

低能离子-分子反应动力学的研究进展^{*}

胡婕^a 田善喜^{*,a,b}

(^a 中国科学技术大学 合肥微尺度物质科学国家研究中心 合肥 230026)

(^b 中国科学技术大学化学物理系 合肥 230026)

摘要 离子-分子反应是星际空间、地球大气、燃烧火焰和等离子体等各类环境中物质演化的关键步骤之一,而且此类反应还涉及到电荷转移、能量传递等基本物理化学过程。近十几年来,离子速度成像技术的引入推动了低能离子-分子反应动力学的实验研究,但仍有很多微观动力学机制有待深入探索。基于自制的交叉束离子速度成像装置,本研究组最近利用延迟线阳极探测器实现了多通道产物的三维离子速度影像的高效测量。对 Ar^+ 和小分子的电荷转移研究中,作者发现了此过程与光电离、Marcus 理论模型之间的差异;通过研究 Ar^+ 与 O_2 、 CO 的解离性电荷转移反应,揭示了奇特的立体动力学特征,分析了解离性电荷转移与纯电荷转移的动力学差异。结合国际上相关研究,作者对未来的实验技术发展与研究内容作了展望。

关键词 离子-分子反应;交叉束;离子速度成像;电荷转移;解离电荷转移

Progresses in the Study of Low-Energy Ion-molecule Reaction Dynamics^{*}

Hu, Jie^a Tian, Shanxi^{*,a,b}

(^a Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(^b Chemical Physics Department, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract Ion-molecule reaction is one of the most fundamental processes in the Earth and other planets' atmosphere, interstellar space and combustion. Basic physical chemistry processes such as charge transfer and energy transfer are frequently involved in the low-energy (several eV) ion-molecule reactions. In recent decades, the experimental study of low-energy ion-molecule reaction dynamics is highly benefit from the introduction of velocity map imaging method, but some dynamics mechanisms remain to be validated. Based on our own cross-beam ion velocity imaging apparatus, we have recently realized an efficient measurement of three-dimensional ion velocity images for multiple products by using a delay line anode detector, indicating the much higher efficiency. Upon above technique improvement, more details about the charge transfer reactions between Ar^+ and small molecules have been revealed. Here we summarize and emphasize the dynamics differences among this process, photoionization and Marcus theoretical model. Meanwhile, we obtained stereodynamic characteristics of the dissociative charge transfer reactions of Ar^+ with O_2 and CO . Moreover, comparison between the charge transfer only and dissociative charge transfer reaction indicates that the latter is not a subsequent even of the former, namely, these two processes may have completely different pathways. We also present a perspective about the experimental techniques those are potentially applicable and some interesting topics in the future.

Keywords ion-molecule reaction; crossed-beam; ion velocity map imaging; charge transfer; dissociative charge exchange

1 引言

离子-分子反应广泛存在于星际空间、地球大气、燃烧过程、等离子体等各类环境中,是其中物质演化的关键环节^[1-3]。作为基元化学反应过程,在实验室开展低能量离子与分子的碰撞动力学研究,可以获得反应速率和电荷转移、能量传递、化学键的断裂和重组等微观机制信息^[4]。以简单的电荷交换或转移(charge transfer, CT) $\text{A}^+ + \text{BC} \rightarrow \text{A} + \text{BC}^+$ 为例,越来越多的研究表明分

子间的碰撞 CT 过程并不遵守 Marcus 电荷转移理论^[5]。由于离子与靶分子之间的相互作用势,特别是电子-核运动的耦合,此类过程与相应的 BC 分子光电离有显著差异。离子与靶分子之间的相互作用势、CT 过程中的电子-核运动耦合、碰撞能量的转化等远比预期复杂得多。很多新现象随着实验技术的提高而得以被发现,但同时也急需建立更加准确的理论模型并借助高精度的理论计算验证。

^{*} Dedicated to the 10th anniversary of the Youth Innovation Promotion Association, CAS.

^{*} E-mail: sxtian@ustc.edu.cn

Received December 25, 2021; published February 22, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22003062, 21625301).

^{*} 庆祝中国科学院青年创新促进会十年华诞。

项目受国家自然科学基金(Nos. 22003062, 21625301)资助。

自 20 世纪中叶, 由于离子-分子反应参数在航天航空工业中的重要应用, 人们在实验室开展了大量的反应速率、产物物种等方面的测量和计算分析研究^[6-8]. 但是由于实验技术的限制, 其微观动力学研究还很缺乏. 近年来, 离子的速度成像(velocity map imaging, VMI)技术被引入离子-分子反应动力学实验研究中, 验证了部分理论模型, 并且发现了许多新奇的微观机制^[9-14]. 除了简单的纯粹 CT 过程, 利用 VMI 技术, 结合高精度的理论计算或模拟, 也可以获得解离性电荷交换反应(dissociative charge exchange, DCE)(例如产物 $B^+ + C$)以及其它过程的微观机制.

低能量(十几个 eV 以内)离子-分子反应 VMI 实验仅对较小的空间范围内的产物离子进行速度聚焦, 因此, 需要控制离子与分子的碰撞反应区尺寸. 反应物离子束需要脉冲化, 同时对束团的能量、时间和空间尺寸进行控制和约束. 现今国外只有少数研究组, 而国内只有我们研究组开展此方向的实验研究. 奥地利的 Wester 组从实验和理论方面, 对负离子亲核取代(S_N2)及相关反应过程进行了系统的研究工作^[11-13], 还对部分正离子分子反应过程开展了研究^[21-26]; 美国的 Farrar 组^[14,27-32]则重点研究了 C^+ 、 N^+ 、 O^+ 等原子离子和各种含氢小分子的 CT 和 DCE 过程. 我们组目前已开展了 Ar^+ 和双原子分子和多原子分子的 CT 和 DCE 研究^[9-10,15-20], 澄清了以前对碰撞 CT 过程的争议, 发现了奇特的立体碰撞反应动力学机制^[9-10].

本文将介绍 VMI 技术在离子-分子反应中的应用, 特别是我们新近建立的三维成像(3D-VMI)实验装置; 以 Ar^+ 正离子-分子反应为例, 总结了 CT 过程与光电离、Marcus 理论模型之间的差异; 以 CO 、 O_2 等分子的离子反应为例, 比较了 CT 和 DCE 过程动力学差异和立体动力学特征; 最后, 基于国内外的研究现状, 对未来的技术发展和研究内容进行了展望.

2 产物离子探测方法的发展

早期, 人们在实验室利用流动迁移(ion flow and drift)和离子回旋共振质谱(ion cyclotron resonance mass spectrum, ICR-MS)等方法开展了大量的反应速率和反应总截面的测量^[6-7]. 随后, 导向离子束(guided-beam)的应用使人们能获得粗略的产物前后向分布信息^[8], 但无法获得反应微分截面. 利用离子-分子交叉束(crossed-beam), 结合转角度离子探测技术, 则能够实现单次碰撞的产物离子能量和角度分布的信息, 并被应用于离子-分子反应研究^[33]. 起初由于较低的探测效率、受限的空间角度测量等问题, 难以得到准确完整的微分反应截面, 进而使得分析微观动力学机制的细节存在一定障碍. 直到近些年, VMI 技术能够高效率地实现全角度的离子动量分布测量的优势, 使其成为离子-分子反应研究中的有力武器, 推动相关研究进入崭新的阶段.

Weisshaar 组^[34]最早于 2002 年将 VMI 应用于离子-分子反应, Wester 组^[35]在 2006 年将此技术用于离子与分子的交叉束实验, 随后 Farrar 组^[27]摒弃转角度探测技术, 也利用 VMI 开始了一系列正离子-分子反应研究. 我们研究组在国内率先从事低能离子-分子微观反应动力学研究, 早期和国际同行一样, 基于 VMI 技术采用“荧光屏+CCD 相机”实现产物离子影像采集.

为了获得清晰的离子影像, 一般需要对产物牛顿球(Newton Sphere)做中心切片, 从而获得具有空间分布代表性特征的二维速度影像. 在“荧光屏+CCD 相机”作为探测器的实验中, 受到切片脉冲的限制, 往往在探测过程中仅能采集某一种荷质比的离子, 且切片频率较低. 最近, 我们使用延迟线阳极探测器(delay-line anode detector, DLD)代替“荧光屏+CCD 相机”, 使得测量工作频率提高了几十倍; 可以对多个不同种类产物离子的完整(三维)牛顿球信号同时采集; 利用自主开发的数据处理程序, 实现了不同种类离子的三维和切片速度影像的离线处理与数据分析^[16].

图 1 是我们改进后的三维离子速度成像装置, 脉冲离子束与超声分子束在水平面的无场反应区交叉碰撞后, 产物离子被推至上方的 VMI 系统, 保证反应区内不同位置但速率相同(方向各异)的产物离子在飞行膨胀的同时聚焦于同一牛顿球(图 1 的黄色球)壳, 而后由 DLD 根据离子在相互正交的两层 X 和 Y 的信号线与参考线的差分放大时间信号确定其在牛顿球壳中的三维空间位置. 因此, 此装置可以实现产物离子三维影像的获得, 以及不同物种产物离子的同时探测.

反应物正/负离子主要是通过电子碰撞电离样品气体的方式获得, 如 Farrar 组^[27-28,30]通过较高能量的电子(100 eV)碰撞电离解离以稀有气体为载气的样品气(如 CO 、 N_2 等)产生相应的原子离子(如 C^+ 、 N^+ 、 O^+); Wester 组^[11,35]采用类似的方式获得正离子, 而负离子利用较低能量的二次电子贴附解离的方式产生. 我们组^[36]利用低能电子碰撞电离或贴附解离的方式可以分别产生正离子或负离子. 由于 VMI 难以保证大范围空间的聚焦能力, 为获得更加清晰的离子影像, 能同时保证能量展宽和空间分布得到良好控制的脉冲离子束源成为关键. 我们组^[36]创造性地采用二次推斥的方式, 让近处的慢速离子加速追赶上前方的快速离子以实现速度补偿, 从而获得大小约 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 、能量分辨约 8% 的离子束团, 有效地提高了离子影像的分辨率.

我们研究组^[15,36]VMI 系统的设计能量分辨率是 2%, 由于离子束和分子束的能量和速度展宽, 实测的速度影像能量分辨率约为 11%; 根据 Wester 组^[35]在碰撞能 0.83 eV 时能量展宽为 0.14 eV 的表述, 可估算出其离子速度影像的能量分辨率约为 16%; Farrar 组^[27]的离子速度影像速度分辨率为 10%, 对应的能量分辨率则是 20%.

图 1 右侧为 Ar^+ 与 O_2 的 DCE 反应产物 O^+ 的三维速

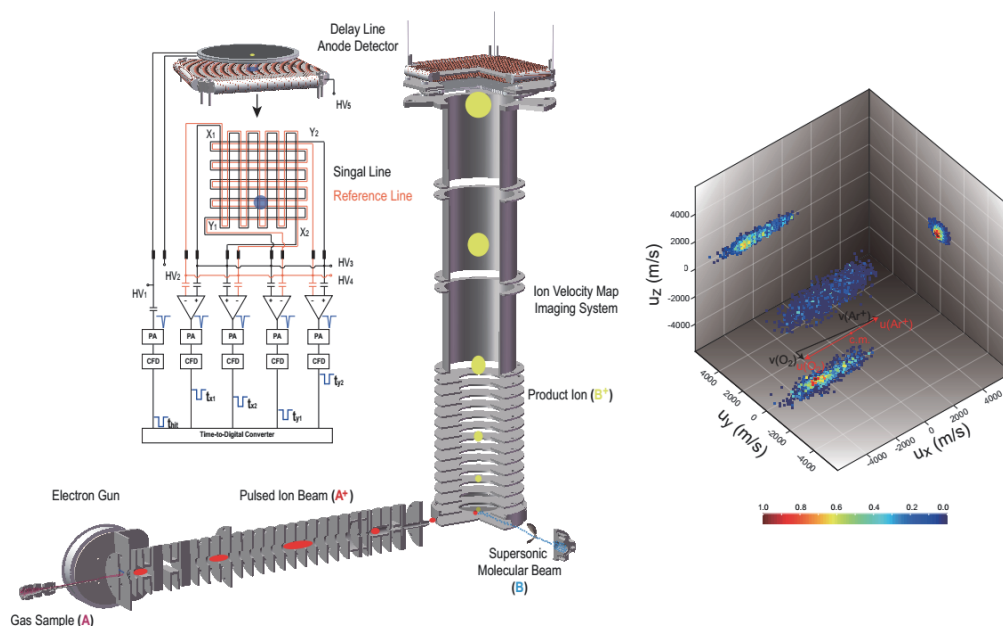


图1 延迟线阳极在低能离子-分子反应的速度成像装置中的应用

Figure 1 Application of DLD in 3D-VMI apparatus for low-energy ion-molecule reaction dynamics study

度及其投影影像,展示了显著的立体反应动力学特征.利用此装置,我们^[9-10,15-20]在研究 Ar^+ 和小分子的 CT 和 DCE 过程中发现了各种有趣的立体动力学特征,后面将详细介绍具体现象和相关动力学机制.

3 低能量离子-分子反应机制

在高能量($\text{keV} \sim \text{MeV}$)离子与分子碰撞中,产物主要体现为快速的电荷转移和解离动力学特征.而在较低碰撞能(几个 eV 至热碰撞)下,以原子离子 A^+ 与双原子分子 BC 碰撞为例,电荷转移(Eq. 1)、能量传递(Eq. 2)和化学键断裂(Eq. 3)等的基元化学反应使得产物具有显著的动力学特征,往往展现出不同的各向异性分布.



虽然近几十年来此类反应也得到了关注,但由于动力学机制的多样性和复杂性;受限于实验技术和理论模型等的发展,其微观机制仍然存在很多困惑.此类碰撞过程的动力学机制的深入研究,是了解化学反应本质特征的重要窗口,获得的机制和参数对建立相关复杂反应理论模型具有重要意义.

3.1 电荷转移反应

Marcus 理论是描述分子内和分子间 CT 过程的一个经典理论.我们简要总结了其与光电离、离子-分子碰撞 CT 过程的不同:

(1) Marcus 理论认为 CT 过程前后反应物的核构型保持不变,即遵守 Born-Oppenheimer (BO) 近似,仅电子

(或电荷)自某一局域轨道转移至另一局域空轨道上.如在构型不变的 CT 中电子(或电荷)的给体和受体能量一致时,CT 反应速率最大;随能量差的增大,反应速率减小^[5].

(2) BC 吸收光子的能量导致电子脱离分子束缚成为 BC^+ 的过程称为光电离过程.此过程十分迅速,分子构型来不及变化,因此,与 Marcus 理论类似,它同样遵循 BO 近似,产物 BC^+ 的分子振动态分布取决于垂直电离过程的 Franck-Condon 因子.

(3) 如果 A^+ 态与 BC 的某一离子态的能量接近,电子从 BC 相应的分子轨道自发地转移到入射离子 A^+ 的空轨道上(也可以认为是正电荷由 A 转移到 BC),那么此反应就是能量共振的 CT 过程.这似乎是 Marcus 模型在反应速率最大时的特例.它是一个可以在 A^+ 与 BC 之间的距离较远(大碰撞半径)下发生的快速过程,因此其截面几乎不随碰撞能的变化而变化.某种程度上,它与光电离是类似的,但不等价于电子垂直跃迁(即光电离).因此,能量共振 CT 不遵守 Franck-Condon 原则.

(4) 如果需要考虑 A^+ 与 BC 间强烈的相互作用,情况又会复杂起来.通常认为,当碰撞能量很低时,这种相互吸引势会导致 CT 过程经历一个具有一定寿命的中间体 $(\text{A-BC})^+$,并在其中进行分子内能量再分配后产生各种量子态的产物,这种机制称作紧密碰撞机制.

在 Farrar 组^[14,27-32]针对 C^+ 、 N^+ 、 O^+ 等原子离子与含氢小分子的研究(碰撞能 $E_{\text{c.m.}} < 4$ eV)中,电荷转移产物集中分布在前向的小角度范围内,且相对于碰撞前的能量变化不大,表明主要是长程的能量共振 CT 机制起作用. Wester 组^[21-23]也研究了相对较低能量($E_{\text{c.m.}} < 3$ eV)

的 Ar^+ 与 N_2 、 H_2 和 CO 的电荷转移过程, 主要的机制也是相同的. 然而, 我们^[15-20]在 Ar^+ 与小分子的 2 至 16 eV 碰撞能范围内发现了丰富多样的 CT 动力学机制.

3.1.1 能量转移

在共振 CT 过程中, 产物离子分子大多分布在能量共振处的一两个振动态, 而其平动速度基本与之前中性分子的速度一致. 如图 2 所示, Ar^+ 和反应物分子在大的碰撞参数下发生共振 CT, 碰撞前后平动能量几乎不变, 产物离子保持原有的速度(如红色圆圈所示)继续向前; 而分布在较高量子态的产物离子(红色圆圈内部)则具有少量的平动能向内能转化.

如图 2B 所示, $(\text{trans}/\text{cis})\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ 的 CT 产物基本处于高电子激发态 E 态和 F 态, 对应于 $\text{Ar}^+(\text{P})$ 的能量共振位置. 而在光电离过程中处于 E 或 F 态的 $(\text{trans}/\text{cis})\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2^+$ 会自发地解离. 这些分子离子只有通过结构弛豫才能稳定存在. 即便是共振 CT, 其过程也可能较相应的光电离要慢得多, 而且此过程“入口”可能远离 Franck-Condon 区^[20].

除了能量共振的 CT 机制, Ar^+ 和 NO 的 CT 产物 NO^+ 在最低碰撞能 2.09 eV 时还出现靠近质心处更低动能的分布, 对应于内能更高的三重激发态 b 态和 w 态. 这表明反应中间体 $(\text{Ar}\text{-}\text{NO})^+$ 的短暂产生, 以及其中发生的平动能到内能的能量转移^[15].

而在 Ar^+ 和 CO_2 的高碰撞能 CT 产物中甚至出现了 CO_2^+ 的多电子激发态(multiple electron transition, MET), 这在光电离过程中是禁阻的. 只有反应物间强烈的电子耦合才会导致这些 MET 态的产生, 说明即使高达十几

eV 的碰撞能也可能会有利于电子耦合的瞬态中间体 $(\text{Ar}\text{-}\text{CO}_2)^+$ 产生^[16].

此外, 在 Ar^+ 和 N_2 的反应中, N_2^+ 在较高碰撞能下出现前向的激发态分布, 分别对应于电子态 $\text{X}^2\Sigma_g^+ \text{-A}^2\Pi_u$ 和 $\text{A}^2\Pi_u \text{-B}^2\Sigma_u^+$ 势能面交叉处的振动态, 这是由 X 和 A、A 和 B 态交叉处振动能级的偶然简并引起, 进而可能产生超位置态(superposition state)的分子离子 N_2^+ . 这是一个不同于目前所报道的产生分子离子叠加态的全新实验方案^[19].

3.1.2 散射角度

由于离子与不同靶分子之间的相互作用势和电子-核运动耦合存在很大差异, CT 过程会展现出其截然不同的碰撞能依赖现象. 因此, 产物离子的角度分布也是了解不同碰撞能量下 CT 机制的重要途径.

Ar^+ 与 N_2 ^[19]、 NO ^[15] 和 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ ^[20] 的 CT 产物基本分布在前向的小角度范围内, 其能量共振部分的散射角随着碰撞能的升高变得更窄, 如图 2B 所示. 这说明在离子与靶分子以更高的速度相互接近时, 电子(或电荷)在远距离即发生转移, 即能量共振的长程 CT 为主要过程.

另一方面, Ar^+ 和 O_2 ^[9]、 CO ^[10] 的反应中, 虽然 O_2^+ 和 CO^+ 在低碰撞能时同样以共振 CT 为主, 但随着碰撞能的升高, 产物离子的角度分布更广, 且更高能量的电子态会分布在更大的偏转角范围内, 如图 2A 所示. 这种现象说明, 在 Ar^+ 和中性反应物的短暂接触中形成中间体的紧密碰撞机制, 可以在更高的碰撞能范围内发挥更加重要的作用. 这一过程不遵守 BO 近似, 产物呈现出非 Franck-Condon 的态分布特征.

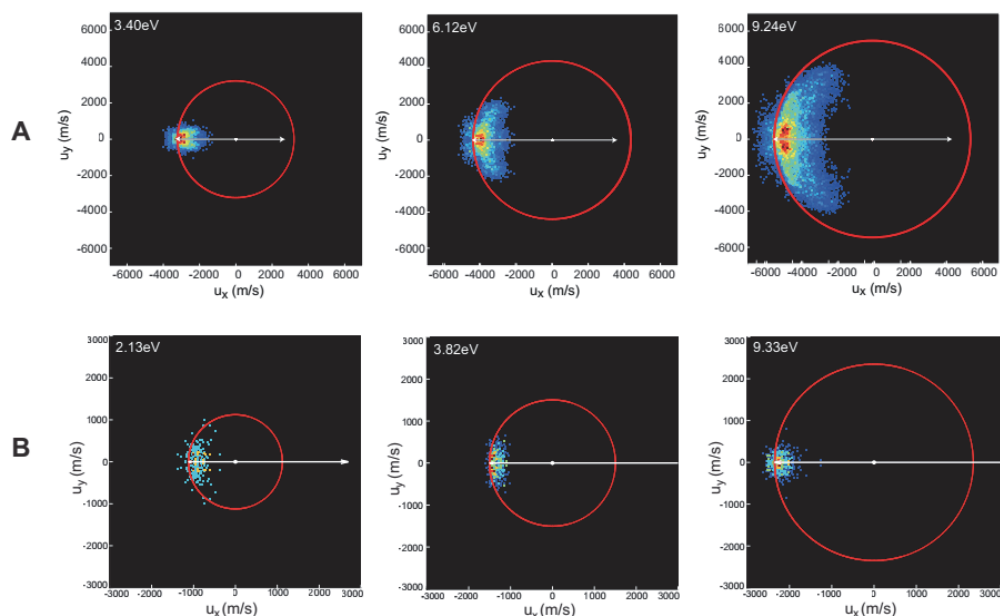


图 2 在不同质心系碰撞能时, 电荷转移产物 O_2^+ (A)、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2^+$ (B) 的切片速度影像

其中, 红色圆圈表示 $\text{Ar}^+(\text{P}_{3/2})$ 与靶分子能量共振电荷转移时能达到的最大速度, 白色箭头表示 Ar^+ (右, 后向)和靶分子(左, 前向)的速度

Figure 2 Time-sliced images of O_2^+ (A) and $\text{trans-C}_2\text{H}_2^{35}\text{Cl}_2^+$ (B) produced in CT reactions at different collision energies in the center-of-mass coordinate. The red circles denote the largest velocity of product ions available in the energy-resonant CT from $\text{Ar}^+(\text{P}_{3/2})$ to target molecule. The white arrows represent the velocities of Ar^+ (right pointing, backward scattering) and target molecule (left pointing, forward scattering) in the center-of-mass coordinate

3.2 解离电荷转移反应

Farrar 组在较低碰撞能(1~4 eV)范围内开展了大量 C^+ 与 NH_3 、 C_3H_5 自由基^[14,28], N^+ 与 CH_4 、 CD_3OD ^[27,31], O^+ 与 CH_4 、 CH_3X 、 CD_3OD ^[30-32] 等含氢(氘)小分子的 DCE 反应的研究, 解离产物大多是母体离子丢失一个氢(氘)原子或者甲基后的碎片离子, 其速度分布大多与母体速度相差不大. 因此认为此类过程基本是经过长程的共振电荷转移后, 进入母体离子的解离态后, 随即快速裂解为碎片离子产物.

基于 CT 过程的研究结果, 我们认为涉及化学键断裂的 DCE 过程应当比上面描述的情形更加复杂. 因此, 以同核双原子分子 O_2 和异核双原子分子 CO 为例^[9-10], 我们深入研究了 Ar^+ 参与的三原子模型体系的 DCE 过程, 同时比较相应的 CT 过程, 发现了奇特的立体动力学特征, 细致剖析了能量传递效率, 从而更加深入地理解了两种过程的动力学差异.

3.2.1 立体动力学特征

在 Ar^+ 与 O_2 的 DCE 反应中, 绝大多数解离产物 O^+ 分布在前向的碰撞轴附近, 如图 3A 所示. 这说明它来自于大碰撞半径的碰撞, 且中性产物 Ar 仅作为旁观者. 对于此类过程, 可能出现两种图像: 一种是 O_2 的 $O-O$ 键平行于碰撞轴与 Ar^+ 相互接近, 形成的高激发态 O_2^+ 后快速解离, 产生相对于 O_2^+ 质心前后向对称的线形分布的速度影像; 另一种是 $O-O$ 键与碰撞轴不平行, 那么 O_2^+ 由于受到扭矩作用会发生旋转, 形成具有一定寿命的 O_2^+ 转子再解离, 产生相对于 O_2^+ 质心近乎各向同性的分布.

由于实验中反应物分子 O_2 是随机取向的, 直觉上认为后一种情形应是主导. 然而, 我们的三维速度影像

展现了完全相反的情况, 即各个碰撞能下的 O^+ 都以线形分布为主, 甚至在略超解离阈值的 3.95 eV 时仅出现线形分布. 这一现象充分说明, 在 Ar^+ 和 O_2 相互接近的过程中, 随机取向的 O_2 在 Ar^+ 的作用下产生诱导偶极, 这种长程的电荷-诱导偶极相互作用使得 $O-O$ 键近似平行于碰撞轴, 因此线形分布的平行机制成为主要通道^[9].

而在 Ar^+ 与 CO 的碰撞过程中, 虽然同样是随机取向的 CO , 但相比于 Ar^+ 和 O_2 , 更强的电荷-偶极相互作用会导致带部分负电荷的 C 端与 Ar^+ 相互靠近, 形成近共线的 $Ar^+ \cdots CO$ 碰撞构型. 因此, 图 3B 所示的 C^+ 的速度影像展示出更加丰富的动力学图像: 在最低的 7.46 eV 时, 虽然也有大碰撞参数下产生的前向运动 CO^+ 解离生成的少量 C^+ , 但与 O_2 的 DCE 过程不同, 大部分来自于小碰撞参数下产生的旋转的 ArC^+ , 或近共线碰撞形成的线形 ArC^+ 的解离. 对于更高的碰撞能, 由于近共线碰撞带来更加充分的能量传递, 上述机制发生的可能性大大降低. 取而代之, “头对头”碰撞产生的后向运动 CO^+ 的快速解离, 即 CO^+ 回弹解离模型, 成为主要机制. 经典运动学的模拟结果也证实了此机制的主要贡献^[10].

3.2.2 能量传递效率

在上述的 DCE 过程中, 第一步形成具有一定速度的预解离“母体” O_2^+ 、 CO^+ 、 ArC^+ (虽然其基态是稳定的), 第二步是解离产生的碎片离子速度等于在“母体”质心系下的速度与“母体”速度的矢量和, 这就是 Doppler 模型^[9]. 利用此模型, 结合能量守恒和动量守恒, 可以获得解离前 O_2^+ 、 CO^+ 、 ArC^+ 的内能分布, 从而确定碰撞过程中的能量转移效率.

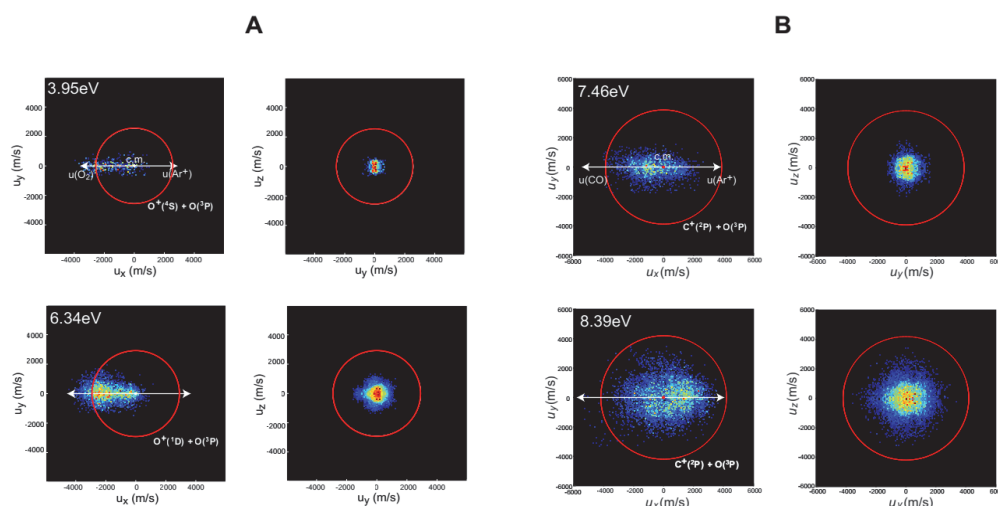


图 3 在不同质心系碰撞能时, DCE 产物 O^+ (A) 和 C^+ (B) 在 xy 和 yz 面的投影速度影像

其中, 红色圆圈表示靶分子 O_2 、 CO 在光子能量 $h\nu = E_{c.m.} + IP_{Ar}$ (对于 $Ar^+(^2P_{3/2})$) 时发生光电离解离产生 O^+ 和 C^+ 过程的产物各向同性分布, 白色箭头表示的 Ar^+ 和靶分子的入射方向分别被定义为后向和前向

Figure 3 The xy - and yz -projected velocity images of the DCE products O^+ (A) and C^+ (B) at different collision energies in the center-of-mass coordinate. The red circle shows an isotropic distribution of the DCE products yields in the photoionization dissociation of target molecule at the photon energy $h\nu = E_{c.m.} + IP_{Ar}$ (for $Ar^+(^2P_{3/2})$ only). The incident directions of the reactant ion Ar^+ and the target molecule define the backward and forward scatterings, respectively

以 Ar^+ 与 O_2 的碰撞为例, 利用上述方法解析实验结果发现, 在解离通道阈值附近可以达到 98.5% 的传能效率. 然而, 经典图像认为紧密接触的共线碰撞才能够达到传能上限^[37]. 利用 Mahan 公式(Eq. 4)可以计算出此体系的传能上限 $\delta=91.8\%$ (对于 $\text{A}+\text{BC}$ 的共线碰撞, 式中 E_v 和 $E_{c.m.}$ 分别表示 BC 的振动能和碰撞能, m_A 、 m_B 和 m_C 分别表示原子 A、B 和 C 的质量).

$$\delta = \frac{E_v}{E_{c.m.}} = \frac{4m_A m_B m_C (m_A + m_B + m_C)}{(m_A + m_B)^2 (m_B + m_C)^2} \quad (4)$$

3.3 电荷转移和解离电荷转移反应的比较

从能量转移和散射角度两方面对比 Ar^+ 和 O_2 、 CO 的 CT 和 DCE 过程可以发现, 两个体系的 CT 产物和 DCE 产物可能经历的是完全不同的路径. 比如, 同样在碰撞能 8.39 eV 时, CT 产物 CO^+ 一部分来自能量共振机制, 还有相当比例的来自于形成短寿命中间体的紧密碰撞机制; 而 DCE 产物 C^+ 则基本是由与 Ar^+ 近共线碰撞后回弹的 CO^+ 快速解离产生. 因此, 这两种路径的分化应该从入射离子和靶分子相互接近时就已经开始发生. 也就是说, 与以往认知不同的是, DCE 反应并不是相应 CT 过程的后续步骤. 相反, 这两类反应更像是一对平行线, 在经历了不同的 CT 过程后, 一类形成了稳定的母体离子, 而另一类或是直接快速解离, 或是经历短暂的中间体后发生解离.

3.4 其它反应

除 CT 和 DCE 过程外, Farrar 组还研究了 C^+ 与 NH_3 、 C_3H_5 自由基^[14,28], N^+ 、 O^+ 与 CH_4 的缩合反应^[27,32], 它们都在质子附近呈现近乎各向同性的分布, 表明此类反应都经历了长寿命中间体的充分能量传递.

质子转移反应也获得一定关注, 如 Farrar 组^[29]研究的 H_3^+ 和 CH_3 自由基碰撞产生 CH_4^+ 的反应, 以及 Wester 组^[24-25]开展的 H_3^+ 、 ArH^+ 和 CO 生成 HCO^+ 和 HOC^+ 两种同分异构体的研究. 反应产物是前向小角度的分布, 且碰撞前后动能变化不大, 说明这些都是直接快速的质子转移过程, 其中能量转移很少. 另外, Wester 组^[26]还对 H_2^+ 和 He 碰撞产生 HeH^+ 的反应进行了模拟仿真, 据称在足够高的影像分辨下可实现对反应物 H_2^+ 初始振转态的识别.

此外, Wester 组^[11-13]开展了以 $\text{S}_\text{N}2$ 反应为代表的负离子-分子反应系统研究. 他们除了研究不同电负性的取代基 F^- 、 OH^- 、 Cl^- 、 CN^- 与 CH_3X ($\text{X}=\text{Cl}$ 、 Br 、 I) 的 $\text{S}_\text{N}2$ 反应机制的异同外, 还通过对比 X^- 与 CH_3Y 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Y}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CHY}$ 和 $(\text{CH}_3)_3\text{CY}$ 的反应, 研究了它的竞争通道 E2 反应在反应位点处空间效应的影响. 此外, 微溶剂效应, 如 $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_{1,2}$ 、 $\text{X}^-(\text{H}_2\text{O})$ 等微水合取代基相对于非水合取代基的反应机制变化也得到深入探索. 更进一步地, 还研究了 CH_3I 的 C—H 伸缩振动激

发对不同碰撞能下 F^- 与 CH_3I 的 $\text{S}_\text{N}2$ 和质子转移反应的影响.

4 总结与展望

近年来, 由于 VMI 方法的引入, 低能离子-分子反应研究将从电子态分辨, 有望逐步达到分子振转量子态分辨的能力. 目前在电子态分辨情形下, 我们组在电荷转移和解离电荷转移研究的主要发现为: (1) 在 CT 过程中, 能量共振的长程 CT 是主导机制, 且存在产生短寿命中间体的紧密碰撞机制, 后者即使在较高的碰撞能量条件下也不可忽视. (2) 在 DCE 过程中, 电荷-(诱导)偶极相互作用引起的分子取向也引起非常丰富的动力学图像的产生. (3) 对比 CT 和 DCE 这两类反应, DCE 反应并不能简单地被认为是电荷转移后的解离过程, 而是从初始反应物相互接近时就开始分化的两种不同的动力学演化过程.

将来为研究振转态的离子-分子微观动力学过程, 需要对反应物的状态进行更加精准的控制: 使用光电离方法产生目标正离子, 可以实现对反应物离子振转态的精确控制; 利用极性分子在非均匀电场中飞行轨迹的偏差, 可以对不同偶极矩大小的异构体进行分离, 同时也实现对分子转动态的选择^[38]. 最近, 为此目标, 高蕪研究组^[39]利用光电离产生离子方法, 建立了 VMI 装置. 分子与被约束离子之间进行的可以达到 mK 的冷碰撞过程是离子-分子反应动力学的另一重要研究内容^[40].

在 Ar^+ 和 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ 的 CT 过程中, 我们观察到了 Cl 同位素效应. 未来, 我们将进一步开展同位素效应研究, 探索在电荷-偶极作用下是否会展现出比中性分子碰撞过程更为显著的同位素取代差异. 此外, 负离子和芳香族卤代物的芳香取代($\text{S}_\text{N}\text{Ar}$)反应是有机化学合成中的重要环节, 但对其微观机制还存在很多疑问和争议, 我们也希望在此方向进行深入探索.

作者简介



胡捷, 中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家研究中心副研究员, 2012、2018 年在中国科学技术大学化学物理系获得学士、博士学位. 2019 年 1 月至 2021 年 12 月在中国科技大学从事博士后研究, 2022 年 1 月起任副研究员, 研究方向为低能离子-分子反应动力学.



田善喜, 中国科学技术大学化学物理系教授, 合肥微尺度物质科学国家研究中心兼职研究员. 2000 年于中国科技大学近代物理系获得博士学位, 2000~2004 年先后在日本东北大学、美国加州大学戴维斯分校做博士后研究, 2004 年起在中国科技大学工作. 2006 年入选教育部新世纪人才计划, 中科院青年促进会会员, 2016 年获得国家自然科学基金杰出青年项目资助. 目前的研究兴趣为: 气相、液相及气液界面的微观化学动力学机制与电子(电荷)诱导的化学反应.

References

- [1] Larsson, M.; Geppert, W. D.; Nyman, G. *Rep. Prog. Phys.* **2012**, *75*, 066901.
- [2] Semo, N. M.; Koski, W. S. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 5320.
- [3] Williams, K. L.; Martin, I. T.; Fisher, E. R. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2002**, *13*, 518.
- [4] Ng, C.-Y.; Baer, M. *State-selected and State-to-State Ion-Molecule Reaction Dynamics*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1992**.
- [5] Marcus, R.; Sutin, N. *Biochim. Biophys. Acta* **1985**, *811*, 265.
- [6] McDaniel, E. W.; Barnes, W. S.; Martin, D. W. *Rev. Sci. Instrum.* **1962**, *33*, 2.
- [7] Baldeschwieler, J. D.; Woodgate, S. S. *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 114.
- [8] Teloy, E.; Gerlich, D. *Chem. Phys.* **1974**, *4*, 417.
- [9] Hu, J.; Wu, C. X.; Zhi, Y. Y.; Xie, J. C.; He, M. M.; Tian, S. X. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 1346.
- [10] Hu, J.; Zhi, Y. Y.; Xie, J. C.; Wu, C. X.; Tian, S. X. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 7127.
- [11] Xie, J.; Otto, R.; Mikosch, J.; Zhang, J.; Wester, R.; Hase, W. L. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2960.
- [12] Meyer, J.; Wester, R. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2017**, *68*, 333.
- [13] Wester, R. *Mass Spectrom. Rev.* **2021**, *1*.
- [14] Pei, L. S.; Farrar, J. M. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 6122.
- [15] Hu, J.; Wu, C. X.; Ma, Y. S.; Tian, S. X. *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 9171.
- [16] Wu, C. X.; Hu, J.; He, M. M.; Tian, S. X. *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123*, 8536.
- [17] Wu, C. X.; Hu, J.; He, M. M.; Zhi, Y. Y.; Tian, S. X. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 4640.
- [18] He, M. M.; Hu, J.; Wu, C. X.; Zhi, Y. Y.; Tian, S. X. *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124*, 3358.
- [19] Hu, J.; Xie, J. C.; Wu, C. X.; Tian, S. X. *J. Chem. Phys.* **2021**, *154*, 234303.
- [20] Zhi, Y. Y.; Hu, J.; Xie, J. C.; Tian, S. X. *J. Phys. Chem. A* **2021**, *125*, 2573.
- [21] Trippel, S.; Stei, M.; Cox, J. A.; Wester, R. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110*, 163201.
- [22] Michaelson, T.; Bastian, B.; Carrascosa, E.; Meyer, J.; Parker, D. H.; Wester, R. *J. Chem. Phys.* **2017**, *147*, 013940.
- [23] Michaelson, T.; Gstir, T.; Bastian, B.; Carrascosa, E.; Ayasli, A.; Meyer, J.; Wester, R. *Mol. Phys.* **2021**, *119*, e1815885.
- [24] Carrascosa, E.; Kainz, M. A.; Stei, M.; Wester, R. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 2742.
- [25] Bastian, B.; Carrascosa, E.; Kaiser, A.; Meyer, J.; Michaelson, T.; Czako, G.; Hase, W. L.; Wester, R. *Int. J. Mass Spectrom.* **2019**, *438*, 175.
- [26] Vera, M. H.; Wester, R.; Gianturco, F. A. *J. Phys. B* **2017**, *51*, 014004.
- [27] Pei, L. S.; Farrar, J. M. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 204305.
- [28] Pei, L. S.; Farrar, J. M. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 154312.
- [29] Pei, L. S.; Carrascosa, E.; Yang, N.; Falcinelli, S.; Farrar, J. M. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 1684.
- [30] Pei, L. S.; Farrar, J. M. *Int. J. Mass Spectrom.* **2015**, *377*, 93.
- [31] Pei, L. S.; Farrar, J. M. *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 084304.
- [32] Pei, L. S.; Farrar, J. M. *Front. Chem.* **2019**, *7*, 227.
- [33] Herman, Z. *Int. J. Mass Spectrom.* **2001**, *212*, 413.
- [34] Reichert, E. L.; Thureau, G.; Weisshaar, J. C. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 653.
- [35] Mikosch, J.; Fruhling, U.; Trippel, S.; Schwalm, D.; Weidemuller, M.; Wester, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2990.
- [36] Hu, J.; Wu, C. X.; Tian, S. X. *Rev. Sci. Instrum.* **2018**, *89*, 066104.
- [37] Azriel, V. M.; Rusin, L. Y.; Sevryuk, M. B. *Theor. Chim. Acta* **1993**, *87*, 195.
- [38] Filsinger, F.; Meijer, G.; Stapelfeldt, H.; Chapman, H. N.; Küpper, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 2076.
- [39] Zhang, G.; Guan, L.; Yan, Z.; Cheng, M.; Gao, H. *Chin. J. Chem. Phys.* **2021**, *34*, 71.
- [40] Kilaj, A.; Wang, J.; Straňák, P.; Schwilk, M.; Rivero, U.; Xu, L.; Lilienfeld, O. A.; Küpper, J.; Willitsch, S. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 6047.

(Cheng, F.)