

27

ВЕСТНИК ЛЕНИНГРАДСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

№ 10

СЕРИЯ
ФИЗИКИ И ХИМИИ

Выпуск 1



ЛЕНИНГРАД
1965

КРАТКИЕ НАУЧНЫЕ СООБЩЕНИЯ

Ю. Н. Демков

ИЗОТОПИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ПРИ РЕЗОНАНСНОМ
ДИССОЦИАТИВНОМ ЗАХВАТЕ ЭЛЕКТРОНА И ИССЛЕДОВАНИЕ
КВАЗИСТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ

При столкновении электрона с молекулой AB может образоваться квазистационарное состояние AB^- . Согласно принципу Франка — Кондона, такой переход происходит «по вертикали», молекула AB^- образуется в нестабильном состоянии и диссоциирует на отрицательный ион и атом. Однако, ввиду большой массы ядер, время разлета молекулы τ может быть довольно велико (порядка 10^{-13} сек). Пока ядра не удалились еще на достаточно большое расстояние, и квазистационарный терм AB^- лежит выше терма AB , возможен обратный переход $AB^- \rightarrow AB + e$; при этом ядра сохраняют свое положение и скорость в момент перехода, так что молекула AB может остаться в возбужденном колебательном состоянии, или даже диссоциировать, а вылетевший электрон будет иметь, соответственно, меньшую энергию. Очевидно, что либо образование отрицательного иона, либо обратный переход будут преобладать в зависимости от соотношения между средним временем жизни квазистационарного состояния AB^- (которое можно также характеризовать шириной терма Γ) и временем разлета ядер.

Максимумы сечения резонансного захвата электронов лежат обычно при энергиях порядка 10 эв. Известно, что эффективное сечение захвата в максимуме должно иметь порядок величины квадрата длины волны электрона, т. е. 10^{-16} см². Между тем эксперимент дает для выхода отрицательных ионов сечения в максимумах резонансных пиков 10^{-19} — 10^{-20} см². Такое расхождение можно объяснить двумя причинами. Во-первых, имеется неопределенность в положении ядер ΔR , которая приводит к тому, что различным значениям R в пределах этой неопределенности для данного колебательного состояния соответствуют различные энергии резонансного захвата. Если Γ много меньше этой последней неопределенности, то очень узкий резонансный пик с максимумом порядка 10^{-16} см² следует усреднить по всему интервалу энергий резонансного захвата, который составляет величину порядка электронвольта. Такое сглаживание резко уменьшит величину максимума, сохраняя лишь общую площадь пика, которая при малых Γ мала. Другая возможность состоит в том, что после захвата большая часть молекулярных ионов испытывает обратный распад еще до того, как ядра разойдутся, так что вероятность образования отрицательного иона для каждого акта захвата мала. Эта вероятность может быть рассчитана в «квазиadiaбатическом» приближении, если ширина $\Gamma(R)$ известна, по формуле

$$w = \exp\left(-\frac{2}{h} \int_{t(R_0)}^{t(R_1)} \Gamma dt\right) = \exp(-2\bar{\Gamma}\tau/h),$$

которая является естественным обобщением обычного адиабатического приближения на квазистационарные состояния. Здесь R_0 — равновесное расстояние для AB ; R_1 — точка пересечения термов; $\bar{\Gamma}$ — средняя ширина терма AB^- в данном интервале. Если $2\bar{\Gamma}\tau/h$ имеет порядок 10 — 20 , то мы можем ожидать уменьшения сечения выхода отрицательных ионов на несколько порядков по сравнению с резонансным сечением захвата. Это соответствует ширине $\bar{\Gamma}$ порядка $0,1$ эв, что вполне правдоподобно, если предположить, что данная величина для молекул несколько больше, чем для атомов.

Решить вопрос о том, какая из двух возможностей осуществляется на самом деле, можно, исследуя ту же реакцию с изотоп-замещенной молекулой $A'B'$. Тогда процесс захвата должен происходить почти так же (немного меняется только ΔR), но время разлета атома и иона может заметно измениться и, поскольку зависимость здесь экспоненциальная, существенно изменится вероятность выхода отрицательных ионов.

Наиболее резко указанный эффект может проявиться при столкновении электронов с молекулой водорода. Резонансные максимумы в этом случае были обнаружены Дукельским и Хвостенко [1], а затем Шульцем [2] при энергии 14 эв (ширина 1 эв) и,

по-видимому, два слившихся максимума при энергиях 10 и 11,5 эв (ширина порядка 2 эв). Первый из максимумов, по-видимому, соответствует терму $H(2s, 2p) + H^-$, а последние два — двум термам Σ_u и $\Sigma_g - H(1s) + H^-$. При замене H_2 на D_2 время разлета τ возрастет в $\sqrt{2}$ раз и, следовательно, можно ожидать резкого уменьшения резонансных максимумов для дейтерия.

Косвенное подтверждение того, что обратный распад идет, с большой вероятностью дают опыты Файта и Бракмана [3], в которых исследован диссоциативный захват в O_2 при разных температурах. При $T=2100^\circ K$, когда заметно возбуждены первые три колебательных состояния, они получили сдвиг максимума в сторону малых энергий электронов и возрастание абсолютной величины максимума. Такой сдвиг можно объяснить тем, что в возбужденных колебательных состояниях появляется возможность захвата при больших R . Тогда энергия резонансного захвата меньше, время разлета молекулы O_2^- уменьшается, а следовательно, уменьшится вероятность обратного распада. Для кислорода ширина резонансного максимума велика (~ 5 эв), так что потенциальная кривая O_2^- в области минимума кривой O_2 должна спасть очень круто и эффект должен быть выражен довольно резко. Возбуждение вращательных состояний также увеличивает R_0 и действует в том же направлении. Между тем, если бы вероятность обратного распада была мала, то мы имели бы, наоборот, уменьшение максимума за счет увеличения ΔR и, как следствие этого, большее размытие идеального резонансного пика.

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. Форма резонансного максимума и его абсолютная величина позволяют судить о ходе термов AB^- в области равновесного расстояния молекулы AB , а также о ширине уровня в этой области.

2. Исследования при высоких температурах позволяют учесть вклад возбужденных колебательных и вращательных состояний и расширить эту область.

3. Исследование изотопического эффекта, а также измерение энергии вторичных электронов позволит судить о ходе термов и о величине $\Gamma(R)$ при больших R — вплоть до R_1 , т. е. до пересечения кривых.

4. Свойства квазистационарных термов типа AB^- можно изучать также при обратном процессе — ассоциативном отрыве электрона при резонансной перезарядке и других процессах столкновений атомов и ионов.

5. Возможно также изучение квазистационарных состояний путем исследования рассеяния фотонов на молекулах — фотодиссоциации.

Следует отметить, что в настоящее время мы очень мало знаем о квазистационарных состояниях двухатомных (а тем более многоатомных) молекул. Расчеты здесь трудны из-за отсутствия вариационного принципа. Особенно трудно оценить время жизни таких состояний, между тем их роль в теории столкновений, в различных химических процессах и т. п. велика. Поэтому важно использовать имеющиеся экспериментальные возможности для исследования указанных состояний.

В заключение хочу выразить благодарность проф. Файту, проф. В. М. Дукельскому и проф. Г. Ф. Друкареву за обсуждение вопросов, затронутых в данной статье. *

Summary

It is shown that due to the back decay the cross section for negative ion formation for D_2 can be much smaller than that for H_2 .

This effect allows us to investigate the shape and the width of the quasistationary potential curve for negative molecular ions.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Хвостенко, В. М. Дукельский. ЖЭТФ, **33**, 851, 1957.
2. G. J. Schulz. Phys. rev., **113**, 816, 1959.
3. W. L. Fite, R. T. Brackman. Gen. atomic report G A 4313, June, 1963; Proc. VIII Conf. ionised gases, Paris, 1963.
4. D. Rapp, T. E. Sharp, D. D. Briglia. LMSC 6-76-64-45 (Lockheed missiles and space corporation reports).

* После того как статья была написана, мы получили препринт [4], в котором сообщается, что диссоциативный захват в дейтерии идет в несколько раз слабее, чем в водороде. Авторы отмечают, что «этот неожиданный эффект трудно объяснить». Там же обсуждается сдвиг резонансных максимумов для O_2 , полученный в работе [3]. Пренебрегая обратным распадом, авторы произвели расчет и получили сдвиг в противоположную сторону и отмечают, что «должна быть какая-то коренная ошибка в элементарной теории». Из сказанного выше следует, что учет обратного распада может устранить расхождение теории и эксперимента.

Статья поступила в редакцию 25 декабря 1964 г.