

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ АТОМОВ С МОЛЕКУЛАМИ

Ф. И. Далидчик и Г. К. Иванов

Рассматривается вопрос о взаимодействии возбужденного водородоподобного атома с нейтральной атомной частицей, имеющей низколежащие возбужденные состояния. Получены формулы для параметров псевдопересечения термов и автоионизационных ширин. Рассмотрены процессы неупругих атомно-молекулярных столкновений, сопровождающихся комбинированными электронно-колебательными переходами. Обсуждаются особенности рекомбинации электронов и положительных ионов в среде молекул, характеризующихся большими колебательными квантами.

Неупругие столкновения возбужденных атомов с молекулами, часто имеющие сечения порядка газокинетических, играют большую роль во многих практически важных физических явлениях. Они могут приводить, например, к образованию инверсии заселенностей колебательных уровней молекул, между которыми возможен лазерный переход. В настоящей работе основные особенности взаимодействия возбужденного водородоподобного атома  $A^*$  с нейтральной молекулой  $B$  рассматриваются в длинноволновом приближении, когда длина волны слабосвязанного электрона в атоме  $\lambda | \lambda = \sqrt{2|E|} |$  существенно превышает размеры молекулы  $\rho \sim 1$   $|e=m=\hbar=1|$ . Ранее это же приближение использовалось при рассмотрении взаимодействия  $A^*$  с нейтральной бесструктурной частицей, например атомом в основном электронном состоянии [1, 2]. Учет многоканального характера взаимодействия электрона с короткодействующими центрами недавно был дан в работе [3] при рассмотрении системы  $e-H_2$ .

Обобщая ранее полученные результаты для электрона во взаимодействующей системе  $A^*B$  при учете неупругих переходов в частице  $B$ , имеем уравнение для оператора сдвига уровней  $\hat{\epsilon}$ , аналогичное уравнению (3) работы [2]

$$\hat{\epsilon} = \hat{t} \hat{G}^r \hat{\epsilon}. \quad (1)$$

Здесь все операторы следует считать матрицами, соответствующими энергетически различным состояниям молекулы  $B$ . Так, оператор столкновения электрона с молекулой в длинноволновом приближении  $\hat{t} = -2\pi \hat{L}(E) \delta(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ , где  $\hat{L}$  — матрица, диагональные  $L_{ss}$  и недиагональные  $L_{ss'}$  элементы которой есть соответственно амплитуды упругого и неупругого рассеяния электрона на молекуле ( $\mathbf{r}, \mathbf{R}$  — радиус-векторы электрона и молекулы).  $\hat{G}^r$  — диагональная матрица:  $(G^r)_{ss'} = \delta_{ss'} G_{E-\epsilon_s}^r(\mathbf{R}, \mathbf{R})$ , где  $G_{E-\epsilon_s}^r(\mathbf{R}, \mathbf{R})$  — регуляризованная функция Грина слабосвязанного электрона в атоме с энергией  $E-\epsilon_s$ ,  $\epsilon_s$  — энергия возбуждения  $s$ -го состояния молекулы ( $\epsilon_s > 0$ ).

Условие однозначной разрешимости уравнения (1)

$$\det | \delta_{ss'} + 2\pi [\hat{L} \hat{G}^r(\mathbf{R}, \mathbf{R})]_{ss'} | = 0 \quad (2)$$

определяет положение стационарных и квазистационарных уровней энергии электрона  $E_n^{(s)}(R)$ .

Энергетическая зависимость амплитуд многоканального рассеяния в длинноволновом приближении известна [4]

$$\hat{L} = (\hat{\alpha} - \hat{\lambda})^{-1}, \quad \alpha_{ss'} = \delta_{ss'} \sqrt{2(\varepsilon_s - E)}. \quad (3)$$

Здесь  $\hat{\lambda}$  — независящая от энергии матрица, элементы которой могут быть восстановлены из экспериментальных данных по рассеянию медленных электронов на молекуле или же найдены расчетным путем.

В приближении, учитывающем лишь упругое рассеяние электрона на молекуле, уравнение (2) имеет вид

$$\prod_s [\alpha_s - \alpha_s - 2\pi G_{E-\varepsilon_s}^r(\mathbf{R}, \mathbf{R})] = 0 \quad (4)$$

и определяет семейства невзаимодействующих электронных термов  $E_n^{(s)}(R)$ , отвечающих различным состояниям молекулы. Неупругое рассеяние электрона на молекуле, описываемое недиагональными элементами матрицы  $\hat{L}$ , определяет взаимодействие этих термов, наиболее существенное в точках их пересечения. В то же время для состояний, отвечающих возбужденной молекуле, в области положительных энергий  $E > 0$  неупругие процессы приводят к появлению у термов  $E_n^{(s)}$  автоионизационной ширины  $\Gamma$ .

### Переходы в дискретном спектре

Для молекул, у которых под действием электронов существенны переходы лишь между соседними колебательными уровнями, при расчете малого взаимодействия пересекающихся атомных термов  $E_n^{(s)}$  и  $E_{n'}^{(s')}$  достаточно в (2) ограничиться двухрядными матрицами

$$\hat{L} = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} \alpha_2 - \kappa_2 & \beta \\ \beta & \alpha_1 - \kappa_1 \end{vmatrix}, \quad \Delta = (\alpha_1 - \kappa_1)(\alpha_2 - \kappa_2) - \beta^2 \quad (5)$$

и  $\hat{G}^r$  с элементами  $G_{E-\varepsilon_s}^r$  ( $s = 1, 2$ ), рассчитываемыми в полюсном приближении

$$G_{E-\varepsilon_s}^r = \frac{D_n}{E - \varepsilon_s - E_n} + N_s(R); \quad (6)$$

$D_n = \sum_{\nu} |\Phi_{n\nu}|^2$ ,  $E_n$  — энергия  $n$ -го уровня изолированного атома  $A^*$ ,  $\Phi_{n\nu}$  — соответствующая волновая функция, суммирование учитывает возможное вырождение.  $N_s(R)$  определяется вкладом сплошного спектра и тех неучитываемых полюсным членом дискретных состояний, классическая орбита которых охватывает возмущающий центр.

Условие применимости полюсного приближения сводится к малости сдвига  $n$ -го уровня по сравнению с расстояниями до соседних уровней

$$|2\pi L D_n(R)| \ll |E_n - E_{n\pm 1}|. \quad (7)$$

Для водородоподобных состояний в области  $R < 2n^2$ , характерной для классического движения электрона, это приводит к требованию, чтобы расстояние между атомом и молекулой было достаточно велико

$$R \gg L^2.$$

В этих условиях слагаемым  $N_s(R)$  в (6) можно пренебречь.

В области подбарьерного движения электрона  $R > 2n^2$  вычеты функций Грина экспоненциально малы, вследствие чего в (6) необходимо, вообще говоря, учитывать и  $N_s(R)$

$$N_s(R) = \alpha_s(R) - \alpha_s(\infty), \quad \alpha_s(R) = \sqrt{\varepsilon_s - E - \frac{2}{R}}.$$

В окрестности точки пересечения термов с учетом их взаимодействия при  $\beta \ll \kappa_{1,2}$ , пользуясь (2), (5) и (6), находим

$$\left. \begin{aligned} E_{n,n'}^{(1),(2)} &= \frac{1}{2} [\varepsilon_n^{(1)} + \varepsilon_{n'}^{(2)} \pm \sqrt{(\varepsilon_n^{(1)} - \varepsilon_{n'}^{(2)})^2 + 4V_{12}^2}], \\ \varepsilon_n^{(1)} &= E_n + \varepsilon_1 - 2\pi L_{11}(E_n) D_n(R), \\ \varepsilon_{n'}^{(2)} &= E_{n'} + \varepsilon_2 - 2\pi L_{22}(E_{n'}) D_{n'}(R), \\ V_{12} &= 2\pi |L_{12}| \sqrt{D_n(R) D_{n'}(R)}, \quad L_{12} = \beta L_{11} L_{22}. \end{aligned} \right\} (8)$$

Отметим, что в соответствии с (6) входящие в (8) и последующие формулы амплитуды имеют вид

$$L_{ss} = (\alpha_s + N_s(R) - \kappa_s)^{-1}.$$

Если молекула  $B$  образует устойчивый отрицательный ион  $B^-$  (этому, как известно, отвечает  $\kappa_s > 0$ ), то помимо атомных термов  $E_n^{(s)}(R)$  система имеет семейство ионных термов

$$E_{B^-}^{(s)}(R) = -\frac{\kappa_s^2}{2} + \varepsilon_s - \frac{1}{R} \quad (9)$$

в точках  $R_s = [-(\kappa_s^2/2) + \varepsilon_s - E_n]^{-1}$ , пересекающих атомные. При этом только в случае  $\varepsilon_s > \kappa_s^2/2$  точки пересечения термов располагаются в пределах классически разрешимого движения электрона  $R_s < R_n = 2n^2$ , где неупругие процессы наиболее существенны. С этой точки зрения интересен случай существования квазистационарного молекулярного отрицательного иона  $B^-$ , отвечающего электронно возбужденной молекуле, виртуальным образованием которого определяется резонансный характер взаимодействия электрона с молекулой (как, например, у  $N_2$ ). Здесь  $\Delta \gg \varepsilon_0$  ( $\Delta$  — энергия электронного возбуждения молекулы),  $\varepsilon_0 = \kappa_0^2/2$  — энергия связи электрона в  $B^-$ , так как величина  $\tilde{\varepsilon} = \Delta - \varepsilon_0 > 0$  соответствует положению резонанса в рассеянии электрона на невозбужденной молекуле  $B$ . Соответствующие этому случаю  $\hat{\kappa}$ - и  $\hat{L}$ -матрицы могут быть представлены в виде

$$\hat{\kappa} = \begin{vmatrix} \kappa_0 & \beta_1 & \dots & \beta_N \\ \beta_1 & \kappa_1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \beta_N & 0 & \dots & \kappa_N \end{vmatrix}, \quad \hat{L} = (\hat{\kappa} - \hat{\kappa})^{-1}. \quad (10)$$

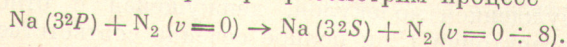
Здесь индекс «0» относится к электронно возбужденному состоянию молекулы (это состояние, как промежуточное, не детализируется). Положение и ширина автоионизационного уровня молекулярного иона  $E_{B^-} = E_r - i\Gamma/2$  определяются полюсами  $\hat{L}$ -матрицы, т. е. являются корнями уравнения  $\kappa - \alpha_0 = \sum_s [\beta_s^2 / (\kappa_s - \alpha_s)]$ , откуда

$$\Gamma = 2\kappa_0 \sum_{s(\varepsilon_s < \tilde{\varepsilon})} \beta_s^2 \frac{\alpha_s}{\kappa_s^2 + \alpha_s^2}, \quad \alpha_s = \sqrt{2(\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_s)}. \quad (11)$$

При конечных  $R$  в точках  $R = (\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_s)^{-1}$  автоионизационный терм пересекает границу сплошного спектра серии  $E_n^{(s)}$ , а в точках  $R = (\tilde{\varepsilon} - E_n - \varepsilon_s)^{-1}$  атомные термы, при этом величина взаимодействия (если она не превышает разности между ближайшими уровнями), согласно (2), (6) и (10), есть

$$V_{B^-, E_n^{(s)}} = \beta_s L_{ss} \sqrt{2\pi\kappa_0} D_n(R). \quad (12)$$

В качестве конкретного примера рассмотрим процесс



Отметим, что роль автоионизационного состояния  $N_2^-$ , которому соответствует резонанс в  $e - N_2$  рассеянии при энергии  $\tilde{\varepsilon} \approx 2.5$  эв подчеркивалась ранее в [6]. Используя функции Слетера [7] для  $\Phi_{3P}$  и  $\Phi_{3S}$ , по формуле (12) находим величины взаимодействия ионного терма  $N_2^- [E_{N_2^-}(R) = \tilde{\varepsilon} - (1/R)]$  с пересекаемыми им атомными термами  $3^2P$  и  $3^2S$ :  $V_{P, v=0} =$

$= 0.1\beta_1 L_{11}$  (пересечение в точке  $R=5$ );  $V_{S,0} = 0.08\beta_1 L_{11}$  ( $R=3.5$ );  $V_{S4} = 0.05\beta_4 L_{44}$  ( $R=4.4$ );  $V_{S8} = 0.03\beta_8 L_{88}$  ( $R=5.3$ ). Параметры  $\beta_s L_{ss}$  оценим, воспользовавшись формулой (11) и известным экспериментальным значением ширины  $E_{N_2}$ -терма  $\Gamma = 0.1$  эв [5].

При тепловых энергиях  $v_{ст.} \sim 2 \cdot 10^{-4}$  а. е. и параметры Ландау—Зинера  $\zeta_s = (2\pi V_s^2 / v_{ст.}) R^2 \sim 1$ , так что сечение  $\sigma \sim 10^{-15}$  см<sup>2</sup> в согласии с имеющимися экспериментальными данными [8]. На основании этих оценок можно сказать также, что, поскольку  $\zeta_s \sim 1$ , наиболее вероятны переходы из  $3^2P$ -состояния на соседние термы, т. е. в данном случае в  $3^2S$ -состояния с  $v=7$  и  $v=8$ . Это также находится в соответствии с экспериментом.

### Переходы в непрерывном спектре

Для простоты этот случай рассмотрим в двухканальном приближении, учитывая лишь одно возбужденное состояние молекулы ( $\omega$  — энергия возбуждения). Автоионизационная ширина термов этого состояния  $\Gamma_n(R)$  в области энергий  $0 < E < \omega$  определяется возможностью обмена энергией между возбужденной молекулой и электроном (аналог эффекта Пеннинга) и в рамках сформулированной модели может быть найдена без привлечения теории возмущений по величине электрон-молекулярного взаимодействия. Для случая слабой связи каналов ( $L_{12} \ll L_{11}, L_{22}$ ) характеристическое уравнение (2) при  $R \gg \kappa_1^{-2}$  можно представить в виде

$$2\pi \tilde{L}_{22}(E) G_{E-\omega}^r(\mathbf{R}, \mathbf{R}) = -1 \quad (E^{(1)} = E, E^{(2)} = E - \omega), \quad (13)$$

где при  $\kappa_2^2 \gg (E - \omega)$   $\tilde{L}_{22}(E) = L_{22}(E) - 2\pi i |L_{12}|^2 \text{Im} G_E(\mathbf{R}, \mathbf{R})$  — эффективная амплитуда упругого рассеяния электрона на возбужденной молекуле, мнимая часть которой учитывает неупругий обмен энергией. В однополюсном приближении (6) на основании (13) получаем

$$E_n^{(2)} = E_n + \omega + \Delta_n(R) - \frac{i}{2} \Gamma_n(R), \quad (14)$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta_n(R) &= -2\pi L_{22} D_n(R), \\ \Gamma_n(R) &= 8\pi^2 |L_{12}|^2 D_n(R) \text{Im} G_E(\mathbf{R}, \mathbf{R}). \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

При  $R > 2n^2$   $D_n(R) \sim \exp(-2R/n) \ll 1$ , т. е.  $\Gamma_n(R)$  и вероятность автоионизации экспоненциально малы. При  $1 < R < 2n^2$ , пользуясь приближением ВВК для волновых функций, находим

$$\text{Im} G_E(\mathbf{R}, \mathbf{R}) = -\frac{k(R)}{2\pi}, \quad k(R) = \sqrt{2\left(E + \frac{1}{R}\right)} \quad (16)$$

и для вырожденных состояний водородоподобного атома

$$D_n(R) = \frac{k_n(R)}{2\pi^2 n^3}, \quad k_n(R) = \sqrt{2\left(E_n + \frac{1}{R}\right)}.$$

Отметим, что с помощью формулы (13) легко определить и ширину автоионизационного состояния молекулярного иона в поле кулоновского центра

$$\Gamma_{B^-}(R) = \frac{4\pi\kappa_2\beta^2 \text{Im} G_{\tilde{E}}(\mathbf{R}, \mathbf{R})}{\kappa_1^2 + |2\pi \text{Im} G_{\tilde{E}}(\mathbf{R}, \mathbf{R})|^2}, \quad \text{где } \tilde{E} = E_r - \frac{1}{R}. \quad (17)$$

Вероятность ионизации атома  $A^*$  с уровня  $E_{n_i}$  при столкновении с колебательно возбужденной молекулой, движущейся с относительной скоростью  $v_{ст.}$  по траектории  $C$ , и полное сечение соответственно равны

$$W_C = 1 - \exp\left(-\int_C \Gamma \frac{dz}{v_{ст.}}\right), \quad (18)$$

$$\sigma = \frac{\pi}{n_i^2} \int W_C \rho_C d\rho_C, \quad (19)$$

$p_c$  — прицельный параметр. Множитель  $n_i^{-2}$  в (19) учитывает тот факт, что в поле короткодействующего центра только одно из  $n_i^2$  состояний возбужденного атома претерпевает существенный сдвиг и уширение уровня.

Из формул (17), (18) и (19) следует, что при условии  $|L_{12}|^2 \gg n_i^3 v_{ст.}$  сечение ионизации близко к значению  $\sigma \sim 4\pi n_i^2 \gg 1$ . В другом (более типичном) случае  $|L_{12}|^2 \ll n_i^3 v_{ст.}$

$$\sigma = \frac{256}{15} \frac{|L_{12}|^2}{v_{ст.} n_i} F\left(-\frac{1}{2}, 2, \frac{7}{2}; -k^2 n_i^2\right), \quad k = \sqrt{2(E_{n_i} + \omega)}, \quad (20)$$

$F$  — гипергеометрическая функция. При  $kn_i \ll 1$   $\sigma = (256/15) (|L_{12}|^2/n_i v_{ст.})$ , т. е. ридберговское сгущение уровней атома приводит к конечным значениям сечения уже при нулевой энергии выбиваемого электрона. При  $kn_i \gg 1$  роль кулоновского притяжения незначительна и  $\sigma = (4\pi k/v_{ст.}) |L_{12}|^2$ .

Из приведенных выше формул следует, что при медленных столкновениях, несмотря на малую вероятность неупругого перехода в молекуле ( $L_{12} \ll L_{11}, L_{22}$ ), сечение ионизации может оказаться довольно большим. Так, при столкновении возбужденного водородоподобного атома  $A^*$  с молекулой  $H_2$ , находящейся в возбужденном колебательном состоянии  $v=1$ , при энергии столкновения  $\sim 1$  эв сечение ионизации с уровней  $|E_{n_i}| < \omega$   $\sigma \sim 10^{-14}$  см<sup>2</sup>.

В заключение рассмотрим обратный ионизации процесс рекомбинации электронов и положительных ионов в среде молекул, характеризующихся большим колебательным квантом. Используя принцип детального равновесия для столкновения трех частиц [9] и предполагая максвелловское распределение для электронов, для вероятности перехода в единицу времени из сплошного спектра на уровень  $E_n$  дискретного имеем

$$\beta = 2\pi^{3/2} \frac{\sigma_0}{\theta} \left(\frac{|E_n|}{\theta}\right)^{1/2} e^{-E'/\theta}, \quad (21)$$

где  $E' = E_n + \omega$ ,  $\sigma_0 = (256/15) |L_{12}|^2$  (при  $E' \ll \omega$ ),  $\theta = k_B T$ ,  $T$  — температура электронного газа,  $k_B$  — постоянная Больцмана.

$\beta N$  ( $N$  — концентрация молекул) имеет тот же порядок величины при  $N \sim 10^{19}$  см<sup>-3</sup>, что и коэффициент рекомбинации электронов за счет упругих столкновений с молекулами  $\eta$  [10] (для тяжелых молекул  $\beta N$  превышает  $\eta$ ), однако в рассматриваемом здесь случае сразу же заселяются значительно более глубокие уровни, причем, если разность между уровнями, на которые попадает электрон  $\Delta E_n \sim n^{-3}$ , превышает энергию электронов  $\theta$ , имеет место избирательная заселяемость уровня  $E_n \approx -\omega$ .

#### Литература

- [1] И. В. Комаров, Л. А. Погорельый, А. С. Тибилон. Опт. и спектр., 27, 198, 1969.
- [2] Ф. И. Далидчик, Г. К. Иванов. Ж. прикл. спектр., 13, 363, 1970.
- [3] Ю. Я. Демков, В. Н. Островский. ЖЭТФ, 59, 1765, 1970.
- [4] M. Ross, G. Schaw. Ann. of Phys., 13, 747, 1961.
- [5] Б. М. Смирнов. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. Атомиздат, М., 1968.
- [6] Е. Е. Никитин. Успехи химии, 37, 1669, 1968.
- [7] I. Slater. Phys. Rev., 36, 457, 1930.
- [8] R. G. W. Norrish, W. Smith. Proc. Roy. Soc., A176, 295, 1940; I. R. Hurler. J. Ch. Phys., 41, 3911, 1963.
- [9] М. И. Чибисов. ЖЭТФ, 49, 652, 1965.
- [10] Л. П. Питаевский. ЖЭТФ, 42, 1326, 1962.

Поступило в Редакцию 11 ноября 1971 г.