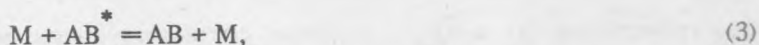


О МЕХАНИЗМЕ АССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ В ГАЗЕ

С.Ю. Епифанов, В.Н. Файзулаев

В рамках статистической модели компаунд-процессов получены выражения для сечения ассоциации молекул в газе. Показано, что многоступенчатый характер резонансного захвата может приводить к значительному увеличению скорости комплексообразования в газе и избирательности этого процесса по внутренним состояниям молекул.

При низких температурах в газе возможно появление заметного количества ван-дер-ваальсовых комплексов типа димеров /1/. Образование таких частиц происходит обычно в парных столкновениях через промежуточный комплекс. Последний может как распасться за счет преддиссоциации (вращательной, колебательной и др.), так и перейти в стабильное состояние вследствие столкновительной дезактивации. В целом весь процесс можно рассматривать как процесс, обратный термической диссоциации молекул /2/ и описать следующей схемой:



где активированное состояние AB^* обычно рассматривается как мгновенное, а мономолекулярный процесс распада (1) — (2) описывается единой константой скорости k^* . Оценка величины k^* осуществляется статистическими методами, например, методом переходного состояния /3/. При этом k^* оказывается зависящей лишь от энергетического спектра активного AB^* и активированного AB^+ комплексов. Рассматривая весь процесс как резонансный захват молекул и используя в этом случае аппроксимацию Брейта — Вигнера для усредненного по энергии сечения, можно получить следующее выражение для сечения ассоциации:

$$\sigma_a = \frac{2\pi^2 \Gamma^* \Gamma^d}{k^2 D \Gamma}, \quad (4)$$

где Γ^* , Γ^d — парциальные ширины, определяемые соответственно временем жизни активного комплекса ($\Gamma^* = \hbar k^* \sim \hbar/\tau$) и частотой дезактивации ν , $\Gamma = \Gamma^* + \Gamma^d$ — полная ширина, D — среднее расстояние между уровнями, k — волновой вектор относительного движения.

Очевидно, выражение (4) для сечения ассоциации не отражает сложного (многоступенчатого) характера стадии (2), связанного с перераспределением энергии возбуждения между активными степенями свободы комплекса. Кроме того, само описание активированного комплекса носит феноменологический характер и не предполагает детального квантовомеханического подхода. Рассмотрение эффекта многоступенчатости применительно к процессам захвата молекул при столкновениях в газе и является целью настоящей работы.

Для описания механизма комплексообразования воспользуемся статистической моделью многоступенчатых резонансных ядерных компаунд-процессов /4/. Основой построения модели является разбиение пространства закрытых каналов Q на непересекающиеся ортогональные подпространства Q_n . При этом считается, что характеризуемая количеством возбужденных внутренних мод сложность подпространств растет с ростом номера n . Таким образом, пространство Q_1 , называемое дорвей-пространством, обладает самой простой структурой. Для слабосвязанных молекулярных систем можно считать, например, что дорвей-пространство формируется из состояний, соответствующих локализации энергии возбуждения на внутреннем вращении молекул в комплексе. Тогда к более сложному (холвей-) пространству относятся состояния, соответствующие распределению возбуждения по многим (активным) степеням свободы, роль которых, как и в теории мономолекулярного распада, обычно играют межмолекулярные колебания.

Модель основывается на двух основных гипотезах: "цепочечной" и статистической. Предполагается, что взаимодействие V индуцирует переходы только между соседними пространствами Q_n и $Q_{n\pm 1}$, а фазы соответствующих матричных элементов $\langle n\alpha | V | n \pm 1\beta \rangle$ полагаются случайными. Полученное выражение для резонансного N -ступенчатого рассеяния из i -го в f -ый канал имеет следующий вид:

$$\sigma_{fi}^{(N)} = \frac{\pi}{k^2} \sum_{n=1}^N \frac{\Gamma_n^{(f)}}{\Gamma_n} \left[\frac{\Gamma_{n-1}^{\downarrow}}{\Gamma_{n-1}} \frac{\Gamma_n^{\downarrow}}{\Gamma_n} \right] \frac{2\pi\Gamma_1^{(i)}}{D_1}, \quad (5)$$

где Γ_n^{\uparrow} и Γ_n^{\downarrow} — усредненные по состояниям α, β ширины резонансов, соответствующие процессам испарения и переходу в соседние подпространства, причем $\Gamma_n = \Gamma_n^{\uparrow} + \Gamma_n^{\downarrow}$; ширины $\Gamma_n^{(j)}$ ($j = f, i$) соответствуют переходам в j -ые квантовые состояния. Применительно к схеме ассоциации (1)–(3) ширины $\Gamma_1^{(i)}$ определяются процессом распада (1), а $\Gamma_n^{(f)}$ — процессом столкновительной стабилизации (3). Ограничимся рассмотрением многоступенчатых процессов, для которых справедливо условие $\Gamma_n^{\downarrow} \gg \Gamma_n^{\uparrow}$. В этом случае выражение (5) удобно переписать в виде

$$\sigma_{fi}^{(N)} = \frac{2\pi^2 \Gamma_1^{(i)} \Gamma_N^{(f)}}{k^2 D_1 \Gamma_N} \eta_N^{(f)}, \quad (6)$$

$$\text{где } \eta_N^{(f)} = \sum_{n=1}^N \frac{\Gamma_N \Gamma_n^{(f)}}{\Gamma_n \Gamma_N^{(f)}} \begin{bmatrix} n-1 & \Gamma_n \downarrow \\ \Pi & \Gamma_m \\ m-1 & \Gamma_m \end{bmatrix} \approx 1.$$

Тогда сечения $\sigma_{fi}^{(N)}$ будут определяться лишь начальной и конечной ступенями. В молекулярных процессах ассоциации начальная ступень соответствует процессу захвата, сечение которого σ_c ,

согласно (6), можно определить следующим выражением: $\sigma_c = \frac{2\pi^2 \Gamma_1^{(i)}}{k^2 D_1}$. Конечная стадия в этом

случае характеризует стабилизацию комплекса с вероятностью $\Gamma_N^{(f)}/\Gamma_N$. Таким образом, роль

переходного состояния комплекса AB^\ddagger в схеме (1)–(3) будет играть дорвей-состояние с конечным

временем жизни $\tau^+ \sim \hbar/\Gamma_1^{(i)}$. Конечное состояние промежуточного комплекса AB^* теперь

рассматривается нами как холвей-состояние с временем жизни $\tau^* \sim \hbar/\Gamma_N$, где для конечной N-ой

ступени $\Gamma_N = \Gamma_N^\uparrow$.

Многоступенчатость резонансного захвата может приводить к существенному увеличению сечения ассоциации σ_a по сравнению с соответствующим сечением одноступенчатых процессов, определяемых простейшей моделью (1)–(3). Действительно, для одноступенчатого процесса имеем

$\Gamma_1 = \Gamma_N = \Gamma$. В этом случае сечение σ_a при $\tau \nu \ll 1$ принимает вид: $\sigma_a = \sigma_{fi}^{(1)} = 2\pi^2 \Gamma_1^{(f)}/k^2 D$. Таким образом, величина σ_a оказывается независимой от характеристик резонансов и определяется лишь

процессом столкновительной стабилизации промежуточного комплекса. Такая ситуация типична для разреженного газа при образовании простых систем типа атом — двухатомная молекула, в

которых процесс стабилизации проходит в дорвей-состоянии. При образовании более сложных систем, обладающих многими активными степенями свободы, сечение ассоциации будет

определяться выражением

$$\sigma_a = \sigma_{fi}^{(N)} = \sigma_{fi}^{(1)} \Gamma_1^{(i)}/\Gamma_N. \quad (7)$$

Отношение ширин дорвей- и холвей-состояний $\Gamma_1^{(i)}/\Gamma_N = \Gamma_1^\uparrow/\Gamma_N^\uparrow$ можно оценить в рамках статистической теории мономолекулярного распада /2, 3/. Моделируя активный комплекс на n-ой ступени s_n гармоническими осцилляторами с частотами $\omega_1, \dots, \omega_{s_n}$, а активированный комплекс

— системой $s_n - 1$ осцилляторов $\omega_1^+, \dots, \omega_{s_n-1}^+$, для Γ_n^\uparrow имеем:

$$\Gamma_n^\uparrow = \hbar \nu^+ \left(\frac{E - E_0 + E_z^+}{E + E_z} \right)^{s_n - 1}, \quad \nu^+ = \frac{1}{2\pi} \frac{\omega_1 \dots \omega_{s_n}}{\omega_1^+ \dots \omega_{s_n-1}^+},$$

где E_0 — энергия диссоциации, E_z и E_z^+ — полные энергии нулевых колебаний активного и активированного комплексов. Отсюда видно, что вблизи пороговых энергий E_0 ширина холвей-состояния с увеличением s_n может резко снижаться, и следовательно, для сложных систем быть значительно меньше ширин дорвей-состояний: $\Gamma_1^\uparrow / \Gamma_N^\uparrow \gg 1$. В этом случае, согласно (7), многоступенчатый характер резонансного захвата приводит к значительному увеличению сечения ассоциации. Кроме того, зависимость сечения σ_a от ширин входных (дорвей-) состояний может обуславливать селективность комплексообразования по внутренним степеням свободы молекул. Проведенные в работе /5/ расчеты характеристик вращательно-преддиссоционных состояний на примере систем типа атом — молекула воды указывают на возможность сильного различия в уширении резонансов при захвате молекул воды из основного и возбужденного вращательных состояний. По-видимому, это является одной из причин наблюдающейся в экспериментах вращательно-селективной конденсации молекул воды /6, 7/.

Авторы признательны Конюхову В.К. за помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Leskenby R.E., Robins E.J. Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, **291**, 389 (1966).
2. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М., Наука, 1974.
3. Никитин Е.Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М., Химия, 1970.
4. Feshbach H., Kerman A., Koopin S. Ann. Phys., **125**, 429 (1980).
5. Епифанов С.Ю., Файзулаев В.Н. Препринт ИОФАН № 4, М., 1992.
6. Конюхов В.К. и др. Изв. АН СССР, **52**, 1059 (1988).
7. Конюхов В.К. и др. Письма в ЖЭТФ, **43**, 65 (1986).