

ПРОЯВЛЕНИЕ НЕОДНОРОДНОСТИ В РАСПРЕДЕЛЕНИИ ЭЛЕКТРОННОГО ЗАРЯДА В МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНАХ H_2^+ ПРИ ИХ ВЗАИМНЫХ СТОЛКНОВЕНИЯХ

Г. В. Шолин*, А. Е. Тренин, В. А. Беляев, М. М. Дубровин, А. А. Терентьев

Российский научный центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия

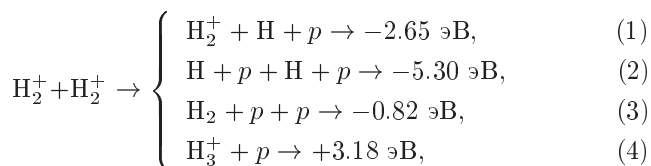
Поступила в редакцию 20 июля 2006 г.

Проведен теоретический анализ аномального характера пороговых закономерностей в ион-молекулярных реакциях $\text{H}_2^+ + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{H}_3^+ + p$ и $\text{H}_2^+ + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{H} + p + \text{H} + p$. Показано, что эти реакции реализуются через образование промежуточного комплекса H_4^{++} , причем в процессе столкновения молекулы H_2^+ описываются химической моделью, а именно — положительный заряд сосредоточен только на одном из ядер. Получено хорошее согласие расчетов сечений реакций с результатами экспериментов. Показано, что химическая модель молекулы H_2^+ может быть непротиворечиво объяснена лишь на основе динамических взаимодействий: сил поляризации и сил Ван-дер-Ваальса.

PACS: 31.10.+z, 52.20.Nv

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение особенностей ион-молекулярных реакций при взаимных столкновениях ионов H_2^+ в области энергий, близких к энергии диссоциации, имеет важное прикладное значение, связанное с задачами повышения эффективности газоразрядных источников протонных пучков, а также и большой фундаментальный интерес, поскольку в данных реакциях оказывается возможным подвергнуть проверке многие важные положения квантовой теории молекул на примере простейшей структуры — иона H_2^+ . Кроме того, данные исследования представляют большой интерес и для изучения химических реакций в межзвездной среде. Экспериментальные исследования электронвольтовой области энергий столкновения ион-молекулярных реакций



показали, что пороговые закономерности, связанные с кулоновским отталкиванием в химических экзотермических ион-молекулярных реакциях, поз-

воляют подвергнуть проверке реальное распределение электрического заряда в молекуле H_2^+ в момент столкновения и тем самым связать процесс обмена ядер электронами с возбуждением колебательного движения. Действительно, в теории молекулярного строения в настоящее время наметились два существенно различных подхода к описанию распределения электронов в молекулах. Традиционный квантово-механический подход [1] предполагает использовать *ab initio* антисимметризованные молекулярные орбитали, так что в молекуле H_2^+ , например, координатная волновая функция симметрична относительно перестановки ядер и в любой момент времени на каждое из ядер приходится по половине заряда электрона. С другой стороны, при изучении электрон-возбужденных и эксимерных молекул было обнаружено, что наилучший результат дает использование только тех базисных орбиталей, которые могут образовываться при разведении ядер, составляющих молекулу, на бесконечное расстояние. Другими словами, атомы, входящие в молекулярные структуры, не должны радикальным образом изменять свои свойства. В частности, в молекулярных ионах типа H_2^+ , H_3^+ , H_3^{++} и т.п. равномерного распределения электронной плотности между всеми ядрами не происходит, а переход электрона от одного ядра

*E-mail: sholin2@hept1.kiae.ru

к другому происходит последовательно и является эффектом следующего порядка малости по параметру, равному отношению энергии химической связи к энергии ионизации атомных структур.

Среди четырех возможных каналов реакций (1)–(4) последние два должны реализоваться через образование промежуточного комплекса (компаунд-системы) H_4^{++} . Однако если считать, что электронное облако равномерно распределено между двумя ядрами молекулы, то для формирования такого комплекса даже для экзотермического процесса (4) необходимо преодолеть кулоновский барьер, ожидаемая величина которого составляет приблизительно 8–10 эВ, поскольку для образования комплекса необходимо сближение до расстояний $R \sim 10^{-8}$ см, сравнимых с размерами молекул. Если же при определении величины барьера исходить из представлений, что атом H и ион H^+ в молекулах H_2^+ сохраняют свою индивидуальность, как это предполагается в методе двухатомных молекулярных комплексов [2, 3], то при определенной геометрии столкновений порог должен уменьшаться приблизительно до значений 4.5–5.0 эВ, что и наблюдалось в эксперименте [4]. Поскольку при энергиях относительного движения ионов, равных примерно 5–20 эВ, характерное пролетное время $\tau \sim R/v$ мало по сравнению с периодом колебаний ядер ω_{vib}^{-1} , можно сделать вывод, что в течение этого периода электронного обмена не происходит. Проведенные в работе расчеты динамики столкновения ионов H_2^+ с использованием потенциальных кривых, учитывающих кулоновское отталкивание и короткодействующие силы между нейтральными атомами, для различных значений прицельных параметров и с учетом структуры молекулярных ионов подтвердили справедливость таких предположений.

Работа построена следующим образом. В разд. 2 описана постановка эксперимента и приведены результаты измерений. В разд. 3 обсуждаются полученные результаты на основе теоретических представлений Фирсова [5], а также проводится исследование поверхностей потенциальной энергии для процесса столкновения двух ионов H_2^+ . Показано, что кулоновский порог реакции по каналу (4) зависит от того, какая именно модель молекулы взята за основу — химическая или квантово-механическая, в которой электронное облако равномерно распределено между обоими ядрами в ионах H_2^+ . Расчетное подтверждение концепции Моффита [6] природы химической связи для случая молекулы H_2^+ приведено в разд. 4.

2. ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ЕГО РЕЗУЛЬТАТЫ

Измерения проводились по методу расщепленного пучка, подробно описанному в работе [7]. В этом методе для осуществления столкновений производится фокусировка предварительно расщепленного на две части ленточного ионного пучка, в результате чего траектории ионов, составляющих два вновь сформированных пучка, пересекаются в области фокуса под малым углом фокусировки φ . При этом результирующая кинетическая энергия сталкивающихся ионов в системе центра масс — энергия столкновения W — будет существенно меньше их энергии E в лабораторной системе отсчета и равна (для равных масс)

$$W = 0.5\varphi^2 E. \quad (5)$$

В результате появляется возможность проведения измерений в электронвольтовой области энергий при работе с пучком частиц, имеющих энергию несколько кэВ, что значительно облегчает проведение эксперимента.

Вероятность осуществления неупругого процесса определяется здесь по скорости образования новых частиц — «частиц эффекта» — в пучках после их пересечения. При этом для случая $\varphi < 10^\circ$, легко осуществляемого на практике, величина эффективного сечения процесса в пределах точности 0.5 % не будет зависеть от φ и будет равна (см. [7]):

$$\sigma = \frac{nv_0h}{I_1 I_2}, \quad (6)$$

где n — скорость образования частиц эффекта, v_0 — скорость частиц в пучках в лабораторной системе отсчета, I_1 и I_2 — токи в пересекающихся пучках, h — высота пучков при пересечении. Отсутствие зависимости величины сечения от угла φ означает, что неопределенность получаемого в результате измерений значения σ при малых углах практически не зависит от формы и горизонтальных размеров области пересечения пучков (при неизменной плотности частиц в пучках по h) и определяется, согласно (6), лишь энергетическим разбросом в пучках:

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{\Delta v_0}{v_0} = \frac{\Delta E}{2E}. \quad (7)$$

Наличие же углового разброса (наряду с разбросом энергетическим) влияет, согласно (5), лишь на неопределенность в энергии столкновения:

$$\frac{\Delta W}{W} = \frac{\Delta E}{E} + \frac{2\Delta\varphi}{\varphi}. \quad (8)$$

В экспериментах угол φ был равен 4° .

Эксперименты проводились на установке «ДИВО» (ДИссоциация ВОдорода), применявшейся ранее для изучения реакции (2) [7] и реакции (4) [4], причем во втором случае система выделения и регистрации вторичных частиц была существенно изменена.

В высокочастотном разряде ионного источника, используемого в наших экспериментах, ионы H_2^+ могли образовываться в различных колебательных состояниях. Вычисления, проведенные в работе [8], определили типичную величину для их времени жизни приблизительно как 10^6 с. Поскольку вероятность образования иона H_3^+ может существенно зависеть от колебательных состояний ионов H_2^+ , в которых они находятся в момент столкновения, был применен использованный в работе [9] метод снижения количества колебательно возбужденных ионов уже в самом источнике. Для этого в источник подавался не чистый водород, а смесь водорода с неонам в объемном отношении 1 : 5 при давлении несколько единиц на 10^{-2} Торр. В этих условиях при столкновениях колебательно возбужденных ионов $\text{H}_2^+(v)$ с атомами неона Ne с большой скоростью протекает ион-молекулярная реакция



поскольку для $v \geq 2$ она экзотермична. Для случая $v \leq 1$ реакция эндотермична и ее скорость резко уменьшается [10]. В результате подавляющее большинство ионов, выходящих из источника и формирующихся в пучок, будет находиться в основном ($v = 0$) и первом возбужденном ($v = 1$) состояниях, имеющих энергии диссоциации 2.645 эВ и 2.374 эВ соответственно. Поскольку существующие оценки величины порога этой реакции [11] лежат в интервале 2.1–2.2 эВ, возможно также присутствие в пучке и некоторого количества ионов $\text{H}_2^+(v = 2)$ с энергией диссоциации 2.118 эВ.

Измерение величины эффективного сечения $\sigma(W)$ ион-молекулярной реакции (4) сводилось к измерению количества ионов H_3^+ , приходящих в единицу времени на работавший в счетном режиме детектор («полезный сигнал»). При этом величина эффективного сечения и соответствующая ей энергия вычислялись по формулам (5) и (6), в которые были вставлены численные коэффициенты, соответствующие геометрическим параметрам пучков в области их пересечения.

Результаты измерений представлены на рис. 1 и 2. Малые величины полезного сигнала и его отношения к величине фона приводили к тому, что

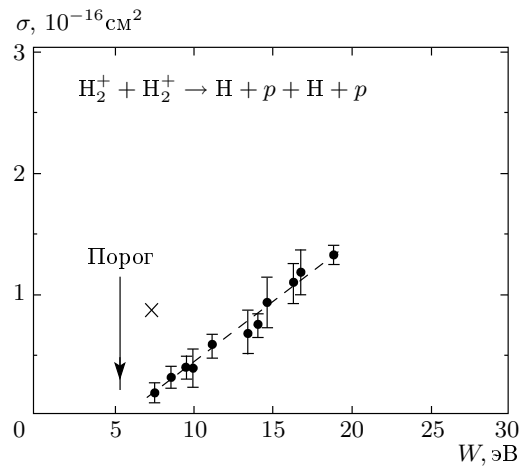


Рис. 1. Энергетическая зависимость эффективного сечения одновременной диссоциации ионов H_2^+ во взаимных столкновениях. Крестик — суммарное сечение образования протонов в столкновениях H_2^+ с H_2^+ при $W = 7.5 \pm 1.5$ эВ

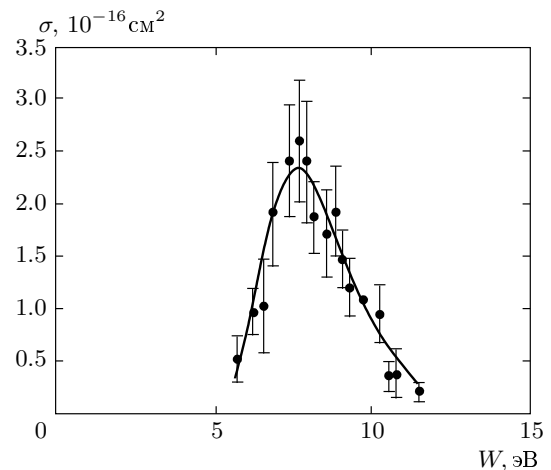


Рис. 2. Энергетическая зависимость эффективного сечения ион-молекулярной реакции $\text{H}_2^+ + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{H}_3^+ + p$. Сплошной линией показана аппроксимационная кривая результатов измерений, $\sigma(W^* = 9.75 \text{ эВ}) = (1.10 \pm 0.14) \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$

для достижения показанной на рисунке статистической точности требовались многочасовые измерения. Поэтому измерению величины эффективного сечения для каждой энергии столкновения W предшествовало измерение для некоторого определенного (реперного) значения W^* с целью исключить возможные изменения эффективности регистрации полезного сигнала за столь долгое время. В результате была получена зависимость отноше-

ния $\sigma(W)/\sigma(W^*)$ [12]. При этом принималось, что статистическая неопределенность измерения σ для энергии W равна $\Delta\sigma(W) + \Delta\sigma(W^*)$, а для энергии W^* — нулю. После усреднения результатов измерений σ для реакции (4) и абсолютной градуировки систем сбора и регистрации ионов эффекта для величины $\sigma(W^* = 9.75 \text{ эВ})$ было получено значение $(1.10 \pm 0.14) \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$.

3. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ИОН-МОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ

Обсудим приведенные на рис. 1 и 2 экспериментальные зависимости эффективных сечений реакций (2), (4) от энергии столкновений. Уже при измерении сечений реакции (2) в работе [13] было замечено, что интегральный выход протонов вблизи порога намного превышает одновременный выход двух протонов. На рис. 1 данный факт отмечен крестиком при $W = 7.5 \pm 1.5 \text{ эВ}$. Это было существенным аргументом в пользу эффективности канала (4), хотя оценки величины сечения этой реакции, выполненные в рамках приближения внезапных возмущений, говорили об обратном. Характерной чертой сечения реакции (4) является его резонансный характер. Это свидетельствует об образовании компаунд-системы H_4^{++} , из которой затем формируется ион H_3^+ . Однако наиболее важными результатами экспериментов [4, 7] являются пороговые закономерности: сечения реакций (2), (4) достигают измеримых величин практически при одной и той же энергии столкновения $W_n \approx 5 \text{ эВ}$, что свидетельствует о важной роли кулоновского отталкивания в процессе столкновения, в противном случае экзотермическая реакция по каналу (4) вообще не имела бы порога. Следовательно, и величина порога реакций на рис. 2 $W_n \approx 5.3\text{--}5.6 \text{ эВ}$ не может быть однозначно идентифицирована с двойной энергией диссоциации ионов H_2^+ , а требует уточнения на предмет исключения энергии кулоновского отталкивания.

Предыдущие теоретические подходы к изучению ион-молекулярных реакций (1)–(4) [7, 14] были основаны на использовании метода теории внезапных возмущений. При энергии столкновений $W < 10 \text{ эВ}$ применение этого метода некорректно, ибо вообще исключает возможность образования компаунд-системы. Кроме того, при энергиях ниже $W \approx 20 \text{ эВ}$ становится существенным кулоновское отталкивание. В результате оказывается, что каких-либо достоверных заключений о поведении се-

чений реакций (2), (4) вблизи порога в рамках теории внезапных возмущений получить невозможно.

Наблюдавшуюся [4, 12] зависимость величины эффективного сечения образования ионов H_3^+ естественно интерпретировать на основе статистической теории ион-молекулярных реакций, впервые последовательно примененной Фирсовым [5] для анализа реакции образования H_3^+ при столкновениях молекул водорода с ионом H_2^+ . Согласно [5], реакция (4) должна идти через образование компаунд-системы — иона H_4^{++} . При этом изменение энергии электронов в сталкивающихся молекулах, имеющих энергию относительного движения $W < 20 \text{ эВ}$, является адиабатическим, поскольку скорости сближения молекул $v(\text{H}_2^+) \approx 3 \cdot 10^6 \text{ см/с}$ много меньше скорости орбитального движения электронов $v_e \approx e^2/\hbar \approx 2 \cdot 10^8 \text{ см/с}$. В то же время де-бройлевская длина волны ионов значительно меньше размеров молекул, так что процесс столкновения может быть описан в рамках метода классических траекторий. Полный спин системы из двух сталкивающихся молекулярных ионов H_2^+ может быть либо нуль, либо единица, что позволяет говорить о синглетном и триплетном потенциалах взаимодействия. При разведении на бесконечность оба потенциала переходят в кулоновские. Адиабатическое столкновение двух молекул H_2^+ , взаимодействующих с триплетным потенциалом, не может привести к образованию молекулы H_3^+ , так как молекула со спином единица неустойчива и разваливается на атом H и молекулу H_2^+ . Поэтому для триплетных потенциалов реализуются только каналы (1)–(3).

Синглетный потенциал взаимодействия имеет характерные особенности: кулоновское отталкивание при сближении ионов сменяется притяжением, так что кулоновский барьер имеет конечную высоту. После барьера формируется потенциальная яма конечной глубины, ограничиваемой отталкивающим потенциалом при дальнейшем уменьшении расстояния между центрами тяжести молекул. Образование компаунд-системы происходит как раз при попадании в область потенциальной ямы, которая соответствует сближению молекул H_2^+ до такого расстояния, при котором электронные облака молекул начинают перекрываться. Это расстояние зависит от взаимного расположения осей молекул H_2^+ : линейного, T -образного, коллинеарного. Однако помимо этого имеется зависимость от места локализации электронного облака в молекулах H_2^+ , т. е. от того, какому описанию молекулы H_2^+ отдается предпочтение: химическому (при котором атом H и протон p сохраняют свои индивидуальности в процессе столк-

новения и молекулу следует рассматривать как гантель, с зарядом сосредоточенным лишь на одном из ее концов, так что центр тяжести молекулы не совпадает с центром ее заряда) или традиционному (квантово-механическому). При квантово-механическом подходе предполагается [1–3], что электронное облако равномерно распределяется между обоими ядрами и поэтому каждый конец гантели несет половину положительного заряда протона. Центр «тяжести» положительного заряда молекулы H_2^+ располагается поэтому строго посередине между ядрами. Высота кулоновского барьера и тем самым минимальная энергия относительного движения, при которой возможно образование компаунд-системы, оказывается существенно разной для классической и квантовой моделей H_2^+ , поскольку разница в расстояниях между центрами тяжести положительных зарядов оказывается заметной величиной. Если бы успевало происходить усреднение положений иона и атома в молекуле H_2^+ за счет вращения, то результирующий потенциал взаимодействия вновь вернулся бы к квантово-механической модели. Однако при используемых в работе временах столкновения не успевают происходить не только вращение, но и колебание ядер.

Было проведено моделирование поверхностей потенциальной энергии сталкивающихся ионов H_2^+ при различном взаимном расположении осей молекулярных ионов и различных расстояниях между центрами масс ионов как для классической, так и для квантово-механической моделей молекулы H_2^+ . При этом потенциальная энергия взаимодействия молекул друг с другом аддитивно складывалась из кулоновского отталкивания протонов и межатомного взаимодействия нейтральных атомов, соответственно сцентрированных на свои положения в сталкивающихся молекулярных ионах. Взаимодействие атомов с синглетным потенциалом можно было описывать либо потенциалом Морса, который, однако, плохо отражает отталкивание атомов на малых расстояниях и не обеспечивает гладкости потенциальной кривой, либо потенциалом Леннарда-Джонса с соответственно подобранными константами, обеспечивающими правильное межъядерное расстояние в молекуле H_2 и ее энергию связи. Были испытаны обе возможности, которые приводили к практически одинаковым результатам. Для потенциала Морса вводились также поправки на смещение центра симметрии электронного облака в сторону центра тяжести молекулы H_2^+ за счет его поляризации электрическим полем «родного» протона. Межмолекулярный потенциал Леннарда-Джонса также рас-

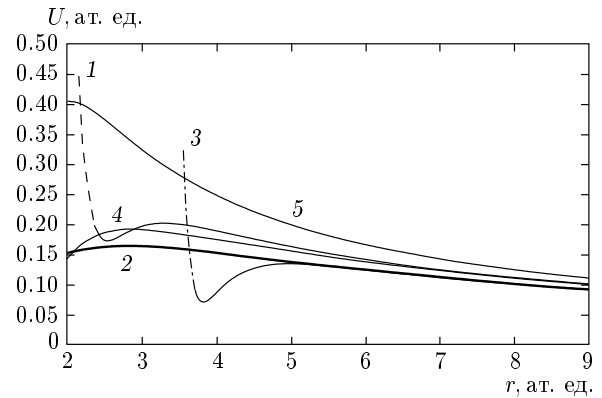


Рис. 3. Срезы поверхности потенциальной энергии двух взаимодействующих молекул H_2^+ , сближающихся в различных конфигурациях по прямолинейным траекториям вдоль оси x с прицельным параметром B (см. таблицу). Кривая 1 соответствует конфигурации K_1 при $B = 0$, кривая 2 — K_1 при $B = 3$, кривая 3 — K_2 при $B = 0$, кривая 4 — K_3 при $B = 2$, кривая 5 соответствует квантовой модели с K_1 при $B = 0$

сматривался с различной центровкой: как на ядрах нейтральных атомов, так и в центрах тяжести молекул.

Характерное взаимное расположение атомных частиц в молекулярных ионах H_2^+ в момент столкновения: a_0 — боровский радиус электрона, черный кружок — протон, белый кружок — атом водорода в ионе H_2^+ , r — расстояние между центрами масс сталкивающихся молекул H_2^+ , B — прицельный параметр

	$R_1 = \sqrt{(r+1)^2 + (B+1)^2}$ $R_2 = \sqrt{(r-1)^2 + (B-1)^2}$	K_1
	$R_1 = \sqrt{(r+2)^2 + B^2}$ $R_2 = \sqrt{(r-2)^2 + B^2}$	K_2
	$R_1 = \sqrt{r^2 + (B+2)^2}$ $R_2 = \sqrt{r^2 + (B-2)^2}$	K_3

На рис. 3 представлены срезы поверхностей потенциальной энергии в зависимости от величины сближения r для различных вариантов взаимной ориентации осей сталкивающихся молекул H_2^+ и фиксированных значений прицельных параметров столкновения B , в соответствии со схемами, приведенными в таблице. Исходное выражение для потенциала взаимодействия в атомных единицах имело вид

$$U(R_1, R_2) = \frac{1}{R_1} - 6.5 \left(\frac{1}{R_2^6} - \frac{16}{R_2^{12}} \right), \quad (9)$$

где R_1 — расстояние между зарядами в молекулах H_2^+ , а R_2 — расстояние между нейтральными частицами в молекулах. В таблице приведены основные параметры столкновения, определяющие срезы поверхностей потенциальной энергии, представленные на рис. 3 для различных ориентаций осей молекул H_2^+ в случае химической и квантово-механической модели. Срезы поверхности потенциальной энергии двух взаимодействующих молекул H_2^+ , сближающихся в различных конфигурациях, соответствуют сближению молекул вдоль оси x с прицельным параметром B . Расстояние между ядрами в молекуле H_2^+ полагалось равным $2a_0$ в соответствии с экспериментальными данными. В квантово-механической модели заряд между ядрами в молекуле H_2^+ распределен поровну ($q = 0.5e$), т. е. кулоновская энергия равна

$$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right),$$

а межмолекулярный потенциал берется относительно центров тяжести молекул. При этом $R_1 = R_2 = r$.

Как следует из рис. 3, потенциальный барьер в случае квантово-механического подхода к описанию потенциала взаимодействия всегда оказывается почти в два раза выше, чем при использовании химической модели. Разумеется, это справедливо, только когда в процессе столкновения кулоновские частицы максимально удалены друг от друга, а сближение молекул приводит к соприкосновению нейтральных атомов. В случае соприкосновения молекул заряженными частицами ($R_2 > R_1$) пороги реакций оказываются еще выше, чем для квантово-механического случая. Естественно, что при определении энергии порога принимались во внимание только такие взаимные ориентации, в которых при сближении молекул H_2^+ приходят в соприкосновение нейтральные атомы, а заряженные частицы максимально разделены.

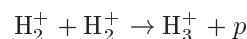
Нетрудно видеть, что реакция (3) с образованием двух протонов также не может быть реализова-

на при энергиях, меньших, чем энергия порога образования компаунд-системы H_4^{++} плюс 0.82 эВ, т. е. оказывается близкой к пороговой энергии, измеренной в [4]. Вообще говоря, образование промежуточного комплекса с временем жизни, превышающим время, необходимое для обмена электронов в ядрах H_4^{++} , может понизить порог реакции (2) примерно до величины 5.4 эВ, лишь ненамного превышающей порог образования компаунд-системы и совпадающей с энергией реакции (2). Для этого необходимо лишь, чтобы за счет энергии относительного движения, оставшейся после преодоления кулоновского барьера, произошло такое сближение атомов и ионов, в ходе которого электронные облака обоих атомов в сталкивающихся молекулах H_2^+ поменяли бы свои ядра. В этом случае энергия кулоновского отталкивания в комплексе H_4^{++} скачком увеличивается и может происходить его развал по каналу (2). Существенно, однако, что возможность формирования компаунд-системы с пороговой энергией, не превышающей 5 эВ, реализуется только в том случае, если электронного обмена внутри ионов H_2^+ за время столкновения не происходит, а имеет место его корреляция с колебательным движением ядер.

Величина сечения реакции (3) в максимуме и энергетическая ширина «резонансного пика» эффективного сечения согласуются со сценарием процесса, протекающего через образование компаунд-системы. Действительно, величина сечения образования компаунд-системы,

$$\sigma_s \approx g_4 \pi B_{max}^2 C_H,$$

определяется максимальным прицельным параметром, при котором еще возможно соприкосновение нейтральными атомами сталкивающихся ионов H_2^+ , а также статистическим весом g_4 того состояния, которое обеспечивает образование иона H_3^+ , и так называемым стерическим фактором C_H . Величина B_{max} однозначно связана с расстоянием между центрами масс ионов H_2^+ на вершине потенциального барьера при их коллинеарном расположении (кривая 3 на рис. 3) и равна $B_{max} \approx 5.3a_0$. Статистический вес синглетного состояния, обеспечивающего образование иона H_3^+ , $g_s = 1/4$, в то время как для триплетного состояния $g_t = 3/4$. Стерический фактор $C_H \approx 1/2$ учитывает отбор такого расположения молекул H_2^+ в пространстве, при котором происходит их соприкосновение нейтральными атомами. Таким образом, величина сечения образования иона H_3^+ по каналу (4) ион-молекулярной реакции



составляет в максимуме

$$\sigma_{\text{H}} \approx \frac{\pi}{8} \cdot 28a_0^2 \approx 11a_0^2 \approx 2.55 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2.$$

По мере увеличения энергии столкновения время жизни компаунд-системы быстро уменьшается, а вместе с ней уменьшаются и вероятности реакций (3) и (4). В то же время диссоциация молекулярных ионов H_2^+ по каналам (1) и (2) может реализовываться и по механизмам прямых реакций с передачей импульса непосредственно протонам в молекулах. С открытием прямых каналов (1) и особенно (2) вероятность образования H_4^{++} уменьшается настолько быстро, что при энергии относительного движения W , превосходящей кулоновский порог реакции (4) на так называемую критическую величину

$$W^* = \frac{m_{\text{H}_2^+} + m_{\text{H}}}{m_p} (W^A - W^D),$$

где $W^A = 4.4$ эВ — энергия сродства H_2 к протону, W^D — энергия диссоциации H_2^+ , m_p , m_{H} , $m_{\text{H}_2^+}$ — соответствующие массы частиц, эту вероятность можно вообще не учитывать. Ширина пика эффективного сечения реакции (3) оказывается, таким образом, равной $\Delta W \approx W^* \approx 5$ эВ. При этом быстрое уменьшение сечения реакции (4) можно связать с возрастающей ролью прямых реакций, в которых спиновые состояния молекул уже не играют никакой роли. Таким образом, измеренные пороги реакций (2) и (4) и величины их эффективных сечений свидетельствуют о корреляции ядерной динамики с электронным обменом, как в молекуле H_2^+ , так и в комплексе H_4^{++} .

Использованный потенциал взаимодействия не включает в себя поляризационного потенциала, который мог бы присутствовать, когда на периферии процесса столкновения оказываются нейтральный атом и протон. Это связано с тем, что поляризационное взаимодействие не является аддитивным, а на нейтральный атом уже воздействует электрическое поле протона в своей молекуле. Поэтому влиянием электрического поля заряда налетающей молекулы можно пренебречь вплоть до того момента, когда расстояние от налетающего атома до протона сравняется с расстоянием до родного протона. В этом случае кулоновское взаимодействие оказывается настолько большим, что для его преодоления необходима кинетическая энергия, превышающая 8–10 эВ. Столкновения, в которых на периферии одна частица нейтральна, а другая заряжена, имеют пороги существенно выше, чем на всех изображенных на рис. 3 кривых, и поэтому не определяют величины

порога реакции, усредненной по всем возможным начальным диспозициям ионов H_2^+ .

Таким образом, проведенное численное моделирование с потенциалами взаимодействия наиболее близкими к реальным, подтверждает справедливость химической модели молекулы для описания процессов, продолжительность которых мала по сравнению с периодом колебаний.

4. ПОДТВЕРЖДЕНИЕ КОНЦЕПЦИИ МОФФИТА ПРИРОДЫ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ ДЛЯ МОЛЕКУЛЫ H_2^+

Результаты эксперимента однозначно указывают на сохранение индивидуальности атома и протона в молекуле H_2^+ на временах, сравнимых с периодом колебаний ядер в молекулах, но существенно более продолжительных, чем время, соответствующее обменному взаимодействию ($\sim 10^{-15}$ с). Это заставляет искать природу химической связи в данном случае не на пути симметризации волновой функции электрона, а на пути более корректного учета сил поляризации. В двухэлектронной системе в соответствии с принципом Паули полная волновая функция электронов является антисимметричной. При этом спиновая часть волновой функции в синглетном состоянии также антисимметрична, что обуславливает симметричный характер координатной волновой функции. В молекуле H_2^+ с одним электроном нет оснований для применения принципа Паули и предпочтения симметричной волновой функции. Для выяснения возможностей образования молекулы H_2^+ только за счет деформации электронной оболочки атома был проведен расчет с потенциалом, учитывающим как поляризационное взаимодействие для любых расстояний между ядрами [15], так и следующий член взаимодействия, пропорциональный на больших расстояниях $1/R^6$ [16]:

$$U(R) = \left(\frac{1}{R} + 1 \right) \exp(-2R) - \frac{9}{4R^4} (1 - \exp(-2R)) \times \\ \times \left(1 + 2R + 2R^2 + \frac{4}{3}R^3 + \frac{2}{3}R^4 + \frac{4}{27}R^5 \right) - \\ - \frac{15}{2R^6} S(R). \quad (10)$$

Здесь полином при поляризационном потенциале $9/4R^4$ обеспечивает непрерывный переход от притяжения к кулоновскому отталкиванию при прохождении протоном электронной оболочки. Тот же эффект при потенциале $1/R^6$ обеспечивается с помо-

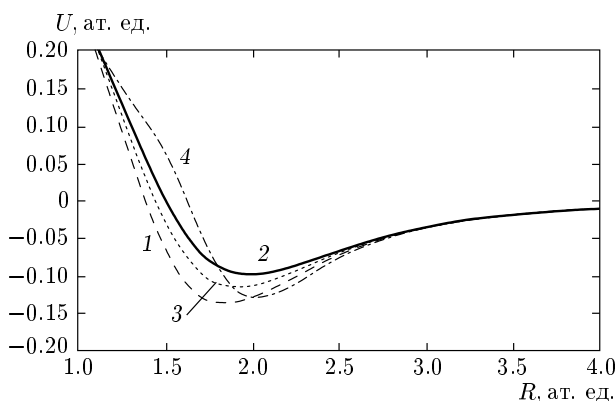


Рис. 4. Результаты расчета по формуле (10) потенциальных кривых взаимодействия отдельных протона и атома водорода при различных параметрах обрезающего множителя $S(R)$. Кривая 1 соответствует $R_0 = 3.0$, $\alpha = 2$, $n = 2$, кривая 2 — $R_0 = 3.2$, $\alpha = 2$, $n = 2$, кривая 3 — $R_0 = 3.1$, $\alpha = 2$, $n = 2$, кривая 4 — $R_0 = 3.0$, $\alpha = 4$, $n = 3$

щью введения обрезающего множителя известного типа [17]:

$$S(R) \propto \exp \left[-\alpha \left(\frac{R_0}{R} - 1 \right)^n \right], \quad R < R_0,$$

$$S(R) = 1, \quad R > R_0.$$

На рис. 4 представлены результаты расчета по формуле (10) потенциальных кривых при различных значениях параметров R_0 и α . Легко видеть, что глубина потенциальной ямы и, следовательно, величины энергии диссоциации молекулы H_2^+ хорошо соответствует экспериментальным значениям $W^D = 2.65$ эВ и равновесному расстоянию между ядрами $r_0 \approx 2a_0$. Заметим, что в данной постановке задачи определяется не электронный терм как функция межъядерного расстояния, а непосредственно потенциальная энергия взаимодействия протона с атомом водорода.

Очевидно, что глубина этой потенциальной ямы обеспечивает образование связанного состояния H_2^+ с энергией, совпадающей с экспериментальным значением с точностью до сотых долей эВ. Таким образом, на долю эффекта симметризации должна приходиться именно такая величина энергии, которая по существу совпадает с энергией колебательного движения. Следовательно, частота обмена электроном между ядрами молекулы H_2^+ близка к частоте колебаний ее ядер и на два порядка ниже частоты обращения электрона в атоме.

Таким образом, химическая модель молекулы H_2^+ может быть непротиворечиво объяснена в рамках квантовой механики без привлечения представлений об обмене электроном, а лишь на основе динамических характеристик взаимодействия (сил поляризации и сил Ван-дер-Ваальса), постепенно теряющих свое значение при проникновении протона внутрь электронной оболочки атома и ее адиабатической деформации.

В связи с этим возникает вопрос о роли динамических эффектов в формировании ковалентных связей в молекуле H_2^+ . В отличие от иона H_2^+ , поляризационный эффект для двух нейтральных атомов не существует, а силы Ван-дер-Ваальса не способны обеспечить нужную глубину потенциальной ямы. Единственной силой, которая может играть роль в образовании связанного состояния, является притяжение спиновых магнитных моментов, которое в синглетном состоянии молекулы обеспечивает именно притяжение атомов, а в триплетном — их отталкивание.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Характерной особенностью ион-молекулярных реакций (1)–(4) в электронвольтовой области энергий столкновений является особая роль кулоновского взаимодействия. Результаты измерений методом расщепленного пучка эффективных сечений реакций (2), (4) в зависимости от энергии столкновения W показали, что при $W \geq 10$ эВ кулоновские силы обеспечивают развал ионов H_2^+ с образованием двух протонов, тогда как при энергиях $W < 5$ эВ наличие кулоновских сил является препятствием для протекания экзотермической (4) и слабоэкзотермической (3) реакций. Сечение реакции (4) обнаруживает резонансную зависимость в области $5 \text{ эВ} < W < 11.5 \text{ эВ}$, характерную для образования промежуточного комплекса H_4^{++} (компаньон-системы) с энергетическим порогом, определяемым величиной кулоновского барьера. Теоретический анализ поверхностей потенциальной энергии взаимодействия двух ионов H_2^+ показал, что в синглетном состоянии системы H_4^{++} имеется потенциальная яма, глубина и положение которой зависят не только от взаимного расположения линейных молекулярных ионов H_2^+ , но и от распределения электрического заряда в них. Факт существования потенциальной ямы свидетельствует о справедливости гипотезы об образовании в синглетном состоянии компаньон-системы H_4^{++} , что подтверждается также совпадением величины и энергетической зависимости

измеренного сечения реакции (4) с рассчитанными в рамках теории компаунд-системы.

С другой стороны, сопоставление величин кулоновского барьера, определяемого по поведению потенциальной энергии, с экспериментально измеренным значением порога реакции (4) указывает на неоднородность распределения электрического заряда в ионах H_2^+ . Совокупность экспериментальных и расчетных данных свидетельствует о том, что в процессе столкновения с электронвольтными энергиями атом и протон, составляющие молекулярный ион H_2^+ , сохраняют свою индивидуальность, т.е. структура H_2^+ следует химической модели, а именно, положительный заряд сосредоточен только на одном из ядер, а не равномерно уменьшен на половину, как это было бы при наличии электронного обмена в квантово-механической модели H_2^+ .

Проведенные в настоящей работе расчеты потенциала взаимодействия атома водорода с протоном при аккуратном адиабатическом учете сил поляризации и сил Ван-дер-Ваальса с хорошей точностью приводят к экспериментальному значению энергии диссоциации молекулярного иона H_2^+ и согласуются с результатами расчетов этой величины с симметризованными волновыми функциями в двухцентровой квантово-механической задаче [1]. Деформация электронной оболочки атома силами поляризации и силами Ван-дер-Ваальса является начальной фазой перехода электрона от одного ядра к другому, который реализуется, когда второе ядро оказывается внутри деформированной электронной оболочки атома. Очевидно, что такой переход коррелирует с процессом сближения ядер при их колебательном движении. Усредненная во времени картина действительно будет полностью симметричной относительно ядер молекулы H_2^+ , поэтому симметризованный базис адекватен для описания энергии диссоциации. Разработанный в настоящей работе подход прослеживает динамику симметризации в ее начальной фазе, которая простирается на времена, сравнимые с периодом колебания ядер.

Проведенное рассмотрение показывает также, что в основе формирования в молекуле симметризованной волновой функции электронов лежат динамические процессы и однозначной связи частоты перехода электрона от одного ядра к другому с величиной энергии обмена может и не существовать.

В заключение авторы выражают признательность академику В. Д. Русанову за поддержку и внимание к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Гомбаш, *Проблема многих частиц в квантовой механике*, Изд-во иностр. лит., Москва (1952), с. 279; Дж. Слетер, *Электронная структура молекул*, Мир, Москва (1965), с. 587.
2. J. Tilly and C. Truesdale, *J. Chem. Phys.* **65**, 1002 (1976).
3. Е. Е. Никитин, С. Я. Уманский, *Полуэмпирические методы расчета взаимодействия атомов*, Итоги науки и техники, Сер. строение молекул и химическая связь, ВИНТИ, Москва (1980), т. 7.
4. В. А. Беляев, М. М. Дубровин, А. А. Терентьев, А. Е. Тренин, Г. В. Шолин, *Физика плазмы* **27**, 1093 (2001).
5. О. Б. Фирсов, *ЖЭТФ* **42**, 1307 (1962).
6. W. Moffitt, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **210**, 245 (1951); W. Moffitt, *Proc. Roy. Soc. (London) A* **210**, 223 (1951).
7. В. А. Беляев, М. М. Дубровин, Н. Н. Семенов, А. И. Хлопкин, *Физика плазмы* **20**, 316 (1994).
8. D. R. Bates and G. Poots, *Proc. Phys. Soc. A* **66**, 784 (1953).
9. Sen Amarjit, J. W. McGowan, and J. B. A. Mitchell, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **20**, 1509 (1987).
10. W. A. Chupka and M. E. Russel, *J. Chem. Phys.* **49**, 5426 (1968).
11. Z. Herman and V. Pac'ak, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **24**, 355 (1977).
12. В. А. Беляев, М. М. Дубровин, А. А. Терентьев, А. Е. Тренин, Г. В. Шолин, *Физика плазмы* **27**, 955 (2001).
13. В. А. Беляев, М. М. Дубровин, А. И. Хлопкин, Письма в ЖТФ **8**, 1399 (1982).
14. В. А. Беляев, М. М. Дубровин, Л. И. Меньшиков, А. И. Хлопкин, Препринт ИАЭ № 3762/12, Москва (1983); V. A. Belyaev, M. M. Dubrovin, L. J. Men'shikov, and A. N. Khlopkin, *Int. Nucl. Data Comm. (ССР)-224/GA*, Vienna: IAEA (1984), p. 20.
15. M. R. C. McDowell, L. A. Morgan, and V. Myerscough, *J. Phys. B: Atom. Mol. Phys.* **6**, 1435 (1973).
16. И. В. Комаров, Л. И. Пономарев, С. Ю. Славянов, *Сфероидальные и кулоновские сфероидальные функции*, Наука, Москва (1976), с. 319.
17. M. H. Alexander and P. McGuire, *J. Chem. Phys.* **64**, 452 (1976).