

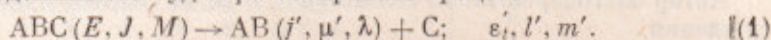
Е. Е. НИКИТИН, Л. Ю. РУСИН

УГЛОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИЙ,  
ПРОТЕКАЮЩИХ ЧЕРЕЗ ОБРАЗОВАНИЕ ДОЛГОЖИВУЩЕГО  
КОМПЛЕКСА

(Представлено академиком В. П. Кондратьевым 11 XI 1970)

1. В настоящее время методика скрещенных молекулярных пучков позволяет с большой точностью исследовать угловое распределение частиц при упругих и неупругих столкновениях, а также столкновениях, сопровождающихся реакцией. Теоретический расчет углового распределения процессов двух последних типов представляет принципиально сложную (вследствие недостаточной информации о внутри- и межмолекулярных взаимодействиях) и вычислительно весьма трудоемкую задачу, требующую больших затрат машинного времени. Однако задача существенно упрощается, если ограничиться процессами, протекающими через образование комплексов, время жизни которых заметно превышает период вращения молекулы. В этом случае расчет углового распределения может быть выполнен в рамках статистического приближения, достаточно хорошо разработанного для расчета полных сечений процессов без перераспределения и с перераспределением частиц (<sup>1-3</sup>). Такой расчет интересен, в частности, потому, что особенности углового распределения — симметричное сильное возрастание интенсивности вперед и назад (в системе центра масс) — детектируется экспериментально (<sup>4-8</sup>). Качественное рассмотрение рассеяния через комплекс показывает (<sup>9</sup>), что распределение интенсивности чувствительно к величинам и поляризациям собственных угловых моментов фрагментов. Ниже дается решение этой задачи.

2. Для определенности будем рассматривать процесс



Комплекс ABC с полной внутренней энергией  $E$ , полным моментом  $J$  и его проекцией  $M$  распадается на атом  $C$  и фрагмент  $AB$ , у которого  $j'$  и  $\mu'$  — вращательные квантовые числа,  $\lambda$  — все остальные квантовые числа, характеризующие внутреннее состояние  $AB$ ,  $\epsilon'_i$  — относительная энергия  $AB$  и  $C$ ,  $l', m'$  — квантовые числа относительного вращения  $AB$  и  $C$ . В рамках статистического приближения константа скорости распада комплекса ( $E, J$ ) по каналу  $n$ , который, в частности, характеризуется угловым моментом  $l'$  образующегося фрагмента  $AB$ , дается выражением (<sup>1</sup>)

$$k_n(j', J, E) = \frac{1}{N(E, J)} \int \rho_n [E - E_{n0} - \epsilon_{n,вр}(j') - \epsilon'_i] \Phi_n(j', \epsilon'_i, J) d\epsilon'_i. \quad (2)$$

Здесь  $\rho_n$  — плотность состояний фрагмента  $AB$  (без учета вращения),  $E_{n0}$  — нулевая энергия фрагмента,  $\epsilon'_i$  — относительная энергия атома и фрагмента,  $\Phi_n(j', \epsilon'_i, J)$  — число открытых каналов (<sup>1</sup>),  $N(E, J)$  — нормировочный множитель.

Дифференциальная скорость распада  $dk_n(j', J, E)/d\omega$  комплекса в элемент телесного угла  $d\omega$  получается заменой на  $\Phi_n(j', \epsilon'_i, J)$  на

$$\Phi_n(j', \epsilon'_i, \chi, J, M) = \sum_{\substack{l=0 \\ -l' \leq m' \leq l' \\ -j' \leq \mu' \leq j'}}^{l_{\max}} |\langle JM | j' \mu' l' m' \rangle|^2 \cdot |Y_l^{m'}(\omega)|^2, \quad (3)$$

где первый множитель под знаком суммы — коэффициент Клебша — Гордана, а второй — сферическая функция. В соответствии со статистической теорией вероятность распада комплекса в заданный телесный угол



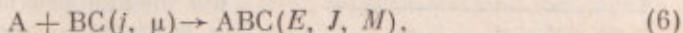
$$P_{j'}(E, J, M; \chi) = \frac{1}{N(E, J)} \int \rho_n [E - E_{n0} - \varepsilon_{n, \text{вп}}(j') - \varepsilon'_t] \Phi_n(j', \varepsilon'_t, \chi, J, M) d\varepsilon'_t. \quad (4)$$

Для нормировочной константы  $N(E, J)$  имеем

$$N(E, J) = \sum_{n, j'} P_{nj'}(E, J, M) = \sum_{nj'} \int \rho_n [E - E_{n0} - \varepsilon_{n, \text{вп}}(j') - \varepsilon'_t] \Phi_n(j', J, \varepsilon'_t) d\varepsilon'_t, \quad (5)$$

где сумма берется по всем угловым моментам  $j'$  и различным фрагментам.

3. Дифференциальное сечение распада комплекса получается сверткой вероятности распада с сечением образования комплекса. Рассматривая процесс



предположим, что комплекс образуется при всех столкновениях атома  $A$  с молекулой  $BC$ , если относительный угловой момент не превосходит некоторой критической величины  $l_0(\varepsilon_t)$ . Тогда парциальное сечение образования комплекса

$$\sigma_j(E, J, M) = \frac{\pi}{k^2} \frac{1}{(2j+1)} \sum_{\mu} \sum_{l=0}^{l_0} (2l+1) |\langle l0j\mu/JM \rangle|^2. \quad (7)$$

Здесь  $k$  — волновой вектор относительного движения  $A$  и  $BC$  и ось квантования моментов выбрана параллельной  $k$ . Именно поэтому проекция относительного момента равна нулю; эта же причина — ортогональность относительной скорости и углового момента — ответственна в конечном счете за возникновение анизотропии при рассеянии.

Свертывая (4) с (7), получим дифференциальное сечение рассеяния, сопровождающееся вращательным переходом  $jj'$

$$\sigma_{jj'}(\chi) = \sum_{JM} P_{nj'}(E, J, M) \sigma_j(E, J, M). \quad (8)$$

Общее выражение (8) допускает ряд упрощений при условиях:

а) если типичные значения  $l' \gg 1$ , то для  $|Y_{l', m'}|^2$  может быть использовано асимптотическое выражение, усредненное по быстрым осцилляциям

$$|Y_{l', m'}(\lambda)|^2 = \frac{1}{\pi} [\sin^2 \chi - (m'/l')^2]^{-1/2}; \quad (9)$$

б) если два момента (например,  $l$  и  $J$ ) намного превышают третий ( $j'$ ), то

$$|\langle lmj\mu/JM \rangle|^2 = \delta_{j, l} \delta_{m+\mu, M} \Delta(l, j, J). \quad (10)$$

Условие а) выполняется при сравнительно низких энергиях в результате квазиклассического характера вращения фрагментов и комплекса; условие б) выполняется в том случае, когда момент инерции фрагмента заметно меньше момента инерции комплекса.

С упрощениями (9) и (10) формула (3) принимает вид

$$\sigma_{jj'}(\chi) = \frac{1}{(2j+1)} \int_0^{l_0(\varepsilon_t)} \frac{2\pi l dl}{k^2} \times \frac{\int d\varepsilon'_t \sum_{\mu\mu'} \rho_n [E - E_{n0} - \varepsilon_{n, \text{вп}}(j') - \varepsilon'_t] \cdot \frac{1}{\pi} [\sin^2 \chi - (\frac{\mu - \mu'}{l'})^2]^{-1/2}}{\sum_n \int d\varepsilon'_t \sum_{j'} \rho_n [E - E_{n0} - \varepsilon_{n, \text{вп}}(j') - \varepsilon'_t] J (2j'' + 1)} \quad (11)$$



Это выражение не зависит от максимального значения углового момента разлетающейся пары, поскольку предположение б) означает, что вклад таких распадов пренебрежимо мал. В этом приближении для вычисления  $\sigma_{jj'}$  необходимо знать плотность уровней энергии фрагментов и условие образования комплекса, задаваемого функцией  $l_0 = l_0(\epsilon_i)$ .

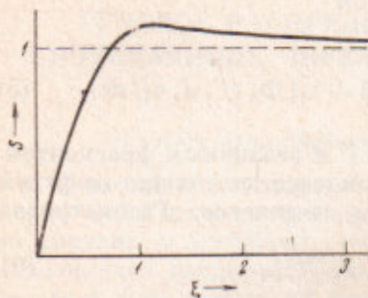


Рис. 1. Вид функции  $S(\xi)$

4. Если детектор не дискриминирует различные вращательные состояния продуктов распада, то измеряется суммарное сечение  $\sigma_j(\chi)$  рассеяния атома на мишени с моментом  $j$

$$\sigma_j(\chi) = \sum_{j'} \sigma_{jj'} \quad (12)$$

Для оценки различия пика распределения вследствие эффекта «отдачи» для угловых моментов  $l'$  и  $j'$  было рассчитано сечение  $\sigma_0(\chi)$  квазиклассического рассеяния атома на жестком двухатомном ротаторе

$$A + BC (j \neq 0) \rightarrow A + BC (j' \geq 0). \quad (13)$$

В этом случае все каналы характеризуются одним продуктом (т. е. BC).

Сечение  $\sigma_0(\chi)$  представляется в виде

$$\sigma_0(\chi) = \frac{R_0^2}{2\pi \sin \chi} S(\xi), \quad \xi = \sin \chi \left[ \frac{2\mu R_0^2}{\hbar^2 B} \right]^{1/2},$$

где  $B$  — вращательная константа ротатора BC, причем множитель в квадратных скобках предполагается большим.

Функция  $S(\xi)$ , асимптотически стремящаяся к 1 при возрастании  $\xi$ , описывает эффект отдачи. Если бы все каналы вращательного возбуждения были закрыты, то  $S = 1$ . Условие  $(2\mu R_0^2 / \hbar^2 B)^{1/2} \gg 1$  означает, что в угловом распределении отдача проявляется только при малых  $\chi$ , где она вместо бесконечного возрастания интенсивности рассеяния вперед и назад дает конечные значения  $\sigma(\chi)$  (рис. 1).

В заключение отметим, что рассмотренное статистическое приближение не описывает резонансную структуру рассеяния, а также и интерференцию в упругом канале между потенциальным рассеянием и рассеянием через комплекс. Ширина резонансных пиков  $\Gamma$  по порядку величины равна  $\hbar / \tau$ , где  $\tau$  — время жизни комплекса. При  $\tau \approx 10^{-11}$  сек. (<sup>4, 5</sup>)  $\Gamma$  равно (в температурных единицах)  $\approx 3^\circ$  К. Энергетическая «размазанность» молекулярных пучков обычно превышает эту величину, поэтому резонансная структура не детектируется. В этом приближении дифференциальное сечение рассеяния равно сумме потенциального рассеяния при  $l > l_0$  (рассеяние на малые углы + теневое рассеяние) и рассеяния через комплекс при  $l < l_0$ .

Институт химической физики  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
29 X 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. Е. Никитин, Теоретич. и эксп. хим., 2, 135 (1965). <sup>2</sup> Е. Е. Никитин, Там же, 2, 144 (1965). <sup>3</sup> J. C. Light, Disc. Farad. Soc., 44 (1967). <sup>4</sup> W. B. Miller, S. A. Safron, D. R. Herschbach, Disc. Farad. Soc., 44, 108, 292 (1967). <sup>5</sup> G. A. Fisk, J. D. McDonald, D. R. Herschbach, Disc. Farad. Soc., 44, 228 (1967). <sup>6</sup> D. O. Ham, J. L. Kinsey, F. S. Klein, Disc. Farad. Soc., 44, 174 (1967). <sup>7</sup> D. O. Ham, J. L. Kinsey, J. Chem. Phys., 48, 939 (1968). <sup>8</sup> D. O. Ham, J. L. Kinsey, J. Chem. Phys., 53, 285 (1970). <sup>9</sup> D. R. Herschbach, Disc. Farad. Soc., 33, 149 (1962).