

Трехчастичные ионно-молекулярные процессы

Г.В.Карачевцев, П.С.Виноградов

Московский физико-технический институт

141700 Долгопрудный Московской области, Институтский пер., 9, факс (095) 408–6869

Институт энергетических проблем химической физики Российской академии наук

117829 Москва, Ленинский просп., 38/2, факс (095) 137–8258

Рассмотрены теоретические модели, используемые при исследовании трехчастичных ионно-молекулярных реакций и описаны экспериментальные методы изучения таких процессов. Приведены некоторые результаты экспериментальных исследований, в том числе данные по газофазным реакциям при сверхнизких температурах и индуцированному симметрией частиц кинетическому изотопному эффекту.

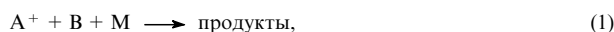
Библиография — 130 ссылок.

Оглавление

I. Введение	605
II. Теоретические модели для трехчастичных реакций	606
III. Экспериментальные методы изучения трехчастичных ионно-молекулярных реакций	610
IV. Температурные зависимости констант скорости ассоциации	612
V. Некоторые результаты исследований	613
VI. Заключение	616

I. Введение

Трехчастичные ионно-молекулярные процессы типа



где A^+ — атомарный или многоатомный ион (в данном случае имеющий положительный заряд), B и M — нейтральные частицы, составляют важный класс реакций, которые могут существенно влиять на состав и электрофизические свойства низкотемпературной плазмы.

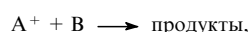
В газофазной химической кинетике под трехчастичными понимают реакции, скорость которых зависит от концентраций компонентов A^+ , B и M . Реакции третьего порядка, скорость которых представляется как

$$W = k_t[A^+][B][M],$$

где k_t — константа скорости, не зависящая от концентрации компонентов, можно рассматривать как частный случай. Такой порядок характерен, например, для реакции ассоциации при достаточно низком давлении.

В широком диапазоне давлений зависимость скорости реакции от концентраций компонентов оказывается более сложной. Эта зависимость определяется совокупностью нескольких процессов: образованием промежуточных состояний (с определенным спектром времен жизни), распадом данных состояний по разным каналам (в различные

квантовые состояния с учетом законов сохранения), а также обменом энергией между частицами и ее внутримолекулярной конверсией. Следует отметить, что скорости и соотношения между каналами некоторых экзотермических реакций, формально представляемых как реакции второго порядка



могут зависеть от давления буферного газа. Для некоторых ионно-молекулярных процессов зависимость может быть заметной уже при давлении в несколько Торр.

Большинство работ по трехчастичным ионно-молекулярным процессам посвящено исследованию реакций ассоциации. Диапазон давлений, при которых проводились количественные измерения констант скорости[†] обычно не превышал 10 Торр. Наиболее надежные значения констант скорости дает масс-спектрометрический метод, когда реакции происходят в потоке или при дрейфе ионов в электрическом поле при давлениях буферного газа ~ 1 Торр. В таких условиях для большинства исследованных систем с небольшим числом атомов наблюдается третий порядок реакции. С увеличением числа атомов (для некоторых систем, начиная с семи–восьми) устанавливается переходный режим, соответствующий изменению порядка реакции с третьего на второй.

Важное значение процессов ассоциации обусловлено тем, что именно состав положительных ионов во многом определяет скорость гибели свободных электронов — один из основных параметров, характеризующих свойства ионизированного газа. Значения коэффициентов рекомбинации различных типов положительных ионов с электронами могут различаться на порядки. Проиллюстрируем это двумя примерами.

Г.В.Карачевцев. Кандидат физико-математических наук, до 1998 г. — доцент МФТИ.

П.С.Виноградов. Кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник ИЭПХФ РАН. Телефон: (095) 939–7954. Область научных интересов: газофазные процессы с участием заряженных частиц, химия верхней атмосферы.

[†] Вернее, эффективных констант скорости, поскольку такие процессы не являются элементарными в строгом смысле слова.

В плазме инертных газов трехчастичная ассоциация приводит к образованию молекулярных ионов He_2^+ , Ne_2^+ , Ar_2^+ , которые рекомбинируют с электронами значительно эффективнее (в процессах диссоциативной рекомбинации), чем соответствующие атомарные ионы, имеющие другой механизм нейтрализации.

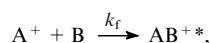
В атмосфере Земли с уменьшением высоты, начиная с D -слоя (область на высоте 75–90 км), трехчастичная ассоциация оказывает существенное влияние на кинетику ионных процессов. В ходе натурных ракетных измерений были обнаружены комплексные ионы в D -слое.^{1,2} Образование комплексных (кластерных) положительных ионов приводит к уменьшению концентрации свободных электронов, так как коэффициенты диссоциативной рекомбинации для этих ионов примерно на два порядка больше, чем для некластеризованных первичных ионов. В стратосфере Земли, где основным источником ионизации являются высокоэнергетические межгалактические частицы, ионная химия полностью определяется превращениями положительных и отрицательных кластерных ионов.^{3,4}

Трехчастичные процессы играют важную роль в аналитической масс-спектрометрии высокого давления,^{5,6} например, при использовании методов химической ионизации и ионизации при атмосферном давлении, а также в плазменной хроматографии.^{7,8} Тримолекулярные реакции могут конкурировать с некоторыми медленными бимолекулярными реакциями обмена частицами^{9–17} и процессами обмена энергией.^{11, 18–20}

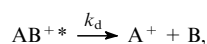
В настоящем обзоре рассмотрены особенности трехчастичных ионно-молекулярных реакций, применение разработанных теорий к процессам с участием ионов, среди которых особое место занимают теории, основанные на статистических подходах. Описаны экспериментальные методы исследования тримолекулярных реакций. Отдельный раздел посвящен анализу результатов исследований процессов, происходящих при очень низких температурах.

II. Теоретические модели для трехчастичных реакций

Трехчастичные реакции состоят из нескольких стадий. Линдемандовская схема трехчастичной ассоциации достаточно упрощена, но тем не менее с ее помощью можно составить качественное представление о многостадийном характере процесса. На первой стадии предполагается образование при бимолекулярном столкновении возбужденного комплекса, который затем может спонтанно распасться на исходные частицы

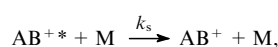


где k_f — константа скорости образования столкновительного комплекса,



где k_d — константа скорости спонтанного распада столкновительного комплекса.

Параллельно с распадом может происходить стабилизация возбужденного комплекса при столкновении с третьей частицей M



где k_s — константа скорости столкновительной стабилизации возбужденного комплекса. Если концентрация AB^{+*} квазистационарна, то скорость, например, процесса ассоциации можно представить как

$$W_a = \frac{d[AB^+]}{dt} = k_s[M][AB^{+*}] = k_f k_s \frac{[A][B][M]}{k_d + k_s[M]}.$$

Константа скорости трехчастичной реакции k_t (имеющая третий порядок и размерность $\text{см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$) равна

$$k_t = \frac{k_f k_s}{k_d + k_s[M]}. \quad (2)$$

В пределе низких давлений, когда

$$[M] \ll \frac{k_d}{k_s},$$

k_t не зависит от $[M]$

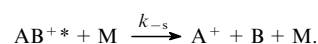
$$k_t = \frac{k_f k_s}{k_d}.$$

Если неравенство (2) не выполняется, константу скорости ассоциации обычно представляют в виде эффективной константы скорости квазимолекулярной реакции второго порядка (размерность $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$), зависящей от $[M]$:

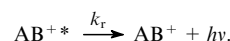
$$k_{\text{ef}} = \frac{k_f k_s [M]}{k_d + k_s [M]}.$$

Зависимость от $[M]$ пропадает только в пределе высоких давлений, при этом $k_{\text{ef}} = k_{\infty} = k_f$.

Некоторые исследователи добавляют в схему формально возможный процесс разрушения комплекса AB^{+*} при столкновениях с M



Отметим, что в схеме не учитывается радиационная стабилизация



Этот процесс не требует стабилизации третьей частицей и может конкурировать со стабилизацией только при очень малых концентрациях M ($[M] \leq k_r/k_s$).

В основе модели Линдемана лежат идеи формальной кинетики. Тем не менее модель указывает на ключевую роль промежуточного возбужденного комплекса AB^{+*} . Именно образование этого комплекса с энергией, достаточной для его распада, позволяет применять при рассмотрении трехчастичной ассоциации многие подходы, разработанные при исследовании процессов мономолекулярного распада.^{21–25}

Важную роль в превращениях комплекса AB^{+*} играет энергообмен, включающий как процессы внутримолекулярной конверсии энергии высоковозбужденной частицы AB^{+*} («активной молекулы» в терминологии теории мономолекулярного распада), так и обмена энергией с буферным газом (столкновительной релаксации – активации). Современные теоретические подходы, применяемые для описания энергообмена и реакций высоковозбужденных многоатомных молекул, а также результаты оптических экспериментальных исследований этих процессов достаточно подробно описаны в обзоре²⁶.

1. Ассоциация атомарных частиц

В самом простом случае, когда A^+ и B — атомарные частицы, для расчета констант скорости можно использовать метод траекторий. Полезно рассмотреть также другие оценки, дающие качественное представление о значениях констант скорости таких реакций.

Для ионно-атомных процессов при низких энергиях k_f и k_s взаимодействия ион–нейтральная частица определяются дальнедействующим потенциалом и имеют типичное значение $10^{-9} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Минимальное время жизни столкнови-

тельного комплекса $\tau_c = 1/k_d$ можно приближенно оценить как время пребывания одной частицы вблизи другой, т.е. как отношение нескольких характерных размеров атомов к скорости их относительного движения. Такая оценка дает порядок величины $k_d \simeq 10^{13} \text{ с}^{-1}$ и порядок константы скорости ассоциации одноатомных частиц $k_t \simeq 10^{-31} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$ (см.^{21,27}).

Отметим интересный подход к оценке константы скорости ионно-атомной ассоциации, основанный на использовании данных о подвижности ионов и поляризуемости атомов. Константа скорости процесса может быть рассчитана по формуле²⁸

$$k = 3.27 \cdot 10^{-27} \frac{Z^{5/2} (\alpha_M m / T m_A)^{3/4}}{\mu_0 (m_A + m_B)} \quad (\text{см}^6 \cdot \text{с}^{-1}), \quad (3)$$

где Z — заряд иона в единицах элементарного заряда; m — отношение

$$m = \frac{m_A m_M}{m_A + m_M},$$

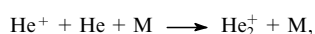
m_A , m_B , m_M — соответственно массы частиц А, В, М в атомных единицах массы; T — температура в К; μ_0 — приведенная подвижность иона в $\text{см}^2 \cdot (\text{В} \cdot \text{с})^{-1}$, оцениваемая по формуле Ланжевена (справедливой, если частицы А и М разные)

$$\mu_0 = 13.8 \frac{\alpha_B m_A m_B}{m_A + m_B},$$

α_B и α_M — поляризуемости В и М в $10^{-23} \cdot \text{см}^3$. В расчетах используются экспериментально измеренные значения подвижности μ_0 . Предпосылки такого подхода обусловлены тем, что подвижность определяется поперечным сечением и кинематикой соударений, т.е. характеристики передачи энергии при столкновениях усредняются.

Формула (3) достаточно хорошо описывает экспериментальные данные для атомарных частиц, и ее можно использовать для получения надежных оценок констант скорости ассоциации при температурах 70–300 К. Близкие расчетные значения констант дает подход, предложенный в работе²⁹.

Квантово-механический расчет с учетом туннелирования частиц через центробежный барьер (т.е. с учетом резонансных квазисвязанных состояний) даже для реакции легких частиц, например,



дает поправку (менее 20% при комнатной температуре) к данным классического расчета.³⁰

Существенные несоответствия возникают при очень низких температурах. Экспериментальные результаты для охлажденного до 1 К потока, полученного после истечения газа через сопло,^{31–34} не согласуются с температурной зависимостью, вытекающей из формулы (3). Причины такого различия пока неизвестны. Возможно, что для согласования экспериментальных данных и расчета требуется учет квантовых эффектов в процессах рассеяния.³⁵ Эти эффекты отмечены, например, в исследованиях подвижности ионов в газовой среде при низких температурах.^{36–38} Кроме того, при очень низких температурах газа на динамику столкновительного комплекса может оказывать влияние тепловое инфракрасное излучение относительно «горячих» стенок.³⁹ Такое излучение влияет на перераспределение энергии в системе, что сказывается на продолжительности жизни промежуточного комплекса.

Описанный выше подход представляет интерес для оценки констант скорости ассоциации электронно-возбужденных атомарных ионов. Известно, что подвижность таких ионов может отличаться от подвижности ионов в основном состоянии.⁴⁰ Различие обусловлено частичным переносом электронной плотности с нейтральной частицы на ион при их столкновениях. Перенос возможен на достаточно большие

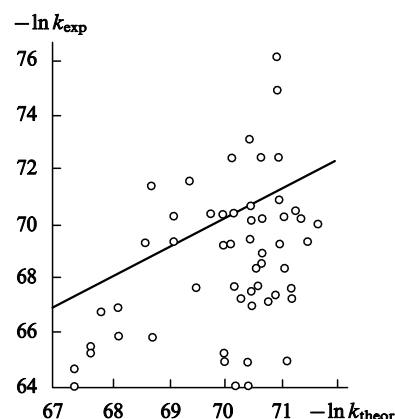


Рис. 1. Корреляция экспериментальных и вычисленных по формуле (3) констант скорости реакций ассоциации с участием молекулярных ионов.⁴¹

расстояния (10 Å). Это приводит к уменьшению эффективной поляризуемости нейтральной частицы и должно повлиять на сечение соударений и константу скорости ассоциации.

Анализ, проведенный в работе⁴¹, показал, что имеющиеся экспериментальные данные по константам скорости ассоциации с участием многоатомных частиц плохо описываются формулой (3). Тем не менее при сравнении экспериментальных и расчетных данных, представленных на рис. 1, можно сделать следующие качественные выводы: точки, лежащие выше прямой, характеризующей равенство измеренных и рассчитанных по формуле (3) констант скорости, соответствуют образованию комплексов с высокой энергией связи (более 1.5 эВ); точки, лежащие ниже прямой, соответствуют образованию слабосвязанных комплексов. Такая корреляция обусловлена спецификой процессов энергообмена в многоатомных системах и может быть объяснена на основании более строгих теоретических подходов, использующих статистическую теорию.

Чисто качественно расхождение расчетных и экспериментальных данных можно объяснить тем, что характерное время жизни комплекса достаточно велико по сравнению с тем, которое определяется кинематикой столкновений «точечных» частиц, не имеющих молекулярной структуры. Увеличение времени жизни комплекса для молекулярных систем практически не сказывается на его подвижности, но приводит к повышению константы скорости ассоциации.

Для слабосвязанных комплексов завышенные расчетные значения констант скорости процессов с участием молекулярных частиц можно объяснить уменьшением эффективности стабилизации комплексов. При столкновении с третьей частицей последняя забирает относительно малую долю избыточной внутренней энергии комплекса ($\sim kT$). Поэтому даже после столкновения на внутренних степенях свободы комплекса остается еще достаточно энергии для его распада.

2. Некоторые особенности взаимодействия ионов с молекулами

Существуют близкие аналогии между тримолекулярными реакциями с участием только нейтральных частиц^{42,43} и ионно-молекулярными реакциями. Вместе с тем имеются и различия, обусловленные характером взаимодействия ионов с нейтральными частицами. Для них характерно большее дальное действие, чем для сталкивающихся нейтральных частиц. Кроме того, имеются определенные особенности и при взаимодействиях на малых расстояниях.

Специфика взаимодействия на больших расстояниях приводит к тому, что сечения ионно-молекулярных столкновений, а значит, и константы скорости соударений существенно больше, чем соответствующие величины для нейтральных частиц. Образование столкновительного комплекса происходит на первой стадии трехчастичных процессов, и это является одной из причин того, что для заряженных частиц скорость всего процесса оказывается выше, чем для нейтральных частиц.

Типичные значения констант скорости соударений ионов с молекулами при комнатной температуре имеют порядок величины $10^{-9} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Поэтому можно ожидать больших на $\sim 2-3$ порядка значений констант скорости для трехчастичных реакций ионов по сравнению со сходными реакциями нейтральных частиц в пределе малых давлений из-за больших значений $k_f k_s$.

Зависимость константы скорости столкновений от энергии поступательного движения частиц определяется главным образом поляризационным взаимодействием (т.е. взаимодействием иона с наведенным диполем) и взаимодействием ион-постоянный диполь, когда ион обладает постоянным дипольным моментом μ_d . Если предположить, что диполь всегда ориентирован вдоль радиуса-вектора $\mathbf{r}$, соединяющего сталкивающиеся частицы, рассматриваемые как материальные точки, то соответствующий эффективный потенциал имеет вид

$$U_{\text{ef}} = \frac{L^2}{2\mu r^2} - \frac{\alpha q^2}{2r^4} - \frac{\mu_d q}{r^2}, \quad (4)$$

где L — орбитальный момент количества движения, μ — приведенная масса, α — поляризуемость нейтральной частицы, q — заряд иона. Первое слагаемое — центробежный потенциал — учитывает тот факт, что относительное движение происходит в центральном ионе. Если молекула не полярная ($\mu_d = 0$, ланжевеновская модель), то константа скорости соударений определяется выражением⁴⁴

$$k_L = 2\pi q \sqrt{\frac{\alpha}{\mu}}. \quad (5)$$

Если нейтральная частица обладает дипольным моментом, динамика процесса столкновения становится существенно сложнее. Формула (4) соответствует модели так называемого запертого диполя (locked dipole) и не учитывает вращение диполя, которое тем ближе к свободному, чем больше $\mathbf{r}$. Одной из координат поверхности потенциальной энергии взаимодействующих на больших расстояниях частиц $U(\mathbf{r}, 0)$, является угол между направлением оси диполя и радиусом-вектором (θ)

$$U(\mathbf{r}, 0) = -\frac{\alpha q^2}{2r^4} - \mu_d \frac{q}{r^2} \cos \theta.$$

Влияние ион-дипольного взаимодействия на константы скорости столкновений изучено достаточно подробно,⁴⁵⁻⁴⁷ и разработаны процедуры вычисления значений этих констант.^{45, 48}

Несмотря на то, что ион-дипольное взаимодействие является дальнедействующим ($\sim 1/r^2$), его вклад в полное сечение столкновения не столь велик по сравнению с вкладом в случае запертого диполя. Из-за вращения диполя до некоторой степени усредняются временные фазы притяжения ($\cos \theta > 0$) и отталкивания ($\cos \theta < 0$), а суммарный эффект оказывается сравнимым со вкладом от поляризационного взаимодействия, но при этом появляется зависимость константы скорости столкновений от температуры.

Для некоторых молекул поляризуемость α может быть анизотропной, т.е. зависеть от ориентации молекулы в электрическом поле. Однако, учитывая зависимость (5) и

описанный выше эффект усреднения, можно отметить, что вклад этой анизотропии невелик (обычно $< 10\%$). Если молекула обладает квадрупольным моментом Q , анизотропия α также имеет место. Соответствующий вклад в потенциал взаимодействия определяется уравнением

$$U_Q(r, \theta) = \frac{1}{2} \frac{Qq(3 \cos^2 \theta - 1)}{r^3}.$$

Оценки показывают, что вклад в константу скорости столкновений за счет ион-квадрупольного взаимодействия ($\propto Q^{2/3}/\alpha^{1/2}$) по сравнению с ланжевеновской константой не очень велик ($\sim 10\%$). Относительно малыми являются и вклады за счет других типов взаимодействий, пропорциональных величине $-1/r^N$ (показатель N зависит от типа взаимодействия).⁴⁵

Суммируя сказанное выше, отметим, что взаимодействие ионов с молекулами и атомами на больших расстояниях определяется в основном электростатическими силами, представляемыми в виде суммы слагаемых с различными показателями N . Главный вклад в константу скорости соударений дает практически изотропное поляризационное взаимодействие ($\propto 1/r^4$). Для дипольных молекул, у которых вращение диполя не «заморожено» на больших расстояниях, вклад в константу за счет ион-дипольного взаимодействия может быть сравним с ланжевеновской константой только при достаточно большом дипольном моменте (> 3 единиц Дебая).

Ланжевеновская модель дает достаточно точные оценки реальных значений констант скорости столкновений при энергиях поступательного движения частиц от 0.01 до 1 эВ. Для типичного значения $k_L = 10^{-9} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ сечение $\sigma(v) = k_L/v = 3.3 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$ при начальной ($\mathbf{r} = \infty$) скорости относительного движения частиц $v = 3 \cdot 10^{-14} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$. При этом максимальное значение прицельного параметра $b^*(v)$, при котором может произойти столкновение, составит

$$b^*(v) = \left[\frac{\sigma(v)}{\pi} \right]^{1/2} = 10.5 \text{ Å},$$

а значение радиуса «закручивания» $r_c(v)$, при котором потенциал $U_{\text{ef}}(\mathbf{r}, v)$ достигает максимума (или вершины «центробежного горба»),

$$r_c(v) = \sqrt{2} b^*(v) = 7.4 \text{ Å}.$$

Это значение существенно больше характерных атомных размеров и размеров малых молекул. Критерием столкновения является превышение начальной поступательной энергии над величиной $U_{\text{ef}}(r_c)$, т.е. прохождение изображающей точки над «центробежным горбом» в область малых расстояний.

Величину r_c можно считать условной границей, разделяющей области взаимодействия на малых и больших расстояниях. По значению r_c можно приблизительно судить о положении «критической» поверхности (переходного состояния) при теоретическом анализе процессов с использованием статистических и квазиравновесных подходов. Реальное положение этой поверхности должно определяться более точными вариационными методами. Соответствующие критерии находятся, например, из условия

$$\frac{\partial [W_{s-1}(E - U(r), r)]}{\partial r} = 0,$$

где $W_{s-1}(E - U(r), r)$ — сумма допустимых состояний для всех степеней свободы, кроме координаты реакции r , в интервале энергий $E - U(r)$; E — полная энергия.

При малых расстояниях представление взаимодействия между частицами в виде суммы электростатических взаимодействий оказывается неприемлемым. В этом случае исполь-

зуют различные квантово-химические методы (*ab initio* и модификации полумпирических методов). В настоящее время, применяя компьютерные программы, можно с достаточной точностью рассчитывать оптимальные геометрии стабильных ионных комплексов, энергии их диссоциации, частоты нормальных мод колебаний, вращательные постоянные. А эти данные позволяют найти константы равновесия и другие кинетические характеристики.

Сравнивая ионно-молекулярные процессы и процессы с участием нейтральных частиц, отметим, что энергии связи комплексов A^+B — продуктов ассоциации молекулярного иона, образованного из стабильной молекулы A и стабильной молекулы B , — зачастую оказываются существенно выше, чем энергии связи ван-дер-ваальсовых кластеров AB . При малых расстояниях типична делокализация заряда; распределение эффективного заряда между частицами можно представить как $A^{+(1-\delta)}B^{\delta+}$.

Интересно, что некоторые стабильные комплексные ионы, например $(O_2)_2^+$, $(CO)_2^+$, $(NO)_2^+$, имеют зигзагообразную структуру, т.е. оси молекул O_2 , CO и NO не коллинеарны, но параллельны друг другу и находятся в одной плоскости. Отметим также, что мультиплетность основного состояния комплекса $(O_2)_2^+$ равна четырем, а это значит, что данное состояние получается при параллельных спинах иона (дублет) и молекулы O_2 (триплет).

Основными продуктами реакций органических молекулярных ионов с исходными молекулами $A^+ + A$ чаще всего являются протонированные ионы AH^+ . В продуктах ассоциации таких ионов (протонированных димерах AH^+A) частицы A оказываются неэквивалентными, т.е. имеют различную структуру и эффективный заряд. Структуру комплексного иона следует представлять в виде $A-H^+-A$, где одна из связей больше другой на 40–60%.

Таким образом, ионно-молекулярные взаимодействия характеризуются большими, по сравнению с взаимодействиями нейтральных частиц, сечениями столкновений и более широкими «потенциальными ямами» при взаимодействиях на малых расстояниях. Однако, несмотря на эти особенности, основополагающие идеи теорий, применяемых для трехчастичных ионно-молекулярных процессов и процессов с участием нейтральных частиц, одинаковы. Тем не менее чисто технические детали при расчетах конкретных систем могут существенно отличаться.

3. Статистические методы расчета констант скорости трехчастичных реакций

Статистические подходы используются для теоретических расчетов скоростей химических реакций уже около 70 лет. Наиболее известными среди них являются теория активированного комплекса, метод РРКМ (квазиравновесная теория), статистическая теория в фазовом объеме (phase space theory) с учетом сохранения момента количества движения. К настоящему времени эти методы достаточно подробно описаны (см., например,^{21–26}).

Широкое применение статистических методов для ионных процессов началось в начале 1950-х годов с появлением статистической теории масс-спектров, с помощью которой проводился расчет распределения осколочных продуктов (каналов распада) по энергиям при ионизации молекул электронами с разными энергиями. Позднее их стали использовать для ионно-молекулярных реакций.

Простейший вид имеет формула теории переходного состояния

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q} \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right),$$

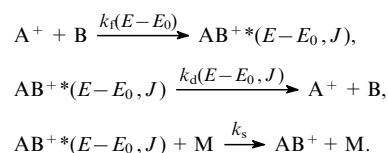
где k_B — постоянная Больцмана, h — постоянная Планка, T — температура, E_a — энергия активации, $Q^\ddagger$ — статисти-

ческая сумма переходного состояния, $Q = Q_A Q_B Q_{tr}$ — произведение статистических сумм реагирующих частиц A и B и поступательной статистической суммы их относительного движения. Микроканоническое уравнение теории РРКМ имеет вид

$$k(E) = \frac{W^\ddagger(E - E_0)}{h\rho},$$

где $W^\ddagger(E - E_0)$ — число состояний (колебательных и вращательных) в диапазоне энергий $(E - E_0)$, E — полная энергия, E_0 — энергия диссоциации, ρ — полная плотность колебательно-вращательных состояний реагентов.

Наиболее надежные результаты дает расчет констант скорости с использованием статистической теории фазового объема с учетом сохранения полного углового момента количества движения (J). Этот подход применялся для расчета констант скорости трехчастичных ионно-молекулярных реакций (см., например,^{49–51}). Аналог линдемановской схемы процесса ассоциации представлен в рамках статистической модели следующей схемой:⁵²



Константы скорости реакций представляются в микроканонической, но уже в двумерной форме

$$k(E - E_0, J) = \frac{W^\ddagger(E - E_0, J)}{h\rho}$$

и затем в таком виде используются в выражении для суммарной скорости процесса. Например, константа скорости ассоциации при малых давлениях представляется так:⁵²

$$k_t = k_i \beta k_c \int_0^\infty dE \int_0^{J^*(E-E_0)} \frac{F(E-E_0, J)}{k_d + k_c \beta[M]} dJ, \quad (6)$$

где β — вероятность стабилизации, k_c — константа скорости соответствующего соударения, $F(E - E_0, J)$ — функция распределения по состояниям с учетом момента комплекса AB^{+*} , J^* — соответствует максимально возможному моменту при текущем значении E .

Для наглядности в формуле (6) константа скорости стабилизации представлена не в микроканоническом, а в упрощенном виде как $k_s = \beta k_c$, т.е. как произведение эффективности стабилизации за одно столкновение комплекса AB^{+*} с частицей M и константы скорости соответствующего соударения. Соотношения для вычисления $F(E - E_0, J)$, $k_d(E - E_0, J)$ и эффективной константы приведены в работе⁵². Формула (6) является более строгим аналогом выражения (4).

Статистический подход использован для получения температурной зависимости константы скорости ассоциации в пределе малых давлений. Оказалось, что эта константа определяется главным образом разностью вращательных степеней свободы комплекса и реагентов (S)

$$k_t \simeq T^{-S/2}.$$

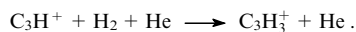
Для учета вклада колебаний вводится поправка (X), которая зависит от температуры и оценивается из отношения статистических колебательных сумм

$$k_t \simeq T^{-(S/2 + X)}.$$

Влияние X может сказываться при относительно высоких температурах.

Применение статистической теории требует детальных данных об активированном комплексе и относительно сложных расчетов. Успех ее применения для конкретных систем зачастую зависит от того, насколько удачным оказался выбор параметров комплекса и насколько аккуратно рассчитаны функции распределения.

Отметим, что иногда даже относительно простые подходы могут успешно использоваться для интерпретации экспериментальных результатов. Например, упрощенный статистический подход использовали в работе⁵³ для реакции



Статистические методы применяли для нахождения границ области обработки экспериментальных данных, где их зависимости должны соответствовать поведению в пределе низких давлений для реакций ассоциации ион – индуцированный диполь⁵⁴ и ион – дипольная молекула.⁵⁵

Более строгое описание процесса трехчастичной ассоциации с участием сложных молекул основано на решении двумерного управляющего уравнения (типа уравнения (6)). Соответствующие подходы подробно рассмотрены в статье⁵⁶, а методы его решения с учетом специфики ионно-молекулярного взаимодействия — в работах^{57–59}.

Подход с использованием управляющего уравнения позволяет учитывать вклад слабых стабилизирующих столкновений, когда частица М отбирает относительно небольшую долю энергии у АВ⁺. Оставшейся энергии достаточно для распада комплекса, а для полной стабилизации требуется несколько таких соударений.^{56–59}

Для мономолекулярного распада комплекса АВ⁺ с характеристиками $E-E_0$ и J двумерное управляющее уравнение, учитывающее как изменение внутреннего состояния комплекса, так и его распад на исходные частицы, при произвольном давлении имеет вид

$$k_{\text{uni}}g(\varepsilon, J) = \omega \int \int [P_{2D}(\varepsilon, J \rightarrow \varepsilon_1, J_1)g(\varepsilon_1, J_1) - P_{2D}(\varepsilon_1, J_1 \rightarrow \varepsilon, J)g(\varepsilon, J)]d\varepsilon_1 dJ_1 - k_d(\varepsilon, J)g(\varepsilon, J), \quad (7)$$

где k_{uni} — константа скорости процесса, $\varepsilon = E - E_0$, ω — частота соударений АВ⁺ с частицами М, $P_{2D}(\varepsilon, J \rightarrow \varepsilon_1, J_1)$ — вероятности перехода между состояниями $(\varepsilon, J \rightarrow \varepsilon_1, J_1)$, индуцированные столкновениями, $g(\varepsilon, J)$ и $g(\varepsilon_1, J_1)$ — заселенности состояний с данными значениями энергии и углового момента. Для упрощения уравнения (7) предложено⁵⁷ разделить переменные, т.е.

$$P_{2D}(\varepsilon, J \rightarrow \varepsilon_1, J_1) = P_\varepsilon(\varepsilon, \varepsilon_1)P_J(J, J_1),$$

а также представить функции в виде, удобном для расчетов.

Отметим некоторые особенности применения статистической теории для ионно-молекулярных реакций ассоциации. Одна из них касается учета замораживания вращения частицы В, если она является диполем. На больших расстояниях между А⁺ и В частица В рассматривается как ротор, а при расстоянии меньше некоторого критического значения r_{cr} , оцениваемого из соотношения

$$\frac{\mu_d q \cos \theta}{r_{\text{cr}}^2} \leq k_B T,$$

где μ_d — дипольный момент, как осциллятор. Например, для молекулы HCN $r_{\text{cr}} = 13$, а для ацетонитрила — $23 \text{ \AA}$. Выражения для статистических сумм осциллятора и ротора различны. В подходе, названном учетом скрытого ротора,⁵⁷ это различие учитывается.

Другой особенностью является достаточно большое значение момента инерции переходного состояния (I^*). Многие методы расчетов констант скорости ассоциации из приближенных решений двумерного микроканонического управляющего уравнения, применяемые для вычисления

констант скорости ассоциации нейтральных частиц, могут приводить к ошибкам в случае их использования для ионно-молекулярных процессов. Подходы, применяемые для нейтральных систем справедливы при отношении моментов инерции переходного состояния и реагента $I^*/I < 6$. Такое неравенство обычно выполняется для реакций нейтральных частиц. Изменение неравенства приводит к увеличению роли слабых столкновений. Для учета этого фактора можно использовать процедуры, описанные в работе⁵⁷.

III. Экспериментальные методы изучения трехчастичных ионно-молекулярных реакций

Наиболее распространенными и удобными для исследования трехчастичных ионно-молекулярных реакций являются масс-спектрометрические методы. Отношение числа тройных столкновений (Z_3) к числу двойных (Z_2) пропорционально концентрации частиц М в реакторе

$$\frac{Z_3}{Z_2} = \frac{k_t[M]}{k_f}.$$

Поэтому для увеличения выхода продуктов необходимо повышать давление в области, где происходят эти процессы. При давлениях в масс-спектрометре 10^{-8} Торр эффективное время образования, например, молекулярного иона неона в реакции



составит $\sim 10^3$ лет.⁶⁰

Вклад двухчастичных ионно-молекулярных реакций в традиционных источниках ионов масс-спектрометров в масс-спектрах становится заметным при давлениях $\sim 10^{-6}$ Торр и характерном времени реакции порядка нескольких микросекунд. Для исследования трехчастичных процессов требуется давление существенно более высокое — как минимум 10^{-2} Торр. Это означает, что области, где происходят реакции и разделение ионов по массам, должны быть отделены, причем во второй области необходимо обеспечить требуемый для анализа вакуум не менее 10^{-6} Торр.

В простых масс-спектрометрах в качестве реактора используются небольшие (с характерным размером 1 см и даже меньше) ионизационные камеры с относительно узкими выходными щелями или отверстиями (чтобы минимизировать поток газа в область высокого вакуума).

Первичные ионы обычно образуются под действием пучка быстрых электронов. При диффузии первичных ионов к стенкам ионизационной камеры могут протекать различные реакции. Вблизи выходной щели ионы увлекаются потоком газа, выносятся в область высокого вакуума, разделяются по массам масс-анализатором и детектируются. Процессы, происходящие в камерах ионизации при повышенных давлениях, рассмотрены в работах^{7, 61, 62}.

Отношение тока вторичных ионов I_2 , образованных в трехчастичных реакциях (см. реакцию (1)), к току первичных ионов I_1 при малой глубине реакции определяется выражением

$$\frac{I_2}{I_1} = k_t[B][M]\tau,$$

где k_t — константа скорости реакции (в предположении предела малых давлений), τ — время жизни ионов в камере ионизации. Если $B = M$ (именно для таких систем чаще всего применяют простые масс-спектрометрические методы), то

$$\frac{I_2}{I_1} = k_t[B]^2\tau.$$

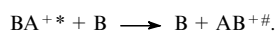
Эту формулу используют для определения констант скорости трехчастичных реакций из экспериментальных данных. Наибольшую сложность представляет определение τ ,

так как время жизни ионов в камере ионизации определяется многими факторами: диффузией, дрейфом в поле объемного заряда ионов, «провисанием» ускоряющего поля, потоком газа и геометрическими параметрами камеры.

Задачу можно облегчить, применяя импульсный метод, предложенный Тальрозе и Франкевичем.⁶³ Этот метод используется в основном для исследования ионно-молекулярных реакций при повышенных давлениях в камере ионизации.^{64–67}

Ионизация проводится коротким импульсом электронов. Исследуются зависимости интенсивности токов ионов с различными массами от времени (в достаточно длительном интервале) с помощью многоканального анализатора импульсов.^{64–66} Импульсы ионизации повторяются с некоторой периодичностью и происходит накопление данных о временной зависимости тока для каждого из типов ионов. Это необходимо для получения надежных результатов, определяемых отношением полезный сигнал/шум. Обработка полученных таким способом кинетических зависимостей масс-спектров ионов позволяет найти константы скорости реакций.

Однако импульсный метод обладает рядом недостатков, и главный из них — то, что не допускается большой избыток буферного газа. Если $B = M$, то механизм стабилизации комплекса существенно сложнее, так как определенный вклад может давать замещение частицы B , т.е.



Вместо реального времени реакции в кинетических зависимостях присутствует его достаточно сложно усредненный аналог.

Наиболее надежными являются методы струевой и дрейфовой масс-спектрометрии. Применение этих методов для исследования кинетики ионно-молекулярных реакций достаточно подробно описано в обзорах^{68,69}.

Струевой метод (иногда его называют методом распадающейся плазмы) позволяет исследовать реакции ионов, термолизованных в избытке буферного газа (He , Ar , N_2 , ...) при температурах от 80 К до нескольких сотен градусов Кельвина и давлениях от десятых долей до нескольких Торр.^{70–73}

В этом методе область образования первичных ионов пространственно отделена от реакционной зоны, которая начинается там, где к потоку буферного газа, содержащего уже успевшие термолизироваться первичные ионы, добавляется нейтральный реагент. Реакционная зона заканчивается конусом с отверстием в вершине, который отбирает часть потока для анализа ионного состава. Время, в течение которого исследуются реакции, определяется скоростью потока и местом ввода нейтрального реагента и составляет несколько миллисекунд.

Удобной модификацией этого метода является применение инжекций в поток ионов, предварительно распределенных по массам другим масс-спектрометром (так называемая методика SIFT (selected ion flow tube)). Основным недостатком методики SIFT — условия инжекции из области низкого давления в реактор не позволяют повышать в нем давление выше 1 Торр. Таким образом, при рассмотрении только одного типа первичных ионов процедура обработки кинетических данных упрощается и повышается надежность, однако для многих трехчастичных реакций теряется возможность исследования смены порядка реакции, происходящей при давлениях свыше 1 Торр.

Сходный принцип изучения ионно-молекулярных реакций положен в основу дрейфовых методов. Движение ионов вдоль реактора определяется не скоростью потока газа v_f , а скоростью дрейфа ионов в электрическом поле $v_d \gg v_f$, созданном за счет разности потенциалов (напряжения) между охранными кольцами, расположенными вдоль стенок реактора. Дрейфовые методы позволяют исследовать

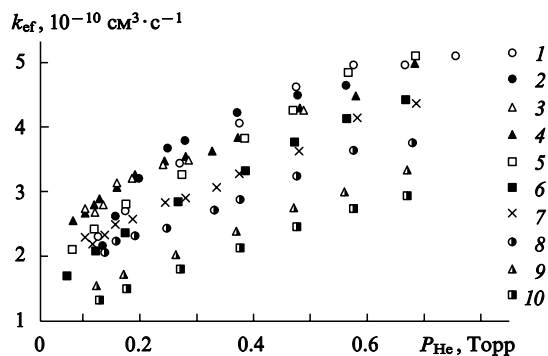


Рис. 2. Зависимость эффективной константы скорости процесса (8) от давления при различных значениях E .
 E , эВ: 1 — 41, 2 — 42, 3 — 47, 4, 5 — 49, 6 — 59, 7 — 61, 8 — 75, 9 — 87, 10 — 100.

зависимости скоростей реакций от энергии относительного поступательного движения сталкивающихся партнеров,^{74–76} которая может изменяться в широких пределах (от величины, близкой к тепловой, до нескольких электрон-вольт в системе центра масс) за счет изменения электрического поля. В последнее время в дрейфовых методах также используется инжекция разделенных ионов в дрейфовую трубу. Соответствующий метод известен как SIFDT (selected ion flow-drift tube).

В дрейфовых методах имеют место неравновесные распределения частиц по энергиям. Их можно охарактеризовать поступательной температурой столкновений иона и молекулы, эффективной температурой внутренних степеней свободы иона (соответствующие формулы см. в работах^{74,77}) и температурой нейтрального реагента, которая равна температуре стенок реактора.

Если энергия поступательного движения (E) при столкновениях относительно тяжелых частиц (≥ 28 а.е.м.) менее 0.1 эВ и буферным газом является гелий, то эффективная температура внутренних степеней свободы иона мало отличается от температуры среды. Это позволяет достаточно корректно исследовать зависимости констант скорости процессов ассоциации от E в диапазоне ее изменения от 0.04 до 0.1 эВ.⁷⁸ В качестве примера на рис. 2 представлены зависимости эффективной константы скорости реакции



от давления гелия, а на рис. 3 — зависимость отношения констант скорости стабилизации в столкновениях комплекса с гелием к скорости распада комплекса при разных значениях E .

Дрейфовый метод позволяет в широком диапазоне энергий исследовать конкуренцию канала ассоциации с другими

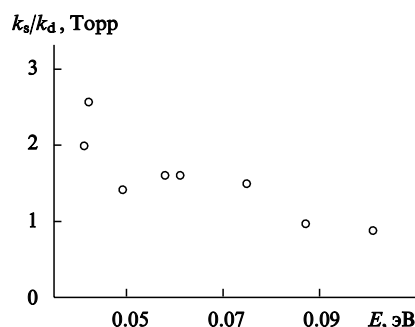


Рис. 3. Зависимость отношения константы скорости столкновительной стабилизации к константе скорости распада столкновительного комплекса от E для процесса (8).

конкурирующими каналами, например с эндотермической перезарядкой,⁷⁹ или реакциями, сопровождающимися перераспределением частиц.⁸⁰

При достаточно больших значениях энергии относительного поступательного движения частиц в системе центра масс метод SIFDT очень удобен для исследования распада стабильных ионных комплексов AB^+ , индуцированного столкновениями, поскольку в реакционной зоне отсутствует нейтральный реагент В и не происходит обратный процесс — ассоциация. Диссоциация ряда комплексных ионов подробно исследована в работе⁷⁷.

Для измерения констант скорости ионно-молекулярных реакций при низких температурах разработана методика с использованием модификации проточного реактора, в котором реакции изучаются в сверхзвуковой охлажденной струе.^{31, 81–86} Сильно охлажденная струя получается при адиабатическом расширении газа после его истечения из сопла или отверстия в тонкой стенке.

Схема одной из экспериментальных установок этого типа представлена на рис. 4. Газ расширяется через импульсное сопло. Ионизирующее лазерное излучение фокусируется на ось сверхзвукового потока в точку, расположенную достаточно близко к соплу. Ионы, двигаясь вместе со сверхзвуковым потоком, вступают в реакции с молекулами. Когда ионы достигают уровня выталкивающей пластины, они импульсным электрическим полем направляются в перемещаемый вдоль потока времяпролетный масс-спектрометр, который регистрирует ионный состав пучка.

Выход вторичных ионов в реакциях можно увеличить не только за счет повышения давления газа, но и за счет увеличения времени пребывания ионов в реакторе в условиях низкого давления. Для этого в масс-спектрометрии широко применяются ионные ловушки различных типов.^{87–93} Если в струевых и дрейфовых методах порядок величин характерных времен пребывания ионов в реакционной области составляет 10^{-3} с, то в ионных ловушках это время может быть на много порядков больше. В спектрометрах ионного циклотронного резонанса (ИЦР) время удержания иона в ячейке может составлять несколько часов при очень высоком вакууме. Однако кинетические измерения требуют более высоких давлений, а в таких условиях времена исследования реакций обычно меньше минуты.

В радиочастотных ловушках типа QISTOR для эффективного удержания ионов требуется присутствие буферного газа (обычно гелия) при давлении 10^{-3} Торр. Однако энергия поступательного движения ионов в таких ловушках относительно высока (> 1 эВ), поэтому они могут использоваться

только для исследования диссоциации предварительно инжектированных в них комплексных ионов.

Более перспективны мультипольные радиочастотные ловушки (типа ion guide),⁹³ в которых энергия ионов невысока. Методы ионных ловушек и ИЦР, как и дрейфовый метод, позволяют изменять энергию поступательного движения реагирующих ионов.

Метод ИЦР ограничен областью малых давлений. Поэтому его можно использовать для исследования реакций ассоциации относительно сложных частиц, для которых время жизни комплекса достаточно велико (около микросекунды и более). При этом стабилизирующей частицей может быть только сам реагент. Однако данный метод оказался удобным для изучения процесса радиационной стабилизации. Это можно наглядно пояснить, используя линдемановскую схему с учетом реакции радиационной стабилизации, имеющей константу скорости

$$k_r = \frac{1}{\tau_r},$$

где τ_r — радиационное время жизни частицы.

Эффективная константа скорости ассоциации (представленной как реакция второго порядка) имеет вид

$$k_{ef} = \frac{k_r k_s [M]}{k_d + k_r + k_s [M]} + \frac{k_r k_r}{k_d + k_r + k_s [M]} \quad (9)$$

и при экстраполяции $[M]$ к нулю имеет ненулевое значение. Экспериментальные исследования процессов с учетом конкуренции столкновительной и радиационной стабилизации описаны в работах^{94–100}. Более совершенная (чем использованная при выводе формулы (9)) статистическая модель для обработки экспериментальных данных рассмотрена в статьях^{101, 102}.

Результаты измерений констант скорости трехчастичных ионно-молекулярных реакций описанными выше методами приведены в справочниках^{103, 104}.

IV. Температурные зависимости констант скорости ассоциации

Выше отмечалось, что реакции ассоциации имеют отрицательную степенную температурную зависимость

$$k \approx T^{-n}. \quad (10)$$

При достаточно низких температурах для простых молекул, когда разность энергий между колебательными уровнями много больше тепловой энергии ($h\nu \gg k_B T$), вкладом отношения колебательных статистических сумм в константу скорости можно пренебречь. В неравновесных условиях, когда эффективные температуры внутренних степеней свободы ионов (T_i), нейтральных молекул (T_m) и столкновительных комплексов (T_c) различаются (это имеет место, например, при дрейфе ионов), температурная зависимость константы скорости ассоциации в пределе низкого давления имеет вид⁷⁶

$$k \propto \frac{T_c^{r_c/2}}{T_{tr}^{3/2} T_i^{r_i/2} T_m^{r_m/2}},$$

где T_{tr} — температура, характеризующая энергию относительного движения сталкивающихся молекул, r_c , r_i , r_m — числа вращательных степеней свободы комплекса, иона, нейтральной молекулы соответственно. Следует отметить, что электрическое поле может влиять на поступательную температуру ионов и их внутреннюю энергию, но не на температуру нейтральных частиц. Справедливость этой формулы подтверждена экспериментами, в которых изучался дрейф ионов в электростатическом поле.

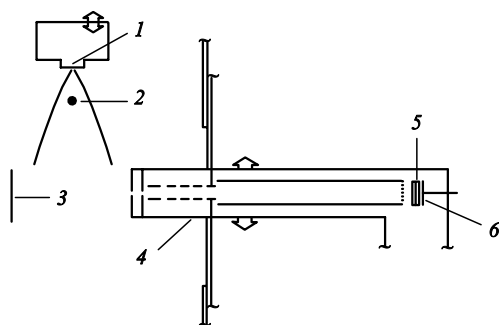


Рис. 4. Схема экспериментальной установки для низкотемпературных исследований ионно-молекулярных реакций:

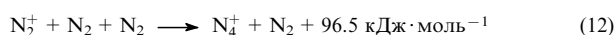
1 — газодинамическое сопло с импульсным клапаном выпуска газа; 2 — точка фокуса ионизирующего лазерного излучения; 3 — пластина для отклонения ионов на вход масс-спектрометра; 4 — времяпролетный масс-спектрометр; 5 — микроканальные пластины; 6 — коллектор вторичных электронов.

В случае равновесной температуры показатель степени n определяется соотношением

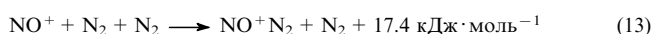
$$n = \frac{3 - r_c + r_i + r_m}{2}. \quad (11)$$

Следует отметить, что статистическая теория, учитывающая сохранение момента количества движения, так же как и упрощенная теория, не учитывающая это, дают одинаковые выражения для n .¹⁰⁵

Отметим, что статистическая теория применима только для реакций, протекающих с образованием промежуточного комплекса с достаточно «глубокой потенциальной ямой», что определяет его продолжительное время жизни, необходимое для эффективного обмена энергией между степенями свободы. Например, температурная зависимость константы скорости процесса



достаточно хорошо описывается статистической теорией — $n = 2$, тогда как для аналогичного процесса



$n = 4$.

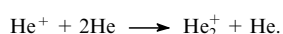
При образовании комплексов с малой энергией связи происходит переход от статистического к динамическому контролю времени жизни промежуточного комплекса.^{105, 106} В этом случае временем жизни комплекса является эффективное время столкновения, т.е. время, в течение которого частицы находятся достаточно близко друг от друга. Оценка этой величины проводится численным расчетом траекторий. Большое значение показателя степени n для образования промежуточного комплекса ($\text{NO}^+ \text{N}_2$)* — следствие динамических ограничений на полную вращательную энергию сталкивающихся частиц (при фиксированной энергии столкновения возможны только при малых значениях полного орбитального момента).

При усложнении молекул и/или при повышении температуры необходимо учитывать вклад колебательных статистических сумм сталкивающихся частиц и промежуточного комплекса. Для оценки этого вклада используют относительно простые модели гармонических осцилляторов. Соответствующая поправка к показателю n в формуле (10) дает результаты, удовлетворительно согласующиеся с экспериментом.^{107, 108}

В стабилизацию сложных молекул — продуктов реакций ассоциации — существенный вклад могут вносить радиационные процессы, о которых упоминалось выше. В работах^{94, 109} детально рассмотрена конкуренция каналов для сложных углеводородных ионно-молекулярных комплексов и показано, что примененный для оценки их соотношения подход удовлетворительно согласуется с экспериментом. Для очень сложных систем предположение о равномерном распределении энергии между степенями свободы столкновительного комплекса может уже не соответствовать экспериментальным результатам.¹¹⁰

V. Некоторые результаты исследований

В трехчастичных процессах ионно-молекулярной ассоциации обнаружен новый тип изотопного эффекта, связанный с участием в процессах нескольких поверхностей потенциальных энергий с различной симметрией. Простейший из исследованных процессов — ассоциация в гелии.¹¹¹



В смеси с примерно равным содержанием ^3He и ^4He молекулярные ионы, имеющие изотопный состав $^3\text{He}^4\text{He}^+$ образуются с более высокой эффективностью, чем ионы $^3\text{He}^3\text{He}^+$ и $^4\text{He}^4\text{He}^+$. Относительная концентрация молекулярных ионов гелия смешанного состава [$^3\text{He}^4\text{He}^+$] при-

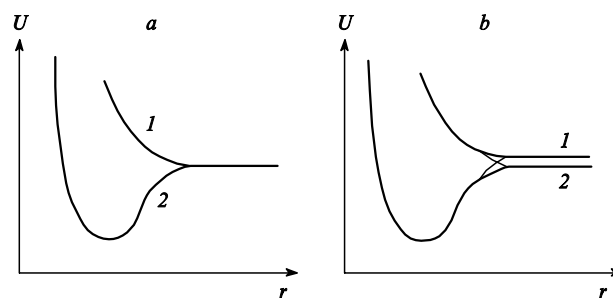


Рис. 5. Зависимости потенциальной энергии от межъядерного расстояния для системы $\text{He}^+ + 2\text{He}$.¹¹¹
а — система $^4\text{He}^+ + ^4\text{He}$: 1 — $2\Sigma_g^+$, 2 — $2\Sigma_u^+$; б — системы $^3\text{He}^+ + ^4\text{He}$ (1) и $^4\text{He}^+ + ^3\text{He}$ (2).

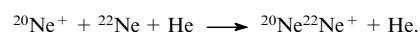
мерно в 2.5 раза превышала статистическое значение, которое должно получиться, если предположить равные константы скорости ассоциации независимо от изотопного состава.

Такой изотопный эффект был объяснен следующим образом. Только для половины столкновений частиц одинакового изотопного состава потенциал взаимодействия определяется термом $2\Sigma_u^+$ иона He_2^+ , который соответствует притяжению и имеет минимум; для другой половины столкновений потенциальной энергии взаимодействия соответствует чисто отталкивательный терм $2\Sigma_g^+$, и частицы не имеют возможности сблизиться до малых расстояний, когда становится возможным образование связанного состояния (рис. 5, а).

Если изотопы различны, то при достаточно больших расстояниях между частицами параллельно терму исходных частиц с очень малой разностью энергий расположен терм продуктов перезарядки, т.е. термы систем $^3\text{He}^+ + ^4\text{He}$ и $^4\text{He}^+ + ^3\text{He}$ (рис. 5, б). Предполагается, что связывающее состояние молекулярного иона оказывается доступным при всех столкновениях, так как переход на соответствующий терм может происходить при неадиабатическом переходе в указанной области.

Квантово-механические ограничения по симметрии (точнее, ограничения, связанные с тождественностью частиц) запрещают переход в основное состояние из состояния $2\Sigma_g^+$ для одинаковых изотопов. Таким образом, изотопный эффект зависит не только от масс, участвующих в процессе частиц, но и от квантово-механических запретов подобного типа.

Сопоставим для примера величины кинетического изотопного эффекта, связанного с различием масс, с изотопным эффектом, обусловленным симметрией (тождественностью или нетождественностью) частиц для процесса



Этот процесс еще не исследован экспериментально. Он интересен тем, что разность потенциалов ионизации ^{20}Ne и ^{22}Ne , определяющая разность энергии термов на больших расстояниях, существенно меньше, чем для гелия. Кроме того, отсутствует сверхтонкая структура для ионов (ее возможное влияние не обсуждалось) из-за отсутствия магнитного момента ядер для этих изотопов.

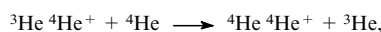
Оценки показывают, что величина изотопного эффекта, связанного только с разностью масс, составляет $\sim 3\%$. Предположив, как и для гелия, что при столкновении гомоядерных частиц потенциал взаимодействия между ними с равной вероятностью определяется термами $2\Sigma_u^+$ и $2\Sigma_g^+$, а для всех столкновений гетероядерных частиц потенциал соответствует только связывающему терму, получим, что отношение константы скорости ассоциации k_{20-22} , оцененной с учетом разницы в массах и нетождественности ядер, к

константе скорости k_{st} , найденной без учета этих эффектов, составит

$$\frac{k_{20-22}}{k_{st}} = 2.06.$$

Еще большая величина кинетического изотопного эффекта для смеси $^3\text{He}-^4\text{He}$ обусловлена тем, что ограничения по симметрии проявляются не только на стадии образования комплекса, но и на стадии его стабилизации.

Отметим, что изотопы, образовавшиеся в ходе трехчастичной ассоциации, могут затем участвовать в быстрых бимолекулярных реакциях замещения типа



Для таких реакций нет ограничений по симметрии и они могут быстро привести к равновесному распределению изотопов в молекулярных ионах. Поэтому описанный изотопный эффект заметен только при не очень большой глубине превращений, определяемой соотношением констант скорости реакций ассоциации и замещения.

Кинетический изотопный эффект подобного типа экспериментально обнаружен и в трехчастичных реакциях с участием молекулярных частиц. Теоретическое объяснение эффекта в этом случае гораздо сложнее, чем для систем с участием атомарных частиц.

В работе¹¹² исследовано обогащение изотопами ^{17}O и ^{18}O при образовании ионов O_4^+ в реакции $\text{O}_2^+ + \text{O}_2 + \text{M}$. Оказалось, что величина изотопного эффекта сильно зависит от энергии ионизирующих электронов, используемых для образования первичных ионов O_2^+ . Относительное обогащение димеров меченными молекулами (по сравнению со статистическим) составило ~ 10 вблизи порога ионизации O_2 (12.077 эВ). Но обогащение при энергии электронов свыше 40 эВ уменьшается до значения, практически определяемого статистикой.

Кроме того, выход ионных димеров O_4^+ из ионов O_2^+ , образованных электронами с энергией вблизи порога ионизации, значительно меньше, чем ионов, полученных при больших энергиях электронов. Все это связывается¹¹² с описанным выше ограничением по симметрии при образовании связанного электронного состояния O_4^+ при столкновении $\text{O}_2^+ + \text{O}_2$ ($^3\Pi_g$). Ограничение пропадает, если O_2^+ (или O_2) является гетероядерной частицей.

Эффективность образования $(\text{CO}_2)_2^+$ при взаимодействии $\text{CO}_2^+ + \text{CO}_2 + \text{M}$ также возрастает при увеличении энергии ионизирующих электронов.¹¹³ В этом процессе был также исследован индуцированный симметрией кинетический изотопный эффект с использованием меток ^{13}C и ^{18}O . При использовании тяжелой метки кислорода ^{18}O с увеличением энергии ионизирующих электронов от 25 до 100 эВ фактор обогащения тяжелым изотопом плавно уменьшается от 27 до 8. Для ^{12}C и ^{18}O фактор обогащения тяжелым изотопом составляет ~ 5 и практически не зависит от энергии ионизирующих электронов.

Интересно, что кинетический изотопный эффект имеет место и в реакциях кластеризации ионов $(\text{CO}_2)_n^+$, когда одна из молекул CO_2 замещена другой частицей с замкнутой электронной оболочкой. Так, изотопный эффект наблюдался при образовании кластерных ионов в реакциях комплексов ArCO_2^+ (см.¹¹⁴). Показано, что молекулы CO_2 , содержащие тяжелые изотопы ^{17}O и ^{18}O , включаются в кластеры $\text{ArC}^{16}\text{O}_2^+$ в 20 раз эффективнее по сравнению с величиной, полученной из статистической комбинаторной оценки. Обзор работ по изучению кинетического изотопного эффекта, индуцированного симметрией, в трехчастичных ионно-молекулярных реакциях приведен в сборнике¹¹⁵.

Обсудим результаты экспериментов при сверхнизких температурах, полученных в охлажденной газодинамичес-

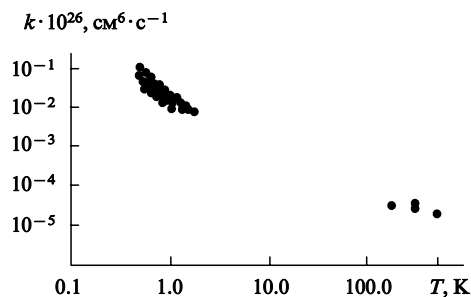


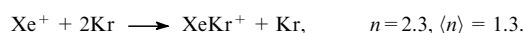
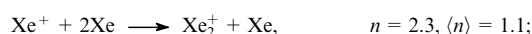
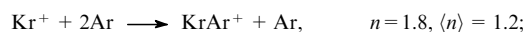
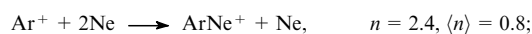
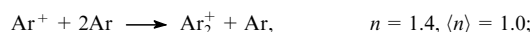
Рис. 6. Температурная зависимость константы скорости реакции (14).¹¹⁶

кой струе. На рис. 6 представлена температурная зависимость константы скорости реакции



В широком интервале от средних (~ 300 K) до низких (~ 0.1 K) температур константу скорости не удается описать выражением (10) с показателем n , не зависящим от T . Оказывается, что в области низких температур $n = 1.8$, а в области средних температур n значительно меньше. Среднее значение $\langle n \rangle$ во всем исследованном диапазоне температур оказывается равным 1.2. Напомним, что для реакций ассоциации одноатомных частиц теоретическое значение n должно быть равно 0.75.

Аналогичные отклонения от теоретической зависимости наблюдаются и для других реакций с участием одноатомных частиц:



Значения n приведены для $T \simeq 0.1$ K.

Для рассмотренного ранее процесса (12) с участием молекулярного азота в том же широком интервале температур выражение (10) при величине $n = 2$ уже хорошо описывает экспериментальную температурную зависимость константы скорости (рис. 7). Было бы интересно исследовать аналогичные температурные зависимости для n при низких значениях T для реакций образования слабосвязанных комплексов, например для реакции (13), для которой в области средних температур величина n аномально велика.

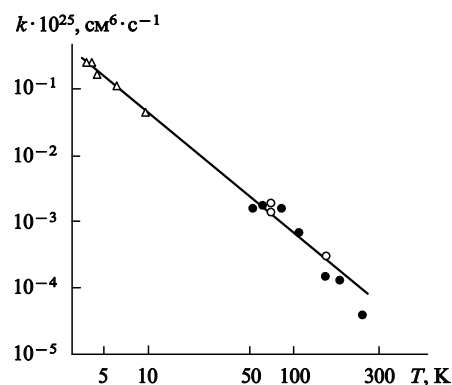


Рис. 7. Температурная зависимость для константы скорости реакции (12).

Точки — данные разных авторов.

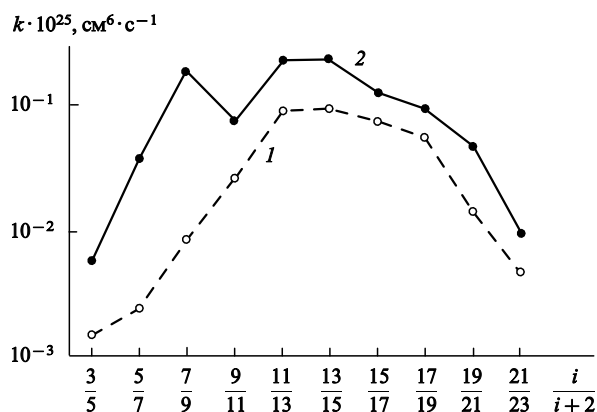
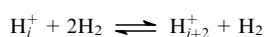


Рис. 8. Зависимость константы скорости образования нечетных ионных кластеров водорода в реакции $\text{H}_i^+ + 2\text{H}_2$ от относительного изменения размера $i/(i+2)$ ионного кластера H_i^+ при низких температурах.⁹² Точки на кривой 1 получены в эксперименте при равновесной концентрации пара- и орто-модификаций в H_2 , на кривой 2 — в водороде, обогащенном пара-компонентой.

Методом радиочастотной ионной ловушки с охлаждаемыми стенками при температуре 10 К измерены константы скорости реакций кластеризации и фрагментации



для нечетных i в обычном водороде $n\text{-H}_2$, с равновесным соотношением орто- и пара-изомеров, и в водороде, обогащенном пара-компонентой, $p\text{-H}_2$.⁹² Полученные данные представлены на рис. 8. Различие кривых для $n\text{-H}_2$ и $p\text{-H}_2$ обусловлено вращательной энергией молекулы при ядерном спине $J=1$ в орто-модификации молекулярного водорода. Энергия связи молекулы H_2 с кластером H_i^+ изменяется от нескольких ккал·моль⁻¹ при малых i до величины, сравнимой с теплотой испарения жидкого водорода (0.2 ккал·моль⁻¹).

Этот пример иллюстрирует переход от кластеров с достаточно прочными химическими связями к кластерам с ван-дер-ваальсовыми связями с увеличением числа частиц.

Эксперименты дают также информацию и о структуре кластеров. Например, уменьшение константы скорости ассоциации с увеличением размера кластера при $i=9$ связано с началом заполнения второй оболочки вокруг остова H_5^+ . При $i > 15$ уменьшение скорости связано с уменьшением эффективности стабилизации третьей частицы.^{41, 73}

Влияние особенностей структуры комплексов на константу скорости ассоциации иллюстрирует рис. 9, на котором представлена экспериментальная зависимость константы скорости реакции ассоциации ионных кластеров меди Cu_n^+ с молекулами CO



от величины i .⁷³ При переходе от иона Cu^+ к его димеру Cu_2^+ константа скорости увеличивается примерно на порядок величины. Однако при переходе от Cu_2^+ к Cu_3^+ константа скорости несколько уменьшается. Этот достаточно неожиданный результат связывают с особенностями электронной структуры тримера, которые неизвестны.[‡] Переход от Cu_3^+ к Cu_4^+ опять приводит к возрастанию на порядок величины константы скорости реакции.

‡ Полуэмпирический расчет одного из авторов указывает на то, что для $\text{Cu}_2^+ \text{CO}$ наименьшую энергию имеет близкая к Т-образной структура комплекса $(\text{Cu}-\text{CO}-\text{Cu})^+$, в которой атом углерода расположен между двумя атомами меди.

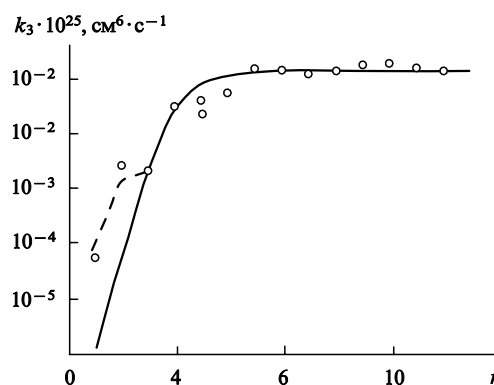
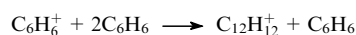


Рис. 9. Зависимость константы скорости реакции (15) от числа атомов в ионном кластере меди.⁷³ Точки — эксперимент, кривая — расчет по теории РРКМ в предположении «мягкого» переходного состояния. Пунктир соединяет расчетные точки, полученные для «жесткого» переходного состояния для $n=1$ и 2.

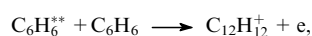
При дальнейшем увеличении размера кластера рост константы скорости замедляется и она приближается к постоянному значению при $n=7$.

Соответствие рассчитанных и экспериментальных точек для констант скорости реакций ионов Cu_n^+ с $n \geq 3$ хорошее, однако экспериментальные точки для Cu^+ и Cu_2^+ «выпадают». Если для комплексов $\text{Cu}^+ \text{CO}$ и $\text{Cu}_2^+ \text{CO}$ предположить переходные состояния другого типа (так называемые жесткие), то согласие для этих точек с расчетными данными значительно улучшается.

Скорости трехчастичных процессов ассоциации обычно уменьшаются с повышением температуры и поступательной энергии ионов. Только в единственной работе¹¹⁷ сообщается о том, что эффективная константа скорости реакции



не зависит от энергии поступательного движения ионов в широком диапазоне энергий. Однако в данном случае не исключено, что ионы $\text{C}_{12}\text{H}_{12}^+$ являются продуктами ассоциативной ионизации высоковозбужденных молекул бензола¹¹⁸



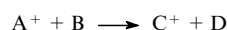
причем на скорость этого процесса не влияют электрические поля, ускоряющие ионы.¹¹⁷

Однако имеются данные, свидетельствующие о возможности повышения эффективности ассоциации в некоторых системах с увеличением поступательной энергии сталкивающихся частиц. Например, оказалось, что при столкновении ускоренных ионов фуллеренов с атомами инертных газов могут образовываться долгоживущие возбужденные комплексы с атомом инертного газа внутри молекулярного каркаса фуллерена.^{119, 120} Это пороговые процессы, происходящие только при достаточно высоких энергиях столкновений.

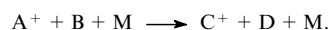
Образование долгоживущих возбужденных комплексов в бимолекулярных процессах осуществляется также при столкновении ионов больших, биологических молекул с простыми молекулами NH_3 и CH_4 .¹¹⁸ В таких системах, вероятно, возможен процесс ассоциации, эффективность которого будет возрастать с увеличением поступательной энергии ионов.

Среди трехчастичных ионно-молекулярных процессов к настоящему времени наиболее полно исследованы процессы ассоциации. Однако большой интерес представляют также пока еще мало изученные трехчастичные обменные реакции. Имеются основания предполагать, что с некоторыми мед-

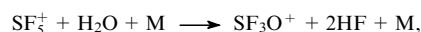
ленными экзотермическими бимолекулярными реакциями типа



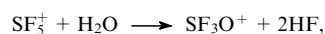
при повышении давления газа могут успешно конкурировать трехчастичные реакции, приводящие к тем же продуктам, что и бимолекулярные



В качестве примера можно привести взаимодействие



(константа скорости $3 \cdot 10^{-27} \text{ см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$) и



с константой скорости менее $10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ (см.^{14, 121}).

Детальные механизмы этих процессов еще недостаточно изучены. Исследования зависимости скорости реакции от давления^{122, 123} и температуры¹²⁴ выявили аномальное поведение комплекса $[SF_5 + H_2O]$. Возможно, что этот комплекс может иметь различные конфигурации с существенно различающимися реакционными способностями.

VI. Заключение

Интенсивные исследования ионно-молекулярных реакций в газах продолжают уже почти полвека после открытия В.Л.Тальрозе в начале 1950-х годов таких реакций в смесях углеводородов. Спустя примерно 15 лет наряду с бимолекулярными реакциями началось интенсивное исследование трехчастичных реакций, большое значение которых проявляется при повышении давления частиц в среде. В настоящее время существует достаточно обширная база экспериментальных данных по константам скорости таких реакций, однако ее объем примерно в 30 раз меньше аналогичной базы для бимолекулярных ионно-молекулярных реакций.

После открытия ионно-молекулярных реакций считалось, что все они являются быстрыми, если это допускает их термодинамика. В качестве основного довода в пользу этого использовалось предположение, что возникающие при перегруппировке частиц активационные барьеры (характерные для реакций нейтральных частиц) находятся уже внутри «потенциальной ямы», обусловленной сильным электростатическим ион-дипольным или поляризационным притяжением. Кроме того, было показано, что большинство ионно-молекулярных реакций протекает с образованием промежуточного долгоживущего комплекса, и такой механизм является более типичным, чем прямые механизмы.

На основании этого был сделан вывод, что экзотермические ионно-молекулярные реакции — специфический тип процессов, отличающихся от аналогичных реакций нейтральных частиц. Однако позднее были найдены многие исключения из такой концепции. Появились данные о наличии энергетических барьеров, влиянии различных типов внутреннего возбуждения на скорость реакций. В связи с этим был сделан вывод, что принципиальной разницы между механизмами ионно-молекулярных реакций и реакций нейтральных частиц нет.

Действительно, энергетический барьер существует вдоль координаты реакции, а потенциальная яма, обусловленная электростатическим притяжением иона и молекулы, соответствует другой координате, характеризующей сближение частиц. Упрощенно эффект электростатического притяжения можно наглядно представить как понижение потенциальной энергии относительно уровня диссоциации на исходные частицы. Разность между полной энергией и уровнем энергетического барьера (которая в редких случаях может быть и отрицательной) для системы ион-молекула чаще всего оказывается больше, чем для нейтральных частиц. Но это

скорее всего количественный показатель, и теоретические подходы для рассмотрения ионно-молекулярных реакций принципиально не отличаются.

Заметим, что роль ионно-молекулярного притяжения не следует переоценивать. Электростатические взаимодействия нельзя экстраполировать в область малых расстояний. При сближении реагирующих партнеров происходит заметное перераспределение эффективного заряда в системе сталкивающихся частиц и характер взаимодействия становится уже другим.

Однако вследствие переноса заряда, которое может иметь место даже на достаточно больших расстояниях между партнерами, изменяются и свойства реагентов (геометрия, энергии связи, частоты колебаний). Такой перенос заряда более типичен для ионно-молекулярных столкновений, чем для столкновений нейтральных частиц (за исключением систем со слабосвязанным электроном).

Для реакций ионно-молекулярной ассоциации активация обычно не характерна. Однако специфические эффекты, связанные с присутствием в системе заряда, сказываются в полной мере. Это относится к более глубокому уровню глобального минимума поверхности потенциальной энергии взаимодействия между реагентами, т.е. увеличению энергии диссоциации. Потенциальная яма становится существенно шире, что приводит к увеличению числа уровней внутренней энергии. В результате константы скорости ионно-молекулярной ассоциации оказываются существенно больше, чем для аналогичных систем нейтральных частиц. На это накладывается еще эффект больших сечений столкновений, обусловленный дальноводством.

Несмотря на сходство теоретических подходов для трехчастичных процессов с участием только нейтральных и ионно-нейтральных частиц, в практических расчетах, когда необходимо использовать определенные приближения, детали расчетов отличаются. Для ионно-молекулярных процессов ассоциации существенными являются эффекты анизотропии (пример учета которых в рамках статистической теории описан выше). Важное значение имеют также расчеты поверхностей потенциальной энергии (на которых для ионно-молекулярных систем, наряду с глобальным, зачастую имеются и локальные минимумы) и соответствующие расчеты траекторий.

Относительно недавно появился квазиклассический метод статистической модели адиабатического канала — SACM (statistical adiabatic channel model) — для расчета процессов захвата ионов молекулами.¹²⁵ Разработаны также достаточно точные алгоритмы траекторных расчетов этих процессов^{126–129} и собственно тройных столкновений.¹³⁰ Однако для строгого теоретического рассмотрения низкотемпературных экспериментов требуется разработка чисто квантовых моделей.

Работа выполнена при поддержке INTAS (грант INTAS-93-1128 IXТ) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 96-02-1858А).

Литература

1. R.A.Goldberg, A.C.Aiken. *J. Geophys. Res.*, **76**, 8352 (1971)
2. R.S.Narcisi, A.D.Bailey, L.E.Wlodyka, C.R.Philbrick. *J. Atmos. Terr.*, **34**, 647 (1972)
3. G.Beig, S.Walters, G.Brasseur. *J. Geophys. Res.*, **98**, 767 (1993)
4. G.Beig, S.Walters, G.Brasseur. *J. Geophys. Res.*, **98**, 775 (1993)
5. A.F.Harrison. *Chemical Ionization Mass Spectrometry*. CRC Press, Boca Raton, 1983
6. А.А.Полякова, И.А.Ревельский, М.И.Токарев, Л.О.Коган, В.Л.Тальрозе. *Масс-спектральный анализ смесей с применением ионно-молекулярных реакций*. (Под ред. А.А.Поляковой). Химия, Москва, 1989
7. *Plasma Chromatography*. (Ed. T.W.Carr). Plenum Press, New York, 1984

8. C.B.Collins, F.W.Lee. *J. Chem. Phys.*, **68**, 1391 (1978)
9. C.B.Collins, F.W.Lee. *J. Chem. Phys.*, **71**, 184 (1979)
10. В кн. *V Всесоюз. конф. по физике низкотемпературной плазмы. Ч. 2. (Тез. докл.)*. Ин-т ядерных исследований АН УССР, Киев, 1979. С. 315
11. Г.В.Карачевцев, И.М.Мазурин, А.З.Маруткин, В.В.Савкин, В.Л.Тальрозе. *Хим. физика*, **136** (1983)
12. P.P.Wickramanayake. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **69**, 39 (1986)
13. J.A.Stone, W.J.Wagtenberg. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **94**, 269 (1989)
14. И.А.Калташев, Г.В.Карачевцев, А.З.Маруткин. *Химия высоких энергий*, **24**, 489 (1990)
15. H.Bohringer. *Chem. Phys. Lett.*, **122**, 185 (1985)
16. S.Matsuoka, H.Nakamura. *J. Chem. Phys.*, **89**, 5663 (1988)
17. R.J.Gordon. *J. Chem. Phys.*, **74**, 1676 (1981)
18. J.Chesnoy. *J. Chem. Phys.*, **79**, 2793 (1983)
19. Г.В.Карачевцев, А.З.Маруткин, В.В.Савкин, В.Л.Тальрозе. *Хим. физика*, **798** (1983)
20. M.J.Pilling. *Int. J. Chem. Kinet.*, **21**, 267 (1989)
21. В.Н.Кондратьев, Е.Е.Никитин. *Химические процессы в газах*. Наука, Москва, 1981
22. П.Робинсон, К.Холбрук. *Мономолекулярные реакции*. Мир, Москва, 1973
23. W.Forst. *Theory of Unimolecular Reactions*. Academic Press, New York, 1973
24. Н.М.Кузнецов. *Кинетика мономолекулярных реакций*. Наука, Москва, 1982.
25. Е.Е.Никитин. *Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах*. Химия, Москва, 1970
26. И.С.Заслонко. *Успехи химии*, **66**, 537 (1997)
27. Б.М.Смирнов. *Ионы и возбужденные атомы в плазме*. Атомиздат, Москва, 1974
28. B.Chatterjee, R.Johnsen. *J. Chem. Phys.*, **93**, 5681 (1990)
29. В.М.Смирнов. *Cluster Ions and Van der Waals Molecules*. Gordon and Breach, New York, 1992
30. J.E.Russell, J.S.Shyn. *J. Chem. Phys.*, **91**, 1015 (1989)
31. M.Hawley, T.L.Mazely, L.K.Randeniya, R.S.Smith, X.K.Zeng, M.A.Smith. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **97**, 55 (1990)
32. M.A.Smith, M.Hawley. In *Advances of Gas Phase Ion Chemistry. Vol. 1*. JAI Press, San Francisco, 1992. P. 167
33. M.Hawley, M.A.Smith. *J. Chem. Phys.*, **96**, 326 (1992)
34. M.A.Smith. In *Unimolecular and Bimolecular Reaction Dynamics*. (Eds C.Y.Ng, T.Baer, I.Powis). Wiley, New York, 1994. P. 183
35. Г.В.Карачевцев. *Химия высоких энергий*, **24**, 195 (1990)
36. J.Sanderson, H.Tanuma, N.Kobayashi, Y.Kaneko. *J. Phys. B, At. Mol. Opt. Phys.*, **26**, L465 (1993)
37. N.Saito, T.M.Kojima, N.Kobayashi, Y.Kaneko. *J. Chem. Phys.*, **100**, 5726 (1994)
38. J.Sanderson, H.Tanuma, N.Kobayashi, Y.Kaneko. *J. Phys. B., At. Mol. Opt. Phys.*, **27**, L433 (1994)
39. M.A.Haney, J.L.Franklin. *J. Phys. Chem.*, **73**, 4328 (1969)
40. D.R.C.Dougherty, Ming Xu. In *Proceedings of the 45th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*. Palm Springs, CA, 1997. P. 246
41. Г.В.Карачевцев, Д.М.Манаков. *Хим. физика*, **12**, 510 (1993)
42. Г.А.Капралова, А.М.Чайкин. *Хим. физика*, **10**, 807 (1991)
43. Г.А.Капралова, Т.В.Сучкова, А.М.Чайкин. *Хим. физика*, **14** (5), 55 (1995)
44. P.M.Langevin. *Ann. Chim. Phys.*, **5**, 245 (1905)
45. T.Su, M.T.Bowers. *Classical Ion-Molecule Collision Theory in Gas Phase Ion Chemistry. Vol. 1*. (Ed. M.T.Bowers). Academic Press, New York, 1978. P. 83
46. L.Bass, T.Su, M.T.Bowers. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **28**, 389 (1978)
47. M. Xu, T.Solouki, A.G.Marshall, R.C.Dougherty. In *Proceedings of the 45th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*. Palm Springs, CA, 1997. P. 258
48. T.Su, W.J.Chesnavich. *J. Chem. Phys.*, **76**, 5183 (1982)
49. W.J.Chesnavich, M.T.Bowers. *J. Chem. Phys.*, **66**, 2306 (1977)
50. L.M.Bass, W.J.Chesnavich, M.T.Bowers. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 5493 (1979)
51. L.M.Bass, P.R.Kemper, V.G.Anicich, M.T.Bowers. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 5283 (1981)
52. L.M.Bass, K.R.Jennings. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **58**, 307 (1984)
53. S.A.Maluendes, A.D.McLean, K.Yamashita, E.Herbst. *J. Chem. Phys.*, **99**, 2812 (1993)
54. D.R.Bates. *J. Chem. Phys.*, **84**, 6233 (1986)
55. D.R.Bates. *J. Chem. Phys.*, **89**, 192 (1988)
56. J.Troe. *Z. Phys. Chem.*, **154**, 73 (1988)
57. S.C.Smith, M.J.McEwan, R.G.Gilbert. *J. Chem. Phys.*, **90**, 1630 (1989)
58. S.C.Smith, M.J.McEwan, R.G.Gilbert. *J. Chem. Phys.*, **90**, 4265 (1989)
59. R.G.Gilbert, S.C.Smith. *Theory of Unimolecular and Recombination Reactions*. Blachwell, Oxford, 1990
60. J.D.C.Jones, D.G.Lister, D.P.Wareing, N.D.Twiddy. *J. Phys. B., At. Mol. Phys.*, **13**, 3247 (1980)
61. M.W.Siegel. *Science*, **260**, 95 (1993)
62. И.А.Калташев, Г.В.Карачевцев, А.З.Маруткин. *Химия высоких энергий*, **25**, 305 (1991)
63. В.Л.Тальрозе, Е.Л.Франкевич. *Журн. физ. химии*, **34**, 2709 (1960)
64. L.Operti, M.Splendore, G.A.Valio, A.M.Franklin, J.F.Todd. *Int. J. Mass Spectrom. Ion. Process*, **136** (1), 25 (1994)
65. P.Kebarle. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **3**, 1 (1992)
66. У.А.Арифов, С.Л.Пожаров, И.Г.Чернов, З.А.Мухамедиев. *Химия высоких энергий*, **7**, 394 (1973)
67. А.П.Бабаев, И.А.Калташев, Г.В.Карачевцев, А.З.Маруткин. *Приборы и техника эксперимента*, **200** (1990)
68. D.Smith, N.G.Adams. In *Gas Phase Ion Chemistry, Vol.1*. (Ed. M.T.Bowers). Academic Press, New York, 1979. P. 2
69. S.T.Graul, R.R.Squires. *Mass Spectrom. Rev.*, **7**, 263 (1988)
70. E.E.Ferguson, E.C.Fehsenfeld, A.L.Schmeltekopf. *Adv. At. Mol. Phys.*, **5**, 1 (1969)
71. П.С.Виноградов, О.В.Дмитриев. *Химия высоких энергий*, **24**, 483 (1990)
72. I.Bohringer, F.Arnold. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, **49**, 61 (1983)
73. R.E.Leuchtuer, A.C.Harms, A.W.Castleman Jr. *J. Chem. Phys.*, **92**, 6527 (1990)
74. L.A.Viehland. In *Swarms of Ions and Electrons in Gases*. (Eds W.Lindinger, T.D.Mark, F.Howorka). Springer-Verlag, Wien, 1984
75. W.Lindinger. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **80**, 115 (1987)
76. N.G.Adams, D.Smith. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **81**, 273 (1987)
77. J.Glosik, V.Skalsky, C.Praxmarer, D.Smith, W.Freysinger, W.Lindinger. *J. Chem. Phys.*, **101**, 3792 (1994)
78. P.S.Vinogradov, D.M.Borisenko, A.Hansel, J.Taucher, W.Lindinger, R.Flannery. In *Proceedings of the 45th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*. Palm Springs, CA, 1997. P. 266
79. P.S.Vinogradov, D.M.Borisenko, A.Hansel, J.Taucher, W.Lindinger, R.Flannery. In *Proceedings of the 44th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*. Portland, OR, 1996. P. 238
80. V.Zakoufil, V.Skalsky, J.Glosik, W.Lindinger. *J. Phys.Chem.*, **99**, 15890 (1995).
81. B.R.Rowe, J.B.Marquett. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **80**, 239 (1987)
82. B.R.Rowe, J.B.Marquett, C.Rebrion. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1631** (1989)
83. B.R.Rowe, A.Canosa, V.LePage. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **149/150**, 573 (1995)
84. T.L.Mezely, M.A.Smith. *J. Chem. Phys.*, **89**, 2048 (1988)
85. D.Gerlich, T.Rox. *Z. Phys. D*, **13**, 259 (1989)
86. M.A.Smith. In *Unimolecular and Bimolecular Reaction Dynamics*. (Eds C.Y.Ng, T.Baer, I.Powis). Wiley, New York, 1994
87. V.L.Talrose, G.V.Karachevtsev. *Adv. Mass Spectrom.*, **3**, 211 (1966)
88. M.H.Prior, R.Marrus, C.R.Vane. *Phys. Rev. A, Gen. Phys., Ser. 3*, **28**, 141 (1983)
89. D.Shen, H.O.Pritchard, J.Todd. *Mol. Phys.*, **80**, 1135 (1994)
90. M.V.Gorshkov, S.Ghan, A.G.Marshall. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **6**, 166 (1992)
91. J.P.Honovich, G.V.Karachevtsev, E.N.Nikolaev. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **6**, 429 (1992)

92. W.Paul, B.Lucke, S.Schlemmer, D.Gerlich. *Int. J. Mass Spectrom., Ion Processes*, **149/150**, 373 (1995)
93. D.Gerlich. *Adv. Chem. Phys.*, **82**, 1 (1992)
94. R.C.Dunbar. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **100**, 423 (1990)
95. D.Gerlich, S.Hurnig. *Chem. Rev.*, **92**, 1471 (1992)
96. Г.В.Карачевцев. *Хим. физика*, **13**, 67 (1994)
97. A.D.Sen, W.T.Huntress Jr., V.G.Anichich. *J. Chem. Phys.*, **94**, 5462 (1991)
98. J. Fisher, T.McMahon. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **100**, 423 (1990)
99. A.D.Sen, W.T.Huntress Jr, V.Anichich, M.J.McEwan, A.D.Denison. *J. Chem. Phys.*, **94**, 5462 (1991)
100. S.C.Smith, P.W.Wilson, P.Sudkeaw, R.G.A.R.Maclagan, M.J.McEwan, V.G.Anichich, W.T.Huntress Jr. *J. Chem. Phys.*, **98**, 1944 (1993)
101. W.G.Anichich, D.Sen, W.T.Huntress Jr., M.J.McEwan. *J. Chem. Phys.*, **94**, 4189 (1991)
102. V.Anichich, A.D.Sen, S.C.Smith, M.J.McEwan. *J. Chem. Phys.*, **100**, 5696 (1994)
103. Л.И.Вирин, Р.В.Джагацпаянц, Г.В.Карачевцев, В.К.Потапов, В.Л.Тальрозе. *Ионно-молекулярные реакции в газах*. Наука, Москва, 1979
104. Y.Ikezoe, S.Matsuoka, M.Takebe, A.Viggiano. *Gas Phase Ion-Molecule Reactions Rate Constants Through 1986*. Ion Reaction Research Group of the Mass Spectroscopy Society of Japan, Tokyo, 1987
105. R.Patric, D.M.Golden. *J. Chem. Phys.*, **82**, 75 (1985)
106. L.F.Phillips. *J. Chem. Phys.*, **92**, 6523 (1990)
107. A.A.Viggiano. *J. Chem. Phys.*, **84**, 244 (1986)
108. R.A.Morris, A.A.Viggiano. *J. Phys. Chem.*, **98**, 3740 (1994)
109. R.C.Dunbar, J.D.Faulk. *Chem. Phys. Lett.*, **214**, 5 (1993)
110. E.W.Schlag, R.D.Levin. *Chem. Phys. Lett.*, **163**, 523 (1989)
111. G.I.Gellene. *J. Phys. Chem.*, **97**, 34 (1993)
112. K.S.Griffith, G.I.Gellene. *J. Chem. Phys.*, **96**, 4403 (1992)
113. R.K.Yoo, G.I.Gellene. *J. Chem. Phys.*, **102**, 3227 (1995)
114. R.K.Yoo, G.I.Gellene. *J. Chem. Phys.*, **105**, 177 (1996)
115. G.I.Gellene. In *Advances in Gas Phase Ion Chemistry. Vol. 2.* (Eds N.G.Adams, L.M.Babcock). JAI, Greenwich., CT, 1996. P. 4
116. L.K.Randenia, X.K.Zeng, R.S.Smith, M.A.Smith. *J. Phys. Chem.*, **93**, 8031 (1989)
117. В.М.Матюк, И.Н.Побежимова, В.К.Потапов. *Химия высоких энергий*, **28**, 204 (1994)
118. P.S.Vinogradov, D.M.Borisenko, O.V.Dmitriev, I.N.Veretennikov. In *Contributions. Symposium on Atomic, Clusters and Surface Physics (SASP)*. Institut für Ionenphysik, Universität Innsbruck, Austria, 1994. P. 144
119. H.J.Cooper, P.J.Derrick, H.Donald, B.Jenkins, E.Uggerud. *J. Phys. Chem.*, **97**, 5443 (1993)
120. D.E.Giblin, M.L.Gross, M.Saunders, H.Jimenez-Vazquez, R.I.Cross. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 9883 (1997)
121. X.Cheng, C.Fenselau. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 10327 (1993)
122. П.С.Виноградов, О.В.Дмитриев, Г.В.Карачевцев, Д.М.Борисенко, И.Н.Веретенников. *Химия высоких энергий*, **28**, 92 (1994)
123. P.S.Vinogradov, D.M.Borisenko, O.V.Dmitriev, G.V.Karachevtsev, I.N.Veretennikov. In *Contributions. Symposium on Atomic, Clusters and Surface Physics (SASP)*. Institut für Ionenphysik, Universität Innsbruck, Austria, 1994. P. 233
124. Г.В.Карачевцев, А.З.Маруткин, В.В.Савкин, В.Л.Тальрозе. *Хим. физика*, 695 (1984)
125. J.Troe. *J. Chem. Phys.*, **105**, 6249 (1996)
126. A.I.Maergoz, E.E.Nikitin, J.Troe, V.G.Ushakov. *J. Chem. Phys.*, **105**, 6263 (1996)
127. A.I.Maergoz, E.E.Nikitin, J.Troe, V.G.Ushakov. *J. Chem. Phys.*, **105**, 6270 (1996)
128. A.I.Maergoz, E.E.Nikitin, J.Troe, V.G.Ushakov. *J. Chem. Phys.*, **105**, 6277 (1996)
129. R.T.Pack, R.B.Walker, B.K.Kendrick. *J. Chem. Phys.*, **109**, 6701 (1998)
130. A.I.Maergoz, E.E.Nikitin, J.Troe, V.G.Ushakov. *J. Chem. Phys.*, **108**, 5265 (1998)

THREE BODY ION-MOLECULE REACTIONS

G.V.Karachevtsev, P.S.Vinogradov

Moscow Institute of Physics and Technology

9, Institutskii per., 141700 Dolgoprudnyi, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(095)408-6869

Institute of Energetic Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

38/2, Leninsky prosp., 117829 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)137-8258

Theoretical models of three body ion-molecule reactions and experimental methods for their studies are considered. Some recent experimental results of the investigations of the processes including the data obtained at very low temperatures and the data of kinetic effect related with isotopic symmetry are presented.

Bibliography — 130 references.

Received 11th September 1998