

УДК 541.15+543.51

КИНЕТИКА ГАЗОФАЗНЫХ ОБМЕННЫХ
ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ*Карапцев Г. В., Маруткин А. З., Савкин В. В.*

Рассмотрена кинетика газофазных ионно-молекулярных обменных реакций (ИМР), представляющих интерес для химии высоких энергий и аналитической техники. Анализируются кинетические закономерности и факторы, влияющие на скорость реакций. Основное внимание уделено медленным ИМР, константы скорости которых значительно меньше констант скорости газокинетических ионно-молекулярных столкновений.

Библиография — 141 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1849
II. Методы расчета кинетических параметров	1850
III. Стерические факторы и температурные эффекты	1852
IV. Профили путей и кинетические особенности ИМР	1857
V. Правило сохранения симметрии состояний	1863
VI. Правило сохранения симметрии орбиталей	1867

I. ВВЕДЕНИЕ

Начало развитию новой области химической кинетики — кинетики газофазных ионно-молекулярных реакций (ИМР) — положили работы Тальрозе [1, 2]. Постоянное возрастание интереса к ИМР связано с интенсивным развитием новых областей науки — радиационной химии, физики и химии плазмы и газового разряда, химии ионосфер планет и межзвездных облаков, поскольку ИМР существенно определяют молекулярный состав ионизованной среды [3—6].

Ионно-молекулярные реакции играют важную роль в аналитической технике, особенно в масс-спектрометрии, где они позволяют получать малолинейчатые спектры, удобные при анализе смесей сложных органических соединений, и дают возможность получать информацию о структуре и энергетическом состоянии ионов [7—10].

Методы, основанные на изучении ИМР, дают важную информацию о кислотно-основных свойствах молекул в газовой фазе — о сродстве к протону и электрону [11, 12], о процессах сольватации ионов в жидкости и механизме фазового перехода газ — жидкость.

Ионно-молекулярные реакции являются удобными объектами для экспериментального выявления и изучения закономерностей протекания элементарных химических актов и природы реакционной способности.

Для ИМР имеются относительно простые возможности получения требуемых ионов-реагентов с различными контролируемыми (путем изменения энергии ионизирующего излучения) функциями распределения по энергетическим состояниям. С помощью электрического поля можно изменять кинетическую энергию ионов-реагентов и анализировать энергию ионов-продуктов. Методом масс-спектрометрии ионы-реагенты и ионы-продукты легко разделяются и регистрируются с высокой эффективностью. Существующая экспериментальная техника позволяет сравнительно просто изучать ИМР при скоростях потока ионов порядка одной частицы в секунду. Уникальные, с точки зрения чувствительности и избирательности, возможности позволяют детально изучать ИМР в неравновесных условиях, что гораздо сложнее осуществить для реакций нейтральных частиц. Все это определяет большую роль эксперимен-

тальных данных по ИМР для развития теории элементарных процессов.

Экспериментальные методы получения количественных данных о ИМР описаны в монографии [17] и мы коснемся только особенностей некоторых методик. В методах внутренней ионизации [20] как первичный ион, так и вторичный ион-продукт реакции получаются внутри камеры ионизации в ионном источнике масс-спектрометра. Наибольшую информацию о начальной функции распределения первичных ионов по колебательной энергии удается получать при ионизации фотонным ударом [21—25]. Импульсный метод [26], включающий использование ионных ловушек [27—30] и ионного циклотронного резонанса (ИЦР) [31—34] позволяет изучать реакции тепловых ионов при малых давлениях. При сравнительно высоких давлениях используется метод распада плазмы в потоке [35] и метод дрейфа ионов в электрическом поле [37].

В методе внешней ионизации первичные ионы вводятся в камеру ионизации извне [20, 38—40], что дает возможность фиксировать кинетическую энергию иона. Сюда относится также метод пересекающихся пучков [41—44], хорошо приспособленный для измерения углового распределения продуктов. Информация о внутренней энергии и структуре первичных ионов получается регистрацией излучения [45, 46], методами столкновительной спектроскопии [47, 48], а также путем анализа продуктов радиолиза газов и конденсированных сред.

В последние годы опубликован ряд монографий, посвященных различным аспектам ИМР [13—19]; в данном обзоре рассмотрены некоторые факторы, влияющие на скорость бимолекулярных ИМР, и кинетика элементарных процессов.

II. МЕТОДЫ РАСЧЕТА КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

При столкновении иона с молекулой существенным является их поляризационное притяжение. Учет его приводит к следующим формулам (впервые полученным Ланжевеном) для константы скорости и сечения ионно-молекулярных столкновений [50]:

$$k = 2\pi e(\alpha/\mu)^{1/2} \quad (1)$$

$$\sigma = \pi e(2\alpha/E)^{1/2} \quad (2)$$

где α — поляризуемость молекулы, e — заряд электрона, μ — приведенная масса, E — кинетическая энергия относительного движения иона и молекулы. Если ион взаимодействует с молекулой, обладающей постоянным дипольным моментом, то для оценки верхней границы значений константы скорости столкновений можно пользоваться формулой [51, 52]:

$$k = 2\pi e\mu^{-1/2} [\alpha^{1/2} + \mu_D (2/\pi k_B T)^{1/2}] \quad (3)$$

где μ_D — дипольный момент, k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. Обзор методов расчета констант скорости столкновений ионов с атомами и молекулами с учетом электронной поляризуемости, ориентации постоянного диполя, ион-квадрупольных сил, а также взаимодействий между индуцированными диполями приведен в работе [51]. Часто оказывается, что константы скорости обменных экзотермических и термонейтральных ИМР близки к константам скорости ионно-молекулярных столкновений [53].

Эффективность обменной реакции зависит от вида многомерных поверхностей потенциальной энергии системы сталкивающихся частиц и от вероятностей переходов между этими поверхностями. Точный расчет потенциальных поверхностей и сечений ИМР выполнен только для ряда простейших систем [54, 55].

Мы ограничимся рассмотрением факторов, непосредственно связанных с параметрами реагентов и влияющих на эффективность реакций.

Впервые расчет константы скорости ИМР выполнен Эйрингом и сотр. [56]. Для реакции



использовался вариант метода переходного состояния, в котором учитываются только дальнодействующие силы притяжения и считается, что наличие эффективной энергии активации определяется конкуренцией центробежной силы и силы притяжения реагентов, обусловленной поляризацией нейтральной частицы. Для такой модели взаимодействия расстояние между реагирующими частицами в активированном комплексе велико и вращение обеих реагирующих частиц рассматривается как вращение несвязанных между собой партнеров. Колебательные степени свободы считаются такими же, как и для изолированных друг от друга реагирующих частиц — молекулы и иона. Поэтому в уравнении для константы скорости реакции соответствующие суммы состояний колебательных и вращательных степеней свободы реагентов и активированного комплекса сокращаются и константа скорости экзотермической реакции определяется выражением (1) и совпадает с величиной константы скорости ионно-молекулярных столкновений.

Отметим, что строгий подход к расчету констант скорости ИМР, не имеющих энергии активации, в рамках теории переходного состояния был намечен только в 1978 г. [57], т. е. спустя несколько десятилетий после работы [56].

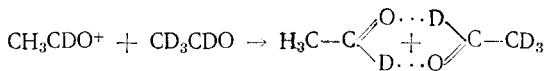
Большинство конкретных расчетов сечений и констант скорости ИМР выполнено в рамках статистической теории, особенно удобной для применения к безактивационным реакциям. В статистической теории принимается, что в промежуточном комплексе имеется сильное взаимодействие между всеми степенями свободы, что приводит к равной вероятности распада промежуточного комплекса в любом направлении, допускаем законами сохранения. Первой стадией реакции является образование промежуточного комплекса, внутри которого до момента распада успевает произойти статистическое перераспределение энергии и момента количества движения реагентов по всем степеням свободы; второй стадией является распад, определяемый только полной энергией и моментом количества движения и не зависящий от других начальных условий образования комплекса.

Впервые статистическая теория была применена к ИМР авторами работ [58, 59], в упрощенном варианте без учета сохранения полного момента количества движения, а в последовательной законченной форме разработана в работах [60, 61]: Во всех расчетах экзотермических и термонейтральных ИМР предполагалось, что они не имеют энергии активации, а константа скорости образования промежуточного комплекса считалась равной константе скорости ионно-молекулярных столкновений. Ценным свойством такого варианта статистической теории является то, что для расчета полных характеристик элементарного акта ИМР необходим минимальный набор параметров только реагентов и продуктов реакции, а не столкновительного комплекса.

В рамках статистической теории рассчитаны зависимости констант скорости и сечений ИМР от поступательной и внутренней энергии реагентов [62, 63] и распределения продуктов ИМР по энергиям [63, 64].

Применение статистической теории к ИМР рассмотрено ранее [63, 65, 66]. Расчет по статистической теории часто дает хорошее согласие с экспериментальными данными. Например, более быстрый спад сечения экзотермических ИМР с ростом кинетической энергии ионов по сравнению с зависимостью, предсказываемой формулой (2), объясняется в рамках статистической теории конкурентным влиянием обратного распада промежуточного комплекса на реагенты [58]. Скорость спада сечения реакции увеличивается, когда появляется возможность диссоциации вторичного иона [67]. Последовательные реакции распада также могут быть описаны в рамках статистической теории.

В некоторых случаях наблюдается явное расхождение между результатами расчетов по статистической теории и экспериментом. Например, при столкновении вида



образующийся симметричный комплекс согласно статистической теории должен с равной вероятностью приводить к продуктам CD_3CDOD^+ и CH_3CDOD^+ . В эксперименте [68] обнаружилось предпочтительное образование CD_3CDOD^+ ; это означает, что заряд в комплексе не успевает полностью делокализоваться.

Наблюдаемые различия между расчетными и экспериментальными результатами могут быть связаны со следующими факторами:

- 1) вероятность образования промежуточного ионно-молекулярного комплекса не равна единице, как предполагается в теории;
- 2) обмен энергией между различными степенями свободы комплекса затруднен;
- 3) существует энергетический барьер на потенциальной поверхности ИМР.

Для учета этих факторов требуется дальнейшая детализация теории ИМР и введение дополнительных параметров. Для экзотермических ИМР, протекающих без энергии активации через «мягкий» поляризационный комплекс, статистическая теория и теория активированного комплекса приводят к тождественным результатам.

Для эндотермических ИМР статистическая теория оказывается применимой лишь в том случае, если столкновительному комплексу соответствует стабильная конфигурация. Например, в реакции



может образоваться сильносвязанный комплекс CH_2^+ , а образующийся в реакции



комплекс H_3O^+ нестабилен. Статистическая теория хорошо описывает зависимость сечения от кинетической энергии вблизи порога в реакции (5), но для реакции (6) такое описание неудовлетворительно [69, 70].

Реакция (6) хорошо описывается с помощью теории активированного комплекса в предположении, что энергетический порог смешен в область реагентов [70]. Вообще теория активированного комплекса в применении к реакциям с энергетическим порогом описывает «прямые» процессы, т. е. реакции, в которых время взаимодействия реагентов мало по сравнению с временем перераспределения энергии по степеням свободы системы.

Применимость для описания какой-либо реакции теории активированного комплекса или статистической теории определяется соотношением между высотой энергетического барьера, соответствующего переходному состоянию, и глубиной потенциальной ямы, соответствующей промежуточному комплексу. В последнее время разработана унифицированная статистическая модель, которая позволяет получить для константы скорости реакции обобщенное выражение, применимое и для прямых реакций, и для реакций, идущих через долгоживущий комплекс [71]. Расчеты по этой модели для ИМР пока еще не проводились.

III. СТЕРИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ И ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЭФФЕКТЫ

Для объяснения малых значений констант скорости некоторых экзотермических ИМР по сравнению с величинами, предсказанными статистической теорией, автор работы [72] предположил, что химическая перегруппировка в ионно-молекулярном комплексе эффективна только при определенных ориентациях сталкивающихся частиц. Для дифференциального сечения столкновения иона с молекулой при орбитальном

квантовом числе реагентов, равном L , получается следующее выражение:

$$\sigma(L, E) = (2L+1) \pi \hbar^2 / 2\mu E$$

С учетом того, что к реакции приводит только одна из $(2L+1)$ возможных проекций вектора момента относительного движения реагентов, и что максимальное значение L^* определяется ланжевеновским сечением захвата по формуле

$$L^*(L^*+1) = 8\mu^2 \alpha e^2 E / \hbar^2$$

для полного сечения реакции, проходящей при столкновении реагентов, получаем

$$\sigma(E) = \pi \hbar (\alpha e^2 / 2\mu^2 E^3)^{1/4} \quad (7)$$

а для константы скорости

$$k(E) = \pi \hbar (2\alpha e^2 / E)^{1/4} \mu \quad (8)$$

В случае максвелловского распределения реагирующих частиц по скоростям при температуре T выражение для константы скорости имеет вид:

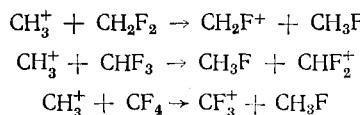
$$k(T) = 3,2 (2\alpha e^2 / k_B T)^{1/4} \quad (9)$$

При анализе ИМР с участием симметричных реагентов правые части уравнений (7)–(9) должны быть умножены на фактор вырождения g . Например, для реакции



$g=8$, так как любой из восьми атомов фтора молекулы C_3F_8 может служить реакционным центром. Расчетная величина константы скорости реакции (10) равна $5,2 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ [72], а ланжевеновская константа скорости столкновений реагентов равна $1,08 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/\text{с}$. Экспериментальное значение константы скорости этой реакции равно $3,7 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$ [73], что находится в хорошем согласии с расчетом [72]. При исследовании ИМР в бинарных смесях молекул различных фторированных этиленов и этилена показано [74], что скорость реакций конденсации с образованием продуктов $\text{C}_3(\text{H}, \text{F})_5^+$ и $\text{C}(\text{H}, \text{F})_3^+$ резко изменяется при замещении атомов H на F . В системе $\text{C}_2\text{H}_4^+ + \text{C}_2\text{H}_4$ взаимодействие происходит при каждом столкновении, а в системе $\text{CF}_2\text{CH}_2^+ + \text{CF}_2\text{CH}_2$ константа скорости аналогичной реакции менее $10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$. Наличие атомов фтора не приводит к возникновению термодинамического запрета, но увеличивает барьеры для миграции атомов (либо H , либо F) в промежуточном комплексе. Большие константы скорости реакций, аналогичных (10), но с участием углеводородов автор [72] объясняет относительно большой подвижностью H , H^+ , H^- в промежуточном комплексе по сравнению с подвижностью атома фтора.

Позже было экспериментально показано, что возможны быстрые ИМР с переходом атома фтора [75]:



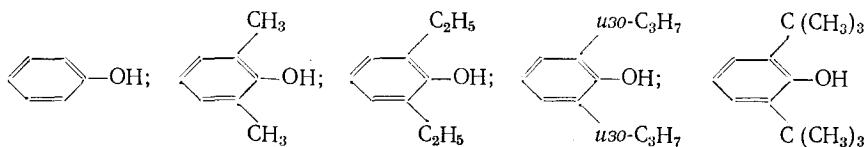
Рассчитанные по формуле (8) величины констант скорости этих реакций значительно меньше экспериментальных. Очевидно, что кроме массы мигрирующего атома существуют и другие факторы, ограничивающие применимость формул (7)–(9) для расчета кинетических параметров ИМР. Действительно, при столкновении иона с молекулой некоторая доля энергии их относительного движения может перейти в колебательную или вращательную энергию реагентов, и тогда образуется комплекс, в котором реагенты успевают испытать много внутрикомплексных столкновений. Например, в рамках теории активированного комплекса показано [57], что при ионно-молекулярном столкновении одно-

атомной и двухатомной частиц при 300 К и глубине потенциальной ямы 2 эВ комплекс живет в течение времени, за которое происходит 100 колебаний (период колебаний $3 \cdot 10^{-13}$ с). Комплекс из двух двухатомных частиц при тех же значениях параметров живет в течение $3 \cdot 10^3$ колебаний, что увеличивает вероятность достижения взаимной ориентации реагирующих частиц, благоприятной для реакции. Заранее, однако, нельзя утверждать, что число внутрикомплексных столкновений в системе $\text{CH}_3^+ \dots \text{CH}_2\text{F}_2$ больше, чем в системе $\text{CF}^+ \dots \text{C}_3\text{F}_8$. В настоящее время установлено, что формулы (7)–(9) согласуются с экспериментом только для ИМР с участием заряженных и нейтральных незамещенных фторированных углеводородов.

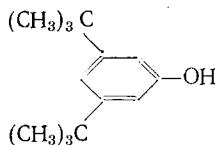
Для переноса атомных групп большого размера эффекты ориентации реагентов в столкновительном комплексе становятся более существенными, чем для переноса атомов. Примером могут служить реакции передачи ацетил-иона [76]. Ион-реагент образуется в реакции:



Авторы [76] показали, что в ряду фенолов



реакция ацетилирования происходит лишь с тремя первыми соединениями; последние два не реагируют, так как подход иона $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3^+$ и переход ацетил-иона стерически затруднен. Подтверждением роли стерического эффекта является то обстоятельство, что реакция с фенолом

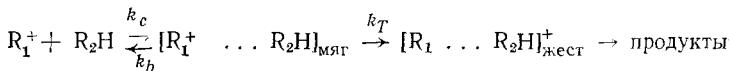


у которого метильные группы удалены от реакционного центра, происходит эффективно [77]. Таким образом, даже при ионно-молекулярных столкновениях сложных многоатомных частиц, когда можно ожидать большого времени жизни столкновительного комплекса, экзотермическая ИМР может оказаться медленной из-за стерических эффектов, затрудняющих образование промежуточного реакционного комплекса с сильным взаимодействием между теми степенями свободы, которые ответственны за процесс перегруппировки.

Эти и другие экспериментальные данные привели к необходимости рассматривать два типа ионно-молекулярных комплексов. При столкновении иона с молекулой может образоваться «мягкий» комплекс, в котором реагенты связаны относительно слабыми поляризационными силами и в среднем находятся на сравнительно большом расстоянии, что затрудняет обмен энергией и частицами. Такой комплекс может либо распасться снова на реагенты, либо перейти в «жесткий» комплекс, характеризуемый сильной, химической связью между реагентами. Такой «жесткий» комплекс можно рассматривать в рамках статистической теории с целью определения вероятностей его распада по различным каналам.

Необходимость выделения двух типов комплексов видна и из анализа температурных зависимостей констант скорости ИМР. Так, при изучении реакции передачи гидрид-иона от изобутана к *втор*- C_3H_7^+ найдено [78, 79], что существуют две области температур с различной температурной зависимостью константы скорости. При высоких температурах константа скорости имеет отрицательный температурный коэффициент, а при низких — константа скорости не зависит от температуры и равна ланжевеновскому пределу. Такое поведение константы можно объяс-

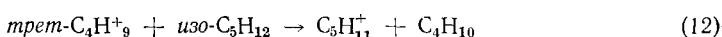
нить на основе следующей схемы:



Авторы [78, 79] предположили, что константы скорости образования k_c и обратного распада k_b мягкого промежуточного комплекса не зависят от температуры, а константа скорости перехода мягкого комплекса в жесткий k_T зависит от температуры. Для расчета этой зависимости использовалась теория активированного комплекса, разработанная для бимолекулярных реакций; при этом предполагалось, что энергия активации равна нулю, а от температуры зависит только предэкспоненциальный фактор:

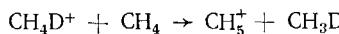
$$A(T) = \gamma T^{-(2+r/2)} \quad (11)$$

где γ — величина, не зависящая от температуры, r — число внутренних ротаторов реагирующих молекул, которые превращаются в осцилляторы активированного комплекса, совершающие крутильные колебания. Например, из температурной зависимости константы скорости реакции



получено экспериментальное значение $r = -2$. Это означает, что при образовании активированного комплекса в реакции (12) исчезают два внутренних ротатора, связанных, вероятнее всего, с метильными группами, вращение которых в активированном комплексе может существенно затрудниться. Как следует из структурных формул реагентов, максимальное число ротаторов, вращение которых может быть заторможено, равно шести. Таким образом, температурная зависимость константы скорости в рамках данной модели дает важную информацию о свойствах активированного комплекса ИМР.

В некоторых реакциях экспериментально наблюдаемый температурный коэффициент оказывается даже меньше той величины, которая может быть получена при условии торможения ротаторов в рамках приведенной выше модели. Авторы работы [80] для объяснения температурной зависимости константы скорости реакции

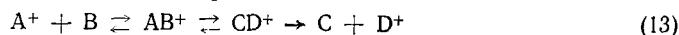


использовали модель, в которой также рассматриваются мягкий и жесткий комплексы, но зависящей от температуры считается константа скорости обратного распада мягкого комплекса на реагенты. Эта модель свободна от жестких ограничений, налагаемых на величину температурного коэффициента числом заторможенных ротаторов, но включает параметры, которые сложны для теоретической оценки, например, время жизни мягкого комплекса. В рамках такой качественной модели объяснялись также данные экспериментов, проведенных в неравновесных условиях. Например, в ИМР *втор-С₃Н₇*⁺ с изобутаном, нормальным бутаном, пентаном и гексаном константа скорости обмена гидрид-ионом значительно меньше в чистых парах исследуемых веществ, чем в смесях, которые разбавлены молекулами, не взаимодействующими с ионом-реагентом [81]. Наблюданное различие авторы [81] связывают с уменьшением внутренней энергии ионов-реагентов за счет увеличения числа столкновений их с молекулами буферного газа до вступления в реакцию. С ростом энергии возбуждения мягкого комплекса время обратного распада уменьшается и, следовательно, уменьшается вероятность обменной реакции; при этом предполагается, что константа скорости превращения мягкого комплекса в жесткий слабо зависит от энергии возбуждения.

Константа скорости образования мягкого комплекса не всегда оказывается равной ланжевеновскому пределу. Как следует из данных по константам скорости ассоциативных ИМР, в предельном случае при высоком давлении [82] константа скорости образования мягкого комплек-

лекса может быть значительно меньше константы скорости ионно-молекулярных столкновений. Столкновение может сопровождаться отражением и быстрой обратной диссоциацией комплекса на реагенты за время одного колебания, если относительная кинетическая энергия реагентов не успевает за время столкновения перейти на внутренние степени свободы ионно-молекулярного комплекса. Теоретические расчеты эффективности образования мягких комплексов при ионно-молекулярных столкновениях отсутствуют.

Потенциальная кривая, описывающая существование двух типов ионно-молекулярных комплексов в процессах вида



имеет два минимума, разделенных небольшим барьером. В состоянии AB^+ система имеет достаточное количество энергии, чтобы перейти в

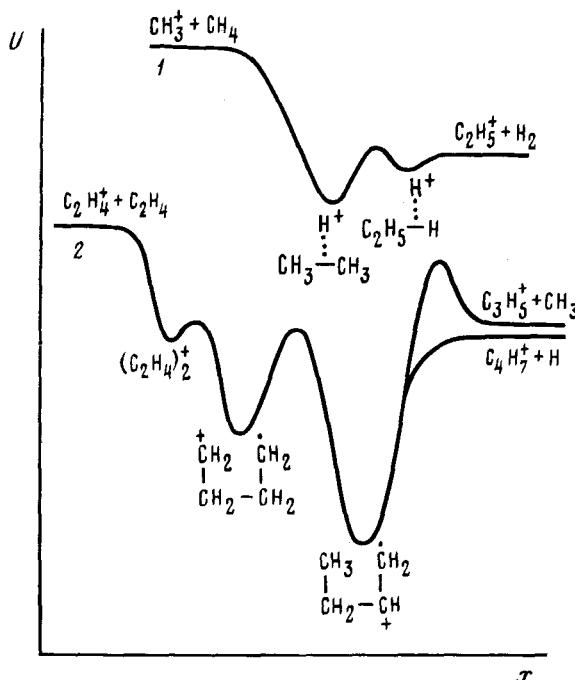
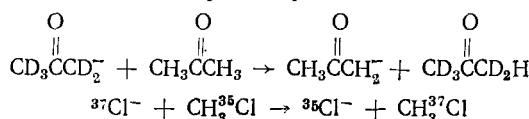


Рис. 1. Профили путей реакций $\text{CH}_3^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{H}_2$ [85] (1) и $\text{C}_2\text{H}_4^+ + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5^+ + \text{CH}_3$ [86] (2); U — потенциальная энергия, x — координата реакции

состояние CD^+ или распасться на реагенты. Потенциальный барьер в направлении обратного распада на A^+ и B велик, но при этом велик и предэкспоненциальный множитель в выражении для соответствующей константы скорости, так как распад мягкого комплекса AB^+ осуществляется через мягкое переходное состояние. С другой стороны, потенциальный барьер для перехода AB^+ в жесткий комплекс CD^+ относительно мал, но переход осуществляется через жесткое переходное состояние и поэтому мал предэкспоненциальный множитель [83]. Эта модель объясняет небольшую эффективность и отрицательную температурную зависимость констант скорости реакций изотопного обмена типа



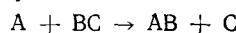
и дает возможность оценить высоту барьера, разделяющего мягкий и жесткий комплексы. Предположение об участии мягких и жестких комп-

лексов позволяет объяснить влияние температуры и давления на кинетику ИМР [84].

В некоторых случаях ионно-молекулярная система может включать несколько типов жестких комплексов или совсем не иметь ни мягкого, ни жесткого комплексов. Информацию о профиле потенциальной поверхности вдоль координаты реакции можно получить из данных по ионно-молекулярным равновесиям [85] и из экспериментов по фотоионизации ван-дер-ваальсовых молекулярных комплексов [86]. Примеры профилей потенциальных энергий показаны на рис. 1.

IV. ПРОФИЛИ ПУТЕЙ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИМР

Статистические методы расчетов требуют наличия квазиравновесного распределения продуктов реакции по энергии возбуждения, однако в экспериментах часто обнаруживается существенная неравновесность. Если форма поверхности потенциальной энергии известна, то и сечение реакций, и функции распределения продуктов по энергии возбуждения могут быть получены с помощью динамического метода расчета [87]. Этот метод обычно используется для линейных реакций вида



поверхность потенциальной энергии которых не имеют глубоких потенциальных ям. В этом случае реакции протекают без образования долгоживущего промежуточного комплекса. Именно в таких прямых реакциях следует ожидать наибольших эффектов неравновесности. Вероятность реакции для каждой траектории рассчитывается с помощью классических уравнений движения. Распределение энергии по степеням свободы продуктов реакции существенно зависит от соотношения масс атомов A, B, C и от формы поверхности потенциальной энергии. Например, если в экзотермической реакции выделение энергии происходит в области отталкивания продуктов, то энергия реакции переходит в кинетическую энергию продуктов; если выделение энергии происходит на стадии сближения реагентов, то энергия реакции с большей эффективностью переходит в колебательную энергию молекулы продукта AB.

Для поверхностей потенциальной энергии экзотермических реакций, имеющих потенциальный барьер, расчеты с помощью динамического метода показывают, что потенциальный барьер преодолевается за счет кинетической энергии реагентов, если он расположен в области реагентов. Если же барьер смещен в область продуктов реакции, то его преодоление происходит за счет колебательной энергии реагента.

Неэмпирический расчет поверхности потенциальной энергии очень трудоемок даже для простейших систем и требует введения ряда приближений, которые могут значительно снизить точность расчета [55, 87]. В связи с этим в настоящее время большое внимание уделяется полуэмпирическим методам [55, 87].

Для реакций нейтральных частиц широко используется простой и эффективный метод «порядок связи — энергия связи» [88, 89], позволяющий с хорошей точностью рассчитывать профили путей реакций. Он основан на эмпирических соотношениях между порядком и длиной связи и между энергией связи D и порядком связи n :

$$D = D_s n^p$$

Здесь D_s — энергия простой связи, p — эмпирический параметр, называемый индексом связи.

В применении к ИМР [90, 91] основная идея расчетов сохраняется, но вводится новый способ определения индекса связи для иона. При расчете этого индекса для нейтральных частиц используют параметры двухатомных комплексов инертных газов, а для ионов используют параметры комплексов состава «атом инертного газа — положительный ион щелочного металла». Этот способ в некоторой степени учитывает специфику связи между ионом и нейтральной частицей.

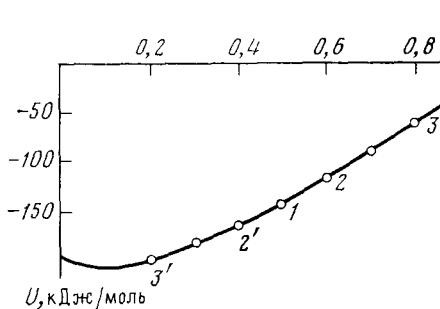


Рис. 2

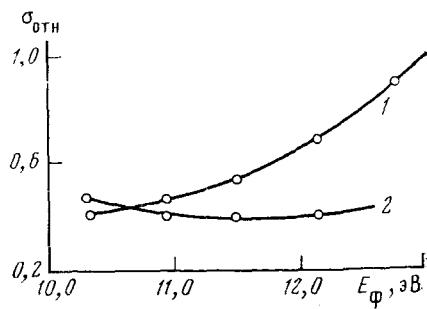


Рис. 4

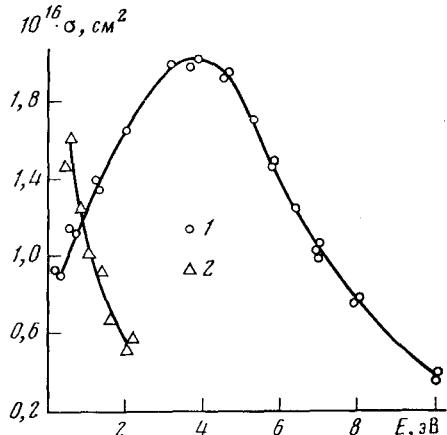
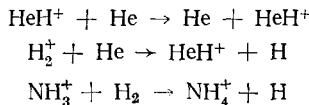


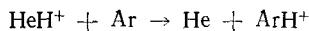
Рис. 3

Всего этим методом рассчитано около 20 реакций передачи протона и атома водорода типа:



В последнем разделе обзора будут приведены примеры сложных обменных ИМР с переходом атомов второго периода таблицы Менделеева, для которых профили пути рассчитаны с помощью модифицированного метода «порядок связи — энергия связи».

В качестве примера на рис. 2 показан рассчитанный профиль пути реакции



При уменьшении n от 1 до $1/2$ происходит уменьшение R за счет сближения реагентов; при дальнейшем уменьшении n происходит увеличение R за счет отталкивания продуктов. Энергия выделяется в основном на стадии сближения реагентов. Согласно правилу Эйринга — Поляни, в этом случае большая часть энергии реакции локализована на колебательной степени свободы продукта ArH^+ . При $R \approx 2,8 \text{ \AA}$ наблюдается небольшой минимум потенциальной энергии, указывающий на возможность существования стабильных ионов $[\text{ArHHe}]^+$ с энергией диссоциации $\sim 1,0 \text{ ккал/моль}$. Потенциальный барьер на профиле пути реакции отсутствует. Эти результаты — отсутствие энергии активации и предпочтительное выделение энергии реакции в виде колебательной — типичны для всех рассмотренных реакций передачи протона.

Для реакции передачи атома водорода



индекс связи уточнялся исходя из условия, чтобы на профиле пути реак-

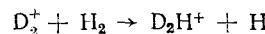
ции получался потенциальный барьер, равный экспериментально изменившейся энергии активации. Для этой реакции барьер на профиле пути оказался смещенным в область реагентов, что соответствует высокой эффективности поступательной энергии в преодолении барьера.

Зависимость сечения реакции



от поступательной энергии иона и энергии его колебательного возбуждения была изучена экспериментально [92]. Исследования проводили на двойном масс-спектрометре с соосным расположением пучков первичных и вторичных ионов [93]. Эксперименты по изучению влияния колебательного возбуждения на сечение ИМР (15) выполнены на фотоионизационном масс-спектрометре [22].

На рис. 3 приведена зависимость сечения реакции σ от кинетической энергии E_k ионов NH_3^+ в системе центра масс. Видно, что σ при увеличении энергии до ~ 4 эВ увеличивается до $2 \cdot 10^{-16}$ см², а затем с дальнейшим ростом E_k уменьшается. Это показывает, что поступательная энергия относительного движения реагирующих частиц эффективна в активации реакции, что согласуется с теоретическим расчетом профиля пути реакции [91]. Для сравнения на рис. 3 приведена полученная в [94] зависимость σ от E_k для реакции



которая типична для экзотермической реакции без энергии активации.

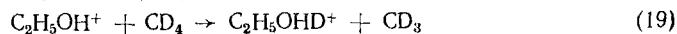
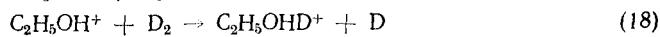
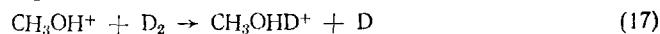
Зависимость сечения реакции (15) и реакции

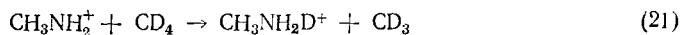
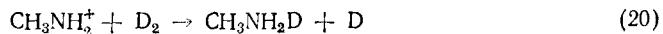


от энергии ионизирующих фотонов, показанная на рис. 4, отражает различный характер влияния колебательного возбуждения основного электронного состояния первичных ионов, образованных путем отрыва электрона с несвязывающей орбитали азота, на выход вторичных ионов. Возрастание энергии фотонов приводит к увеличению энергии колебательного возбуждения ионов NH_3^+ до ~ 1 эВ. При этом сечение реакции (16) несколько падает (в согласии с [21]), что характерно для быстрых экзотермических реакций. Рост сечения реакции (15) с увеличением энергии колебательного возбуждения ионов NH_3^+ показывает, что в преодолении активационного барьера ИМР значительную роль играет колебательная энергия иона, т. е. при рассмотрении кинематики движения реагентов в реакции (15) нельзя ограничиться линейной моделью с двухмерной поверхностью потенциальной энергии [91].

Зависимость сечения ИМР от энергии возбуждения иона изучена детально методом фотоэлектрон-фотоионных совпадений [25] пока только для реакции (4). Результаты приведены на рис. 5 для различных средних кинетических энергий относительного движения реагентов. Зависимости $\sigma(E)$ согласуются с предсказаниями статистической теории: сечения падают с ростом энергии возбуждения реагентов, причем тем сильнее, чем меньше поступательная энергия [62]. Применение статистической теории в данном случае не вполне корректно, так как в экспериментах с молекулярными пучками показано, что даже при малых поступательных энергиях время жизни промежуточного комплекса меньше периода его вращения, т. е. реакция протекает по прямому механизму. Расчеты поверхности потенциальной энергии для H_4^+ [96] также указывают на отсутствие долгоживущего комплекса в реакции (4).

Кроме реакции (15) медленными оказались также следующие экзотермические реакции [97]:





Возможная причина аномального поведения ИМР (17)–(21) указана в работе [97]. Для всех этих реакций характерно сильное отличие энергии рекомбинации ионов-реагентов от потенциала ионизации молекулы-реагента: энергии рекомбинации ионов NH_3^+ , CH_3OH^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^+$ и CH_3NH_2^+ равны 10,1; 10,8; 10,5 и 9,0 эВ соответственно, а потенциал ионизации H_2 равен 15 эВ. Диаграмма молекулярных орбиталей для реагентов этих реакций показана на рис. 6а. Верхняя, наполовину заполненная, орбиталь иона-реагента A^+ расположена на большом расстоянии и от заполненной, и от свободной орбиталей D_2 .

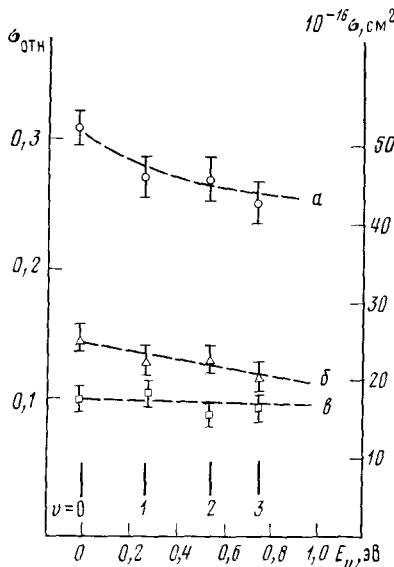
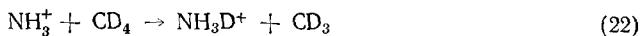


Рис. 5. Зависимость сечения реакции $\text{H}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}$ от энергии колебательного возбуждения иона H_2^+ при энергиях относительного движения реагентов: 0,11 эВ (a); 0,46 эВ (b); 0,93 эВ (в) [25]; $\sigma_{\text{отн}}$ определялось как $\frac{I_{\text{H}_3^+}}{I_{\text{H}_2^+}} / \frac{I_{\text{H}_3^+}}{I_{\text{H}_2^+}}$. $I_{\text{H}_3^+}$ — отношение токов ионов H_3^+ и H_2^+ ; E_v — энергия колебательного возбуждения; v — колебательное квантовое число

Как следует из теории возмущений [98–100], энергия притяжения между частицами на расстояниях, при которых происходит перегруппировка частиц, обратно пропорциональна разности энергий взаимодействующих орбиталей. Для более простого двухэлектронного случая известно, что, например, взаимодействие He^+ и H , сильно отличающихся по энергиям орбиталей, приводит к суммарному отталкиванию как в состоянии $^3\Sigma$, так и в состоянии $^1\Sigma$ [100]. Кроме взаимодействия нижней свободной орбитали D_2 с верхней наполовину заполненной орбитальной иона A^+ , которое может привести только к слабому притяжению, необходимо учитывать взаимодействие заполненной орбитали D_2 с заполненной орбиталью A^+ , которые близки по энергии. Такое взаимодействие заполненных орбиталей должно приводить к отталкиванию, аналогичному отталкиванию атомов с заполненными оболочками. Суммарное взаимодействие рассмотренных пар орбиталей может приводить к появлению энергетического барьера реакции. Для реакции (16), аналогичной (15), константа скорости имеет большую величину [17] ($10^{-9} \text{ см}^3/\text{с}$), типичную для экзотермических ИМР. Это можно объяснить равенством энергий верхних молекулярных орбиталей реагентов NH_3^+ и NH_3 , которое приводит к результирующему притяжению; оно аналогично тому притяжению, которое возникает в более простых системах с равными энергиями молекулярных орбиталей ($\text{H}^+\cdots\text{H}$, $\text{H}\cdots\text{H}$, $\text{He}^+\cdots\text{He}$).

Рассмотрим следующую реакцию:



Качественный вид диаграммы верхних энергетических уровней реагентов этой реакции аналогичен приведенному на рис. 6а, но потенциал

ионизации CD_4 на 2,7 эВ меньше потенциала ионизации H_2 и поэтому расстояние между верхними заполненными орбиталами NH_3^+ и CD_4 меньше, чем для NH_3^+ и H_2 . Здесь реализуется случай, промежуточный между реакциями (15) и (16), и притяжение между реагентами NH_3^+ и CD_4 должно превосходить притяжение между NH_3^+ и D_2 . Ион метилового спирта CH_3OH^+ также реагирует быстрее с CD_4 , чем с D_2 . Константы скорости реакций иона этилового спирта $C_2H_5OH^+$ малы и с CD_4 , и с D_2 . Учитывая, что потенциал спиртов уменьшается с увеличением длины углеводородной цепи, из приведенных выше соображений можно предсказать, что молекулярные ионы всех спиртов $C_nH_{2n+1}OH^+$ при $n > 1$ будут реагировать с молекулярным водородом и дейтерием довольно медленно.

Рассмотрим теперь реакцию



аналогичную реакции (15), но с другой локализацией заряда на реагентах. Расположение энергетических уровней реагентов этой реакции и

Рис. 6. Диаграмма молекулярных термов для систем $A^+ + D_2$ (a) и $A^+ + D_2^+$ (b) [97]

Рис. 7. Зависимость сечения реакции $O^+ + N_2 \rightarrow NO^+ + N$ от кинетической энергии иона O^+ . Сечения получены методом дрейфовой трубы [18] (1), с помощью двойного масс-спектрометра [118] (2). Кривая (3) — сечение ионно-молекулярных столкновений, рассчитанное по формуле (2)

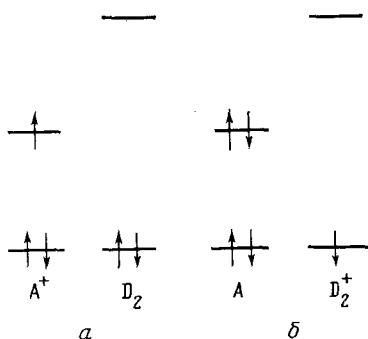


Рис. 6

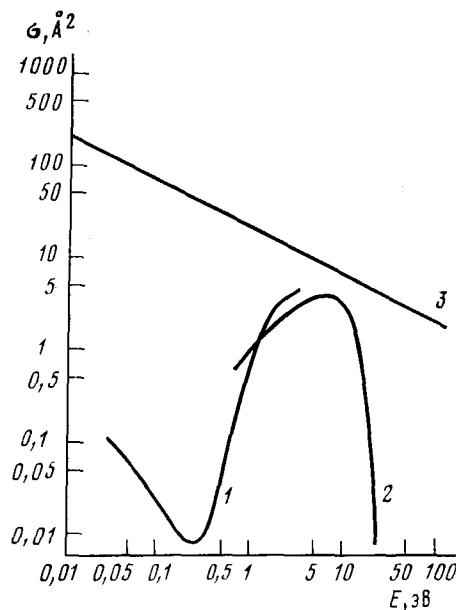
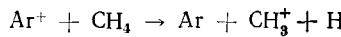


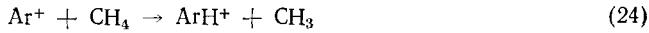
Рис. 7

заселенности энергетических уровней такие же, как на рис. 6б. В этом случае притяжение между частицами на малых расстояниях возникает благодаря взаимодействию между наполовину заполненной орбиталью H_2^+ и внутренней заполненной орбиталью A , близкой по энергии к указанной орбитали H_2^+ . Константа скорости реакции (23) и аналогичной реакции с участием D имеет большую величину ($10^{-9} \div 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ [17]), что согласуется с выводом о наличии притяжения между реагентами. Отметим, что (23) и аналогичная ей реакция с D_2^+ сильно экзотермична и потому возможна диссоциация вторичного иона с образованием NH_3^+ , NH_2^+ и NH_2D^+ , NHD^+ . Кроме того, при взаимодействии иона с большой энергией рекомбинации и сложной молекулы с относительно малой энергией ионизации обычно с высокой эффективностью протекает процесс переноса электрона — перезарядка [102] благодаря легкости осуществления резонансных переходов при большой плотности энергетических уровней сложной молекулы. Перезарядка в случае резонансного процесса может происходить на значительно больших расстояниях между реагентами, чем перенос тяжелых частиц. Это соответствует уменьшению константы скорости реакции с переносом тяжелых частиц

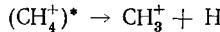
по сравнению со случаями, когда нет конкурирующих реакций перезарядки [103]. Такой конкуренцией реакции перезарядки



и реакцией перехода атома водорода

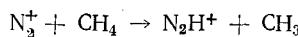


можно, по-видимому, объяснить наличие энергетического порога экзотермической реакции (24) [104]. При малых кинетических энергиях перезарядка и последующая быстрая диссоциация возбужденного иона

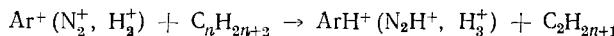


происходят на большом расстоянии между реагирующими частицами, и дальнейшее сближение Ar и CH_3^+ уже не может привести к перегруппировке тяжелых частиц из-за эндотермичности процесса. С увеличением кинетической энергии реагентов время их сближения после перезарядки становится сравнимым со временем диссоциации возбужденного молекулярного иона и возрастает эффективность процесса (24) с перегруппировкой тяжелых частиц.

Аналогично можно объяснить и появление потенциального барьера в реакции [105]:



Следует ожидать, что по той же причине медленными окажутся и другие реакции между ионами с большой энергией рекомбинации и сложными молекулами с относительно малым коэффициентом рекомбинации, например:



Экзотермические реакции иона с большой энергией рекомбинации и простых молекул с относительно малым потенциалом ионизации и с малой плотностью энергетических уровней могут иметь малые константы скорости и при перезарядке, и при переносе тяжелых частиц. Иллюстрацией этого служат известные примеры малой эффективности реакций ионов с большой энергией рекомбинации (He^+ и Ne^+) с простейшей молекулой H_2 [106].

Авторы работ [107, 108] предположили, что при столкновениях частиц с малыми кинетическими энергиями процессы перехода электрона, иона и атома полностью аналогичны и контролируются условием «случайного резонанса» $\tau_t \approx \tau_e$. Здесь $\tau_t = h/|\Delta E|$ — время перехода между электронно-колебательно-вращательными энергетическими уровнями реагентов и продуктов, расщепленными на величину ΔE (дефект энергии), а $\tau_e = a/v$ — время столкновения (a — эффективный размер области столкновения, v — относительная скорость поступательного движения реагентов). Сечения реакций рассчитывались с использованием полуэмпирической формулы:

$$\sigma = \begin{cases} \sigma_m \exp \left[k' \left(1 - \frac{a |\Delta E|}{hv} \right) \right] & \text{для } v < \frac{a |\Delta E|}{h} \\ \sigma_m & \text{для } v \geq \frac{a |\Delta E|}{h} \end{cases}$$

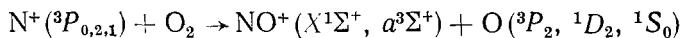
Здесь σ_m — сечение резонансного процесса при $v = a |\Delta E|/h$, k' — параметр, оптимальное значение которого равно 2; оптимальное значение a для ИМР равно 100 Å. Большое значение a соответствует спиральной траектории движения реагентов при малых кинетических энергиях. При тепловых энергиях константы скорости рассчитывались по формуле:

$$k = \sigma v$$

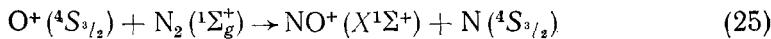
Определялось шесть наименьших возможных экзотермических дефектов энергии. Для каждого из них рассчитывалось сечение, а полученные ве-

личины суммировались. Проводилось также усреднение по вращательным состояниям и суммирование по доступным электронным уровням продуктов.

Рассчитаны константы скорости примерно 20 различных реакций перезарядки и обмена при столкновениях одноатомной частицы с двухатомной. Например, для реакции



расчетная величина константы составляет $\sim 3 \cdot 10^{-10}$ см³/с, а экспериментальная $\sim 4 \cdot 10^{-10}$ см³/с. Для реакции



расчетное значение константы скорости равно $\sim 10^{-12}$ см³/с, а экспериментальные значения лежат в интервале $(1 \div 3) \cdot 10^{-14}$ см³/с. Во всех случаях имеется хорошее согласие расчета с экспериментом, несмотря на то, что дефекты энергии рассчитываются для разделенных реагентов и не учитывается различие в вероятностях переходов, обусловленное франк-кондоновскими факторами.

Хотя расчеты в принципе просты, но требуют знания о расположении энергетических уровней и, следовательно, наличия точных спектроскопических данных, которые часто отсутствуют. Следует также отметить, что расчет по этому методу приводит к положительному температурному эффекту для медленных ИМР, хотя, например, реакция (25) при малых кинетических энергиях имеет отрицательный температурный эффект.

V. ПРАВИЛО СОХРАНЕНИЯ СИММЕТРИИ СОСТОЯНИЙ

Качественный метод оценки скоростей химических реакций дает правило сохранения симметрии состояний в реакциях. Реакции считаются разрешенными, если симметрии волновых функций и суммарный спин основных электронных состояний реагентов и продуктов одинаковы. Для реакций атома с двухатомной молекулой или для реакций двухатомных молекул при условии, что продуктами являются линейные молекулы, тип симметрии реагентов и продуктов определяется квантовым числом орбитального углового момента. В этом случае сохранение симметрии сводится к сохранению результирующего углового момента реагентов и продуктов.

Запрещенные реакции могут эффективно протекать лишь при наличии электронного возбуждения либо реагентов, либо продуктов.

Правило сохранения симметрии состояний позволило впервые объяснить [109] аномально низкую величину константы скорости ионно-молекулярной реакции (25), важной для химии ионосферы Земли. Авторы работы [110] показали, что в лабораторных условиях при кинетической энергии иона O⁺ в несколько десятых долей эВ константа скорости этой реакции равна $\sim 10^{-11}$ см³/с, что значительно меньше ланжевеновского предела. В последующих работах реакция (25) была детально изучена с помощью различных методов в широком интервале значений кинетических энергий ионов (рис. 7). Методом дрейфовой трубы в интервале кинетических энергий 0,04—2 эВ показано, что вначале с ростом кинетической энергии сечение реакции уменьшается, достигая минимального значения $\sim 0,01$ Å² при энергии 0,3 эВ, а затем возрастает. В области больших энергий эксперименты проводились с помощью двойного масс-спектрометра. Максимальное значение сечения (~ 5 Å²) достигается при кинетической энергии 8 эВ, а затем сечение резко падает с ростом кинетической энергии.

Основными состояниями реагентов являются ${}^1\Sigma_g^+$ для N₂ и 4S_4 для O⁺. При линейном сближении N₂ и O⁺ образуется N₂O в возбужденном состоянии ${}^4\Sigma^-$. Без учета поляризационной энергии кривая потенциальной энергии для этого состояния не имеет минимума и энергия возрастает при сближении частиц. Аналогичный характер имеет потенциальная кривая для продуктов реакции NO^{+(Σ^+) и N(4S_4). Как показали}

расчеты потенциальной поверхности для $\text{N}_2\text{O}^+(^4\Sigma)$, реагенты и продукты этой экзотермической ИМР разделяют потенциальный барьер высотой ~ 8 эВ, а глубина потенциальной ямы, образованной за счет поляризационного притяжения реагентов, равна $\sim 0,38$ эВ [111]. Так как две ветви энергетической кривой состояния ${}^4\Sigma^-$ пересекают потенциальную кривую иона в основном состоянии $\text{N}_2\text{O}^+(^2\Pi)$, то возможен другой путь реакции, без преодоления большого потенциального барьера. Малую эффективность реакции (25) при малых кинетических энергиях частиц можно объяснить тем, что мала вероятность неадиабатических переходов с кривой ${}^4\Sigma^-$, отвечающей сближению иона O^+ и молекулы N_2 , на кривую основного состояния $\text{N}_2\text{O}^+(^2\Pi)$ и обратно с кривой $\text{N}_2\text{O}^+(^2\Pi)$ на кривую ${}^4\Sigma^-$, отвечающую разделению продуктов NO^+ и N , вследствие запрета по орбитальному угловому моменту и спину.

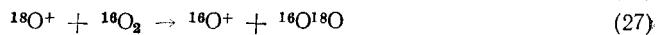
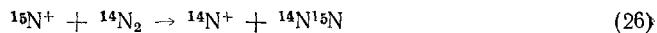
Увеличение сечения реакции с ростом кинетической энергии ионов связано с увеличением легкости неадиабатических переходов, а уменьшение сечения с ростом кинетической энергии в области малых энергий может быть связано с уменьшением времени жизни мягкого поляризационного комплекса [112]. Отметим, что теория активированного комплекса в рамках модели, объясняющей отрицательную температурную зависимость скорости ИМР с переходом гидрид-иона, позволяет также объяснить смену знака энергетической зависимости константы скорости реакции за счет увеличения вклада колебательных статистических сумм в области больших значений энергии комплекса [113].

Падение сечения реакции (25) при больших энергиях ионов объясняется [114] в рамках механизма прямых реакций, соответствующего выбиванию атома азота с последующим захватом налетающего иона O^+ с образованием молекулярного иона NO^+ . В теории таких реакций [115] принимается, что система частиц остается в ходе реакции на некоторой фиксированной энергетической поверхности, потенциал взаимодействия V носит парный характер, а само взаимодействие иона со связанным атомом азота рассматривается в импульсном приближении, т. е. принимается условие

$$\omega a/v \ll 1$$

где ω — колебательная частота молекулы. Рассчитанная зависимость сечения от энергии правильно передает наиболее существенную черту экспериментальной кривой — быстрый спад σ с ростом энергии налетающей частицы при $E > 12$ эВ. Положение и величина максимумов теоретической и экспериментальной кривых приближенно совпадают, причем положение теоретического максимума отвечает наибольшему фазовому объему, определяемому условиями захвата. Итак, имеющиеся качественные модели объясняют сложную энергетическую зависимость сечения, наблюдаемую в случае реакции (25).

Правило сохранения орбитального момента позволяет также объяснить различие в скоростях реакций изотопного обмена:



Константа скорости реакции (26) более чем на два порядка превосходит константу скорости реакции (27), что объясняется [116] запретом по симметрии и спину, который налагается в случае процесса образования трехатомного линейного комплекса в основном электронном состоянии в реакции (27) и отсутствием этих запретов для реакции (26). В работе [117] показано, что экзотермические ИМР передачи протона типа



где X — радикалы различных типов, являются медленными, однако они становятся быстрыми, когда выделяющейся энергии достаточно для образования продукта $\text{CH}({}^4\Sigma)$.

Известны также реакции относительно простых молекул, противоречащие приведенному выше правилу. Например, несмотря на то, что

реакция



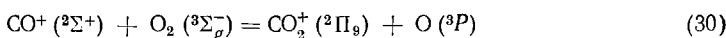
запрещена по орбитальному угловому моменту, а реакция



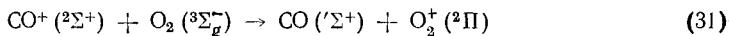
запрещена еще и по спину, константы скорости этих реакций близки к ланжевеновскому пределу и равны $5 \cdot 10^{-10}$ и $11 \cdot 10^{-10}$ см³/с соответственно [118].

Снятие запрета в реакции (28) обусловлено сильной связью между вращательным и орбитальным моментами электрона [119], а в реакции (29) — сильной связью между орбитальным и спиновым моментами. Спин-орбитальная связь в промежуточном комплексе реакции (29), как отмечено в работе [119], обусловлена сильным резонансным взаимодействием реагентов вследствие того, что потенциалы ионизации О и CO₂ очень близки.

Известны также случаи, когда даже разрешенные по симметрии реакции протекают медленно. Например, экзотермическая обменная реакция



медленная, а конкурирующая с ней экзотермическая запрещенная реакция перезарядки



быстрая [120].

Отметим, что существует теоретический подход, предсказывающий высокую скорость реакции (28) и (29). Для ИМР типа



где А, В и С могут быть атомами углерода, кислорода и азота, предложен [121] простой способ оценки величины константы скорости, основанный на предположении о том, что если в ходе реакции не происходит сильного перераспределения электронной плотности, то реакция идет быстро. Из этого предположения следует правило, вытекающее из анализа электроотрицательностей участвующих в реакции атомов и молекул и состоящее в том, что реакция типа (32) имеет большое сечение, если электроотрицательность атома А меньше электроотрицательности атома В для ИМР с участием положительных ионов, так как в продукте реакции AB⁺ положительный заряд остается на атоме А.

Для реакций с участием отрицательных ионов можно ожидать большого сечения, если электроотрицательность атома А больше, чем атома В. Если же электроотрицательности атомов А и В одинаковы, то более эффективно будут протекать реакции, в которых не происходит существенного перераспределения электронной плотности в молекуле продукта С по сравнению с плотностью в молекуле BC. Этого следует ожидать, когда дипольный момент и геометрия молекулы С такая же, как и для молекулы BC. Известна также закономерность, что константы скорости медленных ИМР, в ходе которых происходит изменение электронной плотности, с ростом внутренней энергии реагентов увеличиваются, а для быстрых ИМР, происходящих без изменения электронной плотности, константы скорости уменьшаются.

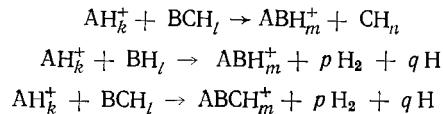
Рассмотрим применение правила электроотрицательностей на примере реакции (25). Электроотрицательность атома кислорода больше, чем атома азота; следовательно, можно ожидать, что эффективность реакции (25) будет малой. В реакции (29) молекула CO₂ не обладает суммарным дипольным моментом, но в ней электронная плотность перераспределена между атомами кислорода и углерода: в результате атомы кислорода имеют отрицательный заряд, атом углерода — положительный. В молекуле CO отрицательный заряд также смешен на кислород, т. е. в реакции (29) не происходит существенного перераспределения

Сечения реакций (37) и (39) как функция кинетической энергии ионов [128]

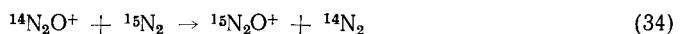
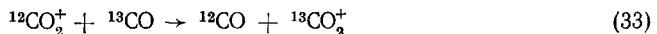
E , эВ	0,2	0,5	1,0	2,5	5,5	10,0	20,0
σ_{37} , Å^2	2,6	1,3	0,6	0,4	1,0	0,9	0,17
σ_{39} , Å^2	28	10	4,8	2,4	2,0	2,6	3,3

электронной плотности. В соответствии со сформулированным выше правилом можно ожидать, что реакция будет происходить эффективно.

В работе [123] это правило распространено на ИМР типа



где А, В, С — большие центральные атомы, k, l, m, n, p, q — целые числа. В первом приближении атомы водорода можно не учитывать и рассматривать электроотрицательность только тяжелых центральных атомов. Авторы [121] рассмотрели большое число ИМР и показали справедливость предложенного ими правила. Например, медленными являются симметричные обменные реакции передачи электроотрицательного иона O^+ [122, 124, 125]:



Отметим, что медленное протекание этих реакций можно также объяснить тем, что они протекают с возбуждением частиц в промежуточной стадии распада первичного иона, так как основные состояния линейных ионов CO_2^+ и N_2O^+ не коррелируют с основными состояниями продуктов распада $\text{CO} + \text{O}^+$ и $\text{N}_2 + \text{O}^+$ [124].

Имеются случаи, противоречащие правилу электроотрицательностей. Быстрой ИМР оказалась реакция

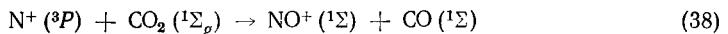
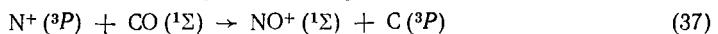


в которой заряд переходит от менее электроотрицательного атома С к более электроотрицательному O^+ [126]. Реакция



в которой положительный заряд остается на атоме С, имеет меньшую скорость, чем реакция (35) [126]. В этом случае противоречие, вероятно, можно объяснить двухстадийностью элементарного акта: в начале промежуточный комплекс имеет структуру $[\text{O}\cdots\text{CO}^+]$, соответствующую продуктам реакции (36), а затем он за время, сравнимое со временем диссоциации, переходит путем внутримолекулярной перезарядки в более устойчивую структуру $[\text{O}^+\cdots\text{CO}]$, соответствующую продуктам реакции (35).

Медленными оказались экзотермические реакции



хотя в ионе NO^+ положительный заряд сосредоточен на атоме N [127—129]. При этом реакция (37) является еще и разрешенной по правилу симметрии. Интересно отметить, что реагенты реакций (37) и (38) вступают в быстрые реакции недиссоциативной перезарядки:



Зависимости сечений реакций (37) и (39) от кинетической энергии ионов E_i приведены в таблице.

При увеличении кинетической энергии от 0,2 до 20 эВ сечение ИМР (37) вначале уменьшается от 2,6 до 0,4 \AA^2 (при 2,5 эВ), далее увеличивается до $\sim 1 \text{\AA}^2$ (при 5,5 эВ), а затем резко падает, достигая при 20 эВ величины 0,17 \AA^2 . Сечение процесса перезарядки (39) вначале уменьшается от 28 до 2 \AA^2 (при 5,5 эВ), а затем увеличивается до 3,3 \AA^2 при 20 эВ. Таким образом, разрешенная реакция (37) имеет малую величину сечения, и зависимость сечения от кинетической энергии иона аналогична такой зависимости для запрещенной реакции (25). Сечение реакции (38) при кинетической энергии ионов 2 эВ не превосходит 6% от сечения перезарядки (40) [129].

Статистическая теория, учитываящая образование промежуточного комплекса только одного типа, предсказывает обратное соотношение сечений для реакций с переходом тяжелых частиц и для реакций перезарядки, так как в рассмотренных случаях теплоты реакций с переходом тяжелых частиц превосходят теплоты перезарядки. Наблюдаемое соотношение сечений можно объяснить тем, что время жизни первоначально образующегося мягкого комплекса мало вследствие быстрой экзотермической перезарядки, которая может эффективно проходить в мягком комплексе на сравнительно больших расстояниях. Это снижает скорость образования жесткого комплекса, необходимого для перегруппировки химических связей. Таким образом, как и обсуждавшиеся ранее процессы диссоциативной перезарядки, процессы недиссоциативной перезарядки уменьшают сечения ИМР, протекающих с перегруппировкой тяжелых частиц.

VI. ПРАВИЛО СОХРАНЕНИЯ СИММЕТРИИ ОРБИТАЛЕЙ

Для качественной оценки констант скорости ИМР полезными оказываются корреляционные диаграммы молекулярных орбиталей, построение которых основано на правиле сохранения симметрии молекулярных орбиталей в реакции. Для линейной системы HD_2 корреляционная

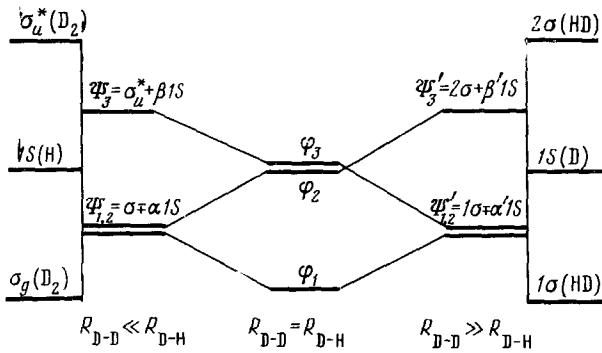


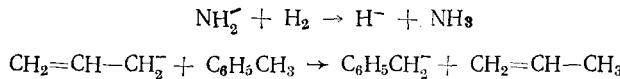
Рис. 8. Корреляционная диаграмма молекулярных орбиталей системы $\text{D} \dots \text{D} \dots \text{H}$ [130]

диаграмма молекулярных орбиталей представлена на рис. 8 [130]. На ее основе можно объяснить различия в эффективности реакций



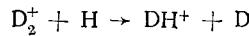
для которых заселенности орбитали $1s(\text{H})$ составляют 0, 1, 2 соответственно. Из диаграммы видно, что орбиталь $\sigma_g(\text{D}_2)$ коррелирует с нижней орбитальной комплекса φ_1 . В ходе реакций два электрона с $\sigma_g(\text{D}_2)$ через орбиталь φ_1 промежуточного комплекса переходят на $1\sigma(\text{HD})$ -орбиталь продукта. Для реакции (41), в которой участвуют только два электрона, сближение реагентов приводит к уменьшению потенциальной энергии и можно ожидать высокой скорости реакции. Электроны,

находящиеся на орбитали $1S(H)$, перейдут на φ_2 -орбиталь промежуточного комплекса, которая имеет узловую точку, поэтому потенциальная энергия повышается при сближении реагентов. Чем больше электронов на орбитали, тем сильнее отталкивание реагентов. Следовательно, реакция (41) должна быть эффективной, а реакция (43) — самой медленной, хотя в обоих случаях имеется поляризационное притяжение иона к молекуле. Экспериментальные данные [131, 132] подтверждают этот вывод. Обнаруженная недавно [132] энергия активации в экзотермических ИМР передачи протона



имеет, вероятно, ту же природу. Здесь, как и в реакции (43), отрицательный ион взаимодействует с молекулой, не имеющей частично заполненных орбиталей.

Корреляционная диаграмма, показанная на рис. 8, объясняет также низкую эффективность ИМР вида

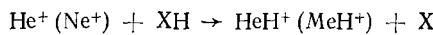


так как в этом случае только один электрон оказывается на связывающей орбитали комплекса φ_1 , а второй электрон переходит на разрыхляющую φ_2 -орбиталь. При этом результирующим взаимодействием будет отталкивание, так как обычно повышение энергии разрыхляющих орбиталей при сближении частиц значительно превосходит понижение энергии связывающих. Колебательное возбуждение иона D_2^+ приводит к повышению уровня $\sigma_g(\text{D}_2)$, к сближению уровней $\sigma_g(\text{D}_2)$ и $1S(H)$, и поэтому становится возможным переход электрона с орбитали $1S(H)$ на орбиталь $\sigma_g(\text{D}_2)$. При этом открывается канал перезарядки и каналы неадиабатических обменных реакций, протекающих через основное и первое возбужденное электронное состояние комплекса D_2H^+ . Чтобы получить зависимости сечений неадиабатических ИМР от кинетической и внутренней энергий ионов, необходимо детальное знание поверхностей потенциальных энергий основного и возбужденного состояний системы D_2H^+ и вероятностей переходов между этими состояниями [54, 133].

Корреляционная диаграмма [106] для реакций



аналогична диаграмме, представленной на рис. 8, но отличается отсутствием резонанса энергетических уровней реагентов и продуктов. В реакции (44) на орбитали $1S(\text{He})$ находится один электрон, а на орбитали $\sigma_g(\text{H}_2)$ — два. В ходе реакции электрон с орбитали $1S(\text{He})$ адиабатически переходит на $1\sigma(\text{HeH})$ -орбиталь. Два электрона с орбитали $\sigma_g(\text{H}_2)$ переходят на разрыхляющую орбиталь комплекса, а затем на разрыхляющую орбиталь $2\sigma^*(\text{HeH})$ с образованием высоковозбужденной частицы HeH^* и протона, либо два электрона переходят в области сближения энергий орбиталей на уровень $1S(\text{H})$ с образованием HeH^{2+} и H^- . Эти два канала реакции разрешены по орбитальной симметрии, но сильно эндотермичны и при малой кинетической энергии не реализуются. Экзотермический канал с образованием $\text{HeH}^+ + \text{H}$ из реагентов He^+ и H_2 запрещен, так как требует электронного перехода между потенциальными поверхностями, которые нигде не сближаются и сильно отличаются по энергии. Аналогичные рассуждения приводят к тому, что медленными будут все реакции типа



где X — радикал с потенциалом ионизации, на несколько эВ меньшим потенциала ионизации Ne .

В реакции (45) на орбитали $1S(\text{He})$ находится два электрона, а на орбитали $\sigma_g(\text{H}_2)$ — один. В этом случае имеется корреляция между молекулярными орбиталями основных состояний реагентов и продуктов, и реакция (45) будет быстрой, что подтверждается экспериментом [106]. Реакция протекает легко, когда орбитали основного состояния реагентов коррелируют с орбиталями основного состояния продуктов реакции. Если же орбитали основного состояния коррелируют с орбиталями возбужденного состояния, то можно ожидать, что реакция при малых кинетических энергиях и малых энергиях внутреннего возбуждения будет иметь малую эффективность при эндотермичности процесса с образованием возбужденных продуктов.

Корреляционные диаграммы для многочисленных ИМР с участием сложных атомов приведены в работе [106]. Запрещенными оказываются реакции двойного обмена, идущие по механизму образования плоского четырехцентрового циклического комплекса, например, реакция [134] вида:



Для реакции типа



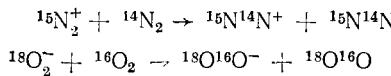
в предположении, что энергии орбиталей равны с точностью до знака соответствующим энергиям связей молекул, на основе корреляционной диаграммы получено следующее выражение для энергии активации [135]:

$$E_a = \frac{D(\text{CD})[D(\text{CD}) + D(\text{AB}) + D(\text{AD}) - D(\text{BC})]}{D(\text{CD}) + D(\text{AD})} \quad (48)$$

где $D(\text{AB})$ и $D(\text{CD})$ — энергии разрыва наиболее сильной и наиболее слабой связей в реагентах, $D(\text{AB})$ и $D(\text{BC})$ — энергии разрыва наиболее слабой и наиболее сильной связей в продуктах. Например, для реакции (46) рассчитанная по этой формуле энергия активации составляет 420 кДж/моль. Для молекул, состоящих из многоэлектронных атомов, корреляционные диаграммы орбиталей сильно усложняются, и для решения вопроса о том, является ли реакция запрещенной или разрешенной, удобно применять метод Пирсона [136, 137], основанный на рассмотрении только верхних занятых и нижних свободных орбиталей реагентов. Если в методе Вудворда и Хоффмана [134] критерием разрешенности химической реакции является корреляция между молекулярными орбиталями основных состояний реагентов и продуктов, то в подходе Пирсона таким критерием является положительное перекрывание между верхней заполненной молекулярной орбиталью (ВЗМО) донора с нижней свободной молекулярной орбиталью (НСМО) акцептора. Для того, чтобы химическая реакция протекала с малой энергией активации, требуется, чтобы симметрия ВЗМО донора совпадала с симметрией НСМО акцептора и переход электрона от донора с акцептору приводил к ослаблению разрываемых связей и к усилению образующихся. В реакциях положительных ионов донором всегда служит молекула реагента, а в реакциях отрицательных ионов молекула является акцептором.

Для рассмотренной выше реакции (46) вид молекулярных орбиталей, участвующих в процессе, показан на рис. 9а. Заштрихована заполненная связывающая орбиталь H_2 , а без штриховки показана свободная разрывающая орбиталь D_2 . Эти орбитали имеют разную симметрию и сближение реагентов приводит к отталкиванию, которое обусловливает наличие большой энергии активации реакции.

В реакциях изотопного обмена типа



электроны переходят со связывающей орбитали N_2 на связывающую орбиталь N_2^+ и с разрывающей орбитали O_2^- на разрывающую орбиталь

O_2 . Перекрывание орбиталей в этих случаях положительное (перекрываются орбитали одного знака), но при переходе электрона одна из прежних связей ослабляется, а другая — усиливается. Следовательно, эти реакции также запрещены.

В качестве другого примера рассмотрим применение правила Пирсона для ИМР двойного обмена



для которой сечение очень мало [138]. Акцептором здесь надо считать ион N_2^+ , нижней свободной орбиталью которого служит связывающая орбиталь $\sigma_g(2p_x)$. Верхней занятой орбиталью O_2 является разрыхляющая орбиталь π_g^* . Здесь орбитали реагентов также имеют различную

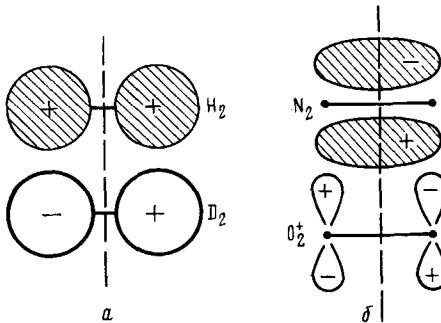
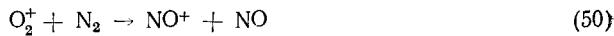


Рис. 9. Молекулярные орбитали, участвующие в реакциях $H_2 + D_2 \rightarrow 2HD$ (a) и $O_2^+ + N_2 \rightarrow NO^+ + NO$ (b)

симметрию по отношению к плоскости, перпендикулярной оси молекул, что объясняет малую скорость реакции.

Реакция, аналогичная (49), но с обратным расположением заряда на реагентах

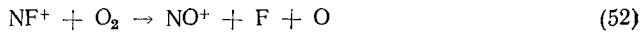


также является запрещенной, так как в этом случае электрон должен перейти со связывающей орбитали N_2 на разрыхляющую орбиталь O_2^+ (рис. 9б).

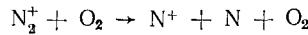
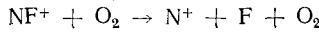
Экспериментальное изучение ионно-молекулярных реакций, происходящих при столкновениях O_2^+ с N_2 , показало [139], что при кинетических энергиях ионов O_2^+ до 15 эВ константа скорости образования NO^+ не превышает $3 \cdot 10^{-13}$ см³/с. В этих условиях NO^+ может образоваться не только по реакции (50), но и по реакции



Обнаружено также [138], что сечения мало эндотермичных реакций, аналогичных реакции (51)



очень малы (меньше 10⁻¹⁷ см² при кинетических энергиях ионов от 2 до 50 эВ), а сечения сильно эндотермических процессов диссоциации



гораздо больше.

Причиной отсутствия заметного влияния кинетической энергии на скорость обменных реакций является смещение потенциального барьера в область продуктов для реакций (51) — (53) или в область большой кривизны пути для реакций (49), (50). Профили пути некоторых запрещенных по симметрии реакций двойного обмена типа (50) и обменных реакций с диссоциацией типа (51) были недавно рассчитаны модифицированным методом «порядок связи — энергия связи» [140, 141].

Сближение реагентов с образованием неплоского комплекса может иногда превратить запрещенную для плоского комплекса реакцию в раз-

решенную. Для реакции.



плоский комплекс показан на рис. 10 a , а комплекс, возникающий при сближении реагентов вдоль оси, перпендикулярной плоскости чертежа, с расположением молекулярных осей под углом друг к другу, показан на

Рис. 10. Молекулярные орбитали, участвующие в реакции $\text{O}_2^+ + \text{D}_2 \rightarrow \text{OD}^+ + \text{OD}$; a — плоский комплекс; b — комплекс, образующийся при сближении реагентов, когда их молекулярные оси расположены под углом друг к другу

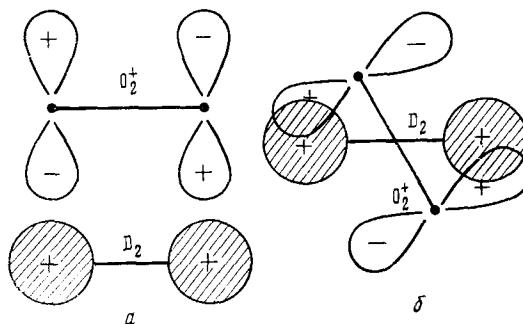
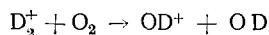


рис. 10 b . Во втором случае реакция (58) разрешена, так как имеется положительное перекрывание орбиталей и при переходе электрона ослабляется связь реагентов. Аналогичная реакция



запрещена, так как при переходе электрона связи реагентов усиливаются. Это хорошо согласуется с экспериментальными данными [138]: найдено, что сечение образования OD^+ при столкновениях O_2^+ и D_2 больше, чем при столкновениях D_2^+ и O_2 .

* * *

Рассмотренные в обзоре примеры показывают, что широкие возможности для детальных экспериментальных исследований элементарного акта реакции физическими методами определяют важную роль изучения ИМР в установлении природы химической реакционной способности, механизма элементарных актов реакций перегруппировки частиц и элементарных актов перераспределения энергии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тальрозе В. Л., Любимова А. К. Докл. АН СССР, 1952, т. 86, с. 909.
2. Тальрозе В. Л. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1952.
3. Talrose V. L., Karachevtsev G. V. In: Reactions under Plasma Conditions. v. 2. Ed. Venugopalan M. New York — London — Sydney — Toronto: Wiley Intersci., 1971, p. 35.
4. Смирнов Б. М. Ионы и возбужденные атомы в плазме. М.: Атомиздат, 1974.
5. Пшежецкий С. Я. Механизм радиационно-химических реакций. М.: Химия, 1968.
6. Данилов А. Д. Химия ионосферы. М.: Гидрометеоиздат, 1967.
7. Field F. N. Adv. Mass Spectrom., 1968, v. 4, p. 645.
8. Волков Н. Ф., Каракецов Г. В., Маруткин А. З., Холодов А. И. Приборы и техн. эксперимента, 1974, № 3, с. 7.
9. Соловьев А. А., Каденцев В. И., Чижов О. С. Успехи химии, 1979, т. 48, с. 1523.
10. Сигел М., Файт В. В. В сб.: Кинетическая масс-спектрометрия и ее аналитические применения. Ред. Тальрозе В. Л. М.: Наука, 1979, с. 132.
11. Гурвич Л. В., Каракецов Г. В., Кондратьев В. Н., Лебедев Ю. А., Медведев В. А., Потапов В. И., Ходеев Ю. С. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. М.: Наука, 1974.
12. Кабачник М. П. Успехи химии, 1979, т. 48, с. 1523.
13. McDaniel E. W., Cermak V., Dalgararn A., Ferguson E. E., Friedman L. Ion-Molecule Reactions. New York — London — Sydney — Toronto: Wiley Intersci., 1970.
14. Ion-Molecule Reactions. v. 1, 2. Ed. Franklin J. L. New York: Butterworth, 1972.
15. Interactions between Ions and Molecules. Ed. Ausloos P. New York: Pergamon Press, 1975.
16. Lias S. G., Ausloos P. Ion-Molecule Reactions. Washington: Am. Chem. Soc., 1975.
17. Варин Л. И., Джагацян Р. В., Каракецов Г. В., Потапов В. К., Тальрозе В. Л. Ионно-молекулярные реакции в газах. М.: Наука, 1979.

18. Gas Phase Ion Chemistry, v. 1, 2/Ed. Bowers M. T. New York — San Francisco — London: Acad. Press, 1979.
19. Kinetics of Ion-Molecule Reactions, Ed. Ausloos P. New York: Plenum Press, 1979.
20. *Talrose V. L.* Pure Appl. Chem., 1962, v. 5, p. 455.
21. *Потапов В. К.* Докл. АН СССР., 1968, т. 183, с. 386.
22. *Акопян М. Е., Вильсов Ф. И., Комаров М. С., Павленко В. А., Потапов В. К., Шерешевский А. М.* Химия высоких энергий, 1969, т. 3, с. 483.
23. *Chupka W. A.* In: Ion-Molecule Reactions, v. 1. Ed. Franklin J. L. New York: Butterworth, 1972, p. 15.
24. *Акопян М. Е.* В сб.: Физика вакуумного ультрафиолетового излучения. Киев: Наукова думка, 1974, с. 113.
25. *Koyno I., Tanaka K.* J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 4858.
26. *Тальрозе В. Л., Франкевич Е. Л.* Ж. физ. химии, 1960, т. 34, с. 2709.
27. *Карачевцев Г. В., Тальрозе В. Л.* Кинетика и катализ, 1967, с. 8, с. 5.
28. *Bourne A. J., Danby C. J. J. Sci. Instrum.*, 1968, v. 1, p. 155.
29. *Herod A. A., Harrison A. G.* Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1970, v. 4, p. 415.
30. *Bonner R. F., Lawson G., Told J. F.* J. Ibid., 1972, v. 10, p. 197.
31. *Beauchamp J. L.* Ann. Rev. Phys. Chem., 1972, v. 22, p. 527.
32. *Карачевцев Г. В., Хованский Ю. К.* Приборы и техника эксперимента, 1972, № 6, с. 5.
33. *Леман Т., Берси М.* Спектроскопия ионного циклотронного резонанса. М.: Мир, 1980.
34. Lecture Notes in Chemistry. Ion Cyclotron Resonance Spectroscopy. Ed. Hartmann H., Wanzenek K. P. Berlin: Springer, 1980.
35. *Smith D., Adams N. G.* Gas Phase Ion Chemistry, v. 1. Ed. Bowers T. New York — San Francisco — London: Acad. Press, 1979, p. 2.
36. *Lindinger W., Albritton D. L., McFarland M., Fehsenfeld F. C., Schmeltekopf A. L.* J. Chem. Phys., 1975, v. 62, p. 4101.
37. *Albritton D. L.* Kinetics of Ion-Molecule Reactions. Ed. Ausloos P. New York: Plenum Press, 1979, p. 119.
38. *Futrell J. H., Abramson F. P.* In: Ion-Molecule Reactions in the Gas Phase. Adv. Chem. Ser., 58. Washington, 1966, p. 107.
39. *Teloy E., Gerlich D.* Chem. Phys., 1974, v. 4, p. 417.
40. *Smith D. L., Futrell J. H.* Int. J. Mass Spectrom. Ion. Phys., 1974, v. 14, p. 171.
41. *Gentry W. R.* Gas Phase Ion Chemistry, v. 2. Ed. Bowers M. T., New York — San Francisco — London: Acad. Press, 1979, ch. 5.
42. *Gentry W. R.* Kinetics of Ion-Molecule Reactions. Ed. Ausloos P. New York: Plenum Press, 1979, p. 81.
43. *Беляев В. А., Брежнев Б. Г., Ерастов Е. М.* Ж. эксперим. теор. физики, 1967, т. 52, с. 1170.
44. *Кирьяков Н. В., Маркин М. И., Тальрозе В. Л.* Химия высоких энергий, 1979, т. 13, с. 205.
45. *Ottinger Ch.* In: Electron and Atomic Collisions. Ed. Watel G. Amsterdam: North-Holland, 1978, p. 639.
46. *Kusunoki I., Ottinger Ch.* J. Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 4227.
47. *Перов А. А., Куприянов С. Е., Манвелян Р. В.* Успехи химии, 1975, т. 44, с. 1169.
48. Collision Spectroscopy. Ed. Cooks R. G. New York — London: Plenum Press, 1978.
49. *Cacace F.* Kinetics of Ion-Molecule Reactions. Ed. Ausloos P. New York: Plenum Press, 1979, p. 199.
50. *Мак-Даниэль И.* Процессы столкновений в ионизованных газах. М.: Мир, 1967.
51. *Su T., Bowers M. T.* Gas Phase Ion Chemistry, v. 1. Ed. Bowers M. T. New York — San Francisco — London: Acad. Press, 1979, p. 84.
52. *Chesnavich W. J., Su T., Bowers M. T.* Kinetics of Ion-Molecule Reactions. Ed. Ausloos P. New York: Plenum Press, 1979, p. 31.
53. *Talrose V. L., Vinogradov P. S., Larin I. K.* Gas Phase Ion Chemistry, v. 1. Ed. Bowers M. T. New York — San Francisco — London: Acad. Press, 1979, p. 305.
54. *Никитин Е. Е.* Успехи химии, 1974, т. 43, с. 1905.
55. *Kaufman J. J.* Kinetics of Ion-Molecule Reactions. Ed. Ausloos P. New York: Plenum Press, 1979, p. 1.
56. *Eyring H., Hirschfelder J. O., Taylor H. S.* J. Chem. Phys., 1936, v. 4, p. 479.
57. *Bates D. R.* Proc. Roy. Soc., 1978, v. A360, p. 1.
58. *Тальрозе В. Л.* Изв. АН СССР, сер. физ., 1960, т. 24, с. 1001.
59. *Фирсов О. Б.* Ж. эксперим. теор. физики, 1962, т. 42, с. 1307.
60. *Никитин Е. Е.* Теор. эксперим. химия, 1965, т. 1, с. 428.
61. *Pechukas Ph., Light J. C.* J. Chem. Phys. 1965, v. 42, p. 3281.
62. *Wolf F. A., Haller J. L.* Ibid., 1970, v. 52, p. 5910.
63. *Chesnavich W. J., Bowers M. T.* Gas Phase Ion Chemistry, v. 1. Ed. Bowers M. T. New York — San Francisco — London: Acad. Press, 1979, p. 119.
64. *Карачевцев Г. В.* Химия высоких энергий, 1970, т. 4, с. 387.
65. *Никитин Е. Е., Уманский С. Я.* В сб.: Химия плазмы, вып. 1. Ред. Смирнов Б. М. М.: Атомиздат, 1974, с. 8.
66. *Pechukas Ph.* In: Dynamics of Molecular Collisions. Ed. Miller W. H. New York: Plenum Press, 1976.
67. *Буланцев Ю. З., Фомин О. К.* Теор. эксперим. химия, 1980, т. 16, с. 315.
68. *Leger L. J., Meissel G. G., Tiernan T. O.* J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 4319.
69. *Chesnavich W. J., Bowers M. T.* Ibid., 1978, v. 68, p. 901.

70. Chesnavich W. J., Bowers M. T. *J. Phys. Chem.*, 1979, v. 83, p. 900.
71. Miller W. H. *J. Chem. Phys.*, 1976, v. 65, p. 2216.
72. Knewstubb P. F. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 1972/73, v. 10, p. 371.
73. Potzinger P., Lampe F. W. *J. Phys. Chem.*, 1971, v. 75, p. 13.
74. Anicich V. G., Bowers M. T. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 1974, v. 13, p. 359.
75. Blint R. J., Mahan T. B., Beachamp J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, v. 96, p. 1269.
76. Bursley M. M., Elwood T. A., Hoffman M. K., Leman T. A., Tesarek J. M. *Anal. Chem.*, 1970, v. 42, p. 1370.
77. Benezrd S. A., Bursley M. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, v. 94, p. 1024.
78. Meot-Ner M., Field F. H. *J. Chem. Phys.*, 1976, v. 64, p. 277.
79. Филд Ф. Х., Меот-Нер М. В сб.: *Кинетическая масс-спектрометрия и ее аналитические применения*. Ред. Тальрозе В. Л. М.: Наука, 1979, с. 72.
80. Pierce R. C., Porter R. F. *J. Phys. Chem.*, 1974, v. 78, p. 93.
81. Lias S. G., Eyler J. R., Ausloos P. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 1976, v. 19, p. 219.
82. Neilson P. V., Bowers M. T., Chan M., Davidson W. R., Ane D. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, v. 100, p. 3649.
83. Brauman J. I. см. [19], п. 153.
84. Meot-Ner M. см. [18], в. 1, п. 197.
85. Хираока К., Кебаре П. В сб.: *Кинетическая масс-спектрометрия и ее аналитические применения*. Ред. Тальрозе В. Л. М.: Наука, 1979, 143.
86. Ceyer S. T., Tiedemann P. W., Ng C. Y., Mahan B. H., Lee Y. T. *J. Chem. Phys.*, 1979, v. 70, p. 2138.
87. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е., Резников А. И., Уманский С. Я. *Термические бимолекулярные реакции в газах*. М.: Наука, 1976.
88. Johnson H. S., Parr C. *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, v. 85, p. 2544.
89. Johnson H. S. *Gas Reaction Rate Theory*. New York: The Ronald Publ. Co., 1966.
90. Караваев Г. В., Маруткин А. З., Тальрозе В. Л., Ткаченко С. П. В сб.: *Кинетическая масс-спектрометрия и ее аналитические применения*. Ред. Тальрозе В. Л. М.: Наука, 1979, с. 122.
91. Караваев Г. В., Маруткин А. З., Тальрозе В. Л., Ткаченко С. П. *Химия высоких энергий*, 1979, т. 13, с. 11.
92. Караваев Г. В., Матюк В. М., Потапов В. К., Прокофьев А. А. Там же, 1980, т. 14, с. 81.
93. Иванов В. В., Тихомиров М. В. *Докл. АН СССР*, 1969, т. 188, с. 387.
94. Иванов В. В., Каминский В. А., Тихомиров М. В., Туницкий Н. Н. *Химия высоких энергий*, 1969, т. 3, с. 539.
95. Douglas C. H., McClure D. J., Gentry W. R. *J. Chem. Phys.*, 1977, v. 67, p. 4931.
96. Stine J. R., Muckerman J. T. *Ibid.*, 1978, v. 68, с. 185.
97. Караваев Г. В., Маруткин А. З., Савкин В. В., Тальрозе В. Л. *Химия высоких энергий*, 1981, т. 15, с. 99.
98. Салем Л. *Успехи химии*, 1970, т. 39, с. 1494.
99. Хадсон Р. Ф. Там же, 1976, т. 45, с. 416.
100. Дьюар М., Догерти Р. *Теория возмущений молекулярных орбиталей в органической химии*. М.: Мир, 1977.
101. Радиге А. А. В сб.: *Химия плазмы*. Вып. 2. Ред. Смирнов Б. М. М.: Атомиздат, 1975, с. 3.
102. Лавровская Г. К., Маркин М. И., Тальрозе В. Л. *Кинетика и катализ*, 1961, т. 2, с. 211.
103. Talrose V. L., Karachevtsev G. V. *Adv. Mass. Spectrom.*, 1966, v. 3, p. 211.
104. Wyatt J. R., Stratton L. M., Snyder S. C., Hierl P. M. *J. Chem. Phys.*, 1975, v. 62, p. 2555.
105. Wyatt J. R., Stratton L. M., Snyder S. C., Hierl P. M. *Ibid.*, 1976, v. 64, p. 3757.
106. Mahan B. H. *Ibid.*, 1971, v. 55, p. 1436.
107. Bohme D. K., Hasted J. B., Ong P. P. *Chem. Phys. Letters*, 1967, v. 1, p. 259.
108. Bohme D. K., Hasted J. B., Ong P. P. *J. Phys.*, 1968, v. B1, p. 879.
109. Kaufman J. J. *J. Chem. Phys.*, 1969, v. 50, p. 1942.
110. Talrose V. L., Markin M. I., Larin I. K. *Disc. Faraday Soc.*, 1962, v. 33, p. 257.
111. Hopper D. G. *J. Chem. Phys.*, 1980, v. 72, p. 3679.
112. McForland M., Albritton D. L., Fehsenfeld F. C., Ferguson E. E., Schmeltekopf A. L. *Ibid.*, 1973, v. 59, p. 6620.
113. Field F. H., Meot-Ner M. *J. Phys. Chem.*, 1974, v. 78, p. 1773.
114. Голубков Г. В., Иванов Г. К. *Теор. эксперим. химия*, 1971, т. 7, с. 247.
115. Иванов Г. К., Саясов Ю. С. Там же, 1967, т. 3, с. 172, 331.
116. Fehsenfeld F. C., Albritton D. L., Fournier J. A., Govers T. R. *J. Chem. Phys.*, 1974, v. 61, p. 2150.
117. Tanaka K., Betowski L. D., Machay G. J., Bohme D. L. *Ibid.*, 1976, v. 65, p. 3203.
118. Giese C. F. In: *Ion-Molecule Reactions in the Gase Phase*. *Adv. Chem. Ser.*, 58. Washington, 1966, p. 20.
119. George T. F., Ross J. J. *Chem. Phys.*, 1977, v. 55, p. 3851.
120. Jarrold M. F., Birkinshaw K., Hirst D. M. *Mol. Phys.*, 1980, v. 39, p. 787.
121. Schafer J., Henis J. M. S. *J. Chem. Phys.*, 1968, v. 49, p. 5377.
122. Schafer J., Henis J. M. S. *Ibid.*, 1969, v. 51, p. 467.
123. Henis J. N. S., Tripodi M. K., Sefcik M. D. *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, v. 96, p. 1660.
124. Виноградов П. С., Караваев Г. В., Травина О. А., Тальрозе В. Л. *Химия высоких энергий*, 1977, т. 11, с. 403.

125. Карапчев Г. В., Маруткин А. З., Тальрозе В. Л. Там же, 1979, т. 13, с. 483.
126. Adams N. G., Smith D. J. Phys., 1976, v. B9, p. 1439.
127. Smith D., Adams N. C., Miller T. M. J. Chem. Phys., 1978, v. 69, p. 308.
128. Frobin W., Schlier Ch., Stein K., Taylor E. Ibid., 1977, v. 67, p. 5505.
129. Ладанов А., Прокофьев А. А., Карапчев Г. В., Потапов В. К. Химия высоких энергий, 1982, т. 16, с. 104.
130. Griffing V., Vanderlice J. T. J. Chem. Phys., 1955, v. 23, p. 1039.
131. Henchman M. Interactions between Ions and Molecules. Ed. Ausloos P. New York: Plenum Press, 1975, p. 15.
132. Lifshitz C., Wu R. L. C., Tiernan T. O. J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 2040.
133. Benschlichter C. W., O'Neil S. V., Preston R. K., Schaefer H. F. J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 1286.
134. Вудворд Р., Хоффман Р. Сохранение орбитальной симметрии. М.: Мир, 1971. 98 с.
135. Jackson R. A. J. Chem. Soc. (B), 1970, p. 58.
136. Pearson R. G. Pure Appl. Chem., 1971, v. 27, p. 145.
137. Пирсон Р. Правила симметрии в химических реакциях. М.: Мир, 1979.
138. Карапчев Г. В., Прокофьев А. А., Журкин Е. С. Химия высоких энергий, 1979, т. 13, с. 408.
139. Карапчев Г. В., Маруткин А. З., Тальрозе В. Л. Там же, 1979, т. 13, с. 483.
140. Карапчев Г. В., Маруткин А. З., Тальрозе В. Л. Кинетика и катализ, 1981, т. 22, с. 596.
141. Карапчев Г. В., Савкин В. В. Химическая физика, 1982, т. 1, с. 875.

Московский физико-технический институт,
Долгопрудный