

УДК 547.171; 577.1

МЕХАНИЗМ НЕАДИАБАТИЧЕСКИХ БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ
РЕАКЦИЙ*Е. Е. Никитин*

В обзоре обсуждаются динамические особенности бимолекулярных неадиабатических элементарных процессов в газах. В рамках полуклассического описания столкновений, основанном на модели мгновенных пере-скоков изображающей точки реагирующей системы между адиабатическими поверхностями потенциальной энергии, рассмотрены неупругие процессы при столкновении атома с двухатомной молекулой, реакции обмена и распада.

Библиография — 121 наименование.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1905
2. Определение неадиабатических процессов	1906
3. Влияние неадиабатичности на обмен вращательной и колебательной энергии	1911
4. Неадиабатические реакции обмена	1915
5. Неадиабатическая ударная диссоциация	1924

1. ВВЕДЕНИЕ

Настоящий обзор посвящен обсуждению механизмов элементарных неадиабатических бимолекулярных газовых реакций, т. е. реакций, протекающих с изменением электронных состояний молекул, участвующих в реакции. Эти процессы все в большей степени привлекают внимание в связи с новыми возможностями исследований, открывающимися в результате применения метода молекулярных пучков и лазерной флуоресценции, которые дают весьма детальную информацию относительно состояний реагентов и продуктов реакции. Неадиабатические процессы распространены гораздо шире, чем это можно было предполагать на основании того, какое место им отводится в недавних книгах и обзорах по элементарным процессам¹⁻³.

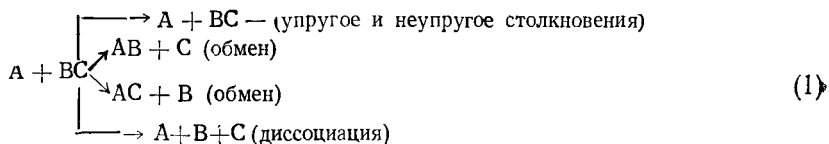
Эта статья является попыткой до некоторой степени восполнить существующий пробел в обзорной литературе по механизмам элементарных неадиабатических реакций. При этом мы ограничимся обсуждением простейших, — и потому наиболее детально исследованных, — неадиабатических реакций — реакций атомов с двухатомными молекулами.

Изложение построено следующим образом. Вначале (разд. 2) кратко обсуждается классификация неадиабатических процессов и приводятся

общие сведения о механизмах неадиабатического взаимодействия. Затем (разд. 3) рассматривается влияние неадиабатических эффектов на обмен вращательной и колебательной энергии в процессах без перераспределения атомов. Разделы 4 и 5 посвящены неадиабатическим реакциям обмена и ударной диссоциации. Ссылки на литературу включают в основном недавние работы, непосредственно связанные с исследованием конкретных неадиабатических процессов. Вместо прямых ссылок на работы прошлых лет даны ссылки на недавние книги¹⁻⁴, в которых обсуждаются соответствующие вопросы и приведена оригинальная литература.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕАДИАБАТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Адиабатические поверхности потенциальной энергии. В общем случае при столкновении атома А с двухатомной молекулой ВС возможны следующие элементарные процессы:



Анализ механизма любого из этих процессов в газовой фазе основан на исследовании динамики элементарного акта столкновения. Результат этого исследования дает сечение реакции, которое совместно с функциями распределения реагирующих молекул по состояниям полностью определяет скорость реакции (см. ¹, § 8). Расчет сечения представляет достаточно сложную задачу классической или квантовой механики, и всегда включает те или иные упрощающие предположения. Эти упрощения касаются двух аспектов рассматриваемой проблемы. Первый связан с попыткой исключения из рассматриваемого круга вопросов динамики движения электронов в реагирующей системе атомов и молекул и формулировки задачи в терминах движения только ядер атомов. Это достигается путем использования адиабатического приближения^{1,4}, в рамках которого вводится понятие поверхностей потенциальной энергии ядер $U_n(\mathbf{R})$, зависящих от совокупности ядерных координат \mathbf{R} и относящихся к заданному электронному состоянию n . Расчет потенциальных поверхностей является со времен создания квантовой теории молекул одной из основных ее задач (см. обзоры^{5,6}).

Другой аспект проблемы заключается в исследовании динамики движения ядер реагирующих молекул, которое обычно представляется движением изображающей точки по заданной поверхности потенциальной энергии из области, отвечающей исходным молекулам (реагентам) в область продуктов реакции. Такой подход в теории элементарных процессов интенсивно развивался в последние 10—15 лет, причем большая часть важных результатов получена при использовании ЭВМ в расчетах вероятностей и сечений реакций.

Однако существует целый класс химических реакций, которые принципиально не могут быть интерпретированы в терминах движения системы по одной фиксированной поверхности потенциальной энергии, т. е. существенной чертой механизма этих реакций является изменение электронного состояния системы. Для исследования динамики этих реакций, называемых неадиабатическими, необходимо выйти за рамки адиабатического приближения. Соответствующая этому обобщению теория может быть сформулирована различным образом. Одна из формулировок использует адиабатические потенциальные поверхности $U_n(\mathbf{R})$ в качестве нулевого приближения с дополнительным учетом переходов между ними

(неадиабатические переходы). Ниже мы будем пользоваться именно этим приближением.

Адиабатические потенциальные поверхности определяются как собственные значения электронного гамильтониана $H_{эл.}$ системы АВС при фиксированной конфигурации ядер. Однако в такой общей постановке задача об отыскании $U_n(R)$, и соответствующих адиабатических электронных функций φ_n обычно не может быть решена. Любое приближенное решение эквивалентно, в известном смысле, решению точной задачи с гамильтонианом $H_{эл.}^0$, отличным от $H_{эл.}$. Соответствующие собственные функции φ_n^0 и собственные значения $U_n^0(R)$ отвечают так называемому грубому адиабатическому приближению. Если различие между $H_{эл.}$ и $H_{эл.}^0$ не велико, то $U_n^0(R)$ служат хорошей аппроксимацией к $U_n(R)$, в тех областях конфигурационного пространства ядер, где разность $U_n(R) - U_n^0(R)$ заметно превосходит матричный элемент взаимодействия $\delta H_{nn'}$ ($\delta H = H_{эл.} - H_{эл.}^0$). Отсюда следует, что области пересечений термов грубого адиабатического приближения, где упомянутое выше условие заведомо не выполняется, должны быть специально исследованы, поскольку это пересечение либо может оставаться таким и для адиабатических поверхностей, либо может заменяться на сильное сближение адиабатических поверхностей (так называемое квазипересечение).

Общая теория^{7,8}, а также ее конкретизация для системы трех атомов^{4,9} устанавливает особенности пересечения термов $U_n(R)$ и $U_n^0(R)$.

В зависимости от эффектов, которые желательно учесть при исследовании динамики реакции, гамильтониан $H_{эл.}^0$ выбирается с различной степенью приближения, причем возможность пренебрежения некоторыми членами в $H_{эл.}$ при задании $H_{эл.}^0$ определяется условиями их малого влияния как на структуру адиабатических поверхностей, так и на вероятности неадиабатических переходов. В связи с этим мы упомянем следующие приближения.

а. Пренебрежение магнитными взаимодействиями (спин-орбитальным и спин-спиновым). Величина этого взаимодействия варьирует от сотых долей эв до 1 эв для тяжелых атомов (например, атом I). В этом приближении суммарный спин электронов сохраняется, так что любые процессы, выражаемые соотношением (1) должны следовать правилу Вигнера: среди возможных спиновых состояний продуктов должно быть состояние, совпадающее с одним из спиновых состояний реагентов. Магнитными взаимодействиями можно пренебречь при построении потенциальных поверхностей системы легких атомов. Однако оно почти всегда (исключения составляют системы, образованные атомами H и He) должно учитываться при расчете вероятностей неадиабатических переходов.

б. Пренебрежение эффектами корреляции электронов. В рамках этого подхода, основанного на одноэлектронном приближении, можно сформулировать ряд простых правил качественного построения поверхностей (например, принцип сохранения орбитальной симметрии Вудворда — Хоффмана^{11, 12, 13} или использование корреляционных диаграмм молекулярных орбиталей¹⁴). Поскольку энергия корреляции электронов по порядку величины равна энергии расщепления атомных термов, возмущающих из одной конфигурации (1—2 эв), то одноэлектронное приближение не применимо для количественного расчета поверхностей. Оно не может быть также использовано для вычисления вероятностей неадиабатических переходов.

в. Пренебрежение изменением корреляции электронов при сближении реагентов. В рамках этого подхода при построении $H_{эл.}^0$ прежде всего учитывается корреляция электронов в изолированных атомах и моле-

кулах, и лишь на следующей ступени — взаимодействие между сталкивающимися частицами. Этот метод, который является обобщением метода Гайтлера — Лондона на многоэлектронные системы, позволяет получить правильный характер адиабатических термов при больших межмолекулярных расстояниях¹⁵. Отметим, что использование этого приближения на меньших расстояниях приводит к качественному обоснованию известной корреляции Поляни — Семенова¹ между энергией активации и теплотой реакции в ряду подобных реакций.

Хотя при достаточно малом возмущении δH поверхности U_n^0 и U_n оказываются близкими в большей части конфигурационного пространства ядер, соответствующие термы задаются *различными* набором электронных квантовых чисел. Поэтому часто классификация процессов как адиабатических или неадиабатических в рамках какого-либо грубого

адиабатического приближения может претерпеть изменение при уточнении приближения. Связанную с этим неоднозначность определения неадиабатических реакций следует всегда иметь в виду. Однако конечный результат исследования динамики — расчет вероятностей или сечений реакций не зависит от неоднозначности определения, если при решении задачи правильно учтены неадиабатические переходы.

Многочисленные примеры корреляции электронных состояний системы трех атомов приведены в обзоре¹⁶. Здесь же мы только упомянем один пример, иллюстрирующий влияние спин-орбитального взаимодействия на структуру поверхностей для системы ННХ (Х — атом галогена). На рис. 1 представлены сечения поверхностей линейной системы ННF, рассчитанных полуэмпирическим методом двухатомных

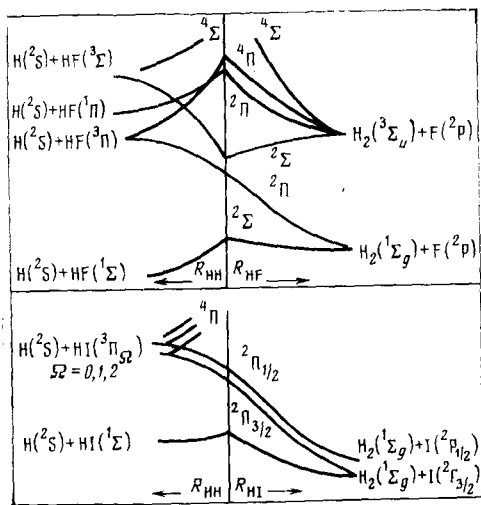


Рис. 1. Корреляционные диаграммы электронных термов реакций $\text{H} + \text{HF} \rightarrow \text{H}_2 + \text{F}$ (малое спин-орбитальное взаимодействие, верхний рисунок) и $\text{H} + \text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}$ (большое спин-орбитальное взаимодействие, нижний рисунок) при линейной конфигурации ядер

комплексов в молекулах¹⁷. Левая часть рисунка отвечает пути $\infty > R_{\text{HH}} \geq R_{\text{HF}}^0$, $R_{\text{HF}} = R_{\text{HF}}^0$, правая — пути $R_{\text{HH}} = R_{\text{HH}}^0$, $R_{\text{HF}}^0 \leq R_{\text{HF}} < \infty$. При нарушении линейной конфигурации ядер термы $^2\Sigma$ и $^4\Sigma$ (при вычислении которых, как и в случае П-термов, игнорируется спин-орбитальное взаимодействие на основании его малости для атома F) классифицируются как термы $^2A'$ и $^4A'$ группы симметрии C_s , причем соответствующие величины энергии несколько меняются. Что касается термов $^2\Pi$ и $^4\Pi$, то они наряду со смещением претерпевают расщепления, и классифицируются как $^2A'$, $^2A''$ и $^4A'$, $^4A''$.

При переходе от F к более тяжелым галоидам при построении диаграмм следует учитывать спин-орбитальное взаимодействие. Нижняя часть рис. 1 качественно иллюстрирует те изменения в расположении термов системы ННI, которые при этом возникают. Например, вырождение Π^2 терма снимается: вместо него возникают две компоненты $^2\Pi_{1/2}$ и $^2\Pi_{3/2}$, коррелирующие с различными состояниями атома I. При искажении линейной конфигурации термы далее не расщепляются: они остаются двукратно вырожденными по проекциям спина вследствие теоремы Крамерса⁷.

Описание неадиабатических переходов. Неадиабатические переходы между потенциальными поверхностями вызываются динамическим взаимодействием электронов и ядер. Последовательная квантовая теория формулирует задачу об описании переходов в виде системы связанных волновых уравнений. В такой постановке задача может быть решена (и успешно решается) для случая столкновений двух атомов, когда потенциальные поверхности вырождаются в потенциальные кривые (система уравнений одного переменного R). Минимальная размерность уравнений, которые имеет смысл решать в связи с исследованием динамики неадиабатических реакций, равна двум (линейное столкновение атома с двухатомной молекулой). Однако такая задача не может быть решена в настоящее время даже на лучших ЭВМ: до сих пор получено квантовое решение только двумерной адиабатической задачи о реакции атома Н с молекулой H_2 . Это обстоятельство, а также тот факт, что решение даже адиабатической реальной многомерной задачи может быть получено только в рамках классического описания, вынуждает использовать полуклассический метод расчета вероятностей неадиабатических переходов, сущность которого сводится к следующему.

Исследование задачи о неадиабатических переходах показывает, что динамическое взаимодействие наиболее интенсивно в областях сближения или пересечения термов. Основным параметром, определяющим величину взаимодействия, является отношение частоты осцилляции электронов между термами, $\omega(R) = |U_n - U_m|/\hbar$, к «частоте» $1/\tau$, характеризующей скорость прохождения ядрами области взаимодействия. Если параметр $\xi = \omega\tau$ велик, то можно пренебречь неадиабатическими переходами^{4, 18, 19}. Неадиабатические переходы следует учитывать лишь в тех областях конфигурационного пространства ядер, где $\xi \leq 1$ или ξ обращается в нуль. При этом важно, какова протяженность l этой области. Если эта протяженность мала, т. е. l в значительной мере меньше характерных размеров L , которые определяют область взаимодействия системы трех атомов, то полуклассическое приближение предлагает следующий метод описания неадиабатических переходов, использующий в полной мере простоту классического описания движения изображающей точки в адиабатических областях. Изображающая точка движется по потенциальной поверхности, отвечающей исходным электронным состояниям реагентов, вплоть до достижения области сильной неадиабатической связи. В этой области точка совершает скачок с начальной поверхности на соседнюю с вероятностью P_1 , зависящей от параметров поверхностей в этой области; при этом с вероятностью $1 - P_1$ точка остается на исходной поверхности. Далее движение продолжают уже две изображающие точки — по первой и второй поверхности, причем с соответствующими траекториями ассоциируются вероятности $1 - P_1$ и P_1 . Движение продолжается до тех пор, пока каждая из траекторий снова не достигнет областей неадиабатичности. В этих областях снова происходит «ветвление» каждой траектории. Последовательное повторение процессов адиабатического движения точек по поверхностям и их перескоков дает полуклассическую картину процесса. Ясно, что в набор конечных состояний (например, в интервал энергии $\hbar\omega$ вблизи колебательной энергии $E_{\text{кол}}$ образовавшейся молекулы), который в полуклассическом приближении отождествляется с заселенностью квантового уровня, дадут вклад траектории, характеризующиеся различной «историей» перескоков между потенциальными поверхностями и несущие различные вероятности P_k . Тогда полная вероятность процесса определяется суммой вероятностей P_k .

В общем случае против полуклассического метода может быть выдвинут ряд возражений: а) неучет квантовых эффектов при адиабатиче-

ском движении системы по поверхности, б) неточное определение понятия траектории в области неадиабатичности, где происходит перескок, в) неучет интерференционных эффектов при суммировании вероятностей (а не амплитуд вероятностей) в конечном состоянии. Все эти возражения остаются в силе и для полуклассического описания атомных столкновений, пределы применимости которого хорошо известны. Информация, накопленная к настоящему времени о точности полуклассического метода и путях его уточнения²⁰, позволяет думать, что полуклассический подход является наиболее перспективным в исследовании динамики неадиабатических процессов.

Для конкретного вычисления суммарной вероятности неадиабатического процесса необходимо знать вероятности индивидуальных переходов P_k . Расчет этих величин сводится к решению системы уравнений неадиабатической связи, которое может быть включено в единую программу вычислений на ЭВМ. Можно, однако, существенно упростить динамический расчет, если использовать в областях перехода вероятности, вычисленные независимо в рамках определенных моделей. В настоящее время известен ряд таких моделей¹⁸. Простейшей из них является модель Ландау — Зинера^{1, 4, 19}, которая может быть использована для расчета P , если сечения адиабатических поверхностей вдоль участка траектории $\mathbf{R} = \mathbf{R}(t)$ в области взаимодействия достаточно хорошо аппроксимируются двумя сопряженными гиперболами. Как известно^{1, 4}, такой вид термов возникает естественным образом, если поверхности U_1 и U_2 получаются в результате диагонализации матрицы второго порядка в базисе пересекающихся термов грубого адиабатического приближения. В этом случае выражение для вероятности неадиабатического перехода имеет вид:

$$P = \exp[-2\pi a^2/\hbar |F_{1R} - F_{2R}| v_R] \quad (2)$$

где $2a$ — минимальное расстояние между термами U_1 и U_2 , F_{1R} и F_{2R} — угловые коэффициенты асимптот гипербол вдоль участка траектории \mathbf{R} и v_R — скорость движения точки в области перехода. Из (2) видно, что при малых величинах параметра $2\pi a^2/\hbar |F_{1R} - F_{2R}| v_R$ изображающая точка с подавляющей вероятностью совершает переходы между адиабатическими термами. Отсюда следует целесообразность введения понятия диабатических термов или диабатических поверхностей, определяемых как поверхности, по которым с предпочтительной вероятностью следует система при достаточно большой скорости. Очевидно, вероятность перехода между диабатическими термами P' выражается через P соотношением $P' = 1 - P$, так что для модели Ландау — Зинера получаем:

$$P' = 1 - \exp[-2\pi a^2/\hbar |F_{1R} - F_{2R}| v_R] \quad (3)$$

В случае больших скоростей вероятность перехода между диабатическими термами мала и приближенно равна

$$P' = 2\pi a^2/\hbar |F_{1R} - F_{2R}| v_R \quad (4)$$

При практических расчетах на величины параметра $2\pi a^2/\hbar |F_{1R} - F_{2R}| v_R$ накладываются ограничения сверху и снизу, поскольку слишком малые вероятности перехода (и, следовательно, ветвления) между адиабатическими или диабатическими поверхностями обычно учитывать не надо. Принимая во внимание эти ограничения и используя известные оценки протяженности областей перехода¹⁸, можно показать, что условие $l \ll L$, при котором описание переходов в терминах скачков удовлетворительно, выполняется при энергиях, меньше 10 эВ .

3. ВЛИЯНИЕ НЕАДИАБАТИЧНОСТИ НА ОБМЕН ВРАЩАТЕЛЬНОЙ И КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ

Рассмотрение процессов обмена энергии при столкновении атома А с двухатомной молекулой ВС обычно описывается движением изображающей точки по поверхности потенциальной энергии, которая при $R_{A-BC} \rightarrow \infty$ коррелирует с электронным термом разъединенной системы $A+BC$. Если электронные состояния А и ВС не вырождены, то такая корреляция определяет единственную поверхность потенциальной энергии, используемую далее в динамическом расчете. Если же хотя бы один из партнеров обладает вырожденным электронным состоянием, то взаимодействие А и ВС снимает это вырождение. Таким образом возникают несколько близко расположенных поверхностей потенциальной энергии, которые в пределе $R_{A-BC} \rightarrow \infty$ коррелируют с вырожденным электронным термом разъединенной системы $A+BC$. Оказывается, что факт существования нескольких близких поверхностей существенно изменяет вероятности вращательных и колебательных переходов по сравнению с простейшим случаем одной поверхности, когда можно пользоваться адиабатическим приближением.

Вращательные переходы. Недавние эксперименты по исследованию вращательных переходов в молекулах $Na_2^*(^1\Pi)^{21,22}$, $Li_2^*(^1\Pi)^{23,24}$, индуцированных столкновениями с атомами инертных газов, показали, что наряду с переходами $j'-j=\Delta j=\pm 2$ (обычные правила отбора для вращательных переходов в двухатомных молекулах с одинаковыми ядрами) с большой вероятностью происходят переходы с $\Delta j=\pm 1$, причем сечения одноквантовых переходов сильно зависят от знака Δj . Квантовая интерпретация этого эффекта дана в работах ^{25,26}. Мы же рассмотрим здесь более простую полуклассическую интерпретацию, основываясь лишь на соображениях симметрии.

Одним из интегралов движения движущейся системы атом + двухатомная молекула является полный угловой момент J . В полуклассическом приближении вектор J отождествляется с вектором относительного углового момента l , что справедливо при условии $l \gg j$, где j — угловой момент молекулы. В этом приближении траекторию относительного движения А и ВС следует считать плоской, причем отражение в этой плоскости является операцией, коммутирующей с нестационарным гамильтонианом.

Если электронное состояние молекулы ВС определено так, что оно обладает определенной симметрией ϵ ($\epsilon=0,1$) относительно отражения в плоскости, проходящей через молекулярную ось (т. е. электронная функция приобретает множитель $(-1)^\epsilon$ при отражении в этой плоскости), то полная волновая функция (электронно-вращательная) при отражении в плоскости столкновения приобретает множитель $(-1)^{j-m+\epsilon}$. Поскольку отражение в этой плоскости является точной операцией симметрии, столкновение может вызвать переходы между состояниями одной и той же симметрии относительно плоскости столкновения. Поэтому начальные квантовые числа j, m, ϵ и конечные j', m', ϵ' связаны соотношением $j-m+\epsilon=j'-m'+\epsilon'+2p$, в котором m обозначает проекцию j на ось, перпендикулярную плоскости столкновения, а $2p$ — четное число.

Если электронное состояние молекулы не вырождено, то ϵ определено однозначно, причем, $\epsilon=\epsilon'$. Это условие еще не накладывает никаких ограничений на изменение j , в соответствии с чем при малой анизотропии взаимодействия наиболее вероятные переходы отвечают минимальному изменению j , т. е. $\Delta j=\pm 1$. Если молекула ВС содержит одинаковые атомы ($B=C$), то потенциал взаимодействия А и B_2 обладает дополнительной симметрией, которая запрещает переходы с изменением j на нечет-

ное число. Из этого правила отбора по m и из приведенных выше соотношений следует, что j может меняться только на четное число. Поэтому минимально допустимое изменение j для двухатомных молекул с одинаковыми ядрами, находящихся в невырожденном электронном состоянии, равно ± 2 .

Если молекула ВС находится в вырожденном электронном состоянии, то всегда имеются две компоненты электронной функции, обладающие различными ϵ . Поэтому даже для молекул с одинаковыми ядрами оказываются разрешенными переходы с $\Delta j = \pm 1$, если одновременно изменяется ϵ : при этом симметрия полной функции при переходе остается неизменной.

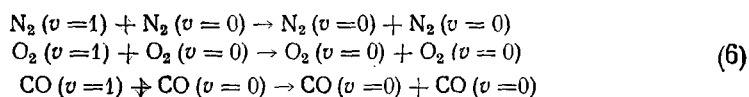
Таким образом, факт вырождения электронного состояния приводит во вращательной релаксации двухатомных молекул с одинаковыми ядрами к большому эффекту — появлению наряду с переходами $\Delta j = \pm 2$ также переходов с $\Delta j = \pm 1$.

Колебательные переходы. Экспериментальное исследование колебательной релаксации двухатомных молекул обнаружило ряд случаев «аномально» быстрой дезактивации колебаний при столкновениях. Стандартом, определяющим «нормальную» скорость дезактивации здесь служит средняя вероятность перехода $\langle P_{10} \rangle$ (переход $v=1 \rightarrow v=0$) для двухатомных молекул с одинаковыми ядрами или молекул с малой асимметрией при одном газокинетическом столкновении с молекулами теплового резервуара, состоящим из молекул того же типа. Теория колебательно-поступательного обмена энергией ($T-V$ -процессы) (см., например, ^{1, 3, 4}) предсказывает следующую приближенную зависимость $\langle P_{10} \rangle$ от температуры T теплового резервуара, частоты ω колебаний дезактивируемой молекулы, приведенной массы μ сталкивающихся молекул и радиуса действия $1/\alpha$ межмолекулярного потенциала:

$$\ln \langle P_{10} \rangle = -\frac{3}{2} (4\pi^2 \omega^2 \mu / \alpha^2 kT)^{1/2} + A \quad (5)$$

Здесь A — некоторая функция упомянутых параметров, зависящая от них слабее, чем первое слагаемое в правой части (5). Это соотношение является основой широко используемой полуэмпирической корреляции $\langle P_{10} \rangle$ для различных молекул в широком температурном интервале¹. При этом, конечно, не достигается большая точность, однако даже приближенное выполнение соотношения (5) достаточно для дальнейшего обсуждения.

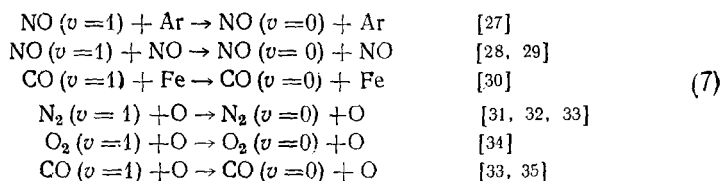
Иллюстрацией «нормальных» VT -процессов могут служить следующие процессы, достаточно полно исследованные в широком температурном интервале:



Величина $\langle P_{10} \rangle$ для всех этих процессов, суммированные на рис. 42 в книге¹, попадают в заштрихованную полосу на рис. 2, ширина которой позволяет оценить точность соотношения (5). На этом рисунке — $\lg \langle P_{10} \rangle$ отложен как функция безразмерного параметра $(\omega^2 \mu a_0^2 / kT)^{1/2}$, где a_0 — боровский радиус. В соответствии с (5) наклон полосы должен быть $(\lg e) \frac{3}{2} (4\pi^2)^{1/2} (a_0 \alpha)^{-2/3}$. Сравнивая эту величину со средним наклоном, показанным на рис. 2, для α получаем оценку $\alpha \approx 3,2/a_0$, что является обычной величиной, принимаемой в теории колебательной релаксации двухатомных молекул.

Экспериментальные точки для «аномальных» процессов лежат заметно ниже этой полосы. Ряд аномалий был объяснен вкладом VR -процессов, т. е. превращением колебательной энергии молекулы во вращательную (см.⁴, § 9). Однако это объяснение, сохраняющее соотношение (5), но меняющее смысл приведенной массы μ , может быть привлечено только для таких процессов, для которых приведенная масса сталкивающихся партнеров намного больше приведенной массы дезактивируемой молекулы. Наконец, быстрая релаксация может быть обусловлена реакцией обмена, если последняя характеризуется малой энергией активации.

Ниже приведены известные в настоящее время процессы с аномально быстрой релаксацией, для которых VR -механизм не является эффективным (в квадратных скобках приведены ссылки на экспериментальные работы):



Экспериментальные величины $\langle P_{10} \rangle$, заимствованные из указанных выше работ, также показаны на рис. 2. Видно, что для процессов (7) $\langle P_{10} \rangle$ намного больше соответствующих величин для процессов (6). Таким образом, для процессов (7) приходится отказаться от обычной модели VT -обмена.

Единственное существенное отличие процессов (6) и (7) заключается в том, что для первой группы оба партнера находятся в невырожденном электронном состоянии, а для второй — один из партнеров имеет вырожденное электронное состояние. В соответствии с этим для первой группы возможны чисто колебательные переходы, а для второй группы — как чисто колебательные переходы, так и электронно-колебательные переходы, при которых изменение колебательного состояния сопровождается переходом с одной адиабатической поверхности

на другую. Различие механизмов чисто-колебательных и электронно-колебательных переходов проще всего понять на модели осциллятора (молекула ВС), возбуждаемого внешней силой (Временная зависимость взаимодействия А и ВС). Внешняя сила $F(t)$, действующая на осциллятор, состоит из двух компонент. Первая, $F_a(t)$ сравнительно большая и меняющаяся с характерным временем столкновения τ_c , обязана адиабатическому относительному движению А и ВС. Вторая $F_n(t)$, малая и осциллирующая с частотой расщепления адиабатических термов, возникает при неадиабатических переходах, сопровождающих относительное движение частиц. Эффективность этих двух компонент в возбуждении осциллятора определяется не только их величиной, но и спектраль-

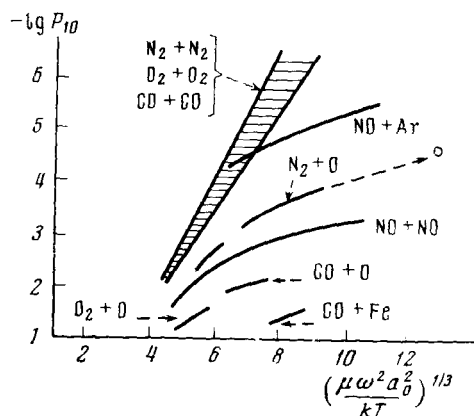


Рис. 2. Вероятности колебательной дезактивации в «нормальных» и «аномальных» процессах

ным составом, поскольку только компонента Фурье частоты ω вызывает возбуждение (или дезактивацию) осциллятора.

Форма спектра Фурье $f_a(\omega)$ компоненты $F_a(t)$ имеет колоколообразный вид с характерной шириной $\Delta\omega_c \sim 1/\tau_c = \alpha u$ (u — относительная скорость молекул), причем при $\omega \gg \alpha u$ функция $f_a(\omega)$ экспоненциально убывает

$$f_a(\omega) = \int_0^{\infty} F_a(t) \cos \omega t dt \sim \exp[-\pi\omega/\alpha u] \text{ при } \frac{\omega}{\alpha u} \gg 1 \quad (8)$$

Характерная ширина спектра Фурье компоненты $F_a(t)$ определяется не условием равенства частоты обратному времени столкновения (как в случае F_a), а максимальной частотой ω_m , отвечающей переходам между адиабатическими термами при движении А и ВС вдоль определенной траектории.

Если разьединенная система А+ВС находится в невырожденном состоянии, то $F(t)$ имеет только одну компоненту $F_a(t)$. Тогда вероятность перехода P_{10} , пропорциональная $|f_a(\omega)|^2$, при условии $\omega/\alpha u \gg 1$ приблизительно экспоненциально зависит от скорости. Именно эта зависимость от скорости F_{10} приводит к температурной зависимости $\langle P_{10} \rangle$ в (5), которая получается после усреднения P_{10} по относительным скоростям в соответствии с максвелловским распределением. При этом параметр $(\mu\omega^2 a_0^2/kT)^{1/2}$, в функции которого $\lg \langle P_{10} \rangle$ отложен на рис. 2, равен $(2\pi)^{-1/2} \omega a_0/u^*$, где u^* — относительная скорость А и ВС, дающая максимальный вклад в среднюю вероятность перехода.

Если разьединенное состояние А+ВС вырождено, то необходимо учитывать вклады $F_a(t)$ и $F_b(t)$. Оказывается⁴, что при достаточно больших величинах $\omega\alpha/u^*$ вклад большой по абсолютной величине силы $F_a(t)$ оказывается меньше вклада $F_b(t)$, т. е. при достаточно низких температурах электронно-колебательные переходы превалируют над чисто колебательными переходами. По мере повышения температуры (и, следовательно, уменьшения параметра $\omega a_0/u^*$) оба вклада начинают конкурировать и, в конце концов, чисто колебательные переходы оказываются более эффективными. Таким путем теория объясняет температурную зависимость «аномальных вероятностей», которые в области высоких температур выходят на предел, описывающий нормальную зависимость типа (5).

Детали конкретных расчетов P_{10} для процессов (7) приведены в следующих работах: NO—Ag³⁷, NO—NO⁴ (§ 21), CO—Fe³⁸, N₂+O, O₂+O³⁹, а также обсуждаются в⁴⁰. Здесь же мы отметим только следующие особенности двух последних процессов, в которых возможно образование промежуточных комплексов N₂O и O₃.

Картина термов для системы N₂O (рис. 3) показывает, что электронно-колебательные переходы, осуществляющиеся в области, где частота колебаний равна расщеплению электронных термов, эта область отмечена стрелкой на рис. 3, происходят при энергиях, заметных меньше энергии пересечения триплетных термов с синглетным связывающим термом NO₂. Это исключает возможность образования комплекса и заметный вклад неадиабатических эффектов в области пересечения терма ¹Σ с термами ³Σ и ³Π. Это, таким образом, ставит под сомнение неадиабатический механизм релаксации, предложенный в работе⁴¹.

Из картины термов системы O₂+O (рис. 4) видно, что существует терм, адиабатически коррелирующий с термом ¹A озона. Поэтому наряду с адиабатическими и неадиабатическими колебательными переходами на поверхностях, отвечающих отталкиванию O₂ и O, необходимо

учесть перераспределение энергии в результате образования комплекса O_3 . Рассмотрение конкуренции различных каналов ^{39, 40}, привлекающее результаты численных расчетов динамики системы O_3 на нижней потенциальной поверхности ⁴² показывает, что даже при низких температурах неадиабатический и адиабатический [но не описывающийся формулой (5)] механизмы дают соизмеримые вклады.

Что касается системы $CO + O$, то для нее, вероятно, будет осуществляться ситуация, промежуточная между $N_2 + O$ и $O_2 + O$: исходный электронный терм $CO + O$ отличается по спину от терма основного со-

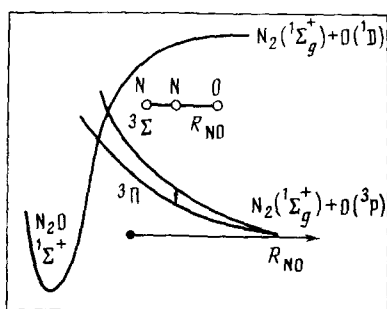


Рис. 3. Электронные термы системы N_2O при линейном сближении N_2 и O

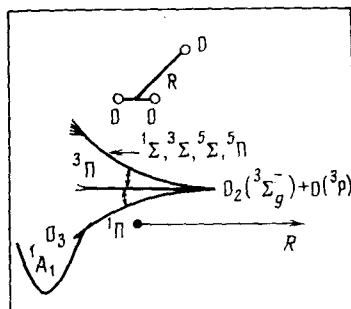


Рис. 4. Электронные термы системы O_3 при не линейном сближении O_2 и O

стояния CO_2 (аналогия с N_2O), однако взаимодействие $CO + O$ отвечает не отталкиванию, а слабому притяжению (аналогия с O_3). Ясно, что теория релаксации CO на O должна учитывать все особенности этой системы, проявляющиеся в реакциях распада CO_2 и рекомбинации $CO + O$ (см., например, ¹, а также ⁴³), а также в реакциях изотопного обмена ⁴⁴.

4. НЕАДИАБАТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ОБМЕНА

При определенной энергии реагирующих молекул реакцию обмена обычно можно отнести к одному из основных типов — к прямой реакции (рикошетной или срывной) или к реакции, протекающей через комплекс ¹. Как правило, тип реакции коррелирует с общими свойствами поверхности потенциальной энергии, на которой эта реакция протекает. Поскольку для неадиабатических реакций характерно участие в элементарном акте нескольких потенциальных поверхностей, причем часто совершенно различного вида, угловое и энергетическое распределение продуктов может соответствовать существованию различных типов реакций. Впервые это было продемонстрировано на реакции



исследованной спектроскопическим методом ^{45, 46} и методом молекулярных пучков ⁴⁷. Интерпретация распределения продуктов основана на привлечении двух поверхностей потенциальной энергии, коррелирующих с основным и возбужденным термом молекулы $BaCl$.

Реакции, протекающие через образование долгоживущего комплекса, могут быть описаны в рамках статистического приближения (см. ^{1, 4} и обзор ⁴⁸). В простейшем варианте этого приближения предполагается, что распределение системы между различными электронными термами, переходы между которыми не запрещены общими законами сохранения,

описываются законом случайного перераспределения. Однако это предположение, по-видимому, не оправдано. Расчет потенциальных поверхностей простейших реакций, которые протекают через комплекс, таких как



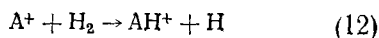
и



указывает на возможный вклад неадиабатических эффектов (M , M' и M'' — атомы щелочного металла, X — атом галогена). В первом случае⁴⁹ поверхность возбужденного состояния подходит очень близко (на 2—5 ккал/моль) к поверхности основного состояния, а во втором случае⁵⁰ даже имеются пересечения. Однако относительный вес областей переходов очень мал, так что нельзя ожидать статистического заселения различных электронных термов. Подобные процессы могут быть описаны, вероятно, в рамках теории, комбинирующей статистический подход в отношении перераспределения энергии между различными степенями свободы движения ядер с динамическим подходом в отношении описания неадиабатических переходов. К настоящему времени такая теория не разработана. В связи с этим ниже обсуждается чисто динамический подход. При этом отдельно рассматриваются реакции, протекающие без изменения и с изменением полного спина.

Реакции, протекающие без изменения полного спина.

Простейшими реакциями, в которых существенны неадиабатические эффекты и которые протекают в соответствии с правилом Вигнера, являются реакции ионов инертных газов A^+ ($A = \text{He, Ne, Ar, Kr, Xe}$) с молекулами водорода. В этих процессах с каналом обмена



может конкурировать канал перезарядки

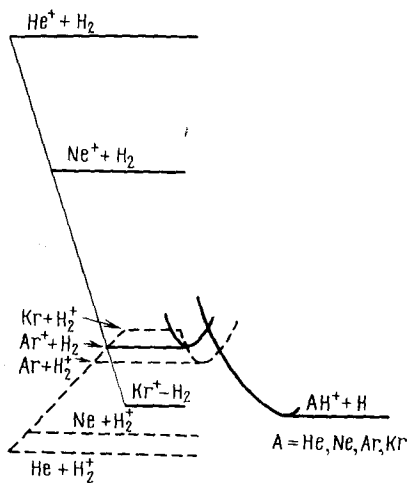
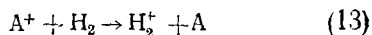


Рис. 5. Корреляционная диаграмма электронных термов реакций $A^+ + H_2 \rightarrow A + H_2^+ \rightarrow OA^+ + H$

ближению. Параболические подъемы на левой части диаграммы отвечают повышению энергии при растяжении связи $H-H$ (показаны подъемы для системы $Ar^+ + H_2$ и $Ar + H_2^+$).

Наиболее простую структуру имеют поверхности потенциальной энергии для системы с $A = \text{He}$, поскольку в этом случае исходные термы не

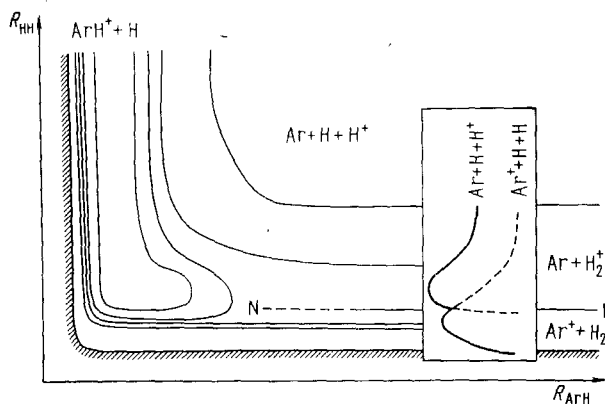
Энергетические уровни продуктов и реагентов представлены на рис. 5, где в качестве начала отсчета, общего для всех реакций, выбран минимум энергии системы $AH^+ + H$ (сплошные линии слева относятся к системам $A^+ + H_2$, пунктирные — к системам $A + H_2^+$). Корреляция состояний при переходе слева направо соответствует движению вдоль координаты реакции (12); при этом профили пути реакции отвечают грубому адиабатическому при-

вырождены, и процессы (12) и (13) сильно различаются по энергетике. Неэмпирические^{51, 52} и полумпирические⁵³ расчеты низшей поверхности дают профиль пути реакции



характеризующийся небольшой потенциальной ямой (~ 5 ккал/моль) и подъемом, равным эндотермике реакции. Из расчетов не получается никаких указаний относительно возможных неадиабатических эффектов. Экспериментальное исследование реакции (14) в пучках показывает^{54, 55}, что этот подъем преодолевается за счет кинетической энергии при малых

Рис. 6. Схематическая карта поверхности потенциальной энергии коллинеарной системы AgH_2^+



прицельных параметрах и за счет колебательной энергии H_2^+ при больших. Что касается теоретического исследования динамики, то оно в основном ограничивалось статистическим приближением (см. обзор⁴⁸).

Обсуждая причину малой эффективности экзотермической реакции (12) по сравнению с большой эффективностью эндотермической реакции (13) для $\text{A}=\text{He}$, Мейхан¹⁴ привел общие аргументы в пользу того, что канал (12) является неадиабатическим, причем потенциальные поверхности, коррелирующие с состояниями реагентов и продуктов нигде не сближаются. Эти же аргументы остаются в силе и для случая $\text{A}=\text{Ne}$ ⁵⁶.

Положение существенно меняется при переходе к Ag и K . В этом случае поверхности реакций (12) и (13) близки, так что пересечение диабатических термов $\text{Ag} + \text{H}_2^+$ и $\text{Ag}^+ + \text{H}_2$, осуществляющееся при вариации R_{NH} в пределе $R_{\text{Ag-H}} \rightarrow \infty$, превращается при конечных $R_{\text{Ag-H}}$ в квазипересечение. Схематически это представлено на рис. 6, где показана низшая адиабатическая поверхность линейной системы $\text{Ag}-\text{H}-\text{H}$. Вставка показывает сечения поверхностей основного и первого возбужденного состояния вдоль координаты $\text{N}-\text{H}$. При адиабатическом движении вдоль этой координаты по нижнему терму система выходит на плато $\text{Ag} + \text{H} + \text{H}^+$, а при малых координатах $\text{H}-\text{H}$ профиль сечения дает потенциальную кривую основного терма H_2 в области отталкивания. Фактически при больших $R_{\text{Ag-H}}$ изображающая точка движется по диабатическим термам. На рис. 6 это находит отражение в том, что точка, подходя и пересекая линию $\text{N}-\text{N}'$ (которая отмечает область сильного неадиабатического взаимодействия), исчезает с рисунка или появляется на нем в зависимости от того, подходит ли она к этой линии по основному или возбужденному терму.

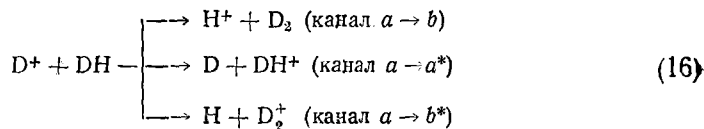
По мере уменьшения $R_{\text{Ag-H}}$ диабатическое движение все в большей степени заменяется на адиабатическое: в области, где линия $\text{N}-\text{N}'$

изображена пунктиром, изображающая точка с заметной вероятностью $1 - P_{12}$ продолжает движение по нижнему терму и после пересечения области неадиабатической связи. Наконец, в области сильного взаимодействия, где начинается спуск, расщепление между термами велико, P_{12} близко к нулю, и с подавляющей вероятностью траектория следует по нижней поверхности. Таким образом, динамика полностью определяется, если на линии $N-N'$ задана вероятность неадиабатического перехода P_{12} . Такое рассмотрение, предложенное в качественной форме для обсуждаемых реакций Гисласоном⁵⁸, было недавно положено в основу более точного исследования динамики Чепменом и Престоном, получившими очень хорошее согласие с экспериментом для сечений реакций (12) и (13) (цит. по⁵⁹). При энергии 3,36 эв сечение перезарядки заметно превышает сечение обмена (17,8 и 3,8А² соответственно). Из рис. 6 видно, однако, что к перезарядке приводят траектории, отразившиеся от области поворота долины, т. е. не ведущие к реакции. Поэтому динамические расчеты⁶⁰, проведенные на модельной адиабатической поверхности без учета неадиабатических переходов, а также кинематическая срывная модель⁶¹ может быть сравнена с экспериментальными результатами по угловому и энергетическому распределению продуктов.

Более сложная ситуация возникает в реакции типа



и в реакциях с участием других изотопов водорода. Поляни и сотр.⁶² исследовали динамику этой реакции на неэмпирической адиабатической поверхности. Было найдено, в соответствии с простейшими представлениями о механизме реакции, протекающей через стабильный промежуточный комплекс, что угловое и энергетическое распределение продуктов качественно соответствует предсказаниям статистической теории. Однако последующие эксперименты⁶³ не подтвердили ожидаемой симметрии распределения продуктов по отношению к рассеянию вперед и назад. Более подробное исследование структуры поверхностей показало, что поверхность, использованная в расчетах Поляни⁶² вдали от потенциальной ямы является в действительности диабатической. В связи с этим возникла необходимость учета двух низших поверхностей, что и было выполнено недавно в рамках полуэмпирического⁶⁴ и неэмпирического⁶⁵ приближений. Качественный вид адиабатической поверхности основного состояния линейной системы H_3^+ представлен на рис. 7, где на вставках показаны сечения низшей (сплошная линия) и первой возбужденной (пунктир) поверхностей в направлениях, перпендикулярных к-ординате реакции. Поверхность такого типа была использована в недавних расчетах полных и дифференциальных сечений всех каналов реакций^{59, 66, 67}:



Было получено удовлетворительное согласие со всеми имеющимися экспериментальными результатами относительно дифференциальных сечений и энергетической зависимости полных сечений⁵⁹. Рассчитанная зависимость сечений от относительной энергии $E_{\text{пост.}}$ и для нулевого колебательного уровня DH показана на рис. 8. Эта зависимость просто коррелирует со структурой поверхностей. Падение сечения $\sigma_{a \rightarrow b}$ адиабатической реакции обмена с ростом $E_{\text{пост.}}$ объясняется по аналогии с обычными адиабатическими реакциями увеличением отражения в области поворота траектории. Этот эффект находит выражение также и в росте

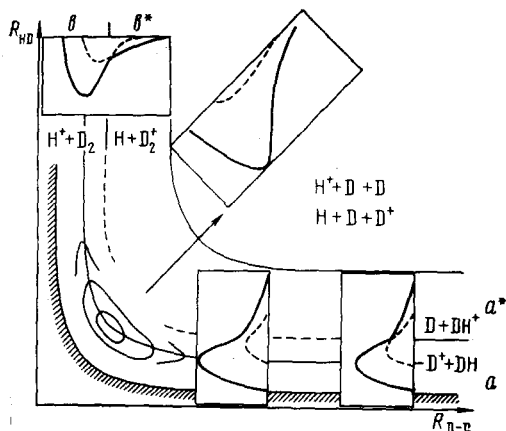


Рис. 7

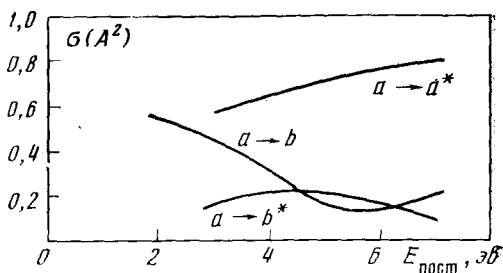


Рис. 8

Рис. 7. Схематическая карта поверхности потенциальной энергии координатной системы HD_2^+

Рис. 8. Зависимость сечений реакций (16) от энергии

сечения перезарядки $\sigma_{a \rightarrow b^*}$. Наконец, рост сечения $\sigma_{a \rightarrow b^*}$ неадиабатической реакции обмена обязан увеличению неадиабатических эффектов с ростом $E_{\text{пост.}}$. Если $E_{\text{пост.}}$ достаточно мало, то канал $a \rightarrow b^*$ классически недостижим. В этом случае обычное полуклассическое описание неадиабатического перехода не применимо, и для расчета вероятности реакции $a \rightarrow b^*$ необходим выход за рамки этого приближения. Один из методов обобщения теории использует комплексные траектории, которые при комплексных временах могут достигать области неадиабатичности. Таким образом были рассчитаны вероятности реакции $\text{D}^+ + \text{DH} \rightarrow \text{H} + \text{D}_2^+$ при малых энергиях⁶⁸.

В результате анализа динамики этих реакций выяснилось следующее важное обстоятельство. Поскольку расчет даже наиболее детальной характеристики реакции — дифференциального сечения включает усреднение по крайней мере по двум параметрам столкновения — начальной фазе колебаний и азимутальному углу — окончательный результат сравнительно нечувствителен к значениям вероятностей перехода на линиях квазипересечения адиабатических поверхностей. Поэтому даже сравнительно грубые оценки вероятностей переходов, выполненные при условии, что области неадиабатических переходов классически достижимы, могут дать удовлетворительную точность при расчете сечений. Этим неадиабатические процессы с участием трех частиц существенно отличаются от неадиабатических атомных столкновений; в последнем случае дифференциальное сечение зависит только от одного начального параметра (прицельного параметра) который однозначно (иногда двужанчно или трехзначно) связан с углом рассеяния²⁰. Таким образом, если в теории неупругих атомных столкновений основная трудность расчета сечений заключается именно в расчетах вероятностей переходов, для случая молекулярных столкновений основная задача заключается в исследовании движения системы в адиабатических областях конфигурационного пространства.

Другое важное отличие молекулярных неадиабатических процессов от атомных заключается в том, что для первых эффективной в индуцировании переходов является колебательная энергия (а не поступатель-

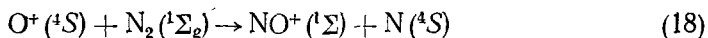
ная). Для системы поверхностей потенциальной энергии иона H_3^+ это особенно наглядно демонстрирует расчет конкуренции реакции обмена и перезарядки⁶⁹



Для этой реакции движение изображающей точки начинается из верхней половины канала реагентов (см. рис. 7) при условии, что D_2^+ вначале достаточно сильно колебательно возбуждено. В противном случае траектория реагентов вообще не появляется на рис. 7, а сближение реагентов, переводящее диабатический характер колебаний D_2^+ в адиабатический, полностью запрещает переход из верхнего состояния (пунктир) в нижнее. Таким образом, вероятность перезарядки, описываемой переходом точки из верхней половины долины реагентов в нижнюю, критически зависит от степени колебательного возбуждения D_2^+ . Что касается обмена, то он может идти как адиабатическим путем по синглетной и триплетной возбужденным поверхностям, смыкающимися во входном канале с диабатическими термами D_2^+ , так и неадиабатическим путем по нижней поверхности. Первый путь требует преодоления энергетического барьера, второй не требует этого, но включает неадиабатический переход. Конкуренция этих возможных процессов определяет в конечном счете эффективность обмена.

Реакции, протекающие с изменением полного спина

Если среди набора возможных значений полного спина реагентов нет ни одного из возможных значений полного спина продуктов, то спиновое состояние системы обязательно меняется вдоль пути реакции. Обратное утверждение, вообще говоря, не справедливо: даже если реакция удовлетворяет правилу Вигнера, наиболее эффективный путь реакции не обязательно должен соответствовать неизменному спину. Примером последнего процесса может служить экзотермическая ионно-молекулярная реакция



которая формально удовлетворяет правилу Вигнера.

В отличие от большинства экзотермических ионно-молекулярных реакций, протекающих обычно с большим сечением при малых кинетических энергиях, сечение реакции (18) при малых энергиях мало и сильно возрастает при увеличении $E_{\text{пост.}}$ и $E_{\text{кол.}}$. Эти особенности реакции можно качественно понять на основании корреляционных диаграмм электронных термов (рис. 9).

Отсутствие энергии активации в ионно-молекулярных реакциях обычно связывается с тем, что отталкивание реагентов в результате обменного взаимодействия полностью компенсируется поляризационным притяжением. Однако, если отталкивание достаточно велико, то оно может приводить к барьеру даже на фоне сильного поляризационного взаимодействия. Именно такая ситуация осуществляется в реакции (18). Неэмпирический расчет сечений поверхностей системы NNO^+ действительно показывает⁷⁰, что в начальном и конечном каналах при линейной конфигурации реагенты и продукты отталкиваются (термы $^4\Sigma^-$). Возможно, что эти два терма переходят один в другой при малых межатомных расстояниях. Движение изображающей точки вдоль пути реакции при адиабатическом механизме (см. рис. 9) требует преодоления активационного барьера. С этим путем в принципе может конкурировать неадиабатический путь $^4\Sigma^- \rightarrow ^2\Pi \rightarrow ^4\Sigma^-$, на котором система дважды меняет мультиплетность. При таком механизме реакции рост сечения с энергией

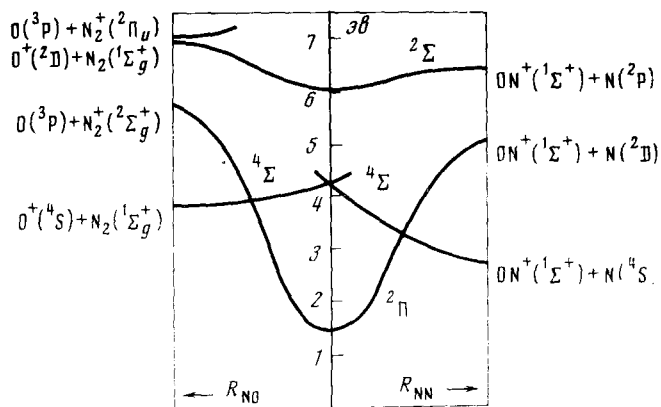


Рис. 9. Корреляционная диаграмма электронных термов реакции $O^+ + N_2 \rightarrow NO^+ + N$

в области малых энергий объясняется существованием небольшого потенциального барьера в точке пересечения термов $^4\Sigma^-$ и $^2\Pi$ в начальном канале. После того, как система N_2O^+ перешла в связывающее состояние $^2\Pi$, она распадается почти исключительно в конечное состояние в результате неадиабатического перехода в другой точке пересечения термов $^2\Pi$ и $^4\Sigma^-$.

По мере повышения энергии появляется возможность достижения области квазипересечения термов $^4\Sigma^-$. В этой области возрастание сечения может быть связано просто с повышением вероятности перехода с ростом $E_{\text{пост.}}$ и $E_{\text{кол.}}$. Последовательный расчет этой вероятности возможен только при решении динамической задачи. Поскольку, однако, поверхность в этой области не известна, О'Малли⁷¹ предположил, что в основном движение системы происходит по диабатическим термам и что вероятность перехода может быть оценена в первом порядке теории возмущений по взаимодействию, ответственному за квази-расщепление. В качестве координаты диабатического движения рассматривается изменение длины связи NN. В этом случае профиль пути реакции имеет вид параболического потенциала (исходный диабатический терм, отвечающий колебаниям N_2), пересекаемого монотонно убывающим потенциалом (конечный диабатический терм, описывающий относительное движение N и NO^+), рис. 10. В рамках этой одномерной модели вероятность реакции $P(E_{\text{пост.}}, E_{\text{кол.}})$ пропорциональна квадрату перекрытия колебательных функций с функциями непрерывного спектра. При очень малых (термических) энергиях перекрытие функций основного колебательного состояния с функциями непрерывного спектра настолько мало, что

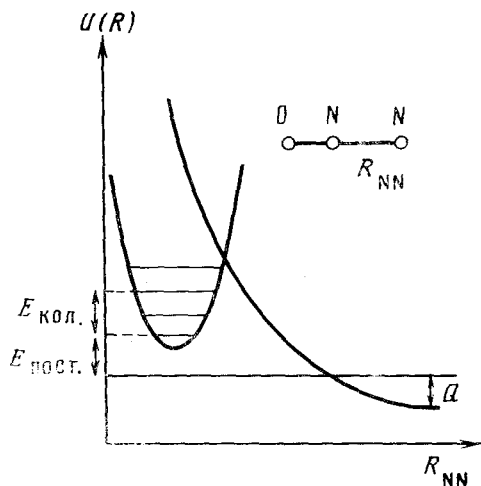
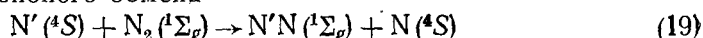


Рис. 10. Иллюстрация неадиабатического механизма реакции $O^+ + N_2 \rightarrow NO^+ + N$

весь адиабатический механизм маскируется неадиабатическим механизмом ${}^4\Sigma^- \rightarrow {}^2\Pi \rightarrow {}^4\Sigma^-$. При возрастании $E_{\text{кол.}}$ перекрытие быстро растет, и это отражается в сильном росте сечения благодаря вкладу адиабатического механизма. С другой стороны, перекрытие увеличивается также и при росте $E_{\text{пост.}}$. Для основного колебательного состояния сечение достигает максимума при таких $E_{\text{пост.}}$, когда параболический терм пересекается с отталкивательным в области минимума первого. Наконец, при фиксированном $E_{\text{пост.}}$ этот механизм предсказывает тем менее резкое возрастание сечения с ростом $E_{\text{кол.}}$, чем больше $E_{\text{пост.}}$. Все эти выводы простой модели подтверждаются экспериментально^{72, 73}, что ставит под сомнение адиабатический механизм прямого выбивания, предложенный в работе⁷⁴.

Рассмотренный выше механизм реакции (18) позволяет понять, почему реакция изотопного обмена



изоэлектронная реакция (18), если и протекает, то с очень малой скоростью⁷⁵. Несмотря на то, что имеется стабильный комплекс N_3 , переход в него, вероятно, запрещен по спине. В то же время такие реакции изотопного обмена как

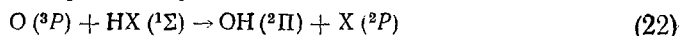


протекают весьма быстро: первая идет на синглетной поверхности основного состояния O_3 , вторая — на триплетной поверхности CO_2 . В ряде случаев, например, для реакции



в настоящее время еще невозможно однозначно интерпретировать механизм в связи с конкуренцией адиабатических и неадиабатических путей⁷⁶. Следует вообще ожидать, что в реакциях с участием атомов и ионов С, N и O неадиабатические механизмы должны быть весьма распространенными (см., например⁷⁷, в связи с реакцией $\text{N}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}^+ + \text{O}$).

Прямым доказательством неадиабатического механизма реакции, идущей с нарушением правила Вигнера, могла бы явиться зависимость константы скорости от величины спин-орбитального взаимодействия в ряду сходных реакций. К сожалению, в любом таком ряду меняется и энергия активации, так что выделение чистого эффекта спин-орбитального взаимодействия довольно сложно. В качестве единственного примера, который, по-видимому, указывает на роль спин-орбитального взаимодействия, можно привести реакцию вида



где X — атомы Cl, Br и I⁷⁸. Хотя формально для этих реакций существует адиабатический путь по триплетной поверхности, построение корреляционной диаграммы термов показывает⁷⁹, что для нелинейной конфигурации OHX синглетная поверхность со стороны продуктов лежит ниже триплетной, и предпочтительный путь реакции при низких температурах включает переход с триплетной поверхности ${}^3A'$ на синглетную ${}^1A'$. Вероятность перехода при достаточно малом спин-орбитальном взаимодействии пропорциональна квадрату возмущения, мерой которого является тонкое расщепление термов ${}^2P_{1/2}$ и ${}^2P_{3/2}$ атома X⁷⁹. Таким образом, теория предсказывает квадратичное возрастание предэкспонента с величиной расщепления терма 2P , что находится в качественном согласии с экспериментом. Для более подробного исследования меха-

низма реакций (22) необходимо располагать информацией о деталях поверхностей потенциальных энергий.

С этой точки зрения наиболее полные сведения имеются о поверхностях системы $O(^3P)$, $O(^1D) + H^2(^1\Sigma_g^+)$ ^{80, 81} (рис. 11).

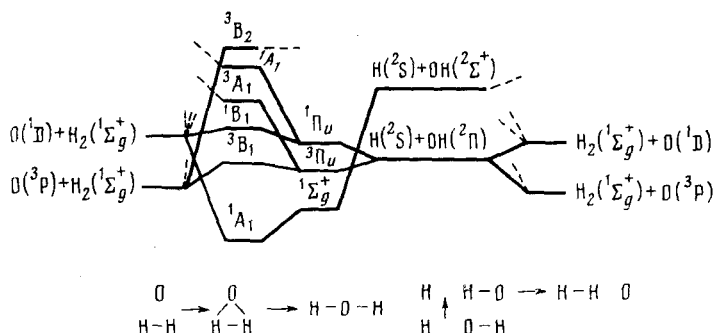
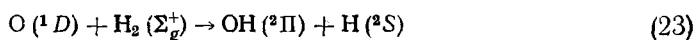
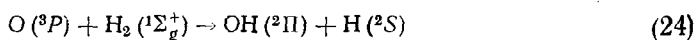


Рис. 11. Корреляционная диаграмма электронных термов реакций $O + H_2 \rightarrow OH + H$

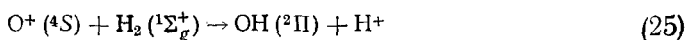
Исследование возможных путей реакции показывает, что хотя в линейной конфигурации реакция отщепления



имеет сравнительно высокую энергию активации (~ 25 ккал/моль), для нелинейных столкновений барьера, вероятно, нет. Этот случай отщепления можно представить себе как распад колебательно-возбужденной молекулы H_2O в основном электронном состоянии, возникающей при внедрении $O(^1D)$ по связи $H-H$. С другой стороны, реакция отщепления по триплетной поверхности

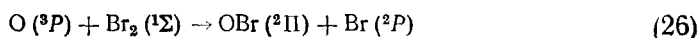


для всех конфигураций имеет потенциальный барьер. Если система $O(^3P) + H_2$ достигает линии пересечения триплетной и синглетной поверхности раньше, чем области перевала на триплетной поверхности, то при условии достаточно большой вероятности перехода реакция (24) протекала бы с изменением спина. Для молекулы H_2O , однако, эта вероятность мала, на что, в частности, указывают исследования реакции



в молекулярных пучках⁸². Было найдено, что реакция (25) протекает по прямому механизму, т. е. комплекс H_2O^+ в основном электронном состоянии не образуется (рис. 12).

Для реакций с участием более тяжелых атомов спин-орбитальное взаимодействие может быть достаточно велико, чтобы индуцировать переходы между поверхностями различной мультиплетности [как это имеет место в реакции (22)]. В связи с этим укажем на реакцию



исследованную недавно методом молекулярных пучков⁸³. Угловое и энергетическое распределение продуктов указывает на то, что реакция протекает через образование долгоживущего комплекса OBr_2 . Однако такой комплекс может образоваться только в синглетном состоянии, так что динамические особенности реакции прямо указывают на неади-

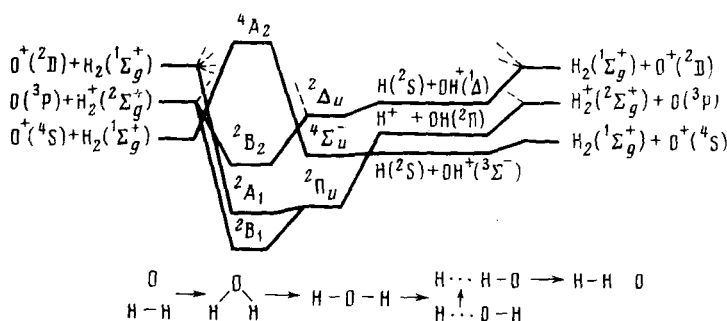


Рис. 12. Корреляционная диаграмма электронных термов реакции $\text{O}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}^+$

абатический механизм. Для реакций возбужденных атомов кислорода также следует ожидать во многих случаях неадиабатический механизм реакций (см., например, обзор ⁸⁴).

5. НЕАДИАБАТИЧЕСКАЯ УДАРНАЯ ДИССОЦИАЦИЯ

Под ударной диссоциацией молекул ВС в реакции (1) понимается процесс ее распада в результате одного акта столкновения $\text{A} + \text{BC}$. В этом отношении ударная диссоциация отличается от термического распада, который происходит в результате многих последовательных столкновений ВС с атомами или молекулами теплового резервуара. К настоящему времени исследовано большое число процессов термического неадиабатического распада трехатомных молекул ⁴³ и изучены некоторые процессы термического неадиабатического распада двухатомных молекул на ионы ^{85, 86, 87}. Все эти процессы протекают через стадию самопроизвольного неадиабатического распада изолированной молекулы в состоянии, в котором она оказывается после возбуждения. В этом отношении процессы термического неадиабатического распада аналогичны процессам спонтанной преддиссоциации молекул ⁸⁸: единственное различие между ними заключается лишь в механизме возбуждения (столкновение или поглощение света), не имеющего непосредственного отношения к распаду.

В случае неадиабатической ударной диссоциации переходы происходят не между термами изолированной двухатомной молекулы ВС, а между поверхностями потенциальной энергии системы АВС, так что возбуждение и распад не могут быть рассмотрены независимо.

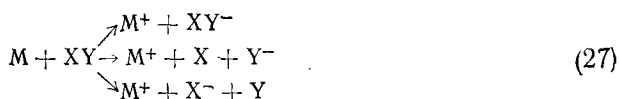
Из всех процессов неадиабатической ударной диссоциации простейшим является индуцированная столкновениями преддиссоциация двухатомных молекул. Обычно индуцированной преддиссоциации подвержены молекулы, находящиеся на возбужденном колебательном уровне связывающего возбужденного электронного состояния, терм которого пересекается термом разрывающего электронного состояния. Если эти термы различаются четностью или симметрией относительно отражения в плоскости, проходящей через ядра ВС, то спонтанная преддиссоциация невозможна. Переходы между этими термами вызываются внешним возмущением, устраняющим существование соответствующей операции симметрии гамильтониана изолированной молекулы.

Экспериментально наиболее подробно исследована вынужденная преддиссоциация иода в состоянии $B^3\Pi(0_v^+)$ (см. ⁸⁹ и ссылки, цитированные в этой работе). Интерпретация спектра I_2 ⁸⁹, а также неэмпириче-

ские асимптотические расчеты⁹⁰ дают следующую картину термов. Терм $0_u^+(B^3\Pi)$, коррелирующий с атомными состояниями $^2P_{1/2}$ и $^2P_{3/2}$, пересекается со стороны диссоциационного предела термами $3_u(^3\Delta_u)$, $0_u^-(^3\Sigma_u^+)$, $0_g^+(^3\Sigma_g^-)$, $1_g(^3\Pi_g)$, $2_g(^3\Pi_g)$, а со стороны отталкивательной ветви — термами $1_u(^1\Pi_u)$ и $0_u^-(^3\Pi_u)$ (все эти термы коррелируют с атомными термами $^2P_{1/2}$ и $^2P_{3/2}$). Пересечение с термом 1_u ответственно за спонтанную диссоциацию I_2 , пересечение с термами $0_u^-(^3\Sigma_u^+)$ и $0_u^-(^3\Pi_u)$ — за преддиссоциацию, индуцированную магнитным полем, а пересечение с термом 0_g^+ дает, вероятно, основной вклад в преддиссоциацию, индуцированную столкновениями. Если предположить, что возмущающее действие третьей частицы сводится только к снятию запрета перехода между термами *, которые с точки зрения принятой здесь классификации должны рассматриваться теперь как адиабатические, и что вероятность перехода мала, то константа скорости диссоциации k должна коррелировать с усредненным параметром $2\pi a^2/\hbar |F_{1R} - F_{2R}| v_R$ в формуле (4). Расчеты показывают, что для фиксированного колебательного состояния I_2 константа k пропорциональна $\alpha_A^2 R_0^{-9}$, где α_A — поляризуемость партнера A в столкновении $I_2 + A$, и R_0 — газокинетический радиус пары (в одной из ранних работ⁹² ошибочно предлагалось коррелировать k с параметром $I_A \alpha_A \mu^{1/2} R_0^{-3}$). Существующие экспериментальные результаты подтверждают эту корреляцию.

Однако подобного рода рассмотрение не является достаточно общим, поскольку в нем не учитывается возмущающее действие частицы A на движение атомов I . Такой учет означает фактически решение динамической трехчастичной задачи, которая была недавно исследована в рамках классического⁹³ и полуклассического⁹⁴ приближений без учета неадиабатических переходов.

Если явление вынужденной преддиссоциации известно сравнительно давно, то исследование неадиабатической ударной диссоциации молекул, находящихся до столкновения на низших колебательных уровнях, только начинается. К таким процессам относится диссоциация солей $NaBr$ ⁹⁵, CsI ⁹⁶, TiX ^{97, 98} (X — атом галогена) на ионы при столкновениях с атомами инертных газов, а также диссоциация молекул X_2 при столкновении с Cs ⁹⁹ и K ^{100–103}. Для последних процессов исследована также конкуренция между возможными различными неадиабатическими каналами^{102, 103}.



(Здесь M — атом щелочного металла, X и Y — атомы галогенов). При относительных кинетических энергиях, превышающих пороги процессов хемоионизации (27), эти каналы являются основными, и конкурирующие процессы обмена и диссоциации с образованием нейтральных продуктов



протекают со сравнительно малой эффективностью. Основные особенности динамики процессов (27) и (28) качественно объясняются механизмом электронного гарпунирования¹. В рамках этого представления для

* В этом приближении индуцированная преддиссоциация двухатомных молекул аналогична индуцированным столкновениям безызлучательным переходам в многоатомных молекулах⁹¹.

описания реакции привлекаются две функции грубого адиабатического базиса — функция ковалентного состояния ψ_c (система $M+X_2$) и функция ионного состояния ψ_i (система $M^++X_2^-$)*. Этим функциям отвечают две поверхности потенциальной энергии — ковалентная U_c и ионная U_i . Если за начало отсчета принять энергию разъединенной системы $M+X+X$, то при больших расстояниях между M и центром тяжести XX , R , потенциалы U_c и U_i имеют вид

$$U_c = c(r, \gamma)/R^8 + \dots \quad (29)$$

$$U_i = [I_M - A_{X_2}(r)] - e^2/R + \dots$$

(здесь r — меядерное расстояние в XX , γ — угол между векторами r и R , $A_{X_2}(r)$ — электронное сродство XX). Поверхности U_c и U_i пересекаются по линии, уравнение которой при пренебрежении всеми взаимодействиями кроме кулоновского, имеет вид:

$$e^2/R = I_M - A_{X_2}(r) \quad (30)$$

Если учесть взаимодействие между ковалентным и ионным термом, то пересечение заменяется на квазипересечение, так что линия, определенная уравнением (30), дает локализацию области возможной неадиабатической связи. Минимальное расщепление между термами равно удвоенному матричному элементу взаимодействия

$$V_{ic} = C(R, r, \gamma) \exp[-(A_{X_2}(r)/I_M)^{1/4} \cdot R/a_0] \cos^2 \gamma \quad (31)$$

Зависимость V_{ic} от координат дается в основном двумя последними множителями этого выражения, которые зависят от своих аргументов сильнее, чем коэффициент $C(R, \gamma)^{104}$. Особенностью взаимодействия является обращение V_{ic} в нуль при $\gamma = \pi/2$, т. е. в конфигурации равнобедренного треугольника MX_2 . Это отвечает известному случаю конического пересечения^{4, 7} термов.

В канале продуктов взаимодействие между термами быстро достигает своей асимптотической величины, соответствующей взаимодействию ковалентного и кулоновского терма изолированной молекулы. В координатах R_{MX} , R_{XX} линия квазипересечения в канале продуктов дается прямой

$$R_{MX} = R_{MX}^0, \quad (32)$$

на которой расщепление адиабатических термов постоянно.

В области сильного взаимодействия всех трех частиц линия квазипересечения, определяемая уравнением (30) непрерывно переходит в прямую (32). Положение этой линии и общие особенности двух низших поверхностей U_c и U_i для коллинеарной конфигурации атомов $M+X+X$ показаны на рис. 13. Как и на предыдущих рисунках, вставки показывают сечения нижней (сплошная линия) и верхней (пунктир) адиабатических поверхностей. Линия квазипересечения изображена сплошной кривой в выходном канале в соответствии с тем, что при энергиях, для которых возможна хемоионизация, система в этом канале характеризуется диабатическим поведением (траектория изображающей точки не пересекает сплошную линию). В начальном канале часть этой линии изображена пунктиром (возможно с заметной вероятностью адиабатическое движение системы), продолжение которого дает границу резкого спуска на адиабатической поверхности. В этой области неадиабатические переходы маловероятны, поскольку расщепление термов велико.

* Далее для простоты обсуждается случай $X=Y$.

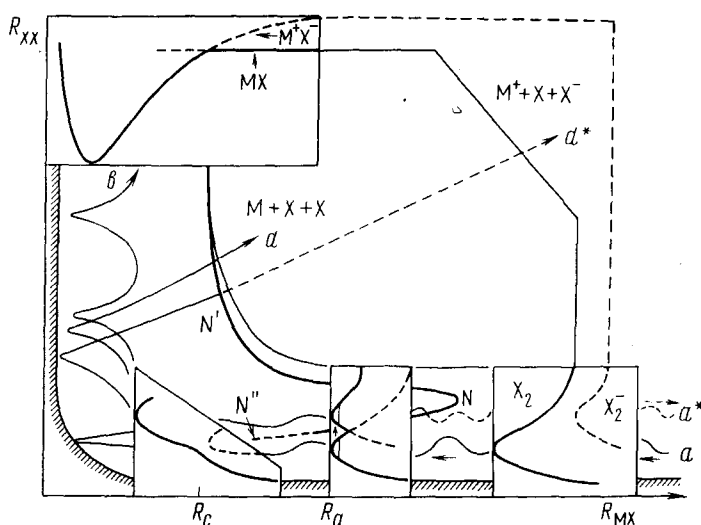


Рис. 13. Схематическая карта поверхности потенциальной энергии координатной системы MX_2

В настоящее время известны различные приближения для описания поверхностей основного состояния системы $MXX^{105-108}$, а также имеются полуэмпирические¹⁰⁹ и неэмпирические расчеты для простейшей системы $LiFF^{110, 111}$.

Динамика адиабатических процессов (28) была исследована в ряде работ как при точном решении классической динамической задачи^{105-108, 112}, так и в рамках упрощенных подходов^{113, 114}. Качественная картина динамики отвечает вертикальному переходу $X_2(r) \rightarrow X_2^-(r)$, который сопровождается захватом электрона, с последующей диссоциацией X_2^- в поле иона M^+ , удерживаемого вблизи X_2^- кулоновским притяжением («электронным гарпуном»). Предельным упрощением этого механизма, которое было предложено в ранних работах и которое, как стало ясно из последующих исследований, не является достаточно обоснованным, служит механизм срыва с участием наблюдателя⁴.

Что касается динамики неадиабатических реакций (27), то соответствующие исследования только начинаются. При этом важная информация о ходе адиабатических термов извлекается из исследования неупругих атомных столкновений, сопровождающихся образованием ионов^{115, 116, 117}



В частности, таким путем удастся оценить величину матричного элемента взаимодействия между ионным и ковалентным термом¹¹⁶, которая определяет осцилляционную структуру дифференциального сечения процесса (33). Интерпретация дифференциального сечения перезарядки на молекуле [первый процесс в (27)] более сложна, поскольку при этом необходимо учитывать влияние вращения и колебания молекулы X_2 . Оказывается, что особенности дифференциальных сечений могут быть поняты, если ограничиться учетом только вращения¹¹⁸.

Однако энергетическая зависимость полного сечения перезарядки вблизи порога существенно зависит от колебаний X_2 . Экспериментальный порог образования иона равен разности потенциала ионизации M и адиабатического электронного сродства A_e молекулы X_2 . Это на первый

взгляд не согласуется с представлением о вертикальном переходе $X_2 \rightarrow X_2^-$, приводящем к образованию сильно колебательновозбужденных ионов. Невертикальный переход, отвечающий сродству A_a , соответствует переходу между минимумами потенциалов X_2 и X_2^- . Это, возможно, например, в результате туннельного перехода между двумя потенциальными ямами (потенциалы колебаний X_2 и X_2^-) при таких расстояниях между реагентами, когда уровни энергии основных колебательных состояний в адиабатических потенциалах молекулы и иона совпадают. Этот переход, происходящий при $R \approx R_a$, отмечен на рис. 13 стрелкой. Вероятность такого перехода пропорциональна фактору Франка—Кондона $S_{00}[X_2(v=0) \rightarrow X_2^-(v=0)]$, и эта вероятность определяет величину сечения непосредственно над порогом. Энергетическая зависимость сечения должна коррелировать с зависимостью интегралов перекрытия S_{0v} от номера v колебательного уровня X_2^- , который может возбуждаться при переходе электрона¹¹⁹.

Может быть предложен, однако, и другой механизм для объяснения пороговой зависимости сечения^{120, 121}. В соответствии с этим механизмом, оперирующим классическим приближением, изображающая точка следует по минимуму долины реагентов (начальная траектория a), достигая резкого излома термов при $R \approx R_c$ в области квазипересечения ковалентного и ионного термов (координата R_c излома отвечает вертикальному переходу $X_2 \rightarrow X_2^-$ при сближении реагентов и определяется из уравнения (30), в котором следует положить $r=r_c$). После достижения излома движение изображающей точки отвечает растяжению связи иона X_2^- , т. е. началу диссоциации иона. Однако, до окончания этого процесса столкновение M^+ с одним из атомов X_2^- приводит к сильной дезактивации X_2^- , в результате которой ион теряет энергию, а M^+ сильно ускоряется. Ион M^+ начинает двигаться по долине реагентов в обратную сторону и может пересечь линию квазипересечения поверхностей $N'NN''$ в той области, где движение почти адиабатично. Конечным результатом такого столкновения (траектория a^* на верхнем терме) является образование ионов M^+ и X_2^- , причем порог реакции определяется адиабатическим электронным сродством X_2 несмотря на то, что переход электрона является вертикальным процессом. Этот механизм предсказывает корреляцию энергетической зависимости сечения с вероятностью дезактивации иона X_2^- при столкновении с M^+ в результате короткодействующего обменного взаимодействия. Разумеется, выяснение истинного механизма образования ионов требует более тщательного исследования динамики столкновения.

По мере повышения энергии над порогом образования молекулярных ионов достигается порог образования атомных ионов. Одна из траекторий (траектория d^*), ведущая к таким продуктам, показана на рис. 13. При этом скорость движения изображающей точки на линии квазипересечения $N'N$ оказывается настолько большой, что вероятность неадиабатического перехода близка к единице. В этих условиях образование нейтральных атомов при адиабатической диссоциации (траектория d) и нейтральных молекул при адиабатическом обмене (траектория b) маловероятны.

Возможно, что дальнейшее уточнение механизма подобных реакций потребует привлечения большего числа поверхностей. На это указывают результаты исследования процессов с образованием продуктов $X+Y^-$ и X^-+Y в реакции (27)¹⁰³. Более того, если речь идет об ударной диссоциации под воздействием инертного атома (например, реакция $TiCl + Ar \rightarrow Ti^+ + Cl^- + Ar$), то для правильной интерпретации эксперимента совершенно необходимо учитывать несколько потенциальных поверхностей.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин, Кинетика и механизм газозфазных реакций, «Наука», М., 1974.
2. J. Troe, H. G. Wagner, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **23**, 311 (1972).
3. *Physical Chemistry: an advanced treatise. Vol. IV Kinetics of Gas Reactions.* Ed. H. Eyring, Academic Press, 1974.
4. Е. Е. Никитин, Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах, «Химия», М., 1970.
5. M. Krauss, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **21**, 39 (1970).
6. *Potential Energy Surfaces in Chemistry*, Ed. W. A. Lester IBM Research Lab., San Jose, 1971.
7. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, Физматгиз, 1963.
8. Г. Герцберг, Электронные спектры и строение многоатомных молекул, «Мир», М., 1969.
9. T. Carrington, *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **53**, 27 (1972).
10. T. F. George, J. Ross, *J. Chem. Phys.*, **55**, 3851 (1971).
11. R. Hoffmann, R. B. Woodward, *Acc. Chem. Res.*, **1**, 17 (1968).
12. R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **8**, 781 (1969).
13. L. C. Cusachs, M. Krieger C. W., McCurdy, *Int. J. Quant. Chem.*, **3**, 67 (1969).
14. B. H. Mahan, *J. Chem. Phys.*, **55**, 1436 (1971).
15. Е. Е. Никитин, S. Ja. Umanski, *Theoret. chim. Acta*, **28**, 121 (1973).
16. R. J. Donovan, D. Husain, *Chem. Rev.*, **70**, 489 (1970).
17. H. C. Blais, D. G. Truhlar, *J. Chem. Phys.*, **58**, 1090 (1973).
18. Е. Е. Никитин, Теория элементарных атомно-молекулярных реакций, изд. Новосибирского Университета, 1971.
19. W. H. Miller, T. F. George, *J. Chem. Phys.*, **56**, 5637 (1972).
20. Е. Е. Никитин, М. Я. Овчинникова, УФН, **104**, 379 (1971).
21. K. Bergmann, W. Demtröder, *Ztschr. Phys.*, **243**, 1 (1971).
22. K. Bergmann, W. Demtröder, *J. Phys. (B)*, **5**, 2098, 1386 (1972).
23. Ch. Ottinger, R. Velasco, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, **52**, 1636 (1970).
24. Ch. Ottinger, D. Poppe, *Chem. Phys. Letters*, **8**, 513 (1971).
25. K. Bergmann, H. Klar, W. Schlecht, Там же, **12**, 522 (1972).
26. H. Klar, *J. Phys. (B)*, **6**, 2139 (1973).
27. G. Kamimoto, H. Matsui, *J. Chem. Phys.*, **53**, 3987 (1970).
28. K. L. Wray, Там же, **36**, 2957 (1962).
29. N. Basco, A. B. Collear, R. G. W. Norrish, *Proc. Roy. Soc.*, **A260**, 429 (1962).
30. C. W. Rosenberg, K. L. Wray, *J. Chem. Phys.*, **54**, 1406 (1971).
31. W. D. Breshers, P. F. Bird, Там же, **48**, 4771 (1968).
32. R. J. McNeal, W. E. Whitson, G. R. Cook, *Chem. Phys. Letters*, **16**, 507 (1972).
33. D. J. Eckstrom, *J. Chem. Phys.*, **59**, 2787 (1973).
34. J. H. Kiefer, R. W. Lutz, 11 Symposium on Combustion, Berkeley, 1968, стр. 67.
35. R. E. Center, *J. Chem. Phys.*, **58**, 5230 (1973).
36. Е. Е. Никитин, S. Ya. Umanski, *Comm. At. Mol. Phys.*, **3**, 195 (1972).
37. А. А. Зембеков, С. Я. Уманский, *Химия высок. эн.*, **7**, 184 (1973).
38. И. В. Лебедев, С. Я. Уманский, *Теор. эксперим. химия*, **9**, 370 (1973).
39. Е. Е. Никитин, С. Я. Уманский, *ДАН*, **196**, 145 (1971).
40. Е. Е. Никитин, S. Ya. Umanski, *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **53**, 7 (1972).
41. E. R. Fisher, E. Bauer, *J. Chem. Phys.*, **57**, 1966 (1973).
42. E. L. Breig, Там же, **51**, 4539 (1969).
43. J. Troe, H. G. Wagner, в книге: *Physical Chemistry of Fast Reactions*, ed. B. P. Levitt, Plenum Press, London — New York, 1973, стр. 1.
44. S. Jaffe, F. S. Klein, *Trans. Faraday soc.*, **62**, 3135 (1966).
45. M. Manzinger, D. J. Wren, *Chem. Phys. Letters*, **18**, 431 (1973).
46. D. J. Wren, M. Manzinger, Там же, **20**, 471 (1973).
47. C. A. Mins, S. M. Lin, R. E. Herm, *J. Chem. Phys.*, **58**, 327 (1973).
48. Е. Е. Никитин, С. Я. Уманский, в сб. *Химия Плазмы*, Атомиздат, М., 1974.
49. A. C. Riach, M. S. Child, *Molec. Phys.*, **14**, 1 (1968).
50. J. C. Whitehead, R. Grice, Там же, **26**, 267 (1973).
51. C. Edmiston, J. Doolittle, K. Murphy, K. C. Tang, W. Wilson, *J. Chem. Phys.*, **52**, 3419 (1970).
52. P. J. Broun, E. F. Hayes, Там же, **55**, 922 (1971).
53. P. J. Kuntz, *Chem. Phys. Letters*, **16**, 581 (1972).
54. J. A. Rutherford, D. A. Vroom, *J. Chem. Phys.*, **58**, 4076 (1973).
55. R. H. Neynaber, G. D. Magnuson, Там же, **59**, 825 (1973).
56. B. H. Mahan, J. S. Winn, Там же, **57**, 4321 (1972).
57. P. J. Kuntz, A. C. Roach, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **68**, 259 (1972).
58. E. A. Gislason, *J. Chem. Phys.*, **57**, 3396 (1972).

59. J. C. Tully, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 77, 557 (1973).
60. P. J. Kuntz, J. Polanyi, Disc. Faraday Soc., 44, 180 (1967).
61. П. А. Врунов, В. А. Каминский, С. Ф. Тимаев, Теор. эксперим. химия, 8, 628 (1972).
62. I. G. Csizmadia, J. C. Polanyi, A. C. Roach, Canad. J. Chem., 47, 4097 (1969).
63. M. G. Holliday, J. T. Muckerman, L. Friedman, J. Chem. Phys., 54, 3853 (1971).
64. R. K. Preston, J. C. Tully, Там же, 54, 4297 (1971).
65. C. W. Bauschlicher, S. V. O'Neil, R. K. Preston, H. F. Schaefer, Там же, 59, 1286 (1973).
66. J. Krenos, R. K. Preston, R. Wolfgang, J. C. Tully, Chem. Phys. Letters, 10, 17 (1971).
67. J. C. Tully, R. K. Preston, J. Chem. Phys., 55, 562 (1971).
68. Y. Lin, T. F. George, K. Morokuma, Chem. Phys. Letters, 22, 547 (1973).
69. R. K. Preston, R. J. Cross, J. Chem. Phys., 59, 3616 (1973).
70. A. Pipano, J. J. Kaufman, Там же, 56, 5258 (1972).
71. T. F. O'Malley, Там же, 52, 3269 (1970).
72. R. B. Cohen, Там же, 57, 676 (1972).
73. R. H. Neynaber, G. D. Magnuson, Там же, 58, 4586 (1973).
74. Г. В. Голубков, Г. К. Иванов, Теор. эксп. химия, 7, 243 (1971).
75. R. K. Lyon, Canad. J. Chem., 50, 1437 (1972).
76. W. Felder, R. A. Young, J. Chem. Phys., 57, 572 (1972).
77. J. C. Tully, Z. Herman, R. Wolfgang, Там же, 54, 1730 (1971).
78. В. И. Егоров, Канд. диссерт., ИХФ АН СССР, 1973.
79. Е. Е. Никитин, В. Н. Кондратьев, ДАН, 212, 149 (1973).
80. R. A. Gangi, R. F. W. Bader, J. Chem. Phys., 55, 5369 (1971).
81. R. F. W. Bader, R. A. Gangi, J. Am. Chem. Soc., 93, 1831 (1971).
82. K. T. Gillen, B. H. Mahan, J. S. Winn, J. Chem. Phys., 58, 5373 (1973).
83. D. D. Parrish, D. R. Herschbach, J. Am. Chem. Soc., 95, 6133 (1973).
84. А. М. Правиков, Ф. И. Вилесов, в сб. Успехи фотоники, № 3, изд. Ленинградского Университета, 1973, стр. 3.
85. A. Mandl, J. Chem. Phys., 55, 2918 (1971).
86. J. J. Eving, R. Milstein, R. S. Berry, Там же, 54, 1752 (1971).
87. K. Luther, J. Troe, H. G. Wagner, Ber. Bunsenges. phys. Chem., 57, 1366 (1972).
88. Г. Герцберг, Строение и спектры двухатомных молекул, ИЛ, М., 1949.
89. R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., 55, 288 (1971).
90. A. I. Voronin, E. P. Gordeev, S. Ya. Umanski, Chem. Phys. Letters, 23, 524 (1974).
91. C. A. Thayer, J. T. Yardley, J. Chem. Phys., 77, 3992 (1972).
92. J. E. Selwyn, J. I. Steinfeld, Chem. Phys. Letters, 4, 217 (1969).
93. A. Gelb, R. Kapral, G. Burns, J. Chem. Phys., 59, 2980 (1973).
94. M. Robinson, B. Garetz, J. I. Steinfeld, Там же, 60, 3082 (1974).
95. L. G. Riper, L. Hellemans, J. Sloan, J. Ross, Там же, 57, 4742 (1972).
96. E. P. Tully, H. Haberland, Y. T. Lee, Electron. And Atom. Collisions. Abstr. pap. 8 ICPEAC, Beograd, 1973, стр. 101.
97. E. K. Parks, N. J. Hansen, S. Wexler, J. Chem. Phys., 58, 5489 (1973).
98. E. K. Parks, A. Wagner, S. Wexler, Там же, 58, 5502 (1973).
99. R. K. B. Helbing, E. W. Rothe, Там же, 51, 1607 (1969).
100. A. P. M. Baede, A. M. C. Moutinho, A. E. de Vries, J. Los, Chem. Phys. Letters, 3, 530 (1969).
101. A. P. M. Baede, J. Los, Physica, 52, 422 (1971).
102. G. A. L. Delvigne, J. Los, Там же, 59, 61 (1972).
103. D. J. Auerbach, M. M. Hubers, A. P. M. Baede, J. Los, Chem. Phys., 2, 107 (1973).
104. А. А. Зембеков, Теор. эксп. химия, 9, 366 (1973).
105. M. Godfrey, M. Karplus, J. Chem. Phys., 49, 3602 (1968).
106. N. C. Blais, Там же, 49, 9 (1968).
107. P. J. Kuntz, E. M. Nemeth, J. C. Polanyi, Там же, 50, 4607 (1969).
108. P. J. Kuntz, E. M. Nemeth, J. C. Polanyi, Там же, 50, 4623 (1969).
109. C. Nyeland, J. Ross, Там же, 54, 1665 (1971).
110. G. G. Balint-Kurti, M. Karpulus, Chem. Phys. Letters, 11, 203 (1971).
111. G. G. Balint-Kurti, Molec. Phys., 25, 393 (1973).
112. D. R. McDonald, M. A. D. Fluendy, K. P. Lawley, см. ⁹⁶, стр. 56.
113. B. C. Eu, J. H. Huntington, J. Ross, Canad. J. Phys., 49, 966 (1971).
114. Е. Е. Никитин, Теор. эксп. хим., 4, 751 (1968).
115. W. Hack, F. Rosenkranz, H. G. Wagner, Naturforsch., 26a, 1128 (1971).
116. G. A. L. Delvigne, J. Los, Physica, 67, 166 (1973).
117. K. Kaufmann, J. L. Kinsey, J. R. Lawter, см. ⁹⁶, стр. 75.
118. R. Düren, J. Phys. (B), 6, 1801 (1973).
119. G. M. Kendall, R. Grice, Molec. Phys., 24, 1373 (1972).
120. А. А. Зембеков, Chem. Phys. Letters, 11, 415 (1971).
121. А. А. Зембеков, Е. Е. Никитин, ДАН, 205, 1392 (1972).