

УДК 531.1 : 532.74

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНОГО ПУЧКА

В. Б. Леонас

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2105
II. Техническая реализация и интерпретация экспериментов с молекулярными пучками	2109
III. Основные результаты изучения химических реакций в пересекающихся пучках	2117

I. ВВЕДЕНИЕ

В 1955 г. опубликована работа ¹, в которой впервые была убедительно продемонстрирована реальная возможность исследования химического взаимодействия при столкновении молекул двух пересекающихся пучков. Не будет преувеличением сказать, что появление этой работы открыло новый этап исследований механизма бимолекулярных газовых реакций и привело к созданию оригинального направления этих исследований.

Настоящий обзор посвящен рассмотрению современного состояния и некоторых ближайших перспектив применения пересекающихся молекулярных пучков для исследования механизма бимолекулярных газовых реакций.

В гл. I дается общее представление о методе молекулярного пучка (ММП), излагаются некоторые теоретические представления, используемые при рассмотрении кинетических задач в рамках теории столкновений. И, наконец, обсуждается аналогия столкновений, приводящих к химическим превращениям и обуславливающих обычные явления переноса в газах.

В гл. II после краткого рассмотрения экспериментальной техники ММП, описываются основные приемы расшифровки и интерпретации экспериментальных данных.

Заключительная гл. III посвящена подробному рассмотрению основных экспериментальных результатов, полученных с помощью ММП при изучении некоторых бимолекулярных химических реакций.

Известно, что большинство химических процессов — это сложные многостадийные реакции и лишь относительно небольшая часть процессов соответствует одностадийным, элементарным реакциям. Очевидно, однако, что каждый этап сложного процесса может в определенном смысле рассматриваться в качестве элементарной реакции, а изучение элементарных реакций может в принципе привести к лучшему пониманию особенностей процесса в целом. Последнее обстоятельство обуславливает значительный интерес химической кинетики к изучению элементарных химических реакций, среди которых наиболее распространенным классом являются бимолекулярные реакции. Именно им и посвящено в основном дальнейшее изложение.

Одной из главных задач химической кинетики является выяснение основных условий (энергетических, конфигурационных и т.п.), которым

должны удовлетворять молекулы для осуществления химической реакции между ними. Именно эту задачу следует считать основной, поскольку влияющая на скорость процесса частота реализации этих условий при молекулярных столкновениях сравнительно легко определяется известными методами в рамках равновесной статистики, справедливость которой обычно постулируется.

С другой стороны, если равновесное приближение неприменимо, то задача нахождения возмущенных функций распределения также будет включать в себя уже на первом этапе определение основных микроскопических условий осуществления реакции при столкновении молекул.

Классические методы кинетических исследований² не позволяют выйти за пределы феноменологического уравнения Аррениуса, оставляя исследователю значительную степень произвола в толковании интимных деталей механизма изучаемой реакции. Так как энергия активации и стерический фактор выявляются эффективным статистическим усреднением по большому числу энергетических состояний и соответствующих параметров столкновений, то этих характеристик недостаточно для полного понимания элементарного акта химического превращения. Таким образом, нет гарантии, что даже теории, обладающие видимой правильностью описания скоростей реакций, базируются на верных исходных гипотезах о механизме элементарного процесса.

Рассмотренная ситуация делает крайне желательными разработку и использование кинетических методов, лишенных такой неопределенности. Метод молекулярного пучка³ отвечает этим требованиям, поскольку наряду с фиксацией энергии поступательного движения сталкивающихся частиц допускает отбор и определенных внутренних состояний. В идеальном варианте он позволяет осуществить химическое взаимодействие в условиях полного контроля энергетических состояний и даже ориентаций реагирующих молекул.

Метод молекулярного пучка (ММП) основан на использовании сформированного тем или иным способом пучка атомов или молекул в качестве объекта исследования либо непосредственно после получения (в этом случае частицы пучка «несут» информацию о термодинамическом и физико-химическом состоянии газа в области формирования), либо после воздействия на пучок. Характер и способы воздействия на частицы пучка могут быть различными: облучение светом, отражение от поверхности твердого тела, воздействие электрическим или магнитным полем, столкновение с частицами другого пучка и т. д. Во всех этих случаях мы получаем сведения об эффектах, вызванных этим воздействием. В приложении к химическим исследованиям достоинства ММП связаны с тем, что в опыте удается регистрировать непосредственный эффект достаточно точно локализованного взаимодействия способных к реакции частиц, не замаскированный побочными (и, как это часто бывает в химических процессах, конкурирующими) реакциями. Именно таким путем удастся выделить элементарный процесс и изучить его в широком диапазоне контролируемых энергий столкновения; локализация области столкновения эффективно освобождает изучаемую реакцию от влияния стенок реакционного сосуда. Достаточно подробное рассмотрение возможных приложений ММП можно найти в опубликованных за последние годы обзорах³⁻⁵, и это позволяет ограничить настоящее изложение только обсуждением исследований бимолекулярных газовых реакций.

Идеальная постановка эксперимента по изучению химического взаимодействия молекул соответствует использованию двух пересекающихся коллимированных и однородных по скорости пучков, либо одного та-

кого пучка, проходящего через слой относительно неподвижных молекул в бомбардируемой мишени. В этих случаях вылет продуктов реакции может наблюдаться в весьма узком интервале углов около некоторого направления, определяемого кинематическими условиями, рассматриваемыми ниже.

Количество продуктов реакции дает возможность определить вероятность или сечение реакции, а варьирование скоростей и внутренних энергий частиц — зависимость сечения от этих параметров. Положение максимума и ширина углового распределения продуктов позволяют в некоторых случаях сделать заключения о характере распределения выделяющейся в реакции энергии между продуктами, о времени жизни переходного комплекса. Возможно и непосредственно определять внутреннюю энергию продуктов реакции, а также спектр их скоростей. Таким образом удается установить степень нарушения равновесного распределения, вызываемого химической реакцией. Продукты реакции, в свою очередь, могут быть использованы в качестве пучка для вторичного рассеяния.

Таковы принципиальные возможности ММП. Уровень применяемой экспериментальной техники не всегда позволяет реализовать их полностью. Но, как видно из последующего изложения, даже и частичное их использование позволило подметить ряд деталей механизма реакций, совершенно недоступных обычным методам. Непрерывное развитие техники этих экспериментов за последнее десятилетие все более приближает их к идеальной постановке.

Какова связь микрохарактеристик химического взаимодействия (сечение, пороговая энергия), определяемых в экспериментах с пересекающимися пучками (эти же характеристики получаются при теоретическом анализе элементарных процессов), с такими параметрами, как, например, константа скорости, энергия активации? Этот вопрос является частью более общего вопроса о связи микро- и макроскопических свойств газовых систем. Представляется полезным проследить эту связь и выявить основные допущения, необходимые для однозначного перехода от одних параметров к другим. Рассмотрим, следуя⁶, реакцию типа $A + B \rightarrow C + D$, идущую в газе, обладающем некоторым распределением поступательной и внутренней энергий. По аналогии с анализом переноса в газе (эта аналогия имеет весьма глубокие основания), удобно частицы с различными внутренними состояниями (символически характеризуемыми квантовыми числами i, j, k, l) рассматривать в качестве отдельных компонент. Такой подход тем более оправдан, что интуитивно можно предполагать зависимость реакционной способности от внутреннего состояния партнеров столкновения.

Парциальная скорость реакции типа $A_i + B_j \rightarrow C_k + D_l$ может быть выражена обычным соотношением (1):

$$\left(-\frac{dn_{A_i}}{dt}\right)_{jkl} = k_{ij}^{kl}(T) n_{A_i} n_{B_j} \quad (1)$$

где n_{A_i} , n_{B_j} — плотность молекул A_i , B_j и $k_{ij}^{kl}(T)$ — парциальная константа скорости. Тогда измеряемая в кинетических экспериментах полная скорость химической реакции ($A + B \rightarrow C + D$) будет суммой парциальных скоростей и может быть представлена в виде выражения (2):

$$\left(-\frac{dn_A}{dt}\right) = \sum_{ij} \sum_{kl} k_{ij}^{kl}(T) n_{A_i} n_{B_j} \quad (2)$$

С помощью кинетической теории нетрудно, приравняв парциальную скорость реакции числу приводящих к реакции столкновений², получить в классическом приближении следующее соотношение (3):

$$k_{ij}^{kl} = \iiint f_{A_i} f_{B_j} \bar{T}_{ij}^{kl}(E, \theta\varphi) g_{ij} \sin \theta d\theta d\varphi dv_{A_i} dv_{B_j} \quad (3)$$

где f_{A_i} , f_{B_j} — нормированные функции распределения скоростей v_{A_i} , v_{B_j} и $\bar{T}_{ij}^{kl}(E, \theta\varphi)$ — дифференциальное сечение столкновения молекул в состояниях i, j с относительной энергией E , приводящего к появлению молекул продуктов в состояниях k, l , разлетающихся под углами θ и φ к направлению относительной начальной скорости g_{ij} . Так как в выражении (3) от углов θ, φ зависит только $\bar{T}_{ij}^{kl}(E, \theta, \varphi)$, то, проводя интегрирование по углам, приходим к новой величине $C_{ij}^{kl}(E)$ — так называемому полному сечению реакции

$$C_{ij}^{kl} = \iint \bar{T}_{ij}^{kl}(E, \theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi \quad (4)$$

В принципе эти две величины (C_{ij}^{kl} и \bar{T}_{ij}^{kl}) являются конечным результатом как теоретических (квантовых или классических) расчетов, так и экспериментов с пересекающимися пучками.

Связь этих микроскопических характеристик со скоростью реакции (2) удобно проследить, обратившись к диаграмме, составленной в работе⁶ (рис. 1).

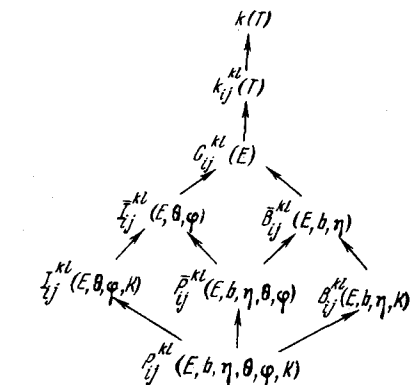


Рис. 1. Диаграмма, поясняющая связь микро- и макроскопических характеристик химического превращения

Если величина $P_{ij}^{kl}(E, b, \eta, \theta, \varphi, K)$ — вероятность того, что столкновение молекул типа A_i, B_j (происходящее через образование квазимолекулы с набором квантовых чисел K) при начальном прицельном расстоянии b , азимутальном угле η и относительной энергии E приводит к появлению молекул C_k и D , разлетающихся под углами θ и φ в системе центра масс, то диаграмма показывает возможные пути перехода от величины $P_{ij}^{kl}(E, b, \eta, \theta, \varphi, K)$ к константе скорости реакции $A + B \rightarrow C + D$. Как видно из рис. 1, на первом этапе возможны три пути проведения соответствующего усреднения: по значениям K , по начальным параметрам b, η и по конечным параметрам θ, φ . На диаграмме каждая стрелка означает последовательное осуществление процедуры усреднения по величинам, отсутствующим в аргументе, на который указывает стрелка (использование стрелок имеет принципиальное значение, поскольку движение в противоположном направлении, как правило, связано с неоднозначностью). Эта неоднозначность является основным препятствием для проверки правильности исходных теоретических моделей с помощью обычных кинетических данных.

Таким образом, ограниченность информации о механизме реакции, содержащейся в усредненной величине $k(T)$ представляется достаточно очевидной.

Ценность применения ММП к химическим задачам связана именно с возможностью изучения механизмов элементарных процессов, соответствующих нижним ветвям диаграммы рис. 1. Уникальные достоинства метода заключаются в том, что получаемые на его основе резуль-

таты, с одной стороны, стимулируют теоретическое решение задачи об элементарном акте химического превращения, а с другой — создают необходимую основу для решения статистической задачи определения возмущений равновесной функции распределения за счет химического процесса. Частное решение статистической задачи для неравновесного приближения связано с именами Чепмена и Энскога, рассматривавших явление молекулярного переноса в газах.

Имеется весьма глубокая аналогия описаний скорости химической реакции в газе и явлений переноса (т. е. вязкости, теплопроводности, диффузии и т. д.⁷ До опубликования известных исследований Чепмена и Энскога⁸ изучение явлений переноса носило сугубо феноменологический характер, дефекты которого особенно отчетливо стали выявляться в последние годы. В рамках этого подхода практически отсутствовала возможность предсказать поведение вещества в условиях, отличных от тех, при которых проводился эксперимент. Потребности техники, проникшей в область температур, недоступных для воспроизведения в лабораторных установках еще сильнее подчеркнули ограниченность этого подхода (ситуация усугублялась возможностью диссоциации газа при высоких температурах).

В работах Чепмена и Энскога описание явлений переноса в одноатомных газах было сведено к единой основе — силам межмолекулярного взаимодействия и для известного закона изменения этих сил с расстоянием, определение кинетических коэффициентов стало сравнительно простой вычислительной задачей. Тем самым центр тяжести в изучении кинетических свойств газов переносится на проблему определения межмолекулярных сил⁹. Весьма заманчиво прийти к сходной ситуации в химических задачах; необозримое число возможных партнеров столкновения и ограниченный интервал доступных температур довольно естественно приводят и здесь к необходимости отыскания единой основы для описания явлений химического взаимодействия. В этом смысле теория переходного состояния играет роль, отчасти аналогичную микроскопическому подходу в описании явлений переноса. В рамках справедливости соответствующих приближений кинетика химической реакции в значительной степени сводится к простой (с физической точки зрения) основе — межмолекулярным силам взаимодействия сближающихся частиц. Хотя в случае химической кинетики еще нельзя утверждать, что центр тяжести исследований следует полностью перенести на изучение межмолекулярных сил, однако для реакций с высоким энергетическим порогом плодотворность исследований на этом уровне не подлежит сомнению. До последнего времени единственным и недостаточно надежным источником сведений о межмолекулярных силах для химически взаимодействующих партнеров был так называемый полуэмпирический метод Эйринга. Применение ММП в сочетании с быстродействующей вычислительной машиной открывает еще один источник получения такой информации. Эта возможность имеет, как нам представляется, большие перспективы и рассматривается в гл. III.

II ТЕХНИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ПУЧКАМИ

Учитывая недавнюю работу³, посвященную подробному описанию современного состояния экспериментальной техники ММП, мы ограничимся рассмотрением лишь некоторых принципиальных элементов техники работы с пересекающимися пучками и самых последних достижений в этой области.

Как указывалось выше, основное преимущество ММП связано с возможностью контроля энергий взаимодействующих молекул. Единственным методом выделения из пучка частиц фиксированной скорости является использование механических селекторов³. Однако при одновременной «монокинетизации» обоих пучков происходит резкое снижение интенсивности сигнала регистрации продуктов реакции и положение усугубляется необходимостью синхронизации прихода частиц в область

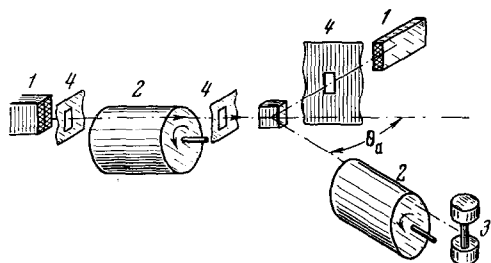


Рис. 2. Схема типичной экспериментальной установки для изучения химических реакций в пересекающихся пучках тепловых скоростей. 1 — источники пучков; 2 — механические селекторы, позволяющие выделять частицы определенной скорости; 3 — подвижный приемник для регистрации как упруго рассеянных молекул, так и продуктов реакции; 4 — коллимирующие щели

пересечения пучков. Поэтому в настоящее время применяют селектирование только одного из пучков¹⁰, и сохраняющийся при этом разброс относительных энергий столкновения может быть учтен количественно на основе анализа скоростей продуктов вторым селектором скоростей. Эту модификацию в настоящее время следует считать соответствующей наиболее совершенной постановке эксперимента с пересекающимися пучками; схема такой установки представлена на рис. 2.

Простым способом эффективной «монокинетизации» исследуемых столкновений является применение пучков относительно высокой энергии ($10\text{--}10^3$ eV), про-

ходящих через газовую мишень, молекулы которой могут считаться практически неподвижными. Пучки высоких энергий, как правило³, получают путем перезарядки ионных пучков, поддающихся электростатической монокинетизации. В работе¹¹ описана установка для получения быстрых пучков практически любых активных атомов, радикалов и молекул в диапазоне энергий от 600 до 4000 eV. Типичный пример использования ионных пучков высокой энергии можно найти в работе¹², посвященной изучению реакции $\text{N}_2^+ + \text{D}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{D}^+ + \text{D}$.

Число доступных изучению реакций в настоящее время ограничивается, с одной стороны, необходимостью обеспечить для частиц пересекающихся пучков относительные энергии столкновения, превышающие энергетические пороги реакции. Другое ограничение связано со способом регистрации. Наиболее широко используемым детектором продуктов является описанный в работе¹ дифференциальный детектор с ионизацией на поверхности. Ясно, что использование этого явления для регистрации ограничивает возможные продукты реакции соединениями, включающими атомы щелочных металлов. Поэтому наиболее исследованными оказались реакции, для которых в качестве одного из партнеров могли выступать K, Cs, Rb (хуже Li или Na).

Это ограничение может быть преодолено путем применения универсальных детекторов ионизационного типа³, в которых ионизация изучаемых молекул осуществляется электронным ударом. Положительные ионы могут собираться коллектором и измеряться стандартными методами. Одна из предложенных недавно модификаций¹³ использует эффект нейтрализации положительными ионами объемного заряда в диоде. При использовании ионизации электронным ударом следует иметь в виду возможность диссоциации. Этот эффект частично можно учесть, при масс-спектрометрическом наблюдении продуктов.

Универсальность ионизационных детекторов является и их слабым местом, поскольку на полный сигнал регистрации, наряду с продуктами реакции, оказывают влияние также и остаточные газы и упруго рассеянные частицы. Влияние фона остаточного газа в лабораторной установке не всегда можно устранить путем улучшения вакуумных условий; эффективным способом ослабления этого влияния является модуляция пучка и регистрация только переменной составляющей тока детектора³. Однако при этом сохраняется трудность регистрации продуктов в области «тени» исходного пучка из-за невозможности разделения токов от упруго рассеянных молекул и возможных продуктов реакции. Преодолеть это затруднение можно, оснастив приемник дополнительным масс-фильтром. Устройство, селективирующее ионы по массам, может быть осуществлено либо с помощью статического магнитного поля¹⁴, либо с помощью высокочастотного и постоянного поля квадрупольной линзы¹⁵. Определенными достоинствами обладают и анализаторы времяпролетного и радиочастотного типов, однако при их использовании труднее исключить влияние фона остаточных газов. Наиболее удобными для рассматриваемых задач являются анализаторы квадрупольного типа^{15, 16}, обладающие высокой прозрачностью (малая потеря ионов), хорошим разрешением в широком диапазоне массовых чисел и малыми габаритами. Так, описанный в работе¹⁶ прибор позволял одновременно регистрировать токи ионов, различающиеся на 8 порядков. Эти возможности представляют особый интерес в связи с перспективами использования так называемых газодинамических источников МП³, позволяющих получать пучки тяжелых молекул больших скоростей, содержащие, однако, некоторую примесь легкого «разгоняющего» газа (H_2).

Интересные перспективы для рассматриваемых здесь задач связаны с использованием воздействия на пучки электрических и магнитных полей. Наиболее простым является использование неоднородного магнитного поля для разделения смешанного пучка исходных атомов и молекул продуктов в области «тени». Исходным пучком обычно является пучок парамагнитных щелочных атомов; образующиеся молекулы продуктов, как правило, диамагнитны, поэтому при прохождении смешанного пучка через неоднородное поле в результате отклонения атомов можно добиться пространственного разделения этих компонент. В результате приемник может осуществить их отдельную регистрацию. Этот метод использован в работе¹⁷; в некоторых случаях аналогичных результатов можно добиться путем скоростного анализа смешанного пучка механическим селектором.

Более заманчиво использование, как это предложено в работах^{18, 19}, неоднородного электрического поля для анализа вращательных состояний продуктов реакции. Для реакции замещения с сильным изменением величины приведенной массы начальный орбитальный момент будет переходить во внутренний момент молекулы продукта. Вследствие закона сохранения момента количества движения вращения окажется поляризованным, так как вектор внутреннего момента молекул продуктов будет совпадать с вектором начального орбитального момента, перпендикулярного вектору начальной относительной скорости. Поляризация будет сильно влиять на отклонение молекул в неоднородном электрическом поле. Поэтому анализ вращательного состояния продуктов позволяет установить влияние начального орбитального момента на вероятность реакции при столкновении, т. е. узнать, какие орбитальные моменты (прицельные расстояния) дают основной вклад в сечение реакции. Такой анализ может позволить¹⁹ разделить колебательную и вращательную компоненты внутренней энергии образующихся продуктов.

Рассмотрим теперь качественно методы обработки информации, получаемой в экспериментах с молекулярными пучками. Первичная информация, извлекаемая в процессе эксперимента — это угловое распределение продуктов реакции, зависимость выхода продуктов (полного

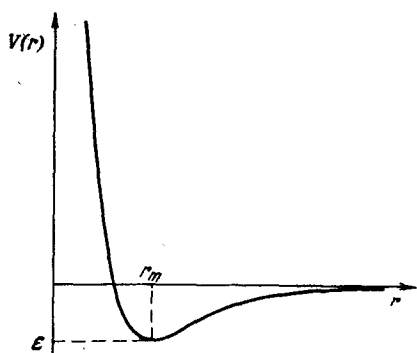


Рис. 3. Типичная потенциальная кривая межмолекулярного взаимодействия сферически симметричных частиц

или дифференциального) от относительной энергии столкновения частиц пучков и, наконец, спектр скоростей продуктов, летящих в данном направлении. Эта первичная информация и должна быть интерпретирована на базе тех или иных моделей. Помимо непосредственной регистрации продуктов реакции, изучение упругого рассеяния частиц пересекающихся пучков также представляет значительный интерес с точки зрения получения характеристик химического взаимодействия. Это связано с тем, что «входные» части поверхности потенциальной энергии взаимодействия для упругого и «неупругого рассеяния» при адиабатических реакциях одинаковы. Качественное рассмотрение особенностей упругого рассеяния является необходимым для понимания материала, который будет излагаться в дальнейшем.

Для описания зависимости потенциальной энергии взаимодействия двух сферически симметричных частиц от расстояния, часто применяется потенциал вида (5)

$$V(r) = \frac{\epsilon}{1 - 6/\alpha} \left\{ \frac{6}{\alpha} \exp \left[\alpha \left(1 - \frac{r}{r_m} \right) \right] - \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right\} \quad (5)$$

α — параметр, позволяющий варьировать крутизну отталкивательной ветви, потенциальной кривой, смысл ϵ и r_m ясен из рис. 3. Эту кривую рис. 3 в некоторых случаях удобно разделить на две ветви — монотонную, которая может аппроксимироваться функцией вида $V(r) = K/r^n$, соответствующую отталкиванию (определяет взаимодействие частиц с кинетической энергией $E \gg \epsilon$) и немонотонную — область минимума кривой (существенная для энергий $E \sim \epsilon$).

Из элементарной теории рассеяния²⁰ известно, что для частиц фиксированной энергии угол рассеяния χ зависит от прицельного параметра b (наименьшее расстояние между центрами пролетающих частиц в отсутствие взаимодействия) и величины энергии взаимодействия в области расстояний, близких к расстоянию наибольшего сближения взаимодействующих частиц r_0 . В отличие от случая монотонных потенциалов зависимость угла отклонения χ от прицельного параметра для немонотонных (с минимумом, см. рис. 3) не является однозначной. Различным значениям b могут соответствовать одинаковые углы χ . Типичная зависимость угла отклонения от прицельного параметра в этом случае представляется кривой рис. 4, а (на рис. 4, а показана зависимость χ от b^2 , то есть от величины, пропорциональной сечению рассеяния на углы, большие χ). Качественные особенности наблюдаемого в опыте углового распределения рассеянных частиц можно получить²¹ из кривой рис. 4, а, если учесть, что число частиц, рассеянных на данный угол, про-

порционально величине $db^2/d\chi = 2\sigma_T \sin \chi$. Из зависимости $\chi = \chi(b^2)$ путем дифференцирования легко получить зависимость $db^2/d\chi$ от χ (рис. 4, б). Хотя на рис. 4, б значения $db^2/d\chi$ и χ имеют различные знаки, однако $db^2/d\chi$ по смыслу положительно, и в реальных условиях эксперимента невозможно различить отклонения вправо и влево. Поэтому,

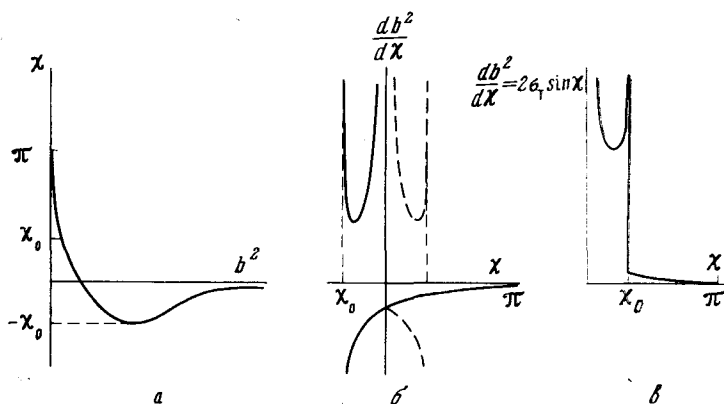


Рис. 4. Построение картины упругого рассеяния при взаимодействии, описываемом потенциалом, показанным на рис. 3

наблюдаемая картина рассеяния будет соответствовать рис. 4, в, получаемому путем переноса кривых (рис. 4, б) в верхний квадрант с изменением знаков и сложением абсолютных значений ординат кривых. Правая монотонная ветвь (рис. 4, в) соответствует рассеянию силами отталкивания. Для изучения этих сил отталкивания наиболее удобным является метод упругого рассеяния быстрых пучков атомов и молекул²². Сведения об этих силах представляют, например, интерес в связи с задачей о торможении быстрых частиц и превращении их в горячие атомы. Весьма полезной особенностью кривой рассеяния является выброс вблизи угла χ_0 (из рис. 4, а видно, что он связан с наличием минимума у потенциальной кривой), который называется радужным эффектом, а угол χ_0 — радужным углом. Величина этого угла, определяемая из эксперимента, позволяет однозначно найти глубину ϵ потенциальной кривой (рис. 3). В случае несферических систем положение χ_0 зависит и от взаимной ориентации молекул. Проведенное в работе²¹ рассуждение было чисто классическим; квантовое рассмотрение этой задачи²³, не меняя качественного вида кривой рассеяния, несколько смещает положение радужного угла влево от указанного на рис. 4, в и сглаживает резкость изломов кривой рассеяния. На основе количественной теории²³ в настоящее время удастся из экспериментальных кривых рассеяния определять параметры потенциальной кривой взаимодействия, задаваемой в том или ином аналитическом виде. В случае химического взаимодействия анализ картины упругого рассеяния позволяет фиксировать искажения кривой рассеяния, вызванные химическими эффектами. Величину этого искажения можно использовать¹⁰ для нахождения вероятности реакции, определяемой соотношением

$$P(\chi, E) = \frac{\sigma_T(\chi, E) - \sigma_g(\chi, E)}{\sigma_T(\chi, E)}$$

где E и χ — энергия и угол отклонения в системе центра масс, σ_t , σ_e — теоретическая и экспериментальные величины дифференциального сечения рассеяния молекул с энергией E на угол χ . Значение σ_t можно рассчитать либо по известному потенциалу, либо с помощью параметров потенциала взаимодействия, находимых по начальной, невозмущенной химическим взаимодействием ветви кривой рассеяния (рис. 4, в) в предположении, что такой потенциал справедлив и для тех расстояний сближения, при которых возможна химическая реакция.

Таким образом, удается определять как расстояния сближения, соответствующие вероятности $P(\chi, E)$, отличной от нуля, т. е. появлению химического взаимодействия, так и зависимость P от E . Следует, однако, указать, что найденные на основе $P(\chi, E)$ полные сечения реакции оказываются завышенными в 5—50 раз по сравнению с вычисляемыми из полного потока продуктов. В работе²⁴ сделана попытка проанализировать возможные причины такого расхождения и было показано, что наблюдаемый быстрый спад экспериментальной кривой рассеяния в области больших углов может объясняться на основе потенциала взаимодействия в виде кривой с двумя (обычными ван-дер-ваальсовским и «химическим») минимумами.

Наблюдаемая при пересечении двух пучков кривая упругого рассеяния может быть предсказана при известном потенциале межмолекулярного взаимодействия. Из-за отсутствия решения соответствующей динамической задачи картину углового распределения продуктов реакции нельзя построить столь же простым путем. Все же, в некоторых случаях с помощью законов сохранения энергии и импульса удается предсказать форму распределения. Рассмотрим качественно схему такого расчета²⁵, заметив, что варьируя его параметры (например, зависимость сечения реакции от энергии) и добиваясь совпадения теоретической и экспериментальной кривых, можно определить значения этих параметров. Представим вначале для простоты, что осуществляющееся при столкновении превращение соответствует гипотетической реакции присоединения $A+B \rightarrow AB$, вероятность которой на одно столкновение равна единице (мы не касаемся здесь реальности таких превращений). В этом случае ясно, что в силу закона сохранения импульса после «слипания» частиц комплекс AB в лабораторной системе координат будет двигаться в направлении вектора скорости центра масс. Следовательно, вид наблюдаемого углового распределения комплексов соответствовал бы закону распределения векторов скорости движения центров масс сталкивающихся частиц, а величина токов определялась сечением столкновения. Направление вектора \mathbf{V} определяется правилом сложения векторов скоростей частиц \mathbf{v}_A и \mathbf{v}_B (рис. 5, а), поэтому распределение векторов скорости центров масс будет зависеть исключительно от характера распределения величин и направлений начальных скоростей частиц в пересекающихся пучках. Для двух однородных по скорости и коллимированных пучков результирующее распределение продуктов имело бы игольчатый вид. Для пересекающихся под прямым углом коллимированных пучков с максвелловским распределением скоростей распределение будет иметь колоколообразный вид (рис. 5, б), однозначно связанный (в рамках сделанных предположений) с колоколообразной формой максвелловского распределения. Если пучки плохо коллимированы, то на форме углового распределения будет дополнительно сказываться наличие разброса начальных направлений скоростей. Забегая вперед, можно заметить, что неопределенность интерпретации, связанная с плохой коллимацией пучка, несколько снижает ценность информации, содержащейся в угловом распределении продуктов.

В последних работах поэтому большое внимание уделяется анализу возмущений кривой упругого рассеяния за счет химического взаимодействия. Если реакция осуществляется не при каждом столкновении (например, если сечение реакции зависит от энергии), то ясно, что рассмотренное выше колоколообразное распределение продуктов будет несколько деформировано этой зависимостью. Для более реального процесса $A+B \rightarrow C+D$ распределение продуктов будет зависеть еще от масс образующихся продуктов и от выделяющейся в ходе реакции энергии.

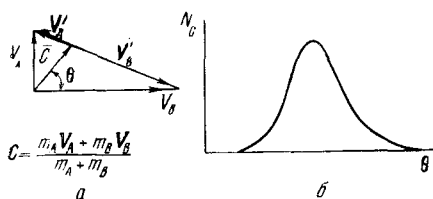


Рис. 5. *а* — Кинематическая диаграмма, дающая связь скоростей в лабораторной координатной системе и системе центра масс; *б* — вид углового распределения продуктов

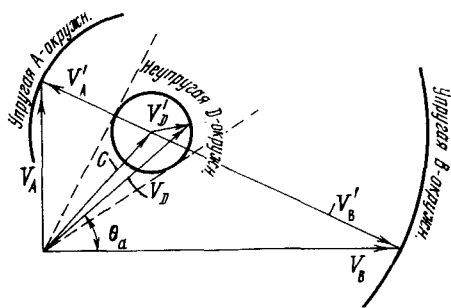


Рис. 6. Кинематическая диаграмма, качественно описывающая основные особенности разлета продуктов при распаде квазимолекулярного комплекса

Рассмотрим простейшие закономерности распада — образования двух частиц продуктов — подробнее²⁰, поскольку количественный анализ внутренней энергии продуктов часто удается провести на основе лишь одного вида углового распределения продуктов.

В системе центра масс полный импульс системы $A+B$ равен нулю и разлет в этой системе будет происходить так, чтобы полный импульс не менялся. На диаграмме рис. 6 упругому рассеянию соответствует поворот сохраняющегося по величине вектора $\mathbf{v}'_A - \mathbf{v}'_B$, при котором для различных углов рассеяния концы векторов скоростей рассеянных частиц располагаются на окружностях A и B с радиусами \mathbf{v}'_A и \mathbf{v}'_B . Для неупругого рассеяния величины скоростей частиц распадающегося при реакции комплекса AB зависят от начальной кинетической и энергии, выделяемой в процессе реакции, а также масс продуктов C и D . Если все направления разлета продуктов реакции равновероятны (это характерно для долгоживущих комплексов), то концы векторов скорости продуктов будут располагаться на окружностях C и D (C -окружность не показана) диаграммы скоростей рис. 6 радиуса \mathbf{v}'_C и \mathbf{v}'_D (в трехмерном случае этим окружностям соответствуют сферы). Направления движения разлетающихся частиц в л-системе (лабораторная система координат) определяются векторами $\mathbf{C} + \mathbf{v}'_C$ и $\mathbf{C} + \mathbf{v}'_D$ и поэтому продукты типа D будут наблюдаться в пределах конуса, образующие которого касаются D -окружности диаграммы рис. 6. Из рис. 6 (отвлекаясь от возможной анизотропии разлета) видно, что условием возникновения преимущественного направления регистрации продуктов является малость скорости отдачи \mathbf{v}'_D по сравнению с величиной скорости центра масс \mathbf{C} ; в противоположном случае распределение будет сильно размазано в пространстве. На изотропность разлета продуктов в ц-системе (система центра масс) будет сильно влиять время жизни комплекса AB ;

для схем однократного простого пролета должно, очевидно, существовать преимущественное направление вылета продуктов.

Возвращаясь к диаграмме рис. 6, можно увидеть, что в случае изотропного разлета продуктов в результате компенсации сложения и вычитания скоростей отдачи из скорости центра масс измеряемая в л-системе средняя или наиболее вероятная скорость будет совпадать с последней. При анизотропном распаде с отдачей назад (относительно v'_B) скорости в л-системе окажутся ниже и, наоборот, при отдаче вперед — выше скорости центра масс.

Таким образом, проводя прямое измерение скоростей молекул продуктов, можно решить вопрос об изотропности разлета, т. е. о типе механизма реакции, а также определить тепловой эффект реакции $Q = E_1 - E$.

Тепловой эффект реакции Q , под которым подразумевается величина, равная изменению относительной кинетической энергии, можно выразить так:

$$Q = \Delta D + \Delta E_{\text{вн}}$$

где ΔD — разность энергий разрыва связей для реагентов и продуктов, $\Delta E_{\text{вн}}$ — разность внутренних энергий частиц в начальном и конечном состояниях. Если E — начальная относительная энергия, то скорость отдачи v'_D из условия сохранения энергии может быть записана в виде

$$v'_D = \left[\frac{2(E + Q)}{M_D(1 + M_D/M_C)} \right]^{1/2}$$

Для больших положительных значений Q v'_D велико и ширина регистрируемого углового распределения продуктов будет сильно увеличиваться; напротив, если при большой величине ΔD в опыте обнаруживается узкий пик распределения продуктов, то это может являться прямым указанием на сильное изменение внутреннего энергетического состояния продуктов ($\Delta D \sim |\Delta E_{\text{вн}}|$). Величина Q может эффективно уменьшаться только за счет передачи части или всей энергии ΔD во внутренние степени свободы продуктов. Использовать характер углового распределения продуктов для количественных оценок доли ΔD , перекачиваемой во внутренние степени свободы, легче для определенных кинематических условий, в частности, при несильном изменении приведен-

ной массы μ_1 ($\mu_1 = \frac{M_C M_D}{M_C + M_D}$) продуктов относительно μ реагентов

($\mu = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$). В этом смысле наиболее подробно изучавшаяся реак-

ция $K + \text{HBr} \rightarrow \text{KBr} + \text{H}$ оказывается неудобной для энергетического анализа, поскольку на ширину углового распределения продуктов, помимо Q , будет сильно влиять эффект неоднородности начальных скоростей; с другой стороны, например в случае реакции $K + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{KI} + \text{CH}_3$ эти два эффекта разделены вследствие смещения максимума распределения продуктов от направления вектора наиболее вероятной скорости центра масс и анизотропности самого распада. Описываемый ниже в гл. III прием кинематической оценки²⁶ при всей наглядности и эффективности использовался из-за несовершенства применявшейся экспериментальной техники; следует заметить, что машинный расчет²⁷ обнаружил значительную неопределенность таких оценок. Прямое определение скоростей продуктов с помощью селектора позволяет более точно решить эту же задачу для любых кинематических условий.

Помимо упомянутого выше механизма слипания и последующего изотропного распада квазимолекулы АВ используются также заимствованные из теории ядерных реакций представления о рикошетном и срывном механизмах взаимодействия при столкновении. В первом случае ударяющий по молекуле атом как бы рикошетирует, унося при этом один из ее атомов. Для срывного механизма характерно, что ударяющий и отрываемый им у молекулы атомы движутся в направлении, совпадающем с начальным направлением ударяющего атома. Существенно то, что в случае срыва взаимодействие ударяющего с ударяемым атомом происходит как бы в отсутствие других атомов молекулы.

Оба эти механизма, в отличие от первого, характеризуются наличием корреляции направлений начальной и конечной относительной скорости; продукты как бы «помнят» о начальном состоянии. Срывные химические реакции осуществляются при больших прицельных расстояниях и поэтому имеют весьма большие величины сечений. Напротив, рикошетное столкновение возможно только при сильном сближении частиц и соответственно сечения много меньше, чем в случае срыва.

В проведенном рассмотрении не учитывалось наличие у взаимодействующих частиц момента количества движения. Полный угловой (орбитальный плюс внутренний) момент системы должен сохраняться и это будет влиять как на угловое распределение продуктов, так и на характер перераспределения внутренней энергии, а также на саму вероятность реакции. Для реакций, в которых орбитальные моменты продуктов и реагентов значительно больше внутренних, будет иметь место сохранение направления относительной скорости, определяющей форму кривой распределения. При существенном изменении приведенной массы продуктов по сравнению с исходной (например, уменьшении, как в случае $K-HBr$), условие сохранения полного углового момента приводит к тому, что начальная энергия орбитального движения в основном перейдет в энергию вращательного возбуждения продуктов. При увеличении скорости относительного движения и соответственно орбитального момента для такой системы может оказаться, что возрастание вращательного возбуждения продуктов приводит к уменьшению вероятности реакции¹⁰. Полный анализ экспериментальных данных должен, следовательно, включать и учет влияния момента количества движения.

Получаемые экспериментальные данные соответствуют лабораторной системе координат, тогда как теоретический анализ более естественно проводить в системе центра масс. Поэтому интерпретация полученных данных возможна в случае, если они приведены к системе центра масс. Эта задача состоит обычно из двух частей — переход от углов, дающих положение детектора в л-системе к углам в ц-системе и перевод измеренных в данном положении детекторов токов в дифференциальное сечение. Подробно эти процедуры рассмотрены в работах^{28, 29}.

III. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ПЕРЕСЕКАЮЩИХСЯ ПУЧКАХ

Для общего представления о результатах изучения химических реакций с помощью пересекающихся пучков в таблице дается сводка сведений об исследованиях такого рода с указанием степени изученности конкретной реакции. Как следует из таблицы (см. стр. 2126), основное внимание уделялось изучению замещения в молекулах HBr , HCl , CH_3I , HI и обменной реакции типа $H_2 + D \rightarrow HD + H$. Для значительной части реакций, перечисленных в таблице, данные скудны и являются своеобразным заделом будущих исследований.

1. Реакции типа $K + HX \rightarrow KX + H$. Наиболее подробно исследована реакция замещения для X , равного Hg , изучение которой с помощью ММП началось еще в 1955 г.¹ Правда, первые результаты¹ позже были уточнены в работах^{10, 31} рассмотрением которых мы ограничимся. В работе¹⁰ исследовано химическое взаимодействие при пересечении монокинетического пучка атомов (K) и пучка молекул (HBr) с максвелловским распределением скоростей. Схема установки подобна рис. 2 и основные результаты этой работы заключаются в следующем: а. Найдены величины и характер зависимости полного сечения реакции от энергии столкновения E ; определен энергетический порог реакции. б. На основании данных изучения упругого рассеяния определена зависимость вероятности реакции от прицельного параметра b или однозначно связанной с ним энергии взаимодействия на расстоянии наибольшего сближения r_0 . 3. Качественно объяснена наблюдаемая в опыте зависимость вероятности реакции от начальной энергии столкновения при фиксированном значении r_0 .

При обсуждении способа теоретического расчета углового распределения продуктов было отмечено, что оно определяется характером распределения векторов начальных скоростей и зависимостью сечения реакции от относительной энергии столкновения.

Казалось бы, что в рассматриваемом эксперименте с известным законом распределения скоростей в пучках можно путем сравнения теоретической и экспериментальной кривых распределения продуктов определить неизвестную зависимость сечения реакции от энергии. Практически оказывается, однако, что распределение величин и направлений относительных скоростей, кроме температуры, зависит от расходимости пучка HBr . В зависимости от исходного предположения о характере расходимости пучка можно поэтому получить различные зависимости сечения от энергии. Эта неопределенность несколько обесценивает информацию, связанную с формой углового распределения; кстати — это еще одна иллюстрация ограниченности методов, использующих широкий спектр начальных состояний (в данном случае относительных энергий) взаимодействующих частиц. В работах^{10, 31} избран другой метод определения искомой зависимости. Для разных скоростей пучка атомов K измеренная величина тока продуктов в максимуме приравняется величине максимума для теоретической кривой, рассчитанной для расходимости, дающей наилучшее согласие экспериментальной и расчетной кривых распределения. В качестве энергии, при которой производится нормировка вычисленных и экспериментальных значений тока продуктов выбрана энергия в 2 ккал/моль.

На рис. 7 представлены конечные результаты применения такой процедуры; здесь кривые A и C соответствуют различным предположениям относительно расходимости пучка молекул HBr . Экспериментальные точки соответствуют различным измерениям и выбору наиболее точного предположения относительно расходимости пучка HBr . Хотя ошибки в определении энергии, соответствующей данному значению сечения довольно велики, однако даже вблизи порога ход кривой можно предполагать близким к кривой D (рис. 7), рассчитанной для обычной модели твердых сфер при величине пороговой энергии $E^* = 0,15$ ккал/моль. Точную величину пороговой энергии определить из этих данных не удастся, но она вряд ли превышает 0,4 ккал/моль. Неопределенность значений, получаемых таким путем, может быть уменьшена, если привлечь для анализа результаты изучения упругого рассеяния тех же партнеров. Основные особенности упругого рассеяния обсуждались выше (рис. 4) и заметим, что в случае сложных

молекул это рассмотрение справедливо в приближении, соответствующем сферически-симметричному парному взаимодействию.

При рассмотрении упругого рассеяния способных к реакции частиц пороговой энергии E^* реакции можно в принципе сопоставить некоторый предельный угол рассеяния — для больших углов отклонения кривая упругого рассеяния искажается в результате частичного исчезновения из-за химической реакции молекул НВг. По экспериментально полученной кривой рассеяния в области углов, меньших предельного, можно определить параметры потенциала взаимодействия, а затем рассчитать по ним ход кривой чисто упругого рассеяния в области углов, больших предельного. Теоретическое определение предельного угла затруднительно, и в работе¹⁰ он определялся априорным условием отличия вероятности $P(\chi, E)$ от нуля; этот несколько произвольный выбор оправдан слабой зависимостью получаемых результатов от величины этого угла.

Воспользовавшись введенным выше определением вероятности, из экспериментальной и теоретической кривых рассеяния можно найти зависимость $P(\chi, E)$ от прицельного параметра или связанной с ним энергии взаимодействия для расстояния наибольшего сближения $V(r_0)$. На рис. 8 представлена зависимость вероятности $P(\chi, E)$ от энергии $V(r_0)$ для 5 значений начальной энергии пучка атомов К. В диапазоне энергий $0,2 < V(r_0) < 1,2$ ккал/моль кривые вероятности отчетливо разделены; при больших значениях $V(r_0)$ ошибки эксперимента смазывают эту зависимость. Асимптотические значения вероятности остаются меньшими единицы, что может рассматриваться как указание на неравенство единицы стерического фактора. Для рассматриваемой реакции можно, однако, констатировать, что при $b < 2,7$ Å (или для значений $V(r_0) > 1,2$ ккал/моль) почти все столкновения приводят к реакции.

Воспользовавшись выражением

$$S_p = 2\pi \int_0^\infty P(\chi, E) b db = 2\pi \int_0^\pi (\sigma_t - \sigma_s) \sin \chi d\chi$$

можно найти полное сечение реакции S_p для данной относительной энергии E . При сравнении зависимости $S_p = S_p(E)$ (черные точки на рис. 7) с полученной на основе процедуры, описанной выше, обнаруживается хорошее согласие. Правда, абсолютные значения сечений согласуются хуже, что можно объяснить влиянием расходимости пучка молекул НВг. Найденная таким путем абсолютная величина полного сечения реакции для энергии $E = 2,6$ ккал/моль оказывается равной 34 Å².

Из результатов, представленных на рис. 8, следует, что вероятность реакций, значениям которой соответствуют точки пересечения кривых и перпендикуляра к оси абсцисс, уменьшается с увеличением относитель-

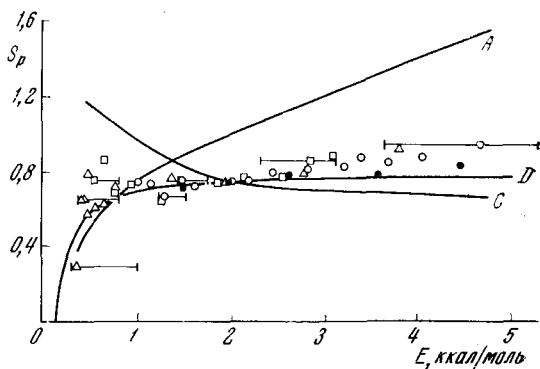


Рис. 7. Экспериментальные зависимости полного сечения S_p реакции $K + HBr \rightarrow KBr + H$ от энергии столкновения и рассчитанные для разных условий теоретические кривые (см. текст)

ной энергии при фиксированном расстоянии наибольшего сближения r_0 . Этот эффект интерпретируется в работе ¹⁰ на основе закона сохранения момента количества движения. Вследствие значительного изменения приведенной массы ($\mu_1 \ll \mu$) конечный орбитальный момент оказывается малым, и условие сохранения полного момента требует значительного увеличения внутреннего момента молекулы КВг. Таким образом, с увеличением начальной скорости (или относительной энергии) увеличивается внутренний момент (и вращательная энергия) молекулы КВг, в то время как доля энергии, соответствующая поступательным и колебательным степеням свободы, будет уменьшаться. Уменьшение фазового объема, соответствующего этим степеням свободы, как известно из статистической теории, должно приводить к уменьшению вероятности реакции. Вероятность реакции, очевидно, окажется равной нулю при таких начальных энергии и орбитальном моменте, когда, в силу условий сохранения, вся конечная энергия окажется равной вращательной энергии. Это условие позволяет путем экстраполяции данных рис. 8 независимо найти весьма важный параметр (r_m) потенциала межмолекулярного взаимодействия.

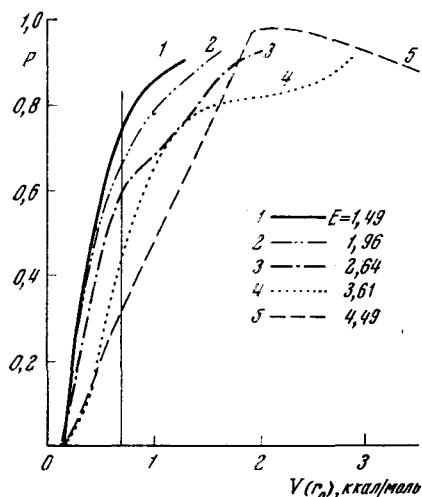


Рис. 8. Экспериментальные зависимости вероятности реакции $K + HBr \rightarrow KBr + H$ от энергии взаимодействия в точке наибольшего сближения для различных начальных энергий столкновения E

Закон сохранения не позволяют сделать определенных заключений о том, как перераспределяются начальная кинетическая энергия и энергия реакции ΔD . Однако проведенное с помощью селектора скоростей прямое измерение наиболее вероятных скоростей молекул КВг ³² позволило довольно точно установить, как распределена энергия между поступательными и внутренними степенями свободы продуктов.

В этих измерениях было установлено, что наиболее вероятная скорость молекул КВг в широком интервале углов наблюдения несколько превышает наиболее вероятное значение C . На основании аргументов, рассмотренных выше, это однозначно указывает на преимущественный вылет КВг в ц-системе вперед (т. е. в направлении вектора v_K').

Так как пучок атомов К является монокинетическим (пучок молекул НВг имеет близкое к максвелловскому распределение скоростей, то геометрическим местом концов векторов возможных скоростей центра масс

будет перпендикулярен к оси v_K в точке $v = \frac{m_K}{m_K + m_{HBr}} v_K$ (диаграмма

рис. 9). При построении из точек этой прямой окружностей с радиусами, соответствующими различным величинам теплового эффекта реакции Q (0,1 и более ккал/моль) точки пересечения возможных векторов скорости v_{KBr}' с этими окружностями для распадов с вылетом молекул КВг вперед (в ц-системе под углом 0°) окажутся на почти прямых вертикальных линиях, показанных на рис. 9, б и соответствующих различным значениям Q . Диапазон возможных величин теплового эффекта Q не слишком велик: от $-1,85$ ккал/моль для эндотермической реакции с полной передачей энергии во внутренние степени свободы

(скорость отдачи равна нулю) и до 5 ккал/моль для случая полного перехода энергии реакции ΔD в поступательную энергию продуктов. Поэтому можно ограничиться небольшим числом вертикальных прямых (на рис. 9, б показаны только прямые для $Q \geq 0$). Нанеся на эту диаграмму измеренные значения наиболее вероятных скоростей молекул КВг для различных углов наблюдения θ_a , приведем через них плавную

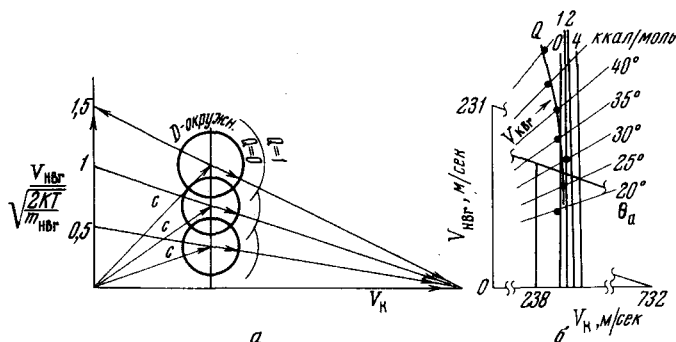


Рис. 9. Масштабная кинематическая диаграмма для определения внутренней энергии продуктов реакции $K + HBr \rightarrow KBr + H$

кривую (следует заметить, что в работе³³ значения вероятных скоростей³² были несколько исправлены). В таком случае на рис. 9, б видно, что эта кривая пересекает вектор наиболее вероятной относительной скорости в точке, через которую проходит линия $Q = 0,5$ ккал/моль и поэтому можно сделать вывод, что наиболее вероятный экзотермический эффект реакции равен $\sim 0,5$ ккал/моль и практически вся энергия реакции идет на внутреннее возбуждение продуктов (реакцию можно считать термонейтральной). Следовательно, прямым экспериментом удалось подтвердить давно обсуждаемое предположение о том, что реакции с участием щелочных атомов и галогенов приводят к передаче основной части энергии реакции во внутренние степени свободы.

Изучение реакций для заместителей X, равных Cl (слабо эндотермическая реакция) или I проводилось в работе³¹ на установке, описанной Беком и сотрудниками¹⁰. Полные сечения реакций при $E = 2$ ккал/моль оказались равными 28 \AA^2 для $K-HI$ и $3,9 \text{ \AA}^2$ для $K-HCl$.

Аналогичным описанному выше методом авторами была найдена зависимость вероятности реакции от величины $V(r_0)$ — энергии взаимодействия в точке наибольшего сближения. Для системы $K-HCl$ четко фиксируется пороговое значение $V_n(r_0) = 0,55 \pm 0,1$ ккал/моль. Ход этой зависимости обнаруживает два дополнительных излома. Так как положение изломов описывается выражением $V_n(r_0) + v(\hbar\nu)$, их можно объяснить образованием продуктов в различных колебательных состояниях ($v=1$ и $v=2$). Для системы $K-HI$ поведение функции вероятности носит совершенно другой характер — резкий подъем, начиная с пороговой энергии $V_n(r_0) = 0,2$ ккал/моль, а в дальнейшем отсутствие зависимости от $V(r_0)$ и слабая зависимость от E . Изучение зависимости полного сечения реакции от энергии для обеих систем показало, что сколько-нибудь заметной зависимости нет.

2. Реакции типа $K + C_nH_{2n+1}I \rightarrow KI + C_nH_{2n+1}$. Реакции этого типа, в отличие от рассмотренных выше, характеризуются сравнительно небольшим изменением величины приведенной массы. Это обстоятель-

ство позволяет даже для двух немонокинетических пучков провести количественный анализ энергий продуктов и установить наличие анизотропии их разлета. Типичная картина углового распределения продуктов для случая $K-CH_3I$ показана на рис. 10 (кривые соответствуют двум разным экспериментам, штрихами обозначена расчетная кривая). Гру-

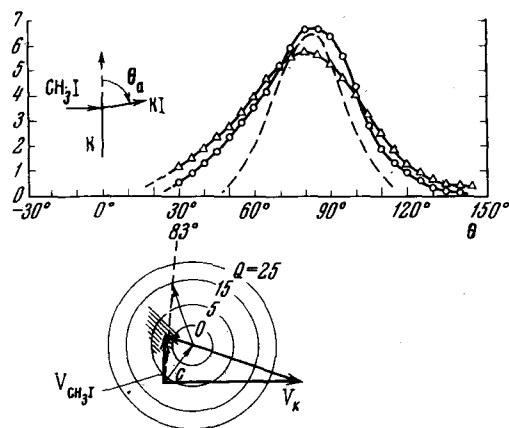


Рис. 10. Угловое распределение продуктов реакции $K + CH_3I \rightarrow KI + CH_3$ и кинематическая диаграмма, поясняющая факт сильного внутреннего возбуждения продуктов

бая оценка полного сечения реакции дает в случае $K-CH_3I$ величину 35 \AA^2 . Варьирование температуры источника пучка атомов K позволяло заключить²⁶, что энергия активации этой реакции мала и не превышает $0,3 \text{ ккал/моль}$. Подробный кинематический анализ для случая $K-CH_3I$ ²⁶ приводит к интересным результатам. Для молекулы продукта KI скорость отдачи в ц-системе может иметь различные направления и величину, определяемую соотношением:

$$v_{KI}' = \left[\frac{M_{CH_3}}{M_{KI}} \frac{2(E+Q)}{M_{KI} + M_{CH_3}} \right]^{1/2}$$

Концы векторов возможных скоростей, отдачи в плоском случае (рис. 10) лежат на окружностях радиуса v_{KI}' . В масштабной диаграмме рис. 10 эти окружности показаны для различных величин Q , вплоть до $Q=25 \text{ ккал/моль}$ (разность энергий разрыва связи $C-I$ и $K-I$). Из рис. 10 видно, что большим величинам Q ($Q>5$) соответствуют скорости отдачи, близкие или большие скорости центра масс S . Поэтому если при $Q=0$ диапазон возможных углов появления KI заключен между 40 и 70° , то при $Q=6 \text{ ккал/моль}$ KI может наблюдаться для любого угла в л-системе. Таким образом, из диаграммы видно, что обнаруженный максимум тока продуктов для угла $\theta_a=83^\circ$ в л-системе может объясняться только результатом анизотропного разлета с отдачей молекул KI назад («рикошет»), т. е. в направлении, противоположном скорости атомов K (в ц-системе). При учете цилиндрической симметрии разлета относительно вектора относительной скорости (рис. 10) оказывается, что наблюдаемый ток в области максимума выхода продуктов может реализовываться только при величинах Q , не превышающих 5 ккал/моль и, таким образом, $\sim 80\%$ энергии реакции идет на возбуждение продуктов.

Более точная оценка возможна при использовании механического селектора. Аналогичные результаты получены и в случае числа атомов углерода $n=2$, а также при замене атомов K на Cs или Rb ²⁶. Для систем с пропильными или бутильными группами было обнаружено отсутствие стерического влияния радикальной группы (сечения реакции одинаковы) и уменьшение конечной кинетической энергии продуктов с увеличением массы радикальной группы.

Для изученных реакций с участием галоидных алкилов недавно проведено сравнение вычисленных (с использованием электронной машины) и экспериментальных угловых распределений продуктов реакции. Было получено подтверждение качественных выводов и количественных оценок, обсуждавшихся выше, однако из расчетов следует, что экспе-

риментальные данные могут быть удовлетворительно описаны при несколько большем разбросе величин Q и χ , чем это казалось раньше. Эта неопределенность связана с отсутствием селекции скоростей³⁴.

Изучение³⁰ системы $K + CH_3Br$ при использовании монокинетического пучка атомов K обнаружило, что зависимость P от E при фиксированном значении r_0 противоположна зависимости для системы $K-HBr$ (рис. 9). Вероятность реакции P не превышает величины 0,8, резко возрастающая от нуля до этого значения при пороговой энергии, равной $V_n(r_0) = 0,25$ ккал/моль.

3. Реакции типа $X_2 + A \rightarrow XA + X$. Изучавшиеся реакции этого типа с X — галогидным, а A — щелочным атомами включены в таблицу. В случае системы $Cs-Br_2$ на кривой упругого рассеяния отсутствует радужный пик, и кривая быстро спадает даже в области относительно малых углов; эти искажения кривой рассеяния ясно указывают на большую величину сечения реакции³⁵. Сравнение формы вычисленной и экспериментальной кривых углового распределения продуктов, в отличие от рассмотренных ранее систем, обнаруживает сильное их расхождение — в частности, значительно различаются положения максимумов этих кривых. Это несоответствие удастся устранить путем проведения теоретического расчета в предположении, что атом Cs взаимодействует только с одним атомом Br и связью атомов в молекуле можно пренебречь (импульсное приближение). Эта импульсная схема соответствует отказу от модели образования комплекса — составной молекулы. Спектр возможных скоростей отдачи продуктов, как и обычно, определяется тепловым эффектом реакции и начальной энергией E ; оценки³⁵ показывают, что если конечная кинетическая энергия будет равна, например $2,2 E$, то продукты реакции окажутся «размазанными» по телесному углу 4π . Так как в экспериментах обнаружен узкий пик, распределения при $\theta_a = 8$, то следует заключить, что в поступательную энергию продуктов передается не больше 0,5—1 ккал/моль, а весь остальной запас энергии (т. е. примерно 99% от ΔD) идет на внутреннее возбуждение $CsBr$.

Согласие экспериментальной кривой и результатов расчета по импульсной схеме также приводит к заключению, что данная реакция соответствует классу реакций срывного типа. Указания на такой механизм получены для аналогичных систем в работе³⁶ с применением немонокинетических пучков K , Rb , Cs и Br_2 , I_2 , ICl , IBr . Оценка полного сечения реакции для указанных систем приводит к величинам порядка 100 \AA^2 . Для этих систем реакции являются сильно экзотермическими ($\Delta D = 40-50$ ккал/моль), однако конечная кинетическая энергия основной части продуктов (в области пика интенсивности) в реакциях, например, с участием молекул Br_2 , I_2 , не превышает ~ 1 ккал/моль. Таким образом, продукты оказываются сильно колебательно возбужденными (величина вращательной энергии ограничена условием сохранения углового момента). Прямые измерения скоростей продуктов с помощью селектора, проведенные недавно^{33, 37} для системы $K-Br_2$, обнаружили, что спектр внутренних энергий молекул KBr весьма широк и простирается от 4 до 17 ккал/моль. Кроме того, из экспериментальных результатов можно заключить, что угловое распределение продуктов в ц-системе соответствует вылету их вперед в пределах конуса с углом расходимости $\sim 30^\circ$.

Сильное внутреннее возбуждение продуктов имеет место и для $Cs-ICl$, $Cs-IBr$; в этом случае при оценке колебательного возбуждения следует учитывать и возможность осуществления реакций с появлением продуктов типа CsI или $CsCl$ (причем детектор не будет различать, например, молекул CsI и $CsBr$). Для рассмотренных систем боль-

шие величины сечений реакции и преимущественный вылет продуктов вперед (т. е. в сторону движения щелочного атома) также позволяет сделать вывод о срывном механизме реакции.

4. В связи с возможностью сопоставления экспериментальных данных с теоретическим анализом большой интерес представляют даже первые

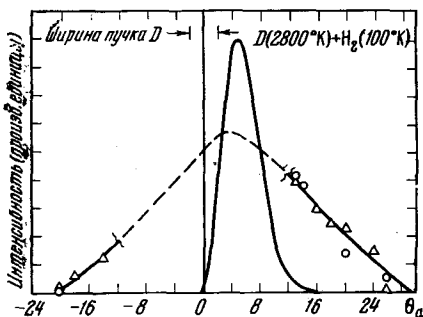


Рис. 11. Угловое распределение продуктов реакции изотопного замещения $\text{H}_2 + \text{D} \rightarrow \text{HD} + \text{H}$ (пунктир — экстраполяция экспериментальных точек, сплошная кривая — теоретический расчет)

результаты изучения реакций $\text{H}_2 + \text{D} \rightarrow \text{HD} + \text{H}$ и $\text{D}_2 + \text{H} \rightarrow \text{HD} + \text{D}$ ^{38, 39}. Наиболее подробные сведения получены в работе³⁸, где проведено сравнение теоретической и экспериментальной кривых углового распределения продуктов HD (рис. 11). Участок кривой, проведенный пунктиром на рис. 11, соответствует экстраполяции экспериментальных точек в недоступную измерениям область «тени» пучка D, содержащего малую, но заметную примесь HD. Рассчитанное угловое распределение векторов скорости центров масс показано сплошной кривой, точки соответствуют различным экспериментам. Видное на рис. 11 симметричное небольшое (на 10—15°) уширение экспериментальной кривой по сравнению с теоретической можно объяснить двояким образом. Такое уширение может иметь место либо в случае образования короткоживущего линейного комплекса, либо при сильном возбуждении молекул продуктов. Используемая в работе³⁸ схема фазового детектирования позволяет оценить времена пролета или скорости молекул HD; эта оценка несовместима со второй возможностью и поэтому предположение об образовании короткоживущего комплекса, приводящего к появлению невозбужденных продуктов, можно считать более обоснованным. Экспериментальные данные для этих реакций пока скудны и ненадежны, однако численный анализ динамики столкновений молекул H_2 и D ⁴⁰ также показывает, что для этой системы схема прямого взаимодействия предпочтительнее модели ударного комплекса.

5. В заключение обзора экспериментальных исследований химического взаимодействия в пересекающихся пучках тепловых скоростей следует рассмотреть еще одно весьма перспективное направление, использующее быстродействующие вычислительные машины для модельных расчетов элементарных реакций. Этот подход представляет интерес в двух отношениях: во-первых, он позволяет вскрыть некоторые недоступные современной экспериментальной технике детали механизма химического превращения и подсказать возможное направление дальнейших экспериментов; во-вторых, он позволяет рассчитывать на дополнение полуэмпирического метода определения поверхностей потенциальной энергии.

Использование численного метода для анализа динамики столкновений, приводящих к реакциям $\text{CH}_3\text{I} + \text{K} \rightarrow \text{KI} + \text{CH}_3$ и $\text{H}_2 + \text{D} \rightarrow \text{HD} + \text{H}$ осуществлено в работах^{40, 41}. Сущность метода заключается в непосредственном интегрировании уравнений движения для сближающихся атомов и молекул, т. е. в точном вычислении классических траекторий движения трех или более атомов. Прослеживая траектории отдельных частиц во времени, можно отобрать те, которые соответствуют появле-

нию нового связанного состояния и тем самым определить сечения реакции. Варьируя параметры расчета, можно найти наиболее благоприятные условия реализации реакций. В конкретном случае системы $K-CH_3I$ метильная группа для упрощения расчетов аппроксимируется отдельной бесструктурной частицей той же массы, потенциал взаимодействия которой с атомом I такой же, как и для CH_3 . Расчет классических траекторий столкновения таких партнеров проводится для различных начальных условий, а для получения результатов, усредненных по реальным распределениям прицельных параметров, ориентаций и фаз колебаний используется известный метод Монте-Карло⁴⁵. Опыты с пересекающимися пучками допускают прямое сравнение с результатами расчетов и если будет обнаружено соответствие одних результатов, то можно ожидать, что и другие теоретические результаты, которые не могут непосредственно сопоставляться с экспериментальными данными (из-за их отсутствия) тоже являются справедливыми. С другой стороны, сопоставляя однородные результаты расчетов и экспериментов и последовательно добиваясь их лучшего согласия, легко уточнить вид поверхности потенциальной энергии.

Может возникнуть вопрос, насколько справедливо описывать движение атомов в процессе химического взаимодействия классическими уравнениями движения. Ряд факторов указывает на такую возможность — это большие массы частиц, адиабатичность процесса химического превращения, многоквантовый характер процесса разрыва связи в исходной молекуле и образования связи в молекуле продукта и др.

Квантовомеханическая трактовка элементарных химических процессов в настоящее время находится в зачаточном состоянии. Это обстоятельство и большие математические трудности квантовых расчетов толкают к классическому рассмотрению в тех случаях, когда он оправдан. В конечном итоге оправданность классического описания должна подтверждаться согласием экспериментальных данных и расчетов.

В частности, для рассмотренной в работе⁴¹ системы $K-CH_3I$ численный расчет приводит к согласию доступных данных и позволяет найти время жизни образующихся при столкновении комплексов, их конфигурацию и ряд других интересных деталей. Одно из интересных заключений, следующих из результатов экспериментов и расчетов динамики столкновений в случае простейших реагирующих систем (например, $K-CH_3I$, H_2-D) сводится к тому, что реакция осуществляется за короткое время, соответствующее времени пролета области взаимодействия. В численных расчетах пока не было получено указаний на образование квазимолекулярных комплексов (хотя бы короткоживущих), используемых в теории переходного состояния.

* * *

Проведенное обсуждение позволяет сделать следующие выводы.

Использование ММП для изучения элементарных химических реакций (а также процессов энергообмена для внутренних степеней свободы и взаимодействия с поверхностью твердого тела) дает полезные сведения о существенных деталях механизма реакций.

Интенсивное развитие экспериментальной техники приводит к непрерывному расширению объема информации, извлекаемого в экспериментах с МП. В настоящее время становится реальным контроль не только начального состояния реагентов — молекул пересекающихся пучков, но и конечного энергетического состояния продуктов реакции. Дальнейшее расширение этих исследований возможно при использовании последних

Реагенты	Наблюдаемый продукт	Основные результаты	Примечания	Ссылки на литературу
$K-HBr$	KBr	Измерено полное сечение реакции, зависимость сечения от энергии столкновения, пороговая энергия реакции, проведен анализ энергетического состояния продуктов реакции. Определены величины колебательной и вращательной энергий продуктов	Проведено исследование систем Cs , $Rb-HBr$	1, 10, 19, 32, 33, 42, 46
$K-HCl$ $K-HI$	KCl KI	Измерено полное сечение и зависимость полного сечения реакции от энергии столкновения. Определена пороговая энергия реакции	Данные для системы $K-HCl$ получены из наблюдений упругого рассеяния	31
$K-C_nH_{n+1}I$	KI	Оценено ($n=1,2$) полное сечение реакции. Кинематическим анализом установлено, что основная часть энергии реакции идет на возбуждение внутренних степеней свободы продуктов. Установлено наличие анизотропии разлета продуктов. Проведен численный расчет динамики столкновения ($n=1,2$)	Аналогичные исследования проводились при использовании в качестве реагентов молекул изопропилового и нормальных пропилового и бутилового спиртов	26, 34, 41, 47, 48
$K-CH_3Br$	KBr	Определены полное сечение и порог реакции	Данные получены из наблюдений упругого рассеяния	30
$K-Br_2$ $K-I_2$ $K-ICl$ $K-IBr$	KBr KI KCl KBr	Сделана оценка полных сечений. Сделан вывод о срывном механизме реакции. Проведен кинематический анализ энергетического состояния продуктов. Для системы $K-Br_2$ проведено прямое измерение внутренней энергии продуктов.	Аналогичные результаты получены при замене K на Rb или Cs	17, 33, 35, 37, 43, 46, 49, 50
$K-CCl_4$ $K-CH_2I_2$	KCl KI	Предварительное изучение указывает на возможность срывного механизма	Аналогичные результаты получены при замене K на Cs	17, 43
$Rb-SCl_2$	$RbCl$	Фиксирован срывной механизм реакции. Кинематический анализ указывает на сильное возбуждение продуктов реакции		43
$K-SnCl_4$ $K-PBr_3$	KCl KBr	Предварительное исследование указывает на промежуточный механизм реакции (между срывным механизмом и образованием комплекса)		

$\text{H}-\text{D}_2$ $\text{D}-\text{H}_2$	HD	Проведена оценка дифференциальных сечений реакции. Сделано предположение о механизме. Проведены численные расчеты динамики столкновения	38—40, 45
N_2^+-D_2	N_2D^+		12
$\text{K}-\text{SnI}_4$			44, 51
Отмечено искажение кривой упругого рассеяния для систем $\text{K}-\text{SnI}_4$, HgBr_2 , HgI_2 , HgCl_2 . Сделано предположение о возможном влиянии химических реакций			

достижений в области получения интенсивных пучков электронвольтных энергий и методов их детектирования.

Доступное для данного метода изучение внутреннего энергетического состояния продуктов реакции имеет самостоятельное значение в связи с проблемой стимулированного излучения.

Сопоставление экспериментальных данных с численными расчетами динамики столкновений, сопровождающихся химическим превращением, может дать сведения о свойствах поверхностей потенциальной энергии и существенно дополнить полуэмпирический метод их определения. Численный метод позволяет также выяснить ряд недоступных экспериментально определению деталей химического взаимодействия (время жизни комплекса, его конфигурация и т. д.) и стимулирует постановку новых экспериментов по обнаружению предсказываемых этим расчетом эффектов.

Значительный интерес представляет изучение реакций при пересечении пучков, молекулы которых предварительно возбуждены. Эти исследования наиболее удобно проводить с помощью ММП.

Полученные к настоящему времени результаты и наблюдающаяся общая тенденция к расширению этих исследований приводят к выводу о необходимости быстрого внедрения и широкого использования этого метода в соответствующих исследовательских организациях нашей страны.

После сдачи рукописи обзора в редакцию вышли в свет работы, относящиеся к затрагиваемой теме^{47–58}.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. H. Taylor, S. Datz, J. Chem. Phys., **23**, 1711 (1955).
2. В. Н. Кондратьев, Кинетика химических газовых реакций. Изд. АН СССР, М., 1958.
3. В. Б. Леонас, Усп. физич. наук, **82**, 287 (1964).
4. S. Datz, W. Fite, Ann. Rev. Phys. Chem., **14**, 61 (1965).
5. S. Datz, E. H. Taylor, в кн.: Recent Research in Molecular Beams, Ac. Press, N. Y., 1959.
6. M. A. Eliason, J. O. Hirschfelder, J. Chem. Phys., **30**, 1426 (1959).
7. С. Глессстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, М., 1948.
8. С. Чепмен, Т. Г. Каулинг, Математическая теория неоднородных газов, ИЛ, М., 1962.

9. В. Б. Леонас, Е. В. Самуйлов, Теплофизика высоких температур, **4**, 710 (1966).
10. D. Beck, E. E. Greene, J. Ross, J. Chem. Phys., **37**, 2895 (1962).
11. А. Б. Камнев В. Б. Леонас, А. В. Попов, ПТЭ, **1966**, 182.
12. B. R. Turner, M. A. Finemann, J. Chem. Phys., **42**, 4089 (1965).
13. P. R. Brooks, D. R. Herschbach, Rev. Sci. Instr., **35**, 1528 (1964).
14. J. D. Carrette, L. Kerwin, Там же, **36**, 537 (1965).
15. А. П. Аверина, Л. Н. Линник, Г. И. Никитина, ПТЭ, **1965**, 5.
16. K. R. Wilson, UCRL — Report 10706, 60 (1963); РЖФиз., **1965**, 3Д125.
17. R. R. Herm, R. Gordon, D. R. Herschbach, J. Chem. Phys., **44**, 2218 (1964).
18. D. R. Herschbach, UCRL — Report 10706, 67 (1963); РЖФиз., **1965**, 3Д126.
19. R. R. Herm, D. R. Herschbach, J. Chem. Phys., **43**, 2139 (1965).
20. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика, Физматгиз, М., 1958.
21. О. Б. Фирсов, ЖЭТФ, **24**, 279 (1953).
22. А. Б. Камнев, В. Б. Леонас, ДАН, **162**, 798 (1965).
23. K. W. Ford, J. A. Wheeler, Ann. Phys., **7**, 259 (1959).
24. D. R. Herschbach, G. N. Kwei, Atomic Collision Processes, Amsterdam, 1964, стр. 972.
25. S. Datz, D. R. Herschbach, E. H. Taylor, J. Chem. Phys., **35**, 1549 (1961).
26. D. R. Herschbach, Disc. Faraday Soc., **33**, 149 (1962).
27. J. A. Norris, D. R. Herschbach, UCRL — Report 10706, 55 (1963); РЖФиз., **1965**, 4Д102.
28. F. A. Morse, R. B. Bernstein, J. Chem. Phys., **31**, 2019 (1962).
29. M. Gryzinski, Phys. Rev., **138**, 305 (1965).
30. J. Ross, E. F. Greene, XII Intern. Solvay Congr. 1, Brussel, 1962.
31. M. Ackerman, E. F. Greene, A. L. Morsund, J. Ross, J. Chem. Phys., **41**, 1183 (1964).
32. A. E. Grosser, A. R. Blythe, R. B. Bernstein, Там же, **42**, 1268 (1965).
33. A. E. Grosser, R. B. Bernstein, Там же, **43**, 1140 (1965).
34. D. R. Herschbach, G. H. Kwei, J. A. Norris, Там же, **34**, 1842 (1961).
35. S. Datz, R. E. Minturn, Там же, **41**, 1153 (1964).
36. K. R. Wilson, G. H. Kwei, J. A. Norris, R. R. Herm, I. H. Birely, D. R. Herschbach, Там же, **41**, 1154 (1964).
37. R. R. Herm, D. R. Herschbach, Bull. Am. Phys. Soc., **10**, 634 (1965).
38. S. Datz, E. H. Taylor, J. Chem. Phys., **39**, 1896 (1963).
39. W. I. Fite, R. T. Brackman, Там же, **42**, 4057 (1965).
40. M. Karplus, R. N. Porter, R. D. Sharma, Там же, **40**, 2033 (1964).
41. M. Karplus, L. M. Raff, Там же, **41**, 1267 (1964).
42. S. Datz, D. R. Herschbach, E. H. Taylor, Там же, **35**, 1549 (1961).
43. K. R. Wilson, D. R. Herschbach, Bull. Am. Phys. Soc., **9**, 709 (1964).
44. E. Gersing, E. Hundhausen, H. Pauly, Ztschr. Phys., **171**, 349 (1963).
45. Дж. Браун, Сб. Современ. математика для инженеров, ИЛ, М., 1959.
46. R. R. Herm, D. R. Herschbach, J. Chem. Phys., **43**, 2139 (1965).
47. L. M. Raff, Там же, **44**, 1202 (1966).
48. L. M. Raff, M. Karplus, Там же, **44**, 1213 (1966).
49. I. H. Birely, D. R. Herschbach, J. Chem. Phys., **44**, 1690 (1966).
50. R. E. Minturn, Sh. Datz, R. L. Becker, Там же, **44**, 1149 (1966).
51. B. Hundhausen, H. Pauly, Ztschr. Phys., **187**, 305 (1965).
52. M. Karplus, R. N. Porter, R. D. Sharma, J. Chem. Phys., **43**, 3259 (1965).
53. A. Heglein, K. Lachman, B. Knoll, Там же, **43**, 1048 (1965).
54. D. R. Herschbach, Appl. Optics Suppl., **2**, 128 (1965).
55. D. R. Herschbach, Adv. Chem. Phys., **10**, 319 (1966).
56. P. J. Knutz, E. M. Nemeth, J. C. Polanyi, S. D. Rosner, C. E. Young, Там же, **44**, 1159 (1966).
57. I. L. Rosenfeld, J. Ross, Там же, **44**, 188 (1966).
58. В. Н. Кондратьев, Усп. химии, **34**, 2081 (1965).

МГУ, Физический факультет,
Москва