

01;02

КВАЗИУСТОЙЧИВЫЕ ИОН-ИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ

© К.П.Пискунов, А.П.Ярыгин

(Поступило в Редакцию 14 ноября 1994 г.)

Проведено детальное изучение механизма взаимной рекомбинации комплексных ионов и сделан вывод о существовании квазиустойчивых ион-ионных комплексов. Такие комплексы занимают промежуточное положение между чисто квантовыми объектами и вполне классическими. Они имеют свой спектр собственных частот и радиодиапазоне и обладают рядом аномальных свойств. В силу своей в целом электронейтральности комплексы находятся вне области чувствительности общепринятых экспериментальных методик по электрон-ионному детектированию.

1. При ионизации газовой среды, в составе которой имеются полярные компоненты, в цепи кинетических реакций образуются кластерные (или комплексные) ионы (КИ) типа $M^{\pm}(D)_{n,m}$ [1]. Процесс взаимной рекомбинации подобных КИ при теплых энергиях столкновения связан со сближением КИ за счет кулоновского взаимодействия и переходом электрона в поле положительного иона в области расстояний наибольшего сближения. При этом коэффициент взаимной рекомбинации КИ имеет вид [2]

$$\alpha = 2\sqrt{\frac{2\pi}{\mu T}} \zeta R_0 e^2, \quad kT \ll e^2/R_0, \quad (1)$$

где T — температура газа, μ — приведенная масса КИ, R_0 — расстояние наибольшего сближения КИ, ζ — вероятность перехода электрона от отрицательного иона на первые реализующиеся уровни положительного иона.

Для оценки α обычно предполагается, что $\zeta \sim 1$, а параметр R_0 соизмерим с расстоянием, при котором время столкновения КИ совпадает с характерным временем перехода электрона в поле положительного иона, и оценивается в допущении бесструктурности КИ с равномерным распределением заряда по объему КИ.

При проведении экспериментов по определению α , как правило, используются проточная методика газового разряда с техникой квадрупольного спектрального детектирования относительного тока ионов данного сорта в зависимости от скорости потока и давления смеси и методика измерения плотности ионов в потоке с помощью зондов Ленгмюра. При этом достигается удовлетворительное совпадение оценок, выполненных по формуле (1), и полученных из экспериментальных

данных. После статистической обработки этих данных, выполненной в [1], среднее значение α для разных типов КИ составляет величину $\sim (5 \pm 1) \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{с}$.

Данные методики эксперимента, а также оценки α по формуле (1) с указанными выше предположениями ставят знак равенства между взаимной нейтрализацией и полной взаимной рекомбинацией КИ. Подобные представления, однако, не отражают всей полноты процесса взаимной рекомбинации КИ, которая реально определяется сложной суперпозицией полей, обусловленной ион-ионными, ион-дипольными, диполь-дипольными, а также поляризационными и обменными взаимодействиями КИ. В ближайшем порядке это, как будет показано ниже, может привести к существованию устойчивых состояний системы из пар КИ.

Впервые предположение о замедлении ион-ионной рекомбинации КИ было высказано в [3] в приложении к проблеме шаровой молнии. Задержка скорости рекомбинации плазмы в парах воды, например, наблюдалась и в ряде экспериментальных работ [4-6], где привнесение в газовый разряд молекул воды приводит к полной модификации его электрофизических свойств и сопровождается резким падением поступательных температур компонент плазменной среды и увеличением длительности послесвечения до 200-600 мкс против 40-50 мкс при отсутствии в плазме паров воды. В [4] это связывается с появлением кластерных систем. Авторы [6] падение поступательных температур справедливо связывают с заселением колебательных степеней свободы молекул H_2O . Добавим, что поступательная энергия среды тратится и на образование КИ, имеющих свой колебательно-вращательный спектр состояний.

Дальнейшее развитие экспериментов в этой области привело автора [7] к рассмотрению аэрозольной плазмы, где также было высказано предположение, что процесс нейтрализации подобных КИ не сопровождается высвобождением полной энергии рекомбинации ионов.

Таким образом, экспериментальные данные свидетельствуют о наличии некоторого реального механизма, который препятствует полной взаимной рекомбинации КИ в условиях сильной неидеальности ион-ионной плазмы.

В настоящей работе описывается возможный механизм замедления ион-ионной рекомбинации КИ. На его основе делается предположение о существовании квазиустойчивых ион-ионных комплексов (КИИК), находящихся вне области чувствительности указанных выше экспериментальных методик по определению коэффициентов взаимной рекомбинации КИ.

2. Рассмотрим газовую среду, содержащую полярные компоненты, в которой изначально отсутствуют химические реакции (например, воздух с парами воды). Такая среда является стохастически однородной. Привнесение в нее тем или иным способом сбалансированного заряда приводит к появлению КИ, которые изменяют симметрию системы в ее ближайшем порядке и, как следствие, при $e\varphi \gg kT$ в ее дальнем порядке. В последнем случае это проявляется в ориентационных взаимодействиях полярных молекул среды в поле КИ, а в ближайшем порядке это связано с сольватированием основного иона и с формированием структуры КИ. При этом на образование КИ тратится значительная энергия. Так, для образования КИ типа $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ или $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_m$

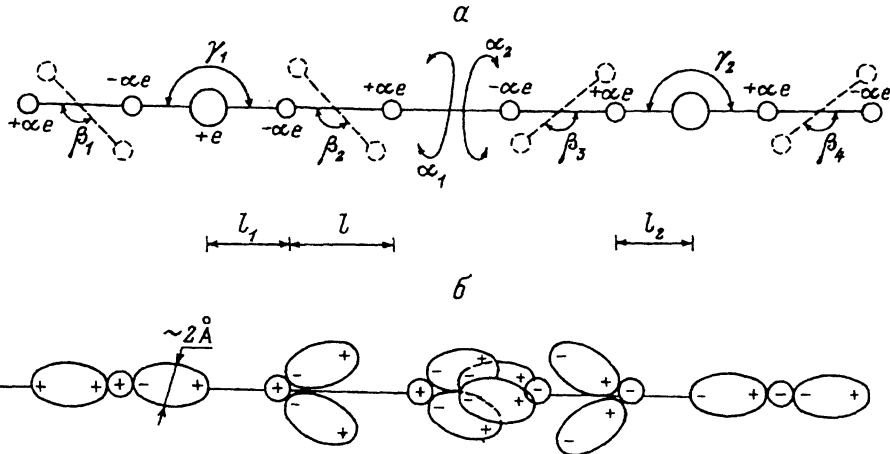


Рис. 1.

при $n \simeq m \simeq 3$, $E_k \sim 3$ эВ [1]. Поскольку полная рекомбинация КИ сопровождается распадом кластера из-за его термодинамической неустойчивости, т.е. высвобождением энергии кластеризации, то естественно предположить ее участие в процессе взаимной рекомбинации КИ.

С целью выявления возможного механизма замедления рекомбинации КИ был поставлен численный эксперимент по взаимодействию КИ по схеме, представленной на рис. 1. При этом остовный ион рассматривался как бесструктурный (что справедливо для протоцентрированных моделей КИ и в случае, если КИ образован на основе простого иона), а полярные молекулы представлялись в виде простых диполей. Если в качестве последних выступают молекулы H_2O , то параметры такого диполя принимались равными $l \sim 1.47 \text{ \AA}$ и $qe \sim 0.26 e$.

Длина связи остовного иона с атомом кислорода в молекуле H_2O (l_1 и l_2 , рис. 1, а) слабо зависит от числа молекул воды в гидратной оболочке КИ и находится в пределах $1.9\text{--}2.0 \text{ \AA}$, когда КИ образуется на основе простого иона L_i^* , в пределах $2.3\text{--}2.4 \text{ \AA}$ для Na^+ , $2.8\text{--}2.9$ для K^+ , $2.7\text{--}2.8$ для F^- и $3.4\text{--}3.5 \text{ \AA}$ для Cl^- [8]. Для расчетов длина связи остовного иона с атомом кислорода принималась равной $\sim 3 \text{ \AA}$. В ходе численного эксперимента потенциальная энергия взаимодействия КИ минимизировалась по углам α_i , β_i , γ_i (рис. 1, а) (при условии стабильности системы) и имела вид

$$U(r)_{\min}(\alpha_i, \beta_i, \gamma_i) = \left\{ \frac{e^2}{r} + \sum_k \frac{q^2 e^2}{r_k(r, \alpha_i, \beta_i, \gamma_i)} + \sum_e \frac{qe^2}{r_e(r, \alpha_i, \beta_i, \gamma_i)} \right\}. \quad (2)$$

Результаты расчетов представлены на рис. 2. Как видно, потенциальная энергия взаимодействия КИ имеет хорошо выраженный минимум, соответствующий стабильному состоянию системы, к которому она эволюционирует, как показано на рис. 1, б.

Следует отметить, что численный эксперимент строился по схеме парного взаимодействия КИ при $e\varphi > kT$, где не учитывались поляризационные взаимодействия внутримолекулярных структур и влияние

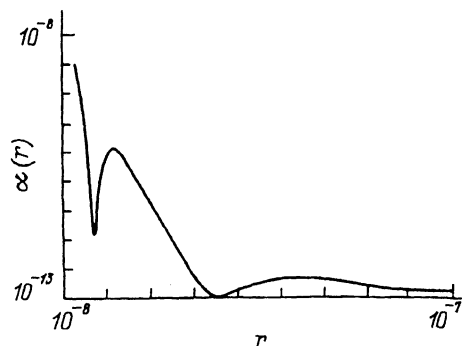
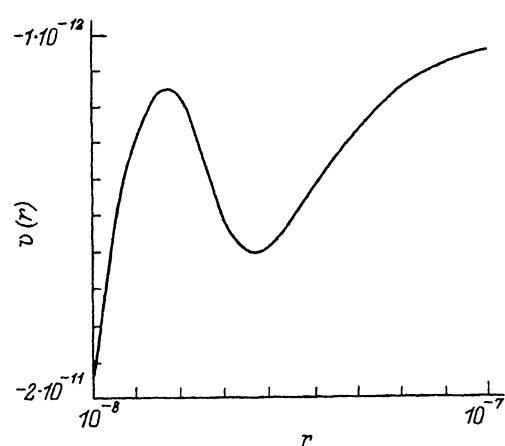


Рис. 2.

Рис. 3.

окружения и перераспределение зарядов между основными ионами и сольватными оболочками (что имеет место при формировании структуры КИ). Это может существенно повлиять на ход $U(r)$, однако качественно не изменит вида $U(r)$ в ближнем порядке. Причем взаимная внутримолекулярная поляризация КИ и структурное перераспределение зарядов в КИ способствуют формированию потенциального барьера.

Расчеты, выполненные на основе простой модели, не претендуют на количественные оценки, тем не менее позволяют идентифицировать возможный механизм замедления полной ион-ионной рекомбинации КИ.

Наличие минимума $U(r)$ обусловлено подрезанием электрического поля взаимодействия основных ионов полем взаимодействующих диполей, образующих гидратные оболочки КИ. При этом вероятность подбарьерного перехода электрона в поле положительного иона в (1) $\zeta \ll 1$ (так как $\zeta \equiv \zeta(\mathbf{E})$) и в целом коэффициент полной взаимной рекомбинации КИ оказывается значительно меньше величины $5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{с}$, полученной на основе общепринятых экспериментальных методик и оцененной по формуле (1) в предположении $\zeta \sim 1$. Вероятность ζ в данном случае представляет собой произведение вероятностей распада отрицательного иона ζ_1 и подбарьерного перехода электрона на первые реализующиеся уровни положительного иона $\zeta_2(\mathbf{E})$. Вероятность распада отрицательного иона ζ_1 пропорциональна квадрату волновой функции электрона в отрицательном ионе и, согласно [9], есть

$$\zeta_1 \sim \frac{A^2}{r^2} \exp\{-2r\gamma\}, \quad (3)$$

где A , γ — асимптотические параметры волновой функции электрона (в расчетах принимались $A = 1.3$, $\gamma = 0.515$ для Cl^-).

Вероятность подбарьерного перехода электрона $\zeta_2(\mathbf{E})$ имеет вид [10]

$$\zeta_2(\mathbf{E}) = B^2 \exp\left\{-\frac{2}{\hbar} \int_{r_1}^{r_2} \sqrt{2m_e(U(r) - E_1(\mathbf{E}))} dr\right\}, \quad (4)$$

где

$$B^2 = \frac{16|n_m|^2}{(1 + |n_m|^2)^2}; \quad |n_m| = \left\{ \frac{U(r) - E_1(\mathbf{E})}{E_1(\mathbf{E})} \right\}^{1/2},$$

$E_1(\mathbf{E})$ — энергия электрона, r_1 и r_2 — параметры барьера.

Результаты расчета коэффициента полной взаимной рекомбинации КИ α по формуле (1) с учетом (3), (4) представлены на рис. 3. Видно, что коэффициент полной взаимной рекомбинации КИ α имеет два минимума, которые соответствуют минимумам электрического поля взаимодействия КИ. Минимум α , который соответствует равновесному состоянию системы, по величине равен $\sim 10^{-13}$ см³/с, что значительно меньше общепринятого значения $\sim 5 \cdot 10^{-8}$ см³/с. Потенциальный барьер, который образуется при взаимодействии КИ при $\zeta \ll 1$ и $\alpha \ll 5 \cdot 10^{-8}$ см³/с, свидетельствует в пользу того, что при взаимной рекомбинации КИ имеет место квазиустойчивое состояние системы КИ. Это позволяет говорить о существовании КИИК со своими спектрами частот (как показывают оценки, $f \sim 10^9 \dots 10^{13}$ Гц). В силу своей в целом электронеutralности КИИК находятся вне области чувствительности общепринятых проточных методов эксперимента по определению коэффициентов взаимной рекомбинации КИ.

3. КИИК представляют собой молекулярно-ионный конгломерат, имеющий свой дипольный момент ($\sim 15 \dots 30$ Д). Наличие аномально большого дипольного момента у КИИК в полярной среде способствует образованию вокруг них атмосферы из полярных молекул среды. Это означает, что такой параметр КИИК, как масса, является величиной, которая зависит от температуры и концентрации полярных молекул. В этом смысле уникальность свойств КИИК заключается в том, что подобные объекты, не являясь еще классическими, уже не в полной мере являются квантовыми. И тем не менее еще допускают квантово-механическое описание. Так, спектр собственных частот КИИК в результате уширения $\Delta\omega^*$ колебательно-вращательных линий из-за ударного взаимодействия КИИК с молекулами среды, а также из-за внутримолекулярных и структурных флуктуаций КИИК трансформируется в квазиконтинуум состояний. Из этого следует, что среда, содержащая КИИК, при взаимодействии с электромагнитным излучением (ЭМИ) с частотой ω , лежащей в диапазоне собственных частот КИИК, будет обладать аномальной дисперсией.

Как известно, из квантовой теории излучения [11], при переходе КИИК с поглощением фотона из некоторого состояния 1 с энергией E_1 в состояние 2 с энергией E_2 коэффициент поглощения равен

$$\kappa(\omega) = \frac{4e^2 \sum_{ij} |x_{ij}|^2 \omega_{0k} \Delta\omega^* N}{3c\hbar \{(\omega - \omega_{0k})^2 + (\Delta\omega^*)^2\}}, \quad (5)$$

где $\Delta\omega^* = \sqrt{2\pi} d_0^2 N_m \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2}$, N_m — концентрация молекул среды, N — концентрация КИИК в среде, $|P_{nm}| = e \sum_{ij}^{n,m} |x_{ij}|$ — модуль матричного элемента дипольного момента, c — скорость света, ω_{0k} — собственные частоты КИИК.

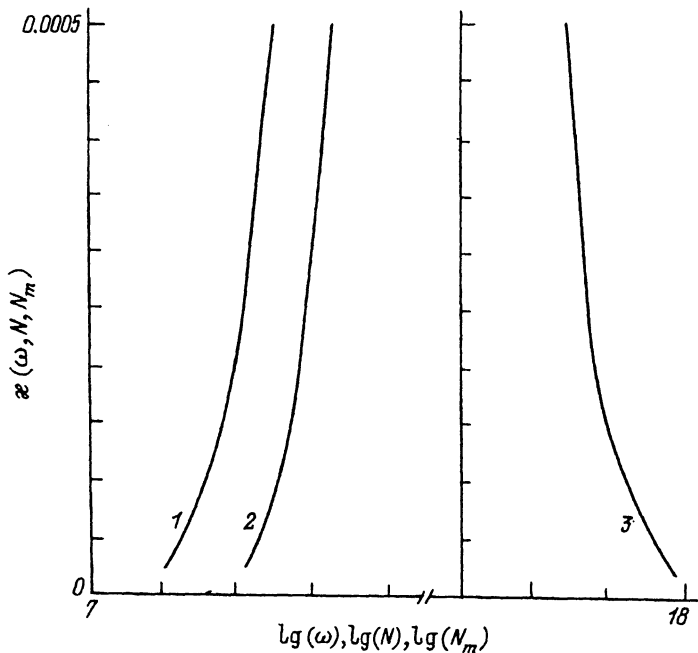


Рис. 4. 1 — $\kappa(\omega, 10^9, 10^{16})$, 2 — $\kappa(2\pi \cdot 10^9, N, 10^{16})$, 3 — $\kappa(2\pi \cdot 10^9, 10^9, N_m)$.

В сумме по i и j в (5) имеется член с $i = j$, если при этом $P_{nm} \equiv \equiv P \neq 0$ (что имеет место в нашем случае), то возможно нерезонансное поглощение ($\omega_{0k} = 0$), которое эквивалентно дебаевскому поглощению дипольных молекул

$$\kappa_1(\omega) = \frac{4\pi N P^2 \omega^2 \Delta\omega^*}{3c k T (\omega^2 + \Delta\omega^{*2})}. \quad (6)$$

Поглощение при $\omega_{0k} = 0$ обусловлено соударениями, нарушающими постоянство момента P . Для частоты ω зондирующего сигнала, которая лежит в диапазоне собственных частот ω_{0k} , разность $\omega - \omega_{0k} \approx 0$ ($\omega \simeq \omega_{0k}$). Тогда для коэффициента резонансного поглощения можно записать

$$\kappa_2(\omega) = \frac{4\pi P^2 \omega N}{3c \hbar \Delta\omega^*}. \quad (7)$$

В целом коэффициент поглощения среды, содержащей КИИК, с учетом (6) и (7) имеет вид

$$\kappa(\omega) = \frac{4\pi N P^2 \omega}{3c} \left\{ \frac{\omega \Delta\omega^*}{k T (\omega^2 + \Delta\omega^{*2})} + \frac{1}{\hbar \Delta\omega^*} \right\}. \quad (8)$$

На рис. 4 представлены результаты расчета $\kappa(\omega)$. Как видно из него, такая среда обладает значительной поглощающей способностью в диапазоне собственных частот КИИК.

4. Поскольку КИИК находятся вне области чувствительности общепринятых экспериментальных методик, то встает вопрос об экспериментальном исследовании подобных объектов. Одним из возможных методов исследования КИИК может быть метод, основанный на изучении их отражающих и излучающих свойств. Так, если в среде создано образование сферической формы, содержащее КИИК, то мощность, что приходит на антенну эффективной площади S_{ef} с расстояния R , можно представить в виде

$$Q_1 = \sum_{i=1}^k \hbar \omega_{0i} B_{ik} \rho(\omega_{0i}) V_0 N \frac{S_{ef}}{4\pi R^2},$$

где

$$B_{ik} = \frac{2\pi}{9\hbar^2} P^2$$

— коэффициент Эйнштейна на излучение, $\rho(\omega_{0i}) = \frac{2\omega_{0i}^2 kT}{\pi c^3}$ при $\hbar \omega_{0i} \ll kT$ — спектральная плотность равновесного излучения,

$$S_{ef} = \frac{\pi G c^2}{\omega_{0i}^2}, \quad U_0 = \frac{4}{3} \pi R_{01}^3,$$

G — коэффициент усиления антенны, R_{01} — радиус “объекта”.

Или

$$Q_1 = \sum_{i=1}^k \frac{2\pi G N R_{01}^3 P^2 kT \omega_{0i}}{27\hbar c R^2}. \quad (9)$$

Поскольку диапазон собственных частот представляют собой квазиконтинуум состояний, то сумму по i в (9) можно заменить на определенный интеграл от $\omega - \Delta\omega$ до $\omega + \Delta\omega$, переходя к спектральной мощности

$$W = \frac{4\pi N G R_{01}^3 P^2 kT \Delta\omega \omega}{27\hbar c R^2}. \quad (10)$$

Для оценки мощности отраженного от образования сигнала в диапазоне частот $2\Delta\omega$ воспользуемся эффективным сечением когерентного рассеяния в дипольном приближении — формулой Томсона [11]

$$\Lambda = \frac{8\pi}{3} \frac{e^2}{\mu c^2} \frac{\omega^4}{(\omega_{01}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \langle h \rangle^2},$$

где $\langle h \rangle$ — коэффициент затухания, в резонансе

$$\langle h \rangle = \frac{4\pi e^2 N}{c \mu \kappa},$$

κ — коэффициент поглощения (формула (8)).

Поскольку в диапазоне собственных частот КИИК $\omega \simeq \omega_{0i}$, то

$$\Lambda = \frac{8\pi}{3} \frac{e^2 \omega^2}{\mu c^2 \langle h \rangle^2}. \quad (11)$$

Тогда для мощности отраженного сигнала можно записать

$$Q_2 = \sum_{i=1}^k \Lambda S V_0 N \frac{S}{4\pi R^2},$$

где

$$S = \frac{c}{4\pi} E^2, \quad E^2 \simeq \frac{60 P_t G t}{R^2},$$

$t = \begin{cases} 1.11 \cdot 10^{-12} & \text{(СГСЭ)} \\ 1 & \text{[Ом] (СИ)} \end{cases}$ — размерный множитель, P_t — мощность лоцирующей станции.

Или

$$Q_2 = \sum_{i=1}^k \frac{40\pi}{27} \frac{P_t P^4 G^2 N t R_{01}^3 \mu \omega_{0i}^2}{e^2 R^4} \left\{ \frac{\Delta\omega^* \omega_{0i}}{kT (\omega_{0i}^2 + \Delta\omega^{*2})} + \frac{1}{\hbar \Delta\omega^*} \right\}^2.$$

Учитывая, что собственные частоты КИИК образуют квазиконтинуум состояний, можно переписать выражение (11) для спектральной мощности аналогично тому, как это было сделано в (9),

$$W_2 = \frac{40\pi}{27} \frac{P_t P^4 G^2 N t R_{01}^3 \mu \Phi}{e^2 R^4}, \quad (12)$$

где

$$\Phi = \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3,$$

$$\Phi_1 = \frac{\Delta\omega^{*2}}{k^2 T^2} \left\{ \omega_2 - \omega_1 + \frac{\Delta\omega^{*2} \Delta\omega_2}{2(\omega_2^2 + \Delta\omega^{*2})} - \frac{\Delta\omega^{*2} \omega_1}{2(\omega_1^2 + \Delta\omega^{*2})} - \frac{3\Delta\omega^*}{2} \left(\arctg \frac{\omega_2}{\Delta\omega^*} - \arctg \frac{\omega_1}{\Delta\omega^*} \right) \right\},$$

$$\Phi_2 = \frac{1}{2} (\omega_2^2 - \omega_1^2) - \frac{\Delta\omega^{*2}}{2} \ln \left(\frac{\omega_2^2 + \Delta\omega^{*2}}{\omega_1^2 + \Delta\omega^{*2}} \right),$$

$$\Phi_3 = \frac{1}{3\hbar^2 \Delta\omega^{*2}} (\omega_2^3 - \omega_1^3),$$

$$\omega_1 \equiv \omega - \Delta\omega, \quad \omega_2 \equiv \omega + \Delta\omega.$$

Основной вклад в Φ дает величина Φ_3 (при этом всегда $\Phi_3 \gg \Phi_1 \gg \Phi_2$). Тогда (12) можно переписать в виде

$$W_2 \simeq \frac{40\pi}{81} \frac{P_t P^4 G^2 N t R_{01}^3 \mu (\omega_2^3 - \omega_1^3)}{e^2 \hbar^2 \Delta\omega^{*2} R^4}. \quad (13)$$

Величины $\langle \tau \cdot W_{1,2} \rangle$ (τ — время детектирования) вполне могут быть изменены. В этом смысле постановка эксперимента по изучению отражающих и излучающих свойств среды с КИИК не представляется сложной.

Заключение

Таким образом, механизм взаимной рекомбинации КИ носит более сложный характер, отличающийся от общепринятых представлений, поскольку определяется сложной суперпозицией полей, обусловленной ион-ионными, ион-дипольными, диполь-дипольными, а также поляризацонными и обменными взаимодействиями. В ближнем порядке это может привести к существованию квазиустойчивого состояния системы из пар КИ за счет подрезания поля остовных ионов полем взаимодействия диполей, которые образуют сольватные оболочки ионов. Коэффициент полной взаимной рекомбинации КИ при этом оказывается значительно меньше общепринятых значений ($\alpha \sim 10^{-13} \ll 5 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3/\text{с}$). Это позволяет говорить о существовании КИИК со своими спектрами частот, которые лежат в радиодиапазоне и образуют в результате структурных и внутрискруктурных флуктуаций КИИК, квазиконтинуум состояний. При этом среда с КИИК обладает в диапазоне собственных частот аномальной дисперсией.

КИИК как объекты в целом электронейтральные находятся вне области чувствительности распространенных методик по электрон-ионному детектированию. В этой связи экспериментальную проверку существования КИИК и изучение их свойств необходимо связать с собственным излучением и резонансным отражением КИИК в диапазоне собственных частот.

Список литературы

- [1] Смирнов Б.М. Комплексные ионы. М.: Наука, 1983. 152 с.
- [2] Ландау Л.Д. Механика. М.: Наука, 1973. 208 с.
- [3] Стазанов И.П. Физическая природа шаровой молнии. М.: Атомиздат, 1979. 273 с.
- [4] Сеницин В.И. // ЖТФ, 1977. Т. 47. Вып. 5. С. 966-971.
- [5] Протосевич Е.Т. // Химия высоких энергий. 1985. Т. 19. № 6. С. 535-540.
- [6] Протасевич Е.Т., Капичка В., Брабец Ф. // ЖТФ. 1985. Т. 55. Вып. 4. С. 743-745.
- [7] Протасевич Е.Т. Моделирование плазмодов в газе с помощью высокочастотного разряда. ВИНТИ, 1987. № 1671-В87. 99 с.
- [8] Kistenmacher H., Popkie H., Clementi E.-J. // Chem. Phys. 1974. Vol. 61. P. 799.
- [9] Никитин Е.Е., Смирнов Б.М. Атомно-молекулярные процессы. М.: Наука, 1988. 302 с.
- [10] Блохинцев Д.И. Основы квантовой механики. М.: Наука, 1983. 664 с.
- [11] Берестецкий В.Б., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Квантовая электродинамика. М.: Наука, 1989. 723 с.