

## DYNAMIKA ELEMENTÁRNÍCH CHEMICKÝCH REAKCÍ IONTŮ\*

ZDENĚK HERMAN

Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, Akademie věd České republiky, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8

Ústav fyzikální chemie, fakulta chemicko-inženýrská, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6

Došlo dne 15.V. 1997

## Úvod

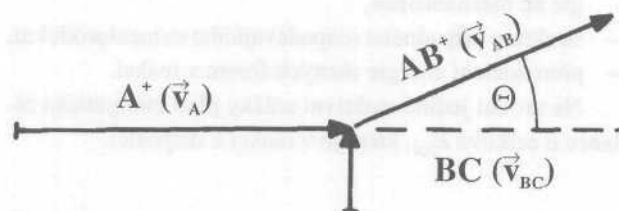
Jak probíhají elementární chemické reakce na molekulové úrovni? Co se děje během srážky dvou reaktantů? Jak se z reaktantů stávají produkty v chemické reakci? V jaké formě se ukládá energie v produktech? To jsou otázky, které se dotýkají samotné podstaty průběhu chemických procesů na úrovni srážek jednotlivých molekul. Na tyto otázky se snaží najít odpověď dynamika chemických reakcí.

Měl jsem to štěstí, že jsem mohl pracovat v tomto oboru prakticky od jeho vzniku před zhruba třiceti lety. Některé výsledky své práce o dynamice chemických reakcí iontů chci shrnout v této přednášce.

Zásadní obrat v experimentálním výzkumu dynamiky chemických reakcí *neutrálních částic* přinesl počátek šedesátých let, kdy byly poprvé sledovány chemické reakce

za podmínek jediné srážky reaktantů ve vysokém vakuu. Práce využívaly metody molekulových svazků částic, známou fyzikům už od dvacátých let z pokusů Otto Sterna a používanou k výzkumu vlastností volných atomů a molekul. Rozhodujícím krokem byl však vývoj diferenciálního detektoru, který umožnil detegovat nezávisle jednotlivé částice reaktantů (v prvních experimentech atomů alkalických kovů) a produktů (solí alkalických kovů), přičemž intenzita signálů produktů byla o mnoho řádů menší než intenzita signálů reaktantů; šlo o Langmuirův ionizační detektor, vhodně preparované rozžhavené wolframové vlákno, později kombinované s hmotnostním spektrometrem<sup>1</sup>.

Kinetika reakcí *iontů s molekulami* byla už od poloviny padesátých let sledována za podmínek jediné srážky, při čemž za reakční prostor sloužila ionizační komůrka hmotnostního spektrometru<sup>2</sup>. Obecnou chemickou reakci iontů s molekulou můžeme zapsat jako



Obr. 1. Schéma rozptylového experimentu ve zkrřížených paprscích částic

**RNDr. Zdeněk Herman, DrSc.** je vedoucím vědeckým pracovníkem Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR. Absolvoval matematicko-fyzikální fakultu Karlovy univerzity v Praze (obor fyzikální chemie a radiochemie). Od r. 1957 se v ústavu zabývá hmotnostní spektrometrií, kinetikou reakcí iontů, elementárními srážkovými procesy a od poloviny šedesátých let převážně dynamikou elementárních chemických reakcí. Po postdoktorálním pobytu v Yale University (1964-65) byl hostujícím profesorem Yale University, University of Colorado, Université de Paris-Sud(Orsay), Joint Institute for Laboratory Astrophysics (Boulder) a University of Chicago. V r. 1980 mu byla udělena Společná cena ČSAV a AV NDR, v r. 1992 v SRN (jako prvnímu českému přírodovědci) Cena Alexandra von Humboldta, v r. 1989 medaile J. M. Marci Čs. společnosti spektroskopické. Je čestným profesorem iontové fyziky na univerzitě v Innsbrucku.

\* Přednáška před vědeckou radou Fakulty chemicko-inženýrské VŠCHT v rámci řízení pro jmenování profesorem fyzikální chemie, 7.3.1996.

kde A, B, C jsou atomy nebo skupiny atomů. Jde o elementární chemický proces: zaniká v něm jedna chemická vazba (BC) a tvoří se nová chemická vazba (AB), od obvyklých reakcí neutrálních částic se liší jen tím, že jeden reaktant a jeden produkt nese kladný náboj.

Uskutečnění experimentů v oblasti *dynamiky reakcí iontů s molekulami* vyžadovalo separaci místa přípravy reaktantů, srážkového prostoru a detekce reaktantů a produktů. Metodou se stal rozptyl ve zkřížených paprscích iontů a molekul. Jaký je princip takového experimentu? Jde o to (obr. 1) připravit ve vysokém vakuu paprsky reaktantů  $A^+$  a BC s definovanými směry a energiemi (tedy s definovanými vektory rychlostí), nechat je srazit v místě překřížení, a změřit směr a rozložení energií (rychlostí) jednoho ze vzniklých produktů (obvykle  $AB^+$ ) dříve než může dojít k jeho srážce s jinou částicí. Molekulový paprsek nejčastěji definujeme jako proud částic ve vysokém vakuu s usměrněnými vektory rychlostí, takže můžeme prakticky zanedbat srážky částic uvnitř paprsku. Výsledky měření se sestavují do rozptylových diagramů produktu  $AB^+$  (závislost intenzity produktu na rychlosti a rozptylovém úhlu) a odtud v těžišťových souřadnicích (relativní diferenciální průřez) a rozdělení relativní translační energie produktů. Tyto veličiny lze přímo srovnávat s výsledky teoretických studií reakční dynamiky.

Informace o dynamice procesu se týkají především

- srážkového mechanismu reakce a vlivu srážkové energie na mechanismus,
- struktury případného rozpadávajícího se meziprojektu,
- přerozdělení energie různých forem v reakci.

Na úrovni jediné reaktivní srážky platí energetická bilance o celkové  $E_{\text{tot}}$ , která je v reakci k dispozici,

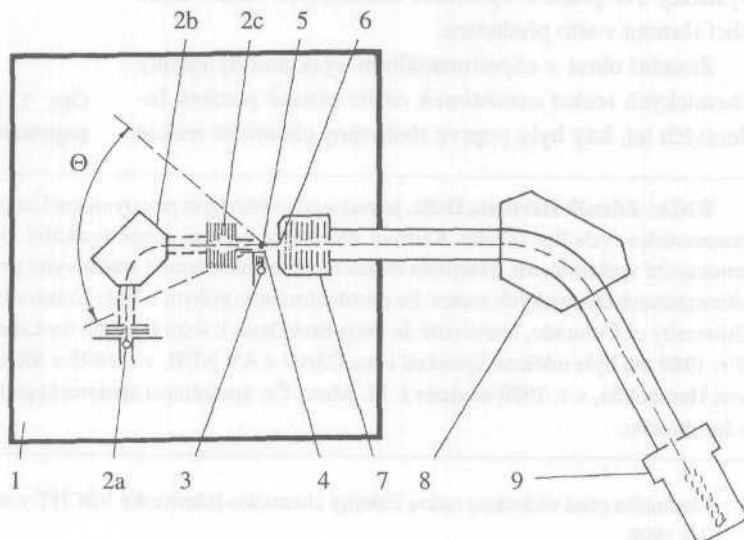
$$E_{\text{tot}} = T + V + R + (-\Delta H_R) = T' + V' + R', \quad (2)$$

kde  $T, V, R$  je relativní translační, vibrační a rotační energie částic (veličiny vztahující se k produktům jsou s apostrofem) a  $(-\Delta H_R)$  je reakční teplo exoergické reakce (rozdíl slučovacích tepel produktů a reaktantů). Jednotlivé formy energie reaktantů můžeme nezávisle měnit: jestliže definujeme srážkovou energii reaktantů (a držíme vibrační a rotační vzbuzení malé) a změříme rozložení translační energie produktů, můžeme při nejmenším říci, jakým způsobem se energie (včetně reakčního tepla) rozdělila na translační a vnitřní energii produktů.

### Experimentální zařízení

Jak se dá takový experiment uskutečnit? Na obr. 2 je schéma zařízení EVA II, které už řadu let používáme v Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského k výzkumu dynamiky reakcí iontů s molekulami (viz např. <sup>3</sup>). Aparatura se skládá z rozptylové komory a detektoru - hmotnostního spektrometru; obě části jsou diferenciálně čerpány na vysoké vakuu výkonnými difuzními pumpami ( $2000 \text{ l.s}^{-1}$  a  $250 \text{ l.s}^{-1}$ ). V rozptylové komoře jsou umístěny zdroje obou paprsků reaktantů. Zdroj iontového paprsku tvoří ionizační komůrka, v níž se ionty tvoří nárazem elektronů na neutrální molekuly. Ionty jsou vytaženy z ionizační komůrky elektrickými čláčkami a urychleny na energii 200–300 eV, příslušný iontový druh je vybrán hmotnostní analýzou v magnetickém poli a ionty jsou pak zpomaleny v 17-elementové brzdě na energii několika eV. Výsledkem je paprsek iontů reaktantu s malým úhlovým

Obr. 2. Aparatura EVA II pro výzkum rozptylu iontů ve zkřížených paprscích částic; 1 - rozptylová komora, 2 - zdroj iontového paprsku (2a - ionizační komůrka, 2b - hmotnostní selektor iontů reaktantu, 2c - zpomalovací čočka), 3 - zdroj paprsku neutrálního reaktantu (mnohokanálová tryska), 4 - rotační clonka, 5 - srážkové centrum, 6 - detekční štěrbinu, 7 - analyzátor energie, 8 - hmotnostní selektor detektoru, 9 - násobič



(obvykle  $1^\circ$  plné šířky v polovině maxima) a energetickým rozptylem (asi 0,2 eV). Tento paprsek se kříží s paprskem neutrálního reaktantu, jehož zdrojem je mnohakanálová molekulová tryska a štěrbínový kolimátor. Překřížení, reakční zóna má rozměr asi  $1 \text{ mm}^3$ . Neutrální paprsek je periodicky přerušován rotační clonkou a celý detekční systém pracuje na této modulované frekvenci – tímto způsobem se odstraňuje vliv případných srážek v pozadí mimo překřížení obou paprsků. Ionty reaktantu a ionty produktu, vzniklé v překřížení obou paprsků srážkami mezi oběma reaktanty, pak postupují beze srážky k detekční štěrbíně, za níž jsou podrobeny analýze energie v elektrostatickém analyzátoru s brzdným napětím, a jsou pak zfokusovány a urychleny do detekčního hmotnostního spektrometru. Po hmotnostní analýze jsou pak registrovány na násobiči elektronů, buzeném ionty, jako elektrický proud. Pro zajímavost: intenzity proudů reaktantu na vstupu násobiče jsou obvykle řádu pikoamperů, intenzity produktu asi o pět řádů nižší, tedy  $10^{-17}$ – $10^{-18} \text{ A}$ , t.j. řádu 100–10 částic. $\text{s}^{-1}$ ; detekce tedy spočívá především v registraci velmi malých elektrických signálů. Základní změřené údaje jsou úhlová rozdělení intenzity iontového reaktantu a produktu a profily energie těchto částic u řady rozptylových úhlů. Z těchto dat je pak možno sestavit výše zmíněný diagram produktu reakce a odvodit další informace o dynamice procesu.

Tabulka I ukazuje soubor elementárních procesů, jejichž dynamikou jsme se během řady let v ústavu zabývali (a výsledky publikovali). Je na místě poznamenat, že výzkum dynamiky jednoho procesu vyžaduje obvykle intenzivní práci po dobu při nejmenším několika měsíců. – Studované reakce se dají rozdělit do několika kategorií, z nichž každá představuje určitou stránku problému dynamiky elementárních procesů. V dalším probereme některé důležité výsledky obecně, které z tohoto výzkumu vyplynuly.

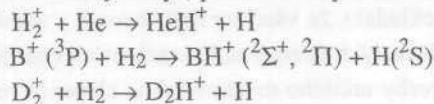
## Přímý mechanismus v reakcích iontů s molekulami

Pro první příklad se vrátíme do doby ještě před pražskými výzkumy dynamiky, do doby mého postdoktorálního působení na Yale University v polovině šedesátých let. V té době jsme postavili první stroj pro sledování dynamiky chemických reakcí iontů ve zkřížených paprscích částic (EVA I)<sup>4</sup> a jedna z prvních reakcí, kterou jsme se zabývali, byla jednoduchá reakce, v níž vzniká protonovaný argon<sup>5</sup>

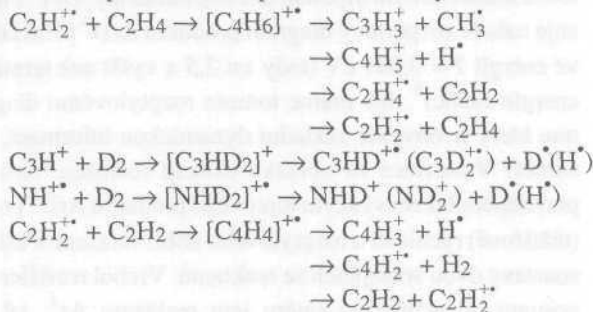


Tabulka I  
Dynamika reakcí iontů s molekulami studovaná v Praze

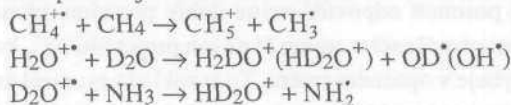
Jednoduché systémy (zpracované experimentálně i teoreticky)



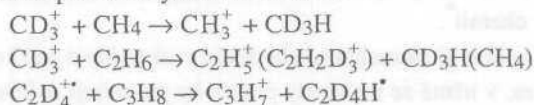
Tvorba meziprojektu-komplexu v chemických reakcích



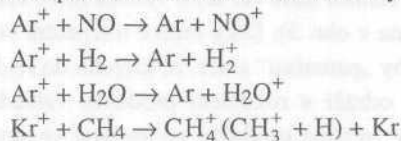
Reakce probíhající několika konkurenčními mechanismy



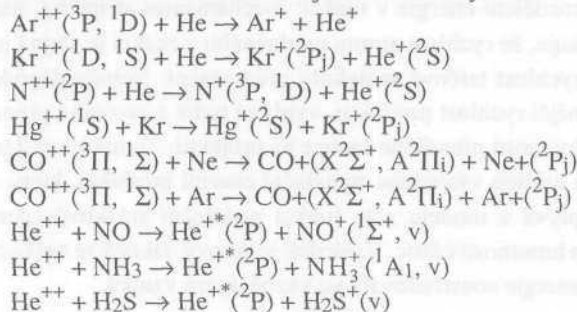
Reakce přenosu hydridového iontu



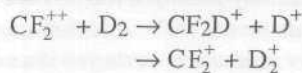
Reakce přenosu elektronu mezi kationty a molekulami



Přenos elektronu v reakcích dvojnásobně nabitých iontů



Chemické reakce dikationtů



(deuterium místo vodíku bylo použito z kinematických důvodů). Hned na této reakci se podařilo dokázat, že chemické reakce iontů mohou probíhat přímým, impulzivním mechanismem i při prakticky termálních energiích. Dříve se totiž předpokládalo, že všechny reakce iontů s molekulami budou při malých (termálních) srážkových energiích probíhat za tvorby určitého meziprojektu, slepence reaktantů, díky silně atraktivním silám, které působí mezi iontem a indukovaným dipolem terčové molekuly. Obr. 3 ukazuje nahoře rozptylový diagram produktu  $\text{ArD}^+$  při srážkové energii  $T = 0,081$  eV (tedy asi 2,5 x vyšší než termální energie částic)<sup>6</sup>. Jak máme tomuto rozptylovému diagramu, který je obvykle základní dynamickou informací, rozumět? Vrstevnice na obrázku ukazují rozložení hustoty pravděpodobnosti výskytu iontového produktu  $\text{ArD}^+$  určité (těžišťové) rychlosti a rozptylového úhlu, vztažené k těžišti soustavy dvou srážejících se reaktantů. Vrchol rozdělení je posunut od těžiště ve směru letu reaktantu  $\text{Ar}^+$ , jak je schematicky znázorněno pod rozptylovým diagramem, a to tak, že posunutí odpovídá velmi dobře prostému přenosu hybnosti přenášeného atomu H na ion projektilu  $\text{Ar}^+$ , který se pohybuje v opačném směru. To je základ t.zv. mechanismu *stripping*, který byl popsán původně pro jaderné reakce částic s atomovým jádrem, ale nalezl pozoruhodnou analogii v chemii\*.

Na úrovni elementární chemické reakce jde o srážkový proces, v němž se reaktanty prakticky jen míjejí, a během interakční doby, srovnatelné s vibrační periodou, dochází k uspořádanému zániku staré (D-D) a vzniku nové vazby  $\text{Ar}^+-\text{D}$  (viz schéma v obr. 3). Díky krátké interakční době si reaktanty jakoby „pamatují“ směr, ze kterého do reakce vstupují a to se odráží v rozdělení produktu vzhledem k těžišti soustavy: většina produktu se nachází ve směru letu projektilu  $\text{Ar}^+$ . Krátká interakce má také vliv na přerozdělení energie v reakci: mechanismus stripping implikuje, že rychlost atomu uvolněného v reakci je stejná jako rychlost terčové molekuly před reakcí. Nejpravděpodobnější rychlost produktu, vyplývá tudíž z prostého přenosu hybnosti přenášené částice na projektil. To má za následek i určitou výslednou translační energii produktů, která vyplývá z modelu a je funkcí počáteční srážkové energie a hmotností částic. Výsledek je takový, jakoby se velká část energie soustředovala ve vazbě, která vzniká.

\* Tato analogie mezi mechanismy jaderných reakcí, které probíhají při srážkových energiích řádu MeV mezi jadernými částicemi, vázanými spolu silami řádu rovněž MeV, a mechanismy chemických reakcí, probíhajícími při srážkových energiích  $10^{-2}$ – $10$  eV mezi částicemi vázanými v molekulách vazebnými silami řádu několika eV, platí i pro jiné mechanismy elementárních chemických procesů; chemici mají tu výhodu, že znají povahu sil, působících mezi částicemi.

Obr. 3 dole ukazuje pak rozptylový diagram produktu  $\text{ArD}^+$  z reakce (5) při daleko vyšší, hypertermální srážkové energii 2,27 eV. Vyplývá z něho, že reakce si zachovává přímý mechanismus stripping i v oblasti vysokých srážkových energií. Obecný závěr mnoha studií byl, že impulzivní mechanismus typu stripping je univerzálním srážkovým mechanismem většiny jednoduchých reakcí při vysokých srážkových energiích (zhruba do 10 eV; při ještě vyšších srážkových energiích je energie, která je v reakci k dispozici, obvykle tak velká, že chemické produkty zcela podléhají disociaci a ztrácí zde smysl mluvit o chemické reakci).

Studium další elementární reakce, o kterém se chci zmínit, bylo jedním z prvních případů, kdy se podařilo uskutečnit komplexní experimentální (reaktivní rozptyl ve zkřížených paprscích částic) a teoretický (výpočet kvaziklasických trajektorií na příslušné hyperploše potenciální energie) výzkum elementární chemické reakce iontu, srovnat výsledky a na základě souhlasu dojít k detailnímu popisu dynamiky procesu<sup>7</sup>. Reakce protonace helia

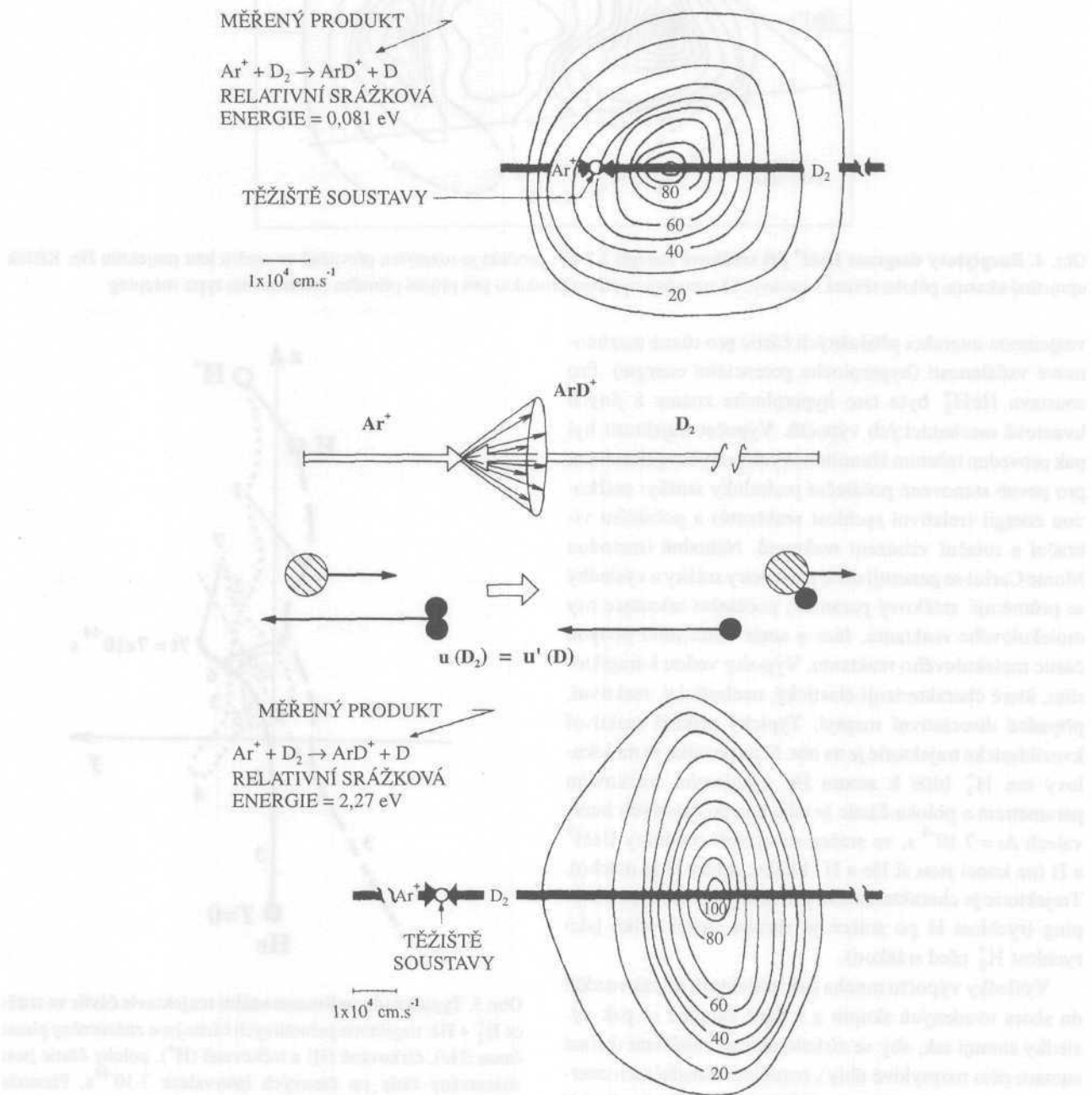


je jednou z mála *adiabatických* chemických reakcí iontů, t.j. probíhá na jediné hyperploše potenciální energie při celkovém obsahu energie v soustavě pod 10 eV (u většiny chemických reakcí iontů mohou v soustavě probíhat paralelně procesy přenosu náboje, typicky neadiabatické procesy, jejichž průběh vyžaduje více než jednu hyperplochu potenciální energie). Reakce je endoergická o 0,8 eV s reaktanty v základním vibračním stavu, exoergickou se stává pro vibrační vzbuzení reaktantu  $\text{H}_2^+$  ( $v \geq 3$ ). Obr. 4 ukazuje rozptylový diagram produktu  $\text{HeH}^+$  při srážkové energii  $T = 2,7$  eV s paprskem reaktantů  $\text{H}_2^+$ , který obsahoval molekulové ionty s různým vibračním vzbuzením (zastoupené podle Franckových-Condových faktorů při ionizaci), takže hlavní příspěvek k tvorbě produktu pocházel právě z exoergických kanálů pro  $\text{H}_2^+$  ( $V \geq 3$ ). Z rozptylového diagramu vyplývá, že mechanismus reakce je impulzivní, typu stripping; projektilem je tentokrát neutrální He, které utrhne z molekulového iontu vodíku proton. V souhlase s modelem je nejpravděpodobnější rychlost produktu ve směru letu He a její velikost odpovídá prostému přenosu protonu na atom He, pohybujícího se v opačném směru

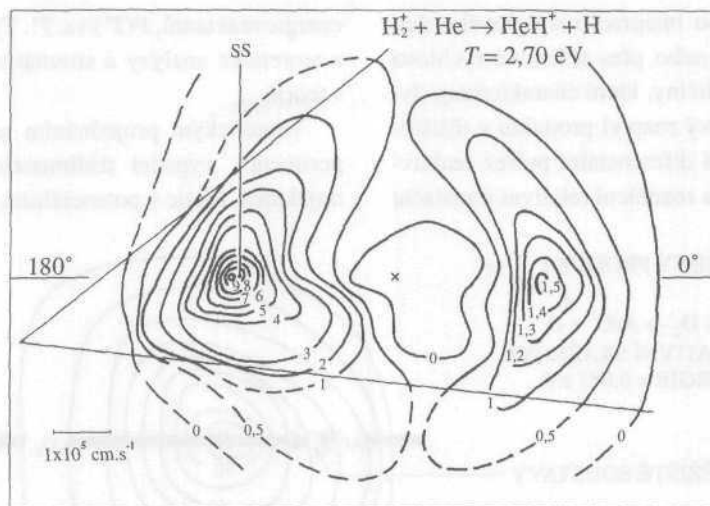
(bod SS v obr. 4). Vhodnou integrací rozptylového diagramu přes těžištové úhly nebo přes těžištové rychlosti produktu lze získat další veličiny, které charakterizují dynamiku procesu. Jde o úhlový rozptyl produktu v těžištvých souřadnicích (relativní diferenciální průřez reaktivního procesu),  $(P(\vartheta))$  vs.  $\hat{u}$ , a rozdělení relativní translační

energie reaktantů,  $P(T^*)$  vs  $T^*$ . Tyto veličiny lze také získat z teoretické analýzy a srovnat tak výsledky experimentu s teorií.

Teoretickým projednáním reakce je „počítačový experiment“, výpočet třídízenzionálních kvaziklasických trajektorií částic v potenciálním poli, které charakterizuje



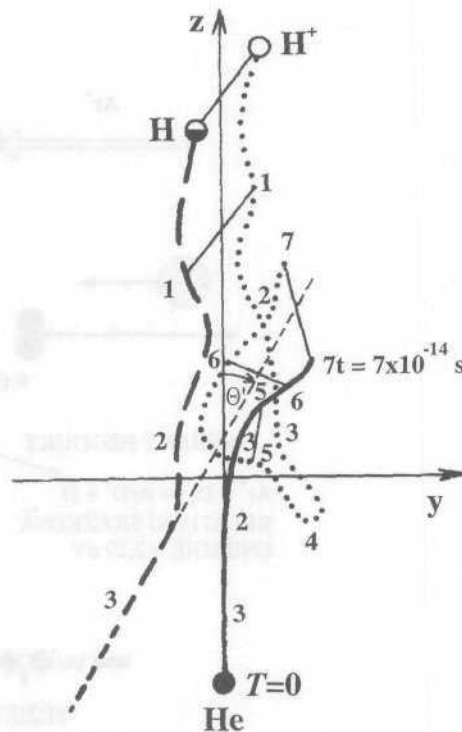
Obr. 3. Příklad přímého srážkového mechanismu stripping - reakce tvorby  $\text{ArD}^+$ . Shora dolů: rozptylový diagram produktu  $\text{ArD}^+$  při slabě hypertermální srážkové energii 0,081 eV; schéma rozptylu, ukazující převážně rozptyl ve směru letu projektilu; schéma mechanismu stripping; rozptylový diagram  $\text{ArD}^+$  při vysoce hypertermální (zhruba 30x vyšší než nahoře) srážkové energii 2,27 eV



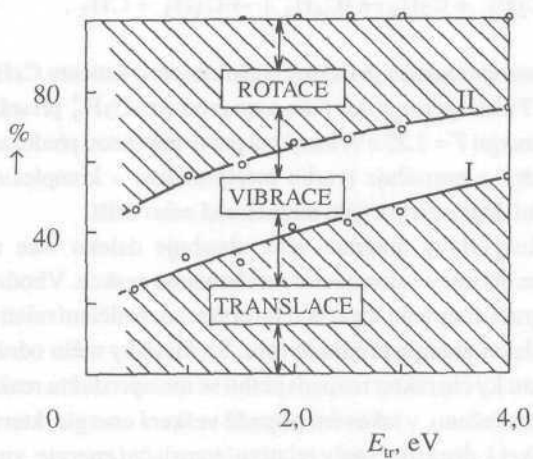
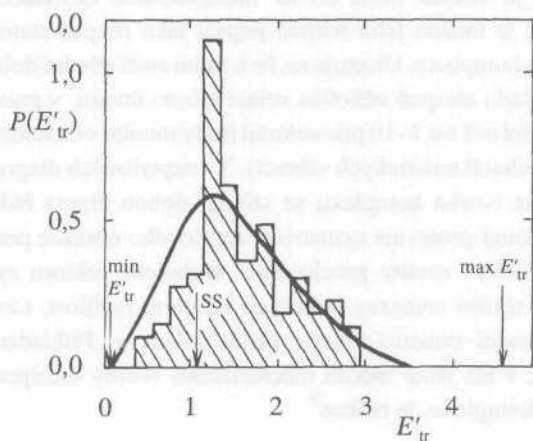
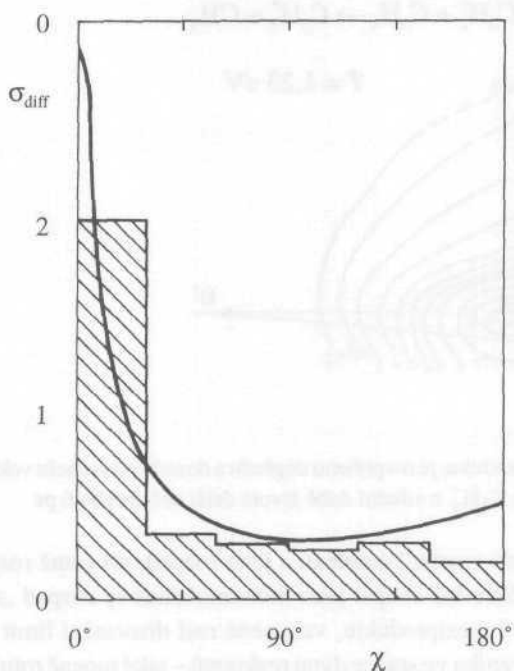
Obr. 4. Rozptylový diagram  $\text{HeH}^+$  při srážkové energii 2,7 eV: produkt je rozptýlen převážně ve směru letu projektilu He. Křížek uprostřed ukazuje polohu těžiště soustavy, SS označuje rychlost produktu pro případ přímého mechanismu typu stripping

vzájemnou interakci příslušných částic pro různé meziatomové vzdálenosti (hyperplocha potenciální energie). Pro soustavu  $\text{HeH}_2^+$  byla tato hyperplocha známa z jiných kvantově mechanických výpočtů. Výpočet trajektorií byl pak proveden řešením Hamiltonových pohybových rovnic, pro pevně stanovené počáteční podmínky srážky: srážkovou energii (relativní rychlost reaktantů) a počáteční vibrační a rotační vzbuzení reaktantů. Náhodně (metodou Monte Carlo) se generují další parametry srážky a výsledky se průměrují: srážkový parametr, počáteční orientace osy molekulového reaktantu, fáze a směr vibračního pohybu částic molekulového reaktantu. Výpočty vedou k trajektoriím, které charakterizují elastický, neelastický, reaktivní, případně disociativní rozptyl. Typický příklad reaktivní kvaziklasické trajektorie je na obr. 5: na počátku se molekulový ion  $\text{H}_2^+$  blíží k atomu He s nulovým srážkovým parametrem a poloha částic je udávána po časových intervalech  $\Delta t = 7 \cdot 10^{-14}$  s, ve srážce se vytvoří produkty  $\text{HeH}^+$  a H (na konci jsou si He a  $\text{H}^+$  blízko, druhý H je daleko). Trajektorie je charakteristická pro přímý proces typu stripping (rychlost H po srážce je zhruba stejně velká jako rychlost  $\text{H}_2^+$  před srážkou).

Výsledky výpočtu mnoha tisíc trajektorií se pak rozdělí do shora uvedených skupin a v dané skupině se pak výsledky sumují tak, aby se získalo úhlové rozdělení (přímá sumace přes rozptylové úhly), rozdělení translačních energií (sumace přes rychlosti produktu), rozdělení vibrační a rotační (ze zachování úhlového momentu hybnosti) energie molekulového produktu. První dvě teoretické informace lze přímo srovnat s experimentálními výsledky roz-



Obr. 5. Typická (dvoudimenzionální) trajektorie částic ve srážce  $\text{H}_2^+ + \text{He}$ : trajektorie jednotlivých částic jsou znázorněny plnou čarou (He), čárkovaně (H) a tečkovaně ( $\text{H}^+$ ), polohy částic jsou znázorněny čísly po časových intervalech  $7 \cdot 10^{-14}$  s. Přestože srážkový parametr je roven nule, iontový produkt se pohybuje ve směru letu projektilu, druhý produkt pak jakoby se reaktivního procesu vůbec neúčastnil, pokračuje dál zhruba s rychlostí původního reaktantu  $\text{H}_2^+$  (charakteristika stripping mechanismu)



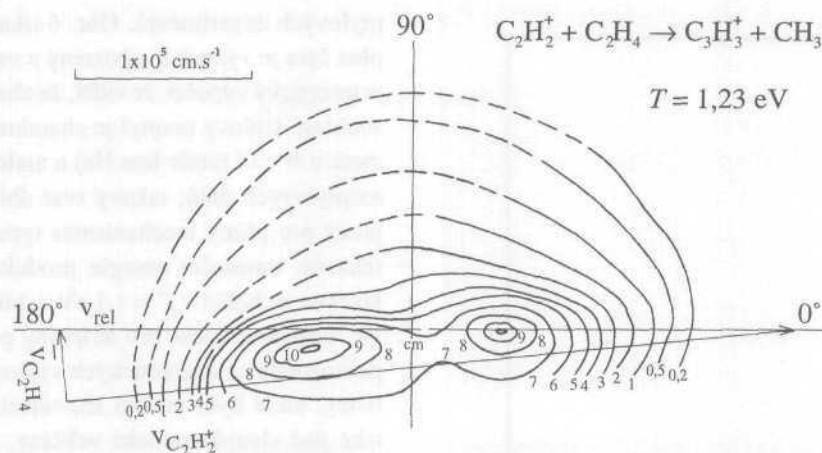
pylových experimentů. Obr. 6 ukazuje takové srovnání: plná čára je výsledek odvozený z experimentu, histogram je teoretický výpočet. Je vidět, že oba výsledky velmi dobře souhlasí. Úhlový rozptyl je charakterizován ostrým maximem u  $\hat{u} = 0^\circ$  (směr letu He) a malou intenzitou u větších rozptylových úhlů; takový tvar úhlového rozptylu je typický pro přímý mechanismus typu stripping. Rozdělení relativní translační energie produktů v obr. 6b je dáno křivkou vrcholící u  $T = 1,1$  eV, v blízkosti translační energie, charakteristické pro stripping proces (SS). Shoda experimentálních a teoretických výsledků pro dynamické veličiny, které bylo možno srovnávat, dává předpoklad, že také jiné charakteristické veličiny, získané výpočtem ale nesnadno přístupné experimentálně, jsou věrohodné (např. rozdělení vibrační a rotační energie produktu  $\text{HeH}^+$ ). Dolní část obr. 6 pak ukazuje rozdělení úhrnné energie, která je v reakci k dispozici, mezi translační, vibrační a rotační energii produktů. Odtud pak vyplynul důležitý závěr, že se vzrůstající srážkovou energií reaktantů frakce celkové energie v relativní translační energii produktů poněkud stoupá (jak bylo možno očekávat u stripping procesu), podíl vibrační energie zůstává zhruba konstantní a podíl rotační energie zvolna klesá.

Další výsledky teoretických výpočtů kvaziklasických trajektorií pro tento systém vedly k údajům o celkových průřezech reakce v závislosti na translační, vibrační i rotační energii reaktantů a ke stanovení vlivu těchto různých forem energie na úhlový rozptyl a na rozdělení translační, vibrační a rotační energie produktů<sup>8</sup>.

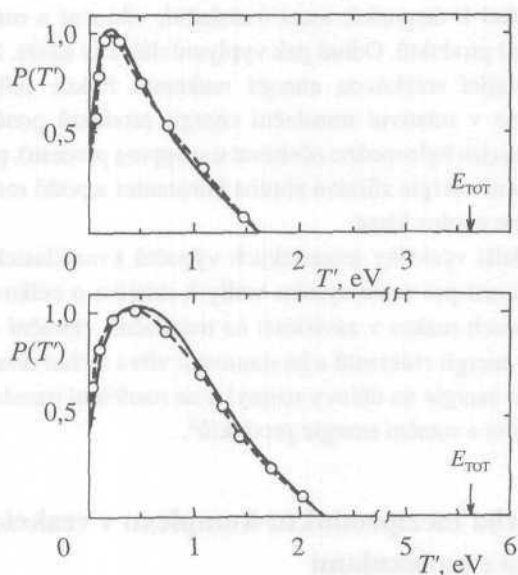
## Tvorba meziprojektu-komplexu v reakcích iontů s molekulami

Přímý, impulsivní mechanismus přirozeně není jediným srážkovým mechanismem chemických reakcí iontů. Jeho protipól tvoří mechanismy, zahrnující tvorbu meziprojektu, *komplexu s dlouhou dobou života*. K tomu, aby reakce probíhala přes tvorbu takového meziprojektu, je třeba, aby srážkový meziprojekt (nebo některé z jeho v re-

Obr. 6. Srovnání experimentálních (křivka) a teoreticky vypočtených (histogram) hodnot, charakterizujících dynamiku reakce (4): nahore úhlový rozptyl v těžišřových souřadnicích, uprostřed rozdělení relativní translační energie produktů, dole rozdělení úhrnné energie, která je v reakci k dispozici, mezi translační, vibrační a rotační energii produktu v závislosti na srážkové energii



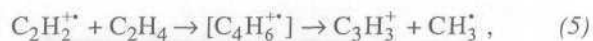
**Obr. 7. Rozptylový diagram  $C_3H_3^+$  z reakce (5).** Prakticky stejné množství produktu je rozptýleno dopředu a dozadu od vrcholu vektoru těžišové rychlosti (cm), to ukazuje, že produkt se tvoří rozpadem komplexu  $C_4H_6^+$  o střední době života delší než zhruba 6 ps



**Obr. 8. Rozdělení relativní translační energie produktů reakce (5) při srážkových energiích 1,76 eV (nahore) a 3,75 eV (dole).** Body spojené čárkovaně jsou experimentálním výsledkem, získaným vhodnou integrací rozptylových diagramů, plná čára je teoretický výpočet podle Klotsova modelu rozpadu statistického komplexu.  $E_{TOT}$  označuje celkovou energii, která je v reakci k dispozici (viz rovnice (2))

akci přístupných izomerů) byl termodynamicky stabilnější než produkty nebo reaktanty dané elementární reakce. To implikuje minimum (nebo minima) na hyperploše potenciální energie mezi reaktanty a produkty, v oblasti interakce všech účastněných částic. Takovou elementární chemickou reakci je pak možno zpracovat jako dvě „půl-

reakce“: tvorbu komplexu a jeho rozpad, při čemž rozpad komplexu lze chápat jako monomolekulový rozpad „molekuly“ meziprojektu, vzbuzené nad disociační limit a - díky vzniku ve srážce dvou reaktantů - také mocně rotující. Pokud je střední doba života meziprojektu dostatečně dlouhá, je možno jeho rozpad popsat jako rozpad statistického komplexu. Ukazuje se, že k tomu stačí střední doba života řádu alespoň několika rotací tohoto útvaru, v praxi tedy delší než asi 1–10 pikosekund (tedy mnoho vibračních period charakteristických vibrací). V rozptylových diagramech se tvorba komplexu se střední dobou života řádu pikosekund projevuje symetrií rozptylového obrazce produktu kolem roviny procházející vrcholem vektoru rychlosti těžiště soustavy kolmo na relativní rychlost, t.zv. předozadní symetrií kolem těžiště soustavy. Příkladem reakce, v níž jsme našli mechanismus tvorby meziprojektu-komplexu, je reakce

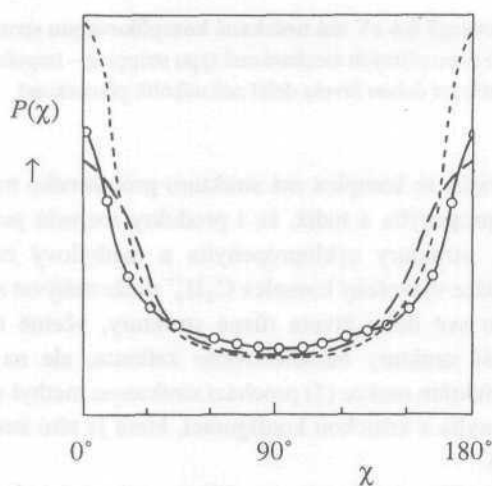


kde meziprojektu je izomer butadienového kationtu  $C_4H_6^+$ . Obr. 7 ukazuje rozptylový diagram produktu  $C_3H_3^+$  při srážkové energii  $T = 1,23$  eV, který má právě popsanou předozadní symetrii a naznačuje tvorbu meziprojektu - komplexu se střední dobou života řádu pikosekund nebo delší.

Rozptylový diagram však obsahuje daleko více než pouze obecnou informaci o mechanismu reakce. Vhodnou integrací diagramu lze získat informaci o rozdělení relativní translační energie produktů (obr. 8), které by mělo odrážet statistický charakter rozpadajícího se meziprojektu reakce. Zhruba řečeno, v takovém případě veškerá energie, která je v reakci k dispozici (tedy relativní translační energie, vnitř-

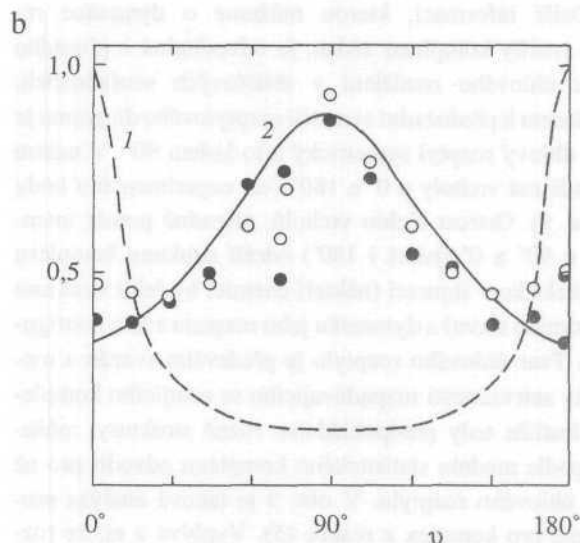
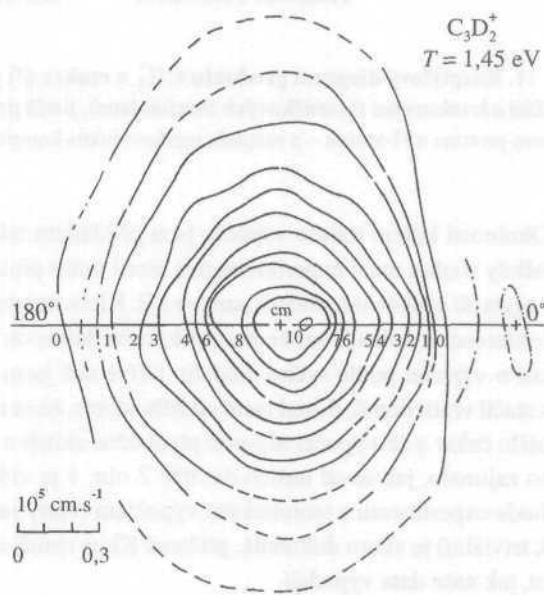
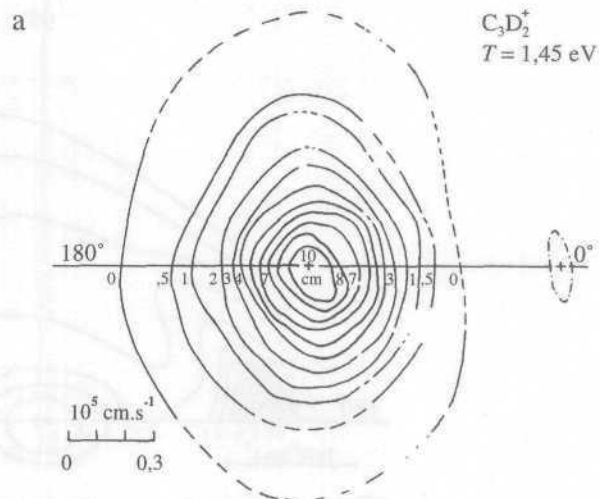


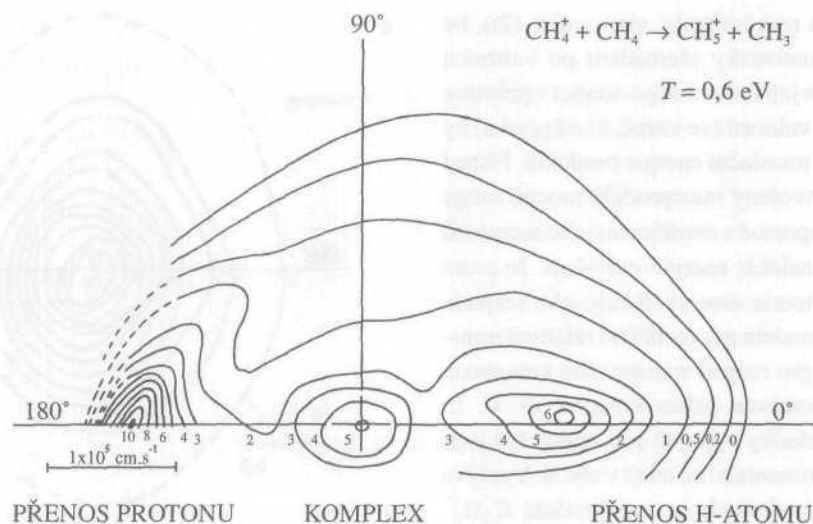
ní vzbuzení reaktantů a reakční teplo, viz rovnice (2)), by se měla v komplexu statisticky přerozdělit po vnitřních stupních volnosti. Pouze její frakce, odpovídající průměru energii na jeden stupeň volnosti (ve vazbě, která praská) by měla přejít do relativní translační energie produktů. Příklad je složitější o to, že vytvořený meziprodukt mocně rotuje a centrifugální efekty, spojené s rozdělením jeho momentů hybnosti, rozložení translační energie ovlivňují. Je proto třeba využít představy teorie monomolekulového rozpadu k vytvoření vhodného modelu pro rozdělení relativní translační energie produktů pro rozpad statistického komplexu. Takový model byl zpracován naším kolegou, dr. C. E. Klotsem v USA, a výsledky výpočtů pro reakci (5) jsou srovnány s našimi experimentálními údaji v obr. 8. Vyplývá z nich, že za daných podmínek se meziprodukt  $C_4H_6^+$  choval jako statistický komplex.



**Obr. 9. Úhlové rozdělení produktů reakce (5),  $P(\chi)$  - % ( $\chi$  je rozptylový úhel v těžiškových souřadnicích). Body spojené plnou čarou jsou výsledkem experimentu (z rozptylového diagramu v obr. 7), ostatní křivky jsou výsledkem modelových výpočtů pro různé konfigurace methyl-cyklopropenylia: tečkované pro C-C3H3...CH3 ve vzdálenosti 0,15 nm v rovině kruhu, čárkované pro stejnou délku vazby C-C, avšak svírající s rovinou kruhu úhel 50°; tato struktura odpovídá také nejlépe struktuře kritické konfigurace rozpadávajícího se komplexu**

**Obr. 10. Rozptylové diagramy dvou izotopických variant produktů reakce (6) při srážkové energii 1,45 eV (horní část obrázku). Analýza úhlového rozdělení těchto produktů (dole) ukazuje jednoznačně, že produkt je výsledkem rozpadu cyklického meziproduktu C-C3HD2 (modelový výpočet 2 (plná čára), experimentální body z integrace rozptylových diagramů,  $C_3D_2^+$  plné kroužky,  $C_3HD^+$  otevřené kroužky); kdyby kritickou konfigurací meziproduktu byla otevřená, lineární struktura 1-C3HD2<sup>+</sup>, očekávali bychom úhlové rozdělení naznačené čárkovaně (1)**





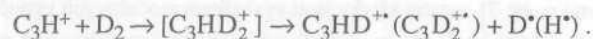
**Obr. 11. Rozptylový diagram produktu  $\text{CH}_5^+$  z reakce (7) při srážkové energii 0,6 eV má nečekaně komplikovanou strukturu, svědčící o konkurenci tří srážkových mechanismů, jimiž produkt vzniká: dvou přímých mechanismů typu stripping - impulzivního přenosu protonu a H-atomu - a rozpadu meziproductu-komplexu  $\text{C}_2\text{H}_8^+$  se střední dobou života delší než několik pikosekund**

Okolnosti kolem tohoto výpočtu jsou příkladem toho, jak někdy souhra mezi experimentem a teorií může překonat i nejzazší očekávání: potkali jsme se s E. Klotsem tehdy na konferenci a dohodli se, že mu pošlu naše data a on se pokusí o výpočet podle svého modelu. Dříve než jsem se však stačil vrátit domů, dostal jsem od něho dopis, že se mu nechtělo čekat a že výpočet alespoň předběžně zkusil a že by ho zajímalo, jak se od našich dat liší. Z obr. 8 je vidět, že shoda experimentu s teoretickým výpočtem (který není nijak triviální) je skoro dokonalá, přičemž Klotse neměl ani zdání, jak naše data vypadají.

Další informaci, kterou můžeme o dynamice reakce tvorby komplexu získat, je odvoditelná z přesného tvaru úhlového rozdělení v těžišťových souřadnicích. Vzhledem k předozadní symetrii rozptylového diagramu je také úhlový rozptyl symetrický a to kolem  $90^\circ$ . V našem případě má vrcholy u  $0^\circ$  a  $180^\circ$  (viz experimentální body v obr. 9). Ostrost těchto vrcholů, případně poměr intenzity u  $90^\circ$  a  $0^\circ$  (jakož i  $180^\circ$ ) odráží strukturu komplexu v kritické konfiguraci (někteří chemici by řekli strukturu tranzitního stavu) a dynamiku jeho rozpadu z této konfigurace. Tvar úhlového rozptylu je především svázán a momenty setrvačnosti rozpadávajícího se rotujícího komplexu. Jestliže tedy předpokládáme různé struktury, můžeme podle modelu statistického komplexu odvodit pro ně tvar úhlového rozptylu. V obr. 9 je taková analýza provedena pro komplex z reakce (5). Vyplyvá z ní, že roz-

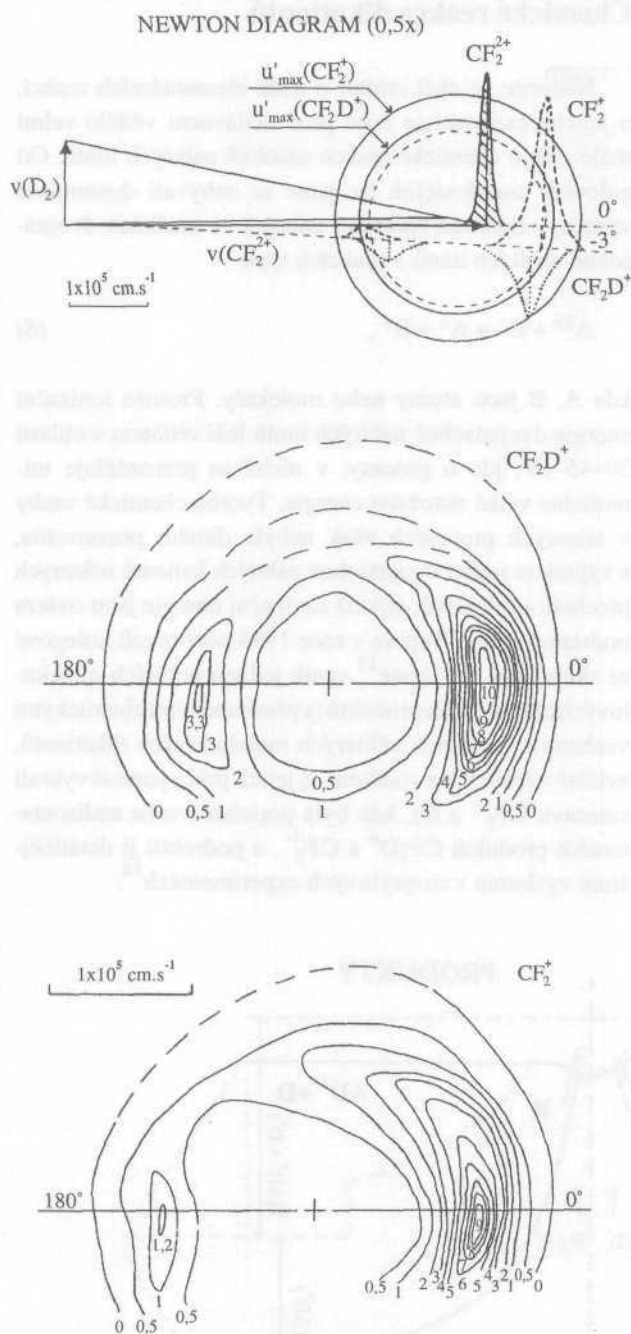
padávající se komplex má strukturu protaženého methylcyklopropenyliu a tudíž, že i produkty rozpadu jsou ion  $\text{C}_3\text{H}_3^+$  struktury cyklopropenyliu a methylový radikál. Ve srážce vytvořený komplex  $\text{C}_4\text{H}_6^{++}$  může nabývat zřejmě během své doby života různé struktury, včetně nejstabilnější struktury butadienového kationtu, ale na cestě k produktům reakce (5) prochází strukturou methylcyklopropenyliu a kritickou konfigurací, která je této struktuře blízka.

Jiný případ, kdy jsme využili rozptylová data k určení struktury tranzitního stavu komplexu i vznikajících produktů, je reakce<sup>10</sup>



(6)

Struktura meziproductu  $\text{C}_3\text{H}_3^+$  a produktu  $\text{C}_3\text{H}_2^{++}$  byla problémem nemalého astrofyzikálního významu (cyklické ionty a molekuly v mezihvězdném prostoru). Před našimi experimenty bylo na základě následné chemické reaktivity iontu  $\text{C}_3\text{H}_2^{++}$  navrženo, že struktura tohoto iontu z reakce (6) je cyklická. Naše rozptylové experimenty pak tento nepřímý závěr potvrdily: na obr. 10a jsou rozptylové diagramy obou izotopických variant produktu  $\text{C}_3\text{H}_2^{++}$  z reakce (6). Vznik obou produktů se statisticky zamíchanými atomy H a D, jakož i podobnost obou diagramů ukazovali na



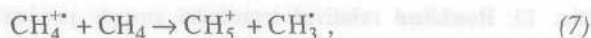
**Obr. 12. Dynamika procesů přenosu elektronu a chemické reakce ve srážkách dikationtů s molekulou (reakce 9a, b).** Nahoře schéma srážkového rychlostního diagramu rychlostním rozdělením iontových reaktantů a produktů při srážkové energii 0,6 eV, dole rozptylové diagramy produktů  $CF_2D^+$  a  $CF_2^+$ . Z tvaru a podobnosti obou diagramů vyplývá, že coulombická repule určuje dynamiku a přerozdělení energie jak v chemické reakci, tak při nedisociativním přenosu elektronu

tvorbu komplexu s dlouhou dobou života, jehož struktura ovšem mohla být lineární  $H_2CCCH^{2+}$  (o 4,6 eV stabilnější vůči reaktantům) nebo cyklická,  $c-C_3H_3^{2+}$  (zhruba o 5,4 eV stabilnější vzhledem k reaktantům). Tvar úhlového rozptylu (obr. 10b) se symetrickým rozdělením, vrcholícím u  $90^\circ$ , pak prokázal, že převládající struktura komplexu v kritické konfiguraci je cyklická („rotující talíř“); otevřená, lineární struktura („rotující doutník“) by se musela vést k úhlovému rozdělení s vrcholy u  $0^\circ$  a  $90^\circ$ , které je v obr. 10b naznačeno čárkovaně.

Z toho všeho je vidět, že analýza výsledků rozptylových experimentů může poskytnout velmi hluboký a detailní pohled na průběh elementárních chemických reakcí.

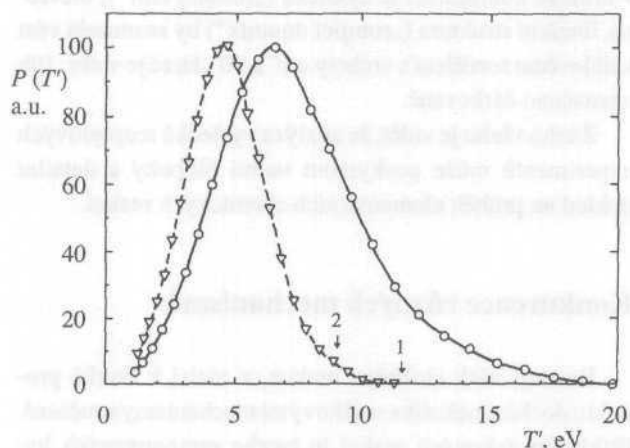
### Konkurence různých mechanismů

Existují však složitější reakce, v nichž k tvorbě produktu dochází několika srážkovými mechanismy současně. Příkladem takových reakcí je tvorba protonovaných hydridů některých prvků řady. Reakce



je procesem, v němž byla už počátkem padesátých let popsána tvorba neklasického iontu  $CH_5^+$ . Teprve naše rozptylové pokusy<sup>11</sup> však definitivně prokázaly, že produkt může vznikat třemi různými srážkovými mechanismy najednou: přímými mechanismy typu stripping, v nichž se přenáší impulsivně buď proton nebo atom H, a přes tvorbu meziprojektu, komplexu pozoruhodného složení  $C_2H_8^{3+}$ . Obr. 11 ukazuje rozptylový diagram  $CH_5^+$  z reakce (7) při srážkové energii 0,67 eV. Rozložení produktu je v něm soustředěno kolem tří maxim, z nichž maximum zcela vpravo odpovídá přenosu protonu z molekulového iontu  $CH_4^{2+}$  na molekulu  $CH_4$  strippingovým procesem, maximum zcela vpravo přenosu atomu H z  $CH_4$  na molekulový ion  $CH_4^+$  rovněž procesem typu stripping a maximum uprostřed tvorbě produktu rozpadem komplexu  $C_2H_8^{3+}$  o střední době života řádově  $10^{12}$  s. Ze závislosti na srážkové energii jsme mohli odhadnout, že vazebná energie částic v komplexu by měla být zhruba 1 eV nebo menší. Kvantově chemické výpočty iniciované naší prací pak prokázaly, že stabilita komplexu vůči disociaci na reaktanty nebo produkty v této prakticky termoneutrální reakci je 0,65 eV, při čemž izomer s nejvyšší stabilitou má pozoruhodně symetrickou strukturu  $[H_3C-H-H-CH_3]^+$ .

Podobně jako tvorba protonovaného methanu probíhají i reakce tvorby  $\text{H}_3\text{O}^{++}$  ve srážkách  $\text{H}_2\text{O}^{++}$  s molekulou  $\text{H}_2\text{O}$  (cit. <sup>3</sup>) a  $\text{NH}_3$  (cit. <sup>12</sup>) jakož i tvorba protonovaného acetonitrilu ve srážkách kationtu acetonitrilu.



Obr. 13. Rozdělení relativní translační energie produktu chemické reakce (9a) (plnou čarou) a přenosu náboje (9b) (čárkovaně) z obr. 12. Vysoký podíl translační energie z celkové energie (šipka 1) je mimořádně velký pro chemickou reakci

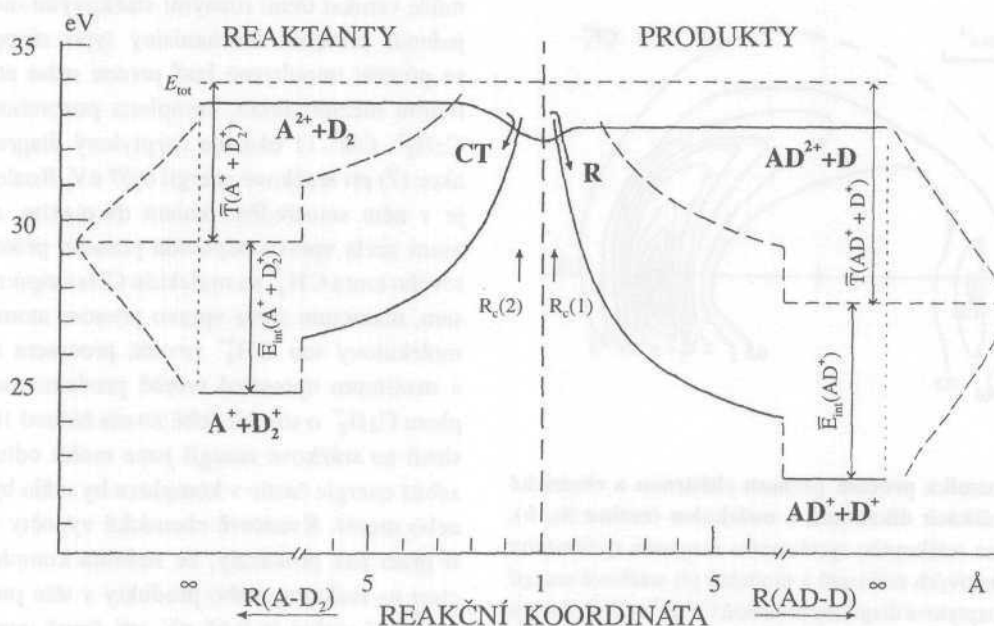
## Chemické reakce dikationtů

Nakonec se chci zmínit o třídě elementárních reakcí, o jejichž existenci se ještě před nedávnem vědělo velmi málo. Jde o chemické reakce násobně nabitých iontů. Od poloviny osmdesátých let jsme se zabývali dynamikou výměny elektronu (přenosu náboje) ve srážkách dvojnásobně nabitých iontů v reakcích typu



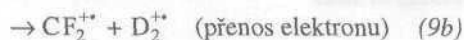
kde A, B jsou atomy nebo molekuly. Protože ionizační energie dvojnásobně nabitých iontů leží většinou v oblasti 30–45 eV, jde o procesy, v nichž se přerozděluje mimořádně velké množství energie. Tvorba chemické vazby v takových procesech však nebyla dlouho pozorována, s výjimkou reakcí dvojnásobně nabitých kationtů některých přechodových kovů, jejichž ionizační energie jsou ovšem podstatně menší. Teprve v roce 1994 pozorovali kolegové ze skupiny S. R. Leone<sup>13</sup> vznik jednou nabitých molekulových chemických produktů (s přeskupenými chemickými vazbami) v reakcích některých molekulových dikationtů,

zvláště v reakcích s vodíkem. Z jejich práce jsme si vybrali soustavu  $\text{CF}_2^{2+}$  a  $\text{D}_2$ , kde byla popsána tvorba nedisociativních produktů  $\text{CF}_2\text{D}^+$  a  $\text{CF}_2^{2+}$ , a podrobili ji detailnějšímu výzkumu v rozptylových experimentech.



Obr. 14. Modelový popis konkurence procesů přenosu náboje a chemické reakce v reakcích dikationtů, profily energie podél reakční koordináty. Detaily viz text

Obr. 12 ukazuje rozptylové diagramy těchto produktů, vznikajících v reakcích



Oba diagramy jsou si velice podobné. Už dřívější výzkumy procesů přenosu elektronu ukázaly, že charakter rozptylu v diagramu  $\text{CF}_2^{2+}$  je typický pro vznik dvou stejně nabitých produktů - kationtů, které se vzájemně odpuzují coulombickými silami. Velká část energie takových silně exoergických procesů se pak ukládá, díky této repulsi mezi produkty, do relativní kinetické energie produktů. Pro procesy výměny elektronu mezi atomovými dikationty a atomy jsme také vypracovali kvaziklasický model, který dobře popisoval dynamiku takových procesů. Podobné chování pro chemické reakce dikationtů však bylo naprostou novinkou. Obr. 13 ukazuje rozložení relativní translační energie produktů reakcí (9a, b). Z obrázku především vyplývá vysoká exoergicita procesů (dikation  $\text{CF}_2^{2+}$  je většinou v základním elektronickém stavu, malá část je ve stavu vzbuzeném). Šipky v obr. 13 odpovídají celkovým energiím, které jsou v reakci k dispozici při srážkové energii reaktantů 0,6 eV. Z obrázku vyplývá, že produkty chemické reakce se rozlétají s nejpravděpodobnější kinetickou energií okolo 6 eV, což je neslýchané vysoká kinetická energie v produktech chemické reakce. Kromě toho jeden z těchto rychlých produktů je proton (deuteron) - částice, která v chemické reakci vzniká zcela výjimečně. Vlastně neznáme příklad elementární chemické reakce iontu, v níž by vznikal jako produkt holý proton a nadto proton s tak vysokou kinetickou energií. Uvolnění kinetické energie v reakci přenosu náboje (9b) s nejpravděpodobnější hodnotou okolo 4,5 eV zhruba odpovídá hodnotám, které známe už z předchozích výzkumů procesů přenosu elektronu.

Na základě získaných výsledků jsme mohli zformulovat model, v němž jsou chemické procesy a procesy přenosu náboje dikationtů ve vzájemné konkurenci (obr. 14). Základem je hyperplocha potenciální energie dikationtu, která přesahuje z údolí reaktantů do údolí produktů. Tuto hyperplochu (nebo hyperplochy) protínají v údolí reaktantů coulombické repulsní hyperplochy potenciální energie produktů výměny elektronu. V oblastech překřížení těchto hyperploch může docházet k nediabatickým procesům výměny elektronů a vzniku produktů přenosu elektronu se značnou kinetickou energií. Pokud se částice reaktan-

tů dostanou až do údolí produktů na hyperploše dikationtu, mohou se dostat až do oblastí překřížení s hyperplochami soustavy chemických produktů (v obr. 14 označených  $\text{AD}^+ + \text{D}^+$ ) a nediabatickými procesy může dojít k vytvoření produktů s přeskupenými chemickými vazbami, které díky coulombické repulsi mají neobyčejně vysokou relativní translační energii.

Chemické reakce a procesy přenosu náboje mezi dikationty a molekulami tohoto typu představují třídu elementárních procesů v nichž se v systému vysoká energie dikationtů přeměňuje ve srážkách na energii jednou nabitých iontů. Velká část energie se při tom ukládá do translační energie produktů. Zvláště v případě chemických reakcí, procesů, v nichž zaniká stará a vytváří se nová chemická vazba, jde o elementární procesy nového typu, jejichž výzkum slibuje přinést zcela nové poznatky o přeměně různých forem energie v chemicky reaktivní soustavě s vysokým obsahem energie<sup>15</sup>.

## LITERATURA

1. *Advances in Chemical Physics*, Vol. X, *Molecular Beams* (Ross J., ed.). John Wiley, Interscience, New York 1966.
2. *Ion-Molecule Reactions* (Franklin J. L., ed.). Plenum Press, New York 1972.
3. Vančura J., Herman Z.: *Chem. Phys.* 151, 249 (1991).
4. Herman Z., Kerstetter J. D., Rose T. L., Wolfgang R.: *Rev. Sci. Instrum.* 40, 538 (1969).
5. Herman Z., Kerstetter J. D., Rose T. L., Wolfgang R.: *Discuss. Faraday Soc.* 44, 123 (1967); Herman Z., Wolfgang R.: *J. Chem. Phys.* 55, 660 (1970).
6. Herman Z., Wolfgang R., v knize: *Ion-Molecule Reactions* (Franklin J. L., ed.), sv. 1, str. 553. Plenum Press, New York 1972.
7. Schneider F., Havemann U., Zülicke L., Pacák V., Birkinshaw K., Herman Z.: *Chem. Phys. Lett.* 37, 323 (1976); Pacák V., Havemann U., Herman Z., Schneider F., Zülicke L.: *Chem. Phys. Lett.* 49, 273 (1977).
8. Schneider F., Havemann U., Zülicke L., Herman Z.: *Chem. Phys. Lett.* 48, 439 (1977); Zuhrt Ch., Schneider F., Havemann U., Zülicke L., Herman Z.: *Chem. Phys.* 38, 205 (1979).
9. Herman Z., Birkinshaw K.: *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 77, 566 (1973).
10. Sadílek M., Herman Z.: *J. Phys. Chem.* 97, 2147 (1993).

11. Herman Z., Henschman M., Friedrich B.: *J. Phys. Chem.* 93, 4916 (1990).
12. Vančura J., Herman Z.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 53, 2168 (1988).
13. Price S. D., Manning M., Leone S. R.: *J. Am. Chem. Soc.* 116, 8673 (1994).
14. Dolejšek Z., Fárník M., Herman Z.: *Chem. Phys. Lett.* 235, 99 (1995).
15. Herman Z.: *Int. Rev. Phys. Chem.* 75, 299 (1996).

**Z. Herman** (*J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic and Institute of Physical Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Dynamics of Elementary Chemical Reactions of Ions**

Studies of the author on the dynamics of ion-molecule reactions using the crossed beam scattering techniques are reviewed. Experimental methods used in these single-collision studies are described. Results of investigation of selected reactions illustrate the basic features of the direct, stripping mechanism and of complex formation in ion-molecule reactions. Reactions which proceed by several collisional mechanisms simultaneously are discussed. Dynamics of chemical reactions of dications with molecules which lead to formation of two singly charged products of rather high kinetic energy are described.