

01;02

Температурная зависимость прилипания электронов к молекулам хлора

© А.П. Головицкий

Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

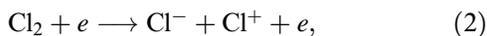
(Поступило в Редакцию 19 февраля 1999 г. В окончательной редакции 24 мая 1999 г.)

По методу отражений Кондона рассчитано сечение прилипания электронов к молекулам хлора для различных населенностей колебательных уровней основного состояния молекулы, определяемых величиной задаваемой колебательной температуры. Колебательные волновые функции получены посредством численного решения уравнения Шредингера, а необходимые параметры потенциалов верхних ионных состояний подбирались из условия минимизации отклонения между расчетными и имеющимися экспериментальными данными о сечении прилипания при комнатной температуре.

В последнее время возрос интерес к моделированию процессов в плазме электроотрицательных газов низкого давления и, в частности, в плазме, содержащей хлор [1–4]. Важнейшими физическими процессами рождения отрицательных ионов в таких плазмах являются диссоциативное прилипание (ДП) электронов



с нулевым энергетическим порогом, а также образование ионных пар (ОИП)



реализующееся при повышенных энергиях электронов. Во всех моделях разрядов используют экспериментальные данные о сечениях реакций (1), (2), полученные в работе [5]. Хотя эта работа насчитывает уже более 20 лет, ее результаты можно считать достаточно надежными, что подтверждено позднейшими ревизиями (см., например, [6]). Но дело в том, что результаты ее справедливы для комнатной температуры газа, когда населенность колебательных состояний Cl_2 с $v > 0$ не превышает 7% (v — колебательное квантовое число). Данные о температурной зависимости прилипания электронов к молекулам Cl_2 в литературе отсутствуют, но она зафиксирована для других галогенов. Так, в работе [7] отмечено, что при росте температуры от 290 до 460 К скорость прилипания к молекулам I_2 возрастает почти в три раза, что связывается с изменением населенностей колебательных состояний молекулы иода. В плазмах реальных разрядов газовая температура бывает существенно выше комнатной [1,2,8], что может приводить к заметным изменениям скорости прилипания и для хлора, которые необходимо учитывать при моделировании.

Целью данной работы является расчет сечения и скорости прилипания электронов к молекулам хлора в зависимости от степени населенности колебательных состояний молекулы, которая будет характеризоваться колебательной температурой T_v .

Согласно [9], процесс прилипания электрона можно представить как поглощение энергии налетающего элек-

трона W_e , сопровождаемое вертикальным переходом с колебательных уровней основного состояния молекулы Cl_2 в одно из вышележащих состояний либо молекулярного иона Cl_2^- , либо ионной пары $\text{Cl}^- \text{Cl}^+$ с последующей диссоциацией на продукты $\text{Cl}^- + \text{Cl}$ (ДП) или $\text{Cl}^- + \text{Cl}^+$ (ОИП). Поскольку потенциальные кривые конечных состояний являются отталкивательными (либо речь идет об отталкивательной ветви состояния $2^2\Sigma_u^+ \text{Cl}_2^-$), т. е. имеющими континуальный энергетический спектр, то для расчета сечений подобных переходов можно применить метод отражений Кондона [10]. По этому методу сечение (вероятность) соответствующего перехода находится посредством отражения квадратов модулей колебательных волновых функций $|\Psi_v|^2$ основного электронного состояния $X^1\Sigma_g^+$ молекулы от верхней потенциальной кривой (с учетом ее кривизны) на шкалу энергии, отсчитываемой от нижнего колебательного уровня (рис. 1). Если $v > 0$, то при выполнении отражения необходимо опустить оба потенциала на величину энергии v -го колебательного уровня. При этом шкала потенциальной энергии W при

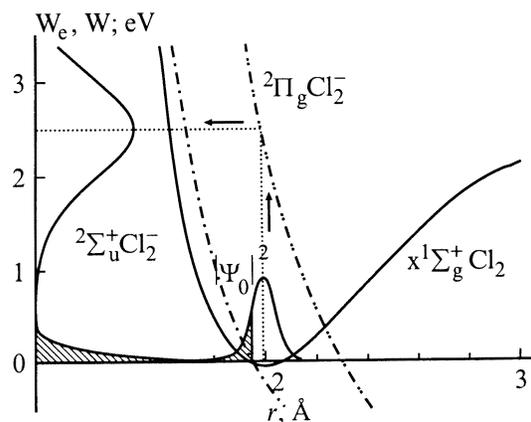


Рис. 1. Схематическая иллюстрация к методу отражений Кондона. Представлены потенциальные кривые основного состояния Cl_2 ($X^1\Sigma_g^+$) и двух нижних состояний иона Cl_2^- , а также результаты отражения $|\Psi_0|^2$ от потенциалов $2^2\Sigma_u^+$ (заштриховано) и $2^2\Pi_g$.

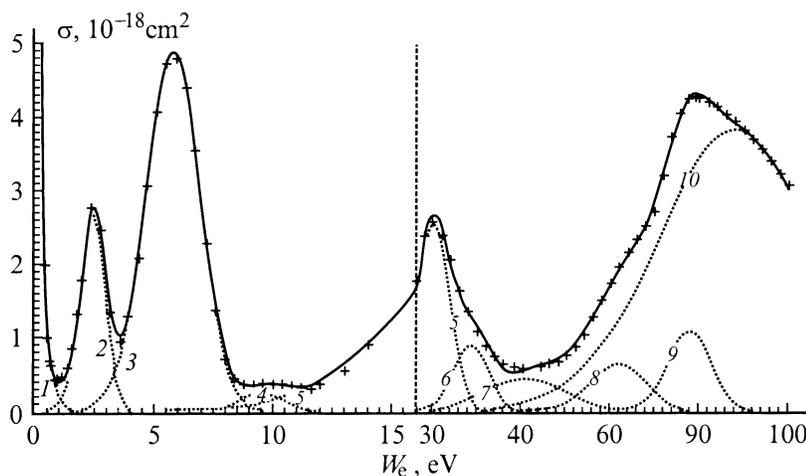


Рис. 2. Расчетное полное (сплошная линия) и парциальные (пунктир) сечения прилипания при 300 К. Парциальные сечения образованы при отражении от потенциалов состояний: 1 — ${}^2\Sigma_u^+$, 2 — ${}^2\Pi_g$, 3 — ${}^2\Pi_u$, 4 — ${}^2\Sigma_g^-$ (все — Cl_2^-), 5–10 — состояния неизвестны. Крестики — экспериментальные данные [5]. Вертикальный пунктир разделяет области разных масштабов изменения энергии электронов.

любом ν совпадает со шкалой энергии налетающего электрона W_e . Отраженные $|\Psi_\nu|^2$ суммируются по ν на шкале энергий с весом, соответствующим относительным населенностям колебательных уровней при данной температуре T_v . Вращательное возбуждение молекул можно при этом не учитывать: ввиду сохранения полного момента импульса молекулы при франк-кондоновском переходе вклад центробежной энергии как в верхнее, так и в нижнее состояние практически одинаков.

Метод отражений не является методом *ab initio* в принципе: он дает лишь форму энергетической зависимости сечения прилипания, но не ее абсолютную величину; для получения последней дополнительная нормировка результата посредством его сопоставления с экспериментальными данными. Уместно, впрочем, отметить, что ввиду недостатка данных о ходе и взаимном расположении потенциальных кривых молекулярных термов и больших погрешностей их количественного расчета практически все современные методы расчета сечений прилипания в сущности тоже не являются методами *ab initio*, поскольку их результаты так или иначе вынуждены подстраиваться под экспериментальные данные.

Процессу ДП соответствуют переходы как минимум на четыре потенциальные кривые состояний молекулярного иона Cl_2^- : ${}^2\Sigma_u^+$, ${}^2\Pi_g$, ${}^2\Pi_u$ и ${}^2\Sigma_g^+$ [5], а процессу ОИП — переходы на довольно большой набор возможных ионных состояний Cl^-Cl^+ [11]. Назовем сечение, полученное путем отражения от какой-либо одной потенциальной кривой, парциальным. Полное сечение представляет собой сумму подобных парциальных сечений.

Колебательные волновые функции Ψ_ν основного состояния $X^1\Sigma_g^+$ молекулы Cl_2 в данной работе рассчитывались путем численного решения уравнения Шредингера с использованием выражения для потенциала

межатомного взаимодействия, взятого из [12]. Точность этого выражения достаточно высока: она обеспечивает совпадение вычисленных и экспериментально наблюдаемых значений энергий колебательных уровней до третьей значащей цифры. К сожалению, точность имеющихся литературных данных о потенциальных кривых иона Cl_2^- [11,13,14] является недостаточной для успешного выполнения расчетов по методу отражений, а для потенциалов ионных состояний Cl^-Cl^+ вообще не имеется сведений для энергий выше 16 eV. Поэтому на первом этапе данной работы производилось уточнение информации о ходе потенциальных кривых конечных состояний. При этом истинные кривые представлялись простыми выражениями, содержащими варьируемые параметры; последние подбирались так, чтобы обеспечить минимальную невязку между расчетными и экспериментальными [5] значениями сечения прилипания при комнатной температуре (рис. 2).

Потенциалы состояний молекулярного иона Cl_2^- : ${}^2\Pi_g$, ${}^2\Pi_u$ и ${}^2\Sigma_g^+$, отражение от которых дает сечение ДП, аппроксимировались в области определения колебательных волновых функций молекулы Cl_2 ($r = 1.6\text{--}2.6 \text{ \AA}$) асимптотическими выражениями типа $a + b/r^6$ согласно [13]. Также аппроксимировалась и потенциальная кривая, предположительно [5] относящаяся к некому высоколежащему состоянию Cl_2^- , дающему пик сечения прилипания при $W_e \simeq 20 \text{ eV}$ (рис. 2). Поскольку величина порога этого парциального сечения $< 9 \text{ eV}$ при $T_v = 300 \text{ K}$, то его следует относить к ДП, а не к ОИП, порог которого при 300 К должен составлять $\approx 11.48 \text{ eV}$.

Варьирование параметров при расчете сечений ДП начиналось с парциального сечения 3 (рис. 2; соответствует верхнему потенциалу ${}^2\Pi_u$), причем сопоставление с экспериментом проводилось в той области энергий электронов, где это парциальное сечение не перекрыва-

ется с соседними). Затем это сечение вычиталось из экспериментальных данных и производилось варьирование параметров сечения 2 (соответствует потенциалу ${}^2\Pi_g$) и т.д.

Особо следует обсудить форму потенциала нижнего состояния иона $\text{Cl}_2^{-2}\Sigma_u^+$, попытка аппроксимации которой кривыми вида $a + b/r^6$, $a + b/r^c$ или $a + b \exp(-cr)$ не привела к удовлетворительному соответствию результата отражения и экспериментальных данных [5]. Данный потенциал пересекает потенциал $X^1\Sigma_g^+$ основного состояния молекулы Cl_2 вблизи его минимума, левее координаты равновесного межатомного расстояния (1.998 Å); таким образом, лишь левая часть $|\Psi_v|^2$ отражается в область энергий $W_e \geq 0$ (рис. 1). Исходя из форм $|\Psi_v|^2$ и сечения прилипания вблизи $W_e \approx 0$ [5] можно восстановить форму потенциальной кривой ${}^2\Sigma_u^+$, обеспечивающей адекватное отражение; она приведена на рис. 3 и характеризуется наличием изгиба. Возможно, этот изгиб связан с изменением характера взаимодействия компонентов молекулярного иона Cl_2^- вследствие возбуждения атома Cl электронным ударом из основного состояния $3p^2P_{3/2}^0$ в состояние $3p^2P_{1/2}^0$ (порог возбуждения $W_e \approx 0.11$ eV). Форму потенциальной кривой ${}^2\Sigma_u^+$ удалось удовлетворительно аппроксимировать развернутой гиперболой с наклонными осями (рис. 3).

Ввиду значительного перекрытия парциальных сечений ОИП (рис. 2) оценка параметров потенциальных кривых ионных состояний $\text{Cl}^- \text{Cl}^+$ проводилась иначе. Вначале экспериментальные данные [5] раскладывались на сумму гауссиан (невязка между $\sum_v |\Psi_v|^2$ и гауссовой кривой при 300 К не превышает 4%). Таким образом были грубо оценены положения и величины максимумов парциальных сечений. Потенциальные кривые ионных состояний аппроксимировались линейными функциями вида $a - b \cdot r$, ограниченными снизу на уровне 11.48 eV (разность энергий ионизации и сродства атома Cl + энергия диссоциации молекулы Cl_2). Информация

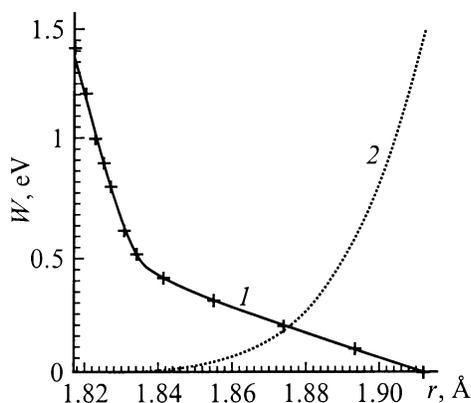


Рис. 3. Форма потенциальной кривой состояния ${}^2\Sigma_u^+$ иона Cl_2^- в области, где выполняется отражение. Крестики — восстановление по данным [5], 1 — аппроксимация данной работы, 2 — $\sum_v |\Psi_v|^2$ при 300 К.

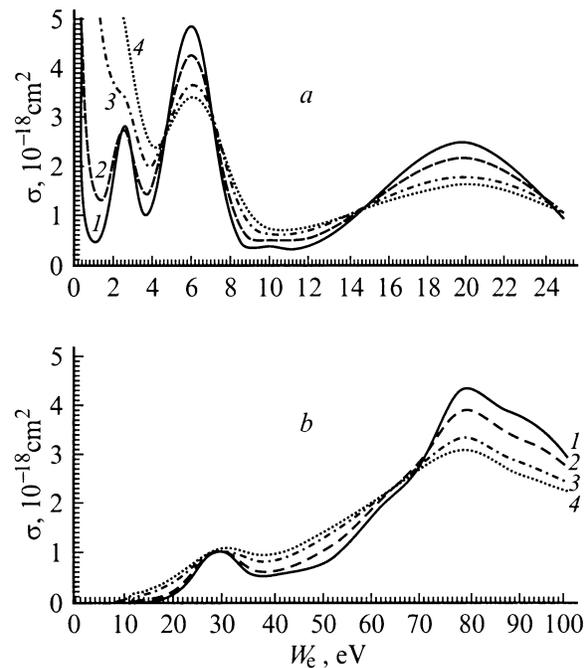


Рис. 4. *a* — сечение диссоциативного прилипания, *b* — сечение образования ионных пар; 1 — 300, 2 — 500, 3 — 800, 4 — 1000 К.

о положении максимума парциального сечения давала связь между параметрами потенциала, т.е. для каждого потенциала в дальнейшем варьировался лишь один параметр. Далее осуществлялась расчетная процедура, в которой посредством отражений $|\Psi_v|^2$ и вариации параметров потенциалов находились уточненные приближения парциальных сечений, а затем положения и величины их максимумов варьировались отдельно с целью минимизации уклонения между расчетными и экспериментальными данными о полном сечении. Данная процедура повторялась несколько раз.

В итоге были определены параметры 10 потенциальных кривых, отражение от которых дало интегральное уклонение полного расчетного сечения прилипания от экспериментальных данных при 300 К не более 3% в диапазоне энергий электронов от 0 до 100 eV (рис. 2).

На втором этапе работы изложенным методом отражений с использованием найденных параметров потенциалов производился расчет сечений ДП и ОИП при $T_v > 300$ К. Результаты расчетов приведены на рис. 4, а также в табл. 1 и 2. Из рис. 4 видно, что с ростом T_v пики в сечении прилипания "размываются", что связано с ростом населенностей колебательных уровней с $v > 0$ и с расширением кверху потенциальной ямы состояния $X^1\Sigma_g^+$. Основной прирост сечения ДП наблюдается в диапазоне W_e от 0 до 3 eV, что связано с ростом, вернее сказать, с размытием вправо первого парциального сечения, обусловленного переходами в состояние ${}^2\Sigma_u^+$ молекулярного иона Cl_2^- . На рис. 5 приведены температурные зависимости скоростных коэффициентов

прилипания k отдельно для ДП и ОИП. Они рассчитаны интегрированием полученных сечений по максвелловскому распределению электронов по энергиям с температурами электронов T_e , равными 1.5 и 4 eV. Большой рост скорости ДП наблюдается для меньших значений T_e , что связано с преимущественным воздействием температуры на сечение ДП именно в области малых энергий электронов.

На рис. 6 показаны результаты сопоставления имеющихся экспериментальных данных по температурной зависимости скорости прилипания электронов к молекулам иода [7] (ввиду отсутствия соответствующих данных для хлора) в равновесной плазме с расчетными значениями, выполненными для тех же условий по методу отражений. При этом волновые функции состояния $X^1\Sigma_g^+ I_2$ рассчитывались при использовании потенциала Морса, форма сечения прилипания при 298 К бралась из [15]. Ввиду крайне большого разброса литературных данных по абсолютной величине сечения прилипания для иода, достигающего двух порядков величины, рас-

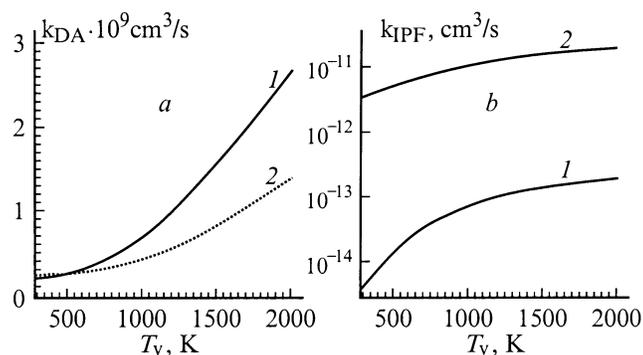


Рис. 5. Скоростные коэффициенты прилипания: a — диссоциативное прилипание, b — образование ионных пар. $T_e = 1.5$ (1), 4 eV (2).

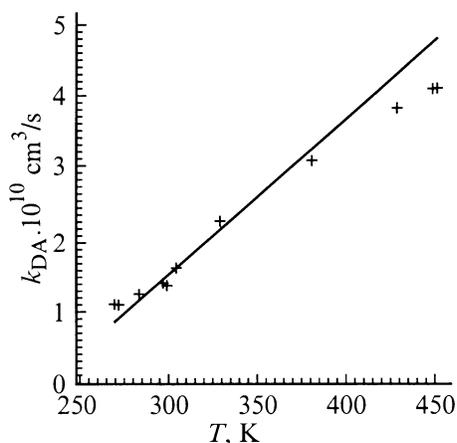


Рис. 6. Температурная зависимость скоростного коэффициента прилипания электронов к молекуле иода для равновесной плазмы. Крестики — результаты работы [7], сплошная линия — расчет данной работы.

Таблица 1. Сечение диссоциативного прилипания

W_e , eV	$\sigma \cdot 10^{18} \text{ cm}^2$ при T_v в К				
	300 [5]	300	500	800	1000
0	201.6	202	238	292	322
0.2	24.5	21.7	29.5	46.7	60.8
0.4	2.0	1.73	4.18	13.7	23.8
0.6	0.68	0.76	2.54	10.1	18.7
0.8	0.50	0.55	1.93	8.15	15.5
1	0.42	0.45	1.56	6.68	13.0
1.4	0.59	0.61	1.36	4.79	9.34
1.8	1.32	1.35	1.76	3.90	7.04
2.2	2.42	2.43	2.45	3.59	5.66
2.6	2.79	2.78	2.73	3.38	4.72
3	1.92	1.95	2.23	2.90	3.86
3.4	1.06	1.13	1.56	2.29	3.03
3.8	1.05	1.13	1.50	2.01	2.50
4.2	1.69	1.73	1.98	2.21	2.45
4.6	2.57	2.67	2.69	2.65	2.69
5	3.63	3.66	3.41	3.10	3.00
5.4	4.46	4.48	3.99	3.47	3.26
5.8	4.48	4.77	4.29	3.67	3.41
6.2	4.62	4.67	4.19	3.65	3.41
6.6	3.99	3.94	3.71	3.40	3.23
7	3.01	2.92	2.97	2.95	2.90
7.4	1.78	1.84	2.15	2.39	2.47
7.8	1.00	1.07	1.42	1.82	1.99
8.2	0.51	0.56	0.90	1.33	1.55
8.6	0.41	0.40	0.61	0.99	1.19
9	0.40	0.37	0.50	0.77	0.94
10	0.38	0.39	0.49	0.65	0.73
12	0.37	0.41	0.58	0.74	0.80
14	0.90	0.92	1.02	1.07	1.07
16	1.80	1.66	1.57	1.44	1.36
18	2.30	2.29	2.04	1.73	1.58
20	2.46	2.40	2.22	1.84	1.67
25	1.04	1.03	1.12	1.15	1.13

чет проводился в относительных единицах, а итоговые данные расчета скорости прилипания привязывались к экспериментальным данным при комнатной температуре. Из рис. 6 можно констатировать, что расчет удовлетворительно воспроизводит ход температурной зависимости.

Относительные изменения скорости ДП для хлора оказались меньше, чем для иода. Так, трехкратному увеличению скорости ДП в хлоре соответствует изменение T_v от 300 до 1000 К при $T_e = 1.5$ eV и от 300 до 1300 К при $T_e = 4$ eV. Формы сечения диссоциативного прилипания в районе $W_e \approx 0$ для хлора и иода сходны, сходно и поведение потенциальных кривых состояний $X^1\Sigma_g^+$ молекулы и $2^2\Sigma_u^+$ отрицательного молекулярного иона [15], что позволяет говорить о подобии механизма температурной зависимости ДП. Но потенциальная яма основного состояния молекулы $X^1\Sigma_g^+$ для хлора является более узкой, чем для иода; интервалы между колебательными уровнями для хлора (0.07 eV) больше, чем для иода (0.0266 eV). Поэтому при равных значениях

Таблица 2. Сечение образования ионных пар

W_e , eV	$\sigma \cdot 10^{18} \text{ cm}^2$ при T_v в К				
	300 [5]	300	500	800	1000
12	< 0.1	< 0.1	< 0.1	0.10	0.17
16	< 0.1	< 0.1	0.10	0.20	0.29
20	0.12	0.14	0.24	0.41	0.51
24	0.65	0.58	0.64	0.74	0.81
28	1.10	1.07	1.02	1.03	1.06
32	0.89	0.90	0.95	1.05	1.11
36	0.57	0.63	0.68	0.89	1.00
40	0.60	0.57	0.66	0.86	0.98
44	0.62	0.64	0.79	1.00	1.11
48	0.69	0.72	0.94	1.20	1.31
52	0.88	0.92	1.18	1.44	1.53
56	1.28	1.29	1.52	1.72	1.78
60	1.76	1.75	1.91	2.02	2.04
64	2.18	2.15	2.26	2.31	2.30
68	2.52	2.55	2.64	2.63	2.57
72	3.18	3.23	3.17	2.98	2.84
76	4.06	4.08	3.73	3.29	3.06
80	4.25	4.30	3.94	3.38	3.11
84	4.13	4.16	3.73	3.22	2.96
88	3.94	3.91	3.47	2.97	2.74
92	3.70	3.74	3.30	2.79	2.56
96	3.40	3.43	3.09	2.64	2.42
100	3.07	3.00	2.78	2.45	2.28

- [6] *Pinhão N., Chouki A.* // Proc. ICPiG XXII. Pt II. P. 5–6. Hoboken (USA), 1995.
- [7] *Truby F.K.* // Phys. Rev. 1969. Vol. 188. N 1. P. 508–512.
- [8] *Головицкий А.П., Лебедев С.В.* // Опт. и спектр. 1997. Т. 82. Вып. 2. С. 251–255.
- [9] *Мессу Г.* Отрицательные ионы. М.: Мир, 1979. 760 с.
- [10] *Condon E.U.* // Phys. Rev. 1928. Vol. 32. N 3. P. 858–866.
- [11] *Peyerimhoff S.D., Buenker R.J.* // Chem. Phys. 1981. Vol. 57. N 2. P. 279–296.
- [12] *Möller Th. et al.* // Chem. Phys. 1983. Vol. 76. N 2. P. 295–306.
- [13] *Gilbert T.L., Wahl A.C.* // J. Chem. Phys. 1971. Vol. 55. N 11. P. 5247–5261.
- [14] *Tasker P.W. et al.* // Molec. Phys. 1976. Vol. 32. N 6. P. 1651–1660.
- [15] *Хасмед Дж.* Физика атомных столкновений. М.: Мир, 1965. 712 с.

T_v для хлора должна иметь место меньшая заселенность верхних колебательных уровней и связанное с ней меньшее "размытие" первого парциального сечения, чем для иода.

Сравнивая величины сечений ДП и ОИП, можно заключить, что в хлоре ОИП является более слабым каналом образования отрицательных ионов, чем ДП при T_e , примерно равной нескольким eV. При $T_e \geq 4 \text{ eV}$ и температурах тяжелых частиц до 1000 К температурная зависимость прилипания для хлора незначительная. Следует, правда, учесть, что в реальных газовых разрядах колебательная температура T_v может существенно превышать газовую, а тогда учет температурной зависимости прилипания необходим.

Данная работа выполнена при поддержке гранта Минобрнауки РФ № 97-0-5.3-34.

Список литературы

- [1] *Font G.I., Boyd I.D.* // J. Vac. Sci. Technol. 1997. Vol. A15. N 2. P. 313–319.
- [2] *Bukowski J.D., Graves D.B.* // J. Appl. Phys. 1996. Vol. 80. N 5. P. 2614–2623.
- [3] *Basset N.L., Economou D.J.* // J. Appl. Phys. 1994. Vol. 75. N 4. P. 1931–1939.
- [4] *Rogoff G.L. et al.* // IEEE Trans. Plasma Sci. 1986. Vol. PS-14. N 2. P. 103–111.
- [5] *Kurepa M.V., Belić D.S.* // J. Phys. B. 1978. Vol. 11. N 21. P. 3719–3729.