

ПРОЦЕСИ ЗАХВАТА ЕЛЕКТРОНА НА МОЛЕКУЛИМА И МОЛЕКУЛАРНИМ ЈОНИМА

Рајко К. Јанев

Институт за физику и Институт за нуклеарне науке, Београд.

АБСТРАКТ

Процеси дисоцијативног захвата електрона на молекулима и молекуларним јонима размотрени су у оквирима концепције о распаду квазистационарних стања интермедијарног комплекса. Пресеци ових процеса израчунати су у првој апроксимацији теорије пертурбације. Предложена теорија правилно предаје резонантни карактер ових процеса при одређеним енергијама, изотопски ефект и температурску зависност пресека. Израчунати су пресеци за низ основних реакција и одређене ширине одговарајућих квазистационарних стања.

1. У в о д

Напредак у техници добијања нискоенергетских електронских снопова строго дефинисане енергије задњих година омогућио је веома суптилна експериментална проучавања нееластичних процеса који се јављају при сударима спорих електрона са молекулима и њиховим јонима. Ова истраживања укључују пре свега процесе ексцитације вибрационих стања молекула [1, 2], дисоцијативни захват електрона [3—5] и дисоцијативну рекомбинацију електрона са молекуларним јонима [14—17]. Ефикасни пресеци ових реакција показују резонантни карактер при одређеним енергијама упадног електрона и ова околност чини их веома значајним са практичног становишта, а интересантним у теоријском погледу.

Процеси дисоцијативног захвата електрона на молекулима и дисоцијативне рекомбинације су основни процеси који доводе до брзог распада електронске густине у нискотемпературским плазмама и јоносфери. Квазинеутралност плазме услед њиховог одигравања се не нарушува јер у једном акту

дисоцијативног захвата ствара се и један негативни атомарни јон, односно две неутралне честице код рекомбинације.

Процес дисоцијативног захвата посебно је значајан јер мерећи праг ове реакције (или кинетичку енергију створених негативних јона) може се одредити електронски афинитет односног атома. На основу експерименталног пресека процеса дисоцијативног захвата и рекомбинације могуће је конструисати одговарајуће потенцијлане криве негативног молекуларног јона односно неутралног молекула у Франк-Кондоновој области, проблем који је теоријски знатно теже решити. И коначно, пошто пресеци ових процеса су веома осетљиви на стање осциловања молекула, они се могу користити за тестирање степена ексцитираности молекуларних снопова.

Појава нискоенергетских резонанци у пресеку дисоцијативног захвата, његова изотопска и температурска зависност, побудиле су велики интерес за добијање теоријске слике овог процеса [6—14]. Холстеин [6] је први квалитативно размотрио реакцију



у терминима Франк-Кондоновских прелаза и Борн-Оппенхеимеровског раздвајања електронског кретања од кретања језгара. Он је правилно потцртао двостепени карактер овог процеса. Најпре се упадни електрон захвати на молекул, формирајући један краткоживећи, нестабилни негативни молекуларни јон (резонанца) који после времена реда 10^{-13} сек. дисоцира на крајње продукте A^- и B . Егзистенција система на потенцијалној кривој негативног молекуларног јона има експоненцијално малу вероватноћу, односно пресек процеса се може писати у облику

$$\sigma_{dis} = \sigma_{zah} \exp(-T_s/\tau) \quad (2)$$

где σ_{zah} је пресек за захват електрона на молекулу AB , а експонента представља вероватноћу да систем остане на потенцијалној кривој негативног јона (тј. в резонантном стању), T_s — је неко време за стабилизацију система, а τ — време живота новца.

Стантон [7] је, међутим, изнео да у Борн-Оппенхеимеровој апроксимацији треба да је $\sigma_{dis} = 0$. Овом закључку водила је погрешна претпоставка да и коначко електронско стање је сопствено стање хамилтонијана електронског кретања. Због тога је Chen [8] прорачунавао $e-H$ реакцију узимајући у обзир и неадијабатски оператор спрезања електронског и нуклеарног кретања. У стварности кретање језгара у молекулу је много спорије од електронског и Борн-Оппенхеимерова апроксимација без сумње важи. Међутим, коначно електронско стање, као једно аутојонизационо стање, се не може третирати као сопствено стање оператора електронског кретања у уобичном смислу, те матрични елемент прелаза због тога ће бити различит од нуле.

Чињеница што интермедијарно стање (AB^-) није обично везано стање него квазистационарно, тј. подложно аутораспаду са реемисијом захваћеног електрона, налаже теоријском приступу проблему увођење имагинарног дела у енергији тог стања. Ово даље доводи до комплексних фазних померања у амплитуди расејања, односно до појаве једног експоненцијално опадајућег фактора у изразу за пресек који узима у обзир инверзни распад.

Процес дисоцијативне рекомбинације електрона на молекуларним јонима третиран је у низу радова [14—16]. Bates и Massey [15] дали су квалитативну слику овог процеса (пресецање стабилног трема система AB^+ са одбојним термом молекула AB) и тако објаснили неочекивано велике пресеке ових процеса [17]. У раду [16], где се израчунавала дисоцијативна рекомбинација електрона на молекуларном јону водоника, биле су учињене низ недозвољених апроксимација у циљу упрошћавања израчунавања: узимање раванског таласа за упадни електрон, неузимање у обзир франк-кондоновог фактора, груба процена термова система A_2^+ и A_2^* итд.

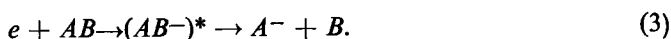
Експлицитни израз за матрицу прелаза код захвата електрона на молекуларном систему може се извести методима теорије пертурбација полазећи од општих резултата теорије процеса са прерасподелом честица или неког од формулизама за резонантне реакције, развијених у нуклеарној физици. Први пут су следили Дубровски, Јанев и Обједков [12, 14], а друг Bardsley, Herzenberg и Mandl [10] и O'Malley [11]. Bardsley и др. [10] су користили Сиегертову дефиницију резонантних стања и да би објаснили појаву резонанци и изотопски ефект у реакцији $e + H_2 \rightarrow H^- + H$ користили су формализам Капур-Пајерлса. O'Malley [11] је пошао од Фешбахове дефиниције резонантног стања и применом пројекционих оператора развио један прилично општ формализам за електрон-молекуларне прерасподелне процесе. Овај формализам међутим још није примењен.

При прорачунавању конкретних реакција дисоцијативног захвата електрона на молекулима потребно је познавати потенцијалне криве молекула AB и његовог негативног јона AB^- бар у франк-кондоновској области. Израчунавање ових кривих, нарочито оних негативног јона, представља нетривијалан задатак. Најчешће у ову сврху користи се Rayleigh-Ritzov варијациони принцип. Међутим, примена овог варијационог принципа на квазистационарно стање није сасвим оправдана. Bardsley и др. [18] су израчунавали комплексне енергије ${}^2\Sigma_{g,u}^+$ стања јона H_2^- користећи Сиегертову дефиницију резонанце без запаженог успеха. За комплексне сопствене вредности погодан варијациони принцип је недавно извео Рудаков [19]. Други проблем при конкретним прорачунима представљају молекуларне електронске функције. Њихов аналитички облик (довољно тачно) није познат чак ни у случају H_2 молекула. Ово налаже теорији увођење једног параметра, који се затим повезује са ширином одговарајућег електронског нивоа за аутојонизацију. Такође на разне начине се апроксимира таласна функција континуумског спектра у излазном каналу.

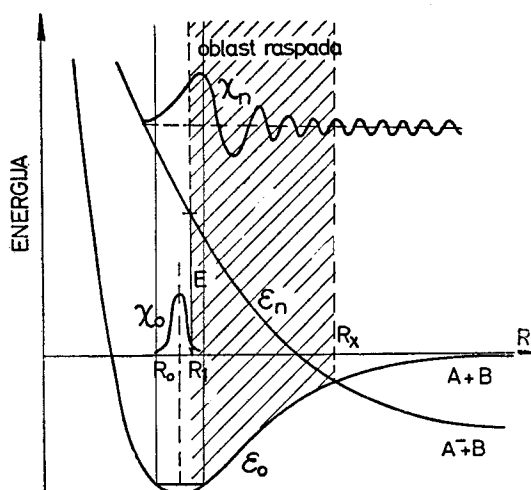
У наредним одељцима ћемо извести израз за пресек дисоцијативног захвата електрона на двоатомским молекулима и дисоцијативне рекомбинације у оквирима прве апроксимације теорије пертурбације [12—14] и применити добивене резултате за прорачунавање пресека неких реакција [13—14]. Дискутоваћемо изотопску и температурску зависност пресека дисоцијативног захвата које правилно предају општи резултати теорије. Детаљније ћемо размотрити процес дисоцијативне рекомбинације електрона на молекуларном јону водоника и израчунаћемо брзину реакције за овај процес. Резултати су општег карактера и могу бити примењени и на друге двоатомске системе. Најпре ћемо размотрити процес дисоцијативног захвата електрона на молекулима. У целом раду користе се атомске јединице.

2. Теорија дисоцијативног захвата електрона на двоатомским молекулама

Сходно напоменама које смо учинили у уводном одељку, процес дисоцијативног захвата електрона ћемо посматрати као електронски прелаз система $e + AB$ на резонантни ниво $(AB^-)^*$ и консеквентна дисоцијација овог комплекса на крајње фрагменте, тј.:



Према принципу Франка-Кондона овај прелаз се одиграва без промене положаја и енергије језгара. Међутим, специфика процеса је та, да



Сл. 1

језгра, која су на почетку осциловала у потенцијалу $\epsilon(R)$, после електронског прелазу крећу се у новом потенцијалном пољу: $\epsilon_n(R) = E_n(R) - \frac{i}{2} \Gamma_n(R)$

интермедијарног стања (в. сл. 1). Ово електронско стање налази се дубоко у континуму (тј. има квазидискретни карактер) и док језгра се нису довољно раздвојила нестабилно је у односу на реемисију електрона, тј. могућ је инверзни прелаз. Ова могућност зависи од односа времена живота квазистационарног стања τ и времена T_x за које језгра пређу рахстојање $(R_x - R_1)$ (T_x ћемо звати време разлетања језгара). Ако је $\tau \gg T_x$ језгра лако дотичу тачку R_x после ћега се систем распада на коначне продукте A^- и B . Ово је случај када квазистационарни терм има велики наклон у франк-кондоновској области и онда је инверзни распад мало вероватан. При $R \geq R_x$ ширина квазидискретног термина исчезава. Ако је $\tau \ll T_x$, инверзни вертикални прелаз (емисија електрона) враћају молекулу у основно или неко побуђено стање и вероватноћа дисоцијације са формирањем негативног атомарног јона је мала.

Пређимо сада на квантномеханичко описивање процеса (3). Укупни оператор енергије система ($e + AB$) може се представити у облику:

$$H = T_R + H_0, \quad T_R = -\frac{1}{2\mu} \nabla_R^2, \quad H_0 = H_{el} + \frac{z_a z_b}{R} \quad (4)$$

$$H_{el} = -\frac{1}{2} \nabla_j^2 + \sum_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_j^2 - \frac{z_a}{r_{ai}} - \frac{z_b}{r_{bi}} \right) + \sum_{\substack{i, k \\ i < k}} \frac{1}{r_{ki}} + V_{el} \quad (5)$$

$$V_{el} = -\frac{z_a}{r_{aj}} - \frac{z_b}{r_{bj}} + \sum_i \frac{1}{r_{ij}}$$

где a и b означавају језгра, μ —њихову редуковану масу, j — v_y , упадни електрон i —молекулски електрони, r —координате електрона, а R је растојање међу језгрима. V_{el} представља електростатичку интеракцију упадног електрона са молекулом, и, како ћемо видети, овој оператор је одговоран за електронски прелаз у систему.

Пошто кретање језгара је много спорије од електронског кретања, у нултој апроксимацији језгра се могу сматрати фиксираним ($T_R = 0$). Таласна функција ψ система је онда сопствена функција оператора H_0 и описује само кретање електрона, зависне од R као од параметра:

$$[H_0 - \varepsilon_n(R)] \psi_n(\vec{r}, R) = 0 \quad (7)$$

Овде r —означава скуп свих електронских координата. Таласне функције кретања језгара јављају се као коефицијенти у развоју укупне таласне функције система Ψ по функцијама $\psi_n(\vec{r}, R)$ електронског кретања. Полазећи од овог развоја и једначине Schrödingera ($(H - E)\Psi = 0$), лако се добија таласна једначина кретања језгара:

$$[T_R + \varepsilon_n(R) - E_n] \theta_n(\vec{R}) + \sum_m T_{nm} \theta_m(\vec{R})$$

тгде је E —тотална енергија система, а T_{nm} је оператор спрезања нуклеарног и електронског кретања

$$T_{nm} = \frac{1}{2\mu} \sum_{a, b} [\langle \psi_n | \nabla_R^2 | \psi_m \rangle + 2 \langle \psi_n | \nabla_R | \psi_m \rangle \nabla_R]. \quad (9)$$

Чланови $T_{nm} \theta_m(R)$ у једначини (8) су мале величине и њихово занемаривање у (8) одговара ономе што се назива Born-Орпенheimerгов-ом апроксимацијом. На тај начин у овој апроксимацији једначина нуклеарног кретања има облик:

$$[T_R + \varepsilon_n(R)] \theta_n(\vec{R}) = E_n \theta_n(\vec{R}). \quad (10)$$

Одавде се види да електронска енергија $\varepsilon_n(R)$ представља потенцијал у коме се крећу језгра. У овој апроксимацији укупна таласна функција система у n -том електронском и ν -том нуклеарном стању је

$$\Psi_{n\nu} = \psi_n(\vec{r}, R) \theta_{n\nu}(\vec{R}). \quad (11)$$

У даљем тексту ћемо сматрати да период ротације молекула AB је много већи од времена живота квазистационаог стања, те ротационо кретања молекула се може занемарити (односно $\theta_{n\nu}$ у (11) описује само вибрационо стање ν) држећи молекуларну осу фиксном за цело време анализе. На крају ћемо извршити усредњавање резултата по релативним оријентацијама осе и правца упадног електрона.

Пошто дисоцијативни захват електрона на молекулима представља реакцију са прерасподелом електрона, при одређивању вероватноће захвата можемо користити опште резултате теорије прерасподелних процеса. Матрица преалза у овој теорији дата је изразом:

$$R_{fi}^{(-)} = \langle \Phi_f^{(-)} | V_i | \Psi_i \rangle \quad (12)$$

где је $\Phi_f^{(-)}$ укупна таласна функција система са „долазећим” расејаним таласима, која задовољава интегралну једначину:

$$\Phi_f^{(-)} = \Psi_f + G_f^{(+)} V_f \Phi_f^{(-)}. \quad (13)$$

Овде V_i и V_f су приор- и пост-интеракције у ситему, а $\Psi_{i,f}$ су функције адијатске апроксимације почетног и коначног стања, $G_f^{(+)}$ —Гринова резолвента.

Може се показати [11] да због ортогоналности $\Phi_i^{(-)}$ и Ψ_i у (12) остаје само V_{el} — електрон-молекуларна електростатитичка интеракција. У нултој апроксимацији може се у (13) узети $\Phi_f^{(-)} = \Psi_f$, што одговара првој апроксимацији за $R_{fi}^{(-)}$ у (12). На тај начин у првој апроксимацији теорије пертурбација амплитуда прелаза има облик:

$$V_{fi} = \langle \Psi_f | V_{el} | \Psi_i \rangle. \quad (14)$$

Диференцијални пресек дисоцијативног захвата дат је изразом

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_{\vec{x}}} = \frac{\mu}{4\pi^2} \frac{\kappa}{k} |R_{fi}|^2 \quad (15)$$

где су k и κ импулси упадног електрона и фрагмената реакције, μ — редукована маса молекула, $d\Omega_{\vec{x}}$ елемент телесног угла у простору \vec{x} . За таласне функције $\Psi_{i,f}$ у (15) претпоставља се да су нормиране на јединичну густину у бесконачности.

Електронска таласна функција почетног стања $\Psi_i(\vec{r}, R)$ представља производ таласне функције упадног електрона и електронске таласне функције молекула AB , док $\Psi_f(r, R)$ описује електронско кретање у $(AB^-)^*$ комплексу. Пошто кретање језгара је адиабатско, ове таласне функције слабо зависе од

координате R . У Франк-Кондовој области, где се електронски прелаз врши, матрични елемент $\langle \Psi_f | V_{el} | \Psi_i \rangle$ представља величину која мало варира са интернуклеарним растојањем и због тога се може изнети испред преосталог интеграла у амплитуди прелаза. Израз (14) онда постаје:

$$T_{fi} = \langle \Psi_f | V_{el} | \Psi_i \rangle S, \quad (16)$$

где је $S = \langle \theta_f | \theta_i \rangle$ интеграл суперпозиције почетног и коначног стања језгара.

Величина

$$\Gamma_a(R) = 2\pi | \langle \Psi_f | V_{el} | \Psi_i \rangle |^2 \quad (17)$$

представља електронску ширину за аутојонизацију, односно има исти смисао као и ширина квазистационарног стања $\Gamma_n(R)$ са којом ћемо је касније повезати.

С обзиром на тешкоће добијања електронских таласних функција молекула, целисходно је $\Gamma_a(R)$ третирати као параметар теорије. На так начин диференцијални ефикасни пресек захвата се може написати у облику:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega \vec{x}} = \frac{\mu}{8\pi^3} \frac{x}{k} \Gamma_a |S|^2. \quad (18)$$

Преостаје још израчунати Франк-Кондоновски интеграл суперпозиције S .

За нуклеарне (вибрационе) таласне функције дискретног спектра уземо функције линеарног хармонијског исцилатора

$$\begin{aligned} \theta_i(R) &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{\chi_\nu(R)}{R} \\ \chi_\nu(R) &= N_\nu H_\nu(\xi) \exp(-\xi^2/2), \quad \xi = \alpha(R - R_0) \\ N_\nu &= \left[\frac{\alpha}{\pi^{1/2} 2^\nu \nu!} \right]^{1/2}, \quad \alpha^2 = \mu\omega_\nu \end{aligned} \quad (19)$$

Где је R_0 равнотежно растојање у молекулу AB , ω_ν — фреквенца осциловања молекула у ν -том вибрационом стању, а $H_\nu(\xi)$ — полиноми Хермита.

Нуклеарна функција разлетајућих се у излазном каналу језгара $\theta_f(R)$ на бесконачности треба да описује инфинитно кретање, односно има карактер одлазећег таласа. Она представља сопствену функцију континуалног спектра оператора енергије система и може се разложити по полиномима Лежандра

$$\theta_f(R) = \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) i^l e^{i\delta_l} \chi_l(R) P_l(\vec{x}, \vec{R}). \quad (20)$$

Овде $\chi_l(R)$ је регуларно у нули решење таласне једначине језгара (10) које на бесконачности се понаша као:

$$\chi_l(R) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{xR} \sin \left(xR - \frac{l\pi}{2} + \delta_l \right) \quad (21)$$

δ_l — фазни помераји.

Пошто потенцијал $\varepsilon_n(R)$ у (10) је комплексан, фазни померај δ_l такође је комплексна величина, тј. $\delta_l = \eta_l + \frac{i}{2} \gamma_l$. Уводећи за $\varepsilon_n(R) = E_n(R) - \frac{i}{2} \Gamma_n(R)$ у околини повратне тачке $E = E_n(R_1)$ линеарну апроксимацију $E_n(R_1) + F(R_1 - R)$, $F = -E_n'(R)$, таласна једначина нуклеарног кретања има решења која се изражавају помоћу функција Airy $\Phi(x)$:

$$\chi(x) = \frac{B \Phi(x)}{x}, \quad x = \beta^{1/3} (F_1 - R), \quad \beta = 2\mu F. \quad (22)$$

У непосредној близини повратне тачке, у апроксимацији бесконачно тешких језгара, кубични члан и интегралној репрезентацији функције Airy се може занемарити (само ако је $F \neq 0$) и тада она прелази у делта функцију. Коришћење ове последње битно упрошћава интеграцију у S. Међутим, при малом наклону термова, тј. када инверзни распад је значајан, и за лака језгра, ова апроксимација не изгледа сасвим оправданом. Константа B у (22) одређује се повезивањем JWKB решења једначине (10) са асимптотиком (21) [12]. Узимајући у обзир ортогоналност Лежандрових полинома, са функцијама (19) и (20) интеграл суперпозиције се може аналитички израчунати [12]. После усредњавања по релативним оријентацијама молекуларне осе према правцу упадног електрона добијамо следећи израз за пресек дисоцијативног захвата

$$\sigma_v = \frac{\mu}{\pi k^2} \lambda_v(k) \Gamma_a e^{-\gamma(R_1)} \quad (23)$$

$$\lambda_v(k) = \frac{k}{2^v v! \alpha \beta^{1/3}} [F_{t=0}^{(v)}(y; t)]^2 \quad (24)$$

где $F^{(v)}(t)$ представља v -ти извод функције:

$$F(y; t) = \exp \left\{ t^2 - \frac{\sqrt{2} t}{\gamma^{3/2}} + \gamma^3 \left(\frac{2}{3} + y \right) \right\} \Phi \left[\gamma^2 (1 + y) - \frac{2 \sqrt{2} t}{\gamma^{3/2}} \right] \quad (25)$$

и уведене су ознаке: $y = \frac{x_0}{\gamma^2}$, $x_0 = \beta^{1/3} (R_1 - R_0)$,

$$\gamma = \frac{\beta^{2/3}}{2\alpha^2}, \quad \alpha^2 = \mu\omega_0.$$

У (25) функција Airy $\Phi(z)$, дефинисана је по Фоку.

Функција $\lambda_v(k)$ практично садржи сву енергетску зависност пресека дисоцијативног захвата јер у експонентама функције $F(y)$ енергија судара улази преко R_1 . Резонантни пик у пресеку даје, уопштено говорећи, пресецање двеју експоненти великих аргумената али супротног знака.

Експоненцијални фактор $\exp[-\gamma(R_1)]$ представља вероватноћу да систем остане на вкзистационарном терму за време док језгра пређу дистанцу $R_x - R_1$.

Имагинарни део фазног помераја $\gamma(R)$ можемо једноставно добити, ако у изразу за фазу:

$$\delta_l = \lim_{R \rightarrow \infty} \left[\int_{R_1}^R \sqrt{2\mu \left(E - E_n(R) + \frac{i}{2} \Gamma_n(R) \right) - \frac{\left(l + \frac{1}{2} \right)^2}{R^2}} dR - \right. \\ \left. - \int_{R_1}^R \sqrt{2\mu E - \frac{\left(l + \frac{1}{2} \right)^2}{R^2}} dR \right] \quad (26)$$

Γ_n третирамо као малу величину. Развијајући подинтегралну функцију у ред и задржавајући прва два члана реда, за γ добијамо:

$$\gamma = \int_{R_1}^{R_x} \frac{\Gamma_n(R)}{v(R)} dR \quad (28)$$

где је $v(R) = [2\mu(E - E_n(R))]^{1/2}$ брзина језгара у тачки R . Ширина $\Gamma_n(R)$ мери вероватноћу инверзног распада у јединици времена у тачки R . Усредњавајући ову ширину по интервалу (R_1, R_x) можемо је изнети испред знака за интеграцију, Преостали интеграл $\tau = \int_{R_1}^{R_x} dR/v_R$ представља време за које систем пређе растојање $R_x - R_1$. Сада ефикасни пресек дисоцијативног захвата можемо написати у облику:

$$\sigma_v = \frac{\mu}{\pi k^2} \lambda_v(k) \Gamma_a \exp(-\bar{\Gamma} \tau) \quad (29)$$

(индекс n смо изоставили).

Представља интерес поређење времена разлетања језгара τ са временом живота квазистационарног стања $T = 1/\bar{\Gamma}$. Ако је $\tau \ll T$ онда је $\exp(-\bar{\Gamma} \tau) \approx 1$ тј. инверзни распад је занемарљиво мали. Овај случај наступа када је наклон терма F у Франк-Кондовој области веома стрм, као што то имамо код O_2^- и CO^- јона. Код H_2^- , међутим, ова два времена су истог реда величине и инверзни распад је значајан. Ово последње узрокује „размазивање” резонантног пика. За фактор $\exp(-\bar{\Gamma} \tau)$ везана је изразита зависност пресека (28) од масе.

Наиме, време разлетања τ зависи од редуковане масе као $\mu^{-1/2}$ док цео предекспоненцијални израз зависи веома слабо од масе, као $\mu^{1/6}$. Због тога изотопски ефект код O_2 а нарочито код CO не очекује се да буде изражен.

Пошто Γ_a и Γ_n имају исти смисао — вероватноће аутојонизације у јединици времена, природно је претпоставити да у конкретной реакцији ове две величине имају блиску уредност: $\Gamma_a \approx \Gamma_n = \Gamma$. Због тога наш коначни

израз за пресек дисоцијативног захвата електрона на двоатомским молекулима је

$$\sigma_v = \frac{\mu}{\pi k^2} \lambda_v(k) \Gamma e^{-\Gamma \tau} \equiv Q_v(k) \Gamma e^{-\Gamma \tau}. \quad (29)$$

Индекс v у свим горњим формулама означава да франк-кондонски прелаз на квазидискретни ниво врши се са v -тог вибрационог нивоа молекула AB , односно израз (29) представља парцијални пресек. На обичној температури молекуларни гасови се обично скоро у потпуности налазе у основном вибрационом стању $v=0$. Међутим, ако температура гаса је већа од собне, услед разних нееластичних судара популишу се и виша вибрациона стања молекула. Да би се добио укупни пресек дисоцијативног захвата потребно је због тога извршити сумирање по v :

$$\sigma = \sum_v f_v \sigma_v \quad (30)$$

где f_v је степен популације v -тог вирационог стања.

У горњој анализи цело време смо претпостављали да молекул се налази у свом основном електронском стању, али изузев ширине Γ_a ништа не би се изменило у добивеним формулама ако се разматрају побуђена електронска стања.

3. Метод за процењивање ширине квазистационарних стања

Ширина квазистационарног нивоа система који је склон распаду представља важан параметар који карактерише његову стабилност. Због тога добијање информација о њеној величини је од првостепеног значаја при проучавању ових краткоживећих атомарних комплекса. Herzenberg и Mandl [20] су извели један варијациони принцип за аутојонизациона стања базиран на Капур-Пајерлсовој теорији резонанци. Овај принцип су Bardsley и др. [17] искористили за израчунавање комплексне енергије $\epsilon_n(R) = E_n(R) - \frac{i}{2} \Gamma_n(R)$

стања $(1s\sigma_g)^2 (2p\sigma_u)^2 \Sigma_u^+$ и $(1s\sigma_g) (2p\sigma_u)^2 {}^2\Sigma_g^+$ негативног молекуларног јона водоника. За $\Gamma_n(R)$ су добили енормно велике вредности у франк-кондоновој области: $\Gamma_n(R) \in (5 \div 1,3) eV$ и $(1,9 - 1,7) eV$ у првом и другом случају. Ово је последица одсецања потенцијала при произвољно великим али коначним R у формализму Капур-Пајерлса. Недавно је Рудаков [19] формулисао варијациони принцип шредингеровског типа за комплексне сопствене енергије квазидискретних стања. Тестови за $(e + H)$ и $(e + He)$ системе [21] са веома простим пробним функцијама показали су велику ефиканост овог метода. Међутим, варијациони принцип Рудакова још није примењен на молекуларни проблем.

Један семиемпиријски начин процењивања ширине квазистационарних стања молекуларних јона $(AB^-)^*$ сугерише израз (29) за пресек дисоцијативног захвата:

$$\sigma = Q_0 \Gamma e^{-\Gamma \tau}, \quad Q_0 = \frac{\mu}{\pi k^2} \lambda(k). \quad (31)$$

Нормирајући десну страну једначине (31) на вредност експерименталног пресека (пр. у максимуму), добијамо просту тангенцентну једначицу за одређивање ширине Γ . Наиме, фактор Q_0 у нашој теорији беспрекорно предаје структуру пресека. Ова процедура претпоставља још познавање времена разлетања τ , односно кривих потенцијалне енергије (њихов реални део $E(R)$) одговарајућег стања молекуларног јона AB^- . Ове криве се могу одредити Rayleigh-Ritz-овим варијационим принципом.

У следећем одељку предложени метод ћемо користити за одређивање ширина квазидискретних нивоа у системима $(e + H_2)$, $(e + O_2)$ и $(e + CO)$ и видећемо да он даје веома разумне резултате.

Демков [9] је предложио један други семиемпиријски начин за процењивање ширине Γ на основу изотопског ефекта са знатно мањом ефикасношћу.

4. Прорачун неких реакција дисоцијативног захвата

У овом одељку ћемо размотрити неколико реакција дисоцијативног захвата електрона у циљу тестирања општих резултата теорије одељка 2. Примери су одабрани тако да илуструју све карактеристике ових процеса: резонантну структуру, изотопски и температурски ефекти и да омогући поређење са експериментом. Проучавање реакције, међутим, имају и практични значај [4].

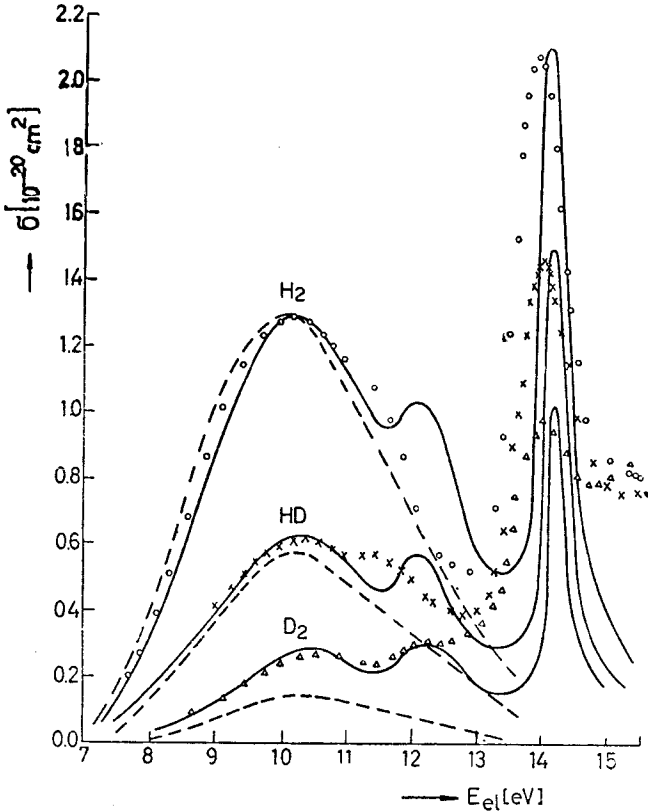
Прорачунаћемо ефикасне пресеке следећих реакција и одредити ширине Γ одговарајућих аутојонизационих стања:



Електронски терми краткоживећег интермедијарног стања код свих реакција (32) су исти те код њих се посматра типична масена зависност пресека. Реакција (33) је мерена на два различита температурама и у њој је први пут експериментално запажен утицај побуђених вибрационих стања молекула на ефикасни пресек.

а) Водоник

Реакцију (32a) први пут су мерили Хвостенко и Дукелски [22], а затим Schulz [23], Rapp, Scharf и Briglia [5] заједно са реакцијама (32b) и (32c), експериментално откривши на тај начин изотопски ефект у пресеку, предвиђен раније Демковим [9]. Проминентна карактеристика реакција (32) је резонантна

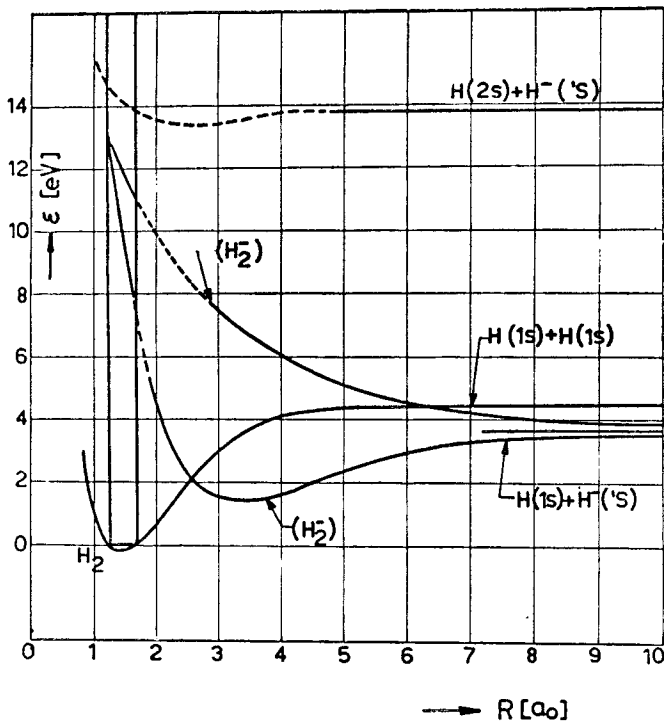


Сл, 2

структура пресека: при енергијама од $\sim 10,4 \text{ eV}$, $\sim 11,5 \text{ eV}$ и $\sim 13,95 \text{ eV}$ код свих њих јављају се изражени пикови (в. сл. 2). Са порастом масе ови пикови се благо померају према већим енергијама и значајно смањују своју висину и ширину. Ове промене имају извор у спуштању основног вибрационог нивоа према дну потенцијалне криве основног електронског стања $1\Sigma_g^+$ молекула, односно у консеквентном сужавању Франк-Кондонове области. Резонанце у пресеку код 10 eV , $11,5 \text{ eV}$ и 14 eV одговарају електронским прелазима на в. сл. 3):

$$(1s\sigma_g)(2p\sigma_u)^2 \ ^2\Sigma_g^+, (1s\sigma_g)^2(2p\sigma_u) \ ^2\Sigma_u^+, (1s\sigma_g)^2(2s\sigma_g)^2 \ ^2\Sigma_g^+.$$

Означимо ова стања индексима $i = 1, 2, 3$. Прва два терма од њих одговарају основном стању H_2 јона и они су у бесконачности дегенерисани. Трећи терм одговара побуђеном стању овог јона и на бесконачности тежи према $H(2s) + H^{-}(^1S)$. Хвостенко и Дукељски [22] су стварно посматрали побуђење водоникове атоме из реакције (32a). У експериментима [23] често се примећују



Сл. 3

мали пикови (неколико процената од највећег на сл. 2) у близини прага. Они су вероватно последица неких нечистоћа, H_2O пара или просто ефект трапирења електрона [24]. Herzenberg и др. [10] су неправилно интерпретирали појаву једног од њих ($\sim 3,6 eV$) као захват на $^2\Sigma_g^+$ стање јона H_2^+ .

При израчунавању пресека Q_{0i} ($i = 1, 2, 3$) и времена разлетања τ_i , за захват на поједине од ових стања, користили смо потенцијалне криве јона H_2^+ датих Rapp-ом и др. (24) и пренесених на сл. 3. Фактори Q_{0i} су правилно дали структуру пресека и место пикова, а за време τ_i смо добили (у атомским јединицама):

$$\tau_1 = 85, \quad \tau_2 = 400, \quad \tau_3 = 985.$$

Затим, нормирајући пресеке Q_{0i} $\Gamma_i e^{-\Gamma_i \tau_i}$ на експерименталне резонанце у

пресеку за $e - H_2$, одредили смо ширине одговарајућих квазистационарних стања:

$$\Gamma_1 = 1,2 \text{ eV}, \quad \Gamma_2 = 0,2 \text{ eV}, \quad \Gamma_3 = 0,05 \text{ eV}. \quad (35)$$

Непоменимо да Демков [9], да би добио правилно изотопски $H_2 - D$ ефект у пресеку, за Γ_1 је морао узети вредност од $0,01 \text{ eV}$, што није у сагласности са нашим резултатом.

Укупни пресек за $e - H_2$ дисоцијативни захват добивен је сумирањем парцијалних пресека за захват на квазидискретним нивоима 1, 2 и 3 тј. као

$$\sigma = \sum_{i=1}^3 Q_{0i} \Gamma_i e^{-\Gamma_i \tau_i}. \quad (36)$$

Код реакција (32b) и (32c) Γ_i остају иста (тј. електронско кретање у систему се не мења), али мењају се времена разлетања језгара τ_i у односу 1: $\sqrt{1,5}$: $\sqrt{2}$. Израчунавајући Q_{0i} за $e - HD$ и $e - D_2$, користећи формулу (36) добили смо укупне пресеке из реакција (32b) и (32c). Сви ови резултати представљени су на сл. 2 (пуно извучене линије) заједно са експерименталним пресецима Рарра и сарадника [5]. Испрекидане линије код 10 eV -ског пика представљају резултате Bardsley-а и др. [10], који су такође нормирали свој $\sigma(H_2)$ пресек на експеримент јер нису се могли ослонити на своја варијациона израчунавања ширине Γ_1 . За Γ_1 су добили вредност $1,8 \text{ eV}$ која је блиска нашој.

б) Кисеоник и угљеномоноксид

Реакције (33) и (34) експериментално су мерене више пута [3, 4]. Оне показују по један резонантни пик у пресеку на енергијама од $6,5 \text{ eV}$ (за $e - O_2$) и $9,9 \text{ eV}$ (за $e - CO$). При оцењивању времена разлетања (в. сл. 4 и 5) показало се да је оно многе веће од времена живота одговарајућег квазистационарног стања [13]. То се може закључити и на основу стрмог наклона потенцијалних кривих ових стања у франк-кондовој области (сл. 4 и 5). Због тога инверзни распад у овим реакцијама је мали и може се занемарити, што одговара испуштању фактора $\exp(-\Gamma\tau)$ у формули за пресек. Како смо говорили, ова околност одражава се на повећање оштрине резонантног пика.

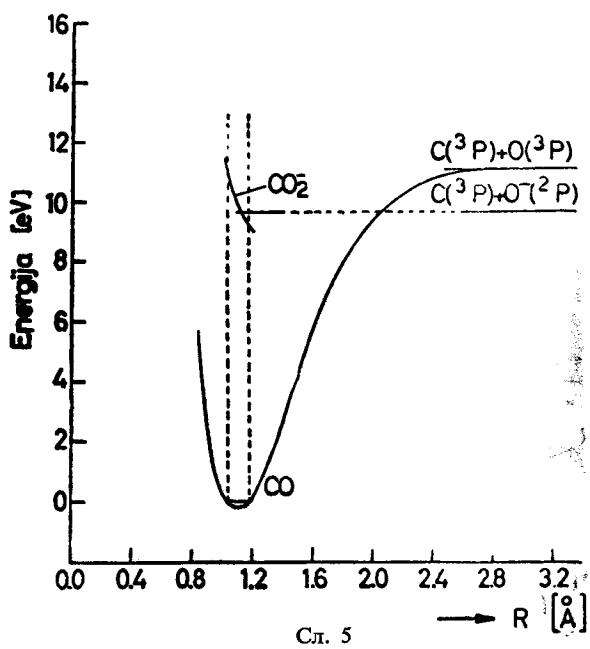
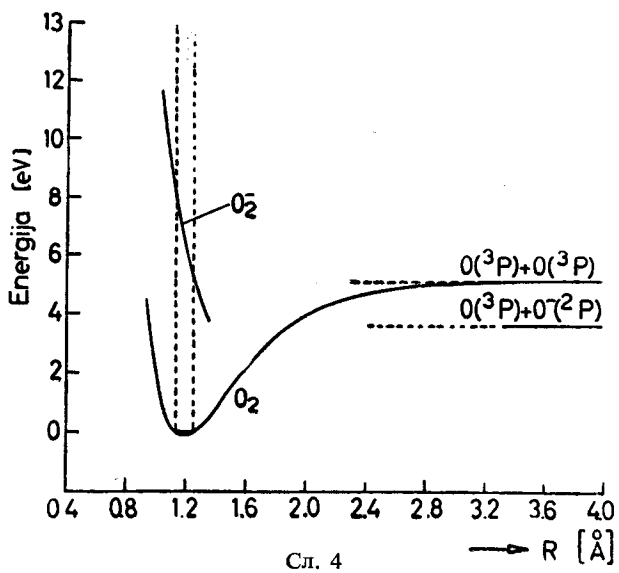
Методом одељка 3 одредили смо ширине квазинивоа које износе

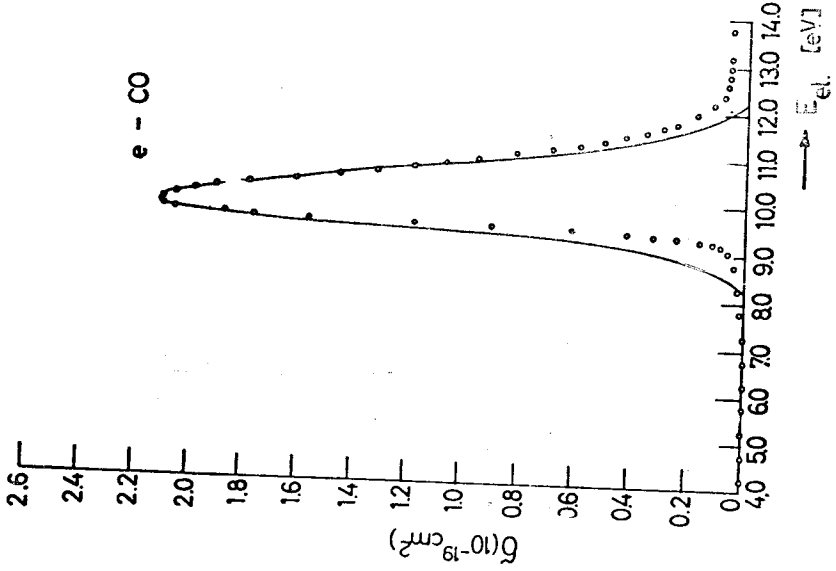
$$\Gamma(O_2^-) = 0,38 \text{ eV} \quad \Gamma(CO^-) = 0,08 \text{ eV}. \quad (37)$$

Израчунати пресеци дати су на сл. 6 и 7 заједно са експерименталним резултатима Рарра и сарадника [24].

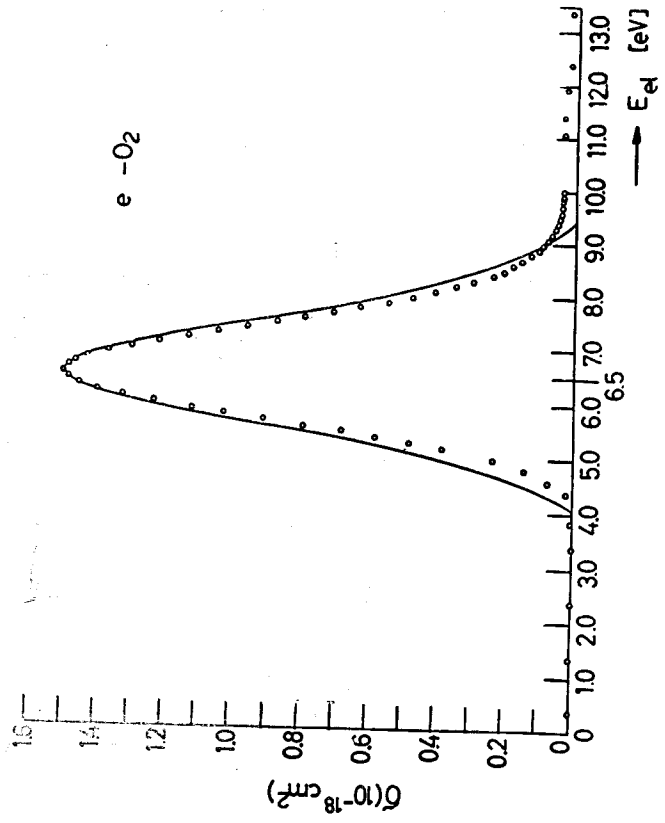
5. Температурска зависност пресека дисоцијативног захвата

У одељку 2. смо истакли да предложена торија дисоцијативног захвата електрона на доватомским молекулима узима у обзир прелазе на квазидискретни терм који се врше са побуђених вибрационих стања молекула.





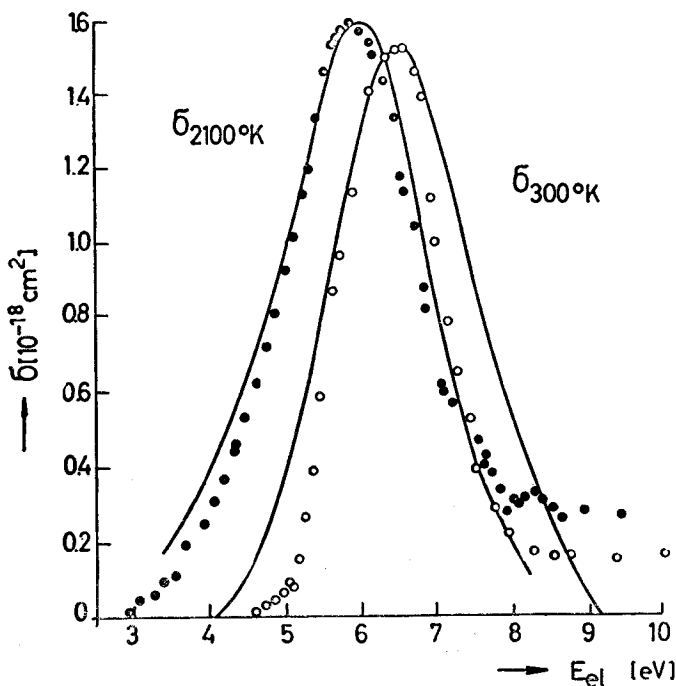
Сл. 7



Сл. 6

Ово је садржано у томе што франк-кондовоски фактор $\langle \chi_v | \chi_n \rangle$ је изражен преко одговарајућег извода функције $F(y; t)$.

Температурску зависност пресека дисоцијативног захвата електрона на молекулу кисеоника испитивали су експериментално Fite и Brackmann [25],



Сл. 8

мерећи пресеке реакције на два различита температурама $T = 300^\circ\text{K}$ и $T = 2100^\circ\text{K}$. Експеримент (в. сл. 8) је показао да са повећањем температуре мете структура пресека се помера према мањим енергијама, а полуширина резонантног пика расте. Такође расте и максимум пресека. Ово је последица околности да за прелазе са побуђених нивоа потребна је мања енергија (померање пика улево и повећање пресека) и што франк-кондонове области за побуђења вибрациона стања су већа, што дејствује у истом смислу. Али ово последње повећава вероватноћу инверзног распада, што се огледа у повећању полуширине пика.

Ми ћемо израчунати пресек дисоцијативног захвата $e - O$ при температури гаса од 2100°K користећи формулу (30) и занемарујући инверзни распад:

$$\sigma = \sum_v f_v \sigma_v, \quad \sigma_v = Q_{0v}, \quad (36)$$

где је f_v термодинамичка насељеност v -тог вибрационог стања. За молеку-

ларни гас кисеоника на 2100°K , претпостављајући Boltzmanову дистрибуцију стања, добијамо ове насељености:

ν	$f(\%)$	ν	$f(\%)$
0	65,4	3	2,75
1	22,7	4	0,92
2	7,85	5	0,32.

(39)

У прва три вибрациона стања налази се 96% укупног броја молекула због тога ћемо у суми (38) задржати само три члана. Узимајући у обзир (25), за функцију $F(y, t)$ и уводећи ознаку $z = \gamma^2 (1+y)$, налазимо следећа прва три извода $F^{(\nu)}(z)$ функције $F(y, t)$ у тачки $t=0$:

$$F^{(0)}(z) = \xi \Phi(z)$$

$$F^{(1)}(z) = -\frac{\sqrt{2}\xi}{\gamma^{3/2}} [\Phi(z) + 2\Phi'(z)]$$

(40)

$$F^{(2)}(z) = \frac{2\xi}{\gamma^3} [(1 + \gamma^2)\Phi(z) + 4\Phi'(z) + 4\Phi''(z)]$$

$$\xi = \exp \gamma^3 \left(\frac{2}{3} + y \right).$$

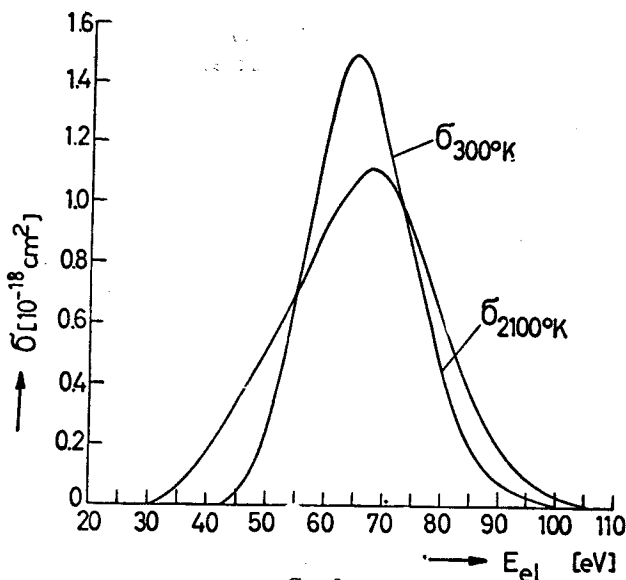
Функције $\Phi(z)$ и $\Phi'(z)$ — табулисане су Фоком [29], а Φ'' се може одредити помоћу: $\Phi''(z) = z\Phi'(z)$ (једначине Airy).

Користећи (40), (39), и (38) израчунали смо пресек σ_{2100° . Резултат је представљен на сл. 8, заједно са кривом $\sigma_{300^\circ \text{K}} = \sigma_{\nu=0}$ узета са сл. 6. На истој слици нанели смо експерименталне резултате Fitea и Brackmanna [25] (дати у [25] у произвољним јединицама), нормирајући њихову σ_{300} криву на асполутни пресек Рара и др. [24]. (Приметимо неслагање ових двеју експерименталних кривих при $E_{el} > 7 \text{ eV}$). Поређење показује да предложена теорија дисоцијативног захвата веома добро предаје утицај прелаза са виших вибрационих нивоа на пресек реакције. Наша крива σ_{2100} нема довољно изражено повећање полуширине пика у односу на криву σ_{300} јер при њеном израчунавању нисмо узели у обзир инверзни распад на одговарајући вибрациони терм.

Може се помислити да побуђена ротациона стања такође имају утицаја на померање резонантног пика у пресеку. Нумеричка израчунавања О'Malleya [11] нису показала овакав ефекат. Међутим, како су показала наша израчунавања, његова сугестија да температурски померај пресека долази од експоненцијалног фактора $\exp(-\Gamma\tau)$ чини се неоснованом.

Рара и др. [24] такође су покушали да теоријски добију температурски ефект у пресеку дисоцијативног захвата $e-O$ у једној доста елементарној формулацији теорије (узимајући за функцију континуума делта функцију).

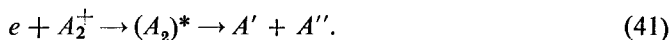
Резултати њихових израчунавања представљени су на сл. 9. Како се види њихов пресек σ_{2100} померен је према већим енергијама и има нижи пик од σ_{300} .



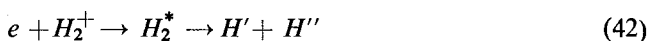
Сл. 9

6. Дисоцијативни захват електрона на двоатомским молекуларним јонима (дисоцијативна рекомбинација)

Лако је видети да и процес захвата електрона на позитивним молекуларним јонима може се разматрати у оквирима теорије одељка 2. Механизам дисоцијативне рекомбинације молекуларних јона са електронима остаје исти као и онај код дисоцијативног захвата: електрон се захвата на одређени квазистационарни терм система ($e + A_2^+$)^{*} после чега наступа распад система на неутралне атоме (евентуално у побуђеним стањима)

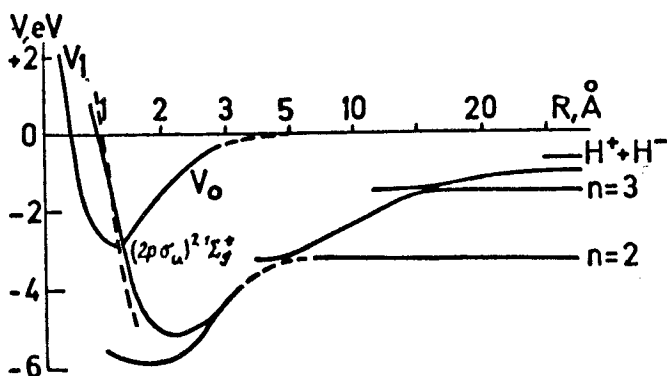


Као и код дисоцијативног захвата основни проблем за примену теорије одељка 2 на овај процес представља познавање потенцијалних кривих $\epsilon(R)$ молекуларног јона и квазидискретних стања молекула. За системе H_2^+ и H_2^* неке од тих кривих приказане су на сл. 10 [26]. Ми ћемо у овом одељку детаљније размотрити реакцију



ма да теоријски резултати имају сасвим општи карактер.

Диференцијални пресек реакција дисоцијативне рекомбинације сходно прихваћеној концепцији у одељку 2. даје се формулом (15). У случају процеса (42) квазидискретни терм $(2p\sigma_u)^2 {}^1\Sigma_g^+$ при великим растојањима пресеца термове система $H(1s) + H(2s)$, $H(1s) + H(3s)$ и $H^+ + H^-$ и постоји вероватноћа $P(k)$ неадијабатског прелаза система у ова стања. Због тога диференцијални пресек (15) треба да буде помножен са овим вероватноћама да би се добио



Сл. 10

пресек реакције у датом излазном каналу. Вероватноће неадијабатских прелаза у [14, 27] где је била размотреан реакција (42), биле су рачунате по формули Landau—Zenera [28]. Описујући кретање слободног електрона у пољу молекуларног кјона H_2^+ кулонским функцијама и апроксимитрајући квазидискретни терм ${}^1\Sigma_g^+$ при малим интернуклеарним растојањима правом линијом (испрекидана линија на сл. 10), пресек дисоцијативне рекомбинације (42) се може представити у облику [14, 27]:

$$\sigma_v = A \frac{f(k)[S^{(v)}(t)|_{t=0}]^2}{k^2 \left(\frac{1}{4} + k^2 \right) \left(1 - \exp\left(-\frac{2\pi}{k\zeta}\right) \right)} P(k) \quad (43)$$

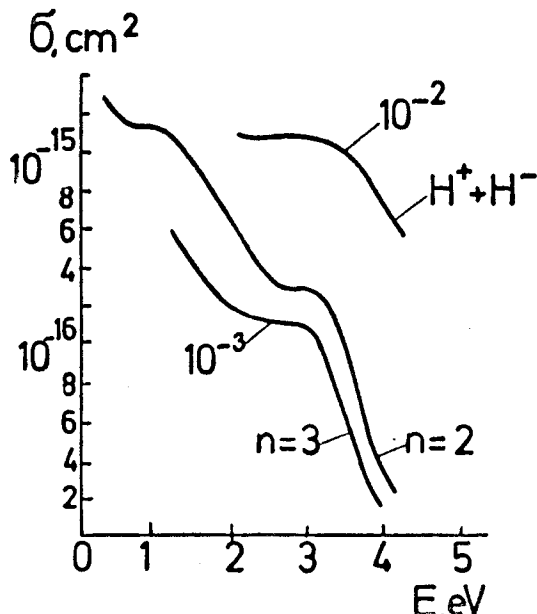
где су

$$A = 0,456 \pi^{5/2} \frac{\mu}{2^v [v!]^2 \alpha \beta^{1/3}} \quad (44)$$

$$f(k) = \left| F \left[1 + \frac{i}{k\zeta}, 2, 2; \frac{2ik}{\frac{1}{2} + ik} \right] \right|^2$$

$F(a, b, c; Z)$ хипергеометријска функција. Константа екранирања ξ је избрана тако да моделни терм (испрекидана линија на сл. 10) најбоље апро-

кснира квазидискретни терм $1\Sigma_g^+$ при малим интернуклеарним растојањима. На сл. 11 представљени су пресеци реакције (42) када у излазном каналу имамо ексцитовани атом $\dot{H}(2s)$, $H(3S)$ и H^+ и H^- честице.



Сл. 11

При великим енергијама судара ови пресеци се понашају као const/k^2 . Усредњавајући ове асимптотике по Махвелловој расподели може се добити брзина реакције дисоцијативне рекомбинације у облику

$$\alpha_T = \int_0^{\infty} v \sigma(v) f_{\text{maxw}}(v) dv = \frac{B}{T^{1/2}} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right]. \quad (45)$$

За $n = 2$ канал, који има највећи пресек, константа B износи $B = 4,2 \cdot 10^{-7}$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] E. J. Schulz, Phys. Rev. **124**, 229 (1962).
- [2] E. J. Schulz, J. T. Dowell, Phys. Rev. **128** (1962).
- [3] G. J. Schulz, Phys. Rev. **128**, 178 (1962).
- [4] R. K. Asundi, J. D. Craggs, M. V. Kurepa, Proc. Phys. Soc., **82**, 967 (1963).
- [5] D. Rapp, T. E. Sharp, D. D. Briglia, Phys. Rev. Letts., **14** 53 (1965).
- [6] T. Holstein, Phys. Rev. **85** 1073 (1961).
- [7] R. E. Stanton, J. Chem. Phys. **32**, 1348 (1960)

- [8]. J. C. Y. Chen, *Phys. Rev.* **129**, 202 (1963).
 [9]. Yu. N. Demkov, *Phys. Letts.* **14**, 235 (1965).
 [10]. J. N. Bardsley, A. Herzenberg, F. Mandl, *Phys. Soc.* **89**, (part 2). 321, (1966).
 [11]. T. F. O'Malley, *Phys. Rev.* **140**, 14, (1966).
 [12]. G. V. Dubrovski, R. K. Janev, V. D. Ob'edkov, *Žurn. teor. Eksp. him*, **3**, 601, (1967).
 [13]. R. K. Janev, S. A. Porzhetsky, *Proc. VIII Int. Conf. Phenomena in Ioniz. Gases*, p. 21), Wien, 1967.
 [14]. G. V. Dubrovski, V. D. Ob'edkov, R. K. Janev, *Proc. V Int. Conf. Electr. Atom Coll* (p. 342), Lonigr. 1967.
 [15]. D. R. Bates, H. S. Massey *Proc. Roy. Soc. A* **192**, 1 (1964).
 [16]. E. Bauer, Ta—Yu, *Can. J. Phys.* **35**, 12B (1956).
 [17]. M. A. Biondi, S. C. Brown, *Phys. Rev.*, **74**, 1700 (1949).
 [18]. J. N. Bardsley, A. Herzenberg, F. Mandl, *Proc. Phys. Soc.* **89**, 305 (1966).
 [19]. V. S. Rudakov, *Vest. Leningrad. Univ.* No. 16, 138, (1965), No 16, 143 (1966).
 [20]. F. Mandl, A. Herzenberg, *Proc. Roy. Soc. A* **170**, 277 (1962).
 [21]. V. S. Rudakov, V. V. Kutchinsky, *Proc. V, Int. Conf. Electron. At. Coll* (p. 278), Leningrad, 1967.
 [22]. N. I. Hvostenko, V. M. Dukel'sky, *ŽeETF*, **33**, 851 (1957).
 [23]. G. G. Schulz, *Phxs. Rev.* **113**, 816 (1959).
 [24]. D. Rapp, T. E. Sharp, D. D. Briglia, *LMSA (Palo Alto) Rept.* 6—74—64—45 (1965).
 [25]. W. L. Fite, R. T. Brackmann, *Proc. 6th Conf. Ioniz. Gasse, Paris, July, 1963*.
 [26]. I. Fischer-Hjalmars, *Ark. Fys*, **16** 33 (1959).
 [27]. G. V. Dubrovskii, V. D. Ob'edkov, *Žurn. Teor. Eksp. Him.* **2**, 715 (1966).
 [28]. D. R. Bates, B. L. Moiseiwitsch, *Proc. Phys. Soc. A* **67** 805 (1954).
 [29]. V. A. Fok, *Tablici funkcii, Eiri, Moskva*, 1946.

Ratko K. Janev

ELECTRON ATTACHMENT ON MOLECULES AND MOLECULAR IONS

Using the concept of the quasistationary compound (intermediate) molecular states a first order perturbation theory is proposed for the processes of electron attachment on molecules and positive molecular ions. In the framework of this theory the resonances, isotope and temperature effects are predicted for electron attachment reactions. Some basic processes are calculated illustrating all these effects in the cross sections. A semiempirical method is proposed for determining the width of the quasistationary states and applied to the considered reactions.

Institute of Physics and
 Boris Kidrich Institute of Nuclear Science,
 Beograd