

О ПАРЦИАЛЬНЫХ КОНСТАНТАХ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ  
 ОБМЕНА В СИСТЕМЕ  $\text{He} + \text{H}_2^+$

Г. З. ЗАЗЯН, Г. В. ГОЛУБКОВ, Р. Т. МАЛХАСЯН и Н. Н. ТУНИЦКИЙ

Лаборатория химической физики АН Армянской ССР, Ереван  
 Институт физической химии им. Л. Я. Карпова, Москва

Поступило 2 VIII 1974

Используя принцип детального равновесия, основанный на общей теореме взаимности в квантовой механике, по экспериментальным данным о прямой реакции в рамках статистической термодинамики рассчитаны парциальные и полные константы скоростей прямой и обратной реакции  $\text{H}_2^+ + \text{He} \rightleftharpoons \text{HeH}^+ + \text{H}$ .

Проводится сравнение расчетных величин с экспериментальными данными по обратной реакции. Полученные парциальные константы скоростей обратной реакции указывают на то, что в обратном канале получают ионы  $\text{H}_2^+$  с инверсной заселенностью.

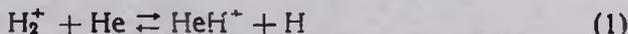
Табл. 1, библиограф. ссылок 4.

Бурное развитие техники молекулярных пучков и фотоионизации позволит в ближайшем будущем измерять зависимости дифференциальных и полных сечений ионно-молекулярных реакций от начальных и конечных квантовых состояний сталкивающихся частиц как для сравнительно простых (атомно-молекулярных), так и для более сложных химических систем. Примером может служить известная работа Чапки, Берковича и Рассела [1], в которой приведены данные о сечениях диссоциации и обмена в системе  $\text{He} + \text{H}_2^+$  для различных колебательных состояний исходного иона  $\text{H}_2^+$ , полученных путем фотоионизации. Вращательная энергия этих ионов порядка тепловой.

Используя принцип детального равновесия, основанный на общей теореме взаимности в квантовой механике, по данным этой работы нетрудно рассчитать парциальные и полные константы скоростей прямой и обратной реакции обмена методами статистической термодинамики.

Этот подход, в частности, применялся в работе [2] для оценки парциальных констант трехчастичной рекомбинации протонов с атомами водорода в условиях равновесия.

В настоящей работе рассматриваются реакции обмена



в рамках статистической термодинамики. На основании экспериментальных данных [1] вычисляются парциальные константы скорости

прямой и обратной реакции для различных колебательных состояний исходной молекулы  $\text{H}_2^+$ , а также полная константа скорости обратной реакции. Проводится сравнение с экспериментальными данными по прямому изучению обратной реакции [3].

Принцип детального равновесия позволяет связать сечения прямой и обратной реакции в виде [4]

$$gP^2 \sigma(vj/v'j') = g'p'^2 \sigma(v'j'/vj), \quad (2)$$

где  $g$  и  $g'$  — статистические веса начального и конечного состояний,  $p$  и  $p'$  — импульсы начальных и конечных частиц,  $v$  и  $j$ ,  $v'$  и  $j'$  — колебательные и вращательные квантовые числа соответствующих молекул (выражения без штриха будем относить к исходной молекуле  $\text{H}_2^+$ , а штрихованные — к молекуле  $\text{HeH}^+$ ).

Усредняя по максвелловскому распределению с учетом закона сохранения энергии

$$\frac{p^2}{2\mu} = \frac{p'^2}{2\mu} + \Delta E,$$

где  $\mu$  и  $\mu'$  — приведенные массы молекул,  $\Delta E$  — теплота реакции

$$\Delta E \approx D_0 - D'_0 + \omega \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega' \left( v' + \frac{1}{2} \right) + B j(j+1) - B' j'(j'+1)$$

(здесь  $D_0$  и  $D'_0$  — энергии диссоциации,  $\omega$  и  $\omega'$  — колебательные частоты,  $B$  и  $B'$  — вращательные постоянные молекул  $\text{H}_2^+$  и  $\text{HeH}^+$ , соответственно,  $\hbar = m_e = e = 1$ ).

Запишем выражение (2) в виде

$$R(vj/v'j') = \frac{\langle \bar{v} \sigma(vj/v'j') \rangle}{\langle \bar{v}' \sigma(v'j'/vj) \rangle} = \left( \frac{\mu'}{\mu} \right)^{3/2} \frac{g'}{g} e^{-\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (3)$$

где  $R(vj/v'j')$  — парциальная константа равновесия,

$$\bar{k}(vj/v'j') = \langle \bar{v} \sigma(vj/v'j') \rangle \quad (4)$$

— парциальная константа скорости прямой реакции,

$$\bar{k}(v'j'/vj) = \langle \bar{v}' \sigma(v'j'/vj) \rangle \quad (5)$$

— парциальная константа скорости обратной реакции; символ  $\langle \dots \rangle$  означает максвелловское усреднение.

Полная константа равновесия дается выражением

$$R = \frac{X_v X_j}{X_{v'} X_{j'}} R(vj/v'j') = \left( \frac{\mu'}{\mu} \right)^{3/2} \frac{Z'}{Z} e^{-\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (6)$$

где  $X_v$  и  $X_j$  — соответствующие молярные концентрации,  $Z$  и  $Z'$  — полные статистические суммы по внутренним степеням свободы на-

чального и конечного состояний,  $\overline{\Delta E} \approx D_0 - D'_0$  (с точностью до разности энергий электронных состояний разведенных атомов).

Из выражений (4) и (5) следует, что

$$\vec{k}(v) = \sum_{j, v' j'} X_j \vec{k}(vj/v'j'), \quad (7)$$

$$\vec{k}(v) = \sum_{j, v' j'} X_{v'} X_j \vec{k}(v'j'/vj) = R^{-1}(v) \vec{k}(v), \quad (8)$$

где парциальная константа равновесия  $R(v)$  имеет вид

$$R(v) = \frac{X_j}{X_{v'} X_{j'}} R(vj/v'j').$$

Значения парциальных констант скорости прямой и обратной реакции (1), рассчитанных по формулам (6) и (7) на основании экспериментальных данных о сечении прямой реакции (1), приведены в таблице.

Таблица

Зависимость парциальных констант скорости прямой и обратной реакций (1) от колебательного возбуждения иона  $\text{H}_2^+$  (в  $\text{см}^3/\text{сек}^{-1}$ )

$T, ^\circ\text{K}$	10 000	20 000	30 000	40 000
$\vec{k}(0)$	$9,0 \cdot 10^{-12}$	$1,7 \cdot 10^{-11}$	$1,8 \cdot 10^{-11}$	$1,7 \cdot 10^{-11}$
$\vec{k}(1)$	$5,0 \cdot 10^{-11}$	$4,0 \cdot 10^{-11}$	$3,0 \cdot 10^{-11}$	$2,4 \cdot 10^{-11}$
$\vec{k}(2)$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	$7,0 \cdot 10^{-11}$	$5,0 \cdot 10^{-11}$
$\vec{k}(3)$	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$
$\vec{k}(0)$	$7,0 \cdot 10^{-11}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$1,9 \cdot 10^{-10}$	$2,6 \cdot 10^{-10}$
$\vec{k}(1)$	$6,8 \cdot 10^{-10}$	$4,6 \cdot 10^{-10}$	$3,2 \cdot 10^{-10}$	$3,3 \cdot 10^{-10}$
$\vec{k}(2)$	$2,4 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$9,0 \cdot 10^{-10}$
$\vec{k}(3)$	$3,2 \cdot 10^{-9}$	$2,2 \cdot 10^{-9}$	$1,8 \cdot 10^{-9}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$

Полная константа скорости обратной реакции равна

$$\vec{k} = \sum_v \vec{k}(v) = \sum_v R^{-1}(v) \vec{k}(v) = R^{-1} \sum_v X_v \vec{k}(v), \quad (9)$$

где  $R$ —константа равновесия (6). В частности, при  $T=10\,000^\circ$  полная константа скорости обратной реакции, рассчитанная по формуле (9), составляет  $\approx 9,0 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/\text{сек}^{-1}$ .

Соответствующая константа скорости, рассчитанная по формуле

$$\bar{k} = \langle \bar{v}'\sigma' \rangle,$$

где  $\sigma'$  — экспериментальное сечение (3), равное  $1,1 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$

Полученные значения парциальных констант скорости позволяют судить о заселенности колебательных уровней ионов  $\text{H}_2^+$  в момент образования. Как видно из приведенной таблицы, парциальная константа скорости обратной реакции с образованием ионов  $\text{H}_2^+$  в первом колебательно возбужденном состоянии на порядок, а во втором и третьем — на два порядка больше соответствующей константы образования  $\text{H}_2^+$  в основном состоянии. Константы скорости прямой реакции (1) с молекулой  $\text{H}_2^+$ , возбужденной во втором и третьем колебательных состояниях, на порядок больше константы, соответствующей невозбужденной молекуле.

Полная константа скорости обратной реакции, рассчитанная с помощью принципа детального равновесия, находится в согласии с экспериментальными данными [3].

He + H<sub>2</sub><sup>+</sup> ՍԻՍՏԵՄՈՒՄ ՓՈՒԵԱՆԱԿՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՊԱՐՑԻԱԼ ԱՐԱԳՈՒԹՅԱՆ ՀԱՍԱՏՈՒՆՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ

Գ. Զ. ԶԱԶԻԱՆ, Գ. Վ. ԳՈԼՈՒԲԿՈՎ, Ռ. Տ. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ և Ն. Ն. ՏՈՒՆԻՏԿԻ

Օգտվելով մանրամասն հավասարակշռության սկզբունքից կատարված է հակառակ ուղղությամբ պարզիչ արագության հաստատունների հաշվարկի ջույց է տրված, որ հակառակ ուղղությամբ առաջանում են ինվերսային (ոչ հավասարակշռված) բաշխում ունեցող H<sub>2</sub><sup>+</sup> իոններ:

ON THE PARTIAL RATE CONSTANTS OF THE EXCHANGE REACTION IN THE He + H<sub>2</sub><sup>+</sup> SYSTEM

G. Z. ZAZIAN, G. V. GOLUBKOV, R. T. MALKHASSIAN and N. N. TUNITSKY

By using the principle of detailed equilibrium the partial rate constants are calculated in the He + He<sub>2</sub><sup>+</sup> system.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. A. Chupka, J. Berkowitz, M. E. Russel, 6th JCPEAC, Cambridge, USA. 1969.
2. Н. Н. Туницкий, Г. В. Голубков, ХВЭ, 7, 475 (1973).
3. J. A. Rutheford, D. A. Vroom, J. Chem. Phys., 58, 4076 (1973).
4. Е. Е. Никитин, Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах, Изд. «Химия», М., 1970, стр. 60.