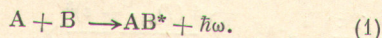


ФОТОРЕКОМБИНАЦИЯ АТОМОВ ПРИ ПАРНЫХ СОУДАРЕНИЯХ

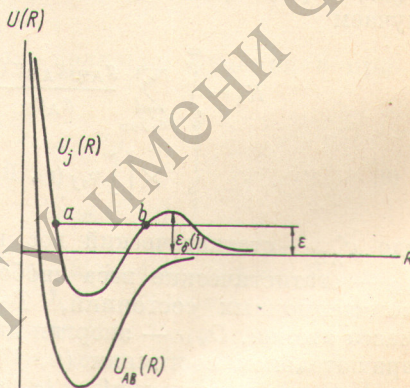
Г. В. Шляпников

Рассчитана константа фоторекомбинации атомов при парных соударениях. Показано, что если имеется возбужденный терм с «ямой», то скорость фоторекомбинации с этого терма на несколько порядков превышает скорость фоторекомбинации с отталкивательного терма. Конкретные расчеты проведены для рекомбинации атомов хлора.

1. Процесс фоторекомбинации атомов связан со спонтанным излучательным переходом квазимолекулы с возбужденного электронного терма на основной (или другой возбужденный) (см. рисунок)



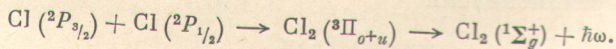
В настоящей работе рассматривается фоторекомбинация при парных соударениях, связанная с непосредственным переходом с диссоционного терма на основной. Этот процесс является обратным процессу фотодиссоциации. Если диссоционный терм является «отталкивательным», то при температурах $T \leq 1500$ К константа фоторекомбинации мала и составляет



Потенциальные кривые двухатомной молекулы.

R — межъядерное расстояние, $U_{AB}(R)$ — потенциальная кривая основного электронного терма, R_0 — среднее межъядерное расстояние в основном электронном состоянии, $U_j(R)$ — потенциальная кривая возбужденного электронного терма с учетом центробежной энергии $h^2 j(j+1)/2\mu R^2$, j — вращательный момент квазимолекулы в возбужденном электронном состоянии, $\epsilon_j(j)$ — высота потенциального барьера, a и b — точки поворота на потенциальной кривой $U_j(R)$ — при энергии автоионизационного состояния ϵ .

$10^{-25} \div 10^{-27}$ см³/с [1], если же диссоционный терм имеет «яму» (см. рисунок), то излучательный переход происходит при более близких межъядерных расстояниях (в области средних межъядерных), и константа фоторекомбинации, как показывает нижеприведенный расчет, составляет $\sim 10^{-20} \div 10^{-22}$ см³/с. Конкретно рассматривается реакция рекомбинации атомов хлора



2. Если относительная кинетическая энергия сталкивающихся атомов ϵ ниже величины центробежного барьера $\epsilon_j(j)$ (j — вращательный момент сталкивающихся атомов), то квазимолекула AB может подбарьерным переходом перейти в автоионизационное состояние, из которого, излучая фотон, перейти в основное состояние. Константа фоторекомбинации в этом случае равна

$$K_1 = \sum_{\epsilon, n, j, j'} \frac{K_a(\epsilon, j) w_{\text{н.л.}}(\epsilon, j, j', n)}{w_{\text{расп.}}(\epsilon, j) + NK_{\text{ст.}}(\epsilon, j) + \frac{1}{\tau}}, \quad (2)$$

где $K_a(\epsilon, j)$ — константа образования автоионизационного состояния с энергией ϵ и моментом j , $w_{\text{расп.}}(\epsilon, j)$ — вероятность его самопроизвольного распада, $K_{\text{ст.}}(\epsilon, j)$ — константа распада за счет столкновений с частицами газа, N — плотность газа,

$$w_{\text{изл.}}(\epsilon, j, n, j') = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} \left| \int \varphi_{\epsilon j}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}) D \psi_{nj'}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}) d\mathbf{r}_i d\mathbf{R} \right|^2 g_{\text{AB}} \quad (3)$$

вероятность излучательного перехода из автоионизационного состояния в основное [2], n, j' — колебательное квантовое число и вращательный момент в основном электронном состоянии, j — вращательный момент в автоионизационном состоянии, $\varphi_{\epsilon j}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R})$ и $\psi_{nj'}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R})$ — волновые функции автоионизационного и основного состояний, \mathbf{r}_i — координаты электронов, \mathbf{R} — межъядерное расстояние, D — оператор дипольного момента молекулы, g_{AB} — статистический вес основного электронного состояния, ω — частота излучаемого фотона, $\tau = \left(\sum_{n, j'} w_{\text{изл.}}(\epsilon, j, n, j') \right)^{-1}$ —

радиационное время жизни автоионизационного состояния. Если частота самопроизвольного распада автоионизационного состояния много больше частоты его распада за счет столкновений ($w_{\text{расп.}} \gg K_{\text{ст.}} N$), что имеет место при не очень больших плотностях газа, и, кроме того, $w_{\text{расп.}} \gg 1/\tau$, то из формул (2), (3) на основании принципа детального равновесия получаем

$$K_1 = \int_0^{\infty} \sum_{j \geq j_{\text{кр}}} \frac{\epsilon_{\text{AB}} \epsilon_{\text{AB}}^{\epsilon(j)}}{\epsilon_{\text{A}} \epsilon_{\text{B}}} \left(\frac{2\pi}{hT} \right)^{3/2} \sum_{n, j'} \frac{4(D_{nj'} + \epsilon)^3}{3\hbar c^3} \times \\ \times \left| \int \varphi_{\epsilon j}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}) D \psi_{nj'}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}) d\mathbf{r}_i d\mathbf{R} \right|^2 d\epsilon, \quad (4)$$

где g_{AB}^* — статистический вес возбужденного электронного терма, g_{A} и g_{B} — статистические веса свободных атомов, $g(\epsilon, j)$ — плотность автоионизационных состояний, T — температура газа, μ — приведенная масса атомов, $D_{nj'}$ — энергия диссоциации молекулы АВ в колебательно-вращательном состоянии (n, j') . $j_{\text{кр}}$ определяется из условия $\epsilon_j(j) = \epsilon$.

Плотность состояний $g(\epsilon, j)$ определяем из правила квантования Бора—Зоммерфельда [3]

$$g(\epsilon, j) = \left(\frac{\mu}{2} \right)^{1/2} \frac{1}{\pi \hbar} \int_a^b \frac{dR}{\sqrt{\epsilon - U_j(R)}}, \quad (5)$$

где a и b — точки поворота (см. рисунок), $U_j(R) = U_{\text{AB}}(R) + \hbar^2 j(j+1)/2\mu R^2$ $U_{\text{AB}}^*(R)$ — потенциальная кривая возбужденного электронного терма АВ*.

Если относительная кинетическая энергия атомов ϵ превышает величину потенциального барьера $\epsilon_s(j)$, то атомы сближаются до межъядерных расстояний $R \sim R_0$, а затем происходит излучательный переход и образуется молекула в основном состоянии.

Константа рекомбинации

$$K_2 = \int_0^{\infty} \sum_{j \geq j_{\text{кр}}} \sum_{n, j'} \left(\frac{2\epsilon}{\mu} \right)^{1/2} \sigma_{nj'j}^{\text{рек.}}(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon, \quad (6)$$

где $\sigma_{nj'j}^{\text{рек.}}(\epsilon)$ — сечение процесса фоторекомбинации на колебательно-вращательный уровень (n, j') основного электронного терма, $f(\epsilon)$ — функция распределения сталкивающихся атомов по энергиям. Согласно принципу детального равновесия [5],

$$\sigma_{nj'j}^{\text{рек.}}(\epsilon) = \frac{2g_{\text{AB}}\omega^2}{g_{\text{A}}g_{\text{B}}c^2q^2} \sigma_{nj'j}^{\text{дисс.}}(\epsilon), \quad (7)$$

где

$$\frac{\hbar^2 q^2}{2\mu} = \varepsilon, \quad \hbar\omega = D_{nj'} + \varepsilon,$$

а

$$\sigma_{nj'j}^{\text{лисс.}}(\varepsilon) = \frac{4\pi^2\omega}{3c} \left| \int \chi_{\varepsilon j}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}) D\psi_{nj'}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}) d\mathbf{r}_i d\mathbf{R} \right|^2 g_{AB^*} \quad (7')$$

сечение фотодиссоциации молекулы АВ с колебательно-вращательного уровня (n, j') , $\chi_{\varepsilon j}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R})$ — волновая функция квазимолекулы в возбужденном электронном состоянии. В узкой области межъядерных расстояний $R-R_0$, где в основном происходят радиационные переходы, функции $\chi_{\varepsilon j}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R})$ и $\varphi_{\varepsilon j}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R})$ отличаются лишь на нормировочный множитель $\chi_{\varepsilon j}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}) = \sqrt{g(\varepsilon, j)} \varphi_{\varepsilon j}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R})$. Используя в (6) максвелловскую функцию распределения атомов по энергиям получаем для полной константы фоторекомбинации

$$K(T) = K_1(T) + K_2(T) = \int_0^\infty \sum_{j=0}^\infty \frac{g_{AB^*} g_{AB}^g(\varepsilon, j)}{g_A g_B} \times \\ \times \left(\frac{2\pi}{\mu T} \right)^{3/2} e^{-\varepsilon/T} \sum_{n, j'} \frac{4(D_{nj'} + \varepsilon)}{3\hbar c^3} \left| \int \varphi_{\varepsilon j}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}) D\psi_{nj'}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}) d\mathbf{r}_i d\mathbf{R} \right|^2 d\varepsilon. \quad (8)$$

При расчете по формуле (8) используем волновые функции в приближении Борна—Оппенгеймера

$$\left. \begin{aligned} \varphi_{\varepsilon j}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}) &= \varphi_{\text{эл.}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}) \frac{\varphi_{\varepsilon j \text{ кол.}}(R)}{R} \varphi_{j \text{ вр.}}(\Theta, \eta), \\ \psi_{nj'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) &= \psi_{\text{эл.}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}) \frac{\psi_{n \text{ кол.}}(R)}{R} \psi_{j' \text{ вр.}}(\Theta, \eta), \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

где θ и η — полярный и азимутальный углы вращения молекулы. Вращательные волновые функции $\varphi_{j \text{ вр.}}(\Theta, \eta)$ и $\psi_{j' \text{ вр.}}(\Theta, \eta)$ с точностью до нормировочного множителя совпадают с D -функциями [4]. Если считать, что рекомбинация в основном происходит на нижние колебательные уровни основного электронного терма, то потенциальная кривая $U_{AB}(R)$ аппроксимируется квадратичной зависимостью ($U_{AB}(R) = (\mu \omega_0^2 (R-R_0)^2 / 2) - D_0$) и $\psi_{n \text{ кол.}}$ имеет вид [3]

$$\psi_{n \text{ кол.}}(R) = \frac{(-1)^n}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{\alpha^2}{\pi} \right)^{1/4} e^{-\frac{\alpha^2 (R-R_0)^2}{2}} H_n[\alpha (R-R_0)], \quad (10)$$

где R_0 — среднее межъядерное расстояние, H_n — полином Эрмита n -й степени, $\alpha = (\mu \omega_0 / \hbar)^{1/2}$, ω_0 — колебательная частота, D_0 — энергия диссоциации для состояния $(n=0, j'=0)$ основного электронного терма. В области межъядерных расстояний $R \sim R_0$, где в основном происходят радиационные переходы, потенциальную кривую возбужденного терма можно аппроксимировать линейной зависимостью

$$U_{AB^*}(R) = \varepsilon_0 - F(R-R_0), \quad F = \left| \frac{dU_{AB^*}(R)}{dR} \right|_{R=R_0}, \quad (11)$$

$$U_j(R) = \varepsilon_0 + \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2\mu R_0^2} - F(R-R_0) \quad (11')$$

(величина наклона F практически не меняется с изменением j). Волновая функция $\varphi_{\varepsilon j}(R)$ соответственно имеет вид [3]

$$\varphi_{\varepsilon j}(R) = \left(\frac{2(2\mu)^{1/2}}{\beta \hbar \int_a^b \frac{dR}{\sqrt{\varepsilon - U_j(R)}}} \right)^{1/2} \Phi(-\beta y), \quad (12)$$

где $\beta = (2\mu F/\hbar^2)^{1/2}$, $y = \frac{1}{F} \left[\varepsilon - \varepsilon_0 - \left(\frac{\hbar^2 j(j+1)}{2\mu R_0^2} \right) \right] + (R - R_0)$, $\Phi(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \times$
 $\times \int_0^\infty \cos\left(\frac{u^3}{3} + ux\right) dx$ — функция Эйри.

Подставляя (9) ÷ (12) в (8) и учитывая, что основной вклад в результат дают состояния с моментами $j \gg 1$, получаем для константы фоторекомбинации

$$K(T) = \frac{32\sqrt{2} g_{AB} g_{AB^*} (D_0)^3}{3 g_{A^*} g_B \alpha^2 \beta} \frac{|d(R_0)|^2}{(\mu T)^{1/2}} \int_0^\infty W(\varepsilon) e^{-\varepsilon/T} \frac{d\varepsilon}{T}, \quad (13)$$

$$W(\varepsilon) = \int_0^\infty \sum_n \left(\frac{D_n + \varepsilon}{D_0} \right)^3 \frac{1}{2^n n!} \left| \int_0^\infty H_n\left(\frac{\beta u}{a}\right) e^{-\beta^2 u^2/2a^2} \times \right. \\ \left. \times \cos\left(\frac{u^3}{3} - \frac{\beta u}{F} \left(\varepsilon - \varepsilon_0 - \frac{\hbar^2 j^2}{2\mu R_0^2} \right)\right) du \right|^2 dj^2 \quad (13')$$

(сумма по j заменена на интеграл).

В (13) ÷ (13') учтено также, что энергия диссоциации $D_{nj'}$ слабо зависит от j' , а величина

$$d(R) = \int \varphi_{эл.}(r_i, R) D \psi_{эл.}(r_i, R) dr_i$$

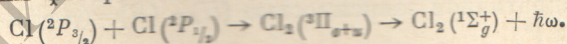
слабо зависит от R в области, где в основном происходят радиационные переходы [1], и равна $d(R_0)$.

Выражая величину $|d(R_0)|^2$ через значение сечения фотодиссоциации в максимуме, получаем

$$K(T) = \frac{2\sqrt{2} g_{AB}}{\sqrt{2} g_{A^*} g_B} \frac{D_0^2 \sigma_0}{\mu^2 E_0 c^2} \frac{1}{T^{1/2}} \int_0^\infty W(\varepsilon) e^{-\varepsilon/T} \frac{d\varepsilon}{T}, \quad (14)$$

где σ_0 — максимальное значение сечения фотодиссоциации с нулевого колебательного уровня основного электронного термина, E_0 — энергия фотона, соответствующая максимуму сечения фотодиссоциации.

3. Рассмотрим фоторекомбинацию атомов хлора



Для конкретного расчета возьмем параметры ω_0 , D_0 , R_0 , F , E_0 , σ_0 из [5-8]. В данном случае достаточно учесть рекомбинацию на первые шесть колебательных уровней термина $^1\Sigma_g^+$. При $100 \text{ K} \leq \varepsilon \leq 6000 \text{ K}$ функция $W(\varepsilon)$ постоянна с точностью $\sim 30\%$ и равна $6 \cdot 10^3$, а

$$K(T) = 5 \cdot 10^{-22} \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/2}, \quad (15)$$

где $T_0 = 300 \text{ K}$.

В равновесных условиях концентрация возбужденных атомов хлора $\text{Cl}(^2P_{1/2})$ равна

$$N(\text{Cl}^2 P_{1/2}) = \frac{2e^{-\Delta\varepsilon/T}}{4 + 2e^{-\Delta\varepsilon/T}} N, \quad (16)$$

где N — полная плотность атомов хлора, $\Delta\varepsilon$ — энергия тонкого расщепления. Интенсивность излучения единицы объема газа равна

$$I = N(\text{Cl}^2 P_{1/2}) N(\text{Cl}^2 P_{3/2}) K(T) \quad (17)$$

и при $N = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ составляет $3 \cdot 10^{10}$ кв/с при $T = 300 \text{ K}$ и $4 \cdot 10^{11}$ кв/с при $T = 3000 \text{ K}$.

Если при комнатных температурах процесс парной фоторекомбинации значительно менее интенсивен, чем фоторекомбинация за счет механизма тройного захвата [9, 10], то при высоких температурах ($T \geq 1500 \text{ K}$)

парная фоторекомбинация является доминирующей. Авторы работ [11, 12] наблюдали фоторекомбинационное излучение атомов хлора в ударных волнах ($T \sim 2000 - 1500$ К). Результаты интерпретировались в рамках механизма парной рекомбинации за счет электронных переходов.

Литература

- [1] А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов, Г. В. Шляпников. Опт. и спектр., *36*, 1075, 1974.
- [2] В. Гайтлер. Квантовая теория излучения. ИЛ, 1956.
- [3] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика. ФМ, М., 1963.
- [4] В. Б. Берестецкий, Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский. Релятивистская квантовая теория, часть 1. Изд. «Наука», 1968.
- [5] Б. М. Смирнов. Физика слабоионизованного газа. Изд. «Наука», 1972.
- [6] Дж. Калверт, Дж. Питтс. Фотохимия. Изд. «Мир», М., 1969.
- [7] G. E. Gibson et al. Phys. Rev., *44*, 193, 1933.
- [8] R. G. Askin, N. S. Bayliss. Trans. Far. Soc., *33*, 1333, 1937.
- [9] M. A. A. Clyne, D. H. Stedman. Trans. Far. Soc., *62*, 1816, 1968.
- [10] Т. Гаррингтон, Д. Гарвин. Сб. «Возбужденные частицы в химической кинетике», 168. Изд. «Мир», М., 1973.
- [11] R. A. Sarabetta, H. V. Palmer. J. Chem. Phys., *46*, 1325, 1967.
- [12] M. Van Thiel et al. J. Phys. Chem., *69*, 834, 1965.

Поступило в Редакцию 16 мая 1974 г.