

УДК 539.172.2

ДИССОЦИАТИВНОЕ ПРИЛИПАНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ К ВОЗБУЖДЕННЫМ ДВУХАТОМНЫМ МОЛЕКУЛАМ. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

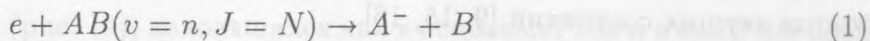
С. А. Позднеев

Представлены результаты расчетов сечений простейшей химической реакции – диссоциативного прилипания электронов к двухатомным молекулам, находящимся в селективно возбужденных колебательно-вращательных состояниях, в приближении квантовой теории рассеяния в системе нескольких тел. Результаты расчетов для лития, натрия, азота, галогеноводородов, водорода и его изотопозамещенных модификаций сопоставляются с имеющимися экспериментальными данными и результатами расчетов других авторов.

Диссоциативное прилипание электрона (ДП) к молекулам играет важную роль во многих отраслях науки и техники, например, процессах получения отрицательных ионов, процессах быстрой генерации атомов галогенов из галогеносодержащих молекул в эксимерных лазерах, плазме газового разряда и т.д. [1 – 4].

Процесс ДП является простейшей химической реакцией, вызываемой электронами, и поэтому ему посвящено достаточно много работ [1 – 10], причем именно в последнее время появились работы, в которых исследовались процессы ДП к молекулам, находящимся в определенных колебательно-вращательных состояниях [9 – 14]. Это связано с большими сложностями как экспериментального приготовления этих возбужденных состояний, так и реализации эксперимента в целом.

Поэтому настоящая работа посвящена расчетам сечений ДП электронов к молекулам водорода, азота, натрия и лития, находящимся в определенных колебательно-вращательных состояниях



на основе методов, представленных в [15].

Как показано в экспериментах [2, 6, 11 – 14], сечения этих процессов зависят от степени возбуждения колебательно-вращательного состояния молекулы мишени, в особенности ДП электронов к двухатомным молекулам лития, натрия, азота и др. [2 – 16].

Известные теоретические методы исследования процесса ДП [1 – 8, 10 – 14, 17] (метод бумеранга, метод R -матрицы, метод временной эволюции волновой функции, метод операторов Фешбаха и т.д.) основаны на трактовке этого процесса как многостадийного процесса.

Первая стадия процесса ДП состоит в захвате электрона молекулой и образование молекулярного отрицательного иона.

Вторая стадия – эволюция этого состояния в различные состояния продуктов распада: отрицательный ион и нейтральный или возбужденный атом (ДП), два нейтральных или возбужденных атома и электрон (процесс диссоциации молекулы), возбужденная молекула и электрон (процесс возбуждения молекулы электронным ударом).

Это не всегда представляется обоснованным с физической точки зрения, так как, например, в случае ДП электрона к молекуле водорода время жизни этого комплекса сравнимо со временем свободного пролета электроном расстояния, равного диаметру молекулы водорода. Аналогичная ситуация возникает и в случае различных молекулярных реакций [3, 15, 16].

Таким образом, в атомной и химической физике существует класс процессов, которые по аналогии с ядерной физикой можно назвать прямыми. Их основная особенность состоит в том, что в процессе рассеяния не возникает промежуточный долгоживущий комплекс.

Следовательно, для интерпретации подобных прямых процессов необходима разработка соответствующих теоретических средств и методов, включающих в себя также известные методы для описания реакций, происходящих с образованием промежуточного комплекса.

Эти методы были развиты в работах Л. Д. Фаддеева и О. А. Якубовского [18], в которых разработана квантовая теория рассеяния в системах нескольких частиц, свободная от модельных предположений относительно возникновения в процессе столкновения промежуточного комплекса. Этот метод применим как для описания прямых

процессов [9], так и для процессов, происходящих через образование промежуточных долгоживущих состояний [9, 15, 16].

Поэтому в данной работе применяется подход, основанный на квантовой теории рассеяния в системе нескольких тел для расчетов сечений процессов столкновения электронов с двухатомными молекулами, находящимися в определенных колебательно-вращательных состояниях.

В этом подходе основное приближение состоит в том, что взаимодействие налетающего электрона с электронами и ядрами молекулы-мишени заменяется взаимодействием налетающего электрона с каждым из атомов в целом, считая атом силовым центром. Таким образом, сложная многочастичная задача расчета сечений рассеяния электрона двухатомными молекулами сводится к задаче столкновения в системе трех тел, для решения которой и применяется соответствующий метод квантовой задачи рассеяния. Данное приближение представляется разумным при энергиях налетающего электрона меньших, чем энергия электронного возбуждения молекулы [9].

В качестве исходных данных в подобной постановке задачи используются парные потенциалы взаимодействия, массы и энергии сталкивающихся частиц.

В качестве парных потенциалов взаимодействия электронов с атомами молекулы применялись потенциалы нулевого радиуса (ПНР) [8] и потенциалы вида

$$V(r) = \lambda \exp(-\beta r)/r, \quad (2)$$

параметры которых определялись на основе энергии связи электрона в отрицательном ионе, длин рассеяния и эффективного радиуса, причем учет спина (в случае го-моядерных молекул) осуществлялся следующим образом. В качестве длины рассеяния использовалась величина [9]

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_1} = \frac{1}{a_2} = \frac{1}{4} \left(\frac{3}{a_t} + \frac{1}{a_s} \right),$$

где a_t и a_s – соответственно триплетная и синглетная длины рассеяния.

Парные потенциалы взаимодействия между атомами в молекулах моделировались потенциалами Морзе

$$V(r) = D(1 - \exp(-\alpha(r - r_0))), \quad (3)$$

параметры которых определялись на основе спектроскопических данных [19]. Результаты расчетов сечений процессов рассеяния электронов на молекулах водорода и их

изотопозамещенных аналогах (рис. 1 – 4), галогеноводородов (рис. 5, 6), азота (рис. 7, 8), лития (рис. 9) и натрия (рис. 10), находящихся как в основных, так и в возбужденных колебательно-вращательных состояниях, проведенных как в приближении ПНР, так и в более общем случае сепарабельных потенциалов, представлены на рис. 1 – 10. Из представленных расчетов видно, что сечения этих процессов хорошо воспроизводятся формулами (2.7 – 2.9) работы [15], которые дают как количественное описание процессов ДП, так и качественную картину явления, состоящего в том, что в рамках этого приближения удается достаточно точно учесть действие многократного рассеяния. В этом же приближении проявляется изотопический эффект, впервые предсказанный Ю. Н. Демковым [5] (рис. 1, 2).

Отметим, что результаты расчетов сечений ДП в приближении однократного рассеяния [9] сильно отличаются от экспериментальных данных, что является следствием неприменимости приближения однократного рассеяния и необходимости учета многократного.

На рис. 1 – 4 представлены результаты расчетов сечений ДП электрона к молекулам водорода и их изотопозамещенным модификациям, выполненных на основе численного решения системы уравнений квантовой теории рассеяния в системе нескольких тел при помощи метода [9]. Получены немонотонные зависимости сечений от энергии. Это указывает на наличие пороговых особенностей в сечениях реакций, происходящих в системе трех частиц, которые наиболее ярко проявляются в системах, состоящих из двух одинаковых тяжелых и одной легкой частицы.

Сравнение проведенных расчетов [9, 16] с экспериментальными данными [20] (рис. 5, 6) показывает, что моделирование взаимодействия электрона с каждым из атомов молекулы при помощи потенциалов, приведенных выше, в рамках теории многократного рассеяния позволяет получить удовлетворительное согласие с экспериментом (совпадение порядков величины сечений, включая изотопические эффекты и пороговые особенности).

Отметим еще раз, что существующие теории для расчетов сечений процессов, происходящих при взаимодействии электронов с молекулами [1 – 8, 10 – 14], для которых в качестве исходных данных необходимы термы молекулярных отрицательных ионов и ряд других эмпирических параметров, зачастую неприменимы ввиду отсутствия этих данных для подавляющего большинства молекул. Кроме этого наблюдается большое различие между результатами эксперимента и результатами подобных расчетов, что наглядно демонстрируют расчеты, выполненные на основе модели Фирсова–Смирнова

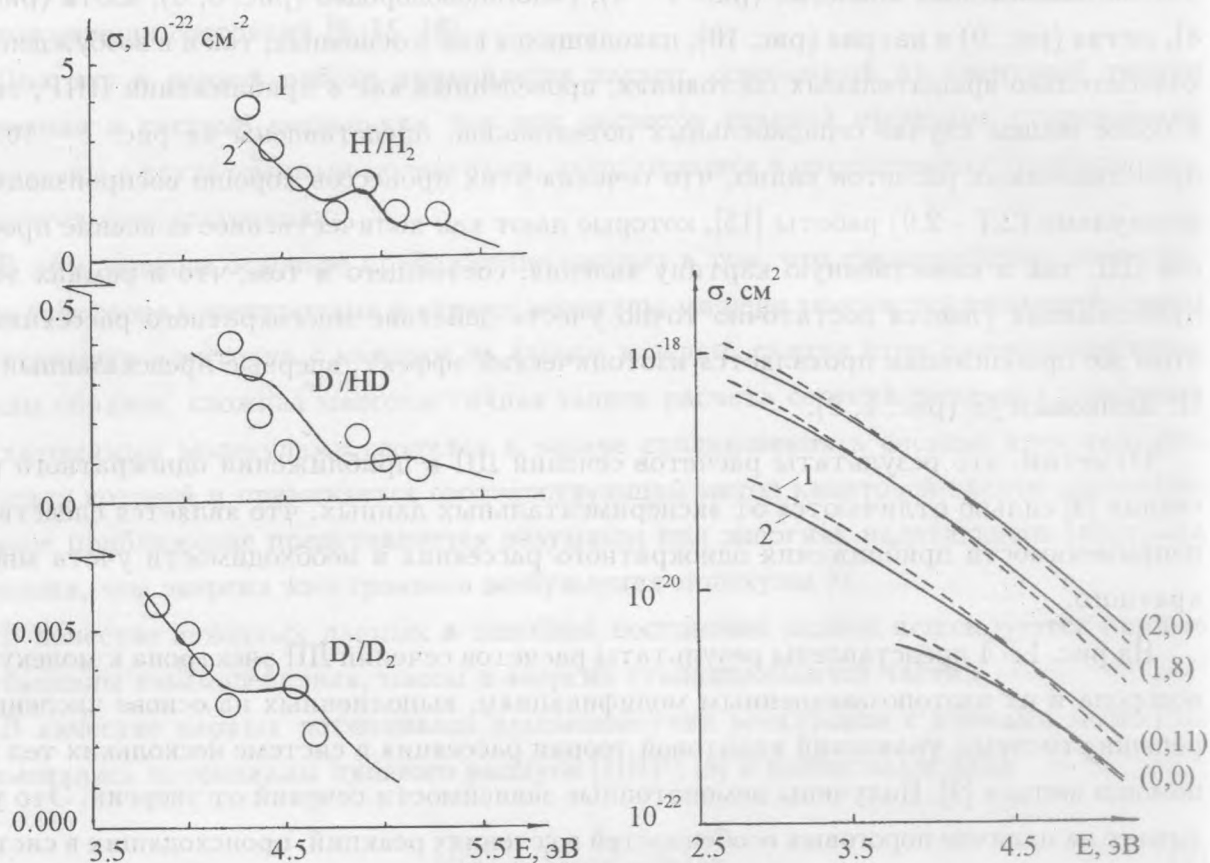


Рис. 1. Диссоциативное прилипание электронов к молекулам водорода и их изотопозамещенным аналогам. (1) – экспериментальные данные [20], (2) – результаты настоящей работы.

Рис. 2. Диссоциативное прилипание электронов к молекулам водорода, первоначально находящимся в возбужденных колебательно-вращательных состояниях: $e + \text{H}_2(v, J) \rightarrow \text{H} + \text{H}^-$. (1) – результаты расчетов работы [10], и (2) – настоящей работы.

[4], в которых используются приближенные значения энергии и ширины квазистационарного термина H_2^- , полученные в приближении ПНР. При энергии ниже порога диссоциации получились слишком большие значения сечений, тогда как при энергии выше порога согласие эксперимента с нашими расчетами значительно более близкое.

Таким образом, именно в этом случае явно проявляются преимущества подхода, основанного на квантовой теории рассеяния в системе нескольких частиц, в котором в качестве исходных данных необходимы парные T -матрицы, которые могут быть

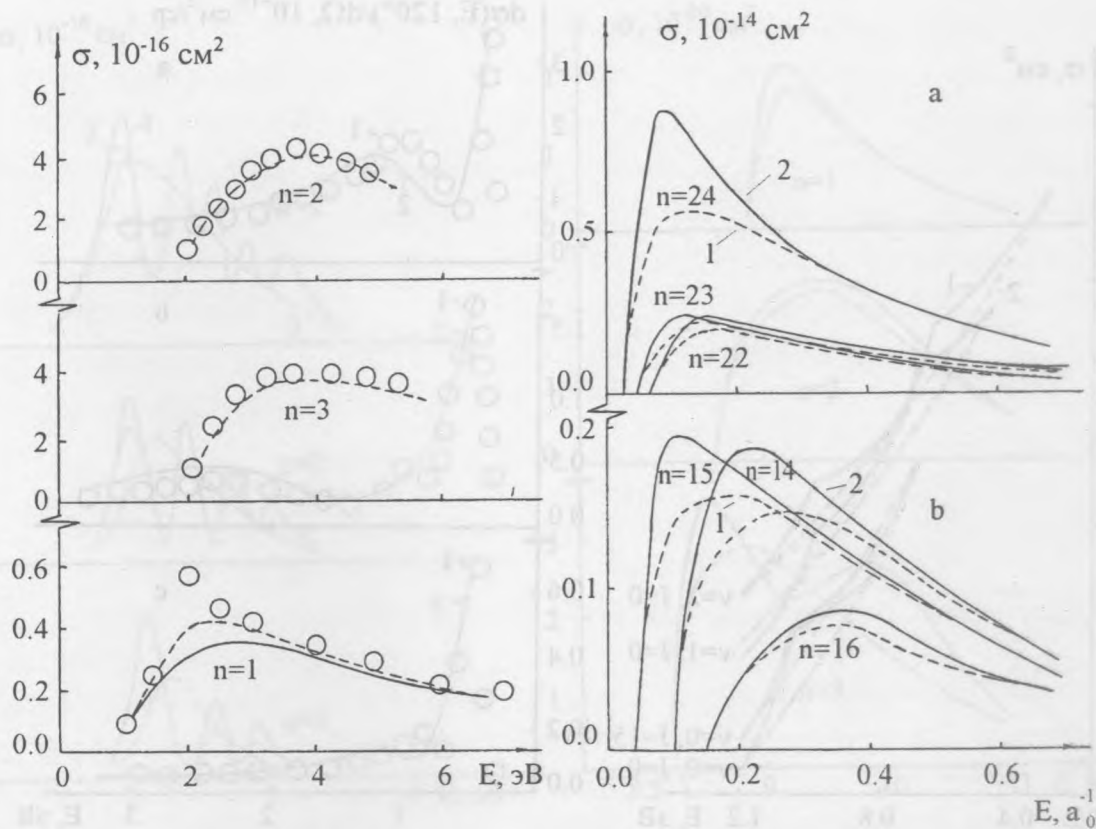


Рис. 3. Колебательное возбуждение молекул водорода электронами: $e + H_2(X^1 \Sigma_g^+, v = 0, J = 0) \rightarrow e + H_2(X^1 \Sigma_g^+, v = n, J = 0)$. (1) - экспериментальные данные [20], (2) - результаты расчетов настоящей работы.

Рис. 4. Диссоциация колебательно возбужденных молекул водорода и дейтерия электронами: (a) $e + D_2(v = n) \rightarrow e + D + D$ (b) $e + H_2(v = n) \rightarrow e + H + H$. (1) - результаты расчетов в приближении ПНР [20], (2) - результаты расчетов настоящей работы.

построены на основе парных потенциалов взаимодействия, и волновые функции, соответствующие исходному состоянию процесса рассеяния.

На рис. 7, 8 представлены результаты расчетов сечений столкновений электронов с молекулами азота, выполненных на основе квантовой теории рассеяния в системе трех тел, экспериментальные данные [20], квазиклассические расчеты [3] и расчеты, выполненные в приближении сильной связи [9, 11].

Отличительной особенностью процесса ДП электрона к молекуле азота является тот факт, что в результате реакции отрицательный ион азота образуется в p -состоянии

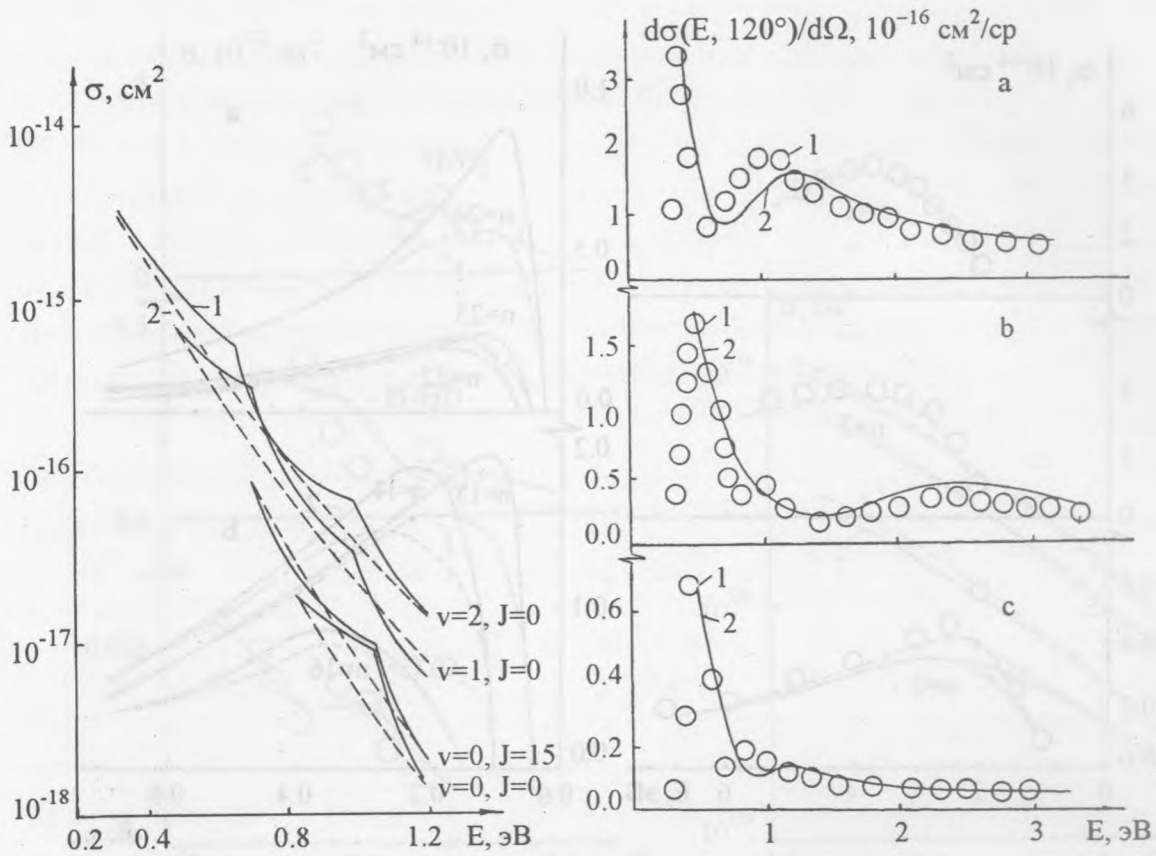
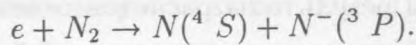


Рис. 5. Диссоциативное прилипание электронов к молекулам HCl, находящимся в возбужденных колебательно-вращательных состояниях: $e + HCl(v, J) \rightarrow H + Cl^-$. (1) - результаты расчетов работы [10], (2) - результаты расчетов настоящей работы.

Рис. 6. Колебательное возбуждение молекул галогеноводородов (HBr, HCl, HF) электронами: (a) $e + HBr(v = 0) \rightarrow e + HBr(v = 1)$, (b) $e + HCl(v = 0) \rightarrow e + HCl(v = 1)$, (c) $e + HF(v = 0) \rightarrow e + HF(v = 1)$. (1) - экспериментальные данные [20], (2) - результаты расчетов настоящей работы



Поэтому для описания такой реакции в сепарабельном приближении необходимо использовать потенциалы с форм-факторами вида [11]

$$g(k) = [1 + \mu k Y_{10}(\rho)] / (k^2 + \beta^2).$$

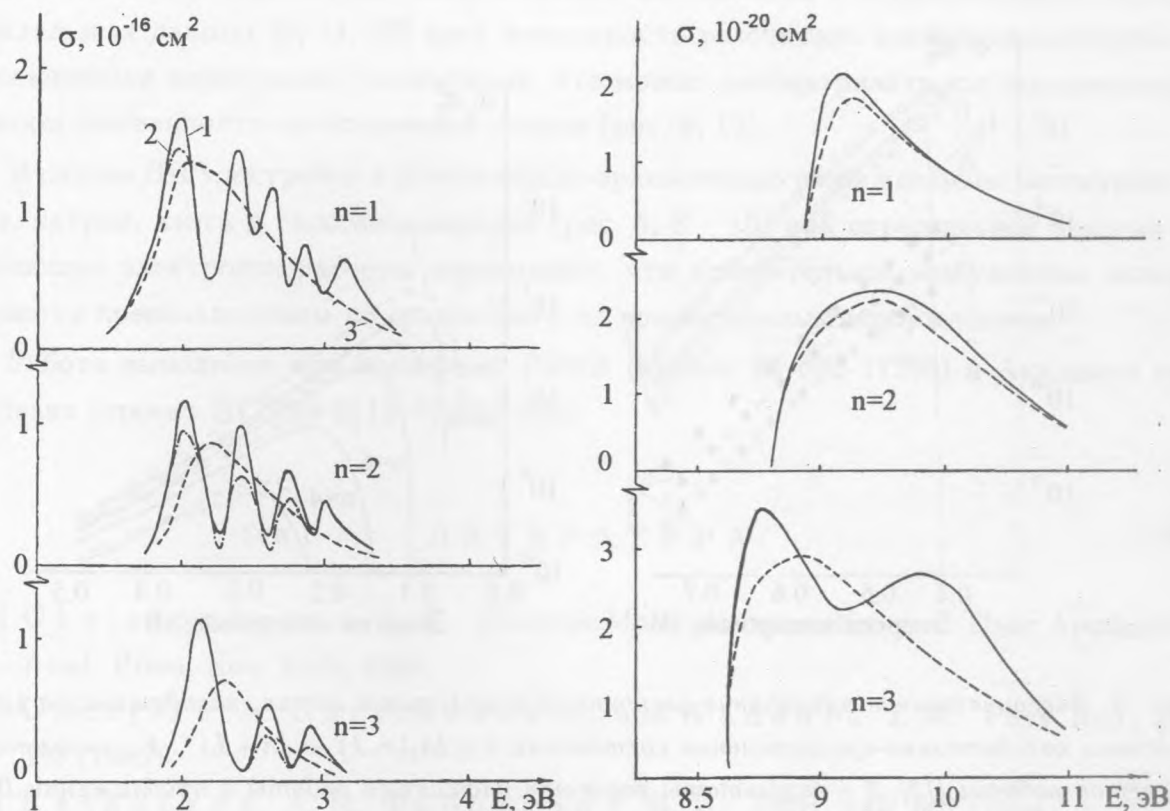


Рис. 7. Колебательное возбуждение молекул азота электронами: $e + N_2 \rightarrow e + N_2(v = n)$. (1) – экспериментальные данные [20], (2) – результаты расчетов в квазиклассическом приближении [3], (3) – результаты расчетов настоящей работы.

Рис. 8. Диссоциативное прилипание электронов к молекулам азота, находящимся в возбужденных колебательных состояниях: $e + N_2(v = n) \rightarrow N^- + N$. (1) – результаты расчетов работы [11], (2) – результаты расчетов настоящей работы.

Формулы, связывающие параметры λ, μ, β с энергией связи, длиной рассеяния и эффективным радиусом, приведены в [8].

К сожалению, в настоящее время из эксперимента известны лишь энергии связи [7, 20], а для длины рассеяния существуют только теоретические оценки [21]. Что касается эффективного радиуса, то для него не существует ни экспериментальных данных, ни теоретических оценок. Поэтому вместо эффективного радиуса при определении значений параметров дополнительно использовалась абсолютная величина сечения ДП электрона к молекуле азота [9, 11].

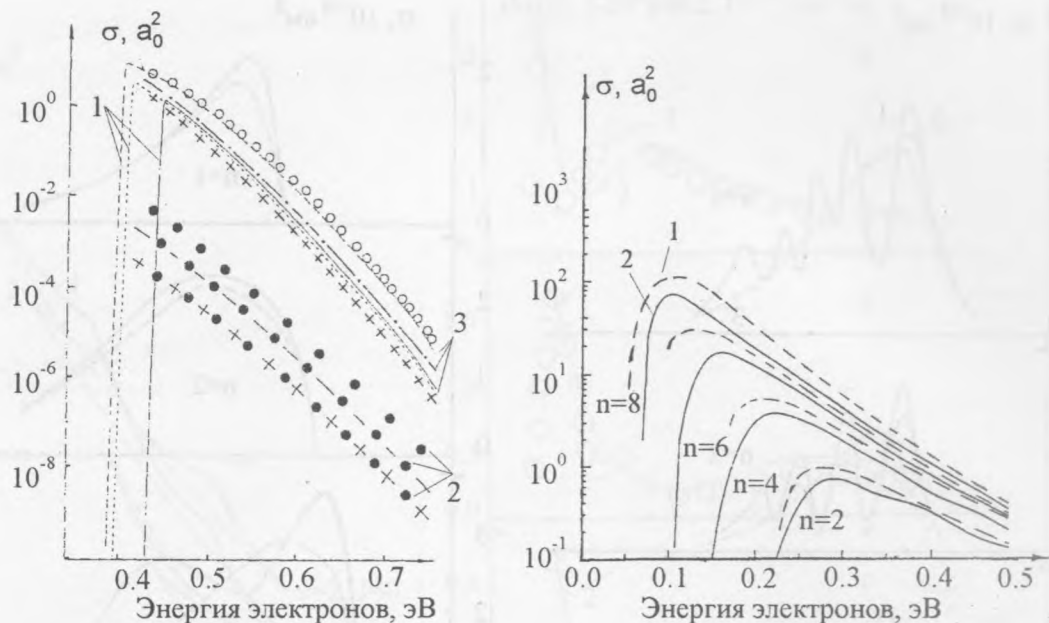


Рис. 9. Диссоциативное прилипание электронов к молекулам лития, находящимся в возбужденных колебательно-вращательных состояниях: $e + Li_2(v, J) \rightarrow Li + Li^-$. 1 – результаты расчетов работы [12], 2 – результаты расчетов настоящей работы в приближении ПНР. 3 – результаты расчетов настоящей работы в приближении сепарабельных потенциалов (1.2).

Рис. 10. Диссоциативное прилипание электронов к молекулам натрия, первоначально находящимся в возбужденных колебательно-вращательных состояниях: $e + Na_2(v, J = 9) \rightarrow Na + Na$. (1) – результаты расчетов работы [13], (2) – результаты расчетов настоящей работы в приближении сепарабельных потенциалов (1.2).

Потенциал взаимодействия между атомами молекулы моделировался потенциалом Морзе. Для построения сепарабельной T -матрицы по этому потенциалу применялся метод Бейтмана, представленный выше, а для численного решения системы интегральных уравнений в этом приближении применялся метод, представленный в [9, 22].

Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными [2, 10, 11, 13, 20] показывает, что моделирование взаимодействия электрона с атомами, составляющими молекулу, при помощи нелокальных сепарабельных потенциалов позволяет получить удовлетворительное согласие с данными эксперимента в среднем, что является естественным вследствие свойств нелокальных потенциалов. Необходимо также отме-

титель, что выбор параметров сепарабельных потенциалов с использованием экспериментальных данных [9, 11, 20] дает возможность рассчитать всевозможные процессы столкновения электронов с молекулами, что можно рассматривать как подтверждение самосогласованности предложенной модели (рис. 9, 10).

В случае ДП электронов к колебательно-вращательно возбужденным молекулам лития, натрия, азота и галогеноводородов (рис. 5, 8 – 10) при определенной энергии налетающих электронов расчеты показывают, что колебательное возбуждение молекул является преобладающим по сравнению с их вращательным возбуждением.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 98-002-17266) и Академии наук Тайваня (проект NCS-85-2112-M-007-009).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Christopherou L. G. Electron Molecule Interaction and Their Application. Acad. Press, New York, 1984.
- [2] Chutjian A., Garscadden A., and Wadehra J. M. Phys. Rep., **264**, 393 (1966).
- [3] Казанский А. К., Фабрикант И. И. УФН, **143**, 602 (1984).
- [4] Илленбергер Е., Смирнов Б. М. УФН, **168**, 731 (1998).
- [5] Demkov Yu. N. Phys. Lett., **15**, 235 (1965).
- [6] Домске W. Phys. Rep., **208**, N 2, 98 (1991).
- [7] Herzenberg A. Electron-Molecular Collisions, Plenum, N. Y., 1984.
- [8] Demkov Yu. N. and Ostrovski V. N. Zero-Range Potentials and Their Application in Atomic Physics, Plenum, New York, 1988.
- [9] Позднеев С. А. Труды ФИАН, **213**, 61 (1991).
- [10] Wadehra J. M. and Bardsley J. N. Phys. Rev. Lett., **41**, 1791; 1795 (1978).
Pozdnev S. and Drukarev G. F. Phys. Rev. Lett., **13**, 2611 (1980).
- [11] Huetz A. et al. J. Chem. Phys., **72**, 2597 (1980). Pozdnev S. J. Phys. B: At. Mol. Phys., **16**, 867 (1983).
- [12] Wadehra J. M. Phys. Rev., **A41**, 3607 (1990).
- [13] Kulz M., et al. Phys. Rev., **53**, N 5, (1996).
- [14] Никитин Е. Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М., Химия, 1970.
- [15] Позднеев С. А. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 5, 3 (1999).

- [16] Позднеев С. А. ЖЭТФ, **77**, 38 (1979); ХВЭ, **18**, 290 (1984); Краткие сообщения по физике ФИАН, N 6, 61 (1987).
- [17] Степанов Н. Ф., Пупышев В. И. Квантовая механика молекул и квантовая химия. М., Изд-во МГУ, 1991; Соросовский образовательный журнал, N 10, 33 (1996). Немухин А. И. Соросовский общеобразовательный журнал, N 6, 48 (1998).
- [18] Faddeev L. D. and Merkuriev S. P. Quantum Scattering Theory for Several Particles Systems, Kluwer, London, 1993.
- [19] Huber K. P. and Gerzberg G. Constants of Diatomic Molecules, New Jersey, 1979.
- [20] Schultz G. J. Rev. Mod. Phys., **45**, 423 (1973).
- [21] Березина Н. Б., Демков Ю. Н. ЖЭТФ, **68**, 848 (1975).
- [22] Larson N. M. and Hetherington J. H. Phys. Rev., **C9**, 699 (1974).

Поступила в редакцию 9 марта 2000 г.