

02;12

О хемоионизации молекул галогеноводородов при столкновении с метастабильными атомами гелия

© Г.В. Клементьев, В.А. Картошкин, В.Д. Мельников

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 30 января 1997 г.)

Обнаружена аномалия температурной зависимости сечения хемоионизации молекул HBr метастабильными атомами гелия — He⁺(2³S₁). Показано, что существенное влияние на формирование аномалии температурной зависимости оказывает анизотропия взаимодействия, обусловленная вращением молекулы HBr.

В [1] была экспериментально определена температурная зависимость сечения хемоионизации молекул хлористого водорода триплетными метастабильными атомами гелия. В интервале 130–300 К наблюдалось резкое возрастание полного сечения хемоионизации при понижении температуры ($\sigma(T) \sim T^{-1.4}$), не наблюдавшееся ранее ни для одной из систем. Было высказано предположение о заметной роли анизотропии взаимодействия, которая проявляется по-разному при разных температурах вследствие вращения молекулы HCl. Поэтому естественным является интерес к дальнейшему продолжению исследований взаимодействия метастабильных атомов гелия с такими двухатомными молекулами, в которых, во-первых, осуществляется сильная химическая связь и, во-вторых, достаточно большая величина (порядка 10 cm^{-1}) вращательной константы R . В настоящей работе в качестве такой молекулы была взята молекула HBr. Была определена температурная зависимость сечения хемоионизации этой молекулы атомами He(2³S₁) в температурном интервале 220–300 К и дано объяснение этой зависимости, основанное на учете влияния вращения молекулы галогеноводорода.

При столкновении атома He(2³S₁) с молекулой бромистого водорода основную роль в тушении метастабильного возбуждения играет пеннинговская ионизация с образованием атома гелия в основном состоянии, молекулярного иона HBr и электрона, наряду с которой происходят ассоциативная ионизация с образованием атомов водорода или хлора как непосредственно, когда образуются H, Br⁺ (или H⁺, Br) и электрон, так и с перестраиванием, когда образуются HeBr⁺, H (или HeH⁺, Br) и электрон. В эксперименте определялось полное сечение неупругого процесса — хемоионизации. С этой целью в камере поглощения, содержавшей смесь He–HBr, возбуждался газовый разряд и осуществлялась оптическая ориентация триплетных метастабильных атомов гелия в продольном магнитном поле, используя циркулярно поляризованное излучение гелиевой лампы. Определялись ширины линий магнитного резонанса атомов гелия в триплетном метастабильном состоянии и выделялся вклад в ширину линии, обусловленный добавлением бромистого водорода, с использованием методики, детально описанной ранее [2]. Абсолютная ошибка

в определении константы скорости хемоионизации $C(T)$ не превышала 20%, а относительная ошибка (при изменении температуры) была по крайней мере в 2 раза меньше, поскольку в ней в значительной степени исключается ошибка, связанная с неточностью в определении парциального давления бромистого водорода. Интенсивность разряда поддерживалась по возможности минимальной, с тем чтобы ротационная температура как можно меньше отличалась от температуры камеры поглощения. Использовался набор камер поглощения с давлением HBr $5 \cdot 10^{-4}$ и $7 \cdot 10^{-4}$ Torr (при 300 К). Полученная таким образом экспериментальная зависимость приведена на рис. 1. При $T = 220$ К значение константы скорости $C = 120 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \pm 20\%$, что дает для сечения величину $\sigma = 109 \text{ \AA}^2$ (или 390 а.е.). При $T = 300$ К эта величина уменьшается до $85 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \pm 20\%$, что соответствует сечению $\sigma = 66 \cdot \text{ \AA}^2$ (или 240 а.е.). Последнюю величину можно сопоставить с известной ранее величиной, полученной в эксперименте с распадающейся плазмой $C = 100 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \pm 30\%$ [3]. Таким образом, в интервале 220–300 К сечение может быть представлено в виде $\sigma(T) \sim T^{-1.5}$, т.е., как и для системы He(2³S₁)–HCl, зависимость является очень резкой.

При объяснении результатов эксперимента следует иметь в виду следующие обстоятельства: во-первых, кинетическая энергия атомных частиц в газовом разряде различна в соответствии с максвелловским распределением и, во-вторых, вращательное движение в молекуле HBr приводит к анизотропии взаимодействия этих молекул с метастабильными атомами гелия, каковая может существенно проявиться при небольших значениях вращательного квантового числа j .

Пусть относительное движение двух атомных частиц определяется эффективным сферическим симметричным потенциалом

$$U_{\text{eff}} = \frac{B}{r^n} - \frac{C}{r^6} + \frac{l(l+1)}{2\mu i^2}, \quad (1)$$

где использована атомная система единиц; r — расстояние между частицами; μ — приведенная масса; n, B, C — постоянные; квантовое число l соответствует относительному движению частиц.

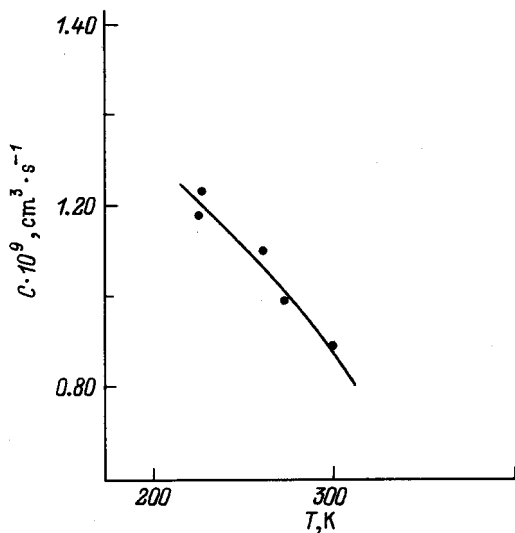


Рис. 1. Температурная зависимость константы скорости хемоионизации бромистого водорода метастабильными атомами гелия.

В работе [4] проведено достаточно подробное рассмотрение вопроса о поведении сечения хемоионизации при низких энергиях относительного движения для потенциала (1) с $n = 10$. Характерное для этих энергий уменьшение сечения с повышением энергии (типа $\sigma(E) \sim E^{-5/6}$) происходит, когда эффективный потенциал (l) имеет ярко выраженный минимум (рис. 2), что хорошо выполняется для парциальных волн

$$\left(l + \frac{1}{2}\right) < \left(l + \frac{1}{2}\right)_{\text{lim}} = 0.74 \cdot C \left(\frac{\mu}{B}\right)^{1/2}, \quad (2)$$

причем высота потенциального горба для предельной волны

$$U_{\text{max}}^{\text{lim}} = 0.056 \cdot C^{5/2} \cdot B^{-3/2}. \quad (3)$$

Пока выполняется условие (2), положение минимума очень мало зависит от номера парциальной волны

$$r_{\text{min}} = \left(\frac{5B}{3C}\right)^{1/4} \left(1 + \frac{y}{16}\right), \quad (4)$$

где

$$y = \frac{10B(l + (1/2))^2}{9\mu C^2}. \quad (5)$$

При этом при кинетической энергии относительного движения атомных частиц E максимальное сближение частиц (r_0) определяется выражением

$$r_0 = \left(\frac{B}{C}\right)^{1/4} \left[1 + \frac{B(l + (1/2))^2}{8\mu C^2}\right] \left(1 - 0.015 \frac{E}{U_{\text{max}}^{\text{lim}}}\right), \quad (6)$$

т.е. мало меняется при небольших E и l , определяемых условием (2).

Для системы $\text{He}(2^3S_1)\text{-HBr}$ на основании правил для средних величин, если использовать данные из [5,6],

значения параметров сферически симметричного потенциала (1) таковы:

$$B = 1.4 \cdot 10^6, \quad C = 720. \quad (7)$$

Тогда предельное значение квантового числа l , согласно (2), $l_{\text{lim}} = 36$, а $U_{\text{max}}^{\text{lim}} = 6.3 \cdot 10^{-4}$. Поэтому при данной температуре T для частиц с энергией, меньшей $U_{\text{max}}^{\text{lim}}$, имеет место достаточно тесное сближение частиц и обеспечивается зависимость от энергии с показателем степени, близким к $s = 5/6$, а для частиц с большей энергией величина s заметно уменьшается. Таким образом, для объяснения экспериментально полученного значительно большего значения $s = 1.5$ нужно учесть другие особенности системы, а именно возникающие вследствие вращения молекулы HBr. В первую очередь это анизотропия взаимодействия, проявляющаяся в зависимости параметров потенциала (1) и автоионизационной ширины $\Gamma(R)$ от угла θ между осью молекулы и линией, соединяющей атомные частицы. Эта зависимость сравнительно мало влияет на положение и величину максимума эффективного потенциала (1), значительно больше на положение и особенно на величину минимума этого потенциала и, наконец, положение r_0 меняется очень значительно (на 1–2 а.у.), так что автоионизационная ширина $\Gamma(R)$ может увеличиться в несколько раз, если учесть экспоненциальный характер зависимости этой величины от расстояния. Однако анизотропия взаимодействия проявляется только в том случае, когда вращение молекулы является достаточно медленным

$$\frac{\alpha}{2R(j + 1/2)} > \frac{\Delta r}{v}, \quad (8)$$

где α — допустимый угол поворота молекулы за время эффективного взаимодействия (вблизи точки поворота

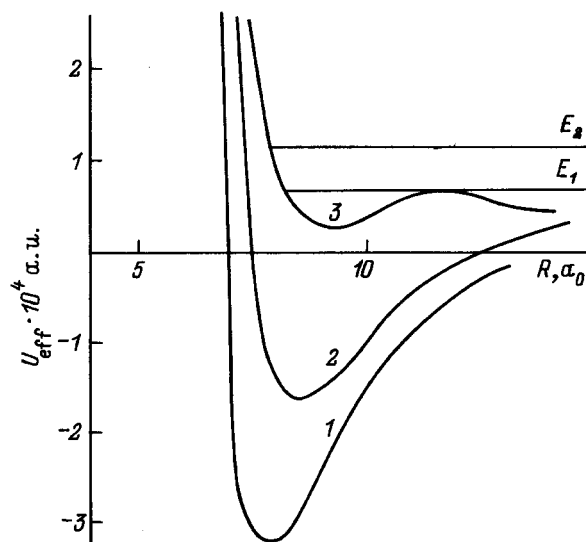


Рис. 2. Потенциал типа Леннарда–Джонса с параметрами $B = 1.4 \cdot 10^6$, $C = 7 \cdot 10^2$, $\mu = 7 \cdot 10^3$ при трех значениях квантового числа l ($l_1 = 0$, $l_2 = 8$, $l_3 = 20$). E_1 и E_2 — энергии столкновения, причем E_1 соответствует величине потенциального барьера.

при изменении расстояния Δr на 1 а.е.), который мы положим, например, равным $\pi/4$; R — вращательная постоянная; j — вращательное квантовое число; v — средняя относительная скорость вблизи точки поворота.

Учитывая значение вращательной константы R для HBr , можно полагать, что для рассматриваемого в эксперименте интервала температур значительно более эффективное взаимодействие (хемоионизация) вследствие более тесного сближения атомных частиц имеет место, пока величина j не превышает 3–4. Поскольку доля таких молекул уменьшается с ростом температуры, то это дает в итоге заметное увеличение s , что и согласуется с результатами эксперимента. Действительно, доля таких молекул

$$\beta = 1 - e^{-Rj(j+1)/kT} \quad (9)$$

составляет 0.66 при $T = 220$ К и заметно меньшую величину — 0.55 при $T = 300$ К, что вполне может обеспечить при резкой зависимости автоионизационной ширины от расстояния увеличение показателя s примерно на 0.6. Конечно, при объяснении полученной экспериментальной зависимости следует учитывать возможность некоторого отличия вращательной температуры от температуры камеры поглощения.

В заключение необходимо заметить, что отмеченные в работе особенности хемоионизации бромистого водорода должны приводить и к существенным изменениям в образовании поляризованных атомов при хемоионизации. Так, в процессе образования атомов при хемоионизации более вероятными представляются процессы, приводящие к образованию атомов Br .

Настоящая работа выполнена при поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 95-02-04116-а).

Список литературы

- [1] Картошкин В.А., Клементьев Г.В., Мельников В.Д. // Опт. и спектр. 1991. Т. 71. Вып. 6. С. 929–932.
- [2] Клементьев Г.В., Мельников В.Д., Картошкин В.А. // ЖЭТФ. 1979. Т. 77. Вып. 1(7). С. 52–60.
- [3] Bush J.A., McFarland M., Albritton B.L., Schmeltekopf A.F. // J. Chem. Phys. 1973. Vol. 58. P. 4020.
- [4] Клементьев В.Г., Мельников В.Д. // Опт. и спектр. 1993. Т. 75. Вып. 6. С. 1177–1182.
- [5] Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B. // Molecular Theory of Gases and Liquids. New York; London, 1954.
- [6] Garrison B.J., Miller W.H., Schaefer H.F. // J. Chem. Phys. 1973. Vol. 59. P. 3193.