

ПРИМЕНЕНИЕ КЛАСТЕРНОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ РАСSEЯНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Н.А. Коноплев, С.А. Позднеев, В.А. Щеглов

Кластерное приближение квантовой теории рассеяния в системе трех тел использовано для расчетов сечений химических реакций – диссоциативного прилипания электрона к молекулам водорода и их изотопическим аналогам и обменной химической реакции $O + CF_3I \rightarrow IO + CF_3$. Результаты расчетов сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными.

Расчет различных характеристик химических реакций встречает значительные трудности. Поэтому применяются различные приближения – борновское, сильной связи, квазиклассическое и т.д. /1, 2/. Следует отметить, что эти приближения применимы только к реакциям определенного типа и при конкретных энергиях реагирующих частиц /1/. В то же время потребности практики, связанные с исследованиями химических лазеров, экспериментами в молекулярных пучках и т.д., требуют методов и средств для расчетов химических реакций, основанных на единой теории.

По нашему мнению, такой теорией может служить разработанная Л.Д. Фаддеевым и О.Я. Якубовским /3/ квантовая теория рассеяния (КТР) в системе многих тел, позволяющая проводить корректные численные расчеты различных характеристик столкновений в системах многих тел, а в некоторых случаях получать и аналитические решения /4, 5/.

В настоящей работе рассматривается применение кластерного приближения КТР в системе трех тел для расчетов сечений конкретных химических реакций: диссоциативного прилипания электрона к молекулам водорода и их изотопическим аналогам,



обменной химической реакции



Кластерное приближение в этих расчетах состоит в том, что сложная многочастичная система взаимодействующих электронов и ядер заменялась взаимодействием комплексов. Например, в случае реакции (1) реальная многочастичная система (три электрона и два ядра) заменялась взаимодействием налетающего электрона с атомами молекулы в целом, считая атомы силовыми центрами. Парное взаимодействие моделировалось потенциалами вида

$$V(r) = \lambda \exp(-\beta r)/r, \quad (3)$$

параметры которых λ , β определялись на основе эмпирических данных: энергии связи электрона в отрицательном ионе, длины рассеяния и эффективного радиуса. Численные значения этих параметров представлены в /6/. Взаимодействие между атомами молекулы моделировалось потенциалом Морзе

$$V(r) = D[1 - \exp(-a(r - r_0))]^2, \quad (4)$$

параметры которого r_0 , a , D определялись на основе спектроскопических данных /7/. В случае реакции (2) бесструктурными силовыми центрами были выбраны комплексы CF_3 , I и O , парное взаимодействие между которыми моделировалось потенциалами (4) с параметрами, представленными в /7,8/. Данное приближение представляется разумным при энергиях сталкивающихся комплексов, меньших энергий их

электронного возбуждения. Это ограничивает сверху энергию сталкивающихся кластеров. В качестве входных данных в этом приближении применяются парные потенциалы взаимодействия, массы и энергии сталкивающихся кластеров. Основные характеристики химических реакций — амплитуды, сечения и константы скоростей определялись из уравнений Фаддеева /3/, методы решения которых представлены в /4, 5, 9/.

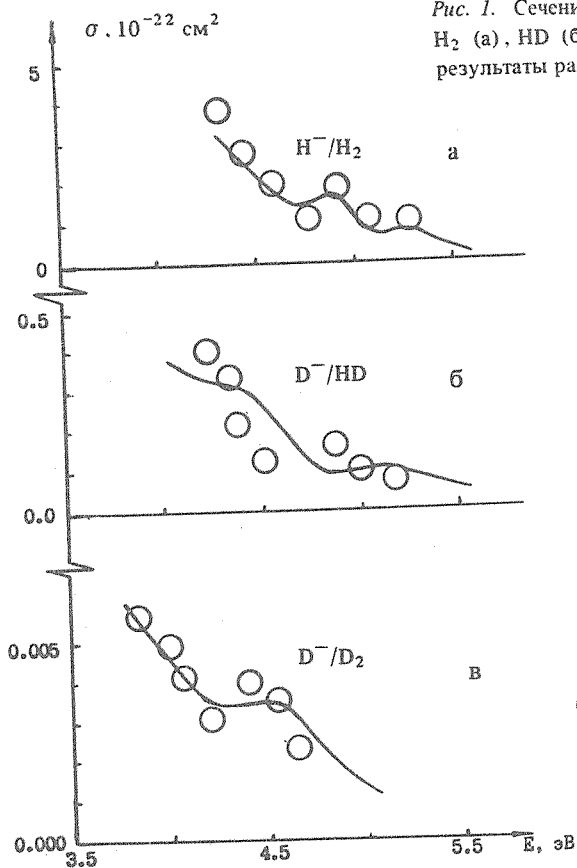


Рис. 1. Сечения реакции диссоциативного прилипания электрона к молекулам H_2 (а), HD (б), D_2 (в): о — экспериментальные данные /10/; сплошные линии — результаты расчетов настоящей работы.

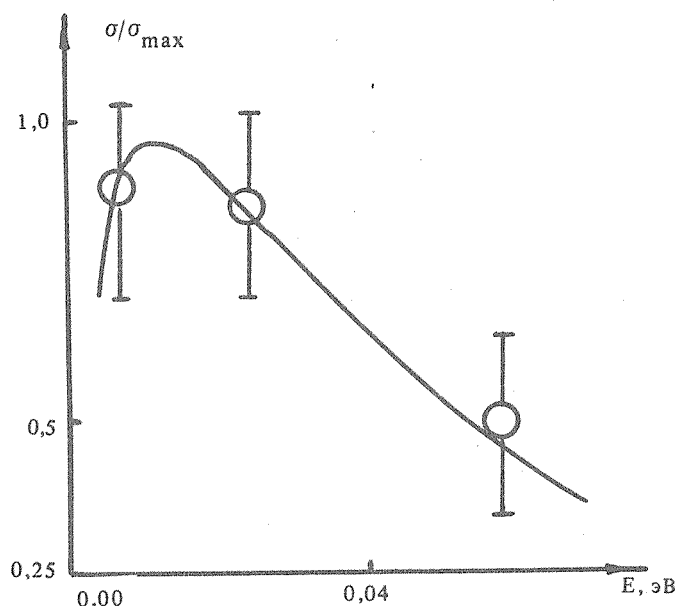


Рис. 2. Сечение реакции (2): о — экспериментальные данные /13/; сплошная линия — результаты расчетов настоящей работы.

Результаты расчетов сечений реакций (1), полученных на основе аналитических решений уравнений Фаддеева /4/, представлены на рис. 1 вместе с экспериментальными данными /10/. Приведенные результаты подтверждают: а) изотопические эффекты, предсказанные в /6/ на основе квазиклассических представлений; б) эффекты, связанные с тем, что в системе трех частиц, взаимодействующих при помощи парных короткодействующих потенциалов (3), возникает $N \approx \pi^{-1} \ln |a/R_0|$ уровней, где R_0 — радиус действия двухчастичных сил, а — длина рассеяния (эффект Ефимова /11, 12/). Следует отметить, что эти необычные эффекты наиболее ярко проявляются в системах, состоящих из двух тяжелых и одной легкой частицы, т.е. реакциях типа (1).

Результаты расчетов сечения реакции (2), выполненные на основе численного решения уравнений Фаддеева, представлены на рис. 2 вместе с экспериментальными данными /13/. Видно, что имеется достаточно хорошее качественное совпадение между результатами расчетов и данными эксперимента. Это, а также расчеты, проведенные в работах /14/, позволяют надеяться на то, что рассматриваемый метод является наиболее общим и корректным с математической точки зрения для расчетов большинства химических реакций. Кроме этого, представленная методика, основанная на КТР в системе трех тел /3-5, 9/, позволяет получать математически корректные приближения (адиабатическое, импульсное, сильной связи и т.д.) для расчетов конкретных задач теории рассеяния, а также определять границы применимости этих приближений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Clary D.C. The Theory of Chemical Reaction Dynamics, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1986.
2. Bang J., De Boer J. Semiclassical Descriptions of Atomic and Nuclear Collisions, NIPC, Amsterdam, 1985.
3. Меркурьев С.П., Фаддеев Л.Д. Квантовая теория рассеяния для систем нескольких частиц. М., Наука, 1985.
4. Позднеев С.А. ЖЭТФ, 77, 38 (1979).
5. Холявин И.И. Вестник ЛГУ, № 67, 71 (1983).
6. Демков Ю.Н., Островский В.Н. Метод потенциалов нулевого радиуса в атомной физике. Л., изд. ЛГУ, 1975.
7. Хьюбер К.П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул. М., Мир, 1984, т. 1,2.
8. Mucci J.F., March N. H. J. Chem. Phys., 75, 5789 (1981).
9. Позднеев С.А. В кн. Пакеты прикладных программ. Функциональное наполнение. М., Наука, 1986, с. 48-62.
10. Schulz G.J. Rev. Mod. Phys., 45, 423 (1973).
11. Ефимов В. ЯФ, 12, 1080 (1970).
12. Pozdneeв S. Phys. Lett., 125B, 356 (1983).
13. Shin H.K. J.Chem. Phys., 78, 795 (1983).
14. Позднеев С.А., Щеглов В.А. Химическая физика, 6, 21, 147 (1987).

Поступила в редакцию 25 января 1987 г.
После переработки 9 апреля 1987 г.