

О ПРЯМЫХ АТОМНО (ИЛИ ИОННО) - МОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЯХ

Г.К.Иванов, Е.С.Саясов

За последнее время был выполнен ряд экспериментов [1-4] по ионно-молекулярным реакциям типа $A + BC \rightarrow AB + C$ (A - атом или ион, BC - двухатомная молекула или ион), позволивших выяснить энергетическую зависимость абсолютных сечений этих реакций. Эти эксперименты

40

относятся к области энергий относительного движения около 10 эв , в которой теории, основанные на использовании понятия промежуточного состояния (см. [5,6]), не должны быть применимы. Поэтому представляется целесообразным рассмотреть альтернативный механизм таких реакций, основанный на модели прямых взаимодействий падающих частиц А со связанными частицами В и С, при которых промежуточное состояние не образуется.

В настоящей заметке сообщаются результаты таких теоретических расчетов, основанных на следующих предположениях: 1) потенциал взаимодействия V в системе частиц А, В, С носит аддитивный характер, т.е. $V = V_{AB}(\vec{p}_{AB}) + V_{BC}(\vec{p}_{BC}) + V_{AC}(\vec{p}_{AC})$, 2) эффективное время $\tau \sim R/v$ парного взаимодействия частицы А с частицей В или С (R - эффективный радиус взаимодействия частиц, v - их относительная скорость) мало по сравнению с периодом молекулярных колебаний, т.е. $\tau \omega_{BC} < 1$. Это требование выполняется, начиная с энергий относительного движения в несколько электроновольт (если одна из сталкивающихся частиц легкая). Сформулированные условия позволяют использовать для расчета указанных реакций аппарат импульсного приближения, на основании которого оператор T в матричном элементе $(\Psi_f, T \Psi_i)$ рассматриваемого процесса (Ψ_i, Ψ_f - волновые функции начального и конечного состояния системы в лабораторной системе координат) можно представить в виде $T = t_{AC}$, где t_{AC} - оператор упругого рассеяния частиц А и С.

Сечение $d^2\sigma/d\epsilon d\sigma_c$ образования связанного состояния АВ с энергией ϵ и испускания частицы С в элемент телесного угла $d\sigma_c$ можно представить (см. [7]) в виде среднего по состояниям Ψ_{BC} исходной молекулы ВС (в системе ее центра инерции). Для процесса прямого выбивания (оператор $T = t_{AC}$) таким образом находим (используя систему единиц, в которой постоянная Планка $\hbar = 1$)

$$\frac{d^2\sigma}{d\epsilon d\sigma_c} = (\Psi_{BC}, \mathcal{T} \Psi_{BC}), \quad \mathcal{T} = \frac{1}{2\pi} \frac{m_A m_C}{\mu_{AC}^2} \frac{k_c}{k_A} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ist} F_{AC}^* e^{iH'_{AB}t} \times \\ \times F_{AC} e^{-iH_{BC}t} dt, \quad (I)$$

где $H'_{AB} = H_{AB} + \vec{\alpha} \vec{P} / \mu_{AB} + R$, H_{AB}, H_{BC} - гамильтониан молекул AB и BC, $R = \alpha^2 / 2\mu_{AB}$, $\vec{\alpha} = m_B (\vec{k}_A - \vec{k}_C) / m_A + m_B$, \vec{k}_A, \vec{k}_C - импульсы падающей частицы A и выбиваемого атома C, $m_A, m_B, m_C, \mu_{AB}, \mu_{BC}, \mu$ - массы и приведенные массы соответствующих частиц, F_{AC} - амплитуда упругого рассеяния частиц A и C. Расчет по формуле (I) для случая, когда молекула BC находится в основном колебательном состоянии, а амплитуда F_{AC} отвечает взаимодействию твердых шариков, приводит к следующему выражению для полного сечения процесса $A + BC = AB + C$:

$$\sigma(E_A) = \frac{\sigma_{AC}}{2E_m} \int_0^{D_f} \langle e z f S_2 - e z f S_1 \rangle d\varepsilon, \quad S_{1,2} = \frac{\Delta V + R_{1,2} - \varepsilon}{\gamma_{1,2}^2}, \quad (2)$$

где $\sigma_{AC} = 4\pi |F_{AC}|^2$, $E_m = 4m_A m_B m_C E_A / (m_A + m_C)^2 (m_A + m_B)$, E_A - энергия падающей частицы,

$$R_{1,2} = (k_A \mp k_C)^2 m_B / 2m_A (m_A + m_B), \quad \Delta V = V_{AB} \left(\vec{\rho}_0 + 2F_{AC} \frac{\vec{k}_C}{k_C} \right) + D_f,$$

D_i, D_f - энергии диссоциации молекул BC и AB, ρ_0 - равновесное расстояние в молекуле BC. Символ $\langle \rangle$ означает усреднение по ориентациям молекул BC, характеризуемой углом между осью молекулы и вектором \vec{k}_C . Если молекула BC находится в сильном возбужденном колебательном состоянии, то формула (I) приводит к выражению

$$\frac{d^2 \sigma}{d\varepsilon d\Omega_C} = \frac{m_A m_C}{\mu_{AC}^2} |F_{AC}|^2 \frac{k_C}{k_A} \left\langle \frac{\mu_{BC} \omega_{BC}^2}{\pi P(\rho')} \frac{1}{\left| \frac{d}{d\rho} (H'_{AB} - H_{BC})_{\rho=\rho'} \right|} \right\rangle, \quad (3)$$

где $\rho = \sqrt{2\mu_{BC} (\varepsilon_i - D_i - V_{BC}(\rho))}$, $H'_{AB} = \frac{\rho^2}{2\mu_{AB}} + V_{AB}(\rho) + D_f + R + \frac{\vec{\alpha} \vec{P}}{\mu_{AB}}$,

$(\vec{\rho}_1 = \vec{\rho} + 2F_{AC} \frac{\vec{k}_C}{k_C})$, $H_{BC} = \rho^2 / 2\mu_{BC} + V_{BC}(\rho) + D_i$, ρ' определяется

из условия $\varepsilon - \varepsilon_i = H'_{AB} - H_{BC}$, ε_i - энергия колебательного возбуждения молекул BC. Если энергия E'_A достаточно велика, так что выполняется условие

$$D_f - \frac{\mu_{BC}}{\mu_{AB}} \varepsilon_i - R_1 < B = \sqrt{4\mu_{AB} m_B E_A \varepsilon_i / \mu_{BC} (m_A + m_B)},$$

то формула (3) сильно упрощается и полное сечение реакции записывается в виде

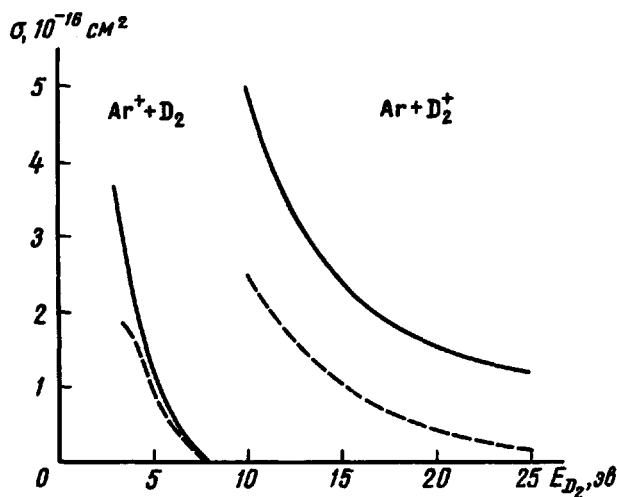
$$\sigma(E_A) = \frac{8}{15\sqrt{2}\pi} \sigma_{Ac} \frac{\left(D_f - \frac{\mu_{Ac}}{\mu_{AB}} \varepsilon_i + B - R_1\right)^{5/2}}{E_m B^{3/2}}. \quad (4)$$

Величины $R_{1,2}$ в (2), (4) определяются из закона сохранения

$$E_A = \frac{k_A^2}{2m_A} = \frac{k_c^2}{2m_c} + \frac{(k_A \mp k_c)^2}{2(m_A + m_B)} + \varepsilon - \varepsilon_i - Q$$

(Q - теплота реакции).

Найденные на основе модели прямого выбивания формулы (1)-(4) передают все основные качественные особенности реакций, исследованных в [1-4]: быстрый спад сечения $\sigma(E_A)$ с энергией E_A для реакций $Az^+ + H_2 \rightarrow AzH^+ + H$, $Az^+ + D_2 \rightarrow AzD^+ + D$ [4] (формула (2)); значительно более медленный спад сечения $\sigma(E_A)$ для реакции $Az + D_2^+ \rightarrow AzD^+ + D$ [1] (формула (4)), объясняемый наличием сильного колебательного возбуждения ионов D_2^+ в условиях [1]; превышение сечений образования AzH^+ над сечениями образования AzD^+ в реакциях $Az + HD^+ \rightarrow AzH^+ + D$, $Az + HD^+ \rightarrow AzD^+ + H$ [3], которое следует из формулы (4). Пример количественного сопоставления теории и эксперимента для реакций $Az + D_2^+ \rightarrow AzD^+ + D$ [1] и $Az^+ + D_2 \rightarrow AzD^+ + D$ [4] приведен на рисунке. Сплошные линии - эксперимент, пунктир - теория.



Необходимые для расчета параметры ионов A_2D^+ заимствованы из [4,8];
 $\sigma_{Ac} = 2 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило в редакцию
16 ноября 1965 г.

Литература

- [1] C.F. Giese, W.B. Maier, J. Chem. Phys., 39, 739, 1963.
- [2] M.G. Menendez, B.S. Thomas, T.L. Bailey. J. Chem. Phys., 42, 802, 1965.
- [3] M.A. Berta, W.S. Kosur. J. Amer. Chem. Soc., 86, 5098, 1964.
- [4] A. Henglein, K. Lackman, J. Jacobs. Ber. Buns. Ges., 69, 279, 1965.
- [5] G. Gioumousis, D.P. Stevenson. J. Chem. Phys., 29, 294, 1958.
- [6] О.Б. Фирсов. ЭТФ, 42, 1307, 1962.
- [7] Г.К. Иванов, Ю.С. Саясов. ЭТФ, 45, 1456, 1963.
- [8] T.F. Moran, L. Friedman, J. Chem. Phys., 40, 860, 1964.