

ОЦЕНКИ КОНСТАНТ СКОРОСТИ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ МОЛЕКУЛ H₂O, NO И OH ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ

Ю. В. Сулейманов, А. А. Бучаченко

*Лаборатория строения и квантовой механики молекул, химический факультет МГУ,
119992, Москва,
alexei@classic.chem.msu.su*

С использованием данных эксперимента, количественных расчетов и простых модельных аппроксимаций построены комбинированные энергетические зависимости интегральных сечений возбуждения фундаментальных колебательных переходов в молекулах H₂O, NO и OH электронным ударом. На этой основе получены оценки констант скорости соответствующих процессов, представленные в аналитической форме для широкого интервала температур. Значения констант при температуре 300 К составили, в единицах см³/с, 1.5×10^{-16} для валентных колебаний H₂O, 1.6×10^{-12} для деформационного колебания H₂O, 1.8×10^{-13} для NO и 9.9×10^{-16} для OH.

Введение

Моделирование кинетики переноса энергии и излучения в присутствии свободных электронов, в частности, в плазме, верхних слоях атмосферы, множестве астрономических объектов, предполагает знание констант скорости элементарных процессов, индуцированных электронным ударом. Данная работа посвящена константам скорости возбуждения фундаментальных колебательных переходов в молекулах H₂O, NO и OH в столкновениях с электронами. Поскольку нам не удалось найти литературных оценок этих констант, мы оценили их исходя из сечений колебательно-неупругого рассеяния. Для этой цели были использованы известные из литературы данные измерений и надежных теоретических расчетов в сочетании с простыми модельными аппроксимациями сечений. К сожалению, точность такого комбинированного подхода затруднительно охарактеризовать количественно. Тем не менее, отсутствие альтернативных данных показалось нам достаточным основанием для публикации наших оценок констант скорости. С одной стороны, они могут оказаться полезными для моделирования кинетики различных физико-химических процессов, а с другой – только такое моделирование позволит адекватно охарактеризовать их точность.

Основные формулы

В предположении максвелловского распределения по кинетической энергии E константа скорости процесса при температуре T связана с его интегральным сечением формулой

$$k_{01}(T) = \frac{1}{k_B T} \left(\frac{8}{\pi \mu k_B T} \right)^{1/2} \int_{E_0}^{\infty} E \sigma_{01}(E) \exp(-E / k_B T) dE, \quad (1)$$

где k_B – константа Больцмана, μ – приведенная масса системы, E_0 – пороговое значение кинетической энергии для соответствующего процесса возбуждения [1]. В данном контексте под сечением $\sigma_{01}(E)$ понимается сечение перехода молекулы, находящейся в основном электронном состоянии, с основного колебательного уровня на первый возбужденный, не зависящее от вращательных квантовых чисел (просуммированное по всем конечным и усредненное по начальным). Тогда пороговое значение кинетической энергии равно энергии колебательного возбуждения E_{01} .

Основной проблемой при использовании уравнения (1) для определения константы скорости является необходимость задания функции $\sigma_{01}(E)$ в широкой области энергий, от порога до верхнего предела, обеспечивающего сходимость интеграла за счет затухания либо сечения, либо хвоста максвелловского распределения, и в количестве точек, достаточном для численного расчета интеграла с разумной точностью. В случае рассеяния электронов интегральные сечения обычно определяются через дифференциальные; измерение последних при каждой энергии в широкой области углов рассеяния достаточно трудоемко [2,3], поэтому вычислить интеграл (1), используя результаты эксперимента непосредственно, как правило, невозможно.

Полезным и простым приближением для оценки сечений прямого (фонового) колебательного возбуждения молекул при низких и высоких энергиях, является первое приближение Борна для дальнедействующего потенциала взаимодействия электрона с молекулой [4-8]. Для полярных молекул первый член разложения потенциала соответствует дипольный член. Формула для сечения, индуцированного этим взаимодействием, имеет вид [6]:

$$\sigma_{01}^D(E) = \frac{D_{01}^2}{E_{01}} f(E/E_{01}), \quad (2)$$

где E_{01} и D_{01} – энергия и матричный элемент дипольного момента колебательного $0 \rightarrow 1$ перехода, а функция f выражается как

$$f(x) = \frac{8\pi}{3x} \ln \frac{x^{1/2} + (x-1)^{1/2}}{x^{1/2} - (x-1)^{1/2}}. \quad (3)$$

Сходные формулы для более высоких членов электростатического и поляризационного потенциала обсуждаются в работах [4,7]. Хотя эта форма приближения, строго говоря, получена только для молекул в невырожденных электронных состояниях, ее можно применять и для систем с открытыми оболочками, если пренебречь тонкими эффектами расщепления.

Для процессов рассеяния электронов характерны сильные резонансные эффекты, обусловленные, как правило, захватом электрона в метастабильные состояния отрицательного иона [5]. Хотя последовательное теоретическое описание резонансного рассеяния достаточно сложно, типичное поведение резонансного сечения хорошо описывается известной формулой Брейта-Вигнера [5]:

$$\sigma_{01}^R(E) = \frac{2A}{\pi} \frac{W}{4(E - E_R)^2 + W^2}, \quad (4)$$

где E_R – положение резонанса, а W и A – его ширина и интенсивность. По крайней мере два последних параметра зависят от характера процесса рассеяния, в котором проявляется данный резонанс.

Энергетические зависимости сечений

Молекула H_2O . Молекула воды обладает тремя колебательными модами (ν_1, ν_2, ν_3), связанными с симметричным валентным, деформационным и антисимметричным валентным колебаниями, соответственно. Их фундаментальные частоты составляют 3657, 1595 и 3756 см^{-1} [9]. Уровни ν_1 (100) и ν_3 (001) практически вырождены: разница в их энергиях составляет всего 0.013 эВ. Эта величина находится за пределами энергетического разрешения эксперимента по рассеянию электронов, из-за чего возможно определить только сумму сечений возбуждения валентных колебаний. Для краткости будем пользоваться обозначениями σ_b для сечений возбуждения деформационного колебания (000) \rightarrow (010) и σ_s для суммы сечений валентных возбуждений (000) \rightarrow (100) и (000) \rightarrow (001).

Процессы, индуцированные в молекуле воды электронным ударом, исследовались достаточно интенсивно [10]. Что касается колебательного возбуждения, то ранние

экспериментальные работы дают достаточно фрагментарную информацию об их сечениях. Траймар с соавторами [11] провели измерения относительных дифференциальных сечений q_s для углов рассеяния $15-90^\circ$ при энергиях столкновения 15 и 53 эВ. Сопоставление этих результатов с данными теоретических расчетов в рамках первого борновского приближения [8,12] показало, что оно при этих энергиях неприемлемо. Причина стала ясна после появления работы Сенга и Линдера [13], измеривших дифференциальные сечения для углов рассеяния $20-90^\circ$ и энергий 0.35–8 эВ. Было показано, что при 6-8 эВ угловая зависимость сечений соответствует резонансному случаю. При оценке интегральных сечений σ_s и σ_b оказалось, что этот резонанс проявляется и в их энергетической зависимости, которая имеет два максимума. Первый, типичный для прямого рассеяния и описываемый в рамках первого приближения Борна, расположен вблизи порога, а второй проявляется при энергиях, близких к 8 эВ. Впоследствии результаты Сенга и Линдера были подтверждены тремя экспериментальными работами [14-16] и теоретическим расчетом, выходящим за рамки первого борновского приближения и учитывающим резонансные эффекты [17]. Среди экспериментальных результатов особый интерес представляет наиболее свежая работа [16], где получены весьма точные оценки интегральных сечений σ_s и σ_b при энергии 7.5 эВ. Был предпринят и ряд попыток получить аналитическую аппроксимацию данных Сенга и Линдера [18-20]. В работе [20], в частности, получена очень удачная аппроксимация, разделяющая фоновую и резонансную компоненты рассеяния, хорошо описывающая данные Сенга и Линдера, допускающая экстраполяцию на возбуждение более высоких колебательных состояний молекулы воды и позволяющая описать интенсивности спектральных линий жидкой воды и льда. Она имеет вид

$$\sigma(E) = \frac{F\sigma_0}{W^2} \left[\left(\frac{2X}{1+X^2} \right)^2 + m \left(\frac{2Y}{1+Y^2} \right) \right], \quad (5)$$

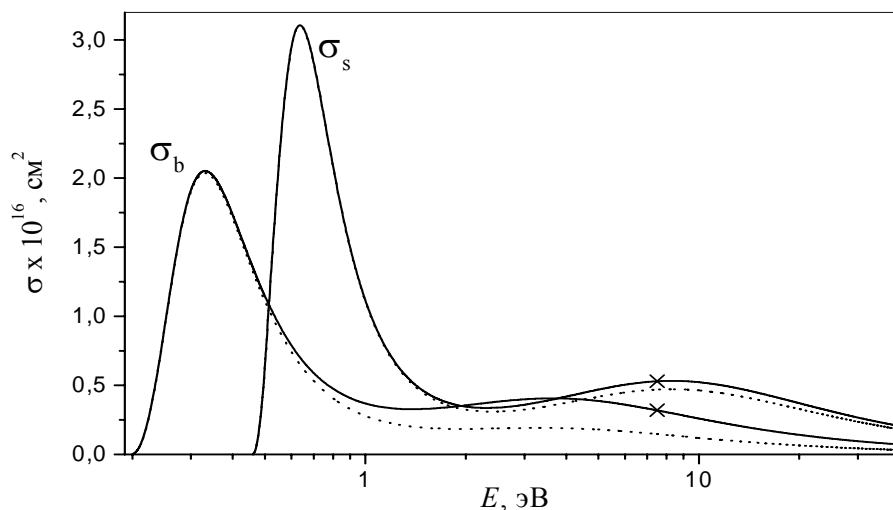
где $X = (E - W)/\Gamma$, $Y = (E - W)/\Delta$, $\sigma_0 = 10^{-16} \text{ см}^2$, и дает сечения в см^2 , если энергия задана в электрон-вольтах. Значения параметров, определенные в [20], представлены в таблице 1, а сама энергетическая зависимость показана на рисунке 1. Первый член формулы (5) описывает максимум сечения вблизи порога, а второй – резонансный максимум.

Данные работы [13], использованные для построения этой зависимости, имеют разную точность в области прямого и резонансного рассеяния. Дифференциальные сечения были измерены лишь в узкой области углов ($20-90^\circ$) и для вычисления интегральных сечений были использованы модельные угловые зависимости, хорошо известные для фонового рассеяния, но плохо определенные в области резонанса. Эль-Зейн с соавторами [16] провели измерение дифференциальных сечений в более широкой области углов ($10-120^\circ$) и для вычисления интегральных сечений использовали более обоснованные угловые зависимости при резонансной энергии 7.5 эВ. Их результаты существенно отличаются от данных работы [13]: $\sigma_s = (0.53 \pm 0.13) \times 10^{-16} \text{ см}^2$ против 0.47×10^{-16} и $\sigma_b = (0.32 \pm 0.08) \times 10^{-16} \text{ см}^2$ против 0.15×10^{-16} .

С учетом более новых данных зависимость (5) была откалибрована заново. Коэффициент m , отражающий вклад резонансного рассеяния, был подобран так, чтобы при энергии 7.5 эВ воспроизводились данные работы [16]. При этом первый член оставлен без изменений. Новые значения коэффициента m представлены в таблице 1 в скобках, а старая и новая зависимости сопоставлены на рисунке 1.

Таблица 1. Значения параметров зависимости сечений σ_s и σ_b от энергии, выраженной формулой (5). Данные из работы [20]; в скобках – исправленные значения параметров (см. текст).

Сечение	W	F	Γ	Δ	m
---------	-----	-----	----------	----------	-----



σ_b	0.2	0.081	0.13	3.65	0.089(0.195)
σ_s	0.46	0.671	0.17	8.01	0.147(0.166)

Рисунок 1. Сечения колебательного возбуждения молекулы воды электронным ударом. Точечные и непрерывные линии – исходные и модифицированные зависимости, соответственно, крестики – экспериментальные данные из [16].

Молекула NO. Рассеяние электронов на молекуле NO изучалось экспериментально и теоретически достаточно активно [3], однако интегральные сечения возбуждения фундаментального колебательного перехода были определены только в работе [21]. Дифференциальные сечения в интервале углов $10-90^{\circ}$ измерены при нескольких значениях энергий в области 10-40 эВ; экстраполяция угловой зависимости проведена на основе теоретического расчета. Измеренные с погрешностью 25% значения интегральных сечений представлены на рисунке 2. Очевидно, что в исследованной области энергий сечения имеют резонансный характер, обусловленный захватом электрона в метастабильное состояние отрицательного иона NO^- .

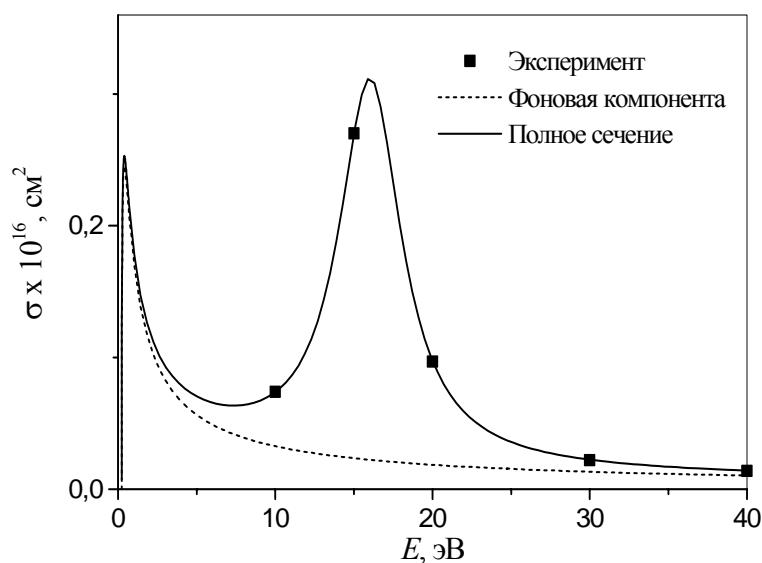


Рисунок 2. Сечения колебательного возбуждения молекулы NO электронным ударом.

Энергетическая зависимость сечения была представлена в виде суммы фоновой и резонансной составляющей

$$\sigma(E) = \sigma_{01}^D(E) + \sigma_{01}^R(E). \quad (6)$$

Фоновая компонента оценена в рамках первого борновского приближения для дипольного взаимодействия (2). Матричный элемент дипольного момента перехода (0.0316 а.е.) получен из величины коэффициента Эйнштейна [22], а частота перехода (1876.1 см^{-1}) оценена через спектроскопические постоянные из справочника [23]. Резонансная компонента выделена путем вычитания фоновой из экспериментального сечения. Для ее аналитической аппроксимации использована формула Брейта-Вигнера (4) с параметрами $\sigma_0 = 0.00086$, $E_R = 16.03$, $W = 4.84$, $A = 2.197$ (энергия в электрон-вольтах, сечение в 10^{-16} см^2).

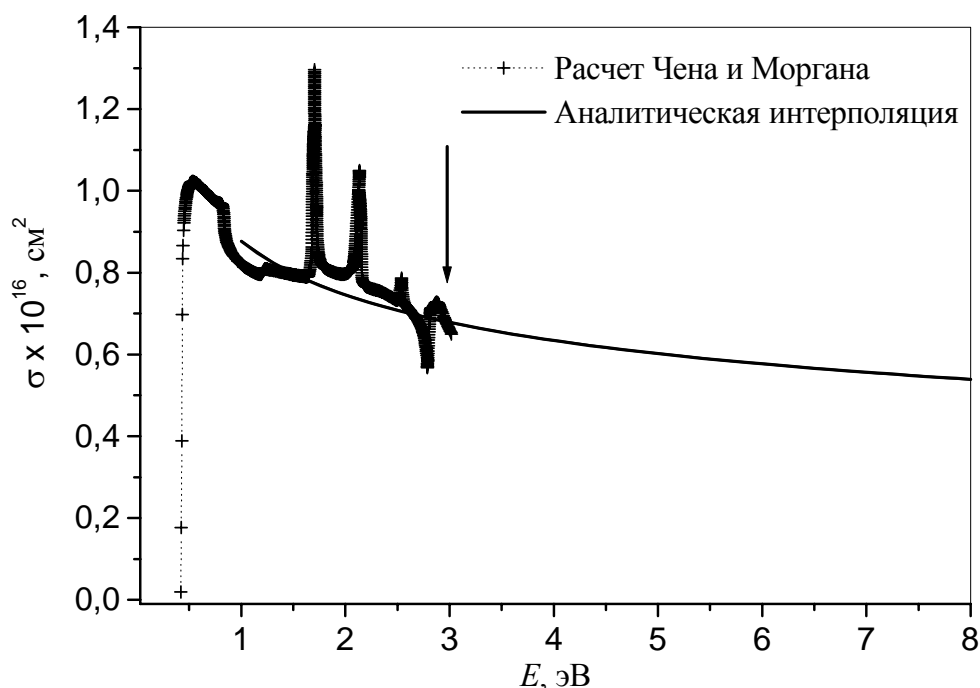
Полученные зависимости представлены на рисунке 2. Несмотря на хорошее согласие с данными измерений, необходимо указать, что построенная аппроксимация может иметь значительную погрешность при энергиях, меньших 5 эВ. Помимо того, что в этой области плохо работает борновское приближение, на сечениях передачи импульса и упругого рассеяния электрона здесь проявляются резонансные эффекты [3]. Невозможность их учета для сечений колебательного возбуждения за отсутствием каких-либо данных может привести к недооценке сечений и констант скоростей.

Молекула ОН. Несмотря на важность процессов колебательного возбуждения и дезактивации радикала ОН электронами в верхних слоях атмосферы [24] и динамике астрофизических мазеров [25], какие-либо экспериментальные данные о вероятностях этих процессов в литературе не обнаружены. Единственным источником является теоретический расчет Чена и Моргана [26], выполненный методом R -матрицы [27] в приближении фиксированных ядер. Для описания электронной структуры молекулы использовался расширенный базис атомных орбиталей и метод валентного конфигурационного взаимодействия. Точность описания электронного распределения в этом расчете можно оценить, сопоставляя рассчитанное значение дипольного момента в равновесной геометрии 0.660 а.е. с данными эксперимента (0.653 ± 0.004 а.е. [28]) и наиболее точного на сегодняшний день теоретического расчета (0.646 а.е. [29]). Опыт применения сходных методов вычисления сечений колебательно-неупругого рассеяния электронов к молекулам HF, HCl и

СО [30-32] показывает, что в области низких энергий столкновения его точность достаточно высока (погрешность, как правило, не превышает 30-40%).

Результаты расчета, восстановленные по рисунку из работы [26] с использованием программы AlgoLab Raster [33], представлены на рисунке 3. При энергиях, близких к 3 эВ, сечение в определяется резонансными эффектами, связанными с низколежащими возбужденными состояниями отрицательного иона OH^- симметрии $^1\Pi$ и $^3\Pi$. Основное состояние отрицательного иона симметрии $^1\Sigma^+$ является устойчивым по отношению к отрыву электрона. Перегибы в области энергий от порога до 1.5 эВ отражают резонансы, связанные с колебательными уровнями этого состояния, лежащими выше порога отрыва электрона.

Для оценки фоновой компоненты сечения были вычислены сечения, определяющие вклад дипольного и квадрупольного взаимодействия в рамках первого борновского приближения. Функции дипольного и квадрупольного моментов взяты из неэмпирического расчета [34]. Вклад дипольной составляющей в максимуме составил $7 \times 10^{-20} \text{ см}^2$, а квадрупольной – $8 \times 10^{-19} \text{ см}^2$, что на несколько порядков величины меньше рассчитанных сечений. Таким образом, сечение определяется либо поляризационной частью (оценить которую не представляется возможным за отсутствием данных о радиальной зависимости поляризуемости OH), либо резонансными эффектами. В обоих случаях разумную



экстраполяцию в область средних энергий столкновения дает функция вида

$$\sigma_{01}(E) = \sigma_0 E^{-\gamma}. \quad (7)$$

Рисунок 3. Энергетическая зависимость сечения возбуждения фундаментального колебательного перехода в молекуле OH . Стрелка указывает точку сшивки.

Как видно из рисунка 3, гладкая база сечения из [26], разумно описывается зависимостью (7) с параметрами $\sigma_0 = 0.877 \times 10^{-16} \text{ см}^2$, $\gamma = 0.234$, если E измеряется в электрон-вольтах.

Рисунок 3 иллюстрирует качество этой аппроксимации. Зависимость сечения в широком интервале энергии представляет собой комбинацию данных Чена и Моргана (от порога до точки сшивки $E^* = 2.95$ эВ) и аналитической функции (5) при $E > E^*$.

Константы скорости

Все константы рассчитаны по формуле (1) с использованием модифицированного метода Симпсона. В интервале температур от 100 до 5000 К вычисленные константы аппроксимированы общей формулой

$$k_{01} = (a + bT + cT^2) \exp(-F/T), \quad (8)$$

где a , b , c и F – подгоночные параметры (k_{01} в $\text{см}^3/\text{с}$, T в градусах Кельвина). В разложении предэкспоненциального фактора удерживалось минимальное число членов. Погрешность аппроксимаций составляет около 1%. Параметры представлены в таблице 2.

Таблица 2. Значения параметров аналитической аппроксимации констант k_{01} . В скобках даны стандартные отклонения к последней цифре (цифрам).

Параметр	NO	OH	H ₂ O (100)+(001)	H ₂ O (010)
a	$1.238(3) \times 10^{-9}$	$5.99(1) \times 10^{-9}$	$1.84(2) \times 10^{-8}$	$7.0(1) \times 10^{-9}$
b	$-1.73(3) \times 10^{-14}$	$3.9(1) \times 10^{-14}$	$-2.00(5) \times 10^{-12}$	$-7.7(3) \times 10^{-13}$
c	-	-	$8.8(3) \times 10^{-17}$	$4.2(2) \times 10^{-17}$
F	2533(6)	4300(7)	5020(26)	2152(24)

Заключение

С использованием данных эксперимента и количественных расчетов в сочетании с простыми модельными аппроксимациями построены комбинированные энергетические зависимости интегральных сечений возбуждения фундаментальных колебательных переходов в молекулах H₂O, NO и OH электронным ударом. На этой основе получены оценки констант скорости соответствующих процессов, представленные в аналитической форме для широкого интервала температур. В частности, значения констант при температуре 300 К составили, в единицах $\text{см}^3/\text{с}$, 1.5×10^{-16} для H₂O(100+001), 1.6×10^{-12} для H₂O(010), 1.8×10^{-13} для NO и 9.9×10^{-16} для OH, а при температуре 1000 К – 8.4×10^{-11} , 6.8×10^{-10} , 9.3×10^{-11} и 7.2×10^{-11} , соответственно.

Мы надеемся, что полученные оценки окажутся полезными для последующих исследований кинетики переноса энергии и будем признательны за любую информацию об альтернативных оценках представленных здесь величин.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Физико-химические процессы в газовой динамике*, под ред. Г. Г. Черного и С. А. Лосева, Т.1, М.: Изд-во МГУ, 1995.
2. S. Trajmar, D. F. Register, and A. Chutjian, *Phys. Rep.* **97**, 219 (1983).
3. M. J. Brunger and S. J. Buckman, *Phys. Rep.* **357**, 215 (2002).
4. K. Takayanagi, in *Electron-Molecule Collisions*, Eds. I. Shimamura, K. Takayanagi, N.Y.: Plenum Press, 1984.
5. A. Herzenberg, in *Electron-Molecule Collisions*, Eds. I. Shimamura, K. Takayanagi, N.Y.: Plenum Press, 1984.
6. K. Takayanagi, *J. Phys. Soc. Japan* **21**, 507 (1966).
7. Y. Itikawa, *J. Phys. Soc. Japan* **36**, 1121 (1974).
8. Y. Itikawa, *J. Phys. Soc. Japan* **36**, 1127 (1974).

9. Г. Герцберг, *Электронные спектры и строение многоатомных молекул*, М.: Мир, 1969.
10. L. A. Morgan, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **31**, 5003 (1998).
11. S. Trajmar, W. Williams, and A. Kuppermann, *J. Chem. Phys.* **58**, 2521 (1973).
12. M. Breitenstein, R. J. Mawhorter, H. Meyer, and A. Schweig, *Mol. Phys.* **57**, 81 (1986).
13. G. Seng and F. Linder, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **9**, 2539 (1976).
14. T. W. Shyn, S. Y. Cho, and T. E. Cravens, *Phys. Rev. A* **38**, 678 (1988).
15. M. Furlan, M.-J. Hubin-Franskin, J. Delwiche, and J. F. Collin, *J. Chem. Phys.* **95**, 1671 (1991).
16. A. El-Zein, M. J. Brunger, and W. R. Newell, *Chem. Phys. Lett.* **319**, 701 (2000).
17. A. Jain and D. G. Thompson, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **16**, L347 (1983).
18. M. Zaider, D. J. Brenner, and W. E. Wilson, *Radiat. Res.* **95**, 231 (1983).
19. A. E. S. Green, Dayashankar, P. F. Schippnick, D. E. Rio, and J. M. Schwartz, *Radiat. Res.* **104**, 1 (1985).
20. A. Green and A. Mann, *Radiat. Res.* **112**, 11 (1987).
21. B. Mojarrabi, R. J. Grulley, A. G. Middleton, D. C. Cartwright, P. J. O. Teubner, S. J. Buckman, and M. J. Brunger, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **28**, 487 (1995).
22. W. T. Rawlins, J. C. Person, M. E. Fraser, S. M. Miller, and W. A. M. Blumbery, *J. Chem. Phys.* **109**, 3409 (1998).
23. К.-П. Хьюбер, Г. Герцберг, *Константы двухатомных молекул*, М.: Мир, 1984.
24. P. J. Espy and J. Stegman, *Phys. Chem. Earth* **27**, 543 (2002).
25. T. Thissen, H. Spiecker, and P. Andersen, *Aston. Astrophys. Suppl. Ser.* **137**, 323 (1999).
26. X. Chen and L. A. Morgan, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **30**, 3709 (1997).
27. B. D. Buckley, P. G. Burke, and C. J. Noble, in *Electron-Molecule Collisions*, Eds. I. Shimamura, K. Takayanagi, N.Y.: Plenum Press, 1984, 495.
28. F. X. Powell and D. R. Lide, *J. Chem. Phys.* **42**, 4201 (1965).
29. D. Spelberg, *J. Chem. Phys.* **111**, 9625 (1999).
30. L. A. Morgan and P. G. Burke, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **21**, 2091 (1988).
31. L. A. Morgan, P. G. Burke, and C. J. Gillan, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **23**, 99 (1990).
32. J. Gibson, L. A. Morgan, R. J. Guilly, M. J. Brunger, and S. J. Buckman, *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **29**, 3197 (1996).
33. AlgoLab Raster to Vector Conversion Toolkit, v.2.82 (<http://www.algolab.com>).
34. S. I. Chu, M. Yoshimine, and B. Liu, *J. Chem. Phys.* **61**, 5389 (1974).