

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 3

МАРТ — 1977 г.

ТОМ XLVI

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.15+539.163

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, ИНИЦИИРУЕМЫХ ГОРЯЧИМИ АТОМАМИ

Л. П. Фирсова

Обобщены современные представления о кинетике химических реакций горячих атомов. Изложены основные положения феноменологических теорий: «кинетической теории» горячих реакций Вольфганга — Эстрапа и теории «интегральной вероятности реакций» Портера. Рассмотрены физико-химические модели упругих и неупругих столкновений, использованные при решении интегро-дифференциальных уравнений Больцмана, а также стохастических уравнений в теории Портера. Приведены основные формулы, описывающие вероятности или выходы химических реакций, инициируемых горячими атомами, в зависимости от функций распределения горячих частиц по энергиям. Кратко изложены методики и результаты применения феноменологических теорий для интерпретации данных опытов с горячими атомами при ядерных реакциях, при фотохимических исследованиях и т. д.

Библиография — 96 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Кинетические уравнения в химии горячих атомов	377
II. Применение кинетических уравнений в химии атомов отдачи	389

I. КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ В ХИМИИ ГОРЯЧИХ АТОМОВ

В настоящее время широко проводится изучение химических процессов с участием высокоэнергетических атомов или ионов при условии неоднородного распределения этих частиц во времени и пространстве и немаксвелловского распределения по энергиям «горячих» атомов или ионов. Химические реакции горячих атомов представляют интерес в связи с высокой эффективностью столкновений, преобладающей ролью высокоэнергетических процессов, возможностью проведения новых типов реакций. Горячие атомы или ионы получаются в результате радиационно-химических, плазмо-химических или ядерных превращений, в химических ускорителях, при фотохимических реакциях, в ударных волнах и холодных пламенах. Накоплен большой экспериментальный материал по определению выходов продуктов в процессах с участием горячих атомов¹⁻³. В последнее десятилетие интенсивно развивались теоретические представления о кинетических закономерностях реакций

горячих частиц. Развитие шло главным образом в двух направлениях, первое из которых связано с рассмотрением динамики соударений горячих атомов, приводящих к их охлаждению и химическому захвату⁴. Второе привело к созданию феноменологических теорий, описывающих выходы продуктов в зависимости от сечения различных упругих и неупругих столкновений, а также функций распределения горячих атомов по энергиям^{5, 6}. Наиболее результативными в этом направлении были «кинетическая теория» горячих реакций, предложенная Вольфгангом и Эстрапом^{7, 8}, и теория «интегральной вероятности реакций», развитая Портером⁹. В обзоре сосредоточено внимание на основных положениях указанных феноменологических теорий и на результатах их применения для анализа многочисленных экспериментальных данных в химии атомов отдачи.

1. Уравнения переноса в кинетике горячих реакций

Характер химической реакции частицы (атома или иона) с веществом мишени зависит от параметров этой частицы в момент реакции и от свойств среды в точке взаимодействия, что в свою очередь зависит от предыстории как данной горячей частицы, так и всей совокупности бомбардирующих мишень частиц, а также от предыстории вещества мишени. В системах, в которые вводятся высокоэнергетические частицы, неразрывно связаны процессы релаксации и химические реакции. В связи с этим при строгом рассмотрении кинетических закономерностей необходимо учитывать совокупность процессов с участием частиц высокой энергии:

1) упругое и неупругое рассеяние частиц и обусловленные этими процессами проникновение частиц вглубь мишени с установлением определенного пространственного распределения, замедление частиц с установлением определенного энергетического распределения (с учетом как кинетической энергии, так и энергии колебательной, вращательной, электронного возбуждения и т. д.);

2) утечку частиц с границ мишени, поглощение их веществом мишени за счет химических реакций или за счет удерживания различного рода ловушками;

3) реакции рекомбинации бомбардирующих частиц.

Процессы релаксации горячих частиц сопровождаются передачей избыточной энергии частиц веществу мишени с последующими микроскопическими и макроскопическими превращениями. К таким превращениям относятся изменение внутреннего состояния молекул мишени и их кинетической энергии, ионизация, диссоциация молекул и другие химические реакции, а также распыление поверхностных слоев, разогревание и другие первичные радиационные эффекты. К первичным радиационным процессам относятся также смещение и выбивание атомов из кристаллической решетки, причем выбивание вторичных высокоэнергетических частиц в системе, где мишень содержит атомы, эквивалентные бомбардирующему, можно рассматривать как развитие каскадного процесса. Наряду с первичными радиационными превращениями возможны вторичные, в частности, химические реакции бомбардирующих частиц с продуктами радиационного разложения, реакции нестабильных первичных продуктов между собой и с молекулами вещества мишени.

Пространственное, временное и энергетическое распределение бомбардирующих частиц и их поглощение определяются большим числом случайных столкновений, ведущих к указанным процессам. Макроско-

тические эффекты, например выход продуктов захвата горячих частиц или их удерживание в бомбардируемой мишени, в химии горячих атомов рассматриваются на основе изучения единичных столкновений и их закономерностей. Основная задача теоретической химии горячих атомов заключается в определении вероятности реакций с участием горячих атомов и скоростей реакций или коэффициентов скорости с помощью одного из эквивалентных кинетических уравнений, например;

$$P = \int p_r(E) \cdot n(E) dE$$

$$k = \int \sigma_r(E) n(E) v dE / \int n(E) dE \quad (1.1)$$

$$R = \int \Sigma_r(E) \cdot \varphi(E) dE,$$

где P , k , R — вероятность, коэффициент скорости и скорость химической реакции соответственно; $p_r(E)$ — вероятность реакции при соударении с мишенью атома с энергией E ; $n(E) dE$ — число соударений горячих атомов, в интервале $E \div E + dE$; $\Sigma_r(E)$ — сечение реакции при энергии E или скорости частиц $v(E)$; $\sigma_r(E)$ — микросечение реакции; $\varphi(E)$ — поток частиц с энергией E .

В отличие от традиционной кинетики химии горячих атомов решает указанные задачи для частиц, имеющих неравновесное, немаксвелловское распределение, определяемое начальной энергией частиц, их массой, замедляющей способностью среды, ее реакционной способностью и т. д. В связи с этим одна из основных проблем в теории химических реакций, инициируемых горячими частицами, связана с поиском функций распределения вступающих в химические реакции частиц по энергиям или скоростям, по внутренним состояниям или функций распределения их в объеме мишени. В настоящее время особое внимание в теоретических моделях, описывающих химические эффекты горячих атомов, уделяется энергетическому распределению замедляющихся частиц в пространственно однородных случаях⁵⁻⁹, и дополнительно — пространственному распределению частиц в пространственно неоднородных условиях¹⁰.

В данном обзоре в первую очередь рассмотрены модели, использующиеся при описании химических эффектов атомов отдачи, поскольку эта область развита сейчас достаточно глубоко. Особенностью указанных моделей является их ограничение пространственно независимыми случаями с однородным распределением источников горячих частиц в бесконечной среде; при этом учитывается только энергетическое распределение атомов отдачи, точнее их распределение по кинетической энергии.

В основу кинетики неравновесных химических процессов с участием горячих частиц могут быть положены уравнения Больцмана, уравнения Паули или Лиувилля^{11, 12}. Как указывается в¹¹, трудности решения уравнений Лиувилля, неприменимость уравнений Больцмана к трехчастичным процессам, неясность вопроса о существовании и единственности решений этого уравнения в общем случае заставляют предполагать, что наиболее перспективным для описания кинетики неравновесных процессов может быть уравнение Паули; это уравнение особенно выгодно при численных методах расчета.

Однако до настоящего времени в химии горячих атомов главным образом использовались интегро-дифференциальные уравнения Больцмана. Стогое рассмотрение с учетом различных эффектов, сопровож-

дающих бомбардировку мишней высокогенергетическими частицами, требует решения интегро-дифференциальных уравнений переноса со многими независимыми переменными (три пространственные координаты, две переменные, определяющие направление движения, энергетические и временную переменные). Задача усложняется тем, что, если необходимо учитывать вторичные эффекты, эти уравнения нелинейны.

Вторичными процессами можно пренебречь, это вполне справедливо при малых интенсивностях потоков бомбардирующих частиц и малых интегральных потоках. Если к тому же не учитывать внутренних степеней свободы, т. е. считать сталкивающиеся частицы материальными точками, или усреднить по внутренним состояниям (с учетом их статистических весов) сечения столкновений и другие величины, то поведение всей совокупности частиц в рассеивающей и поглощающей среде можно описать на основе законов сохранения материи и энергии линейными уравнениями с независимыми переменными: \mathbf{r} — радиус-вектор, t — время, Ω — телесный угол, E — энергия или v — скорость.

Для характеристики совокупности бомбардирующих частиц можно использовать дифференциальную плотность или дифференциальный векторный поток; эти величины связаны равенством $\rho(\mathbf{r}, \Omega, E) \cdot v = \varphi(\mathbf{r}, \Omega, E)$. Изменение дифференциальной плотности или потока должно зависеть от соотношения притока и утечки частиц в области фазового пространства, характеризующейся величинами \mathbf{r}, Ω, E . Приток определяется независимыми источниками, цепными процессами смещения атомов, рассеянием частиц из соседних областей. Утечка возможна за счет стока частиц с внешних границ мишени, за счет рассеяния и за счет захвата химическими или физическими ловушками.

Во многих случаях можно не учитывать цепные процессы смещения атомов; тогда изменение дифференциальной плотности частиц или дифференциального векторного потока в элементе объема dV с энергией частиц в интервале dE и направлением движения в телесном угле $d\Omega$ определяется:

- 1) плотностью источников $S(\mathbf{r}, \Omega, E)$;
- 2) утечкой частиц из данного элемента объема $\Omega \cdot \text{grad } \varphi(\mathbf{r}, \Omega, E) \cdot dV d\Omega dE$;
- 3) потерями при рассеянии и поглощении $\Sigma_t \cdot \varphi(\mathbf{r}, \Omega, E) dV d\Omega dE$ ($\Sigma_t = \Sigma_s + \Sigma_r$, где Σ_r — сечение поглощения, Σ_s — сечение рассеяния);
- 4) приростом числа частиц за счет смещения или рассеяния из соседних областей фазового пространства с координатами $(\mathbf{r}, \Omega', E')$:

$$\int_{4\pi}^{\infty} \int \Sigma_s(\Omega', \Omega; E', E) \cdot \varphi(\mathbf{r}, \Omega', E') d\Omega' dE' dV d\Omega dE,$$

где $\Sigma_s(\Omega', \Omega; E', E) d\Omega dE$ — сечение рассеяния частиц, обладавших энергией E' и направлением движения Ω' , причем после столкновения направление движения приобретает значение Ω (в интервале $\Omega \div \Omega + d\Omega$), а энергия — E (в интервале $E \div E + dE$). Отсюда изменение дифференциальной плотности или дифференциального потока частиц должно подчиняться уравнению:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho(\mathbf{r}, \Omega, E)}{\partial t} = & \frac{1}{v} \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}, \Omega, E)}{\partial t} = S(\mathbf{r}, \Omega, E) - \\ & - \Omega \cdot \text{grad } \varphi(\mathbf{r}, \Omega, E) + \int_{4\pi}^{\infty} \int \Sigma_s(\Omega', \Omega, E', E) \times \\ & \times \varphi(\mathbf{r}, \Omega', E') d\Omega' dE' - \Sigma_t(E) \cdot \varphi(\mathbf{r}, \Omega, E). \end{aligned} \quad (1.2)$$

Скорость образования атомов отдачи можно считать постоянной, исключая область больших времен, где становится существенной потеря материнских ядер за счет реакций образования атомов отдачи. Постоянство мощности источника горячих частиц дает возможность рассматривать задачу определения $\rho(\mathbf{r}, \Omega, E)$ или $\varphi(\mathbf{r}, \Omega, E)$ как стационарную, если исключить из рассмотрения также область очень малых времен, за которые устанавливаются близкие к стационарным энергетические или пространственные распределения частиц. Это дает возможность записать уравнение переноса горячих частиц в виде:

$$\Omega \cdot \text{grad } \varphi(\mathbf{r}, \Omega, E) + \Sigma_t(E) \cdot \varphi(\mathbf{r}, \Omega, E) = S(\mathbf{r}, \Omega, E) + \int_{4\pi 0}^{\infty} \int \Sigma_s(\Omega', \Omega; E', E) \varphi(\mathbf{r}, \Omega', E') d\Omega' dE'. \quad (1.3)$$

Если мишень изотропна и имеет столь большие размеры по сравнению с длинами пробега горячих частиц до замедления в область химического взаимодействия и с длинами диффузии, что ее можно рассматривать как бесконечную и пренебречь граничными эффектами, в частности утечкой частиц за счет отдачи или диффузии, то это позволяет исключить из уравнения (1.3) все пространственные переменные и усреднить по направлениям движения такие величины, как, например, сечения рассеяния. В указанных условиях уравнение переноса (1.3) может быть приведено к виду:

$$\Sigma_t(E) \cdot \varphi(E) = S(E) + \int_0^{\infty} \Sigma_s(E', E) \cdot \varphi(E') dE', \quad (1.4)$$

где $\varphi(E)$ — поток частиц энергии E , $\Sigma_s(E', E)$ — сечение рассеяния с изменением энергии от E' до энергии в интервале $E \div E + dE$. Уравнение (1.4) является исходным для многих частных форм кинетических уравнений в химии атомов отдачи, равномерно распределенных в пространстве бесконечных изотропных мишеней. В случае атомов отдачи чаще оперируют не с потоками горячих частиц, а с плотностью столкновений горячих атомов с атомами или молекулами мишени. Плотность столкновений $\psi(E)$, т. е. число частиц, сталкивающихся в единице объема за единицу времени, связана с потоком следующим образом: $\psi(E) = \varphi(E) \cdot \Sigma_t(E)$.

Очевидно, что для плотности столкновений уравнение (1.4) можно записать в виде:

$$\psi(E) = S(E) + \int_0^{\infty} \frac{\Sigma_s(E', E)}{\Sigma_s(E') + \Sigma_r(E')} \psi(E') dE'. \quad (1.5)$$

Основанием применимости (1.5) является не только стационарность источников и $\psi(E)$, но и отсутствие неравномерности в пространственном распределении горячих частиц, обусловленное гомогенностью распределения источников, изотропностью среды и большими размерами мишени.

Для получения аналитических решений уравнений типа (1.5) в химии атомов отдачи вводятся дополнительные условия, различные в зависимости от особенностей моделей, предлагаемых тем или иным автором. Чаще всего предполагается, что основными в релаксации являются упругие соударения со свободными и покоящимися атомами мишени.

При достаточно высоких энергиях горячих атомов (а обычно атомы отдачи имеют одинаковые начальные энергии, намного превышающие верхнюю границу энергетического интервала химических реакций) пренебрежение тепловым движением атомов мишени и эффектами, обусловленными их химической связью, не может быть причиной существенных ошибок. Пренебрежение неупругим рассеянием может приводить к значительным погрешностям. Однако в области энергий, не превышающих $E = (m/8m_e)I^*$ (где I^* — потенциал ионизации; m_e , m — массы электрона и горячего атома), потери энергии на неупругие столкновения, в частности на электронное возбуждение и ионизацию, невелики. Указанные предположения позволяют упростить выражение, связывающее $\Sigma_s(E')$ и $\Sigma_s(E', E)$.

Пусть $g(E', E) dE$ — вероятность того, что частица энергии E' после упругого столкновения попадет в интервал энергий $E \div E + dE$. Очевидно, что $\Sigma_s(E', E) = \Sigma_s(E') \cdot g(E', E)$. Подстановка значения $\Sigma_s(E', E)$ в (I.5) приводит к выражению:

$$\Psi(E) = S(E) + \int_E^{E/\alpha} \frac{\Sigma_s(E')}{\Sigma_s(E') + \Sigma_r(E')} \psi(E') g(E', E) dE'. \quad (I.6)$$

Пределы интегрирования определяются величинами $\alpha = [(m - m_1) / (m + m_1)]^2$, зависящими от массы горячего атома (m) и атомов мишени (m_1). Если $\alpha = 0$ или если $\alpha \neq 0$, но $\alpha E_0 < E$, то верхний предел интегрирования можно принять равным E_0 ; в остальных случаях верхний предел равен E/α . Уравнение (I.6) дает возможность учесть изменение плотности столкновений за счет «выедания» частиц из энергетического спектра при химических процессах, поскольку включает величины сечений реакций $\Sigma_r(E)$. Если представить отношение $\Sigma_s(E') / [\Sigma_s(E') + \Sigma_r(E')]$ в виде $1 - \frac{\Sigma_r(E')}{\Sigma_s(E') + \Sigma_r(E')}$ = $1 - p_r(E')$, где $p_r(E)$ — вероятность химической реакции при столкновении атома отдачи с энергией E , то из (I.6) следует:

$$\Psi(E) = S(E) + \int_E^{E/\alpha} [1 - p_r(E')] \cdot \psi(E') \cdot g(E', E) dE'. \quad (I.7)$$

В случае одинаковых начальных энергий всех атомов отдачи функция источника горячих частиц $S(E)$ записывается в виде $S(E) = S_0 \delta(E_0, E)$; $\delta(E_0, E)$ — дельта-функция. Таким образом, для всех $E \neq E_0$ функция $S(E)$ равна нулю. При $\Sigma_r(E) = 0$ имеем $p_r(E) = 0$, и уравнение (I.7) приобретает вид:

$$\Psi(E) = S(E) + \int_E^{E/\alpha} \psi(E') \cdot g(E', E) dE'. \quad (I.8)$$

Величины $g(E', E)$ могут быть оценены на основе законов механики¹³⁻¹⁵. Аналогично оцениваются величины $G(E', E) = \int_{aE'}^E g(E', E'') dE''$,

характеризующие вероятность того, что частицы, имеющие до столкновения энергию E' , после соударения остаются с энергией в интервале

$E \neq 0$. Если рассеяние изотропно, то для $E' > E > \alpha E$:

$$g(E', E) = \frac{1}{E' (1 - \alpha)} \quad (I.9)$$

$$G(E', E) = \frac{E - \alpha E'}{E' (1 - \alpha)}. \quad (I.10)$$

Используя полученное значение $g(E', E)$, в случае упругих изотропных столкновений уравнения (I.7) и (I.8) можно преобразовать к виду:

$$\psi(E) = S(E) + \frac{1}{1 - \alpha} \int_E^{E/\alpha} \psi(E') \frac{dE'}{E'} \quad (I.11)$$

$$\psi(E) = S(E) + \frac{1}{1 - \alpha} \int_E^{E/\alpha} [1 - p_r(E')] \psi(E') \frac{dE'}{E'}. \quad (I.12)$$

Уравнение (I.11) имеет простое асимптотическое решение. Плотности столкновений при энергиях ниже E_0 определяются приближенным выражением:

$$\psi_0(E) = S_0 / \xi E, \quad (I.13)$$

где ξ — средняя логарифмическая потеря энергии при соударении. Значение $\psi_0(E)$ можно рассматривать как асимптотическое решение уравнения (I.11) не только в случае биллиардных соударений, но и при любых упругих столкновениях, если учитывать зависимости $g(E', E)$; $G(E', E)$ и ξ от формы потенциала взаимодействия. Асимптотическое решение показывает, что для любых упругих столкновений, характеризующихся сферически симметричным потенциалом, функция плотности соударений уменьшается с ростом E ; характер $\psi_0(E)$ зависит от формы потенциала взаимодействия через функцию $\xi(E, \alpha)$ ¹⁶⁻²¹. В общем случае средняя логарифмическая потеря энергии при соударении может быть представлена формулой:

$$\xi = \overline{\ln} \frac{E'}{E} = \int_{\alpha E'}^{E'} \ln \frac{E'}{E} \cdot g(E', E) dE. \quad (I.14)$$

При твердосферном потенциале взаимодействия:

$$\xi_{ts} = 1 + \frac{\alpha}{1 - \alpha} \ln \alpha. \quad (I.15)$$

В смеси замедлителей: $\bar{\xi} = \sum_i f_i \xi_i$, где f_i — доля столкновений горячих атомов с компонентом i ; $f_i = \sigma_{si} N_i / \sum_j \sigma_{sj} N_j$ (N_j — молярная доля компонента j), ξ_i определяется потенциалом взаимодействия горячих атомов с атомами i .

В непоглощающих системах для источников с произвольным спектральным распределением (например, при β -распаде) асимптотическое решение уравнений типа (I.8) относительно плотности столкновений имеет вид:

$$\psi_0(E) = S(E) + \frac{1}{\xi E} \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} S(E') dE', \quad (I.16)$$

где E_{\max} — максимальная энергия атомов отдачи в спектре. Для энергий, меньших минимальной, в спектре имеем:

$$\psi_0(E) = S_0/\xi E, \quad (I.17)$$

причем $S_0 = \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} S(E') dE'.$

Если в непоглощающей среде содержится смесь атомов-замедлителей, то уравнение (I.11) записывается в виде:

$$\psi(E) = S(E) + \sum_i \int_E^{E/a_i} f_i \psi(E') \frac{dE'}{E'(1-\alpha_i)}; \quad (I.18)$$

если отношение $\sigma_{si}/\sum_j \sigma_{sj}$ не зависит от энергии, то асимптотическим решением (I.18) при монохроматическом источнике будет:

$$\psi_0(E) = S_0/\xi E. \quad (I.19)$$

В общем случае при решении (1.7) для поглощающих систем возникают значительные математические трудности. Точное, но достаточно простое аналитическое решение имеется только для $\alpha=0$, когда отсутствуют осцилляции плотности столкновений вблизи источников и верхний предел интегрирования, в общем случае содержащий переменную E , заменяется на E_0 . При монохроматическом источнике для $E \ll E_0$ асимптотическое решение имеет вид:

$$\psi_0(E) = \frac{S_0}{E} [1 - p_r(E_0)] \exp \left[- \int_E^{E_0} \frac{p_r(E')}{E'} dE' \right]. \quad (I.20)$$

В случае β -распада, когда атомы отдачи определенным образом распределены по E_0 , особенно важно получить решение (I.7) для произвольного источника $S(E)$. Это решение имеет вид:

$$\psi_0(E) = S(E) + \frac{1}{E} \int_E^{E_{\max}} [1 - p_r(E')] S(E') \cdot \exp \left[- \int_E^{E'} p_r(E'') \frac{dE''}{E''} \right] dE. \quad (I.21)$$

Решения (I.20) и (I.21) показывают, что за счет «выедания» при поглощении поток горячих частиц с уменьшением энергии возрастает медленнее, чем по закону $1/E$. В частности, если отношение $\Sigma_s(E)/\Sigma_r(E)$ не зависит от энергии и равно C , то поток для низких энергий пропорционален $E^{-C/(1+C)}$; соответственно плотность столкновений:

$$\psi(E) \sim \frac{S_0}{\xi E^{1+C}}. \quad (I.22)$$

В тех случаях, когда $\alpha \neq 0$, при решении уравнений типа (I.7), (I.12) получены очень сложные соотношения²². Вместо сложных решений в ряде случаев можно воспользоваться простыми приближениями Вигнера и Ферми²³. Использование этих приближений возможно, во-первых, если начальная энергия частиц достаточно высока, а область поглоще-

ния с границами E_1 и E_2 лежит значительно ниже, во-вторых, если поглощение приводит к слабому возмущению спектра горячих частиц. Это соответствует очень слабому поглощению при $\Sigma_r < \Sigma_s$, или поглощению, обусловленному сильными, но хорошо разрешенными резонансами; при этом ширины резонансов должны быть малыми по сравнению с величинами $\ln(1/\alpha)$, а расстояния между отдельными резонансами должны значительно превышать $\ln(1/\alpha)$. При выполнении указанных условий можно пренебречь неасимптотическими осцилляциями вблизи источника горячих частиц, а также вблизи зоны поглощения, которую можно рассматривать как отрицательный источник с возможными неасимптотическими осцилляциями, и использовать приближенное решение. Это решение имеет вид:

$$\varphi_0(E) = q(E)/\xi E, \quad (I.23)$$

где $q(E)$ — плотность замедления, т. е. число частиц, замедляющихся в 1 см^3 за одну секунду до энергии ниже E . В общем случае для $q(E)$ справедливо выражение:

$$q(E) = \int_E^{E/\alpha} [1 - p_r(E')] \cdot \psi(E') \cdot G(E', E) dE'. \quad (I.24)$$

В непоглощающих средах при монохроматическом источнике $q(E) = S_0$, при произвольном источнике $q(E) = \int_E^{E_{\max}} S(E') dE'$. В поглощающих средах при $\alpha = 0$, если источник монохроматический, то:

$$q(E) = S_0 [1 - p_r(E_0)] \exp \left[- \int_{E_0}^E \frac{p_r(E')}{E'} dE' \right] = S_0 \rho(E); \quad (I.25)$$

для произвольного источника:

$$q(E) = \int_E^{E_0} S(E') [1 - p_r(E')] \exp \left[- \int_E^{E'} \frac{p_r(E'')}{E''} dE'' \right] dE', \quad (I.26)$$

где $\rho(E)$ — вероятность избежать захвата в процессе замедления до заданной энергии. В приближении Вигнера — Ферми в поглощающих системах при $\alpha \neq 0$ и монохроматическом источнике, когда $p_r(E_0) \approx 0$, получаем:

$$q(E) = S_0 \rho(E) = S_0 \exp \left[- \int_E^{E_0} \frac{p_r(E')}{\xi E'} dE' \right]. \quad (I.27)$$

Представляется возможным использование для описания химических эффектов атомов отдачи и других приближений, полученных в нейтронной физике. В частности, в случае мало возмущенного потока при слабо меняющемся с энергией сечении Σ_r , по-видимому, можно воспользоваться приближением Герцеля — Грейлинга²⁴, согласно которому для $\rho(E)$ справедливо выражение:

$$\rho(E) = \exp \left[- \int_E^{E_0} \frac{\Sigma_r}{\xi \Sigma_s + \gamma \Sigma_r} \frac{dE'}{E'} \right], \quad (I.28)$$

где $\gamma = 1 - \frac{\alpha \ln^2(1/\alpha)}{2(1-\alpha)\xi}$; например, при $\Sigma_r(E) \sim E^{-1/2}$, $\Sigma_s(E) = \text{const}$ и $E_0 \rightarrow \infty$:

$$p(E) = \left[1 + \frac{\gamma}{\xi} \frac{\Sigma_r(E)}{\Sigma_s} \right]^{-2/\gamma}.$$

Для поглощающей среды, содержащей компоненты j , с каждым из которых возможны химические реакции, решения уравнений типа (I.7) относительно $\psi(E)$ в приближении Ферми — Вигнера записываются в виде:

$$\psi_0(E) = \frac{S_0}{\xi E} \exp \left[- \sum_j \int_E^{E_2} \frac{f_j p_{rj}(E')}{\xi E'} dE' \right]. \quad (I.29)$$

В качестве функций, характеризующих распределение частиц по энергиям, наряду с плотностью столкновений $\psi(E)$ и потоком частиц $\phi(E) = [1/\Sigma_s(E)]\psi(E)$ многие авторы работ по химии горячих атомов используют также величины $n(E)$; $n(E) dE$ — число соударений, которые испытывает горячий атом в интервале от E до $E + dE$. Если источник атомов отдачи является монохроматическим, то $n(E) = \psi(E)/S_0$. Для $n(E)$ справедливы уравнения переноса и их решения таких же типов, что приведенные ранее для $\psi(E)$ и $\phi(E)$. Отметим также, что в качестве переменной вместо E могут использоваться скорость v или логарифм $\ln(E_0/E)$.

2. Уравнения Портера для интегральной вероятности горячих реакций

Уравнения, аналогичные (I.7) или (I.8), могут быть получены при непосредственном рассмотрении вероятности передачи заданной энергии в элементарном акте соударения^{9, 25}. Этот метод привел к созданию феноменологической теории «интегральной вероятности реакций» Портера^{9, 26}, особенно интересной тем, что она дает возможность учитывать тепловое движение молекул или атомов бомбардируемых мишней, по крайней мере при численных расчетах с использованием ЭВМ. Очевидно, что вероятность для горячего атома с энергией E' после первого соударения оставаться с энергией E можно представить как отношение дифференциального сечения $\Sigma_s(E', E)$ к сумме усредненных сечений $\Sigma_s(E')$ и $\Sigma_r(E')$; сечения усредняются с учетом функций распределения по относительным скоростям сталкивающихся частиц $v_{\text{отн}}$, в том числе они могут усредняться с учетом энергетического (например, максвелловского) распределения частиц мишени. Тогда при γ — угле между векторами скоростей v_1 и v :

$$g_1(E', E) = \frac{\int \Sigma_s(E', E, v_1, \gamma) \cdot v_{\text{отн}} \cdot \Omega(E', v_{\text{отн}}) dv_{\text{отн}}}{\int [\Sigma_s(v_{\text{отн}}) + \Sigma_r(v_{\text{отн}})] v_{\text{отн}} \cdot \Omega(E', v_{\text{отн}}) dv_{\text{отн}}}, \quad (I.30)$$

где $\Omega(E', v_{\text{отн}})$ может быть определена (через (II.35) см. ниже) при максвелловском спектре для мишени. При произвольных сечениях $g_1(E', E)$ может быть рассчитано численно; в случае упругого изотропного соударения с покоящимися частицами и ряде других частных случаев возможно аналитическое определение $g_1(E', E)$ (см. стр. 383).

Очевидно также, что для аналогичных вероятностей для двух, трех и n столкновений будут справедливы выражения:

$$g_n(E', E) = \int_0^{\infty} g_{n-1}(E', E'') \cdot g_1(E'', E) dE''. \quad (I.30a)$$

Для моноэнергетического источника:

$$g_0(E', E) = \delta(E', E). \quad (I.30b)$$

Среднее число соударений, которые испытывает частица в интервале энергий $E \div E + dE$, если первое соударение происходит при E' , можно определить через $g_n(E', E)$ следующим образом:

$$n(E', E) dE = \sum_n g_n(E', E) dE. \quad (I.31)$$

Подстановка (I.30a) и (I.30b) в (I.31) дает:

$$n(E', E) = \delta(E', E) + \int_0^{\infty} n(E', E'') g_1(E'', E) dE''. \quad (I.32)$$

Если принять, что $\rho_r(E) = \Sigma_r(E) / \Sigma_t(E)$ и $g(E', E) = \Sigma_s(E', E) / \Sigma_s(E')$, то из (I.30) следует:

$$g_1(E', E) = [1 - \rho_r(E')] \cdot g(E', E). \quad (I.33)$$

Тогда:

$$n(E', E) = \delta(E', E) + \int_0^{\infty} [1 - \rho_r(E'')] \cdot g(E'', E) \cdot n(E', E'') dE''. \quad (I.34)$$

Таким образом, для функции $n(E', E)$ получено выражение, аналогичное (I.7).

Решение уравнений переноса относительно потока частиц, плотности столкновений, плотности замедления или другой эквивалентной функции распределения горячих частиц открывает путь для решения задачи определения скоростей и вероятностей реакций или их выходов, а также для анализа параметрических зависимостей указанных величин. Однако для определения вероятности химической реакции не обязательна оценка функции распределения горячих частиц по энергиям^{9, 27-30}.

Если ввести вероятность химического взаимодействия при n -ом соударении горячего атома $P_n(E')$, то очевидно, что вероятность химической стабилизации при учете всех столкновений при E' определяется следующим образом:

$$P(E') = \sum_n P_n(E'). \quad (I.35)$$

Но также очевидно, что:

$$P_n(E') = \int_{E_1}^{E_2} g_{n-1}(E', E) \rho_r(E) dE. \quad (I.36)$$

Подстановка (I.36) в (I.35) и преобразования $P_n(E)$, аналогичные ранее проведенным для $g_n(E', E)$ (стр. 387), приводят к выражению:

$$P(E') = p_r(E') + [1 - p_r(E')] \int_{E_1}^{E'} g(E', E) P(E) dE. \quad (I.37)$$

При изотропном рассеянии и $\alpha = 0$ уравнение (I.37) приобретает вид:

$$P(E') = p_r(E) + \frac{1 - p_r(E')}{E'} \int_{E_1}^{E'} P(E) dE. \quad (I.38)$$

Решение (I.38) дает:

$$P(E') = 1 - [1 - p_r(E')] \exp \left[- \int_{E_1}^{E'} p_r(E) \frac{dE}{E} \right]. \quad (I.39)$$

В случае анизотропного рассеяния, преимущественно на малые углы, или при изотропном рассеянии и α , близком к 1, получается:

$$P(E') = 1 - \exp \left\{ - \int_{E_1}^{E'} \frac{p_r(E') dE'}{E' [1 - p_r(E')] \int_0^{E'} g(E', E) (1 - E/E') dE} \right\}. \quad (I.40)$$

Решение (I.39) совпадает со значением, полученным в аналогичных условиях при определении P через функции распределения по энергиям. В общем случае (I.37) решается относительно P численными, в частности, итерационными методами, причем $p_r(E)$ является первым приближением^{8, 26, 31}.

Для систем, содержащих несколько компонентов (i, z), с которыми проходят реакции нескольких видов (j, x), $P(E)$ определяется уравнением:

$$P_{ix}(E') = f_i(E') p_{rix}(E') + \int_0^{\infty} H(E', E) \cdot P_{ix}(E) dE, \quad (I.41)$$

где $H(E', E) = \sum_{z=1}^{N_r} f_z(E') \left[1 - \sum_{j=1}^{\rho_z} p_{rzi}(E') \right] g_z(E', E) + \sum_{z=1}^{N_m} f_z(E') g_z(E', E),$

N_m — число замедлителей, N_r — число реагентов, ρ_z — число реакционных каналов для компонента z , p_{rix} — вероятность реакции вида x с компонентом i . В³¹ рассмотрен метод численного решения уравнений (I.37) и (I.41) в случае квантовомеханического описания упругого рассеяния.

Таким образом, не прибегая к предварительному определению функций распределения по энергиям через уравнения Больцмана, можно при использовании уравнений интегральной вероятности реакций в аналогичных приближениях (по крайней мере в простейших) получить выражения, связывающие вероятность химических реакций с такими функциями и параметрами, как $p_r(E)$; $g(E', E)$ и E_0 . Однако это не означает, что в химии горячих атомов функции распределения частиц по энергиям уже не представляют интереса. Их определение существенно, так как

во-первых, для решения уравнений Больцмана, т. е. для нахождения соответствующих функций распределения, в настоящее время имеются достаточно хорошо разработанные методы; во-вторых, параметрические зависимости, найденные для функций распределения, в частности зависимости $n(E)$, $\psi(E)$ от начальной энергии отдачи, от концентрации замедлителей, могут отражать соответствующие параметрические зависимости для вероятности химических реакций.

Применение стохастического метода к решению нестационарных задач позволило получить ряд кинетических уравнений, описывающих поведение функций энергетического распределения горячих атомов во времени³². Для стохастического описания временных зависимостей существенно, что время жизни горячего атома (t) пропорционально числу его соударений (n) и среднему промежутку времени между ними (τ): $t = n\tau$; $dt \approx (n+1)\tau - n\tau = \tau$. В общем случае изменение плотности горячих атомов, участвующих в реакциях, Кайзер³³ описывает кинетическими уравнениями с квази-константой скорости $k(t)$. Если лишь небольшая часть столкновений приводит к химическому поглощению и $k(t) < \tau^{-1}$, распределение является стационарным. Для стационарных условий изменение числа горячих атомов (n) и выходы продуктов (R_i) описываются простыми уравнениями: $R_i = k_i n / \sum_i k_i n$ и $dn/dt = - \sum_i k_i n$, где k_i обратно пропорционально τ . Таким образом, в случае стационарных распределений поглощение горячих частиц описывается уравнениями псевдо первого порядка, константы скоростей реакций соответствуют, как показано в³³, эффективной температуре T^* , определяемой параметрами распределений горячих частиц по энергиям. Для легких атомов ($m \ll m_i$) и средней энергии химических реакций $\langle e \rangle$, получено:

$$k = C(T^*)^{-1/2} \exp \left[\frac{\langle e \rangle_r}{k_B T^*} \right], \quad (1.43)$$

где постоянная C может зависеть от температуры окружающей среды. Существенно, что в зависимости от реакционной способности системы эффективная температура T^* может быть близка к температуре мишени или превышать ее.

II. ПРИМЕНЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ В ХИМИИ АТОМОВ ОТДАЧИ

1. Кинетические соотношения при упругом изотропном рассеянии

Впервые описание кинетических закономерностей реакций атомов отдачи было дано в работах Либби³⁴, Миллера и Додсона^{35, 36}. Помимо предположений об изотропности среды, об упругих биллиардных столкновениях с покоящимися атомами и т. д., для оценки вероятности удерживания горячих атомов использовалась гипотеза об определяющей роли энергии реакционной ячейки или жидкой клетки (ε) в химической стабилизации. В модели закладывались дополнительные условия образования устойчивой химической связи в процессах замещения на атомы отдачи: энергия, переданная замещаемому атому молекулы, должна превышать энергию его химической связи (v); атом отдачи должен оставаться при этом с $E < \varepsilon$. При таких условиях вероятность удержи-

вания определяется следующим образом:

$$P = \frac{\int_v^{E_0} f_i \psi(E) \frac{e}{E} dE}{\sum_i \int_v^{v/\alpha_i} f_i \psi(E) \frac{v - \alpha_i E}{E(1 - \alpha_i)} dE} \quad (II.1)$$

Для определения $\psi(E)$ могут использоваться ранее рассмотренные методы. Вид решения (II.1) зависит от величин v , α и E_0 . Анализ полученных решений привел к выводу, что вероятность химической стабилизации горячих атомов не зависит от их начальной энергии во всех случаях, кроме тех, где необходимо учитывать столкновения с $\alpha \neq 0$ при $\alpha E_0 < v$. Полученные Миллером и Додсоном выражения определяют также форму зависимости удерживания горячих атомов от состава двухкомпонентных систем. Существенно, что $P(E) \sim R$ возрастает в присутствии второго компонента с атомами, отличными по массе от m (рис. 1). Особенностью модели Миллера — Додсона является ее применимость в случае относительно низких энергий отдачи; здесь нет ограничений для E_0 , существующих в других моделях.

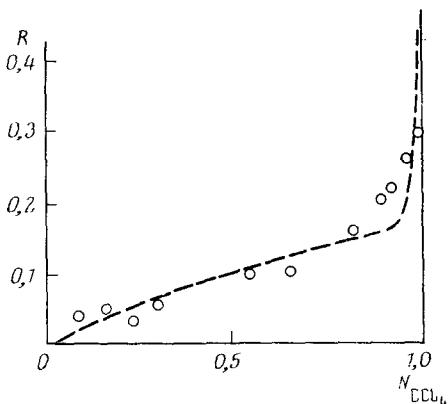


Рис. 1. Зависимость выхода меченого CCl_4 от молярной доли этого компонента в смеси с бензолом; пунктир — расчет, точки — эксперимент

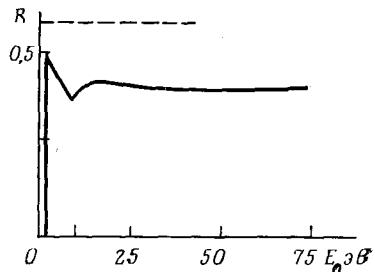


Рис. 2. Зависимость выходов продуктов замещения от начальной энергии горячих атомов; сплошная кривая — $\alpha = 0,5$; пунктир — $\alpha = 0$

Посылки, аналогичные выдвинутым в ^{35, 36}, использовались Капроном и Ошима ³⁷. Анализируя вероятности удерживания при различных соотношениях величин E_0 , e , v , Капрон и Оshima пришли к выводу, что зависимость R от E_0 может проявляться только при малых начальных энергиях и $\alpha \neq 0$ (рис. 2). Аналогичный метод оценок R в дальнейшем был развит в работах Несмиянова и Борисова ³⁸.

Значительный прогресс в теоретической интерпретации экспериментальных результатов в химии атомов отдачи был достигнут благодаря работам ^{7, 8}. В основе «кинетической теории» горячих реакций, развитой Вольфгангом и Эстрапом, лежат в основном те же предположения, что и использованные ранее ^{35, 36}, однако рассматривались только случаи достаточно высоких начальных энергий, (превышающих верхний порог химических реакций) при слабом возмущении потока частиц за счет

химического «выедания»²³. Принималось, что, не вступая в химические реакции, атомы отдачи многократно упруго рассеиваются и замедляются до энергий ниже $\alpha^3 E_0$ или E_2 . При выполнении указанных условий для слабо поглощающих сред можно применить приближение Ферми — Вигнера; согласно этому приближению, для величин $n(E)$, которыми оперируют Вольфганг и Эстрап, решение уравнения переноса можно записать в виде:

$$n(E) = \frac{1}{\xi E} \exp \left[- \sum_j \int_E^{E_2} f_j \frac{p_{rj}(E')}{\xi E'} dE' \right]. \quad (II.2)$$

Подстановка полученных значений $n(E)$ в уравнения типа (I.1) дает:

$$P = \sum_j \int_{E_1}^{E_2} f_j \frac{p_{rj}(E)}{\xi E} \cdot \exp \left[- \sum_j \int_E^{E_2} \frac{f_j p_{rj}(E')}{\xi E'} dE' \right] dE. \quad (II.3)$$

Приближение Вольфганга — Эстрапа, соответствующее малым возмущениям потока горячих атомов за счет химического поглощения или наличия источников, выполняется тем более точно, чем меньше E по сравнению с E_0 и чем дальше E от энергий резонансного поглощения. Точность определения P возрастает по мере уменьшения реакционной способности среды, характеризующейся величиной $\int f p_r(E) n(E) dE$. При выводе (II.3) принималось, что f и ξ не зависят от энергии; такое условие для f выполняется достаточно надежно. Хотя σ_{sj} является функцией энергии, энергетической зависимостью отношения $\sigma_{sj} N_j / \sum_j \sigma_{sj} N_j = f_j$

можно пренебречь. Предположение о постоянстве ξ выполняется лишь в частных случаях, например, для изотропного рассеяния или при $g(E', E) \sim (1/E') \cdot \Phi(E/E')$. Это накладывает ограничения на области применения кинетической теории и может приводить к существенным погрешностям в определении вероятности химических реакций при использовании методов кинетического анализа на основе данной модели.

Из (II.2) следует, что в интервале энергий $E_2 \geq E$ плотность столкновений при заданной энергии E уменьшается за счет химических реакций, причем на кривых изменения плотности столкновений возможны экстремумы, особенно чистые в отсутствие замедлителей (рис. 3)³⁹. В приближении Вольфганга для систем, где только для одного компонента значимыми являются величины $p_r(E)$ или f (например, в смесях с инертным замедлителем или при малых добавках скэвенджеров) вероятность удерживания горячих атомов описывается уравнением:

$$P = 1 - \exp \left[- \frac{fI}{\xi} \right] = \frac{f}{\xi} I - \frac{f^2}{\xi^2} K + \frac{f^3}{\xi^3} L - \dots \quad (II.4)$$

Аналогичные уравнения могут быть получены для вероятностей образования отдельных продуктов P_i . Члены ряда (II.4) имеют коэффициенты:

$$A_{nl} = \frac{1}{n!} \int_{E_1}^{E_2} \frac{p_{rj}(E)}{E} \left[\int_E^{E_2} \frac{j}{E'} \frac{\sum_i p_{rj}(E')}{E'} dE' \right]^n dE, \quad (II.5)$$

где $A_{0i}=I_i$, $A_{1i}=K_i$, $A_{2i}=L_i$ и т. д.⁴⁰. Поскольку ряды быстро сходятся, прежде всего из-за малости $(f/\xi)^{n+1}$, нет необходимости учитывать более двух — трех членов разложения.

Величина I_j характеризует интегральную вероятность образования продукта j в интервале энергий $E_2 \div E_1$ и отражает вид функции возбуждения $p_{rj}(E)$. В простейшем случае со слабой энергетической зависимостью $p_r(E)$ во всем интервале значений $E_2 \div E_1$ будет $\bar{p}_r = I/\ln(E_2/E_1)$. Выход химической реакции есть функция не только вероятности реакции при соударении с частицей, имеющей энергию E ; он

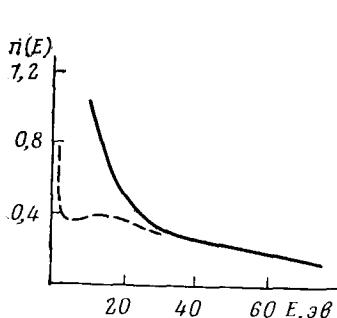


Рис. 3

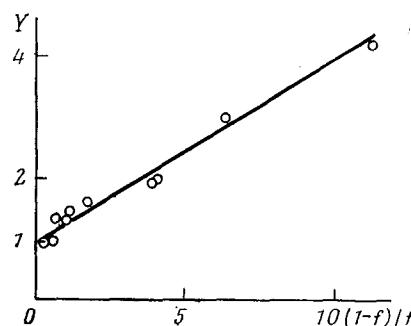


Рис. 4

Рис. 3. Число столкновений $n(E)$ в инертных системах (сплошная кривая) и при химическом поглощении горячих атомов (пунктир).

Рис. 4. Зависимость $y = -1/\ln(1-P)$ в системе $\text{He} + \text{C}_3\text{H}_8$ от $1-f/f$

определяется также вероятностью того, что горячий атом не поглотится ранее в процессе замедления до энергии E . Члены ряда (II.5), содержащие K , L и т. д., учитывают ослабление потока горячих атомов вследствие их поглощения в интервале $E_2 \div E$. Особенно велика роль таких корректирующих членов при оценке выходов продуктов, образующихся в нижней области энергетического спектра. Величины K или L дают информацию об энергетических интервалах, где $p_r(E)$ отличны от нуля (см. ниже).

Уравнения типа (II.1) — (II.5) лежат в основе кинетического анализа (1-го и 2-го рода) экспериментальных данных, позволяющего систематизировать широкий круг результатов с использованием нескольких простых параметров — I , K , ξ_r , измеренных в единицах ξ_m (индексы « r » или « m » относятся к реагенту и замедлителю). Для смесей, содержащих помимо реакционноспособного компонента инертный замедлитель, где $\xi = f_r \xi_r + (1-f_r) \xi_m$, из (II.4) следует:

$$-\frac{1}{\ln(1-P)} = \frac{\xi_r}{I} + \frac{\xi_m}{I} \frac{1-f_r}{f_r}. \quad (\text{II.6})$$

В случае линейной зависимости $-[1/\ln(1-P)]$ от $(1-f_r)/f_r$ (рис. 4) для экспериментально определяемых выходов горячих реакций, (II.6) может быть использовано для оценки I и ξ_r , а также ξ_m/ξ_{m_2} ^{8, 41, 42}. Согласно кинетической теории, в смесях с различными замедлителями для отношения выходов продуктов i и j справедливо:

$$\frac{I_i/\xi_{m_1}}{I_j/\xi_{m_1}} = \frac{I_i/\xi_{m_2}}{I_j/\xi_{m_2}}. \quad (\text{II.7})$$

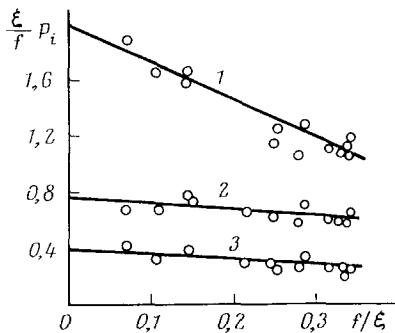
хотя величины I_i , выраженные в единицах ξ_{m_1} или ξ_{m_2} , различны.

Уравнение:

$$\frac{\xi P_i}{f_r} = I_i - \frac{f_r}{\xi} K_i, \quad (II.8)$$

являющееся следствием (II.4), позволяет определять по соответствующим экспериментально найденным линейным зависимостям величины I_i и K_i (рис. 5). Оценка величин K_i в отдельных случаях^{40, 43, 44} дает возможность делать выводы о соотношении энергетических интервалов образования различных продуктов. Наряду с K_i , согласно⁴³, критерием

Рис. 5. Функции вероятности образования мечевых продуктов (ξ/fP_i) в зависимости от состава смеси $\text{He} + \text{C}_3\text{H}_8$ (f/ξ):
1 — НТ; 2 — $\text{C}_3\text{H}_7\text{T}$; 3 — остальные продукты



для оценок энергетических интервалов является $F_i = 1 + (1/2 I_i^2 - K_i) / [I_i(I_i - I_i)]$. Если реакции (A) имеют отличную от нуля величину $p_r(E)$ в интервале энергий, лежащем целиком выше соответствующего интервала для реакций (B), то $K_{A, \min} = 1/2 I_A^2$ и $F_A = 1$. При совпадении энергетических интервалов $K_A = 1/2 I_A \cdot (I_A + I_B)$ и $F_A = 0,5$. Если энергетический интервал реакций (A) ниже интервала (B), то $K_{A, \max} = I_A I_B + 1/2 I_A^2$ и $F_A = 0$. Методы сопоставления энергетических интервалов конкурирующих процессов развиты Эрчем и др.^{40, 44, 45}. В качестве основного критерия использованы величины $F^* = (K - I^2/2) / (K_{\max} - I^2/2)$ или $F_i^* = (K_i - I_i^2/2) / (K_{i, \max} - I_i^2/2)$, изменяющиеся в пределах от 0 до 1; все промежуточные значения должны соответствовать перекрывающимся энергетическим интервалам; при $F_A^* = 0$ интервал энергии реакции (A) выше энергии (B); при $F_A^* = 1$ энергии, для которых $p_{rA}(E) > 0$, ниже соответствующих энергий для реакции (B).

Развитие методов кинетического анализа привело к ряду выводов, существенных для интерпретации результатов опытов по стабилизации атомов отдачи в бинарных и более сложных системах. Перспективы применения первых приближений кинетической теории к анализу опытных данных в случае бинарных смесей слабых поглотителей или сильных поглотителей с $p_{rz}(E) = C \cdot p_{ry}(E)$ и $P_y/P_z = f_y/C \cdot f_z$ были рассмотрены Вольфгангом⁸, показавшим возможность оценок ξ_y/I_y , ξ_z/I_z , ξ_y/ξ_z . Дифференцирование полученных Вольфгангом уравнений по N (N — молярная доля компонента y) при постулировании $\bar{p}_r = I / \ln(E_2/E_1)$ показало, что вторые производные $\partial^2 P_z / \partial N^2$ и $\partial^2 P_y / \partial N^2$ могут быть отличны от нуля⁴⁶⁻⁴⁹. Таким образом, при анализе вторых производных была установлена возможность отклонения в бинарных системах величин выходов от аддитивных значений, если $\xi_z \neq \xi_y$ или $p_{ry} \neq p_{rz}$. Причины отклонений от аддитивности очевидны; например, введение компонента z с $\xi_z < \xi_y$ вызывает увеличение числа столкновений в области $E_2 \div E_1$, что приводит к возрастанию P_y .

Поскольку наиболее частыми объектами экспериментальных исследований в химии горячих атомов являются системы, содержащие помимо реагента инертный замедлитель и акцептор радикалов, то наибольший интерес вызывает кинетический анализ трехкомпонентных систем. В настоящее время разработаны методы корректировки данных кинетического анализа с учетом особенностей третьего компонента (R)⁵⁰⁻⁵⁴. Для смесей, где этот компонент эффективно выполняет также функции замедлителя, кинетический анализ можно проводить с использованием уравнений типа:

$$-\frac{1}{\ln(1-P)} = \frac{\xi_r}{I} + \frac{\xi_m}{I} \frac{f_m + \frac{\xi_R}{\xi_m} f_R}{f_r}. \quad (II.9)$$

Присутствие скэвенджа также может сказаться на результатах кинетического анализа, если скэвенджер химически взаимодействует с атомами отдачи в горячей области⁵¹⁻⁵⁴. Роль скэвенджа при этом определяется производными $dP/df_R = -f_R K'/\xi^2$, $dP_i/df_R = -f_R K'_i/\xi^2$ или $Y_i = \frac{1}{\xi} \frac{df_R}{dN_R} \cdot \frac{K'_i}{I_i}$. Y_i характеризует перекрывание функций возбуждения реакций со скэвенджером и с реагентом, приводящих к образованию продукта i . Роль конкурирующего скэвенджа особенно велика в присутствии больших его количеств или в присутствии больших количеств замедлителя малой эффективности, когда велико число столкновений в горячей области^{51, 53}. Как следует из⁵³, в таких случаях можно записать для $f_r \ll 1$:

$$P = 1 - \exp \left(-\frac{f_r}{\xi} I + \frac{f_r f_R K'}{\xi^2} \right)$$

$$P_i = \frac{f_r}{\xi} I_i - \frac{f_r^2}{\xi^2} \left(K_i + \frac{f_R}{f_r} K'_i \right), \quad (II.10)$$

где

$$K' = \int_{E_1}^{E_2} \frac{p_r(E)}{E} \int_E^{E_2} \frac{p_{rR}(E')}{E'} dE' dE;$$

$$K'_i = \int_{E_1}^{E_2} \frac{p_{ri}(E)}{E} \int_E^{E_2} \frac{p_{rR}(E')}{E'} dE' dE.$$

На основании полученных уравнений можно скорректировать результаты кинетического анализа, полученные без учета влияния акцепторов радикалов на выходы горячих реакций:

$$I_i = I_{i0} + f_R K'_i$$

$$K_i = K_{i0} + (\xi_r - 1) f_R K'_i \quad (II.11)$$

$$\frac{\xi_r}{I} = \frac{\xi_{r0}}{I_0}$$

(индекс «0» относится к результатам до корректировки).

Анализ экспериментальных данных, основанный на кинетической теории, привел к более глубокому пониманию специфики горячих реакций и их параметров, их механизмов и кинетических закономерностей.

Не останавливаясь подробно на полученных при этом результатах, рассмотренных в ряде обзоров^{1, 2, 5, 55}, можно отметить, что с помощью кинетического анализа получены доказательства зависимости величин ξ_r , ξ_r/ξ_m от энергии горячих частиц и строения молекул⁵⁶; доказательства сложного механизма действия замедлителей — инертных газов, участвующих не только в процессах релаксации горячих атомов, но и в дезактивации возбужденных продуктов и их диссоциации при столкновениях⁵⁷⁻⁶⁰. В результате обработки экспериментальных данных на базе кинетической теории получены сведения о характере функций возбуждения, о соотношении энергетических интервалов значимости функций возбуждения различных реакций^{44, 45}, об относительной ширине энергетических интервалов реакций в присутствии различных замедлителей⁵¹. С привлечением методов кинетического анализа был решен вопрос об участии в горячих реакциях акцепторов радикалов^{53, 54}, ряд вопросов о механизмах горячих реакций и о реакционной способности различных соединений⁴⁵.

Таким образом, были подтверждены возможности применения приближенной модели Эстрапа — Вольфганга и плодотворность использования методов кинетического анализа для интерпретации экспериментальных результатов, прежде всего полученных для газофазных систем. В то же время в процессе развития методов кинетического анализа и их использования выявлялись границы применимости кинетической теории и ее недостатки. Так, было показано, что линейные зависимости $1/\ln(1-P)$ от $(1-f_r)/f_r$ или $\xi P_r/f_r$ от f_r/ξ не являются надежным критерием соответствия модели реальным системам. Согласно⁶¹, указанные зависимости сохраняются, даже если основные условия применимости теории Эстрапа — Вольфганга не выполняются. Не все априорные выводы теории получили экспериментальное подтверждение. В частности, в отличие от ожидаемого равенства (II.7), для реакций отрыва и замещения водорода горячими атомами трития экспериментально найдено соотношение⁶²⁻⁶⁴:

$$\frac{I_{\text{HT}}/\xi_{\text{He}}}{I_{\text{RT}}/\xi_{\text{He}}} > \frac{I_{\text{HT}}/\xi_{\text{Ne}}}{I_{\text{RT}}/\xi_{\text{Ne}}}.$$

Большинство отмеченных противоречий связано с тем, что модель Эстрапа — Вольфганга не учитывает анизотропию рассеяния и соответствующую зависимость $\xi(E)$, а также сложность и многогранность действия замедлителей, скэвенджеров, влияние вторичных процессов.

Для определения пределов применимости кинетической теории и физического смысла кинетических параметров, получаемых при кинетическом анализе (I , K , ξ_r), большое значение имели модельные расчеты с использованием метода Монте-Карло и ЭВМ^{54, 61, 65, 66}. В основу моделирования поведения атомов отдачи закладывались предположения Эстрапа и Вольфганга об упругом рассеянии, позволяющие считать равновероятным распределение энергетических потерь в интервале от 0 до $E_0[1-\exp(-2\xi)]$. Таким образом, при выборе случайных чисел u_i можно определять энергию горячего атома после упругого i -того соударения: $E_i = E_{i-1} \exp(-2\xi u_i)$. В то же время моделирование по методу Монте-Карло дает возможность ввести в расчетные схемы новые постулаты о характере зависимости не только $p_r(E)$, но и $\xi_m(E)$ или $\xi_r(E)$; в частности, использовалась функция Гаусса: $p_{ri}(E) = h \exp[-(E - a_i)^2/c_i^2]$. К результатам численного расчета вероятности химических реакций через долю поглощенных частиц далее применялись методы кинетического анализа, позволявшие при заданных параметрах $p_r(E)$, $\xi_r(E)$, $\xi_m(E)$ и т. д. оценивать величины P , I и K ⁶¹. Проведенные расчеты показали,

что при малой и даже значительной реакционной способности компонентов, но при неизмененных в исследованном интервале энергий величинах ξ , кинетический анализ по системе Вольфганга оправдан. Полученные параметры ξ_r , I , K (уже двух первых) отражают физические свойства исследуемых объектов, в частности функции возбуждения. Если меняются ξ_r и ξ_m , но их отношение остается постоянным в изучаемом интервале энергий, то результаты кинетического анализа требуют сложной интерпретации. Если ξ_m/ξ_r изменяется в энергетической зоне горячих реакций, использование методов Вольфганга приводит к ошибочным результатам. Надежность оценок кинетических параметров зависит также от степени перекрывания энергетических интервалов различных химических реакций. Перекрывание функции $p_{ri}(E)$ особенно сильно сказывается на величинах K_i ; искажение данных для K_i усиливается с ростом ξ_r . Результаты моделирования показали, что одним из основных условий совершенствования кинетической теории является учет энергетической зависимости $\xi(E)$.

Подводя итоги рассмотрению применения методов кинетического анализа, необходимо остановиться на нескольких наиболее существенных моментах, которые должны определять дальнейшее развитие теоретических исследований в химии горячих атомов.

1. Модель Эстрапа — Вольфганга не учитывает теплового движения частиц среды и справедлива только для атомов с высокой начальной энергией ($E_0 > E_2$); расширение области применения кинетического анализа для описания фотохимических, радиационно-химических явлений и т. д. требует снятия указанных ограничений.

2. Совершенствование кинетической теории и кинетического анализа должно привести к описанию процессов релаксации возбужденных продуктов горячих реакций, которые в теории Вольфганга — Эстрапа не рассматривались.

3. Результаты кинетического анализа находятся в сильной зависимости от величин ξ . Постулат об изотропном рассеянии, характеризующемся величиной ξ_{is} , не зависящей от энергии горячих частиц, не удовлетворяет условиям, существующим в реальных системах. Модель Вольфганга — Эстрапа не учитывает двух таких факторов, как наличие неупругих релаксирующих столкновений и упругих, но анизотропных столкновений с малыми потерями энергии на соударение. Роль неупругой компоненты рассеяния особенно велика в случае многоатомных молекул, поскольку в первом приближении вклад неупругих соударений определяется отношением $M/(M+m)$ (M — масса молекул). Однако в настоящее время нет достаточно разработанной теории, позволяющей учесть неупругие соударения при аналитических решениях уравнений переноса для горячих атомов; анализ выходов продуктов горячих реакций с учетом неупругой компоненты рассеяния не проведен. Не были успешными и попытки оценить ξ для сложных, многоатомных молекул. При двух полярных предположениях о том, что молекулы можно рассматривать как совокупность отдельных атомов или что молекулы участвуют в соударениях как простые частицы с массой M , рассчитанные величины ξ не согласуются с экспериментальными данными. Для априорных оценок потери энергии на неупругие соударения горячих атомов одним из наиболее перспективных может оказаться метод статистических испытаний^{61, 66}, полезным оказался и аналитический подход через оценку тормозной способности среды⁶⁷. Значительные трудности возникают пока и при учете анизотропии рассеяния; они связаны как с определением вида функций $\xi(E)$, так и с решением транспортных уравнений при произвольных $\xi(E)$.

2. Кинетические закономерности при анизотропном рассеянии горячих атомов

Из физики атомных столкновений известно¹⁸, что степень асимметрии рассеяния зависит от энергии сталкивающихся частиц. Так, в области высоких энергий атомные столкновения относятся к сильно анизотропным, резерфордовским, но при падении энергии ниже $E_\lambda = (13,6)^2$.

$\frac{m+m_1}{m} Z_1 Z \sqrt{Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}}$ приближенно могут быть описаны твердосфер-

ным потенциалом и ξ_{is} . В области низких энергий химического взаимодействия упругая компонента рассеяния вновь характеризуется заметной анизотропией и «мягкими» потенциалами. Изменение потенциала взаимодействия должно приводить к соответствующим изменениям $g(E', E)$ и $\xi(E)$. Чем мягче потенциал, тем меньше ξ . Следствием этого является увеличение с ростом анизотропии числа столкновений, испытываемых атомом в заданном интервале энергий, изменение спектра частиц и выходов горячих реакций. Таким образом, необходимость учета анизотропии рассеяния в химии горячих атомов очевидна.

Основными задачами химии горячих атомов являются следующие: 1. Поиск вида функций $\xi(E)$. Поскольку имеются надежные методы оценок ξ_{is} , то для химии горячих атомов важно найти соотношения между ξ и ξ_{is} . 2. Определение характера энергетической зависимости отношения $\xi_i(E)/\xi_i(E')$, так как моделирование методом статистических испытаний показало, что в случае зависимости ξ_m/ξ_r от энергии кинетический анализ приводит к значительным погрешностям при определении кинетических параметров^{68, 69}. 3. Решение уравнений переноса и уравнений вероятности химических реакций при заданных $\xi(E)$ или $g(E', E)$. 4. Определение при заданных $\xi(E)$ характера энергетической зависимости $\varphi(E)$, $n(E)$ или $\Lambda(E) = E \cdot n(E)$. В частности, проверка возможности использования в непоглощающих или слабо поглощающих средах асимптотических значений функций распределения частиц по энергиям и функций $\Lambda(E)$, которые характеризуются наиболее четкой зависимостью от $\xi(E)$, так как $\Lambda_0 \sim 1/\xi$ ^{70, 71}.

Характер энергетической зависимости ξ определяется формой потенциала взаимодействия соударяющихся частиц. Например, для потенциала $U(r) = Ar^{-s}$ уровень анизотропии зависит от величин s ⁶⁸:

$$\xi(E) = C(1-\alpha) \left[E \frac{m_1}{m_1 + m} \right]^{\frac{2-s}{s(s-1)}},$$

где

$$C \sim A^{\frac{2-s}{s}} \int_0^\infty \sin^2 \frac{1}{2} [\sigma(\rho)] \rho d\rho$$

(ρ — прицельный параметр, σ — микросечение рассеяния). При $s \rightarrow \infty$ рассеяние изотропно; случай $s=1$ соответствует предельно анизотропному кулоновскому рассеянию; для многих типов взаимодействия при не слишком больших или не слишком малых энергиях значения s лежат в пределах 9÷12; при $s \gg 2$ величины ξ относительно слабо зависят от энергии. Существенно, что отношения ξ_m/ξ_{m_2} слабо зависят от энергии и определяются в основном соотношением масс соударяющихся частиц. Так, для $U(r) = Ar^{-s}$ и комбинированного потенциала $U(r) = A_1 r^{-s_1} + A_2 r^{-s_2}$ при преимущественном рассеянии вперед, т. е. при малых s :

$\xi_{m_1}/\xi_{m_2} \approx (1-\alpha_1)/(1-\alpha_2)$; при $s \rightarrow \infty$, т. е. при твердосферном потенциале;

$$\xi_{m_1}/\xi_{m_2} = (1-\alpha_2)(1-\alpha_1 + \alpha_1 \ln \alpha_1)/(1-\alpha_1)(1-\alpha_2 + \alpha_2 \ln \alpha_2).$$

Одним из первых обратил внимание на необходимость учитывать анизотропию рассеяния при кинетическом анализе Эстрапа⁷². Согласно⁷², если $(1-\alpha)/(1+\alpha) < 1$, то $\xi \approx \xi_{is} \cdot \pi r_0^2 / \sigma_s(E)$, где r_0 — расстояние наибольшего сближения частиц при лобовых столкновениях, σ_s — сечение рассеяния; при α , близких к нулю, лучшим приближением является $\xi \approx \frac{\pi r_0^2}{\sigma_s(E)} [\xi_{is} - \kappa(\alpha) \gamma^{-1} + c(\gamma)]$. Для оценки величин γ , κ , c ; σ_s были разработаны специальные методы. На основании проведенных расчетов и анализа энергетической зависимости величин, определяющих ξ , Эстрап

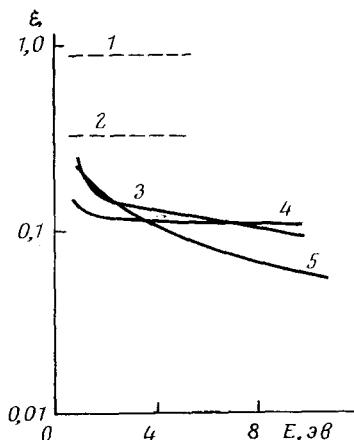


Рис. 6

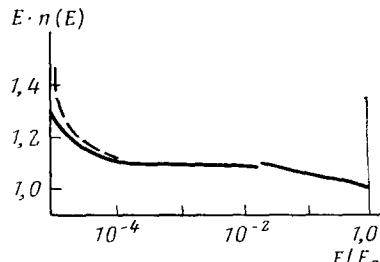


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость $\xi = \ln E/E_0$ от кинетической энергии атомов отдачи T в случае изотропного (ξ_{is}) и анизотропного (ξ) упругого рассеяния: 1 — ξ_{is} в системе He и D_2 ; 2 — ξ_{is} в CH_4 ; 3 — ξ в D_2 ; 4 — ξ в CH_4 ; 5 — ξ в He.

Рис. 7. Зависимость $E \cdot n(E)$ от E/E_0 при $E_0 = 2,5 \cdot 10^{-5}$ эВ, $\alpha = 0,02$, $b = 1/E \cdot (1-\alpha)^2$; сплошная кривая — $E \cdot n(E) = \Lambda(E)$, пунктир — $E \cdot n(E) = 1/\xi_0 = \Lambda_0$

сделал вывод об ослаблении энергетической зависимости ξ с ростом кинетической энергии горячих атомов (рис. 6). Численные расчеты показали, что для соударений атомов T с He, D_2 , CH_4 отношения ξ/ξ_{is} равны соответственно 0,09; 0,12; 0,33. В системе $T + He + CH_4$ величины I оказались на порядок меньше, чем I_{is} .

Гордас, Хзиунг и др.^{70, 71} также рассматривали упругое анизотропное рассеяние при сферически симметричных мягких потенциалах, для которых можно принять $\xi = \xi_{is} - b[(1-\alpha^2)/2 + \alpha \ln \alpha]$. Если коэффициенты b не зависят от энергии, $b = 1/(1-\alpha)^2$, то, как во всех случаях с $g(E', E) \sim (1/E')\Phi(E/E')$, величины ξ остаются неизменными при варьировании E и определяются только значениями α и b . Если $b = 1/E(1-\alpha)^2$, то анизотропия заметна только при малых E , и с ростом кинетической энергии горячих атомов значения ξ увеличиваются, приближаясь к ξ_{is} .

Были проведены численные расчеты $n(E)$ и $\Lambda(E)$ при условии слабого поглощения. Эти расчеты показали, что наибольшие различия между рассчитанными величинами $\Lambda(E)$ и асимптотическими значениями

ми $\Lambda_0(E) = 1/\xi$ при постоянном b приходятся на интервал $E/E_0 > \alpha$. С уменьшением α различие между асимптотическими значениями и результатами численного решения транспортных уравнений с учетом анизотропии рассеяния сглаживается; при $\alpha=0$ значения $\Lambda(E)$ близки к асимптотическим при любых E . По данным ^{70, 71}, использование асимптотических значений $n(E)$ или $\psi(E)$ в расчетах вероятности химических реакций не должно приводить к значительным погрешностям; для атомов трития ошибки не должны превышать 50% (рис. 7).

Благодаря работам ⁷³⁻⁷⁹ получены аналитические решения уравнений переноса для мягких потенциалов типа $U(r) = Ar^{-s}$ и следующих значений $g(E', E)$:

$$g(E', E) = \frac{1}{E'} b \left(E', \frac{E}{E'} \right) \text{ при } E' \geq E \geq \gamma E'$$

$$g(E', E) = [a(E')/E'] \Phi \left(\frac{E}{E'} \right) \text{ при } \gamma E' \geq E \geq a E'$$

$g(E', E) = 0$ в остальном интервале энергий;

$$\text{здесь } \gamma = \frac{1 + \mu^2 + 2\mu \cos \theta_c}{(1 + \mu)^2}; \mu = \frac{m_1}{m};$$

θ_c — критический угол рассеяния.

В непоглощающих системах, когда $\gamma = 1$ и $a(E) = 1$, а дифференциальные сечения для любого угла рассеяния не зависят от E , уравнение (I.8) имеет решение $\psi(E') = S_0/E'\zeta$; при $\gamma \neq 1$ решение имеет вид $\psi(E') = -|S_0/E'\zeta a(E')|$, где $\zeta = \int\limits_{\gamma}^1 \ln \frac{E}{E'} \cdot \frac{b(E, E'/E)}{a(E)} d\left(\frac{E'}{E}\right) + \int\limits_a^{\gamma} \ln \frac{E}{E'} \Phi\left(\frac{E'}{E}\right) d\left(\frac{E'}{E}\right)$. Со-

поставление полученного решения с асимптотическим показало, что $\xi' \simeq \zeta \cdot a(E')$. Учитывая характер энергетической зависимости $a(E)$ при $\Sigma_s(E) = CE^{-1/(s-1)}$, авторы ⁷³ получили, что $\psi(E) = S_0/\zeta E^\beta$, где $\beta = 1 - 2/s + 1/(s-1)$.

Для реакционноспособных систем, где $\Sigma_s(E) > \Sigma_r(E) > 0$ и $\Sigma_r(E)/\Sigma_s(E) = B$, Фельдер и Костин ⁷³ рассматривают решение транспортного уравнения типа (I.7) при $g(E', E) = (1/E') \cdot \Phi(E/E')$. В качестве решений и в этом случае они используют выражение $\psi(E') = C/(E')^\beta$, причем величины β находят из уравнения:

$$B = \int\limits_0^1 \Phi\left(\frac{E'}{E}\right) [(E'/E)^{\beta-1} - 1] d\left(\frac{E'}{E}\right). \quad (\text{II.12})$$

При произвольной форме $\Phi(E'/E)$ величины β находят численно; в случае $\Phi(E'/E) = (n+1)(E'/E)^n$ было получено аналитическое решение $\beta = [B + 1/(n+1)]^{-1} - n$. Для изотропного рассеяния n должно быть равно нулю, рост n соответствует увеличению анизотропии рассеяния.

Согласно ⁷³, для изотропного рассеяния в поглощающих средах, когда $\Sigma_r(E)/\Sigma_s(E) = B > 0$, получается $\psi(E) = C/E^{1/(B+1)}$. Следовательно, в поглощающих системах $\psi(E)$ изменяется с энергией слабее, чем в отсутствие химического захвата. Сглаживание энергетического спектра происходит за счет «выедания» частиц низкой энергии при химических реакциях. В наиболее общем случае, когда $n \neq 0$ и $B \neq 0$, возрастание n , соответствующее росту анизотропии, приводит к уменьшению величин β по сравнению с их значениями при изотропном рассеянии; это способствует сглаживанию функций распределения частиц по энергиям. Этот

вывод имеет простое физическое истолкование. В случае преобладания передачи энергии малыми порциями горячий атом имеет большее число соударений в заданном энергетическом интервале, что приводит к возрастанию вероятности его поглощения в этом интервале раньше, чем произойдет его замедление до более низких энергий.

В работах^{74—76, 79} асимптотические решения для $\psi(E)$ были получены в наиболее общих случаях многокомпонентных поглощающих систем с учетом влияния вторичных высокоэнергетических частиц на выход горячих реакций. С учетом вторичных смешанных атомов при изотропном рассеянии в химически инертных системах $\psi(E) \sim 1/E^2$ (вместо $\psi(E) \sim 1/E$)⁷⁵.

При рассмотрении поглощающих систем и введении ряда дополнительных условий (потенциал не слишком мягкий, $s > 6$, $\Sigma_r(E)/\Sigma_s(E) = B(E)$, $B(E)/a(E) = D$, $p_r(E) = B(E)/[1+B(E)]$ и $E < E_2 < E_0$) Фельдер⁷⁷ получил следующие решения:

$$P_0 = D^2 \left[1 - \left(\frac{E_1}{E_2} \right)^{1-\beta} \right] / \zeta \zeta_\beta (1-\beta)^2; \quad (II.13)$$

$$P_1 = 1 - \left(\frac{E_1}{E_2} \right)^{D/\zeta} \quad \text{при } \mu \gg 1 \text{ или } \mu \ll 1 \quad (II.14)$$

$$P_2 = 1 - \left(\frac{E_1}{E_2} \right)^{D/\zeta} \cdot \left(\frac{1 + CDE_2^n}{1 + CDE_1^n} \right)^{D/n\zeta} \quad \text{при } a(E) = CE^n; n = \frac{1}{s-1} - \frac{2}{s}; \quad (II.15)$$

$$P_3 = 1 - \left(\frac{E_1}{E_2} \right)^{D/\zeta(1+CD)} \quad \text{при } a(E) = C, \quad (II.16)$$

где величины β , ζ , ζ_β определяются следующим образом:

$$\zeta = \int_0^1 \lg \frac{E}{E'} \cdot \Phi \left(\frac{E'}{E} \right) d \left(\frac{E'}{E} \right); \zeta_\beta = - \int_0^1 \left(\frac{E'}{E} \right)^{\beta-1} \lg \frac{E'}{E} \cdot \Phi \left(\frac{E'}{E} \right) d \left(\frac{E'}{E} \right); \quad (II.17)$$

$$\int_0^1 \left(\frac{E'}{E} \right)^{\beta-1} \cdot \Phi \left(\frac{E'}{E} \right) d \left(\frac{E'}{E} \right) = 1 + D.$$

Наряду с расчетом по (II.13) — (II.16) были проведены также численные решения уравнений переноса для модели Фельдера, учитывающей анизотропию рассеяния. Сопоставление результатов численного расчета (P) с вычисленными по (II.13) — (II.16) не обнаружило существенных различий между P и P_0 . Так, для $\mu = 1$, $E_2 = 100$, $E_1 = 25$ эв, $s = 12$, $D = 0,2$ величины P и P_0 отличались на 2,8%; при $\mu = 0,01$ они были неразличимы. Максимальные различия между P и P_1 были порядка 0,5% при $\mu = 0,01$ и ~ 10 —15% при $\mu = 0,2$. Сопоставление величин P с P_2 и P_3 показывает хорошее согласие, особенно для P и P_3 . Различия не превышали 3—4% для $\mu = 0,01$; 10—15% для $\mu = 0,2$ и 20—25% для $\mu = 1$.

Результаты расчетов были также сравнены с результатами, полученными в приближении Вольфганга — Эстрапа. Сравнение показало, что точность простого кинетического приближения возрастает с увеличением разницы в массах горячих и тепловых атомов, с ростом «жесткости» потенциала, при малых $p_r(E)$ или при узких хорошо разрешенных резонансах для поглощения.

Интересные результаты, характеризующие влияние на величины ψ и P асимметрии рассеяния, получены Портером и Кантом⁸⁰. При числен-

ных расчетах с использованием стохастических уравнений определены величины P для трех различных моделей упругого рассеяния частиц. Модель А соответствует изотропным столкновениям, модель В предполагает анизотропное рассеяние с $g(E', E) = 2(\xi - \alpha)/E'(1 - \alpha)^2$. Модель С соответствует анизотропному рассеянию с $g(E', E) = a/E'(1 - \alpha)$ для $bE' > E > \alpha E'$ или $g(E', E) = [a/E'(1 - \alpha)] + 2(1 - \alpha) \cdot (\xi - b)/E'(1 - b)^2$ для $bE' < E < E'$ при $\xi = E/E'$. Коэффициенты a и b подбирались в результате проведения квантовомеханических расчетов. Для всех моделей $g(E', E) \sim \Phi(E/E')/E'$, когда ξ не зависит от энергии горячих атомов, причем $\xi(C) < \xi(B) < \xi(A)$.

Проведенные численные расчеты показали, что модель С дает наилучшие значения P , хорошо согласующиеся с экспериментальными данными по выходам продуктов стабилизации атомов отдачи Т в водороде или дейтерии. Для всех исследованных моделей наблюдался рост вероятности реакций за счет возрастания $\Sigma_r(E)$ в области 0—20 эв; в интервале 20—100 эв величины P менялись слабо; вблизи 20 эв наблюдались слабые максимумы. Порттер и Кант⁸⁰ показали, что расчет по (1.41) и по формулам Вольфганга — Эстрапа дает различные результаты; для модели С: $P_c < P_{\text{в-э}}$, для моделей А и В: $P_{\text{A, B}} > P_{\text{в-э}}$. При расчетах для случая смесей отклонения были пропорциональны содержанию реакционноспособного компонента. Ошибки для H_2 больше, чем для D_2 , что коррелирует с Σ_r ; известно, что $p_r(\text{H}_2) > p_r(\text{D}_2)$. Однако необходимо отметить, что расхождения результатов невелики и сопоставимы с экспериментальными ошибками в определении выходов реакций, инициируемых горячими атомами; эти отклонения не превышают нескольких процентов.

Цикл работ по усовершенствованию кинетических моделей в химии горячих атомов был продолжен Байером и Амиэлем^{16, 17, 27, 28, 41, 69}. В основном они использовали постулаты, обсуждавшиеся ранее, но при описании процессов упругого рассеяния, кроме твердосферного потенциала и $U(r) = Ar^{-s}$, использовали также комбинированный потенциал Леннарда — Джонса $U(r) = A_1/r^{s_1} + A_2/r^{s_2}$ (где $s_1 > s_2$). Этот комбинированный потенциал позволяет описывать как короткодействующие силы Кулоновского отталкивания ядер соударяющихся частиц, так и дальнодействующие силы поляризации, вызывающие отталкивание или притяжение. Потенциал Леннарда — Джонса обеспечивает гибкость при описании упругого рассеяния частиц в широком интервале энергий. Однако в настоящее время не найдены способы получения аналитических решений для $g(E', E)$ или эквивалентных функций для двучленного потенциала. В связи с этим были проведены численные расчеты с использованием ЭВМ^{16, 17} величин $g(E', E)$; $n(E)$ и $\Lambda(E)$.

Численные расчеты $n(E)$ и $\Lambda(x)$ (где $x = \ln(E/E_0)/\ln \alpha$) для одночленных и двучленных потенциалов показали, что $n(E)$ растет с уменьшением энергии; асимптотические значения $\Lambda_0(E)$ и $n_0(E)$ достигаются быстро, особенно при малых α и s . В случае высоких энергий ($E_0 > > 1 \text{ Kэв}$) были получены различные значения $\Lambda(x)$ для одно- и двучленных потенциалов, причем значения $\Lambda(x)$ для двутермового потенциала слабо зависели от знака A_2 , т. е. от того, что именно характеризовал второй дальнодействующий член — отталкивание или притяжение. Для низких начальных энергий дальнодействующий терм с $A_2 > 0$ полностью экранирует короткодействующий; при $A_2 < 0$ значения $\Lambda(x)$ ниже, чем для одночленного потенциала или потенциала с $A_2 > 0$ (рис. 8).

Результаты расчетов Амиэля и Байера^{16, 17} указывают еще на ряд закономерностей в изменении $\Lambda(x)$. Показано, что зависимости $\Lambda(x)$ от

коэффициентов A и E_0 характеризуются уравнением:

$$\frac{\Lambda^{(2)}(x)}{\Lambda^{(1)}(x)} = \left[\frac{A^{(2)}}{A^{(1)}} \right]^{\frac{2}{s(s-1)}} \left[\frac{E_0^{(2)}}{E_0^{(1)}} \right]^{\frac{s-2}{s(s-1)}}. \quad (\text{II.18})$$

Таким образом, зависимость $\Lambda(x)$ от A и E_0 ослабляется с ростом s . Чем больше различие в массах соударяющихся частиц, чем больше α , тем более чувствительны величины $\Lambda(x)$ к изменениям любых параметров рассеяния.

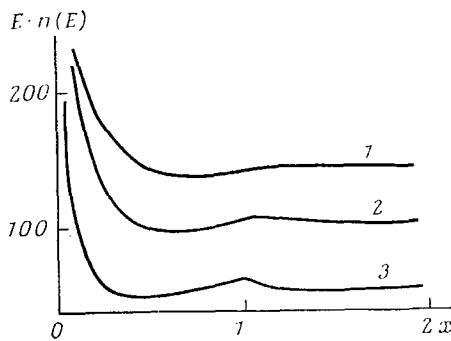


Рис. 8

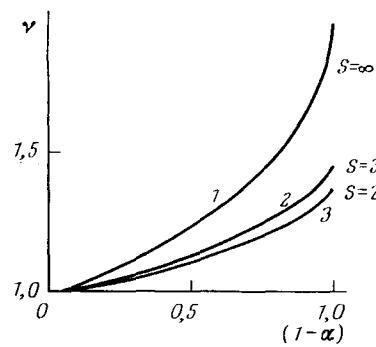


Рис. 9

Рис. 8. Зависимость $E \cdot n(E)$ от $x = \ln(E/E_0)/\ln \alpha$ при $E_0 = 10^5$ эв, $\alpha = 0,8882$ для различных потенциалов взаимодействия: 1 — $U(r) = 10^2/r^6$; 2 — $U(r) = 10^2/r^{12} \pm 10^2/r^6$; 3 — $U(r) = 10^2/r^{12}$.

Рис. 9. Отношение приближенных и асимптотических решений (v) при потенциале взаимодействия $U(r) \sim r^{-s}$ в зависимости от величин α : 1 — при изотропном рассеянии; 2 — при $s=3$; 3 — при $s=2$

Задача аналитического описания $\Lambda(E)$ была решена Байером¹⁷ для модифицированного двутермового потенциала $U + \Delta U$, когда $U(r) = A'/r^s$ при $R < r < \infty$ и $U(r) \rightarrow \infty$ при $0 < r < R$. Эти условия отражают экранировку короткодействующего терма дальнодействующим при низких энергиях, т. е. позволяют сохранить главные преимущества комбинированных потенциалов, но в то же время существенно упрощают аналитические решения для $g(E', E)$, $\Lambda(E)$ или $\psi(E)$. Не останавливаясь подробно на выводе, приведем полученные Байером выражения:

$$\begin{aligned} \psi(E) = & \frac{C}{E} \left(\frac{E_{1,2}}{E} \right)^{\frac{1}{s-1}} \left\{ 1 + \frac{E_1}{E} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{4(s-1)}{(2l+3) \cdot [(2l+s)^2 - 1]} - \right. \\ & - \frac{2(s+1)}{s(s-1)} \cdot \left(\frac{\gamma_s^2 \pi}{2} \right)^{\frac{1}{s}} \cdot \frac{(1-\alpha) \cdot (E_1/E)^{\frac{s+1}{s}}}{1 - s(1-\alpha)^{\frac{2s+1}{s}} / [(2s+1) \cdot (1-\alpha)]} \cdot \left(\frac{E_1}{E} \right)^{\frac{s+1}{s}} \left. \right\}, \quad (\text{II.19}) \end{aligned}$$

где R — сумма радиусов сталкивающихся частиц, $C = S_0 / \xi_{is}$;

$$E_1 = AR^{-s}; \quad E_{1,2} = \frac{m\pi}{2\hbar^2} \lambda_s^{s-1} \left(\frac{A'}{R^{s-1}} \right)^2;$$

$$A' = A \frac{m_1}{m_1 + m}; \quad \gamma_s = \frac{\Gamma(s/2 + 1/2)}{\Gamma(s/2)};$$

$$\lambda_s = \sin\left(\frac{\pi}{2} \frac{s-3}{s-1}\right) \cdot \Gamma\left(\frac{s-3}{s-1}\right) \cdot \left[\frac{\Gamma(s/2 - 1/2)}{\Gamma(s/2)} \right]^{\frac{2}{s-1}}; \quad \Gamma\left(\frac{s}{2}\right) \dots \text{— гамма функции.}$$

Следует отметить, что приведенное выражение является асимптотическим решением, справедливым с точностью до первого порядка E_1/E .

Рассмотрение, проведенное Байером, соответствует делению всей области энергий на три интервала: $0 < E < E_1$, где взаимодействие описывается мягким потенциалом $U(r) = A/r^s$; $E_1 < E < E_{1,2}$, где действует также мягкий двучленный потенциал, и $E > E_{1,2}$, где взаимодействие описывается твердосферным потенциалом.

3. Кинетические уравнения при учете неупругого рассеяния и тормозной способности среды

В случае сильной анизотропии рассеяния с преобладанием малых углов, кроме уже обсуждавшихся, применима модель Томсена⁶⁷. В этой модели, как и в ранее рассмотренных, не учитывается тепловое движение и химическая связь атомов мишени, модель ограничивается стационарными условиями. Ограничения накладываются и на реакционную способность мишени, но в отличие от других авторов Томсен предлагает модель, позволяющую наряду с упругим анизотропным рассеянием на ядрах учитывать электронное торможение, особенно существенное при высоких энергиях. Для характеристики процессов релаксации в модели Томсена используются не величины $g(E', E)$ или $G(E', E)$, а тормозные способности $-dE/dl$. Это достаточно корректно, если процесс замедления можно рассматривать как непрерывный, если потери энергии на столкновение ΔE малы по сравнению с энергией горячих частиц, если преобладают малые углы рассеяния, если массы сталкивающихся частиц сильно различаются. Введение тормозной способности как основной характеристики процессов замедления имеет ряд других преимуществ. Во-первых, в настоящее время имеются хорошие приближения для оценок $-dE/dl$ в случае различных механизмов рассеяния. Во-вторых, введение тормозной способности дает возможность учитывать утечку бомбардирующих частиц из мишени ограниченных объемов, что расширяет рамки применимости модели.

Вероятность горячих реакций Томсен определяет во всем энергетическом интервале формулой

$$P = 1 - \exp \int_0^{E_0} \frac{\Sigma_r(E) dE}{dE/dl}, \quad (II.20)$$

позволяющей определять Σ_r по известным выходу химической реакции и тормозной способности среды. При малых сечениях поглощения, когда $P(E_0) \ll 1$, из (II.20) следует:

$$P \simeq - \int_0^{E_0} \frac{\Sigma_r(E) dE}{dE/dl}. \quad (II.21)$$

Функцию энергетического распределения $\rho(E) dE$ — число частиц в единице объема, имеющих энергию E в интервале dE . Томсен выражает через произведение функции источника $S(E_0)$ на время пребывания частиц в указанном интервале dE и на вероятность достижения этого

интервала без поглощения. Тогда:

$$\rho(E_0, E) dE = S_0(E_0) \exp \left[\int_0^{E_0} \frac{\Sigma_r(E') dE'}{dE/dl} \right] dt, \quad (II.22)$$

где величины dE и dt связаны между собой уравнением:

$$-dE = \left(\frac{dE}{dl} \right) \sqrt{\frac{2E}{m}} dt.$$

Из уравнения (II.22) следует также, что при монохроматическом источнике в слабо поглощающих средах:

$$\rho(E_0, E) = - \frac{S_0}{dE/dl} \sqrt{\frac{m}{2E}} \exp \left[\int_E^{E_0} \frac{\Sigma_r(E') dE'}{dE/dl} \right]. \quad (II.23)$$

Функции $\rho(E)$ следующим образом связаны с плотностью химически активных столкновений:

$$\psi_r(E) = S_0 \frac{\Sigma_r(E)}{-dE/dl} = \rho(E) \Sigma_r(E) \sqrt{\frac{2E}{m}}. \quad (II.24)$$

Существенно, что тормозные способности являются аддитивными величинами, причем $-dE/dl = \sum_i N_i \Sigma_{st,i}(E)$, Σ_{st} — сечение замедления, равное сумме сечений торможения при столкновениях с электронами ($\Sigma_{s,e}$) и с ядрами атомов ($\Sigma_{s,n}$). Таким образом, введение $-dE/dl$ облегчает учет неупругих столкновений при оценке величин $\psi_r(E)$. Томсен рассматривал также случаи, когда замедление нельзя описывать как непрерывный процесс и необходимо принимать во внимание дискретность передачи энергии, но $\Delta E \ll E$.

Сопоставляя полученные выражения для функций энергетического распределения и вероятностей химических реакций с ранее обсуждавшимися решениями уравнений переноса для твердосферных соударений и анизотропного рассеяния при $U(r) = Ar^{-s}$, Томсен пришел к выводу, что рекомендуемые им формулы дают достаточно корректное описание закономерностей энергетического распределения горячих частиц в слабо поглощающих системах, но величины $\psi(E)$, полученные по приближенным формулам Томсена, отличаются от ранее полученных асимптотических решений уравнений переноса. Для изотропных соударений (II.24) приводит к $\psi_0(E) = 2S_0/(1-\alpha)E$ в отличие от $\psi_0(E) = S_0/\xi E$. Отношение решения Томсена (v) к асимптотическому для твердосферного потенциала равно $2\xi/(1-\alpha)$, в случае $U(r) = Ar^{-s}$ для v справедливо выражение:

$$v(s, \alpha) = s + [(s-1)/(1-\alpha)] \lg \alpha + (s-1) \cdot (1-\alpha)^{1/s-1} \cdot \int_0^{(1-\alpha)} x^{1-1/s} \frac{dx}{1-x},$$

где для смеси двух компонентов $\chi = N_1 \Sigma_{st,1} (N_1 \Sigma_{st,1} + N_2 \Sigma_{st,2})^{-1}$.

Очевидно, что величины v зависят от соотношения масс сталкивающихся частиц и от параметров потенциала (s) (рис. 9).

В работе⁸¹ при описании процессов релаксации учитывались потери энергии на неупругие столкновения, сопровождающиеся диссоциацией молекул среды. В результате таких соударений горячие атомы могут терять значительную долю энергии в области относительно низких энергий, близких к интервалу $E_2 \div E_1$. Если соударения с горячими атомами

приводят к переходу молекул компонента z из внутреннего состояния i в состояние f с $\Delta E_{zi \rightarrow f}$, то:

$$g_z(E', E) = \frac{2 \int_0^{2\pi} \sigma_{zi \rightarrow f}(V, \zeta, \eta) d\eta}{(1 - \alpha_z) E' \left[1 - \left(\frac{m + m_z}{m_z E'} \Delta E_{zi \rightarrow f} \right)^{1/2} \right]^{1/2} \Sigma_{sz}(E')} + \frac{4\pi \sigma_{zi \rightarrow f}(V, \zeta)}{(1 - \alpha_z) E' \Sigma_{sz}(E')}, \quad (II.25)$$

где V — относительная скорость, η , ζ — углы рассеяния, причем:

$$E = E' - \frac{1 - \alpha_z}{2} E' \left[1 - \left(1 - \frac{m + m_z}{m_z E'} \Delta E_{zi \rightarrow f} \right)^{1/2} \cos \zeta \right] - \frac{m_z}{m + m_z} \Delta E_{zi \rightarrow f} \quad (II.26)$$

Для неупругой компоненты рассеяния $g_{zi \rightarrow f} = 0$ во всем интервале энергий, кроме

$$\frac{1}{2\alpha} (t - \sqrt{t^2 - 4as^2}) \leq E' \leq \frac{1}{2\alpha} (t + \sqrt{t^2 - 4as^2}),$$

$$\text{где } s = E + \frac{m_z}{m_z + m} \Delta E_{\text{дис}}; \quad t = (1 + \alpha_z) s - \frac{(1 - \alpha_z)^2}{4} \cdot \frac{m_z + m}{m_z} \cdot \Delta E_{\text{дис}}.$$

Для неупругой компоненты рассеяния в энергетическом интервале ненулевых значений $g_{zi \rightarrow f}$ описывается формулой:

$$g_{zi \rightarrow f}(E', E) = \frac{\Sigma_{\text{дис}}(E')}{\Sigma_{sz}(E') (1 - \alpha_z) E' \left[1 - \frac{m_z + m}{m_z E'} \Delta E_{\text{дис}} \right]^{1/2}}. \quad (II.27)$$

Пределы энергетического интервала ненулевых значений $g_{zi \rightarrow f}$ определяются решением (II.26) для предельных углов рассеяния $\zeta = 0$ и $\zeta = \pi$. Минимум энергии, передаваемой при неупругом столкновении, определяется величиной $\Delta E_{\text{дис}}$, которая в⁸¹ приравнивается к $E_{\text{св}}$; величина $\Delta E_{z, \text{дис}}$ рассчитывалась методом траекторий. Для упругой компоненты рассеяния $g_{zi \rightarrow f}(E', E)$ в⁸¹ для интервала $E \leq E' \leq E/\alpha$ принято: $g_{zi \rightarrow f} = \Sigma_{s, is} / [(1 - \alpha_z) \cdot \Sigma_{sz}(E') \cdot E']$. Численные расчеты величин $\psi(E)$ и P с использованием приведенных уравнений для $g_{zi \rightarrow f}$ и $g_{zi \rightarrow f}$ показали, что в случае неупругих потерь энергии на диссоциацию плотность столкновений в области химического взаимодействия меньше, чем при упругом изотропном рассеянии (рис. 10). В области малых энергий, близких к порогу диссоциации, потери энергии на рассматриваемые неупругие столкновения сказываются слабее.

4. Кинетические соотношения при учете релаксации горячих продуктов

При решении уравнений переноса релаксация горячих молекул, образующихся при химическом захвате горячих атомов и обладающих избыточной кинетической или внутренней энергией (E_t или E_i), за счет которой возможна диссоциация и другие превращения первичных продуктов, может быть учтена, если представить вероятность образования стабильного продукта $p_r(E)$ следующим образом⁶⁸:

$$p_r(E) = p_c(E) - f' q_r(E) - (1 - f') q_m(E), \quad (II.28)$$

где $p_c(E)$ — вероятность образования продукта с различными наборами E_t и E_i , $q_m(E)$ и $q_r(E)$ — вероятности раз渲ала горячих молекул при

столкновениях с замедлителем или реагентом соответственно, f' — доля столкновений горячих молекул продукта с молекулами реагента. Тогда в решениях типа (II.4)

$$I(E) = I_0(E) - f'I_r(E) - (1 - f')I_m(E); \quad (II.29)$$

$$\text{при } I_0(E') = \int_0^{E'} p_c(E) \frac{dE}{E} \text{ имеем } I_r(E') = \int_0^{E'} q_r(E) \frac{dE}{E};$$

$$I_m(E') = \int_0^{E'} q_m(E) \frac{dE}{E}.$$

$$\text{Отсюда: } P(E) = 1 - \exp \left\{ -\frac{f}{\xi} [I_0 - f'I_r - (1 - f')I_m] \right\}$$

$$[-\ln(1 - P)]^{-1} = \left(\xi_r + \xi_m \frac{1 - f}{f} \right) / [I_0 - f'I_r + (1 - f')I_m]. \quad (II.30)$$

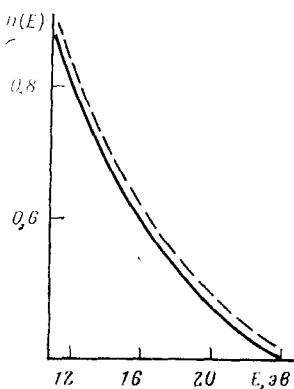


Рис. 10

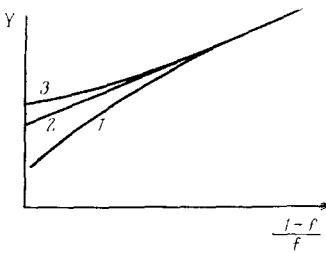


Рис. 11

Рис. 10. Асимптотическое значение $n_0(E)$; пунктир — с учетом диссоциации, сплошная кривая — без учета диссоциации (для изотропного рассеяния атомов T на дейтерии)

Рис. 11. Зависимость $Y = -[\ln(1 - P)]^{-1}$ от $(1 - f)/f$: $1 - I_m > I_r$; $2 - I_m = I_r$; $3 - I_m < I_r$

Полученные результаты существенны для интерпретации экспериментальных данных по неаддитивности выходов в смесях, когда причиной отклонений от аддитивности могут быть процессы передачи энергии от первичных возбужденных продуктов к окружающей среде. В частности, показано, что если вероятность распада первичного продукта зависит от среды, то зависимость $[-\ln(1 - P)]^{-1}$ от $(1 - f)/f$ при $I_r \neq I_m$ может быть нелинейной (рис. 11). Однако при малых величинах $P(E)$, f и f' из (II.30) следует:

$$P^{-1} = I_0^{-1} \frac{\xi_r + \xi_m [(1 - f)/f]}{1 - I_m/I_0}. \quad (II.31)$$

Уравнения (II.31) открывают путь оценок выживаемости горячих продуктов, поскольку из экспериментальных данных могут быть определены для различных акцепторов энергии отношения: $(\xi_{m_1}/\xi_{m_2}) \cdot (I_0 - I_{m_2})/(I_0 - I_{m_1})$ или $(I_0 - I_{m_2})/(I_0 - I_{m_1})$.

Применение метода Монте-Карло в сочетании с оригинальным подходом к задаче описания релаксации горячих продуктов в результате бинарных столкновений при варьируемой за счет давления в газовой системе доли стабилизируемых молекул позволило авторам работы⁸² предложить новый метод оценки параметров функций распределения горячих частиц по энергиям.

5. Кинетические уравнения и их решения с учетом теплового движения молекул мишени

В рассмотренных ранее работах постулировалось, что тепловым движением частиц мишени можно пренебречь; это справедливо для $E \gg k_B T$. В серии работ Костина и соавторов⁸³⁻⁸⁶ сделана попытка учитывать тепловое движение, если начальная энергия эпитетральных частиц невысока. Такие условия встречаются при плазмохимических, радиационно-химических, фотохимических исследованиях, при изучении химических реакций в химических ускорителях, в пламенах, с атомами отдачи в ряде схем ядерного распада. При учете термических эффектов в системах с немаксвеллизированными атомами уравнения баланса должны содержать члены, описывающие упругие столкновения как с уменьшением, так и с увеличением энергии атома. Для стационарных условий при источнике эпитетральных частиц $S(E)$ уравнение баланса можно записать аналогично (I.5). Очевидно, что при $\Sigma_r \gg \Sigma_s$ атомы реагируют до того, как произойдет существенное изменение энергии, и плотность горячих частиц $\rho(E) \sim S(E)/p_r(E)$. Если среда химически инертна и мощность источника не велика, то поступающие извне частицы приходят в равновесие с окружающей средой, приобретая максвелловское распределение, соответствующее температуре мишени; тогда

$$n(E) \sim M(E) = \frac{E^{1/2}}{(k_B T)^{3/2}} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right).$$

При $p_r(E) \neq 0$ энергетическое распределение бомбардирующих атомов отличается от максвелловского: $\rho(E) \sim M(E) \cdot L(E)$, где $L(E)$ — корректирующий множитель.

На основе принципа детального баланса для этого множителя было получено уравнение:

$$[p_s^*(E') + p_r^*(E')] \cdot L(E') = \int_0^\infty g^*(E', E) \cdot L(E) dE + S(E')/M(E') \quad (II.32)$$

где $p_s^*(E')$; $g^*(E', E)$, $p_r^*(E')$ — соответствующие вероятности, что атом с энергией E' в единицу времени рассеялся, в энергетический интервал $E \pm E' + dE$, вступит в химическую реакцию.

В отдельных случаях при разложении $L(E)$ в ряд Тейлора интегральное уравнение (II.32) удается перевести в дифференциальную форму, имеющую решение. Так, при малых изменениях энергии при рассеянии, когда высока анизотропия рассеяния и велико различие в массах соударяющихся частиц, из (II.32) получено:

$$\frac{1}{2} R_2(E') \frac{d^2 L}{(dE')^2} + R_1(E') \frac{dL}{dE'} + \frac{S(E')}{M(E')} = p_r^*(E') \cdot L(E'), \quad (II.33)$$

где $R_1(E') = \int_0^\infty (E - E') \cdot g^*(E', E) dE$ и $R_2(E') = \int_0^\infty (E - E')^2 \cdot g^*(E', E) dE$ характеризуют среднюю и среднеквадратичную передачу энергии. Для

реакций с малой энергией активации, когда Σ_r , Σ_r/Σ_s и средний косинус углов рассеяния слабо зависят от энергии, при $\varepsilon_T^{-1} \cdot \frac{m}{m_1} < 1$ решение (II.33) имеет вид:

$$L(\varepsilon_T) = \text{const} \left[1 + \frac{1}{2} a \varepsilon_T + \dots + \frac{(a)_n \varepsilon_T^n}{(2)_n \cdot n!} \right], \quad (\text{II.34})$$

где $\varepsilon_T = E/k_B T$; $a = \Sigma_r \left[2 \frac{m}{m_1} \Sigma_s (1 - \langle \cos \theta \rangle) \right]$; $(a)_n = a(a+1) \times (a+2) \dots (a+n-1)$.

Решение справедливо для $\varepsilon_0 > 1$. Если $\varepsilon_0 > \varepsilon_T > 1$, то

$$L(\varepsilon_T) \sim e^{\varepsilon_T} \varepsilon_T^{a-2}; \quad \psi(\varepsilon_T) = \varepsilon_T e^{-\varepsilon_T} L(\varepsilon_T) \sim \varepsilon_T^{a-1}$$

Таким образом, чем больше величина a при большей реакционной способности вещества мишени, тем медленнее убывает с ростом E плотность столкновений. В непоглощающих системах при $a=0$ получаем $\psi(E) \sim 1/\varepsilon_T$. Анализ решений привел к выводу, что в образцах, содержащих помимо реагента замедлитель и акцептор радикалов, когда реакции имеют различные энергии активации, отношение выходов продуктов различных химических процессов может меняться с температурой мишени (рис. 12), но слабо — в области очень низких или очень высоких темпера-

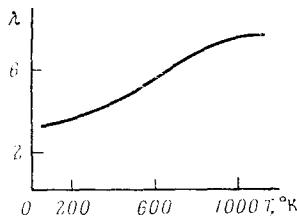


Рис. 12

Рис. 12. Отношение выходов первичных горячих реакций к выходам реакций с акцепторами радикалов (λ) в зависимости от температуры мишени ($E_0=2,5$ эв; $E_{\text{порог}}=0,3$ эв; $m/m_1=1$)

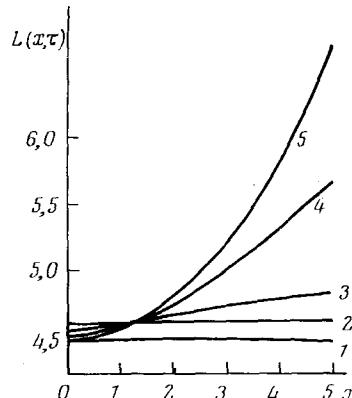


Рис. 13

Рис. 13. Зависимость корректирующего множителя $L(x, \tau)$ от безразмерной скорости термализованных частиц $x = (E/k_B T)^{1/2}$: 1 — $\tau \rightarrow \infty$; 2 — $\tau = 6,0$; 3 — $\tau = 2,0$; 4 — $\tau = 0,5$; 5 — $\tau = 0$.

ратур. При учете термических эффектов для ряда случаев возникают трудности и при численном решении (II.32). Для облегчения решения функция $g^*(E', E)$ записывается в виде суммы g_a и g_b , причем $g_a(E', E) > g_b(E', E)$ для малых передач, $g_a(E', E) < g_b(E', E)$ для больших передач энергии. Такой прием позволяет вместо (II.32) использовать приближенные уравнения, решаемые численно⁸⁶.

Численно решалась и нестационарная задача с учетом термических эффектов⁸⁷. Для этого использовалось уравнение переноса с корректирующими множителями $L(E, t)$ или $L(\varepsilon, \tau)$, где $\tau = v_p t / l_s$, $\varepsilon = \sqrt{E/k_B T}$, $v_p = \sqrt{2k_B T/m}$, l_s — свободный пробег горячих атомов до столкновения с за-

модлителем. Расчеты показали, что уже при $\tau > 2$ величины $L(\varepsilon, \tau)$ практически постоянны в широком интервале тепловых скоростей (рис. 13).

Кинетическая теория горячих реакций успешно применялась для обработки экспериментальных данных в фотохимии⁸⁸⁻⁹⁵. Так, для реакций отрыва горячими фотолитическими атомами водорода атомов дейтерия от первичных и вторичных связей C—D в дейтеробутанах были установлены энергетические зависимости интегральных вероятностей, а также определены пороговые энергии и сечения реакций⁹² (рис. 14, 15). Ана-

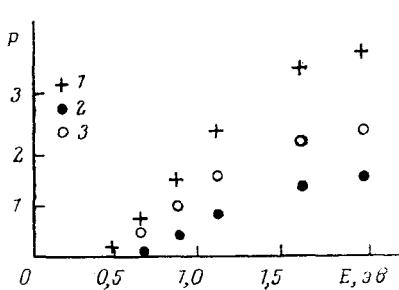


Рис. 14

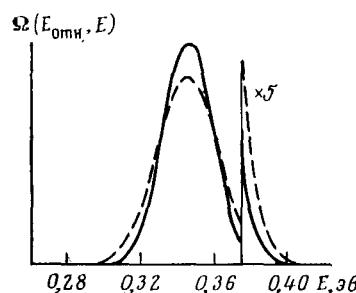


Рис. 16

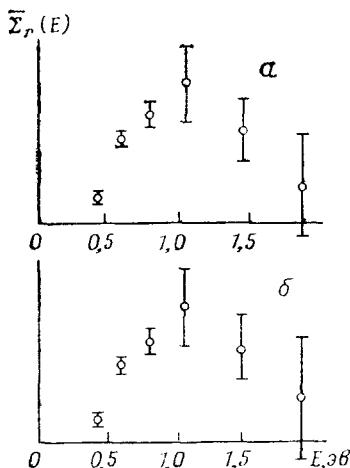


Рис. 15

логичные данные были получены из анализа выходов H_2 при взаимодействии фотолитических атомов H с HBr ⁹³. Кинетический анализ фотохимических данных проводился с учетом теплового движения молекул мишени, с этой целью в уравнения для оценки интегральной вероятности реакций, плотности или числа столкновений вводилась функция (рис. 16)⁹², характеризующая распределение по относительным кинетическим энергиям ($E_{\text{отн}}$) соударяющихся частиц мишени, имеющих максвелловское распределение по скоростям при температуре T , и горячих атомов с энергией E ⁹⁰:

$$\Omega(E_{\text{отн}}, E) dE_{\text{отн}} = \frac{1}{2\mu} \sqrt{\frac{m m_1}{\pi k_B T E}} \cdot \left\{ \exp \left[-\frac{m_1}{2k_B T} \left(\sqrt{\frac{2E}{m}} - \sqrt{\frac{2E}{\mu}} \right)^2 \right] - \exp \left[-\frac{m_1}{2k_B T} \left(\sqrt{\frac{2E}{m}} + \sqrt{\frac{2E}{\mu}} \right)^2 \right] \right\}, \quad (\text{II.35})$$

где μ — приведенная масса.

В системах, где необходим учет теплового движения молекул, т. е. при небольших начальных энергиях горячих атомов, близких к области не-нулевых значений $p_r(E)$, и $T > 0^\circ\text{K}$, справедливы уравнения:

$$n(E_{\text{отн}}) dE_{\text{отн}} = \left[\int_0^\infty n(E) \cdot \Omega(E, E_{\text{отн}}) dE \right] dE_{\text{отн}}, \quad (\text{II.36})$$

$$\Sigma_t(E) = \int_0^\infty \Sigma_t(E_{\text{отн}}) \cdot \Omega(E_{\text{отн}}, E) dE_{\text{отн}}.$$

В этом случае уравнения типа (I.1) для вероятности химических реакций в смесях, содержащих значительные количества замедлителя, записываются в виде:

$$P = \int_{E_t}^{E_s} \frac{\Sigma_r(E_{\text{отн}})}{\Sigma_{t,r}(E_{\text{отн}})} \int_0^\infty n_m(E) \frac{\Sigma_{t,r}(E)}{\Sigma_{t,m}(E)} \Omega(E, E_{\text{отн}}) dE \cdot dE_{\text{отн}} \quad (\text{II.37})$$

При оценке $n(E)$ авторы работ ⁹⁰⁻⁹⁴ использовали различные варианты асимптотических решений ($E \ll E_0$), в которых вместо ξ при $m_1 \gg m$ подставлялись величины средней доли передаваемой энергии, в частности $\varepsilon_{is} = \frac{\langle E' - E \rangle}{E'} = \frac{2\mu}{m + m_1}$. С учетом теплового движения молекул мишени при изотропном рассеянии:

$$\bar{\varepsilon}_{is} = \frac{2\mu}{m + m_1} \left(1 - \frac{3}{2} \frac{k_B T}{E} \right);$$

тогда

$$n_0(E) \simeq \frac{1}{\bar{\varepsilon}_{is} E} = \frac{m + m_1}{2\mu E} \left(1 - \frac{3}{2} \frac{k_B T}{E} \right)^{-1}. \quad (\text{II.38})$$

При взаимодействии, описываемом другими, отличными от твердосферного, например, потенциалами $U(r) = Ar^{-s}$ или потенциалом Леннарда — Джонса в области $E < 0,93E_0$:

$$\bar{\varepsilon}(E) = \frac{2\mu}{m_1 + m} \left(1 - \frac{3}{2} \frac{k_B T}{E} \right) \frac{Q(E)}{\Sigma_t(E)},$$

где $Q(E) = \int_0^\infty Q(E_{\text{отн}}) \Omega(E_{\text{отн}}, E) dE_{\text{отн}}$. В общем случае $Q(E_{\text{отн}})$ — момент транспортного сечения находится графическим интегрированием⁹⁶. Для $U(r) = Ar^{-s}$ получено:

$$n_0(E) \simeq \text{const} \cdot E^{-\left(1 - \frac{s}{2} + \frac{1}{s-1}\right)} \left(1 - \frac{3}{2} \frac{k_B T}{E} \right)^{-1}. \quad (\text{II.39})$$

Расчет $n_0(E)$ указанными методами привел к следующим выводам. 1. При $T \gg 0^\circ\text{K}$ имеются соударения в области $E > E_0$ (рис. 17), осцилляции $n(E)$ вблизи E_0 при этом сглаживаются. 2. Вид функции $n_0(E)$ слабо зависит от формы потенциала взаимодействия. 3. Для потенциала Леннарда — Джонса уменьшение плотности столкновений вблизи E_0 проявляется слабее, чем для твердосферного потенциала. Ширина на полу-

высоте хвостовой части функции $n_0(E)$ значительно возрастает с увеличением температуры мишени (рис. 18, 19). Ширина распределения по относительным энергиям может быть велика даже при $E_0 > k_B T$, так как относительные энергии лежат в интервале $E_{\max} \div E_{\min}$; $\Delta E \sim \mu \sqrt{k_B T E / m_1}$.

С аналогичной функцией $\Omega(E, E_{\text{отн}})$ при выраженной через нормированную функцию Гаусса $g(E', E)$ численные решения уравнения Больцмана относительно плотности столкновений были получены также в⁸⁸. При этом предполагалось, что поток горячих частиц достаточно мал и не нарушает теплового распределения молекул мишени.

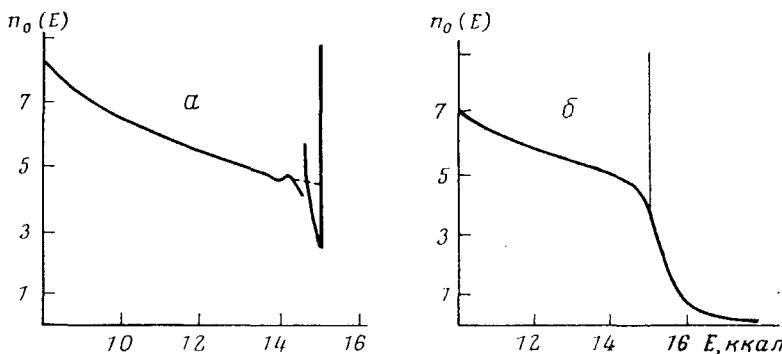


Рис. 17. Асимптотическое значение $n_0(E)$ для твердосферного потенциала рассеяния фотолитических атомов Н ($E_0 = 15$ ккал) в Xe: а — при 0° К, б — при 273° К.

Завершая обзор данных по аналитическим и численным решениям кинетических уравнений относительно функций распределения горячих частиц по энергиям или относительно вероятностей инициируемых ими химических реакций, выделим основные из полученных результатов. При энергиях ниже начальных функции распределения частиц по энергиям $\psi(E)$, $n(E)$, $\varphi(E)$ и т. д. достигают асимптотических значений. Асимптотические значения растут с уменьшением энергии E . Вблизи источников, точнее при $E = \alpha E_0$, функции распределения терпят разрыв, а в области $\alpha^3 E_0 < E < E_0$ испытывают осцилляции.

В непоглощающих средах асимптотическое значение плотности столкновений обратно пропорционально энергии $\psi_0(E) = S_0/E \xi(E)$. В случае начальных энергий частиц E_0 , сопоставимых с энергией теплового движения атомов и молекул мишени, асимптотическое значение плотности столкновений обратно пропорционально энергии, нормированной по $k_B T$, т. е. $\psi_0(\varepsilon_T) \sim 1/\varepsilon_T$, где $\varepsilon_T = E/k_B T$. Скорость достижения асимптотических значений определяется главным образом соотношением масс горячего атома и частиц мишени, а также параметрами потенциалов взаимодействия. В случае упругих изотропных столкновений асимптотическое значение $\psi_0(E)$ можно использовать в области $E < \xi_0 E_0$. Для упругого анизотропного рассеяния, например, при потенциалах типа $U(r) = Ar^{-s}$ или $U(r) = A_1 r^{-s_1} + A_2 r^{-s_2}$, скорость достижения асимптотического значения особенно велика при малых величинах s и α , т. е. при близких массах сталкивающихся частиц. Аналитические критерии применимости $\psi_0(E)$ для произвольных потенциалов неизвестны. Для отдельных типов потенциалов есть результаты численных расчетов, показывающие, что, например, для $U(r) = Ar^{-s}$ при $s < 10$ и $\alpha < 0,8$ асимптотическое значение плотности столкновений достигается уже при $\ln(E/E_0)/\ln \alpha \geq 1$.

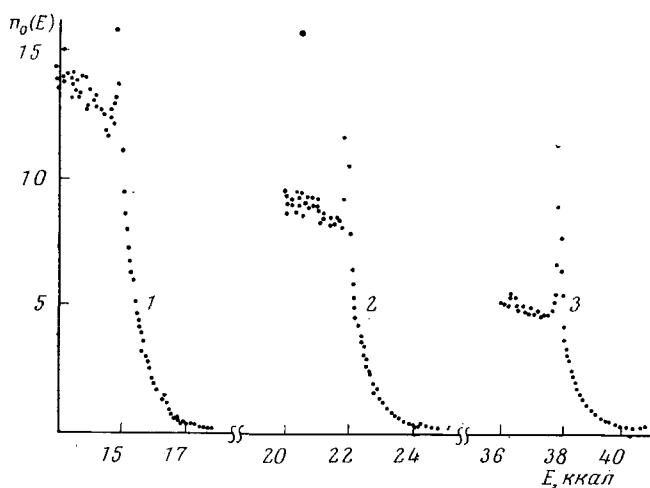


Рис. 18

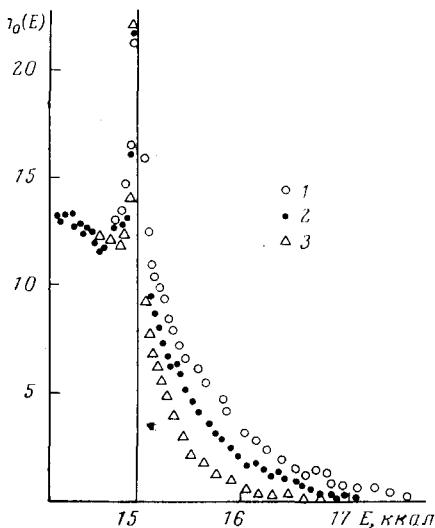


Рис. 19

Рис. 18. Асимптотическое значение $n_0(E)$ при потенциале Леннарда — Джонса в системе Н+Хе ($T=273^\circ\text{K}$) в зависимости от энергии фотолитических атомов Н: 1 — 15; 2 — 22; 3 — 38 ккал

Рис. 19. Асимптотическое значение $n_0(E)$ при потенциале Леннарда — Джонса для рассеяния фотолитических атомов Н ($E_0=15$ ккал) в Хе в зависимости от температуры: 1 — 373, 2 — 273, 3 — 173°К

При замедлении горячих частиц в результате упругих соударений общей тенденцией для функций распределения является их рост с уменьшением энергии. Однако детальный ход изменения $\psi_0(\bar{E})$ или $\Phi(E)$ определяется величинами средней логарифмической потери энергии и их зависимостью от E . Величины ξ_{is} неизменны во всем энергетическом интервале упругих изотропных столкновений. При анизотропном рассеянии величины ξ могут оставаться постоянными при варьировании E , например, при $g(E', \bar{E}) \sim 1/E' \Phi(E, E')$, но могут и меняться с энергией. Поскольку при упругих анизотропных столкновениях преобладают малые углы рассеяния, то $\xi_{is} > \xi$ и $\psi_{0, is}(E) < \psi_0(E)$. Уменьшение $\xi(E)$ с падением E приводит к ослаблению зависимости асимптотических значений функций распределения от энергии. Например, для $U(r)=Ar^{-s}$ плотность столкновений обратно пропорциональна E^β , где $\beta=1-2/s+(s-1)^{-1} \leq 1$ ($\beta=1$ при $s=2$; $\beta=0,83$ при $s=4$ и т. д.).

Асимптотические значения плотности столкновений и эквивалентных функций распределения слабо зависят от начальной энергии горячих частиц, если $E_0 \gg E$. Характер этой зависимости также определяется параметрами потенциалов взаимодействия. Так, для $U(r) = Ar^{-s}$ отношение асимптотических значений $\psi_0(E, E_0^{(2)})/\psi_0(E, E_0^{(1)})$ пропорционально $[E_0^{(2)}/E_0^{(1)}]^{s-2/s(s-1)}$; следовательно, при достаточно больших s и в случае твердосферного потенциала $\psi_0(E)$ практически не зависит от E_0 для $E \ll E_0$.

В поглощающих средах функции распределения горячих частиц по энергиям имеют те же качественные особенности, что и в инертных замедлителях. Для них также возможны разрывы при $E = \alpha E_0$ и осцилляции вблизи источников горячих частиц и зон интенсивного химического поглощения, которые могут рассматриваться как отрицательные источники. Функции распределения в реакционноспособных системах также имеют асимптотические значения в энергетических областях, удаленных от источников или зон интенсивных химических процессов. Значения $\psi_0(E_0)$ в поглощающих средах также уменьшаются при росте E . Однако значения $\psi_0(E)$ в реакционноспособных средах учитывают «выедание» горячих частиц из спектра за счет химических реакций. «Выедание» особенно сильно влияет на область низких энергий. При слабом возмущении потока частиц (стр. 385) асимптотические решения уравнений переноса с учетом «выедания» могут иметь вид, формально совпадающий с решениями для инертных замедлителей $\psi_0(E) = q(E)/E\xi(E)$.

Использование асимптотических значений функций распределения при расчете вероятности химических реакций не приводит к большим погрешностям. Результаты в этом случае тем более точны, чем дальше E_0 от энергетической области реакций. Точность определения P через асимптотические функции распределения возрастает по мере уменьшения α , а также по мере уменьшения реакционной способности компонентов, по мере уменьшения $\int f p_r(E) \cdot n(E) dE$.

В слабо поглощающих системах $q = S_0 p(E)$, т. е. содержит поправочный множитель $p(E)$, характеризующий вероятность избежать захвата в процессе замедления до заданной энергии E . Очевидно, что появление поправочного множителя, зависящего от E , может изменить ход энергетической зависимости функций распределения в химически активной среде по сравнению с инертной. Расшифровка резонансного интеграла $p(E)$ показывает, что общей тенденцией должно являться сглаживание энергетической зависимости $\psi_0(E)$.

За счет «выедания» в результате химического поглощения горячих частиц поток или плотность столкновений с уменьшением энергии возрастают медленнее, чем по закону $1/E$ даже при $\xi = \text{const}$. Это наиболее четко видно из точных решений уравнений переноса при $\alpha = 0$ и при не зависящем от энергии отношении $\Sigma_s(E)/\Sigma_r(E) = c$. В указанных условиях $\psi(E) \sim E^{-c/(1+c)}$; таким образом с ростом реакционной способности системы за счет уменьшения величин c плотность столкновения изменяется с энергией слабее. Эта общая тенденция сохраняется для приближенных решений при заметно различающихся массах сталкивающихся частиц, когда $\alpha \neq 0$, независимо от того, каким потенциалом описываются процессы рассеяния, является ли упругое рассеяние изотропным или анизотропным. Сглаживание энергетической зависимости функций распределения характерно и для той области энергий, где необходимо учитывать тепловое движение частиц мишени. В определенных частных случаях асимптотическое значение $\psi_0(\varepsilon_T)$ обратно пропорционально $\varepsilon_T^{(1-\alpha)}$. Величины a пропорциональны отношению $\Sigma_r(E)/\Sigma_s(E)$ и характеризуют реакционную способность среды. Чем больше химическая активность

вещества мишени, тем больше величина a и соответственно слабее энергетическая зависимость $\psi_0(\varepsilon_T)$.

Анизотропия рассеяния при зависимых от энергии величинах ξ_{anis} так же, как и в непоглощающих системах, способствует дальнейшему сглаживанию энергетического спектра, и более медленному изменению с энергией асимптотических значений функций распределения. Если при замедлении в результате упругого изотропного рассеяния $\psi(E) \sim E^{-c/(1+c)}$, то для анизотропного рассеяния $\psi_0(E) \sim E^{-\beta}$, причем $|\beta| < |c/(1+c)|$. Чем мягче потенциал упругого взаимодействия, тем меньше величины ξ_{anis} и больше число соударений в единичном интервале энергии. Это приводит к росту суммарной вероятности химического захвата за счет большего числа соударений при одинаковой вероятности для единичного столкновения.

Асимптотические значения функций распределения в поглощающих системах слабо зависят от начальной энергии горячих частиц, если $E \ll \ll E_0$. Это очевидно, так как от E_0 слабо зависят величины $\psi_0(E)$, не искаженные химическим поглощением (в непоглощающих системах), и практически не зависит от E_0 вероятность избежать захвата при замедлении до E , если $E_2 < E_0$. В соответствии с этим для вероятности химических реакций в случае $E_2 < E_0$ можно ожидать слабую зависимость от E_0 . Этот вывод следует из стохастического определения вероятности химических реакций горячих атомов по формулам Портера.

Для смесей инертных замедлителей $\psi_0(E) \sim 1/\bar{\xi}E$, где $\bar{\xi} = \sum_i f_i \xi_i = \sum_i \frac{N_i \sigma_{si}}{\sum_j N_j \sigma_{sj}} \xi_i$. Зависимость $\bar{\xi}$ от молярной доли компонентов в значительной степени определяет характер соответствующих зависимостей для плотности столкновений, вероятностей и выходов горячих реакций в бинарных и более сложных системах. Наиболее простые линейные зависимости, например, $\frac{-1}{\ln(1-P)}$ от $(1-f_i)/f_i$, описывают выходы химических реакций в смесях реакционноспособных компонентов с инертными замедлителями. Аналогичные простые зависимости были получены также для смесей, содержащих помимо замедлителя два реагента с малыми сечениями химического взаимодействия, в смесях замедлителя и двух сильных поглотителей с $p_{rz}(E) = \text{const} \cdot p_{ry}(E)$, для смесей двух реагентов. Сопоставление указанных зависимостей с экспериментальными данными при проведении кинетического анализа позволило получить ряд сведений о природе процессов с участием горячих атомов.

В заключение необходимо отметить, что закономерности параметрических зависимостей функций энергетического распределения и вероятностей химических реакций, полученные при решении уравнений Больцмана, согласуются с результатами расчетов по стохастическим схемам.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. S. Urich, Intern. Rev. Sci., Ser. 1, 8, 149 (1972).
2. D. S. Urich, Там же, Ser. 2, 8, 51 (1975).
3. F. S. Rowland, Molecular Beams and Reaction Kinetics, Academ. N.-Y., 1970, p. 108.
4. R. N. Porter, Ann. Rev. Phys. Chem., 25, 317 (1974).
5. R. Wolfgang, Progr. React. Kinetics, 3, 124 (1965).

6. R. Wolfgang, Ann. Rev. Phys. Chem., 16, 15 (1965).
7. P. J. Estrup, R. Wolfgang, J. Am. Chem. Soc., 82, 2661 (1960).
8. R. Wolfgang, J. Chem. Phys., 39, 2983 (1963).
9. R. N. Porter, Там же, 45, 2284 (1966).
10. Л. П. Фирсова, Деп. ВИНИТИ № 4423—72, (1972).
11. Л. С. Полак, Химия высок. энергий, 7, 266 (1972).
12. Л. Э. Гуревич, Основы физической кинетики, ГТТЛ, М.—Л., 1940.
13. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика, Физматгиз, М., 1958.
14. Д. Хастед, Физика атомных столкновений, «Мир», М., 1965.
15. Г. Месси, Е. Бархон, Электронные и ионные столкновения, ИЛ, М., 1958.
16. M. Baer, S. Amiel, J. Chem. Phys., 46, 1044 (1967).
17. M. Baer, Там же, 48, 2786 (1968).
18. Н. Бор, Прохождение атомных частиц через вещество, Физматгиз, М., 1950.
19. Д. Динс, Д. Винниядр, Радиационные эффекты в твердых телах, ИЛ, М., 1960.
20. Z. Alfassi, S. Amiel, J. Chem. Phys., 57, 5085 (1972).
21. А. М. Бродский, А. Я. Темкин, Химия высок. энергий, 1, 4 (1967).
22. R. Bednardz, Nucl. Sci. Eng., 10, 219 (1961).
23. А. М. Вейнберг, Е. П. Вигнер, Физическая теория ядерных реакторов, ИЛ, М., 1961.
24. G. Goertzel, E. Greuling, Nucl. Sci. Eng., 7, 69 (1960).
25. Н. Баруча-Рид, Элементы теории марковских процессов и их приложение, «Наука», М., 1963.
26. R. N. Porter, S. Kunt, J. Chem. Phys., 52, 3240 (1970).
27. M. Baer, Chem. Phys. Letters, 3, 629 (1969).
28. M. Baer, J. Chem. Phys., 50, 3116 (1969).
29. D. J. Malcolme-Lawes, Там же, 56, 3442 (1972).
30. D. J. Malcolme-Lawes, Там же, 57, 5522 (1972).
31. J. T. Adams, R. N. Porter, Там же, 59, 4105 (1973).
32. J. Keizer, Там же, 56, 5958 (1972).
33. J. Keizer, Там же, 58, 4524 (1973).
34. W. F. Libby, J. Am. Chem. Soc., 69, 2523 (1947).
35. J. M. Miller, I. W. Gryder, R. W. Dodson, J. Chem. Phys., 18, 579 (1950).
36. J. M. Miller, R. W. Dodson, Там же, 18, 865 (1950).
37. P. S. Capron, Y. Oshima, Там же, 20, 1403 (1952).
38. А. Н. Несмиянов, Е. А. Борисов, Успехи химии, 27, 133 (1958).
39. C. J. Mallerich, L. D. Spicer, Chem. Phys. Letters, 18, 405 (1973).
40. D. S. Urch, M. J. Welch, R. J. Arthy, Trans. Faraday Soc., 66, 1642 (1970).
41. Z. B. Alfassi, S. Amiel, M. Baer, J. Chem. Phys., 57, 3519 (1972).
42. Z. B. Alfassi, S. Amiel, Chem. Phys. Letters, 8, 487 (1971).
43. R. T. Baker, M. Silbert, R. Wolfgang, J. Chem. Phys., 52, 1120 (1970).
44. A. Johnston, D. S. Urch, J. Chem. Soc. Faraday Trans., I, 69, 1173 (1973).
45. A. Johnston, D. S. Urch, Там же, 69, 1186 (1973).
46. M. Milman, Radiochim. Acta, 1, 15 (1962).
47. M. Milman, Там же, 2, 181 (1964).
48. Л. П. Фирсова, Радиохимия, 8, 333 (1966).
49. А. Н. Несмиянов, Э. С. Филатов, Ю. Б. Чепыжев, Радиохимия, 6, 595 (1964).
50. D. S. Urch, Radiochim. Acta, 14, 10 (1970).
51. R. B. Hall, D. J. Malcolme-Lawes, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 70, 648 (1974).
52. D. J. Malcolme-Lawes, Radiochim. Acta, 16, 57 (1971).
53. D. J. Malcolme-Lawes, J. Chem. Phys., 57, 2476 (1972).
54. D. J. Malcolme-Lawes, Там же, 57, 5522 (1972).
55. Э. С. Филатов, Успехи химии, 34, 1607 (1965).
56. D. S. Urch, M. J. Welch, Trans. Faraday Soc., 64, 1547 (1968).
57. D. J. Malcolme-Lawes, Chem. Commun., 1973, 146.
58. T. K. Baker, D. J. Malcolme-Lawes, J. Chem. Soc., Faraday Trans., I, 69, 1858 (1973).
59. T. K. Baker, D. J. Malcolme-Lawes, Там же, 69, 929 (1973).
60. T. K. Baker, D. J. Malcolme-Lawes, Там же, 69, 941 (1973).
61. D. J. Malcolme-Lawes, D. S. Urch, Trans. Faraday Soc., 68, 967 (1972).
62. D. S. Urch, Radiochim. Acta, 17, 105 (1972).
63. D. S. Urch, M. J. Welch, Там же, 5, 202 (1966).
64. D. Seewald, M. Gerch, R. Wolfgang, J. Chem. Phys., 47, 143 (1967).
65. F. S. Rowland, P. Coulter, Radiochim. Acta, 2, 163 (1964).
66. R. Carlson, A. Freedmen, G. Press, D. J. Malcolme-Lawes, Там же, 18, 167 (1972).
67. P. V. Thomsen, J. Chem. Phys., 49, 756 (1968).
68. M. Baer, S. Amiel, Там же, 53, 407 (1970).
69. Z. B. Alfassi, M. Baer, S. Amiel, J. Chem. Phys., 55, 3094 (1971).
70. C. Hsiung, K. L. Verosub, A. A. Gordus, Там же, 41, 1595 (1964).
71. C. Hsiung, A. A. Gordus, J. Am. Chem. Soc., 86, 2782 (1964).
72. P. J. Estrup, J. Chem. Phys., 41, 164 (1964).
73. R. N. Felder, M. D. Kostin, Там же, 43, 3082 (1965).

74. *G. P. Wotzak, M. D. Kostin*, *Radiochim. Acta*, **9**, 85 (1968).
75. *M. D. Kostin*, *J. Appl. Phys.*, **37**, 3801 (1966).
76. *R. N. Felder, M. D. Kostin*, Там же, **37**, 791 (1966).
77. *R. N. Felder*, *J. Chem. Phys.*, **46**, 3185 (1967).
78. *M. D. Kostin*, Там же, **48**, 2679 (1965).
79. *M. D. Kostin*, *J. Appl. Phys.*, **36**, 85 (1965).
80. *R. N. Porter, S. Kunt*, *J. Chem. Phys.*, **52**, 3240 (1970).
81. *C. J. Malerich, L. D. Spicer*, Там же, **59**, 1577 (1973).
82. *W. S. Smith, J. A. Rodgers, Y.-H. Tang*, Там же, **62**, 3310 (1975).
83. *D. M. Chapin, M. D. Kostin*, Там же, **46**, 2506 (1967).
84. *D. M. Chapin, M. D. Kostin*, Там же, **48**, 3067 (1968).
85. *D. M. Chapin, M. D. Kostin*, Там же, **52**, 5317 (1970).
86. *M. D. Kostin*, Там же, **46**, 1316 (1967).
87. *M. D. Kostin, T. T. Phillips*, Там же, **53**, 4436 (1970).
88. *A. Kupperman, J. Stevenson, P. O'Keefe*, *Disc. Faraday Soc.*, 1967, № 44, 46.
89. *A. Kupperman*, V Nobel Symp., «Fast Reactions and Primary Process in Chemical Kinetics», N. Y., 1976.
90. *R. G. Gann, W. M. Ollison, J. Dubrin*, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 450 (1970).
91. *C. Rebick, J. Dubrin*, *J. Chem. Phys.*, **53**, 2079 (1970).
92. *R. G. Gann, W. M. Ollison, J. Dubrin*, Там же, **54**, 2304 (1971).
93. *R. G. Gann, J. Dubrin*, *J. Phys. Chem.*, **76**, 1321 (1972).
94. *R. G. Gann, J. Dubrin*, *J. Chem. Phys.*, **50**, 535 (1969).
95. *R. A. Fass, J. W. Hoover, L. M. Simpson*, *J. Phys. Chem.*, **76**, 2801 (1972).
96. *J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird*, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Wiley, N. Y., 1964.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Химический факультет
