

О НЕКОТОРЫХ МЕХАНИЗМАХ РЕАКЦИЙ ФОТОРЕКОМБИНАЦИОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ СТОЛКНОВЕНИЯХ АТОМОВ

Г. Д. Курманалиева, Г. В. Шляпников и И. П. Шматов

Исследованы четыре механизма реакции фоторекомбинации: прямая фоторекомбинация, фоторекомбинация через образование квазидискретных состояний молекул в поле эффективной потенциальной энергии, механизм инверсной преддиссоциации и фоторекомбинация при тройных столкновениях. Конкретные расчеты выполнены для реакций рекомбинации атомов хлора и брома. Определены условия (диапазон температур, плотностей газа), при которых тот или иной механизм является доминирующим.

Реакция фоторекомбинационного излучения (хемолюминесценции) представляет собой спонтанный излучательный переход квазимолекулы, образуемой при соударении атомов, с возбужденного электронного терма на основной (или другой возбужденный). В результате этого перехода образуется молекула в связанном состоянии. Разнообразие механизмов реакций фоторекомбинационного излучения связано с различными способами заселения возбужденных электронных состояний квазимолекулы образующейся в процессе столкновения атомов. В настоящей работе на примере рекомбинации атомов галогенов исследованы четыре механизма: прямая фоторекомбинация, фоторекомбинация через образование квазидискретных состояний молекул в поле эффективной потенциальной энергии, механизм инверсной преддиссоциации и фоторекомбинация при тройных соударениях. Определены условия (диапазон температур, плотностей газа), при которых тот или иной механизм является доминирующим.

1. Прямая фоторекомбинация атомов представляет собой непосредственный излучательный переход квазимолекулы, образуемой при столкновении атомов, из состояний непрерывного спектра возбужденного терма в связанные состояния нижележащего терма. Классический метод расчета константы прямой фоторекомбинации был развит в работе Бейтса [1]. Он основан на предположении, что излучательные переходы в основном происходят вдали от точек поворота на потенциальных кривых, а в результате этих переходов образуются молекулы в высоковозбужденных колебательных состояниях. Квантовомеханический анализ [2] показывает, что классический подход справедлив при выполнении следующего условия:

$$\left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)^{1/3} \left(\frac{\Delta F}{F_1 F_2}\right)^{2/3} \Delta\varepsilon \gg 1. \quad (1)$$

Здесь μ — приведенная масса сталкивающихся атомов, F_1 и F_2 — наклоны потенциальных кривых электронных термов в точке резонанса, ΔF — разность этих наклонов. Точка резонанса R_ω — межъядерное расстояние, вблизи которого в основном происходят излучательные переходы, — определяются из соотношения $U_2(R_\omega) - U_1(R_\omega) = \hbar\omega$ (ω — частота излучаемого фотона, $U_2(R)$ и $U_1(R)$ — потенциальные кривые верхнего и нижнего термов). Величина $\Delta\varepsilon$ в формуле (1) представляет собой кинетическую энергию квазимолекул в точке резонанса. Эта энергия одинакова в начальном и конечном электронном состоянии.

Порядок величины константы фоторекомбинации сильно зависит от структуры потенциальной кривой верхнего электронного терма (рис. 1). Если этот терм имеет «яму», то при температурах порядка комнатной процесс идет значительно быстрее, чем в случае отталкивательного верхнего терма [2, 6, 7]. Однако с ростом температуры его скорость меняется достаточно медленно, в то время как скорость фоторекомбинации с отталкивательного терма увеличивается экспоненциально. Классическое выражение для константы фоторекомбинации, полученное в предположении максвелловской функции распределения атомов по скоростям соударения, имеет вид

$$\alpha(\omega) = \frac{16\pi R_\omega^2 \omega^3}{3c^3} \frac{g_2 g_1}{g_A g_B} \frac{d^2(R_\omega)}{\Delta F(R_\omega)} \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\int_0^\infty V \sqrt{x - \frac{U_2(R_\omega)}{T}} e^{-x} dx - \int_0^{\epsilon_0/T} V \sqrt{x - \frac{U_2(R_\omega)}{T} - x \frac{\rho_2^2(x)}{R_\omega^2}} e^{-x} dx \right) \right], \quad (2)$$

$$U_2(R_\omega) < 0.$$

$\rho_2(\epsilon)$ — прицельный параметр захвата, T — температура газа, $d(R)$ — дипольный момент электронного перехода, g_1, g_2 — статистические веса

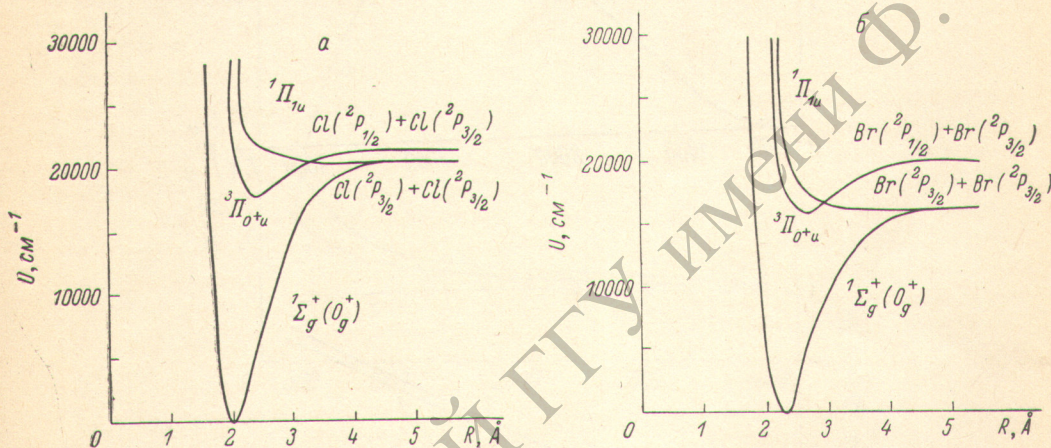


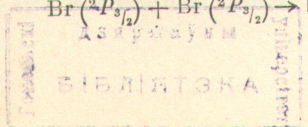
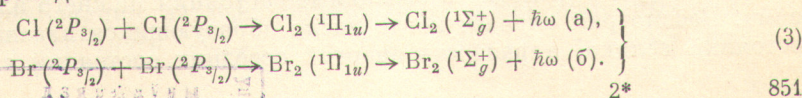
Рис. 1. Кривые потенциальной энергии.

а — молекула Cl_2 [3, 5], б — Br_2 [3, 4].

нижнего и верхнего термов, g_A, g_B — статистические веса свободных атомов. Энергия ϵ_0 равна максимуму функции $U_2(R) + RF_2(R)/2$ при $R \geq R_\omega$. Если этот максимум достигается при $R = R_\omega$, то ϵ_0 представляет собой высоту центробежного барьера в точке R_ω . Формула (2) справедлива, если верхний терм имеет яму и $U_2(R_\omega) < 0$. При $U_2(R_\omega) > 0$, а также в случае отталкивательного верхнего терма выражение в квадратных скобках следует заменить на $\exp(-U_2(R_\omega)/T)$. Полная константа рекомбинации, имеющая размерность $\text{см}^3/\text{с}$, равна $\int \alpha(\omega) d\omega$.

Если критерий (1) не выполнен, то при условии линейной аппроксимации потенциальных кривых электронных термов вблизи точки резонанса можно провести квантово-механический расчет, используя интеграл перекрытия ядерных волновых функций начального и конечного состояний, вычисленный в [8]. Соответствующие формулы для $\alpha(\omega)$ приведены в [2].

На рис. 2 приведены результаты классического и квантового расчета констант реакции фоторекомбинации атомов хлора и брома за счет электронного перехода с отталкивательного терма $1\Pi_{1u}$ на основной терм $1\Sigma_g^+$.



Результаты расчета получены с использованием значений дипольных моментов электронного перехода ${}^1\Pi_{1u} \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$ молекул Cl_2 и Br_2 , восстановленных из экспериментальных данных по фотодиссоциации этих молекул [9-11] [$d^2(R_0) = 2.3 \cdot 10^{-38}$ СГСЭ для Cl_2 и $d^2(R_0) = 2.5 \cdot 10^{-37}$ СГСЭ для Br_2 , R_0 — равновесное межъядерное расстояние на потенциальной кривой терма ${}^1\Sigma_g^+$]. Считалось также, что зависимость дипольного момента от межъядерного расстояния имеет вид: $d(R) = d(R_0) \times (R_0/R)^4$ [12].

Квантовомеханический расчет констант реакций (3) учитывает, что наряду с переходами в высоковозбужденные колебательные состояния

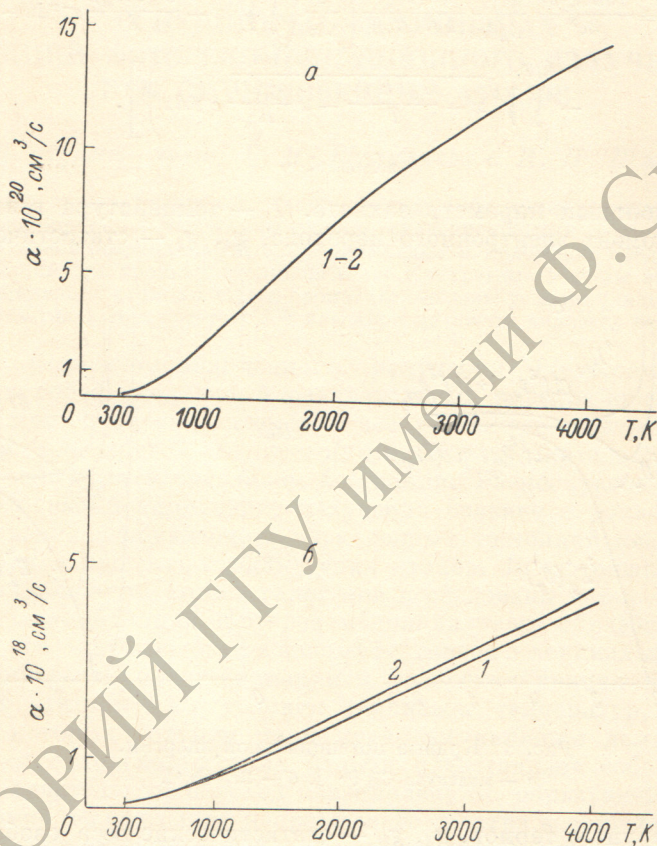


Рис. 2. Зависимость констант реакции (3а) и (3б) фоторекомбинации атомов хлора (а) и брома (б) от температуры.

1 — классический расчет, 2 — квантовый расчет.

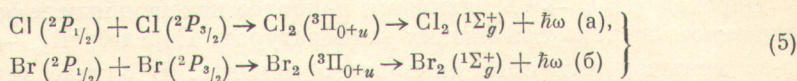
основного терма происходят переходы на его нижние колебательные уровни. Таким образом, константа фоторекомбинации состоит из двух частей — «классической» и «квантовой». Последняя получена в данной работе на основе метода, развитого в [6, 7]. В случае реакции рекомбинации атомов хлора (3а) «квантовая» часть значительно меньше «классической» и результаты классического и квантовомеханического расчетов совпадают. Учет квантовых эффектов в реакции рекомбинации атомов брома (3б) приведет к некоторому увеличению константы реакции.

Если верхний электронный терм имеет «яму», то возможен другой механизм фоторекомбинации. При энергии соударения атомов, меньшей высоты центробежного барьера, подбарьерное просачивание приводит к образованию молекул в квазидискретных состояниях. Излучая фотон, такие молекулы переходят в связанные состояния нижнего электронного терма. Рассмотрим случай, когда число образующихся квазидискретных состояний велико, а разность энергий соседних состояний значительно

меньше температуры газа. Считая их распад, обусловленный излучением и столкновениями с частицами газа, медленным по сравнению со спонтанным безызлучательным распадом, получим следующее выражение для константы фоторекомбинации за счет данного механизма:

$$\alpha(\omega) = \frac{16\pi R_0^2 \omega^3}{3c^3} \frac{g_1 g_2}{g_A g_B} \frac{d^2(R_\omega)}{\Delta F(R_\omega)} \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\epsilon_0/T} \sqrt{x - \frac{U_2(R_\omega)}{T} - x \frac{P_2^2(x)}{R_\omega^2}} e^{-x} dx \right]. \quad (4)$$

Сделанные предложения хорошо выполняются для реакций рекомбинации атомов галогенов



при температуре выше и порядка комнатной. За счет обоих рассмотренных механизмов фоторекомбинация происходит так, как будто центро-

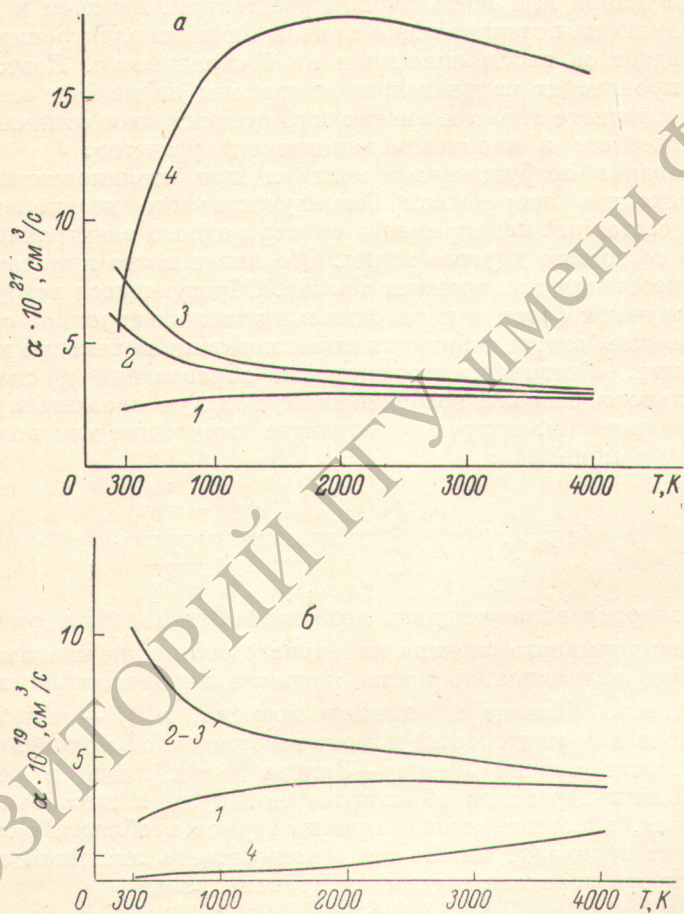


Рис. 3. Зависимость констант фоторекомбинации атомов хлора (а) и брома (б) от температуры.

1 — прямая фоторекомбинация, классический расчет; 2 — прямая фоторекомбинация + фоторекомбинация через образование квазидискретных состояний; классический расчет; 3 — прямая фоторекомбинация + фоторекомбинация через образование квазидискретных состояний, квантовый расчет; 4 — механизм инверсной преддиссоциации.

бежного барьера не существует. Это имеет место при любом подходе — классическом или квантовом. Диапазон плотностей, в котором «работает» механизм рекомбинации за счет образования квазидискретных состояний молекул, ограничен сверху $N < 1/\tau_{\text{сп.}} \langle \sigma_0 v \rangle$ ($\tau_{\text{сп.}}$ — время жизни

квазидискретных состояний относительно спонтанного безызлучательного распада, $\langle \sigma_0 v \rangle$ — константа их распада за счет соударений с частицами газа, сечение σ_0 имеет величину порядка газокинетического, v — относительная скорость соударения).

Результаты классического и квантового расчетов констант реакций фоторекомбинации (5) представлены на рис. 3. Дипольный момент перехода ${}^3\Pi_{0+u} \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$ восстановлен из экспериментальных данных по фотодиссоциации молекул Cl_2 и Br_2 [${}^9-11$] [$d^2(R_0) = 6 \cdot 10^{-40}$ СГСЭ для Cl_2 , $d^2(R_0) = 4 \cdot 10^{-38}$ СГСЭ для Br_2]. Его зависимость от межъядерного расстояния имеет вид: $d(R) = d(R_0)(R_0/R)^4$ [12].

Переход ${}^3\Pi_{0+u} \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$ является наиболее интенсивным в фоторекомбинационном спектре при низких температурах. Переход ${}^3\Pi_{1u} \rightarrow {}^1\Sigma_g^+$ слабее из-за меньшей величины дипольного момента. В случае рекомбинации атомов брома квантовый расчет совпадает с классическим, поскольку выполнен критерий (1), а в результате реакции образуются молекулы в высоковозбужденных колебательных состояниях. В случае рекомбинации атомов хлора при межъядерном расстоянии, близком к равновесному расстоянию на потенциальной кривой нижнего электронного терма, $U_2(R)$ совпадает со своим значением на бесконечности. Поэтому здесь интенсивно происходят излучательные переходы на нижние колебательные уровни основного терма и имеет место существенное отличие результатов классического и квантовомеханического расчетов.

2. Образование возбужденных молекул при столкновениях атомов может происходить посредством безызлучательного неадиабатического перехода из состояний непрерывного спектра одного электронного терма в связанные состояния другого терма. Это имеет место при пересечении или квазипересечении электронных термов. Образующиеся возбужденные молекулы излучают фотон и переходят в нижнее электронное состояние. Данный механизм фоторекомбинации носит название механизма инверсной преддиссоциации. Учитывая, что скорости образования и спонтанного безызлучательного развала возбужденных молекул связаны принципом детального равновесия, получим следующее выражение для полной константы фоторекомбинации:

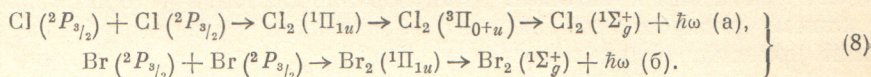
$$\alpha = \frac{g_2}{g_A g_B} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{\mu T} \right)^{3/2} \sum_{n,j} \frac{(2j+1)}{\tau_{nj}} \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_{nj}}{T}\right)}{1 + \frac{1}{\tau_{nj} w_{nj}}} \quad (6)$$

Здесь ε_{nj} — энергия образующихся возбужденных молекул, отсчитанная от границы непрерывного спектра начального состояния квазимолекулы, τ_{nj} и w_{nj} — их радиационное время жизни и вероятность спонтанного безызлучательного распада в единицу времени, n, j — колебательное квантовое число и вращательный момент возбужденной молекулы. В случае применимости модели Ландау—Зинера [8, 13], когда в результате безызлучательных переходов образуются молекулы в высоковозбужденных состояниях, а потенциальные кривые термов в области расстояний, где происходят переходы, можно аппроксимировать линейной зависимостью, вероятность перехода в единицу времени равна

$$w_{nj} = \frac{2V^2\omega}{\hbar v \Delta F} \quad (7)$$

Здесь v — относительная скорость сталкивающихся атомов, ω — частота колебания атомов в связанном состоянии, V — матричный элемент перехода.

Мы рассмотрим рекомбинацию атомов хлора и брома за счет неадиабатических переходов с терма ${}^1\Pi_{1u}$ на терм ${}^3\Pi_{0+u}$ с последующим излучательным переходом в основное электронное состояние



В данном случае неадиабатические переходы обусловлены взаимодействием вращения молекулы с движением электронов, и оператор возмущения равен $2BJ_xL_x$. J_x и L_x — операторы проекции полного момента молекулы и орбитального момента электронов на ось вращения молекулы. $B = \hbar^2/2\mu R_e^2$, R_e — точка пересечения термов. Для нахождения матричного элемента перехода V воспользуемся методом работы [14]. Представим электронные волновые функции «смешанных» термов ${}^3\Pi_{0+u}$ и ${}^1\Pi_{1u}$ в виде суперпозиции волновых функций термов LS -связи. При этом терм ${}^3\Pi_{0+u}$ есть смесь термов ${}^3\Pi_u$, ${}^3\Sigma_u^+$, ${}^3\Sigma_u^-$, а терм ${}^1\Pi_{1u}$ — смесь термов ${}^1\Pi_u$ и ${}^3\Sigma_u^+$. Вычисляя матричные элементы от оператора J_xL_x и подставляя результат в формулу (7), получим

$$w_{nj} = w_n j^2. \quad (9)$$

Формула (9) справедлива при больших значениях вращательного момента j . Именно эти значения вносят основной вклад в величину константы фоторекомбинации.

Произведем суммирование в формуле (6), учитывая, что радиационное время жизни слабо зависит от колебательного и вращательного квантовых чисел, а $\varepsilon_{nj} = \varepsilon_n + \hbar^2 j(j+1)/2\mu r_0^2$ (r_0 — равновесное расстояние на потенциальной кривой возбужденного электронного терма). Получим следующее выражение для константы фоторекомбинации:

$$a = \frac{g_2}{g_A g_B} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{\mu T} \right)^{1/2} \frac{4\pi r_0^2}{\tau} \sum_{n \geq n_0} e^{-\varepsilon_n/T} [1 - \beta_n e^{\beta_n} \text{Ei}(-\beta_n)]. \quad (10)$$

Здесь $\text{Ei}(x)$ — интегральная показательная функция, а $\beta_n = B/w_n \tau T$. Суммирование по n в формуле (10) происходит начиная с ближайшего уровня энергии ε_{n_0} , лежащего выше точки пересечения термов ${}^1\Pi_{1u}$ и ${}^3\Pi_{0+u}$. При $\beta_n \ll 1$ вторым слагаемым в квадратных скобках в формуле (10) можно пренебречь и получить более простое выражение для константы фоторекомбинации

$$a = \frac{g_2}{g_A g_B} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{\mu T} \right)^{1/2} \frac{4\pi r_0^2}{\tau} \sum_{n \geq n_0} \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{T}\right). \quad (11)$$

В обратном случае, когда $\beta_n \gg 1$, формула (10) преобразуется к виду

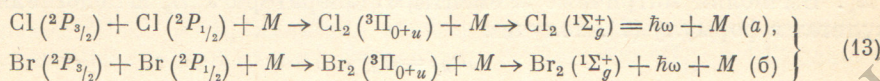
$$a = \frac{g_2}{g_A g_B} (4\pi r_0^2)^2 \left(\frac{\mu T}{2\pi\hbar^2} \right)^{1/2} \sum_{n \geq n_0} w_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{T}\right). \quad (12)$$

На рис. 3 приведены результаты расчета константы фоторекомбинации $a(T)$ для реакций (8). Величины энергий колебательных уровней возбужденной молекулы ε_n взяты из работ [15–17]. В случае рекомбинации атомов брома выполнено условие $\beta_n \gg 1$ и справедлива формула (12). Константа этой реакции резко растет с увеличением температуры. Для реакции рекомбинации атомов хлора $\beta_n \ll 1$, поэтому здесь $a(T)$ определяется формулой (11) и ее температурная зависимость является более плавной.

Формулы (8), (10)–(12) справедливы, если излучательный или спонтанный безызлучательный распад возбужденных молекул значительно быстрее их распада за счет столкновений с частицами газа. Этому условию удовлетворяет диапазон плотностей газа: $kN \ll w$, $kN \ll 1/\tau$. Константа столкновительного распада k может быть оценена из условия, что любое соударение с энергией, превышающей энергию диссоциации возбужденной молекулы, приводит к ее распаду, если частицы сближаются до расстояний порядка газокинетического радиуса. Эта оценка, являющаяся оценкой снизу, дает для константы распада $k \sim \sigma_0 (\Delta E/T) \langle v \rangle \times \exp(-\Delta E/T)$ (σ_0 — газокинетическое сечение, ΔE — энергия диссоциации возбужденной молекулы, причем $\Delta E \gg T$, $\langle v \rangle$ — средняя скорость соударения).

3. Наряду с рассмотренными механизмами существенную роль играет механизм тройного захвата. В результате тройных соударений с частицами газа образуются возбужденные молекулы, которые, высвечивая фотон, переходят в основное электронное состояние. Формулы для константы рекомбинации за счет этого механизма приведены в обзоре [2]. Однако они не учитывают тушение электронного возбуждения при столкновениях с частицами газа, которое существенно снижает скорость фоторекомбинации. Сделаем оценку, принимающую во внимание это явление.

Будем считать, что для реакций



тушение электронного возбуждения обусловлено соударениями с атомами хлора и брома. Величина константы тушения ($k_{\text{тум.}}$) приведена в работах [18, 19]. Приняв для константы столкновительного распада, детально обратного тройному захвату, сделанную в предыдущем разделе оценку, получим следующую формулу:

$$\alpha_{\text{рек.}} = \frac{g_2}{g_A g_B} \frac{4\pi r_0^2}{\tau} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{\mu T} \right)^{1/2} \sum_n \frac{\exp\left(\frac{D_n}{T}\right)}{1 + \frac{k_{\text{тум.}} T}{\sigma_0 \langle v \rangle D_n} \exp\left(\frac{D_n}{T}\right)}. \quad (14)$$

Здесь D_n — энергия диссоциации возбужденной молекулы, имеющей колебательное квантовое число n . Формула (14) получена из формулы (1.44) обзора [2] суммированием по вращательным уровням. Она справедлива при достаточно высоких плотностях газа ($N \gg 1/\tau\sigma_0 \langle v \rangle$), когда столкновительный распад возбужденных молекул преобладает над его излучательным распадом. Для реакций (13) это условие дает $N \gg 10^{16} \div 10^{17} \text{ см}^{-3}$. При меньших плотностях константа фоторекомбинации совпадает с константой тройного захвата.

С увеличением температуры от 300 до 4000 К $\alpha_{\text{рек.}}$, определяемая формулой (14), убывает от $\sim 10^{-18}$ до $\sim 10^{-20} \text{ см}^3/\text{с}$. Более точный расчет по этой формуле не имеет смысла, поскольку сама она является лишь довольно грубой оценкой.

Сопоставив сделанную оценку с результатами, представленными на рис. 2 и 3, можно сделать вывод о том, какой из механизмов фоторекомбинации является доминирующим при данной температуре газа. При этом надо иметь в виду, что механизм рекомбинации через образование квазидискретных состояний «работает» при плотностях газа ниже $10^{16} \div 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Диапазон плотностей, в котором работает механизм инверсной преддиссоциации, сильно зависит от температуры газа. Его верхняя граница меняется от 10^{20} см^{-3} при 300 К до $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при 4000 К.

В настоящее время довольно интенсивно идут экспериментальные исследования фоторекомбинации атомов галогенов. Полученные в данной работе результаты удобно использовать для анализа экспериментальных данных.

Литература

- [1] D. R. Bates. Month. Not. Roy. Astroph. Soc., *111*, 303, 1951.
- [2] Б. М. Смирнов, Г. В. Шляпников. «Химия плазмы», вып. 3, 130. Атомиздат, 1976.
- [3] Т. Каррингтон, Д. Гарвин. В сб.: Возбужденные частицы в химической кинетике, 124. «Мир», М., 1973.
- [4] D. V. Gibbs, E. A. Oguzlo. Can. J. Chem., *43*, 1905, 1965.
- [5] L. W. Vager, E. A. Oguzlo. J. Chem. Phys., *41*, 2926, 1964.
- [6] Г. В. Шляпников. Опт. и спектр., *39*, 845, 1975.
- [7] Г. В. Шляпников. Автореф. канд. дисс., ИАЭ, М., 1974.
- [8] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика. «Наука», М., 1974.
- [9] Дж. Калверт, Д. Питтс. Фотохимия. «Мир», М., 1969.
- [10] G. E. Gibson et al. Phys. Rev., *44*, 193, 1933.
- [11] L. Mathieson, A. J. G. Rees. J. Chem. Phys., *25*, 753, 1956.

- [12] А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов, Г. В. Шляпников. Опт. и спектр., 36, 1075, 1974.
- [13] Е. Е. Никитин. Теория атомно-молекулярных процессов в газах. «Химия», М., 1970.
- [14] Г. В. Шляпников, И. П. Шматов. Опт. и спектр., 45, 487, 1978.
- [15] А. Е. Douglas, Chz. Kn. Moller, B. P. Stoicheff. Can. J. Phys., 41, 1174, 1963.
- [16] J. A. Coxon. J. Mol. Spect., 37, 39, 1971.
- [17] J. A. Coxon. J. Quant. Spectr. Rad. Transf., 11, 443, 1971.
- [18] B. A. DeGraff, K. J. Lang. J. Phys. Chem., 74, 4181, 1970.
- [19] R. E. Huie, N. J. T. Long, B. A. Thrush. Chem. Phys. Lett., 44, 608, 1976.

Поступило в Редакцию 29 июля 1978 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ имени Ф. СКОРИНЫ