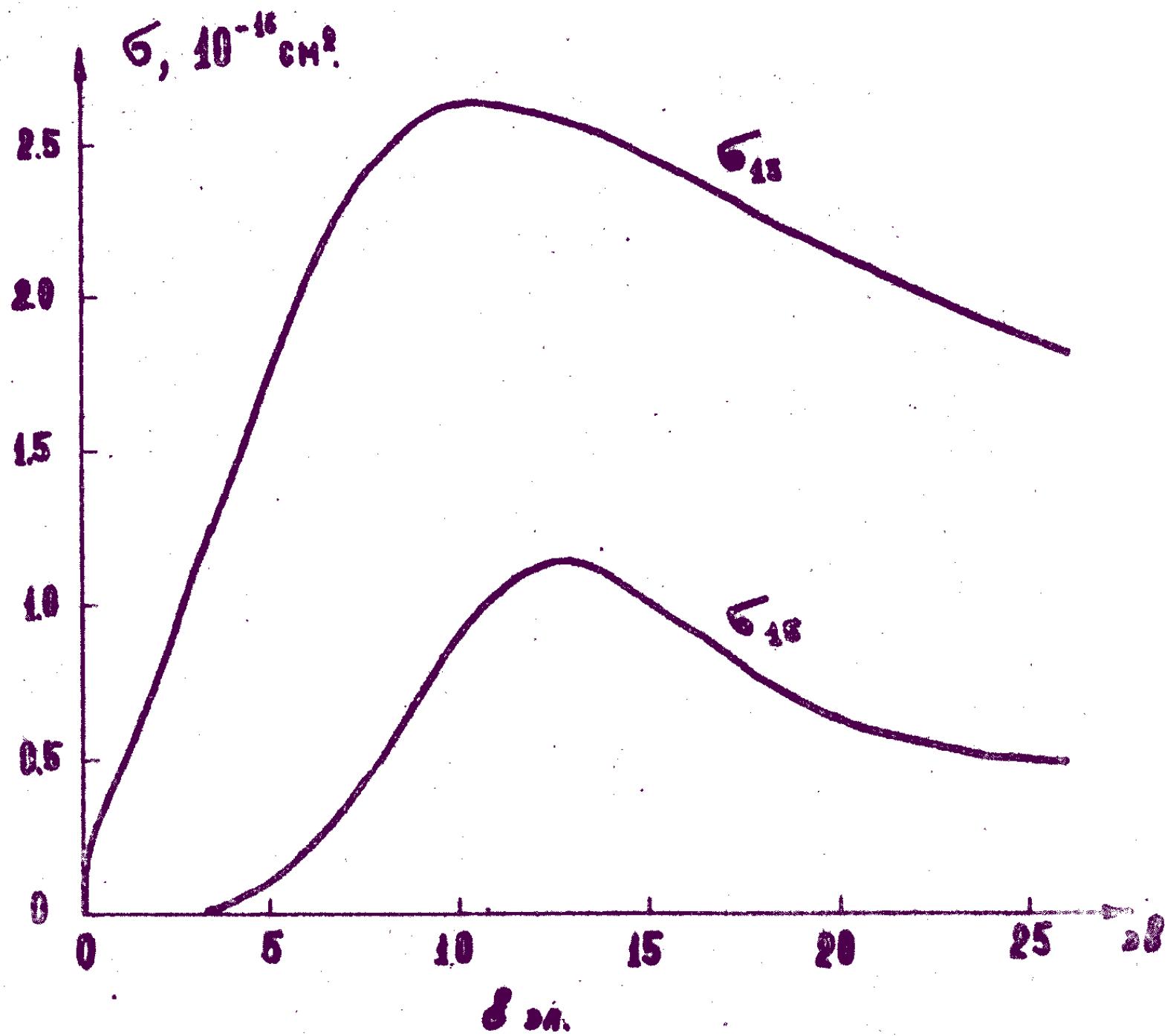


Рис. 2. Сечение резонансного возбуждения временных
уровней молекулы O_2 . [34].

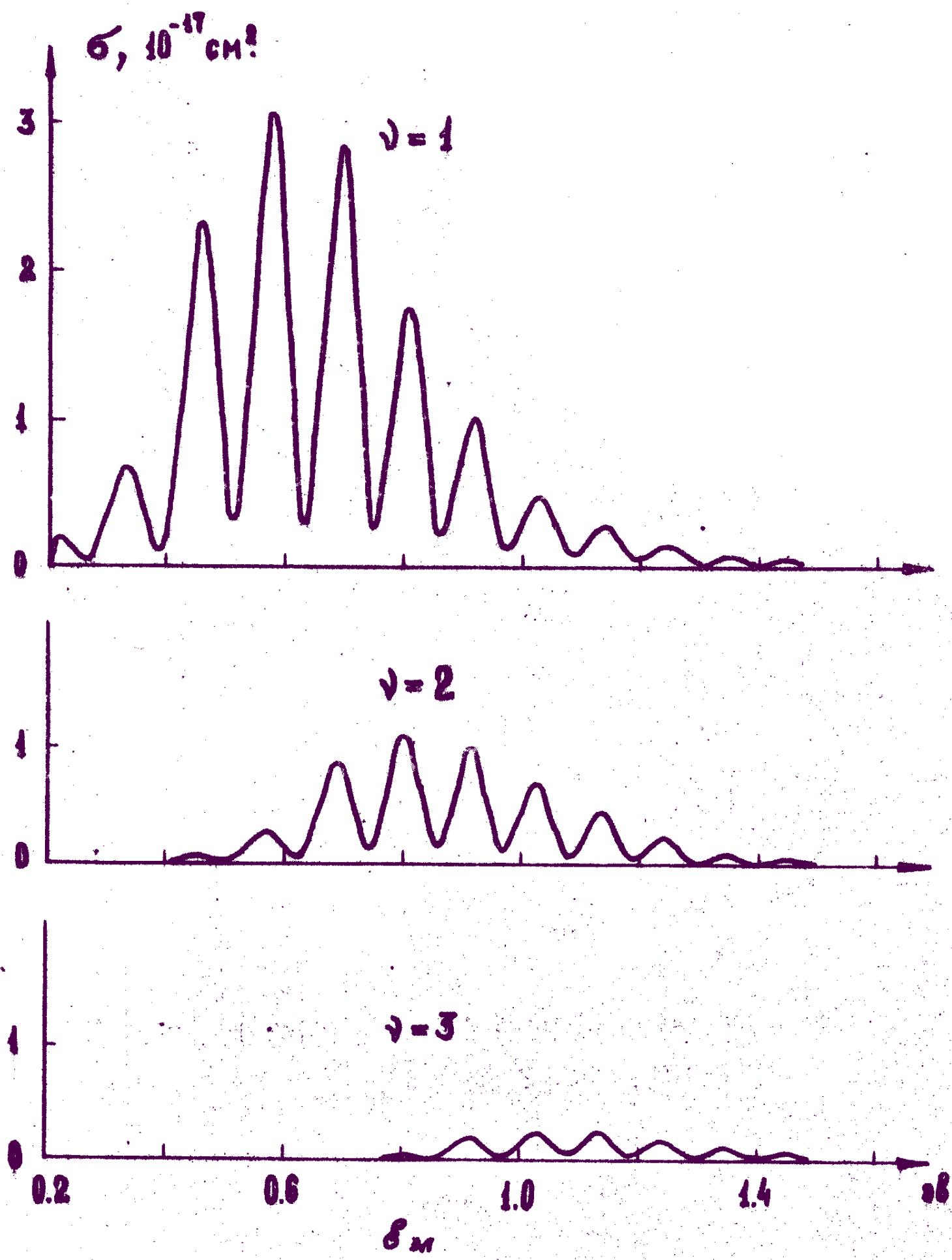


Рис.3. Сечения возбуждения колебательных уровней O_2 в интервале энергий 0–1.5 эв.

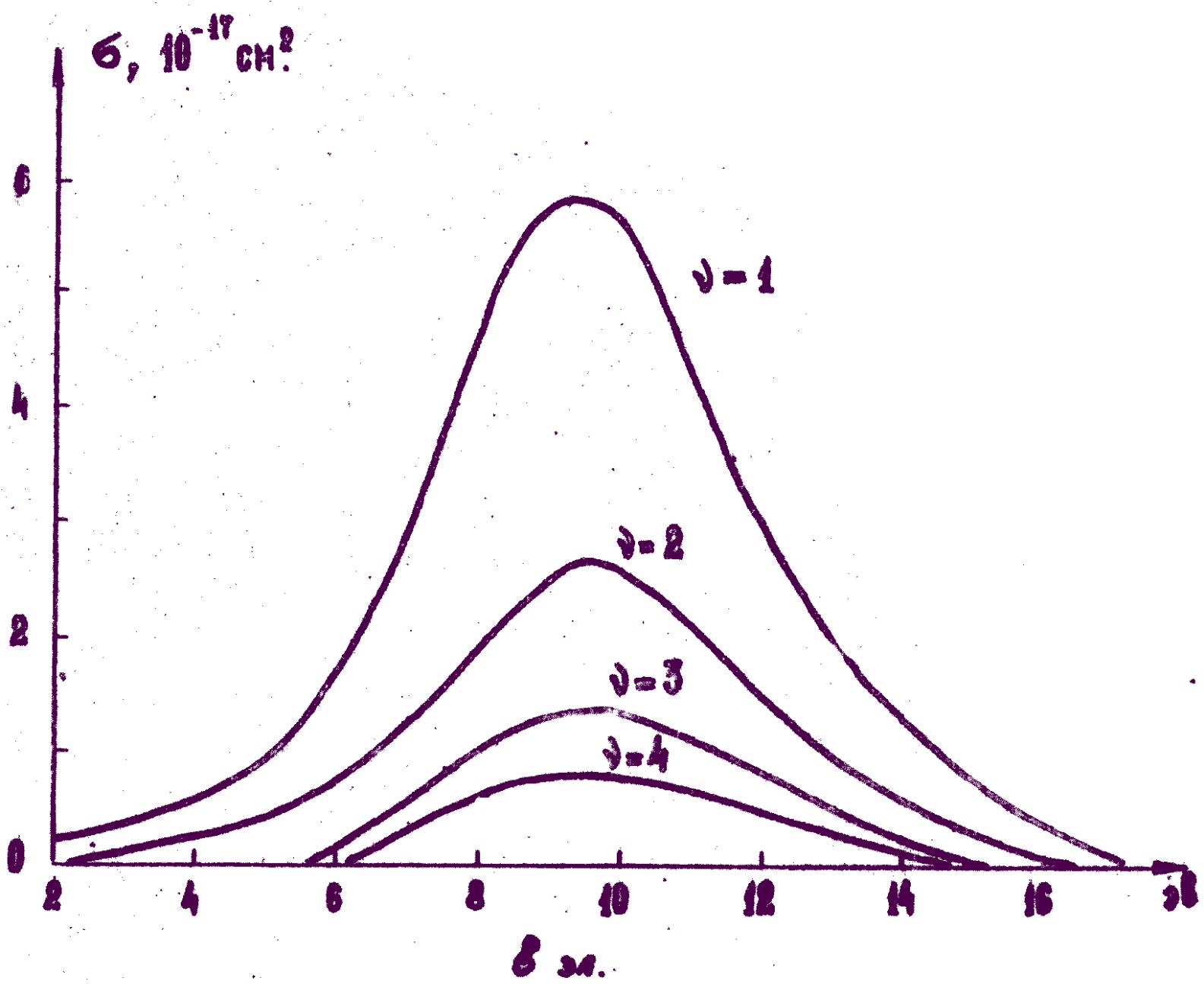


Рис. 4. Сечения возбуждения колебательных уровней в интервале энергий 2-16 эв. [10].

32

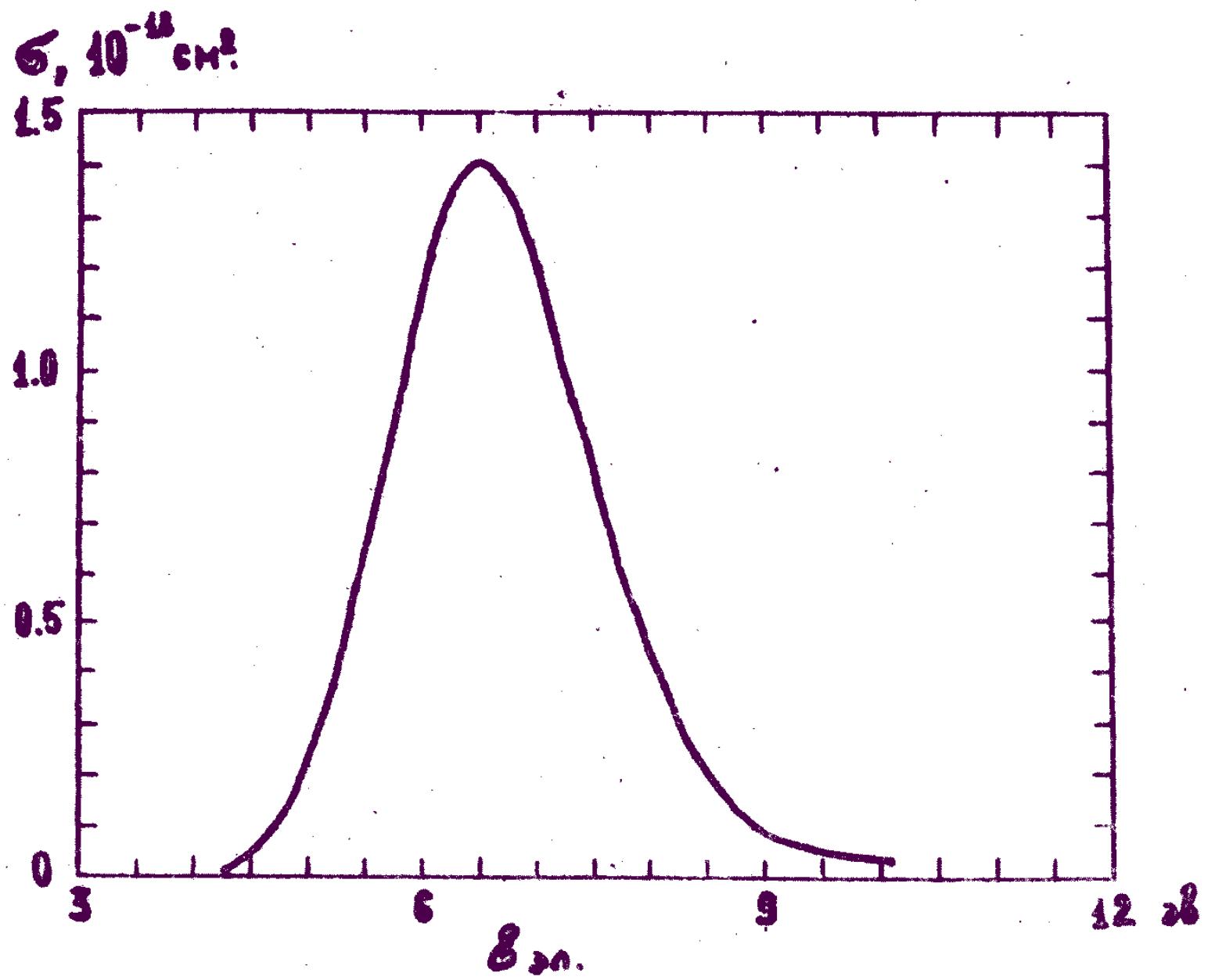


Рис. 5. Сечение диссоциативного прилипания электронов к молекуле O_2 .

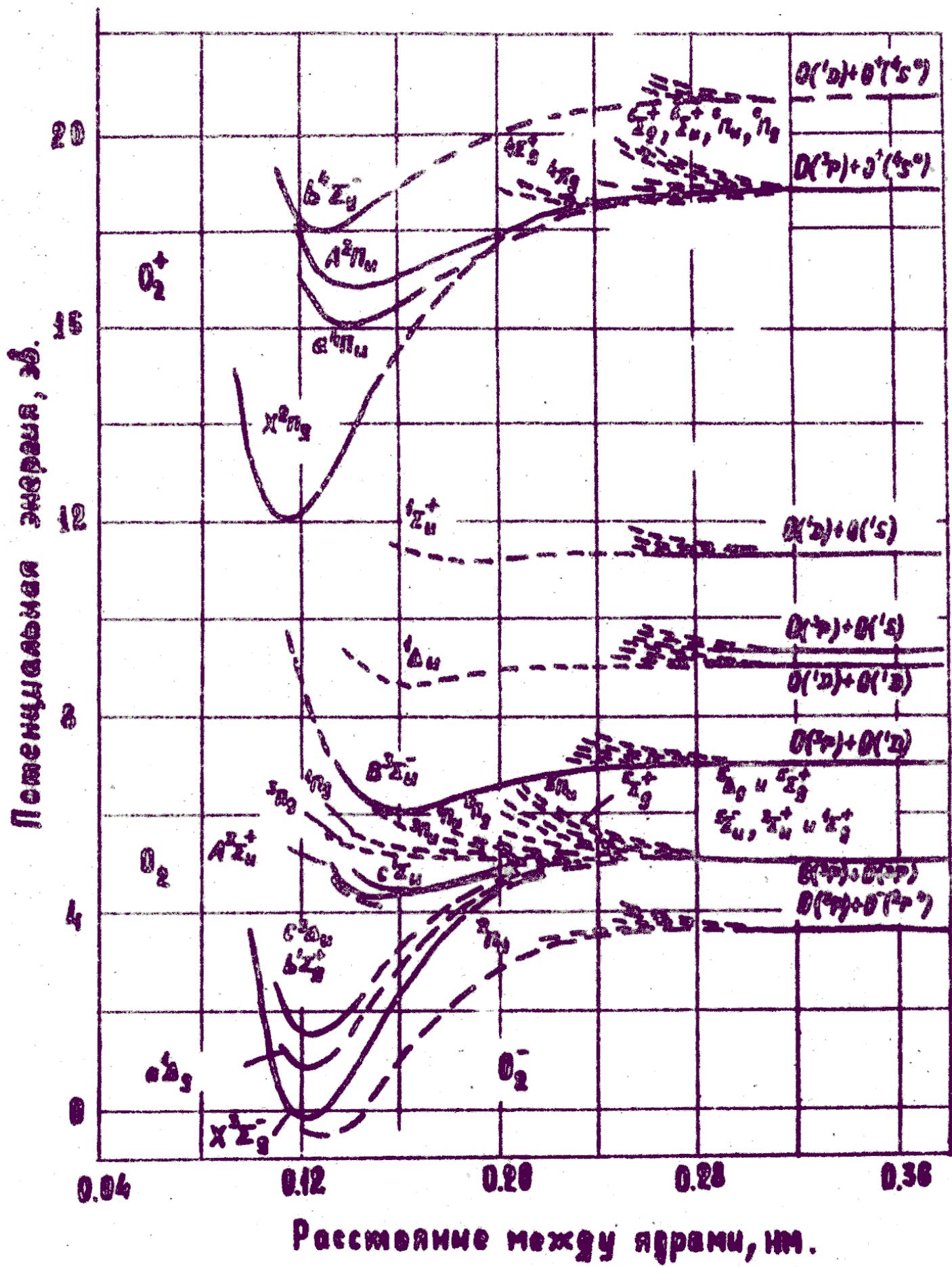


Рис. 6. Электронные термы молекул O_2^+ , O_2 , O_2^-

14

Потенциальная энергия, эВ.

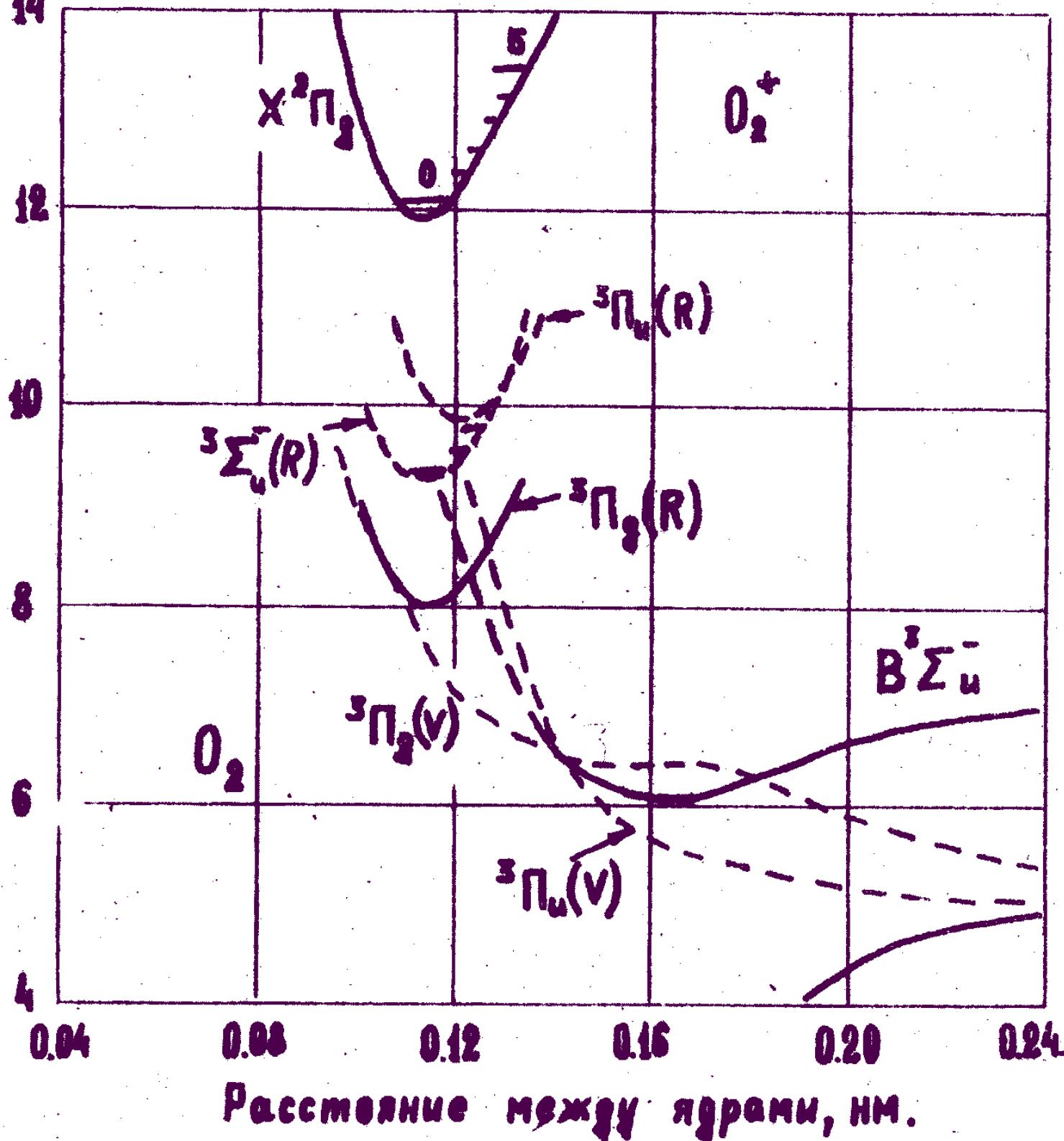


Рис. 7. Потенциальные кривые для некоторых электронных термов молекулы O_2 . [10].

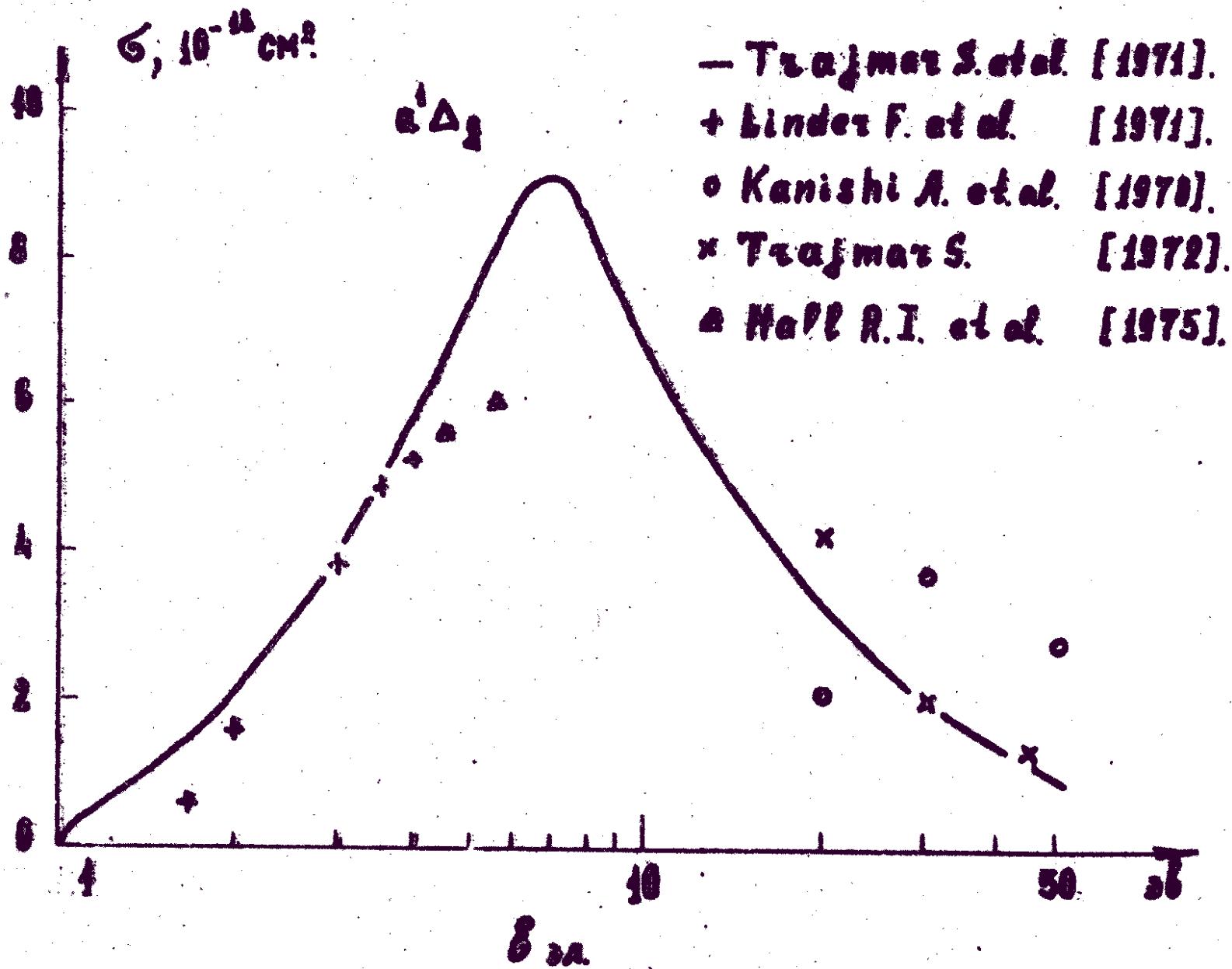


Рис. 8. Сечение возбуждения электронного уровня $a'\Delta_g$.

+ Linder F. et.al. [1971].
 ○ Kanishi A et al. [1970].

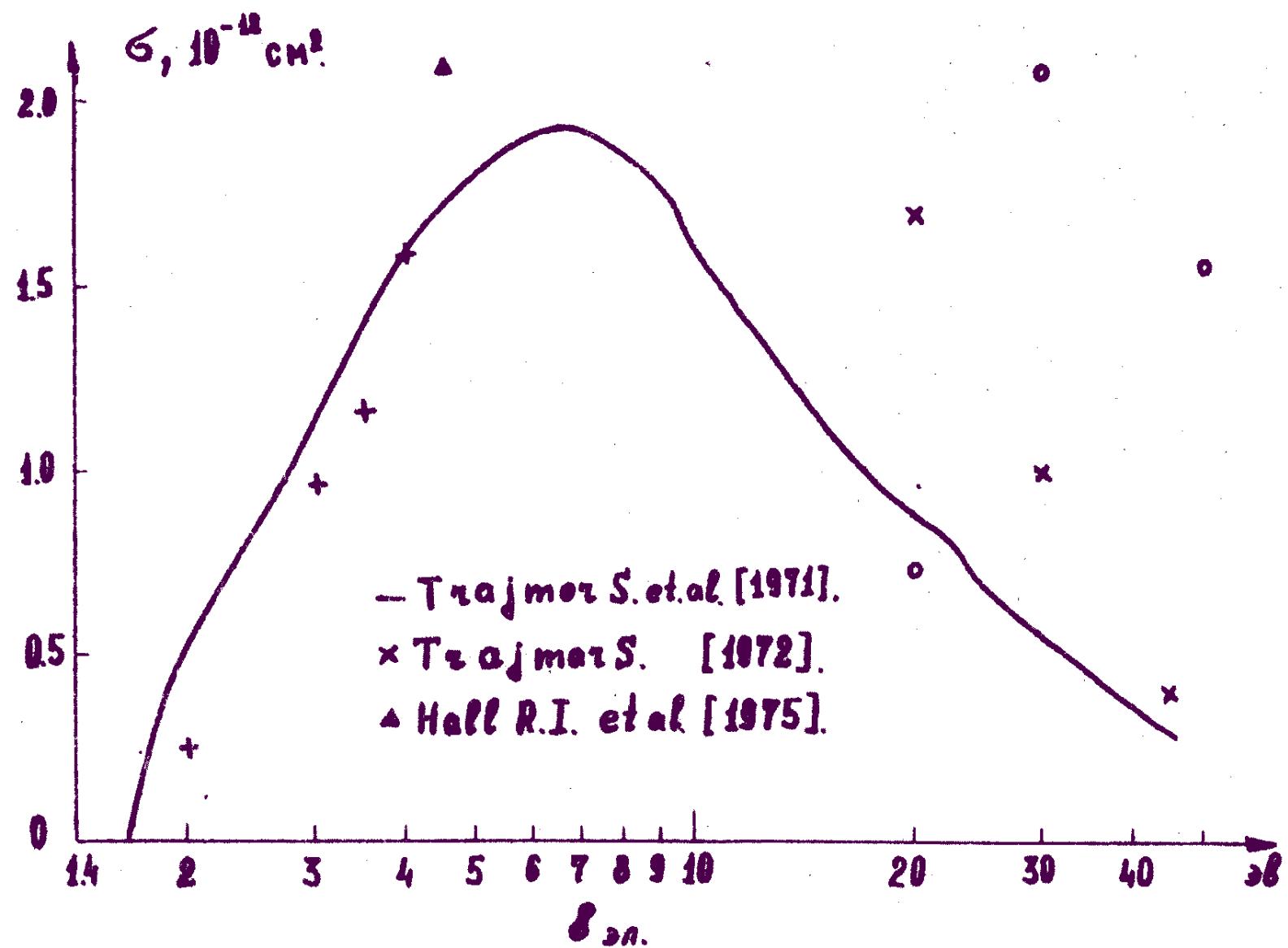


Рис. 9. Сечение возбуждения электронного уровня $b^4\Sigma_g^+$.

$G, 10^{-48} \text{ см}^8/\text{см}$

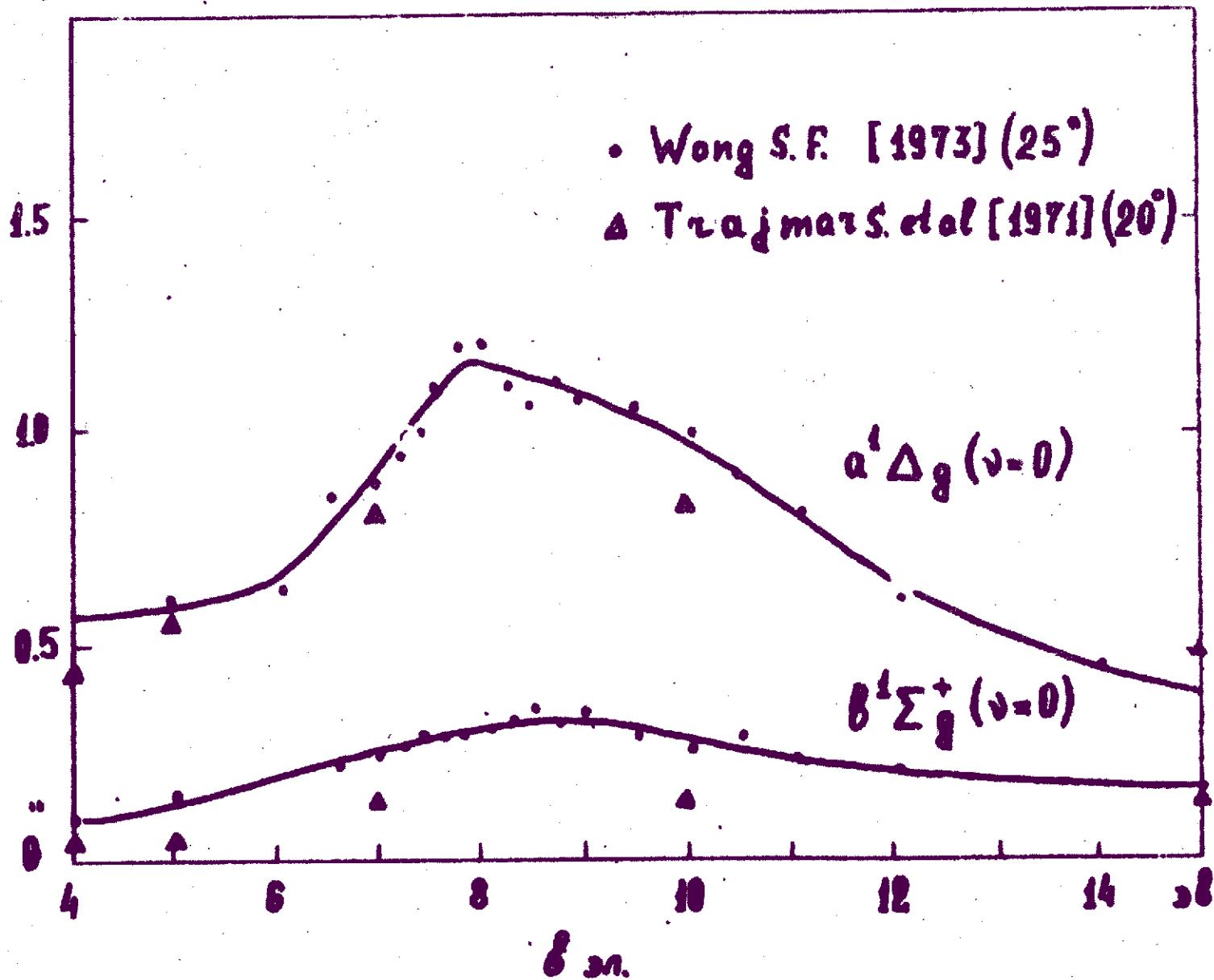


Рис. 10. Дифференциальные сечения возбуждения электронных уровней $a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+$.

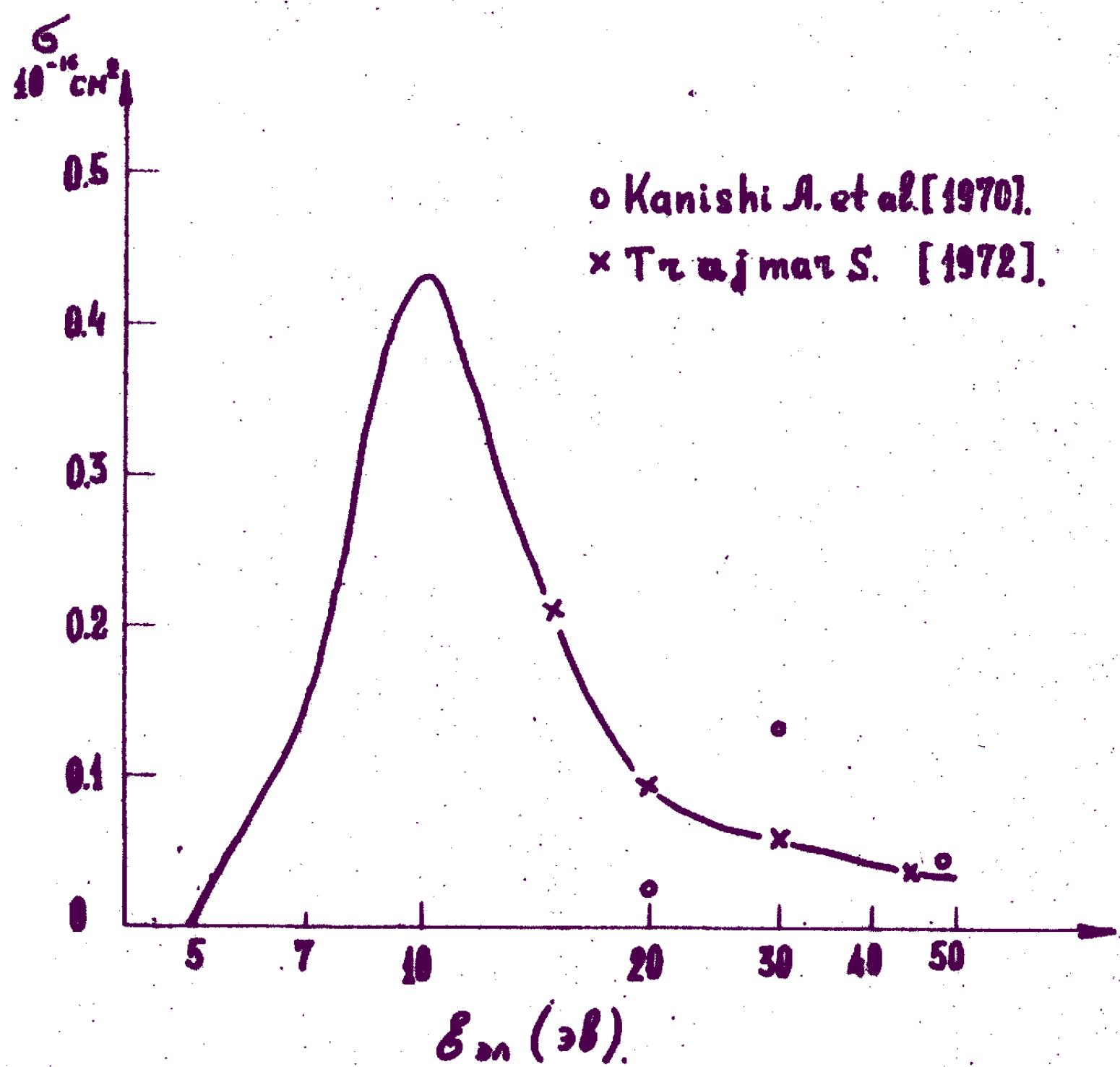


Рис. 41. Суммарное сечение возбуждения электронных уровней $\epsilon^1\Sigma_u^-$ и $A^3\Sigma_u^+$.

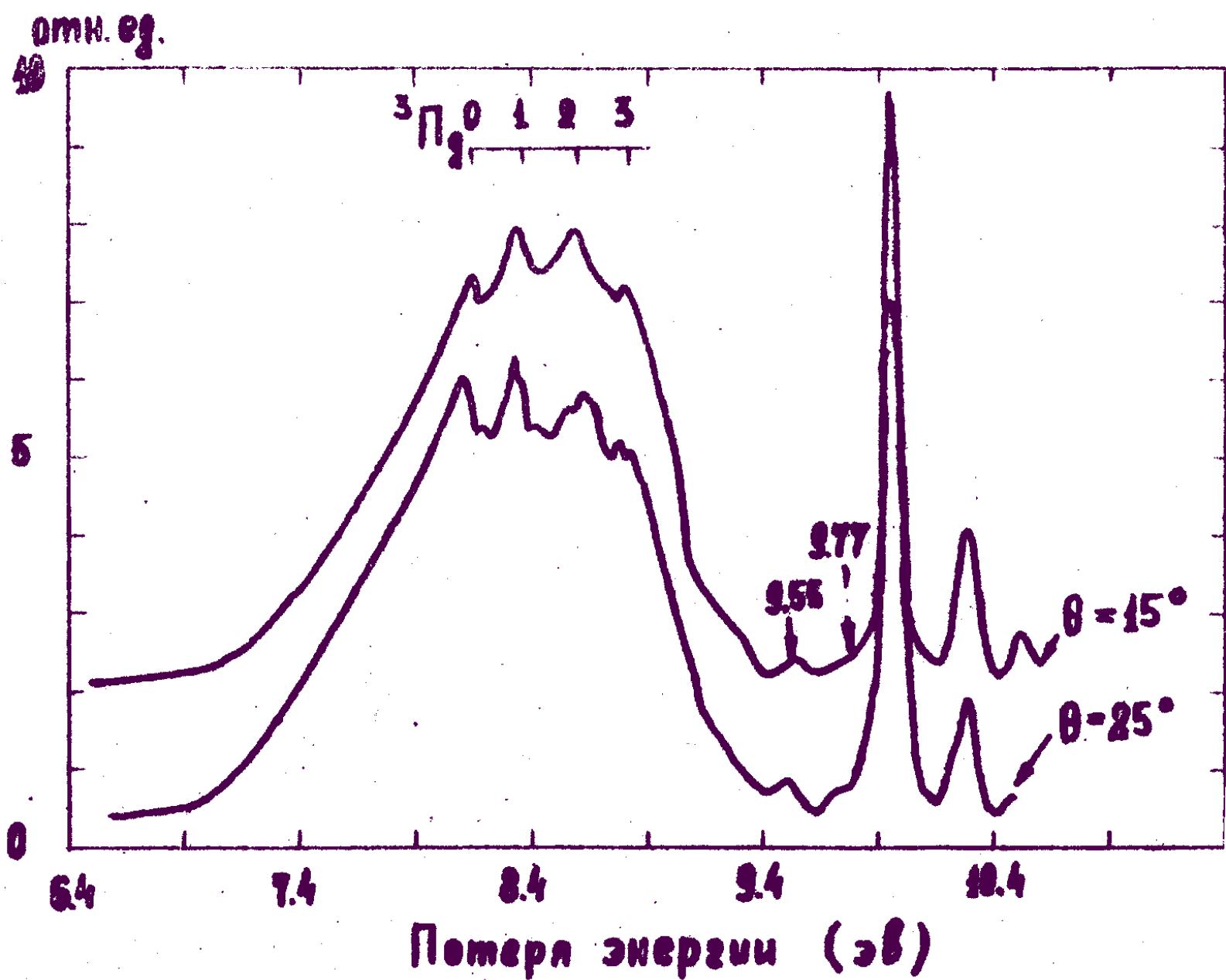


Рис. 12. Спектр потерь энергии электронами при углах рассеяния 15° и 25° . Энергия электронов 45 эВ. [10].

40

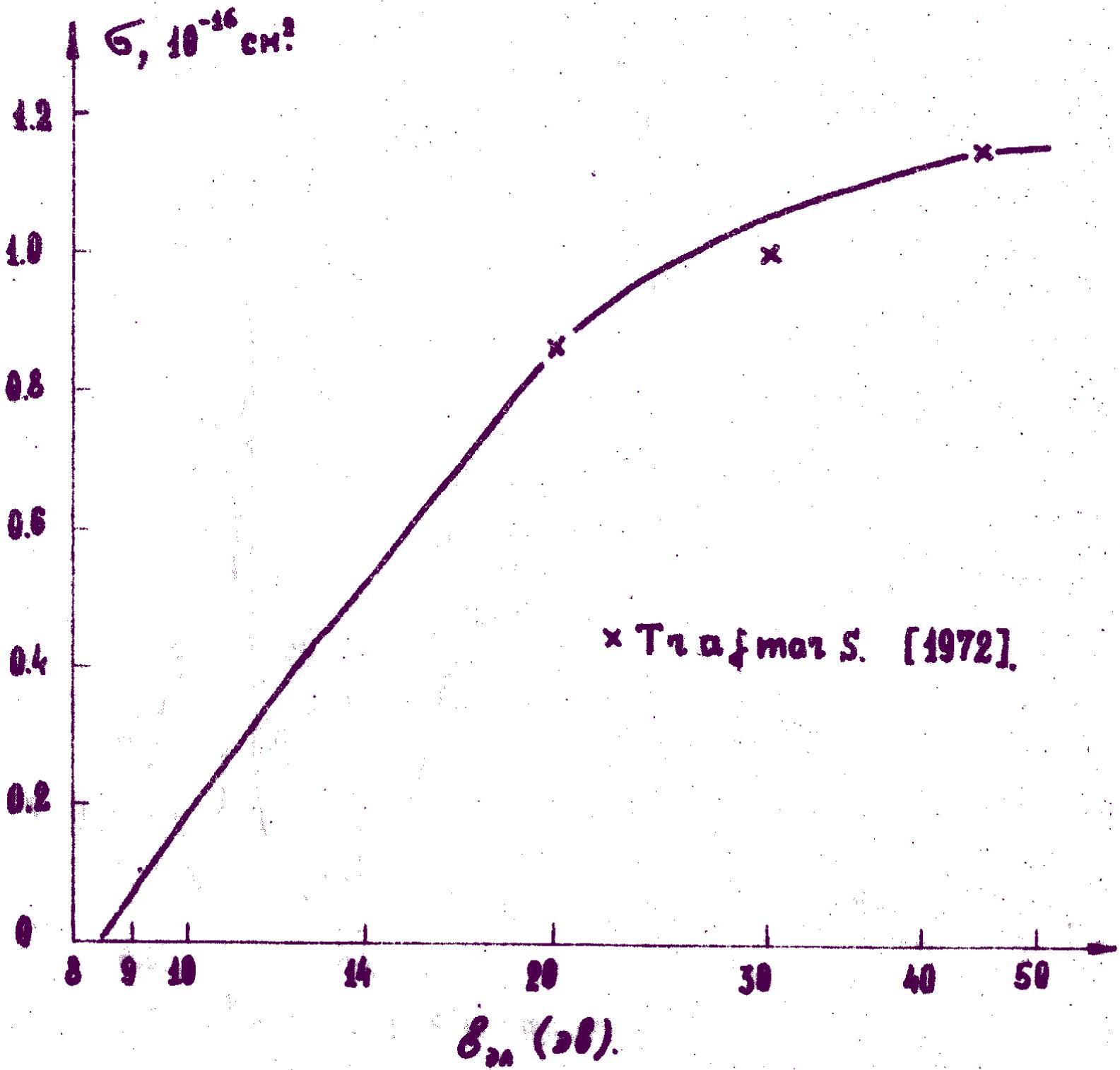


Рис. 43. Сечение диссоциации электронным ударом через
электронно-возбуждённые состояния $B^3\Sigma_u^-$ и $^3\Pi_g$.

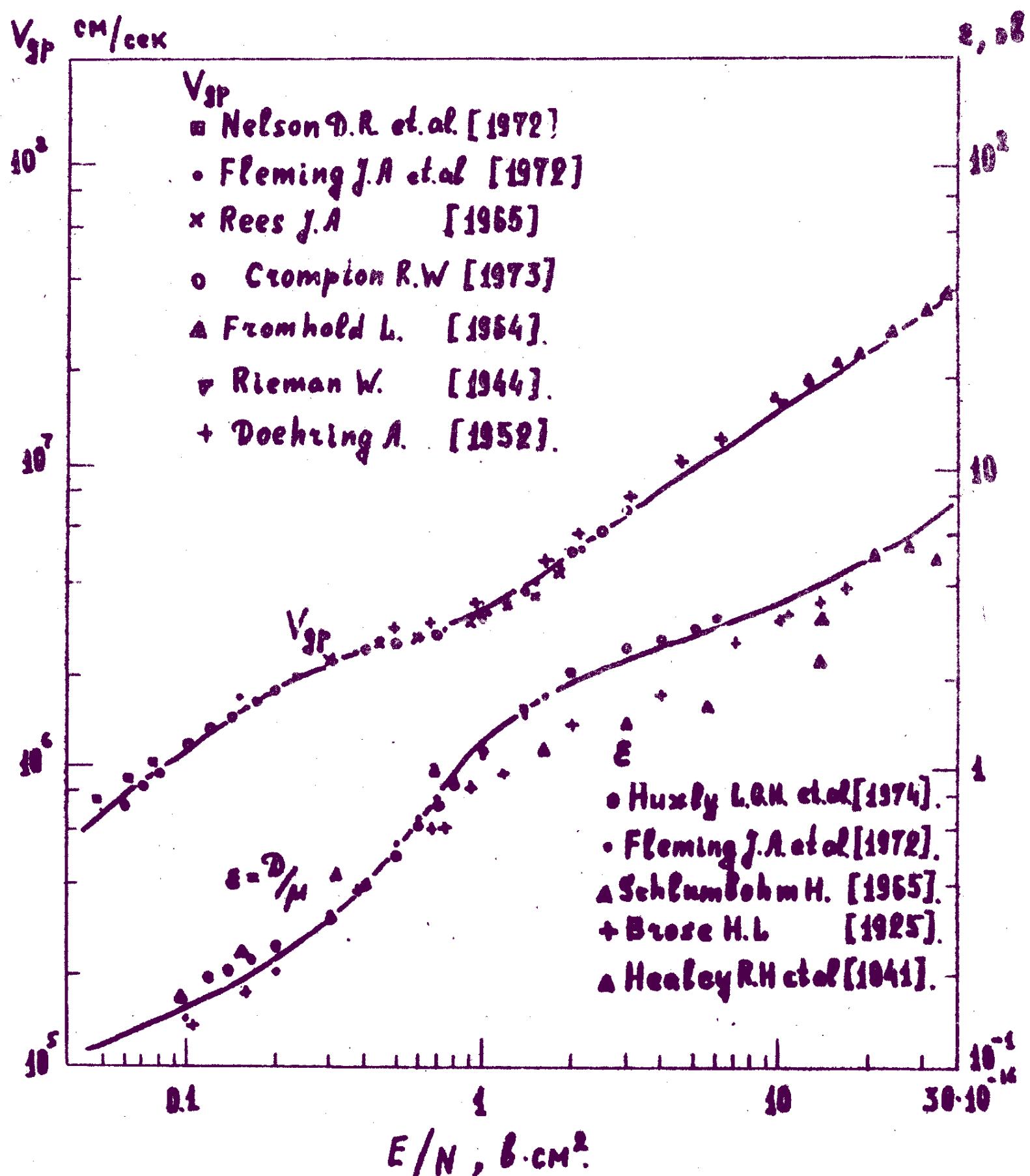


Рис. 14. Скорость дрейфа и характеристическая энергия электронов в молекулярном кислороде.

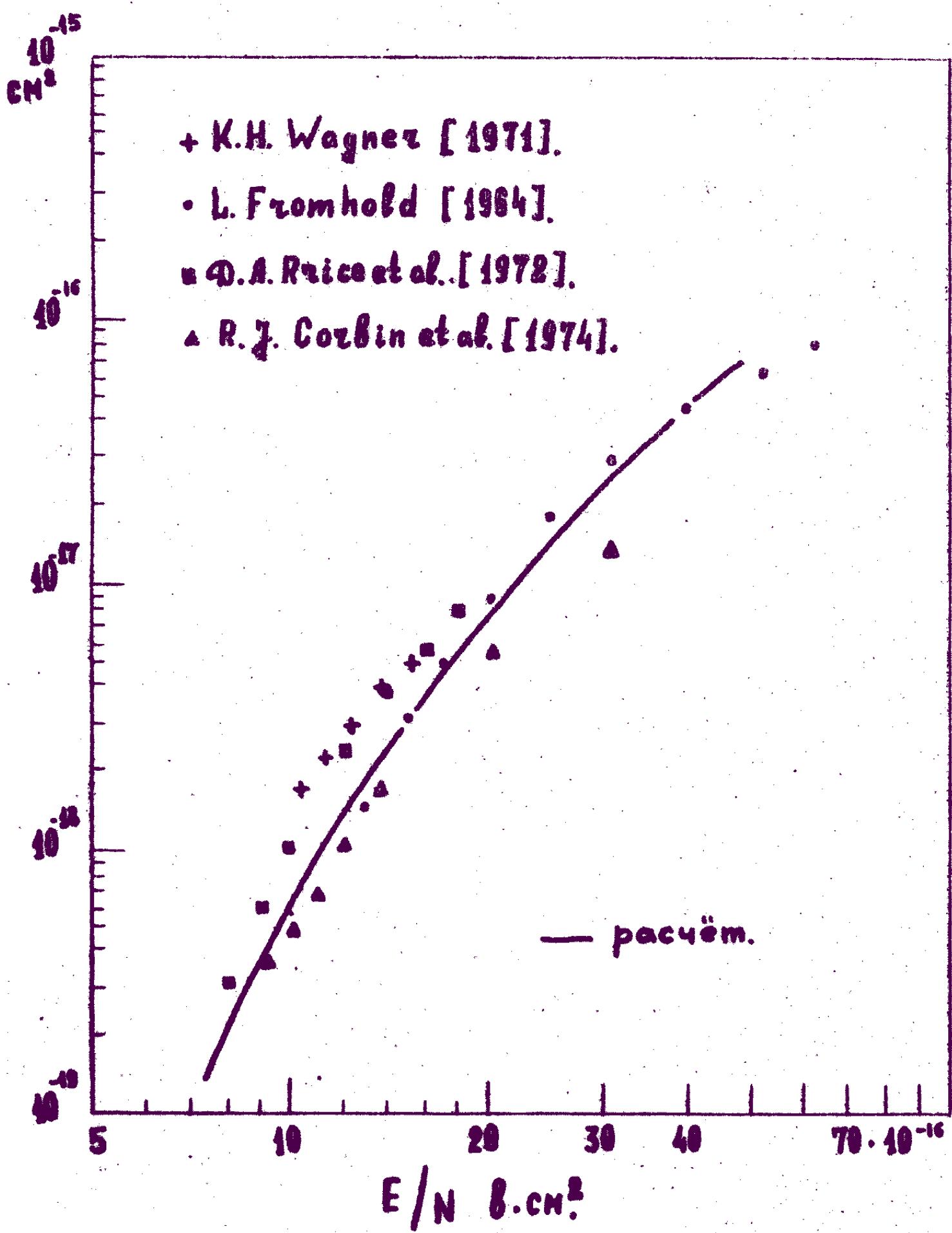


Рис. 15. Константы скорости ударной ионизации O_2 .

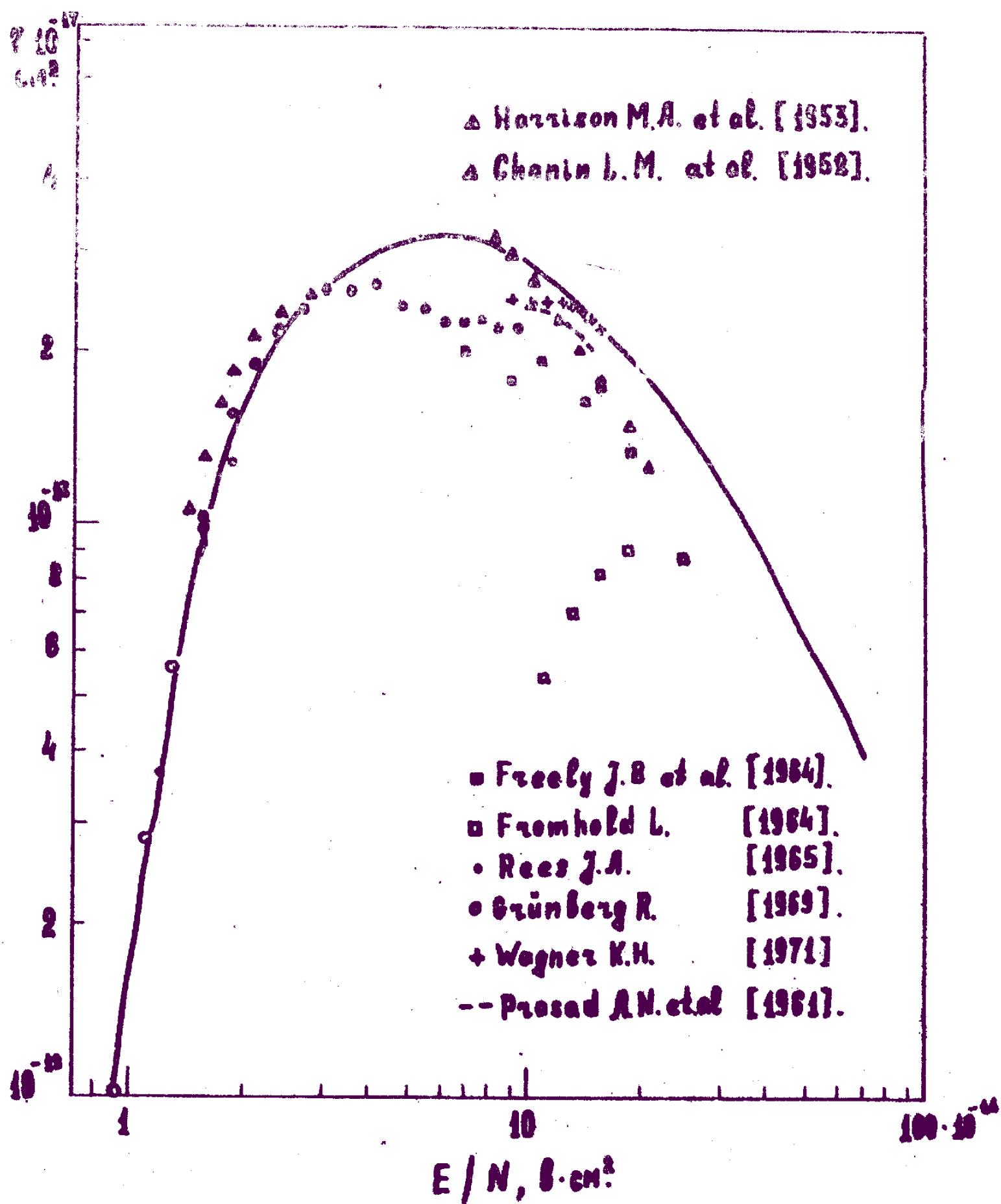


Рис. 18. Константа скорости диссоциативного присоединения электронов к молекуле O_2 .

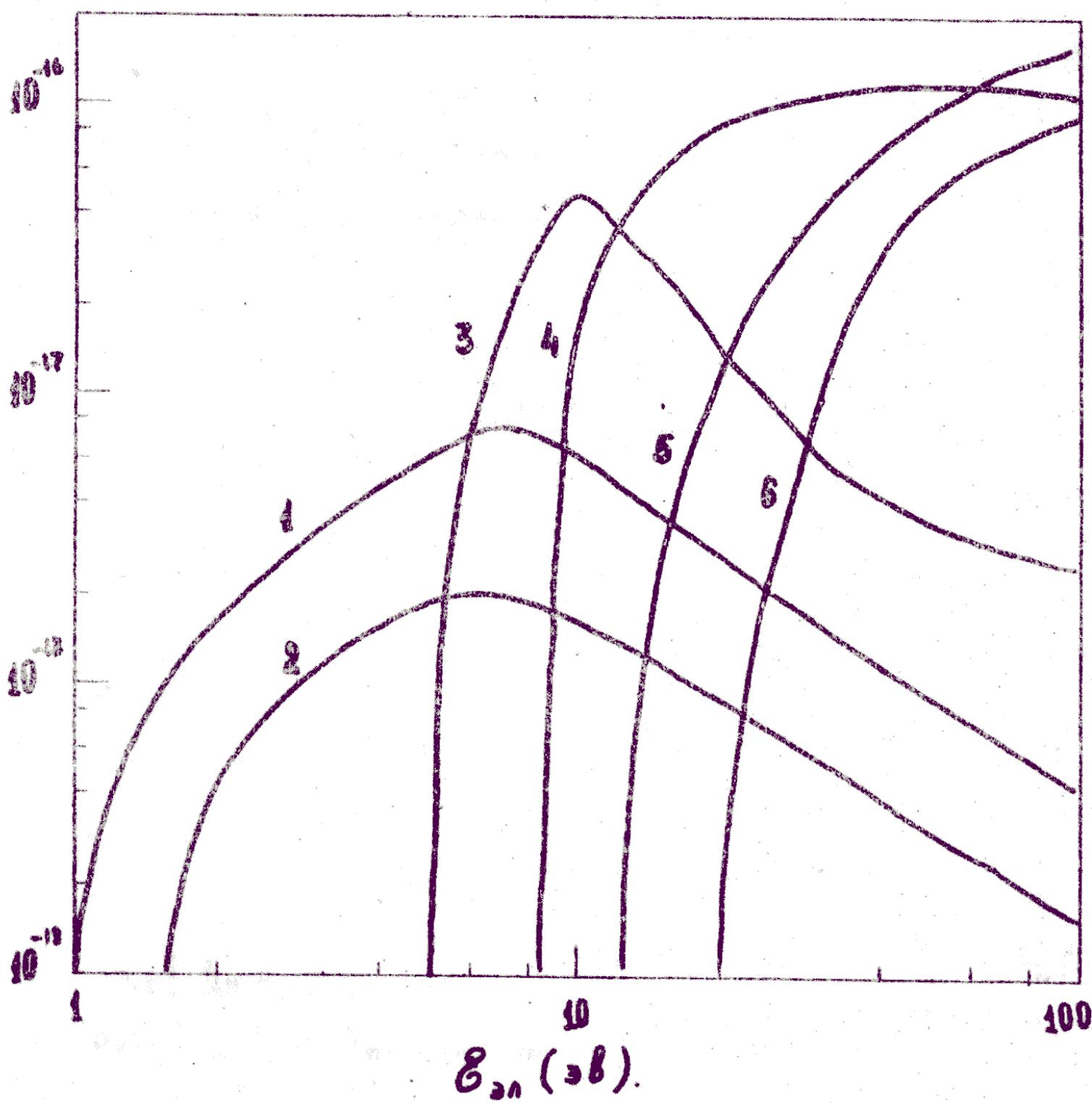
$\sigma, \text{см}^2$ 

Рис. 17. Сечения ионизации и возбуждения электронных уровней молекулы O_2 .

1. $a'\Delta_g$. 2. $8'\Sigma^+$. 3. $\Delta E = 6.1 \text{ эВ}$. 4. $\Delta E = 8.3 \text{ эВ}$.

5. Сечение ионизации. 6. Сечение диссоциативной ионизации.

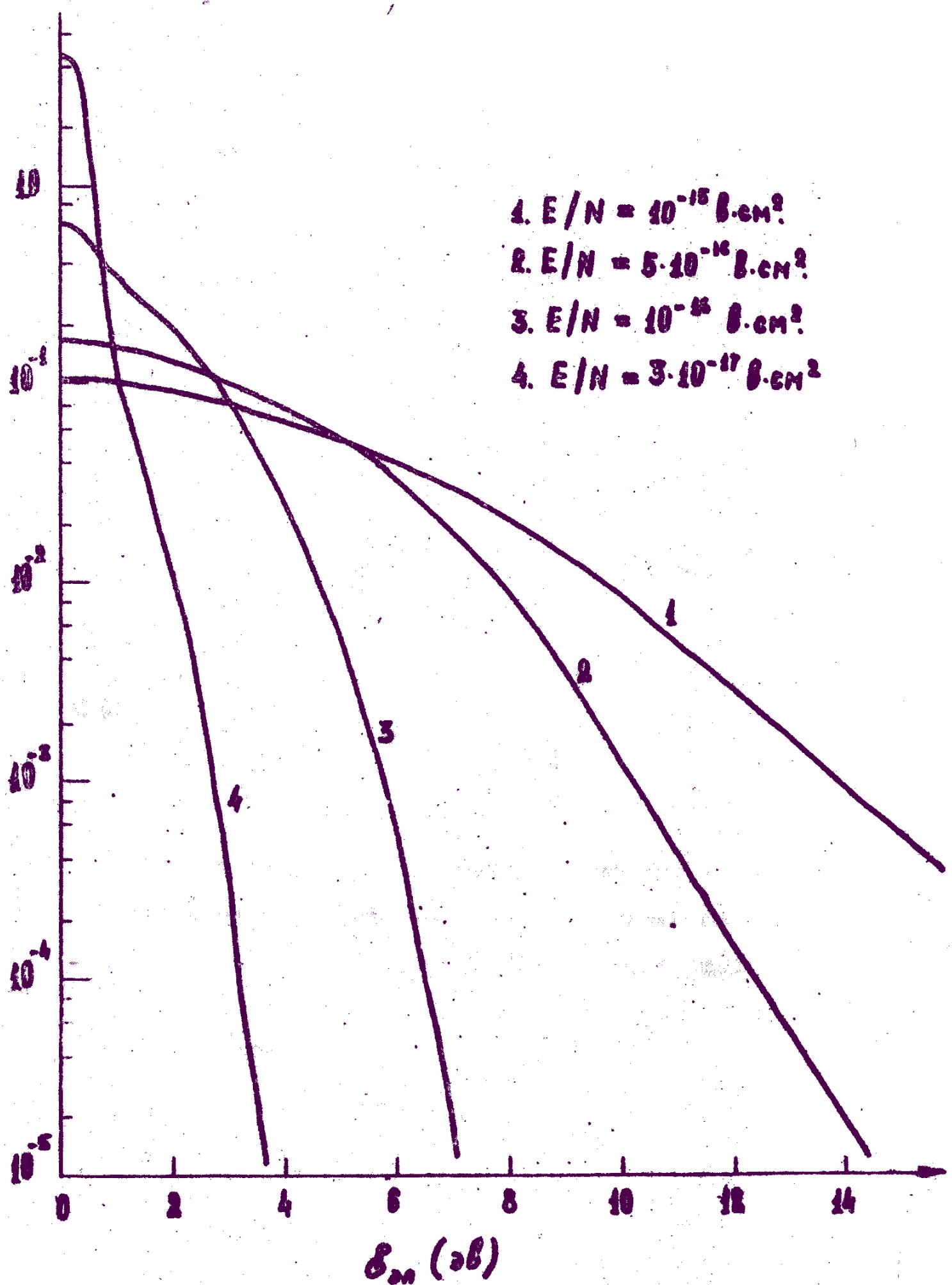


Рис. 48. Функции распределения электронов по энергиям в электрическом разряде в O_2 .

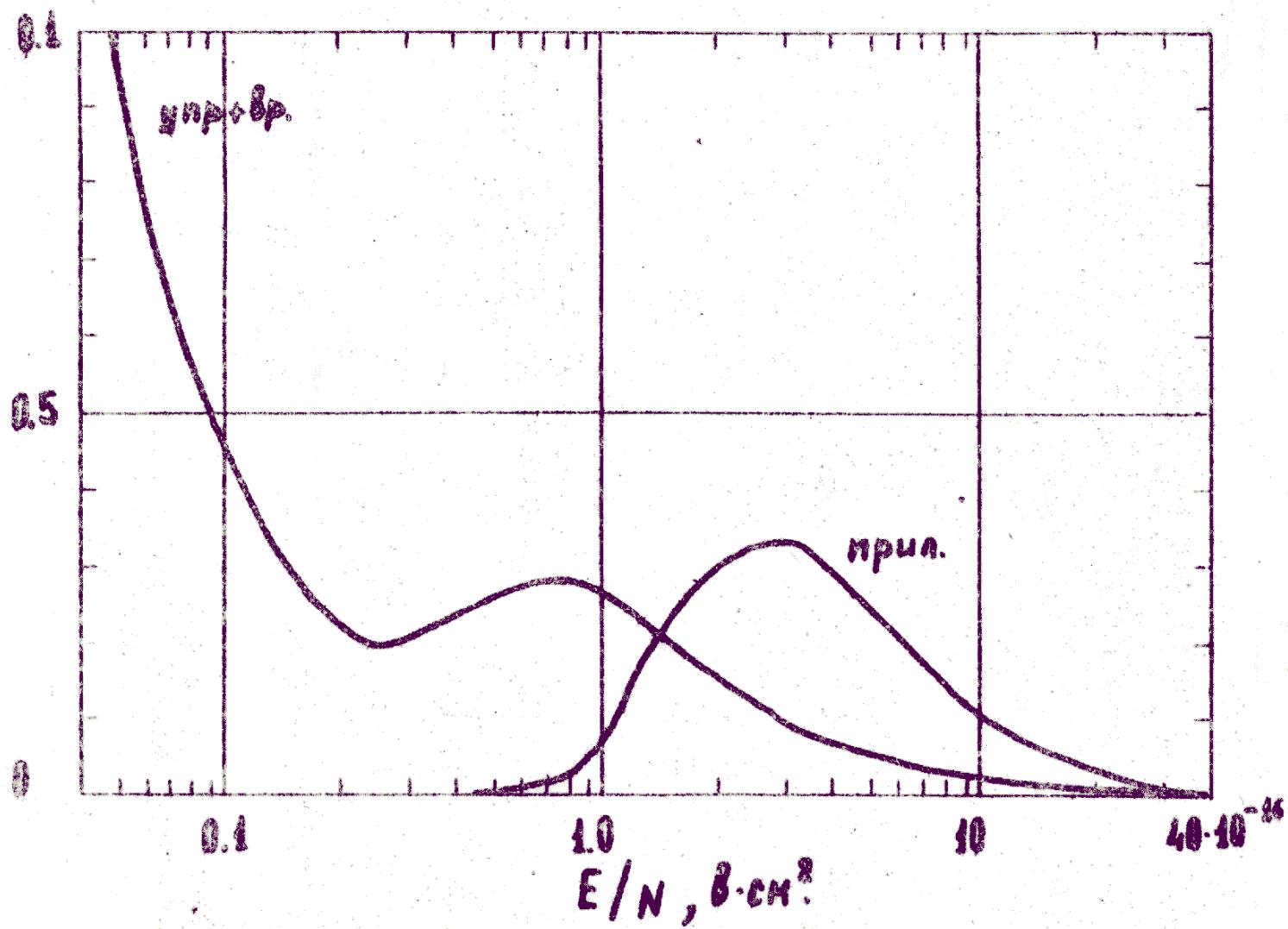


Рис. 49. Доля энергии, теряемые электронами в процессах притяжания, упругого оттолкновения и на возбуждение вращения молекул O_2 .

47

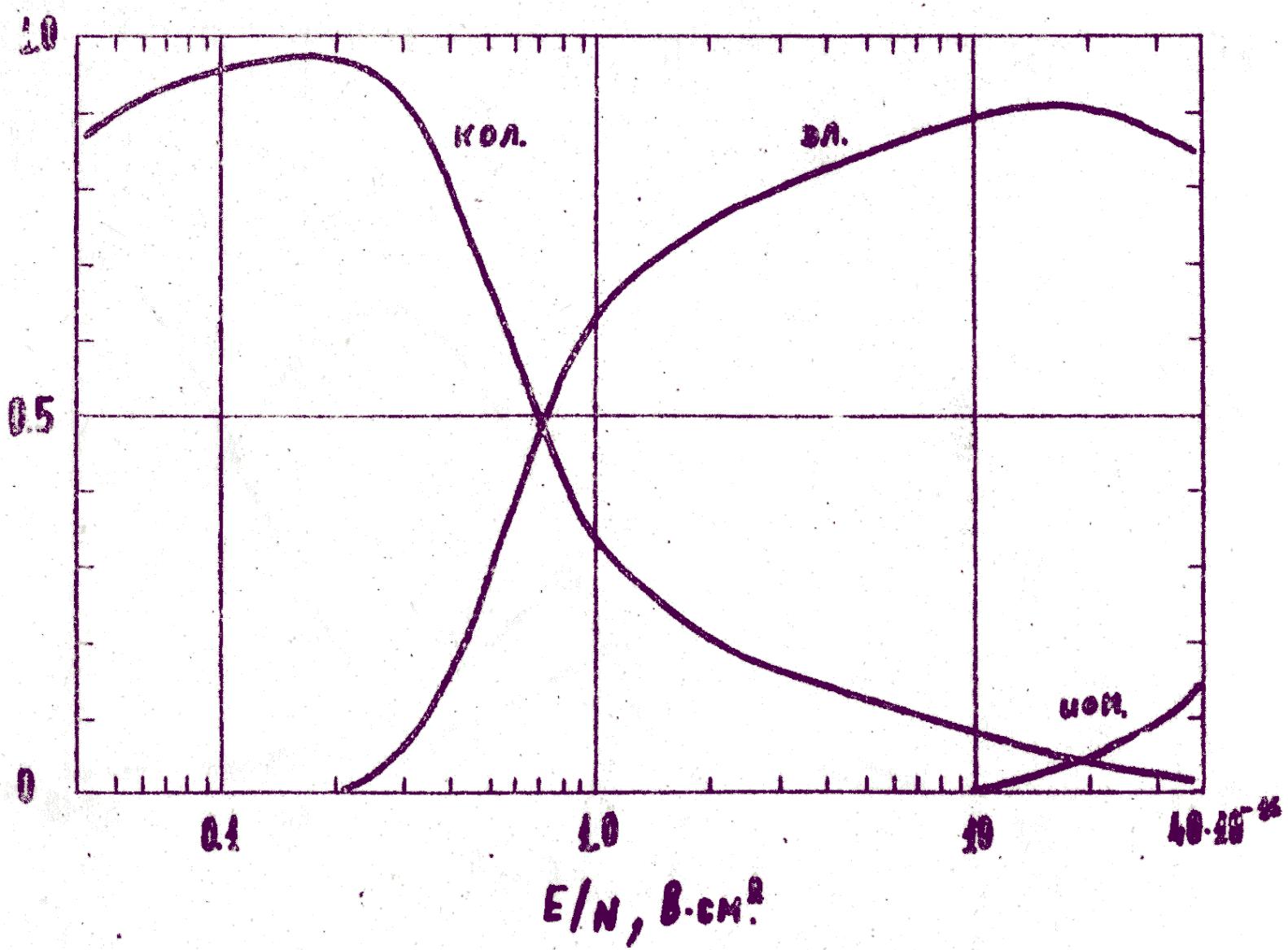


Рис. 20. Доля энергии, идущая на колебательное, электронное возбуждение и ионизацию молекул O_2 .

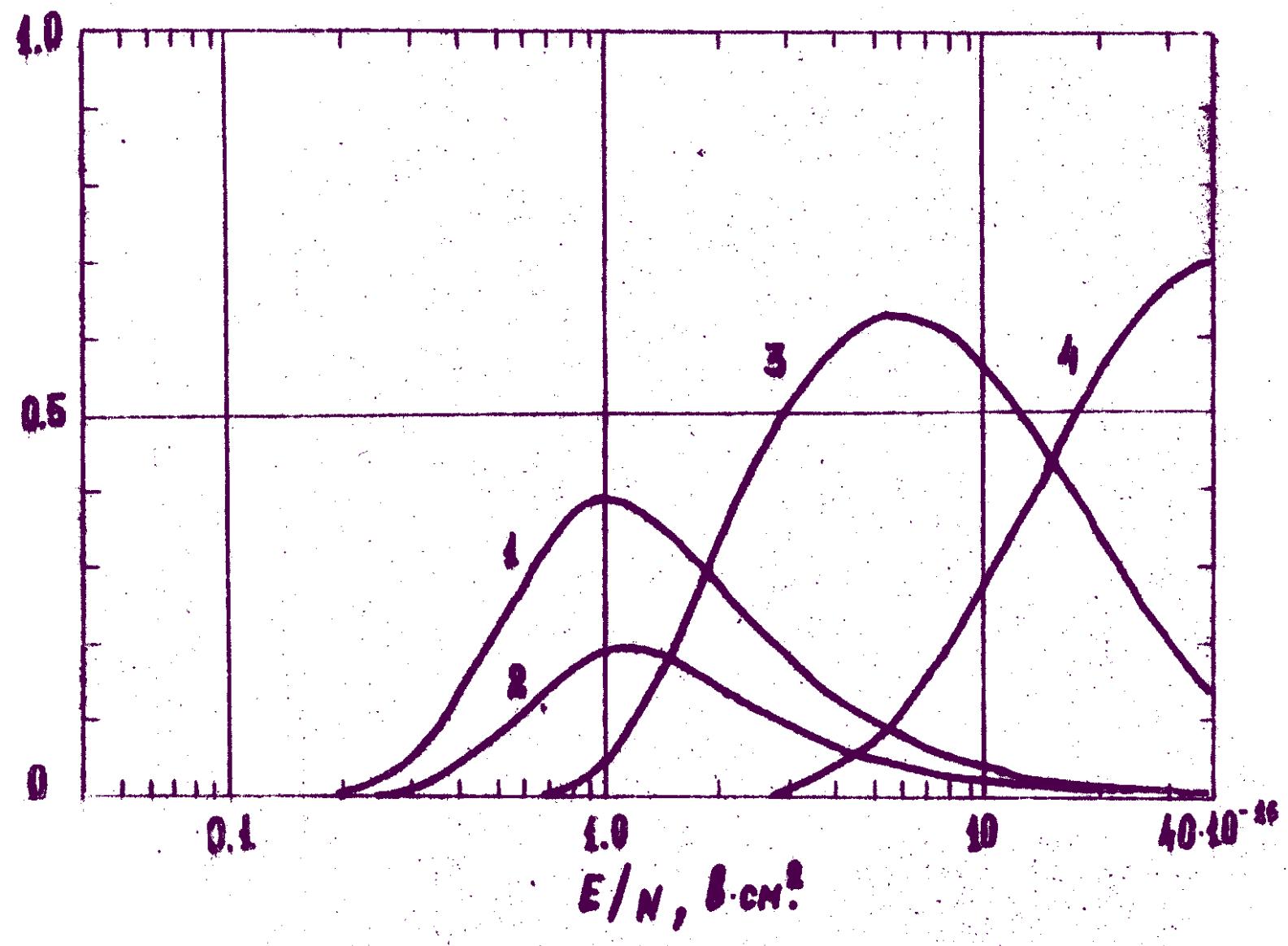


Рис. 24. Доли энергии, идущие в электронные степени свободы в разряде в O^- .

1. $a' A_1$. 2. $8' \Sigma^+$. 3. $\Delta E = 6.1$ eV. 4. $\Delta E = 8.3$ eV.

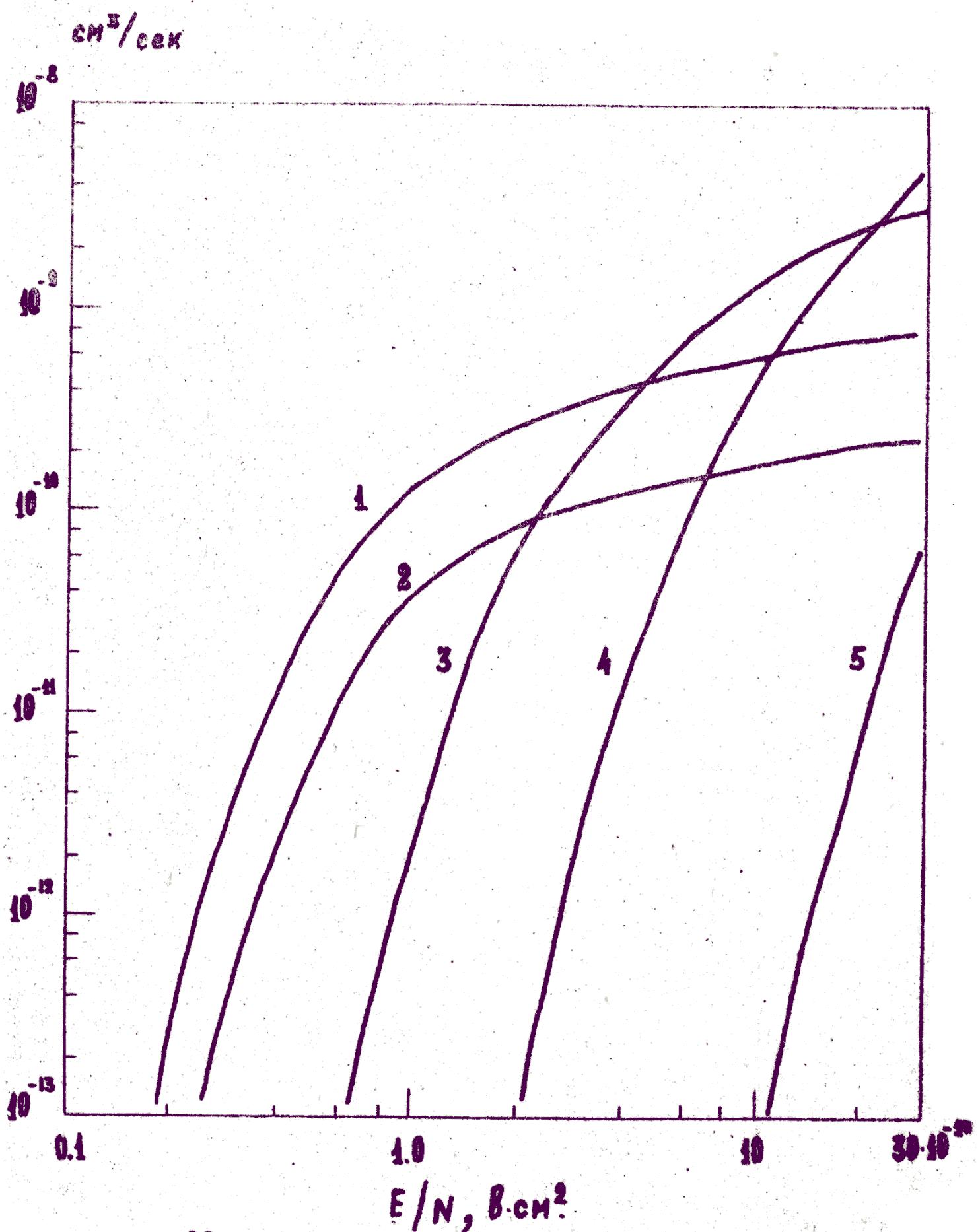


Рис. 22. Константы диссоциативной ионизации и скорости возбуждения электронных уровней молекулы O_2 .

1. $a'D_g$. 2. $B'S_1^+$. 3. $\Delta E = 6.1 \text{ эВ}$. 4. $\Delta E = 8.3 \text{ эВ}$.

5. Диссоциативная ионизация;

Т - I4282

Подписано в печать 27 июля 1977 годъ

Заказ № 391. Тираж 100 экз.

Отпечатано на ротапринте в ФИАН СССР

Москва, В-312, Ленинский проспект, 53