

ПЕРЕЗАРЯДКА АТОМНОГО ИОНА НА ДИПОЛЬНОЙ МОЛЕКУЛЕ

Р. З. Витлина

Процесс перезарядки иона на молекуле в отличие от перезарядки иона на атоме имеет ряд особенностей. Взаимодействие иона с молекулой существенно зависит от ориентации молекулярной оси и это заметно усложняет расчет. Процессу перезарядки могут также сопутствовать процессы возбуждения внутренних степеней свободы (колебательных и вращательных состояний) системы.

Рассмотрим реакцию типа



Пусть молекула BC имеет дипольный момент d . В этом случае одному из состояний перезаряжающейся системы соответствует заряд-дипольное взаимодействие, а другому состоянию — более слабое поляризационное, которым мы здесь пренебрежем. Дальнейшая часть потенциала взаимодействия молекулы с ионом имеет вид

$$U = -\frac{(dR)}{R^3} = -de \frac{(x \cos \beta + \rho \sin \beta)}{(x^2 + \rho^2)^{3/2}} \sin \theta. \quad (2)$$

Здесь углы β и θ характеризуют ориентацию молекулярной оси в пространстве, R — расстояние между перезаряжающимися частицами, ρ — прицельный параметр, координата x определяется как $x = \sqrt{R^2 - \rho^2}$ при сближении и $x = -\sqrt{R^2 - \rho^2}$ при разлете.

Если время соударения достаточно мало, то ось молекулы в течение этого времени можно считать фиксированной. Это справедливо при следующем условии на энергию соударения ϵ :

$$\epsilon \gg \epsilon_{вр.} (\rho/a_0)^2, \quad (3)$$

где $\epsilon_{вр.}$ — характерное расстояние между вращательными уровнями. Условие (3) означает нарушение адиабатичности относительно вращательных переходов. С заметной вероятностью возбуждаются такие вращательные уровни k , для которых выполняется условие

$$E_k (\rho/v) \sim (k^2/J_0) (\rho/v) \leq 1, \quad (4)$$

где J_0 — момент инерции молекулы, v — относительная скорость соударения. Сдвиг электронного уровня молекулы из-за возбуждения вращательных состояний можно оценить из условия (4)

$$E_k \sim k^2/J_0 \sim v/\rho. \quad (5)$$

Чтобы можно было пренебречь колебательными переходами в молекулярном спектре, необходимо ввести следующее ограничение сверху на энергию соударения.

$$\epsilon \leq \frac{me^4}{\hbar^2} \left(\frac{\rho}{a_0} \right)^2. \quad (6)$$

Таким образом, рассматриваемая область энергий ограничена неравенствами (3) и (6).

Расстройка электронных уровней молекулы и атома Δ считается достаточно большой в том смысле, что сечение процесса типа Розена—Зинера экспоненциально мало ($\Delta \gg \gamma v$, где $\gamma^2/2 = E$ — энергия электронного уровня).

Если в некоторой области значений параметров ρ , β , θ , уравнение

$$\Delta + U = \Delta - de \frac{(x \cos \beta + \rho \sin \beta)}{(x^2 + \rho^2)^{3/2}} \sin \theta = 0 \quad (7)$$

как функция x имеет вещественные решения, то это говорит о наличии точек псевдопересечения термов системы (1). Введем обозначение $f(x/\rho, \beta) = [(x/\rho \cos \beta + \sin \beta) / \{(x^2/\rho^2) + 1\}^{3/2}]$. Тогда уравнение (7) можно переписать в виде

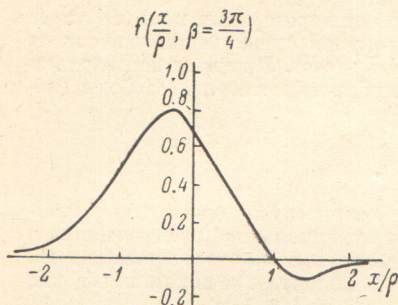
$$\Delta = \frac{de}{\rho^2} \sin \theta f\left(\frac{x}{\rho}, \beta\right). \quad (8)$$

Функция $f(x/\rho, \beta = 3\pi/4)$ изображена на рисунке. Для определенности будем считать Δ положительной величиной, хотя знак Δ в данном случае несуществен. Обозначим $f(x_{\max}/\rho, \beta) = \varphi(\beta)$. Для прицельных параметров, удовлетворяющих условию $\rho \leq \sqrt{(de/\Delta)} \varphi(\beta) \sin \theta = R_0 \varphi(\beta) \sin \theta$, уравнение (8) имеет два вещественных решения: $x_{1кр.}(\rho, \beta, \theta)$ и $x_{2кр.}(\rho, \beta, \theta)$. Так как вклад в сечение дают большие ρ и расстоя-

ние между критическими точками $\sim \rho$, их можно считать далекими друг от друга. Заметим, что переходы между вращательными подуровнями дают лишь малое изменение Δ [формула (5)]

$$\Delta \gg \gamma v \gg E_k \sim \gamma v \frac{1}{\gamma \rho},$$

что приводит к незначительному изменению координат точек псевдопересечения. Выражение для вероятности перезарядки можно получить простым обобщением формулы Ландау—Зинера на случай, когда точки псевдопересечения при сближении и разлете различны. В результате получаем



$$W = \varepsilon(x_{1\text{кр.}}) [1 - \varepsilon(x_{2\text{кр.}})] + \varepsilon(x_{2\text{кр.}}) [1 - \varepsilon(x_{1\text{кр.}})],$$

$$\varepsilon(x_{\text{кр.}}) = \exp \left\{ - \frac{2\pi H_{12}^2(x_{\text{кр.}})}{v \left| \frac{dU}{dx} \right|_{x_{\text{кр.}}}} \right\}, \quad (9)$$

где H_{12} — интеграл перекрытия волновых функций системы ион—молекула.

Сечение перезарядки при заданной ориентации молекулярной оси имеет вид

$$\sigma = 2\pi \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} W(\rho, \beta, \theta) \rho d\rho d\beta d\theta \quad (10)$$

Физический смысл имеет усредненное по всевозможным ориентациям оси в пространстве сечение, которое равно

$$\sigma = \frac{1}{2} \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} \int_0^\pi W(\rho, \beta, \theta) \rho d\rho d\beta d\theta \quad (11)$$

Выберем в качестве примера перезаряжающейся пары Kr^+ и CO : $\Delta = 0.01$ эв, $d = 0.1$ ат. ед. Мы провели численное интегрирование сечения (11) как функции отношения скоростей v_0/v , где $v_0 = e^2/\hbar$ — характерная атомная скорость. Значения сечения при различных v_0/v приведены в таблице

v_0/v	10^2	$4 \cdot 10^2$	$8 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^3$	$6 \cdot 10^3$	10^4	10^5	10^6	10^7
σ/a_0^2	103	120	127.9	136.9	147	151.6	163	157	122.5

Для галогидных соединений щелочных металлов, обладающих большим дипольным моментом, характеризующий сечение перезарядки параметр $R_0 = \sqrt{\frac{de}{\Delta}}$ становится большим при расстройках порядка десятых долей электронвольта. Например, для пары B^+ и LiJ : $\Delta = 0.2$ эв, $d = 6.6$ ат. ед. и $R_0 = 30 a_0$. Ситуация, подобная рассмотренной, имеет место при перезарядке возбужденного водорода на ионе. Штарковское расщепление термов в водороде, равное $\pm de/R^2$ ($n=2$), также приводит к возникновению точки псевдопересечения термов, которую можно найти из уравнения

$$de/R_0^2 = \Delta.$$

Вычисление вероятности перезарядки процесса с участием возбужденного водорода аналогично проведенному в работе [1]. Необходимо заметить, что наличие точки псевдопересечения не зависит от знака Δ как для перезарядки с участием дипольной молекулы, так и для перезарядки с участием возбужденного водорода. В этом состоит отличие рассмотренной ситуации от обычной перезарядки типа Ландау—Зинера, когда одному из состояний квазимолекулы соответствует сильное кулоновское взаимодействие [2].

В заключение благодарю А. В. Чаплика за ценные замечания при выполнении работы.

Литература

- [1] Р. З. Витлина, А. В. Чаплик. ЖЭТФ, 58, 1798, 1970.
[2] Б. М. Смирнов. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. Атомиздат, 1968.

Поступило в редакцию 16 апреля 1973 г.