

УДК 539.1

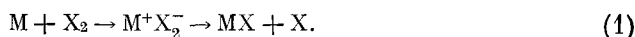
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. А. ЗЕМБЕКОВ, Е. Е. НИКИТИН

О ДИНАМИКЕ ГАРПУННЫХ РЕАКЦИЙ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 1 II 1972)

Под гарпунными реакциями понимаются элементарные процессы нейтральных частиц в газе, протекающие через стадию образования ионной пары, которая возникает при переходе электрона с одной молекулы на другую ⁽¹⁾. Примером может служить реакция атома щелочного металла М с молекулой галоида X₂, протекающая по схеме

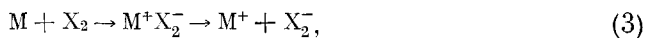


Простейшая интерпретация динамики этой реакции, позволяющая объяснить угловое распределение возникающих молекул, характерное для срывных реакций, и их сильное колебательное возбуждение основана на представлении об участии одного из атомов X в качестве «наблюдателя» ^(2, 3), сохраняющего величину и направление импульса при реакции (1). При этом полное сечение реакции σ_i определяется через расстояние R_v , на котором происходит пересечение ковалентной и ионной поверхностей потенциальной энергии

$$e^2 / R_v = I - \varepsilon_v. \quad (2)$$

Заметим, что R_v определяется через потенциал ионизации I атома М и вертикальное электронное сродство ε_v молекулы X₂ ^(1, 3). Более подробное исследование углового распределения молекул, возникающих в реакциях типа (1), показывает ⁽⁴⁾, что образующийся в реакции атом X не является в действительности «наблюдателем», и что взаимодействие всех трех частиц в комплексе $M^+ - X_2^-$ существенно влияет на распределение энергии по степеням свободы возникающих частиц. Теоретическое выяснение механизма гарпунных реакций затруднено тем, что в настоящее время не известна достаточно подробно структура поверхности потенциальной энергии таких систем. Поэтому при исследовании динамики приходится либо пользоваться сильно упрощенными представлениями ^(5, 6), либо вводить модельные потенциалы ^(7, 8). Только в последнее время появились работы по полуэмпирическому ⁽⁹⁾ и неэмпирическому ⁽¹⁰⁾ расчетам поверхностей потенциальной энергии для гарпунных реакций.

Добавочная информация относительно динамики этих реакций может быть получена при исследовании процесса



который начинает конкурировать с реакцией (1) при достаточно высоких относительных энергиях М и X₂. В частности, проведенные недавно эксперименты по столкновениям атомов К с молекулами Br₂ ^(11, 12) показали, что порог реакции (3) равен разности $I - \varepsilon_a$, где ε_a — адиабатическое электронное сродство молекулы X₂. Ниже показано, что это обстоятельство — достаточно быстрое возрастание сечения реакции (3) над порогом, определяемым адиабатическим, а не вертикальным сродством, объясняется отклонением механизма реакции от упрощенной схемы, которая пренебрегает обменом энергией между ионом М⁺ и ионом X₂⁻ при их тесном

сближении. Все численные расчеты, результаты которых обсуждаются ниже, выполнены для реакции К с Br_2 , для которой достаточно подробно исследованы процессы (1) и (3). На основании полученных ранее оценок для вероятностей перехода с ковалентной на ионную поверхность⁽⁵⁾ предполагалось, что эта вероятность близка к единице при $R \simeq R_b$, так что для выяснения динамики реакции достаточно исследовать движение системы на ионной части поверхности потенциальной энергии. В этой области потенциал U записывается в виде суммы функции Морзе для иона Br_2^- ⁽¹⁴⁾, кулоновского взаимодействия K^+ и Br_2^- с учетом поляризации⁽⁹⁾ и экспоненциальных потенциалов отталкивания между К и Br с параметрами для потенциала Риттнера молекулы KBr ⁽¹⁵⁾. Этот потенциал справедлив в области, где выполняется условие

$$U(R, r, \theta) \leq I - \varepsilon_v(r), \quad (4)$$

причем условие равенства определяет линию пересечения ковалентной и ионной поверхности в конфигурационном пространстве системы (R — расстояние между К и Br_2 , r — межатомное расстояние в Br_2 , θ — угол между $\mathbf{R}$ и $\mathbf{r}$). Здесь $\varepsilon_v(r)$ — вертикальное электронное сродство X_2 , рассматриваемое как функция r .

Потенциал U использовался для расчета классических траекторий изображающей точки в рамках двумерной модели столкновения. Разумеется, этот подход игнорирует все квантовомеханические эффекты, важнейшим из которых является прямой невертикальный переход $\text{Br}_2(v=0) \rightarrow \text{Br}_2^-(v=0)$, который в принципе может быть привлечен для описания процесса (3) вблизи порога⁽¹²⁾, происходящего при $R \simeq R_a = e^2 / (I - \varepsilon_a(r_c))$. Но оценки показывают, что матричный элемент взаимодействия между ковалентным и ионным состояниями при $R \simeq R_a$ и френк-кондоновские факторы перехода 0—0 настолько малы, что возрастание сечения над порогом не может быть объяснено туннельными переходами атомов Br, каковыми в сущности являются невертикальные переходы в молекуле Br_2 . Отсюда следует, что основной причиной возникновения ионов Br_2^- является обмен энергией между Br_2^- и K^+ на ионной части поверхности потенциальной энергии⁽¹³⁾.

Динамика реакций (1) и (3) может быть проиллюстрирована движением изображающей точки по поверхности потенциальной энергии $U(R, r, \theta)$, которая для линейного расположения трех атомов схематически представлена на рис. 1. Штрих-пунктирная линия определяется уравнением (4) при $\theta = 0$. В точке А система $\text{K} + \text{Br}_2$ переходит на ионную поверхность, причем в зависимости от величины начального импульса возможны три качественно различных результата: реакция (1) — траектория (а), реакция (3) — траектория (б) и канал неупругого столкновения с возбуждением колебаний Br_2 — траектория (в). Различие между траекториями (а) и (б) показывает, что если реакция (1) может быть качественно истолкована в рамках представления об участии одного атома Br как «наблюдателя» (траектория изображающей точки определяется в основном потенциалом взаимодействия К и свободного атома Br в молекуле KBr), то интерпретация процесса (3) требует учета сильного взаимодействия между тремя частицами. Это взаимодействие качественно можно представить как столкновение иона K^+ , ускоренного кулоновским потенциалом, с одним из атомов иона Br_2^- , причем в результате столкновения происходит почти полная колебательная дезактивация иона Br_2^- , начальное состояние которого (сильно колебательно-возбужденное) возникает в результате вертикального перехода $\text{Br}_2(r=r_c) \rightarrow \text{Br}_2^-$. Конечное состояние системы $\text{K}^+ - \text{Br}_2^-$ после такого перехода соответствует точкам штрих-пунктирной линии на рис. 1 (для линейного случая). В общем случае произвольной плоской конфигурации системы состояние системы после вертикального перехода определяется тремя параметрами — энергией относительного движения E , прицельным параметром b и углом θ . Решение

уравнений движения позволяет проследить эволюцию системы и классифицировать каждую траекторию как одну из указанных трех типов. Эта классификация дает возможность рассчитать сечение процесса (3) по формуле

$$\sigma_3 = \frac{1}{N} \sum_i n(b_i; \theta_i) 2\pi b_i \Delta b_i \left(\frac{\Delta \theta_i}{2\pi} \right),$$

где $n(b_i, \theta_i)$ — число траекторий, приводящих к реакции при заданных значениях b_i и θ_i , и N — полное число траекторий. На рис. 2 представлены результаты расчета сечений $\sigma_3(E)$, и сравнение теории с экспериментом*.

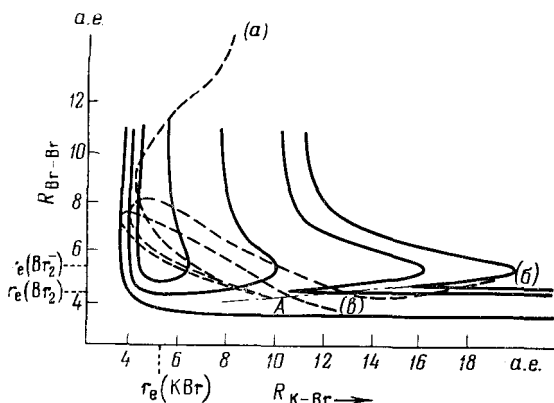


Рис. 1

Рис. 1. Адиабатическая поверхность потенциальной энергии системы $K + Br_2$

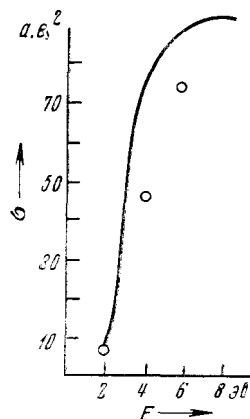


Рис. 2

Рис. 2. Сравнение экспериментальных величин сечений (сплошная кривая) с теоретическими (точки). Масштабный множитель $\sigma_{\text{эксп}}$ выбран так, чтобы $\sigma_{\text{эксп}}$ и $\sigma_{\text{теор}}$ совпадали при $E = 2$ эв

Видно, что теория удовлетворительно описывает область возрастания сечения, подтверждая предложенный механизм реакции (3). Исследование вида траекторий, отвечающих почти полной дезактивации иона Br_2^- , обнаруживает следующую интересную особенность. Как известно, эффективность превращения больших величин колебательной энергии в поступательную сильно зависит от характерной длины отталкивательной части потенциала. Однако вариация масштабного параметра в экспоненциальном потенциале отталкивания K от Br не привела к заметному изменению передаваемой энергии. Это связано с тем, что основная потеря колебательной энергии ионом Br_2^- происходит на стадии сближения атомов Br , причем атом Br , ближайший к иону K^+ и удаляющийся от него, несет основную долю отрицательного заряда и тормозится в поле K^+ . Отсюда следует, что перераспределение заряда в ионе Br_2^- оказывает существенное влияние на динамику реакций (1) и (3) и является важнейшим фактором, который надлежит учитывать вслед за основным кулоновским взаимодействием.

В заключение заметим, что сравнительно простое исследование динамики процессов (1) и (3), пренебрегающее разветвлением траекторий в области неадиабатического взаимодействия между двумя низшими поверхностями потенциальной энергии системы $M + X_2$, связано со следующими особенностями взаимодействий. При $R \approx R_a$ система следует с подавляющей вероятностью по нижней адиабатической поверхности (исключение

* Экспериментальные величины сечений $\sigma_{\text{эксп}}$ приведены в условных единицах; в работе (41), откуда они заимствованы, отмечается лишь, что максимальная величина сечения порядка $10 \text{ \AA}^2$. Для сравнения $\sigma_{\text{эксп}}$ и $\sigma_{\text{теор}}$ масштабный множитель $\sigma_{\text{эксп}}$ был выбран так, чтобы величины $\sigma_{\text{эксп}}$ и $\sigma_{\text{теор}}$ совпадали при $E = 2$ эв.

составляет лишь небольшая область вблизи конфигурации равнобедренного треугольника $\theta = \pi/2$), которая с достаточной точностью может быть построена из двух ломаных участков, один из которых относится к ковалентной поверхности, а другой к ионной. В частности при $R \approx R_a$, которые отвечают переходу траектории, ведущей к конечным состояниям K^+ и Br_2^- , через линию пересечения адиабатических поверхностей (ковалентной и ионной), вероятность перехода приближается к единице*. Таким образом, обмен энергией при тесном сближении трех атомов ответствен также за то, что система входит в зону реакции по адиабатическому пути, а выходит по диабатическому. При увеличении относительной энергии K и Br_2 , когда могут образовываться сильно колебательно-возбужденные ионы Br_2^- , возможность неадиабатических переходов должна быть учтена введением ветвления траектории при каждом переходе системы через линию квазипересечения ковалентной и ионной поверхностей.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
29 XII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. Е. Никитин, Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах, 1970, стр. 51. ² D. R. Herschbach, Appl. Opt. Suppl., 2, 128 (1965). ³ Д. Р. Хершбах, в сборн. Исследование с молекулярными пучками, 1969. ⁴ K. T. Gilen, A. M. Rulis, R. B. Bernstein, J. Chem. Phys., 54, 2831 (1971). ⁵ Е. Е. Никитин, Теоретич. и эксп. хим., 4, 593 (1968). ⁶ Е. Е. Никитин, Теоретич. и эксп. хим., 4, 751 (1968). ⁷ N. Blais, J. Chem. Phys., 49, 9 (1968). ⁸ M. Godfrey, M. Karplus, J. Chem. Phys., 49, 3602 (1968). ⁹ C. Nyeland, J. Ross, J. Chem. Phys., 54, 1665 (1971). ¹⁰ G. G. Balint-Kurti, M. Karplus, Chem. Phys. Lett., 11, 203 (1971). ¹¹ A. P. M. Baede, A. N. C. Muntinho et al., Chem. Phys. Lett., 3, 530 (1969). ¹² A. P. M. Baede, J. Los, Physica, 52, 422 (1971). ¹³ A. A. Zembekov, Chem. Phys. Lett., 11, 415 (1971). ¹⁴ W. B. Person, J. Chem. Phys., 38, 109 (1963). ¹⁵ E. S. Rittner, J. Chem. Phys., 19, 1030 (1951).

* Оценки показывают, что вероятность неадиабатического перехода резко возрастает при увеличении расстояния R , отвечающего квазипересечению поверхностей.