

УДК 541.124/128

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ
БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ*Е. Е. Никитин*

В статье обсуждаются различные простые модели бимолекулярных реакций, позволяющие качественно интерпретировать основные закономерности элементарного акта перераспределения атомов. Для процессов, протекающих через образование долгоживущих комплексов, выяснены ограничения, налагаемые законом сохранения полного углового момента. Для прямых процессов рассмотрены предельные случаи механизмов выбивания и срыва. Последний механизм интерпретируется в рамках оптической модели. Библиография — 38 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1153
2. Статистическая теория реакций. Обмен атомов при образовании промежуточного комплекса	1154
3. Теория прямых реакций. Механизм прямого выбивания	1160
4. Теория прямых реакций. Механизм срыва	1163

1. Введение

В предлагаемом обзоре обсуждается новейшее развитие теории бимолекулярных реакций, т. е. процессов типа:



протекающих в газовой фазе. Поскольку в общем случае выяснение механизма этого процесса основывается на решении задачи многих (в простейшем случае трех) тел, современная теория бимолекулярных реакций во многом обязана достижениям в вычислительной технике. Путем анализа траекторий движения изображающей точки были получены важные результаты относительно зависимости сечений реакции от энергии, функции распределения продуктов реакций по энергиям и углового распределения упруго- и неупругорассеянных частиц. Вместе с этим направлением следует отметить другое, основанное в значительной степени на модельных представлениях о механизме перераспределения частиц и на определенных предположениях относительно взаимодействия реагирующих молекул. Этот подход позволяет получить конечные результаты без сложных промежуточных вычислений и, таким образом,

позволяет интерпретировать (если это окажется возможным) некоторые процессы перераспределения в рамках сравнительно простых моделей. Наиболее распространенные из них обсуждаются ниже. Эти модели наиболее удобным образом классифицируются по тому признаку, в какой мере энергия нестабильной молекулярной системы, возникающей при столкновении, успеет перераспределиться между различными степенями свободы до того как реакцию можно считать законченной. На основании этих соображений целесообразна следующая классификация:

1. Реакции, протекающие через промежуточный комплекс. В таких процессах механизм перераспределения энергии приближается к статистическому.

2. Прямые реакции. В соответствии с особенностями перераспределения частиц они подразделяются по механизму на три подгруппы: а) рикошетный механизм; б) механизм прямого выбивания; в) механизм срыва или подхвата.

Некоторые процессы, протекающие по указанным механизмам, будут рассмотрены в данном обзоре. При этом мы вообще не будем затрагивать рикошетный механизм, поскольку основное продвижение в этой области было достигнуто при одновременном учете взаимодействия нескольких атомов, требующего применения машинной техники. Именно реакции рикошетного механизма рассматриваются обычно в теории переходного состояния, и освещение некоторых вопросов для термических реакций дано в обзоре¹.

2. Статистическая теория реакций. Обмен атомов при образовании промежуточного комплекса

Обсуждение общей формулы

Основное предположение статистической теории бимолекулярных реакций состоит в том, что элементарный акт (1.1) происходит в две независимые стадии. На первой образуется комплекс или составная система XU^* . На второй стадии комплекс XU^* распадается по всем возможным каналам, причем вероятность распада P рассчитывается в соответствии со статистической теорией мономолекулярных реакций. Ясно, что для справедливости предположения о независимости двух стадий время жизни τ составной системы XU^* должно существенно превышать характеристические времена внутримолекулярных движений. Оценку τ можно получить в рамках статистической теории мономолекулярных реакций, которая к настоящему времени довольно хорошо разработана²⁻⁴ и с удовлетворительной точностью позволяет вычислять среднее время жизни активной молекулы по отношению к спонтанному распаду.

Предположим, что начальные состояния молекул X и Y характеризовались набором квантовых чисел i . Пусть при образовании комплекса числа i теряют смысл, и активную молекулу характеризует новый набор квантовых чисел ϵ . Пусть, далее, конечные продукты Z и U характеризуются квантовыми числами f . Тогда сечение элементарного акта представляется в виде:

$$\sigma_{if}(v_i) = \sum_{\epsilon} \delta\sigma_{i\epsilon}(v_i) P_{\epsilon f}, \quad (2.1)$$

где $\delta\sigma_{i\epsilon}$ — сечение образования составной системы XU^* (или, как мы будем говорить, сечение захвата X и Y) в состояние ϵ и $P_{\epsilon f}$ — вероятность ее распада по каналу f . Суммирование в (2.1) происходит по всем состояниям ϵ ,

которые могут образоваться из начального состояния i ; v_i обозначает относительную начальную скорость молекул X и Y.

Вероятность распада P_{ei} равна нормированной парциальной скорости распада по заданному каналу,

$$P_{ei} = k_i(\epsilon) / [k_1(\epsilon) + k_{-1}(\epsilon)] \quad (2.2)$$

где

$$k_1 = \sum_j k_f(\epsilon), \quad k_{-1} = \sum_i k_i(\epsilon) \quad (2.3)$$

Здесь суммы по f и i берутся по всем каналам в прямом и обратном направлении. В свою очередь, константы скорости распада $k_i(\epsilon)$ активной молекулы $(XY^*)_e$ рассчитываются в соответствии с теорией мономолекулярных реакций.

В рамках классической механики дифференциальное сечение захвата $\delta\sigma_{ie}(v_i)$ определяется соотношением:

$$\delta\sigma_{ie}(v_i) = 2\pi b_i db_i \quad (2.4)$$

где b_i — прицельный параметр, удовлетворяющий условию $b_i < b_i^c$, а b_i^c — максимальный прицельный параметр, при котором происходит захват. В такой формулировке предполагается, конечно, что образование составной системы не сопряжено с преодолением потенциального барьера, т. е. первая стадия реакции протекает без энергии активации. Соотношение (2.4) удобно выразить через момент l_i относительного движения молекул X и Y

$$\delta\sigma_{ie}(v_i) = \frac{2\pi}{p_i^2} l_i dl_i, \quad p_i = \mu v_i \quad (2.5)$$

Хотя условие захвата наиболее просто формулируется требованием $l_i < l_i^c$, в (2.5) целесообразно ввести вместо l_i полный момент системы сталкивающихся молекул J , поскольку только он является полным интегралом движения. В дальнейшем для простоты будем иметь в виду столкновение атома A с молекулой BC, так что полный угловой момент J представляется в виде векторной суммы

$$l_i + j_i = J \quad (2.6)$$

в которой j_i обозначает собственный момент BC.

Переход от переменной l_i к переменной J (при условии, что j_i фиксировано) проще всего произвести на основании правил векторного сложения^{5,6}. В результате такого преобразования дифференциальное сечение захвата $\delta\sigma_{ie}$ запишется в виде:

$$\delta\sigma'_{ie}(v_i) = \frac{2\pi}{p_i^2} \Phi(J; j_i, l_i^c) J dJ \quad (2.7)$$

где явный вид функции Φ приведен [в работе⁶. Здесь мы отметим только, что Φ обращается в нуль при $J > j_i + l_i^c$. Для определения l_i^c надлежит сформулировать условие захвата. Если захват A и BC происходит на достаточно больших расстояниях, то основной вклад дает поляризационное изотропное взаимодействие $W(R) = q(R_0/R)^s$, для которого l_i^c зависит от относительной кинетической энергии фрагментов следующим образом⁵⁻⁷:

$$l_i^c(v_i) = (2\mu E_i R_0^2)^{1/2} \left(\frac{sq}{2E_i} \right)^{1/s} \left(\frac{s}{s-2} \right)^{1/2-1/s} \quad (2.8)$$

$$E_i = \mu v_i^2 / 2$$

При этом, естественно, на энергию E_i налагаются ограничения снизу, связанные с пренебрежением вкладом близкодействующих сил⁸.

Мы конкретизируем теперь набор квантовых чисел ϵ , предположив, что единственными интегралами движения составной части системы являются полная энергия E и полный момент количества движения J^{5-11} .

Кроме того, надлежит сделать некоторые утверждения относительно электронных состояний, между которыми возможно статистическое перераспределение энергии. Вероятности неадиабатических переходов между этими состояниями предполагаются достаточно большими, так что они не лимитируют переход изображающей точки с одной потенциальной поверхности на другую.

Это последнее предположение нельзя считать справедливым для всех реакций, протекающих с образованием промежуточного комплекса. В настоящее время известен ряд ионно-молекулярных реакций, очень малое сечение которых приписывается именно низкой вероятности неадиабатических переходов между

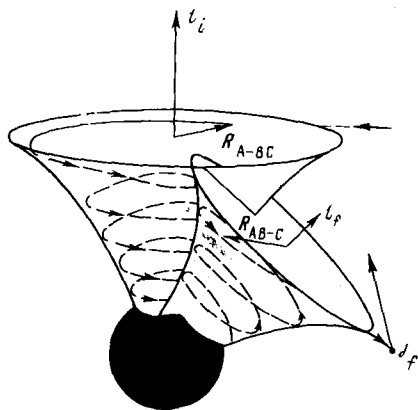


Рис. 1. Энергетическая поверхность для реакции, протекающей через промежуточный комплекс

электронными состояниями, связывающими начальные и конечные термы партнеров¹².

Полное сечение σ_1 реакции (1.1) может быть переписано теперь в виде:

$$\sigma_1(v_i) = \frac{\pi}{p_i^2} \int 2 J dJ \varphi(J; j_i, l_i^c) \frac{k_1(E, J)}{k_1(E, J) + k_{-1}(E, J)} \quad (2.9)$$

где k_1 и k_{-1} — скорости спонтанного распада ABC^* в прямом и обратном направлении. При расчете сечения реакции (1.1) в заданный канал (например, в состоянии с заданными колебательными или вращательными квантовыми числами) $k_1(E, J)$ в числителе в (2.9) следует заменить на соответствующую парциальную константу. В большинстве случаев формула (2.8) допускает существенное упрощение, поскольку относительный момент l_i , как правило, заметно превышает собственный угловой момент молекул, вступающих в реакцию. В этом случае можно положить $J \sim l_i = p_i b_i$, и (2.8) принимает вид

$$\sigma_1 = \frac{2\pi}{p_i^2} \int_0^{l_i^c} 2 l_i d l_i \frac{k_1(E, J)}{k_1(E, J) + k_{-1}(E, J)} = 2\pi \int_0^{b_i^c} \frac{k_1(E, J) b_i d b_i}{k_1(E, J) + k_{-1}(E, J)} \quad (2.10)$$

Схематически реакцию такого типа можно представить как движение изображающей точки по поверхностям потенциальной энергии (рис. 1).

Относительное движение А и ВС в начальной стадии захвата происходит в плоскости, перпендикулярной относительному угловому моменту I_i . Если ось энергии направлена по вектору I_i , то захват представляется траекторией, которую описывает вектор R_{A-BC} , спирально спускаясь в «воронку», отвечающую потенциалу W_{A-BC} . Затем изображающая точка достигает области сильного взаимодействия, где перераспределение энергии описывается статистическими законами (заштрихованная область). Наконец, изображающая точка начинает подниматься по второй «воронке», которая отвечает потенциалу W_{AB-C} и ось которой направлена по вектору относительного движения продуктов I_f . Направление вектора I_f связано с направлением собственного углового момента J_f фрагмента АВ и с вектором J законом сохранения: $J = I_f + J_f$.

Если при расчете σ_1 пренебречь зависимостью скоростей распада k_1, k_{-1} от полного момента J , то (2.9) упрощается дальше:

$$\sigma_1 = \left[2\pi \int_0^{b_i^c} b db \right] \frac{k_1(E)}{k_1(E) + k_{-1}(E)} = \sigma_1^c(v_i) \frac{k_1(E)}{k_1(E) + k_{-1}(E)} \quad (2.11)$$

где первый множитель в формулах справа равен полному сечению захвата, а второй — вероятности распада в прямом направлении.

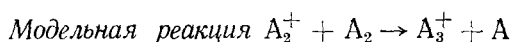
Если учесть, что значения k_n пропорциональны числу состояний в канале n , то ясно, что из двух констант k_1 и k_{-1} большей будет та, которая отвечает экзотермическому направлению реакции. Примем для определенности, что реакция (1.1) в прямом направлении экзотермична и обозначим теплоту реакции через Q . Предположим далее, что полная энергия E_1 начального состояния удовлетворяет условию $E_1 \ll Q$. Тогда вероятно выполнение неравенства $k_1 \gg k_{-1}$, при котором (2.10) дает (2.12):

$$\sigma_1 = 2\pi \int_0^{b_i^c} b db = \sigma_1^c(v_i) \quad (2.12)$$

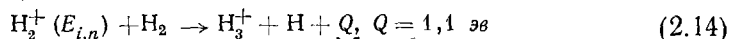
В то же время для обратной реакции сечение σ_{-1} будет содержать под интегралом соотношение $k_{-1}(E, J)/k_1(E, J) \ll 1$. Это отношение пропорционально отношению числа открытых каналов распада в обратном и прямом направлениях. При условии $E_1 < \hbar\omega$, т. е. когда колебания ВС при распаде комплекса ABC^* не могут возбуждаться, энергетическая зависимость σ_{-1} от полной энергии партнеров АВ и С вблизи порога Q описывается формулой⁸:

$$\sigma_{-1} = \text{const}(E - Q)^{5/4} \quad (2.13)$$

Эта пороговая зависимость скорости существенно связана с законом сохранения углового момента. То, что это так, видно из следующего рассуждения. На первой стадии реакции образуется составная система ABC^* , угловой момент которой распределен в некотором интервале $0 < J < I_f^c$. При распаде в направлении $A + BC$ максимальный угловой момент j_i молекулы ВС невелик и определяется избытком энергии $E - Q$ над порогом. С другой стороны, величина I_i также мала при малых E_i . Это означает, что векторная сумма j_i и I_i невелика и, по крайней мере, много меньше I_f^c . Таким образом, только комплексы с малым угловым моментом $0 < J < I_i^c$ в действительности могут распадаться в направлении $A + BC$. Для комплексов с $I_i^c < J < I_f^c$ доступен лишь один тип распада — развал в обратном направлении: $ABC^* \rightarrow AB + C$.



В качестве иллюстрации статистической теории бимолекулярных реакций обсудим ионно-молекулярную реакцию указанного выше типа. Конкретным примером такой реакции может служить процесс:



в котором ионы H_2^+ обладают заданным колебательным возбуждением (квантовое число n) и относительной кинетической энергией E_i . Задача заключается в вычислении сечения σ этой реакции как функции n и E_i .

Обратимся сначала к вычислению полного сечения реакции для основного состояния $n = 0$. Оценка, выполненная на основании упрощенного варианта статистической теории¹³ (без учета сохранения полного момента), показывает, что при энергии $E_i < 0,1$ эв скорость распада комплекса $[H_3^+]^*$ в прямом направлении существенно превышает скорость распада в обратном направлении. Тогда сечение реакции должно совпадать с сечением захвата σ^c , которое в свою очередь определяется общей формулой (2.12) с поляризационным потенциалом $W(R) = -\frac{\alpha e^2}{2R^4}$ (α — поляризуемость нейтральной частицы)

$$\sigma^c(v_i) = 2\pi e \sqrt{\frac{\alpha}{2E_i}}, \quad E_i = \mu v^2/2 \quad (2.15)$$

где μ — приведенная масса партнеров. Экспериментальное исследование образования ионов H_3^+ (и ионов D_3^+ в аналогичной реакции с дейтерием) подтверждает уменьшение сечения с ростом энергии, причем в исследованном интервале энергий экспериментальные абсолютные величины сечений близки к теоретическим^{15,16}.

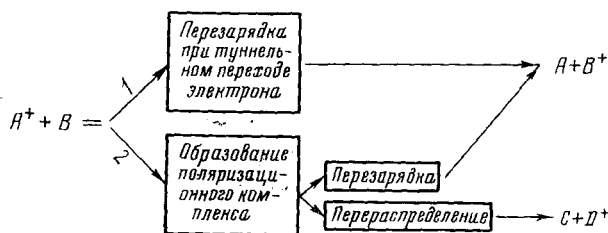


Рис. 2. Конкуренция между перезарядкой при туннельном переходе электрона, перезарядкой при образовании комплекса и перераспределением при образовании комплекса

Перейдем теперь к исследованию зависимости σ от колебательного квантового числа n иона H_2^+ . При расчетах по общим формулам (2.9) следует учесть, что начальный угловой момент иона H_2^+ достаточно мал, если он получается ионизацией молекул H_2 низкой энергии. Поэтому при вычислении σ_1 может быть использована упрощенная формула (2.10), и для $n \neq 0$ вообще можно пренебречь вкладом E_i в полную энергию составной системы $[H_3^+]^*$, если $E_i < n\hbar\omega^+$ (где ω^+ — частота колебаний H_2^+). Сечение σ_1 удобно представить в виде $\sigma_1 = \sigma^c P(E_{i,n})$, где $P(E_{i,n})$ следует толковать как среднюю вероятность реакции по заданному каналу. Расчет этого множителя был выполнен в работах^{17,18}. Результаты этих работ непосредственно трудно сопоставимы, поскольку вторая работа основана на упрощенном варианте теории¹³, и в ней не учтены тождественные каналы распада.

Исследование различных случаев сложения угловых моментов молекул, возникающих при распаде составной системы $[H_4^+]$, приводит к следующей оценке относительной эффективности распада в прямом направлении при энергии $E_t = 0,04$ эв¹⁷:

$$P(n=0):P(n=1):P(n=2):P(n=3):P(n=4) = 1:0,9:0,75:0,62:0,52 \quad (2.16)$$

Качественно это согласуется с первыми членами аналогичного ряда, описывающего экспериментальные данные¹⁹:

$$1:0,5:0,4:0,5:0,0 \quad (2.17)$$

Различие между теорией и экспериментом и, в частности, то, что статистическая теория не объясняет очень сильное уменьшение вероятности реакции для $n \geq 4$, связано, возможно с нарушением основного предположения теории об образовании долгоживущего комплекса при достаточно больших энергиях и с учетом влияния анизотропного взаимодействия на определение границы между открытыми и закрытыми каналами*. Кроме того, следует учитывать, что интерпретация эксперимента, дающая ряд (2.17), проводится в предположении справедливости принципа Франка—Кондона для ионизации H_2 . Возможно, однако, что вблизи порога этот принцип не выполняется²¹.

При расчете сечений реакций иона с молекулой следует принимать во внимание конкуренцию перераспределения частиц с перезарядкой^{16, 22}. Важным моментом при этом является то обстоятельство, что при увеличении кинетической энергии сечение перезарядки убывает медленнее, чем сечение перераспределения. На рис. 2 представлена подобная конкуренция на примере резонансной перезарядки. При разветвлении I возможен либо туннельный переход электрона, либо образование поляризационного комплекса. Относительная эффективность этих процессов пропорциональна соответствующим сечениям, которые, в свою очередь, определяются критическими значениями прицельных параметров. При разветвлении 2 относительная эффективность двух путей определяется уже распределением энергии в комплексе и зависит, в основном, от знака и величины энергии, выделяющейся в процессе перераспределения. В частности, Маркин и Тальрозе²³ исследовали реакцию:

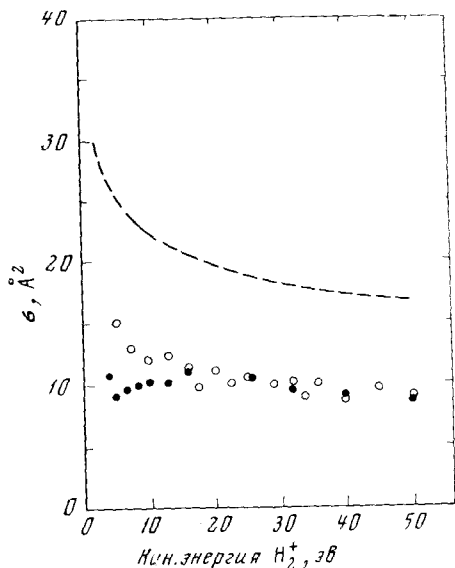
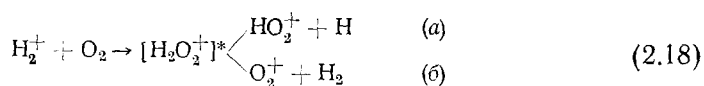


Рис. 3. Перезарядка как один из путей конкурирующих реакций (2.14) и (2.19). Пунктиром показано рассчитанное сечение перезарядки, точечная линия—экспериментальные данные

* Наиболее ярко такая анизотропия проявляется в реакциях иона с дипольной молекулой²⁰. В этом случае поле иона тормозит вращение молекулы и в предельном случае полностью ориентирует ее по направлению линии столкновения, так что классификация каналов на закрытые и открытые должна проводиться с учетом взаимодействия моментов l_i и j_i .



удовлетворяющую этому условию. Было найдено, что отношение сечений σ_a/σ_b уменьшается с ростом энергии, причем при относительной энергии ионов около 10 эв сечение реакции (a) становится очень малым. Это обстоятельство непосредственно показывает, что с ростом энергии время жизни составной системы уменьшается и, в конце концов, само понятие промежуточного комплекса теряет смысл.

Другой пример из работы Левенталя и сотр.²⁴ представлен на рис. 3. Здесь пунктиром представлено рассчитанное сечение $\sigma_{\text{выч}}$ резонансной перезарядки:



а точками — экспериментальные величины сечений $\sigma_{\text{эксп}}$ этого процесса. Расхождение между двумя кривыми обусловлено реакцией (2.14), «вырезающей» из сечения $\sigma_{\text{выч}}$ внутреннюю область σ_1 таким образом, что $\sigma_{\text{эксп}} = \sigma_{\text{выч}} - \sigma_1$.

3. Теория прямых реакций. Механизм прямого выбивания

Экспериментальное исследование реакций в молекулярных пучках показывает, что многие реакции обмена, к которым, в частности, относятся реакции атомов щелочных металлов с молекулами галоидов и гидридов галоидов, протекают без образования долгоживущего промежуточного комплекса, т. е. по прямому механизму. В дальнейшем под прямым механизмом будет пониматься такой механизм взаимодействия партнеров, при котором время их пребывания в объеме молекулярных размеров составляет величину порядка нескольких периодов колебаний ядер или меньше. На рис. 4 представлены различные возможности перераспределения атомов в простейшей реакции $\text{A} + \text{BC} \rightarrow \text{AB} + \text{C}$, следующей прямому механизму. При рикошетном механизме А приближается к ВС, образуется химическая связь АВ, и затем атом С отталкивается от образовавшейся молекулы АВ. Как уже упоминалось, именно такая ситуация обычно рассматривается в теории переходного состояния.

Если осуществляется механизм прямого выбивания, то атом А выбивает атом С из молекулы ВС и, замедляясь, остается связанным с атомом В.

При механизме срыва или подхвата атом А взаимодействует, в основном, с атомом В, причем взаимодействием А с С часто можно пренебречь. Возникающая двухатомная молекула рассеивается, главным образом в направлении движения атома А.

На рис. 4 приведены также примеры реакций указанных типов.

Теоретическая задача о вычислении сечений подобных процессов весьма сложна. Однако теория принимает простую форму для случая, когда время взаимодействия $\tau_{\text{ст}}$ между налетающим атомом А и одним из атомов молекулы ВС можно считать малым по сравнению с периодом колебаний исходной молекулы ВС или конечной молекулы АВ (так называемое импульсное приближение)²⁵⁻²⁷:

$$\tau_{\text{ст}}\omega_{\text{AB}}, \tau_{\text{ст}}\omega_{\text{BC}} \ll 1 \quad (3.1)$$

Аналитическое выражение для сечения реакции удастся получить в том случае, если кроме (3.1) ввести два дополнительных условия.

Именно, следует предположить, что амплитуда парного рассеяния A_{XY} намного меньше расстояний между атомами в молекулах:

$$A_{XY} \ll R_{XY}, \quad X, Y = A, B, C \quad (3.2)$$

и что потенциал U взаимодействия трех частиц носит аддитивный характер:

$$U = U_{AB} + U_{BC} + U_{AC} \quad (3.3)$$

Что касается парных потенциалов, то они остаются совершенно произвольными; на них накладывается единственное ограничение, связанное с условием (3.1). Следует отметить, что приближение аддитивного по-

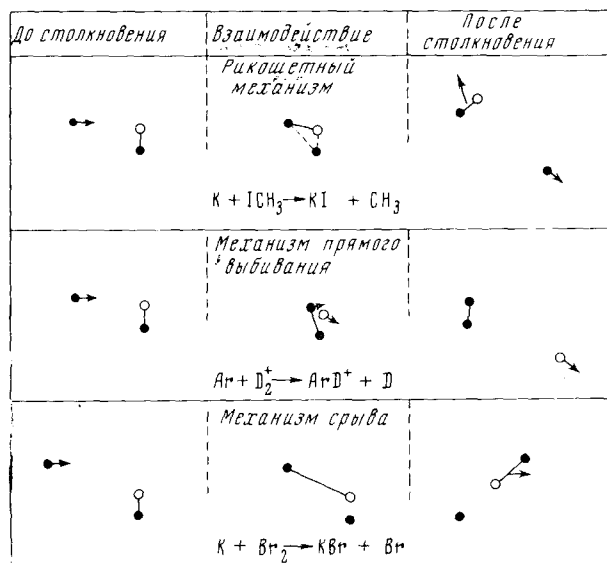


Рис. 4. Схематическое представление рикошетного механизма, механизма прямого выбивания и механизма срыва

тенциала (3.3) вообще не позволяет описать потенциальный барьер и область перевала, а также область перехода с одной поверхности на другую. Поэтому приближение (3.3) можно применять только к реакциям, в которых ни энергия активации, ни неадиабатические эффекты не играют существенной роли.

Условие (3.1) ограничивает снизу относительную энергию партнеров по столкновению величиной 5—10 эв. При таких энергиях с реакцией обмена:



начинает конкурировать реакция диссоциации:



Существующая теория позволяет вычислить сечения реакций обмена $\sigma_{обм}$ и диссоциации $\sigma_{дисс}$ с учетом квантового характера движения ядер в переходной и образующейся молекулах. Мы ограничимся здесь лишь кратким

изложением классического варианта теории, описывающего в грубых чертах зависимость сечения от энергии в области, нижняя граница которой указана выше²⁵.

Предполагая для простоты, что молекула-мишень покоится до столкновения, будем считать, что стабильная молекула АВ образуется в том случае, если относительная энергия E_{AB} атомов А и В после выбивания С будет меньше энергии связи D_{AB} .

Исходным пунктом для вывода выражения для $\sigma_{обм}$ служит формула для дифференциального сечения потери энергии ΔE атомом А, налетающим с энергией E на неподвижный атом С. В рамках модели жестких шаров имеем:

$$d\sigma = \pi R_0^2 \frac{d\Delta E}{\Delta E_{\max}}, \quad \Delta E_{\max} = E \frac{4\mu_{AC}}{m_A + m_C} \quad (3.6)$$

Энергия E_{AB} атома А после рассеяния на С, выраженная в системе центра масс А — В:

$$E_{AB} = (E - \Delta E) \frac{\mu_{AB}}{m_A} \quad (3.7)$$

Выражая $d\Delta E$ в (3.6) через dE_{AB} и отождествляя дифференциальное сечение замедления $d\sigma$ с дифференциальным сечением захвата, найдем:

$$d\sigma_{обм} = d\sigma(E_{AB}) = \pi R_0^2 \frac{m_A}{\mu_{AB}} \frac{dE_{AB}}{\mu_{AB}}. \quad (3.8)$$

Полное сечение обмена получается отсюда интегрированием по dE_{AB} :

$$\sigma_{обм} = \pi R_0^2 \frac{m_A}{\mu_{AB} \Delta E_{\max}} \left[\min \left\{ \frac{\mu_{AB}}{m_A} E \right\} - \frac{\mu_{AB}}{m_A} (E - \Delta E_{\max}) \right] \quad (3.9)$$

Отсюда следует, что при $E \leq \frac{m_A}{\mu_{AB}} D_{AB}$ сечение обмена равно πR_0^2 . Это понятно: относительная энергия А — С уже с самого начала такова, что каждое выбивание С позволяет образоваться стабильной молекуле. При $E > \frac{m_A}{\mu_{AB}} D_{AB}$ сечение обмена убывает в результате того, что открывается канал диссоциации:

$$\sigma_{обм} = \frac{\pi R_0^2}{4} \left[\frac{(m_A + m_C)^2 (m_A + m_B)}{m_A m_B m_C} \cdot \frac{D_{AB}}{|E|} - \frac{(m_A - m_C)^2}{m_A m_C} \right] \quad (3.10)$$

При том значении энергии E^* , когда квадратная скобка справа обращается в нуль, канал обмена полностью закрывается, и каждое столкновение А + ВС ведет к диссоциации ВС.

Представления о механизме прямого выбивания не могут быть применены, как правило, ни к термическим реакциям, ни к процессам в молекулярных пучках, если кинетическая энергия партнеров не превышает десятков эв. Тем не менее, этот механизм представляет важный частный случай, при котором проблема многих тел сводится к проблеме парных взаимодействий. Более точная, квантовая теория реакций прямого выбивания позволяет учесть эффекты многократного рассеяния, внезапного изменения потенциала, предварительное вращательное и колебательное возбуждение молекулы-мишени и зависимость эффективной энергии диссоциации возникающей молекулы АВ от ее враща-

гельного состояния^{26, 27}. В частности, квантовое распределение импульсов атомов молекулы водорода в основном колебательном состоянии предполагалось ответственным за быстрое падение сечения реакции:



в области энергий $E > E^*$, где, согласно классическим представлениям, сечение процесса должно было бы точно обращаться в нуль. Механизм прямого выбивания позволяет объяснить более медленное падение сечения реакции (при увеличении энергии):



по сравнению с сечением реакции:



как следствие начального колебательного возбуждения²⁷. Кроме того, дается простая интерпретация того факта, что сечение образования иона ArH^+ при реакции $\text{Ar} + \text{HD}^+$ оказывается больше сечения образования иона ArD^+ ²⁷.

Следует отметить, однако, что интерпретация указанных выше реакций прямого выбивания не однозначна. Во многих случаях реакции подобного типа могут быть успешно описаны в рамках модели срыва^{12, 28, 29}. Тем не менее механизм прямого выбивания всегда должен учитываться как один из возможных механизмов при высоких энергиях столкновения, тем более, что он допускает сравнительно простую теоретическую обработку.

4. Теория прямых реакций. Механизм срыва

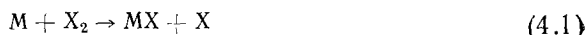
Обсудим теперь другой тип реакций, протекающих по так называемому механизму срыва. Этот термин относят к реакциям, в которых налетающий атом А взаимодействует, в основном, с атомом молекулы АВ, который непосредственно участвует в обмене*. Пренебрежь взаимодействием А с С в реакции (3.4) можно, например, в случае быстрых столкновений, когда время взаимодействия А с В меньше времени, необходимого для существенной передачи импульса от В к С. Возможно, что процессы подобного рода, наряду с процессами прямого выбивания, играют роль при энергиях выше 5–10 эв. Для обычных термических реакций ($T < 10000^\circ \text{K}$) соотношение времени столкновения со временем внутримолекулярных колебаний таково, что об импульсном взаимодействии А с В не может быть и речи. Тем не менее существует определенный тип реакций, даже при низких энергиях, формальные характеристики которых удовлетворяют условиям срыва. Сечение этих реакций обычно очень велико ($\sigma \geq 100 \text{ \AA}$), и возникающая двухатомная молекула рассеивается, в основном, вперед по отношению к направлению движения атома А. Поскольку большие сечения указывают на то, что отрыв происходит на больших прицельных параметрах ($b > 6\text{--}7 \text{ \AA}$), модель с короткодейст-

* Различие между моделями прямого выбивания и модели срыва проще всего выявить, сравнивая граничные энергии E^* налетающего атома А, при которых канал обмена закрывается. Для первого случая $E^* = \left(\frac{m_A + m_C}{m_A - m_C} \right) \left(\frac{m_A + m_B}{m_B} \right) D_{AB}$ и для второго

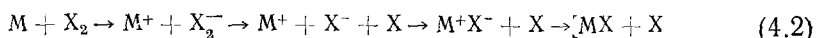
$$E^* = \left(\frac{m_A + m_B}{m_B} \right) D_{AB}.$$

вующим потенциалом (например, модель жестких шаров) не может быть привлечена для интерпретации этих реакций.

Примерами процессов такого типа могут служить реакции:



где M — атом щелочного металла, а X — атом галоида. Кинетика таких реакций приближенно описывается моделью «наблюдатель — срыв», в рамках которой атом M срывает атом X из молекулы X_2 , причем импульс другого атома X практически не меняется. Интерпретация динамики этих реакций, предложенная в работах³⁰⁻³², исходит из механизма «гарпунирования», при котором на первой стадии процесса происходит диссоциативная перезарядка, а на второй — образование связанной ионной пары:



Первая стадия — перезарядка — является единственным неупругим процессом, происходящим на больших расстояниях, так что основной вклад в рассеяние без перераспределения частиц дают упругие процессы. Тот факт, что из рассмотрения можно исключить все неупругие каналы без перераспределения частиц, позволяет сравнительно просто описать реакцию и упругое рассеяние в терминах так называемой оптической модели. Сущность оптической модели состоит в том, что вместо действительного потенциала $W(R_{X_2-M})$, приводящего к упругому рассеянию, вводится комплексный потенциал $\mathfrak{W}(R_{X_2-M})$, мнимая часть которого (при квантовом рассмотрении процесса рассеяния) ответственна за частичное поглощение рассеянных частиц. Это поглощение, появляющееся в ослаблении пучка налетающих частиц, следует относить, конечно, к реакции. Поэтому если упругое рассеяние частиц может быть интерпретировано в терминах оптической модели, оно даст непосредственную информацию о вероятности реакции в зависимости от прицельного параметра. Описывая реакцию как поглощение исходных частиц, оптическая модель, естественно, не дает никаких указаний на характер распределения энергии между степенями свободы продуктов реакции. В этом смысле она дает меньше сведений о реакции, чем детальные динамические модели. Однако она обладает тем преимуществом, что допускает простую интерпретацию упругого рассеяния в терминах потенциала взаимодействия и взаимодействия, ответственного за перезарядку.

Энергетическая диаграмма, поясняющая процесс диссоциативной перезарядки, представлена на рис. 5. Справа изображены термы молекулы X_2 и иона X_2^- (межъядерное расстояние r) при бесконечно межмолекулярном расстоянии R . Слева представлены термы в зависимости от R . Терм 1 отвечает эффективному взаимодействию X_2 и M в начальном состоянии при фиксированном значении угла γ между вектором \mathbf{R} и молекулярной осью \mathbf{r} молекулы X_2 . На больших расстояниях, представляющих интерес для рассматриваемой задачи, это взаимодействие $W_c(R)$ характеризуется слабым притяжением. С учетом центробежной энергии, однако, эффективный потенциал $W_{c,эфф}(R) = W_c(R) + l^2/2\mu R^2$ отвечает отталкиванию. Совокупность эффективных ионных термов $W_i(R)$ отвечает кулоновскому притяжению. Каждому значению энергии ϵ , отсчитываемому от уровня разъединенной системы $X_2(n=0) + M$, соответствует терм $W_i(\epsilon, R)$ и $W_{эфф}(\epsilon, R) + W_i(\epsilon, R) + l^2/2\mu R^2$. Из них на рис. 5 показаны следующие: граница непрерывного спектра 2 ($\epsilon = \epsilon_0$), терм 3, соответствующей вертикальному переходу ($\epsilon = \epsilon^*$), граница франк-кондоновской области 5 ($\epsilon = \epsilon^* - \Delta\epsilon$) и 6 ($\epsilon = \epsilon^* + \Delta\epsilon$), один из термов непрерывного спектра 3 (произвольное ϵ). Взаимодействие между

ковалентным и ионным состояниями может быть описано различными способами. Во-первых, можно говорить о неадиабатических переходах между ковалентным термом и непрерывной системой ионных термов. Во-вторых, можно говорить об уширении ковалентного терма, погруженного в континуум ионных термов, и о превращении стационарного состояния в квазистационарное. Вторая интерпретация представлена на рис. 5, где ковалентный терм 1 показан уширенным внутри франк-кондоновской области.

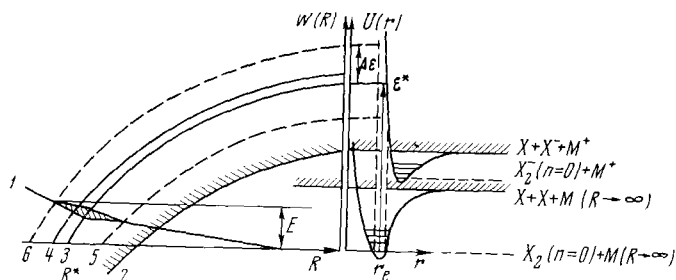


Рис. 5. Электронные и колебательные термы, участвующие в диссоциативной перезарядке $M+X_2 \rightarrow M^+ + X^- + X$

Предположим, что распад каждого колебательного состояния молекулы X_2 в области $R \sim R^*$ можно рассматривать независимо и что относительное движение X_2 и M можно описывать в рамках классической механики. Именно первое из этих предположений позволяет существенно упростить общую задачу, сводя ее фактически к задаче двух тел. Возможность независимого описания распадов возникает только в том случае, если за время прохождения франк-кондоновской области взаимодействие X_2-M не индуцирует колебательных переходов между уровнями X_2 (условие адиабатичности столкновений) и если по абсолютной величине оно достаточно слабо, так что не приводит к перекрытию уширенных колебательных уровней молекулы X_2 в области $R \sim R^*$. Эти условия имеют вид:

$$\omega(X_2) \tau_{\text{ст}} \gg 1 \quad (4.3a)$$

$$\bar{\Gamma}_n / \hbar \omega(X_2) \ll 1 \quad (4.3b)$$

где $\tau_{\text{ст}}$ обозначает характеристическое время прохождения франк-кондоновской области, а $\bar{\Gamma}_n$ — среднюю ширину колебательного уровня при $R \sim R^*$. При выполнении условий (4.3) вероятность распада каждого уровня может быть рассчитана по формулам адиабатического квазистационарного приближения:

$$P_n = \exp \left[-\frac{1}{\hbar} \int_R \Gamma_n(R) dt \right] \quad (4.4)$$

Это приближение является основой так называемой оптической модели в реакциях срыва³³⁻³⁸. Выражение (4.4) дает ослабление пучка упруго рассеянных частиц, движущихся по траектории $R=R(t)$. Грубая оценка показателя экспоненты (4.4) дает

$$\frac{1}{\hbar} \int \Gamma_n(R) dt \approx \frac{\bar{\Gamma}_n \tau_{\text{ст}}}{\hbar} = \left(\frac{\bar{\Gamma}_n}{\hbar \omega} \right) (\omega \tau_{\text{ст}}) \quad (4.5)$$

Обсудим это соотношение в связи с условиями (4.3). Во-первых, видно, что условия (4.3) не ограничивают величину интеграла (4.5): в выражении справа первый множитель мал, а второй — велик. Это означает, что в приближении независимых колебательных состояний возможен

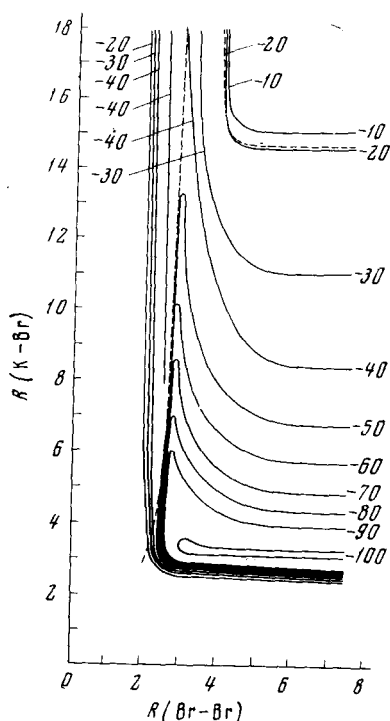


Рис. 6. Энергетическая поверхность для реакции $K + Br_2 \rightarrow KBr + Br$, построенная адиабатическим смешиванием ковалентного и ионного термов³²

случай значительного поглощения, т. е. сравнительно большой вероятности реакции. Ясно, что при достаточно больших прицельных параметрах соотношения (4.3) всегда будут выполняться. Однако суммарный вклад таких столкновений, для которых при условиях (4.3) выполняется также условие сравнительно сильного поглощения $\Gamma_n \tau_{ст}/\hbar > 1$, зависит от особенностей взаимодействия, ответственного за перезарядку.

Если из двух условий (4.3) нарушается только первое, то это означает, что канал колебательного возбуждения может конкурировать с каналом диссоциации. Если нарушается только второе, то вероятность колебательного возбуждения мала, но при вычислении вероятности перехода надлежит учитывать взаимное влияние различных колебательных состояний ковалентного электронного терма. Эти условия, однако, не принципиальны в том смысле, что приближенное решение задачи все еще может быть получено в результате рассмотрения взаимодействующих двух частиц. Если не выполняется ни одно из условий (4.3), то задача о вычислении сечения как упругого рассеяния, так и рассеяния, сопровождающегося реакцией, сводится к общей задаче трех тел, причем можно рассматривать только один электронный терм, возникающий при адиабатическом смешивании и ковалентного и ионного состояний. Основные характеристики потенциальной энергии системы, для которой существуют ковалентное и ионное состояния, пояснены на рис. 6. Здесь мы отметим основные особенности движения изображающей точки по поверхности такого типа. Существование резкого излома на поверхности, отвечающего переходу от ковалентного к ионному состоянию партнеров, весьма наглядно поясняется представлением об «электронном гарпуне»³⁰⁻³². Атом M приближается к молекуле X_2 и на достаточно большом расстоянии, когда относительно движение нейтральной пары M и X_2 еще можно рассматривать как свободное, электрон атома M переходит на молекулу X_2 . После того как электронный «гарпун» обеспечил связь пары M^+ и X_2^- за счет кулоновского притяжения, оказывается возможной перестройка системы, приводящая в результате к образованию пары M^+X^- и X . Сам процесс перестройки может происходить различным образом. В частности, электронный терм системы X_2^- может отвечать нестабильному состоянию. Если бы диссоциация иона происходила за время, малое по сравнению со временем, за которое существенно изменяется расстояние между M^+ и X_2^- , то формально угловое распределе-

ние частиц и распределение энергии могло бы быть вычислено на основе законов сохранения импульса и энергии, однако, в отличие от истинной реакции срыва, эти соотношения должны были бы учитывать дополнительно изменение энергии и относительного импульса пары X_2^- , возникающее при неадиабатическом переходе молекулы X_2 из нейтрального в ионное состояние. Эти представления были использованы для интерпретации экспериментов по реакциям атомов K, Rb и Cs с молекулами Br_2 , J_2 ³². Если диссоциацию иона нельзя считать мгновенной, то общая задача не разбивается на совокупность двухчастичных процессов, и для ее решения надлежит рассматривать в явном виде взаимодействие трех частиц. Мы приходим, таким образом, к общей проблеме, упомянутой во введении.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин, Усп. химии, **36**, 2007 (1967).
2. В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций, Изд. АН СССР, М., 1958.
3. Е. Е. Никитин, Современные теории термического распада и изомеризации молекул в газовой фазе, «Наука», М., 1964.
4. R. A. Markus, В кн. *Chemische Elementarprozesse*, Springer, Heidelberg, 1968.
5. J. C. Light, J. Chem. Phys., **40**, 3221 (1964).
6. Е. Е. Никитин, ТЭХ, **1**, 135 (1965).
7. J. C. Light, J. Lin, J. Chem. Phys., **43**, 3209 (1965).
8. Е. Е. Никитин, ТЭХ, **1**, 144 (1965).
9. J. Lin, J. C. Light, J. Chem. Phys., **46**, 2545 (1966).
10. Р. Печукас, J. C. Light, Там же, **42**, 3281 (1965).
11. Р. Печукас, J. C. Light, Там же, **44**, 794 (1966).
12. L. Friedman, В кн. *Ion-molecule reactions in the gas phase*, Am. Chem. Soc., 1966.
13. О. Б. Фирсов, ЖЭТФ, **42**, 1307 (1962).
14. G. Gioumoussis, D. P. Stevenson, J. Chem. Phys., **29**, 294 (1958).
15. C. F. Giese, J. Chem. Phys., **39**, 739 (1963).
16. V. L. Tal'rose, G. V. Karachevtsev, Adv. Mass. Spectr., **3**, 211 (1966).
17. Е. Е. Никитин, ТЭХ, **1**, 428 (1965).
18. Н. Н. Туницкий, Г. Е. Спежакова, М. В. Тихомирова, ЖФХ, **40**, 1634 (1966).
19. A. Weingartshofer, E. M. Clarke, Phys. Rev. Letters, **12**, 591 (1964).
20. J. V. Dugan, J. L. Magee, J. Chem. Phys., **47**, 3103 (1967).
21. D. D. Briglia, D. Rapp, Phys. Rev. Letters, **14**, 980 (1964).
22. В. Л. Тальрозе, Е. Л. Франкевич, ЖФХ, **34**, 2709 (1960).
23. М. И. Маркин, В. Л. Тальрозе, В кн. *Элементарные процессы в химии высоких энергий*, «Наука», М., 1965.
24. J. J. Levental, T. F. Moran, L. Friedman, J. Chem. Phys., **46**, 4666 (1967).
25. J. C. Light, J. Horrocks, Proc. Phys. Soc., **84**, 527 (1964).
26. Г. К. Иванов, Ю. С. Саясов, Письма в ЖЭТФ, **3**, 40 (1966).
27. Г. К. Иванов, Ю. С. Саясов, ТЭХ, **3**, 172 (1967).
28. A. Henglein, см.¹².
29. J. H. Futrell, F. P. Abramson, см.¹².
30. J. L. Magee, J. Chem. Phys., **8**, 687 (1940).
31. D. R. Herschbach, Appl. Optics, Suppl. No 2, 128 (1965).
32. D. R. Herschbach, В кн. *Molecular beams*, Intersc. Publ. N. Y., 1966.
33. J. L. Rosenfeld, J. Ross, J. Chem. Phys., **44**, 188 (1966).
34. H. Y. Sun, J. Ross, Там же, **46**, 3306 (1967).
35. Е. Е. Никитин, Chem. Phys. Letters, **1**, 266 (1967).
36. Е. Е. Никитин, ТЭХ (в печати).
37. C. Nyeland, J. Ross, J. Chem. Phys. (в печати).
38. В. С. Еу, J. Ross, Там же, (в печати).