

ХИМИЯ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ

Д. З. Вие

Институт астрономии РАН, Москва, Россия

В лекции представлены особенности астрохимических процессов, в которых участвуют изолированные молекулы, находящиеся в возбужденных колебательных и вращательных состояниях. Основное внимание уделено реакциям с участием возбужденной молекулы водорода. Подчеркивается, что в ряде случаев, в частности при моделировании фотодиссоциационных областей, учет возбужденных состояний атомов и молекул, особенно молекулы водорода, должен стать важным элементом современной астрохимической модели.

CHEMISTRY OF EXCITED STATES

D. S. Wiebe

Institute of Astronomy of the RAS, Moscow, Russia

The lecture presents features of astrochemical processes, which involve isolated molecules in excited vibrational and rotational states. A special attention is given to reactions with excited hydrogen molecule. It is emphasized that in some cases, in particular, in studies of photodissociation regions, taking into account of excited states of atoms and molecules, especially H₂ molecule, should become a crucial element of a modern astrochemical model.

Введение

Одним из основных резервуаров межзвездного вещества являются так называемые молекулярные облака (МО) — агрегаты плотного и холодного вещества с максимальными массами порядка нескольких миллионов масс Солнца и максимальными размерами в десятки парсек. Эти облака называются молекулярными, поскольку их основным компонентом является молекулярный водород (H₂). При температурах молекулярных облаков ($T < 100$ К) молекула H₂ практически не излучает, поэтому они в каком-то смысле являются призраками: основная масса их вещества для нас невидима. С другой стороны, исследование МО представляет собой важную часть астрофизики, так как именно в них преимущественно происходит ключевой процесс трансформации газа в звезды и планеты.

В отсутствие излучения молекул водорода молекулярные облака приходится исследовать при помощи «вторичных» индикаторов, а именно пыли и примесных молекул. Пыль представляет собой более простой объект для изучения, однако она, строго говоря, позволяет получить лишь информацию о свойствах именно пылевого компонента. В число этих свойств входят масса (плотность) и температура, но пыли, а не газа. Кроме того, наблюдения пыли не позволяют определить скорость движения вещества. Для определения параметров *газа* (включая параметры его движения) необходимы наблюдения молекулярных линий. С одной стороны, таких линий наблюдается сейчас очень много, а количество известных примесных молекул приближается к трем сотням [1]. С другой стороны, интерпретация подобных наблюдений затрудняется тем, что примесные молекулы в молекулярных облаках характеризуются собственным пространственным распределением, которое отличается от распределения молекулярного водорода (то есть основной массы облака). Примером такого отличия может служить так называемая *химическая дифференциация* [2–4], состоящая

в разном пространственном распределении соединений углерода и соединений азота или насыщенных и ненасыщенных водородом соединений углерода. Очевидно, что для интерпретации наблюдений молекул необходимо понимание происходящих в облаке химических процессов, которыми определяется содержание различных молекул в данной точке облака (и в данный момент времени).

Для количественного описания этих процессов используются уравнения химической кинетики, которые могут быть записаны следующим образом:

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_{j,k} k_{jk} n_j n_k - n_i \sum_{i,j} k_{ij} n_j + \sum_j k_j^{\text{ext}} n_j - k_i^{\text{ext}} n_i. \quad (1)$$

Здесь n_i — концентрация i -го компонента; k_{ij} — константа скорости двухчастичной реакции; k_i^{ext} — константа скорости реакции, обусловленной неким внешним фактором (ультрафиолетовым излучением, космическими лучами и пр.). Первое и третье слагаемое описывают синтез i -го компонента, второе и четвертое — его расхождение. Для простоты здесь учтены только процессы в газовой фазе. В более полной постановке задачи уравнения (1) должны быть дополнены описанием реакций, происходящих в твердой фазе (то есть в веществе, адсорбированном на поверхности космических пылинок), а также процессов адсорбции и десорбции (то есть процессов обмена между газовой и твердой фазами).

Для двухчастичных газофазных реакций обычно используется параметризация вида (см. напр. [5])

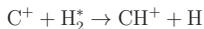
$$k_{ij} = \alpha_{ij} \left(\frac{T}{300 \text{ K}} \right)^{\beta_{ij}} \exp(-\gamma_{ij}/T), \quad (2)$$

известная как модифицированное уравнение Аррениуса. Здесь T — температура газа; α_{ij} — константа скорости для комнатной температуры; β_{ij} — параметр, описывающий зависимость константы скорости от температуры; γ_{ij} — барьер или эндотермичность реакции, выраженные в единицах температуры.

Сейчас считается, что формирование химического состава молекулярных облаков обусловлено главным образом ион-нейтральными реакциями, большинство из которых являются безбарьерными ($\gamma = 0$). Но из этого правила есть несколько важных исключений. В частности, большой эндотермичностью ($\gamma \approx 4500 \text{ K}$) обладает реакция



При низких температурах ($\leq 100 \text{ K}$) нейтральной фазы межзвездной среды (МЗС) такое значение γ фактически означает, что реакция не идет. Это вступает в противоречие с довольно большим содержанием CH^+ , наблюдаемым в диффузных облаках. Поэтому уже давно рассматриваются различные механизмы, способные обеспечить эффективный синтез этого иона. Один из этих механизмов — учет возбужденных колебательно-вращательных состояний молекулы водорода. В частности, даже если молекула водорода находится в первом возбужденном колебательном состоянии ($v = 1$), энергии этого состояния оказывается достаточно для преодоления эндотермичности, так что безбарьерная реакция



протекает существенно быстрее (здесь звездочка символизирует возбужденное колебательно-вращательное состояние). Далее мы рассмотрим, как именно молекула водорода может оказаться в возбужденном состоянии и как это возбуждение влияет на константы скоростей.

Возбуждение молекулярного водорода

Как уже говорилось, молекула H_2 не излучает в условиях молекулярных облаков, однако это не означает, что она вообще неспособна генерировать излучение. В основном электронном состоянии у молекулы водорода 15 колебательных уровней, каждый из которых включает в себя большое количество вращательных уровней, так что общее количество связанных состояний в основном электронном состоянии составляет 302 [6]. На рис. 1 показаны уровни основного и нескольких возбужденных электронных состояний молекулы H_2 , а на рис. 2 отдельно представлены колебательно-вращательные уровни основного электронного состояния ($X^1\Sigma_g^+$). Данные для этих рисунков взяты из ресурсов программы Cloudy [7, 8].

Разница энергий даже между основным ($v = 0$) и первым возбужденным ($v = 1$) колебательным состоянием составляет примерно 0.5 эВ (см. рис. 2). Это означает, что в обычных условиях молекулярных облаков колебательные состояния не населяются. Однако ситуация меняется при возникновении ударных волн (например, в истечениях) или при наличии источника (источников) ультрафиолетового (УФ) излучения. В последнем случае молекула H_2 поглощает ультрафиолетовые фотоны с энергиями порядка 10 эВ в полосах Лаймана и Вернера и переходит в возбужденные электронные состояния $B^1\Sigma_u^+$ и $C^1\Pi_u$. Последующий спонтанный переход в основное электронное состояние (X) примерно в 10–15 % случаях приводит к диссоциации молекулы, а в остальных случаях заселяет возбужденные колебательно-вращательные уровни этого состояния. Далее эмиссионный переходы в более низкие колебательно-вращательные состояния приводит к появлению инфракрасных линий, в том числе известной линии квадрупольного перехода 1-0 S(1) с длиной волны примерно 2.12 мкм (на рис. 2 соответствующий переход показан стрелкой).

С точки зрения связи между состоянием молекулы H_2 и химическими реакциями особый интерес представляют так называемые фотодиссоциационные области (ФДО), возникающие там, где вещество молекулярного облака подвергается действию мощного УФ-излучения, что приводит к значительному заселению колебательных и вращательных состояний молекулярного водорода. В качестве примера на рис. 3 показаны населенности первых десяти вращательных подуровней основного колебательного состояния (здесь и далее рассматривается только основное электронное состояние X) в околосферном слое облака с концентрацией $n_{\text{H}} = 10^4 \text{ см}^{-3}$, освещенном УФ-излучением, ин-

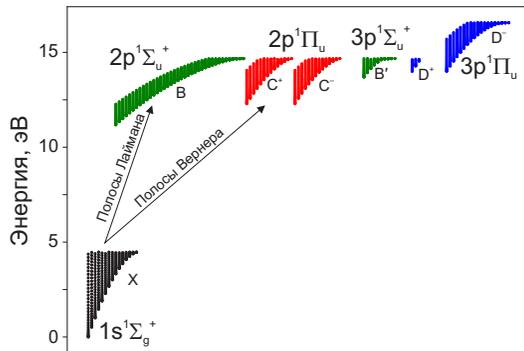


Рис. 1. Колебательные и вращательные уровни основного и нескольких возбужденных электронных состояний молекулы водорода. В каждой группе колебательное квантовое число v увеличивается слева направо. Для каждого электронного состояния указаны полное и сокращенное обозначения

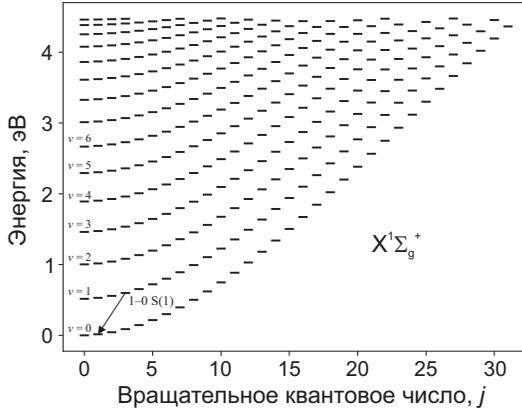


Рис. 2. Колебательные и вращательные уровни основного электронного состояния молекулы водорода. Подписаны несколько первых колебательных состояний. Стрелкой показан квадрупольный переход $1-0\ S(1)$ с длиной волны примерно 2.12 мкм

тенсивность которого в 10^3 раз превышает интенсивность УФ-излучения в околосолнечном пространстве. Расчеты проводились при помощи программы Meudon PDR [9] (<http://ism.obspm.fr>). Вертикальная штриховая линия отмечает границу диффузного облака ($f_{\text{H}_2} = 2n_{\text{H}_2}/n_{\text{H}} > 0.1$). Видно, что в области, где водород находится преимущественно в атомарной форме ($A_V < 0.05$), населенности возбужденных вращательных состояний существенно превышают населенность состояния $v = J = 0$. Однако и справа от штриховой линии населенности возбужденных вращательных уровней остаются значительными.

Населенности вращательных уровней важны при расчете эмиссионного спектра молекулярного водорода. С точки зрения химических процессов более важны возбужденные колебательные состояния. На рис. 4 показаны населенности колебательных уровней для той же ситуации. Максимальные населенности уровней с $v \geq 1$ наблюдаются в области, где абсолютное содержание H_2 невелико из-за фотодиссоциации, однако вплоть до $A_V \sim 1$ относительное содержание молекул H_2 в состояниях с $v \lesssim 4$ остается выше 10^{-8} , что превышает содержание большинства других молекул.

Небольцмановское распределение H_2 по состояниям (с повышенными населенностями возбужденных состояний) может возникать и в более глубоких слоях облака, где оно может быть связано с энергией, которую молекула получает при образовании. Сейчас считается, что молекулы H_2 формируются на поверхностях космических пылинок [10]. Энергия, выделяющаяся в этой реакции (примерно 4.5 эВ), частично поглощается веществом пылинки, частично переходит в кинетическую и внутреннюю энергию молекулы. Поскольку доля энергии, достигающая молекулу, превосходит энергию ее связи с поверхностью пылинки, молекула десорбирует и оказывается в газовой фазе в возбужденном колебательном состоянии как минимум с $v \sim 1-2$ (см. [11] и цитируемую там литературу). Важным фактором заселения возбужденных колебательно-вращательных уровней молекулы H_2 могут быть столкновения с вторичными электронами, возникающими в результате взаимодействия вещества молекулярного облака с космическими лучами [12].

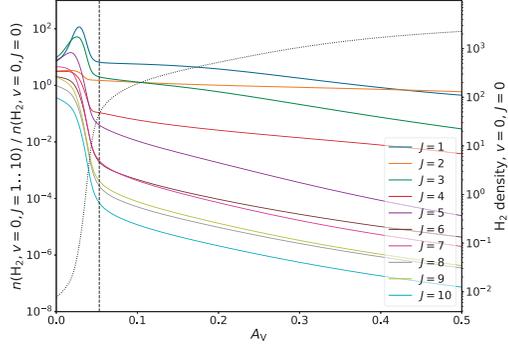


Рис. 3. Населенности вращательных уровней основного колебательного состояния молекулы водорода ($v = 0$, $J = 1 \dots 10$; цветные линии), отнесенные к населенности состояния $v = J = 0$ (показана отдельно черной пунктирной линией). Вертикальная штриховая линия отмечает границу диффузного облака ($2n_{\text{H}_2}/n_{\text{H}} > 0.1$)

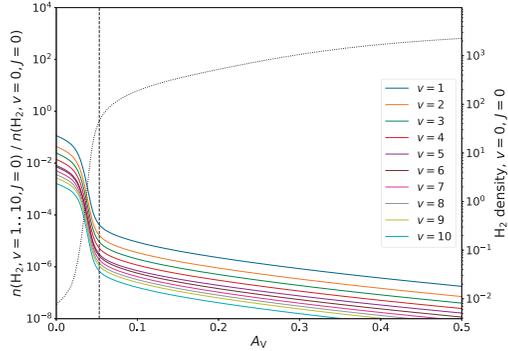


Рис. 4. Относительные населенности колебательных уровней молекулы водорода. Черной пунктирной линией показана населенность состояния с $v = 0$ и $J = 0$. Цветными линиями показаны населенности уровней с $v = 1 \dots 10$ и $J = 0$, отнесенные к населенности состояния $v = J = 0$. Вертикальная штриховая линия отмечает границу диффузного облака ($2n_{\text{H}_2}/n_{\text{H}} > 0.1$)

Реакции с молекулярным водородом в возбужденных колебательно-вращательных состояниях

Одним из ключевых понятий химической кинетики является поверхность потенциальной энергии (ППЭ), которая представляет собой зависимость потенциальной энергии системы из N атомов от их взаимного расположения (в том числе в случаях, когда они полностью или частично объединены в молекулы). В общем случае ППЭ представляет собой поверхность в пространстве размерности $3N - 6$, но для простоты при ее описании обычно рассматривают простейшую систему, состоящую всего из трех атомов — А, В и С. В общем случае такая система характеризуется тремя переменными, например расстояниями от атома В до атома А (r_{AB}) и до атома С (r_{BC}) и углом между направлениями АВ и ВС. Введем дополнительное упрощение, предположив, что атомы располагаются на одной линии. В этом случае поверхность потенциальной энергии можно изобразить на плоскости при помощи изолиний, как показано на рис. 5. Минимумам потенциальной энергии на этой диаграмме соответствуют ситуации, когда атомы А и В или атомы В и С объединены в молекулы, а красной штриховой линией изображено изменение потенциальной энергии в ходе химической реакции



Эта линия называется путем реакции, а отсчитываемая вдоль нее координата, соответственно, координатой реакции. В некой «водораздельной» точке на пути реакции (на рис. 5 оно отмечено синим крестом) располагается максимум потенциальной энергии — активационный барьер, который должен быть преодолен, чтобы реакция произошла. На рис. 6 показано изменение потенциальной энергии вдоль пути реакции (4), или просто кривая реакции. Штриховыми линиями показаны нулевые энергии колебаний молекул-реактентов (E_z^p) и молекул-продуктов (E_z^{np}), а также переходного состояния (E_z^\ddagger). Важными параметрами реакции являются показанные на рис. 6 высота активационного барьера E_0 и изменение энергии системы в ходе реакции ΔU_0 . Знак последнего параметра определяет, происходит реакция с выделением или с поглощением энергии.

Как отмечалось выше, важная роль внутренней энергии атома или молекулы в химических взаимодействиях связана, в частности, с тем, что она позволяет преодолевать воз-

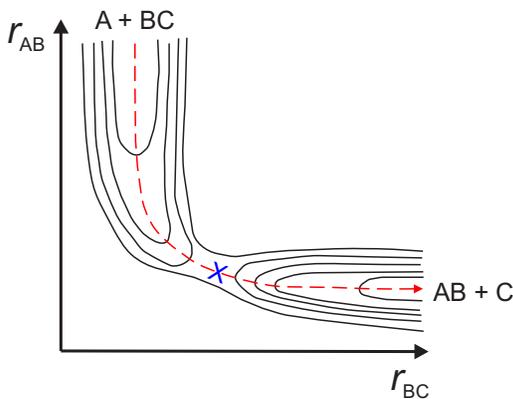


Рис. 5. Схематическое изображение поверхности потенциальной энергии для реакции $A + BC \rightarrow AB + C$

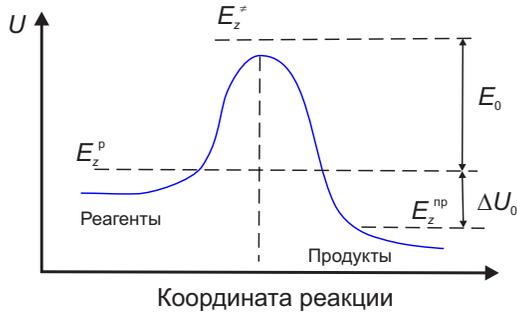
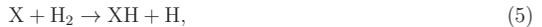


Рис. 6. Изменение потенциальной энергии вдоль пути реакции $A + BC \rightarrow AB + C$

можный активационный барьер. В астрономической литературе рассматриваются преимущественно реакции с возбужденными колебательно-вращательными состояниями молекулярного водорода, поскольку они могут играть важную роль в «становлении» химического состава молекулярных облаков на ранней стадии их эволюции, когда большая часть элементов находится еще в атомарном или ионизованном состоянии. В это время существенны реакции вида



где X — атом или ион одного из распространенных химических элементов ($C, N, O, S, Si \dots$). Примером может служить приведенная выше реакция между молекулой H_2 и ионом углерода (3). Не только она, но и другие подобные реакции либо обладают барьерами, либо являются эндотермическими. На рис. 7 показаны кривые реакций молекулы H_2 с ионом C^+ , а также с нейтральными атомами N и O . Реакция с ионом углерода является безбарьерной (как большинство ион-нейтральных реакций), однако она, как уже говорилось, является эндотермической. Реакции вида (5) с азотом и кислородом также являются эндотермическими, к тому же обладая значительными энергетическими барьерами.

На рис. 7 показаны также энергии, соответствующие различным колебательным состояниям молекулы водорода. Очевидно, что в показанных случаях энергия колебательного возбуждения в состояниях с $v \geq 2$ превосходит энергетические потребности реакции. Но нужно иметь в виду, что учет возбуждения не всегда может быть сведен просто к вычитанию энергии возбуждения из энергии, необходимой для осуществления реакции. Например, расчеты, представленные в работе [13], показывают, что в реакции атомарного кислорода с молекулярным водородом значительный барьер сохраняется, даже если молекула H_2 находится в состоянии с $v = 3$. В общем случае для возбужденных состояний необходимо строить свои ППЭ и рассчитывать константы скоростей реакций, используя эти специфические ППЭ.

Очевидно, что (как минимум) при моделировании ФДО необходимо учитывать реакции с молекулой водорода в возбужденном колебательно-вращательном состоянии (H_2^*). Эта задача состоит из двух частей. Во-первых, необходимо рассчитывать населенности возбужденных состояний. Во-вторых, нужно иметь под рукой соответствующие константы скоростей, которые для молекул H_2 и H_2^* различны. Иными словами, пользоваться параметрами уравнения (2), взятыми из стандартных баз данных [5, 14], нельзя; их нужно рассчитывать (или определять экспериментально) отдельно. Пока эта задача решена только для

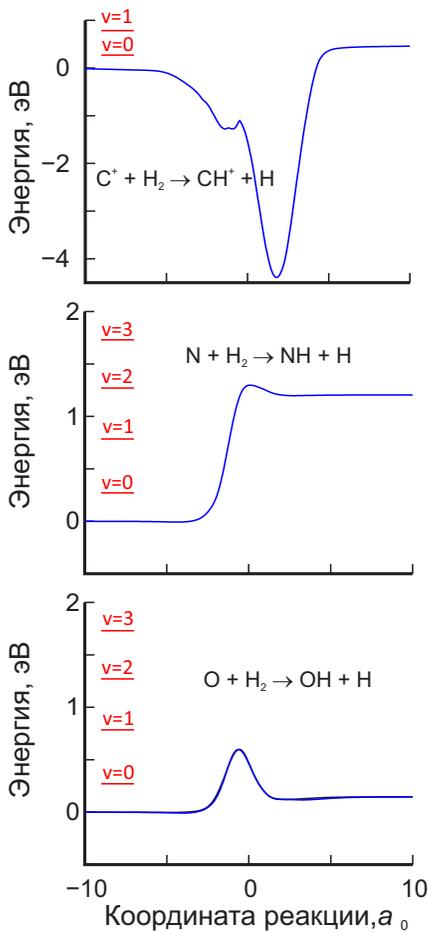


Рис. 7. Энергетические профили пути молекулярного водорода с ионом углерода, атомом азота и атомом кислорода

избранных атомов и ионов и для ограниченного числа возбужденных состояний молекулы H_2 . Ссылки на соответствующие работы и примеры их использования в астрохимических моделях можно найти в статьях [15, 16].

Другие реакции

Реакции атомов и ионов с молекулой H_2^* играют особенно важную роль в астрохимии ФДО, однако ими роль возбужденных состояний не исчерпывается, хотя и в других случаях интерес главным образом привлекают процессы с участием именно этой молекулы. Например, хорошо известно, что молекулярный водород не образуется в газовой фазе. Точнее, газофазные процессы его формирования очень медленны. Однако это справедливо только при условии, что оба атома водорода, из которых нужно образовать молекулу H_2 , находятся в основном электронном состоянии. В работе [17] обсуждается формирование молекулы H_2 в газовой фазе из атомов водорода, один из которых находится в основном состоянии ($n = 1$), а второй — в первом возбужденном электронном состоянии ($n = 2$). Разумеется, эта реакция неэффективна в «обычной» межзвездной среде, но в определенных обстоятельствах может стать важным каналом формирования H_2 .

Учет возбуждения может оказаться необходимым и при вычислении скорости фотодиссоциации молекулы H_2 . В среднем межзвездном поле излучения этот процесс является двухстадийным. Как уже отмечалось, сначала молекула H_2 , поглотив фотон, переходит из основного в одно из возбужденных электронных состояний, а затем возвращается обратно в основное электронное состояние. Этот переход примерно в 10–15 % случаев заканчивается не в связанном вращательно-колебательном состоянии основного электронного состояния, а в колебательном континууме, то есть приводит к диссоциации молекулы. При наличии в поле излучения фотонов с энергией, соответствующей длинам волн менее $\sim 850 \text{ \AA}$, возможна и прямая фотодиссоциация H_2 . В работе [18] рассматривается зависимость скорости этого процесса от того, в каком колебательном состоянии молекула H_2 находилась изначально.

Наконец, в [19] описан процесс диссоциации молекулярного водорода при столкновении с электроном. При условии, что молекула H_2 находится в состоянии с $v \geq 4$, захват ею электрона приводит к формированию возбужденного аниона H_2^- , который затем диссоциирует на H и H^- .

Работа поддержана грантом РФФ 21-12-00373.

Библиографические ссылки

- [1] *McGuire Brett A.* 2021 Census of Interstellar, Circumstellar, Extragalactic, Protoplanetary Disk, and Exoplanetary Molecules // *Astrophys. J. Suppl. Ser.* — 2022. — Vol. 259, № 2. — P. 30. 2109. 13848.
- [2] *Tafalla M., Myers P. C., Caselli P. et al.* Systematic Molecular Differentiation in Starless Cores // *Astrophys. J.* — 2002. — Vol. 569, № 2. — P. 815–835. astro-ph/0112487.
- [3] *Jiménez-Serra I., Zhang Q., Viti S. et al.* Chemical Segregation toward Massive Hot Cores: The AFGL2591 Star-forming Region // *Astrophys. J.* — 2012. — Vol. 753, № 1. — P. 34. 1204. 6335.
- [4] *Spezzano S., Bizzocchi L., Caselli P. et al.* Chemical differentiation in a prestellar core traces non-uniform illumination // *Astron. Astrophys.* — 2016. — Vol. 592. — P. L11. 1607. 03242.
- [5] *Wakelam V., Loison J. C., Herbst E. et al.* The 2014 KIDA Network for Interstellar Chemistry // *Astrophys. J. Suppl. Ser.* — 2015. — Vol. 217, № 2. — P. 20. 1503. 01594.

- [6] *Roueff E., Abgrall H., Czachorowski P. et al.* The full infrared spectrum of molecular hydrogen // Astron. Astrophys. — 2019. — Vol. 630. — P. A58. 1909.11585.
- [7] *Shaw G., Ferland G. J., Abel N. P. et al.* Molecular Hydrogen in Star-forming Regions: Implementation of its Microphysics in CLOUDY // Astrophys. J. — 2005. — Vol. 624, № 2. — P. 794–807. astro-ph/0501485.
- [8] *Ferland G. J., Chatzikos M., Guzmán F. et al.* The 2017 Release Cloudy // Rev. Mex. Astron. Astrofis. — 2017. — Vol. 53. — P. 385–438. 1705.10877.
- [9] *Le Petit Franck, Nehmé Cyrine, Le Bourlot Jacques, Roueff Evelyne.* A Model for Atomic and Molecular Interstellar Gas: The Meudon PDR Code // Astrophys. J. Suppl. Ser. — 2006. — Vol. 164, № 2. — P. 506–529. astro-ph/0602150.
- [10] *Hollenbach David, Salpeter E. E.* Surface Recombination of Hydrogen Molecules // Astrophys. J. — 1971. — Vol. 163. — P. 155.
- [11] *Pantaleone Stefano, Enrique-Romero Joan, Ceccarelli Cecilia et al.* H₂ Formation on Interstellar Grains and the Fate of Reaction Energy // Astrophys. J. — 2021. — Vol. 917, № 1. — P. 49. 2105.06843.
- [12] *Padovani Marco, Bialy Shmuel, Galli Daniele et al.* Cosmic rays in molecular clouds probed by H₂ rovibrational lines. Perspectives for the James Webb Space Telescope // Astron. Astrophys. — 2022. — Vol. 658. — P. A189. 2201.08457.
- [13] *Sultanov Renat A., Balakrishnan N.* Oxygen Chemistry in the Interstellar Medium: The Effect of Vibrational Excitation of H₂ in the O(³P)+H₂ Reaction // Astrophys. J. — 2005. — Vol. 629, № 1. — P. 305–310.
- [14] *McElroy D., Walsh C., Markwick A. J. et al.* The UMIST database for astrochemistry 2012 // Astron. Astrophys. — 2013. — Vol. 550. — P. A36. 1212.6362.
- [15] *Ruaud Maxime.* H₂ Rovibrational Excitation in Protoplanetary Disks and Its Effects on the Chemistry // Astrophys. J. — 2021. — Vol. 916, № 2. — P. 103. 2102.08295.
- [16] *Goicoechea Javier R., Roncero Octavio.* The role of highly vibrationally excited H₂ initiating the nitrogen chemistry. Quantum study and 3σ detection of NH emission in the Orion Bar PDR // Astron. Astrophys. — 2022. — Vol. 664. — P. A190. 2206.10441.
- [17] *Latter William B., Black John H.* Molecular Hydrogen Formation by Excited Atom Radiative Association // Astrophys. J. — 1991. — Vol. 372. — P. 161.
- [18] *Glass-Maujean M.* Photodissociation of vibrationally excited H₂ by absorption into the continua of B, C, and Bscript systems // Physical Review A. — 1986. — Vol. 33, № 1. — P. 342–345.
- [19] *Janev R. K., Langer W. D., Evans K.* Elementary processes in Hydrogen-Helium plasmas — Cross sections and reaction rate coefficients. — 1987.