1969 г. Сентябрь *Том 99, вып. 1*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ФИЗИКА НАШИХ ДНЕЙ

621.384.6+54

ХИМИЧЕСКИЕ УСКОРИТЕЛИ *)

Р. Вольфганг

Благодаря этой новой области техники открывается возможность изучения химических реакций при всех энергиях. Цель ее — создание пучков молекул, атомов или ионов, которые могут реагировать в строго контролируемых условиях.

Основной предмет химии — это структура молекул и природа реакций, в ходе которых меняются эти структуры. В 20-е — 30-е годы XX в. общие представления структурной химии претерпели глубокие изменения. Теперь наше понимание химических реакций — химической кинетики или динамики — находится на сравнительно высоком уровне. Важные аспекты этой революции — в развитии химических ускорителей — аппаратов для создания пучков атомов, молекул или ионов с контролируемой, изменяемой скоростью, взаимодействие которых вскрывает детальную природу реактивных столкновений и зависимость реакций от энергии. В той же степени, как ускорители элементарных частиц дали физикам возможность понять ядерные реакции, так и химические ускорители расширяют саму область исследуемых химических реакций и наши взгляды на процесс химического превращения.

Классические методы химической кинетики, развитые в XIX в., состоят в нагревании реагентов и в наблюдениях за их изменениями и длительностью. Из этой информации пытаются заключить об истинных путях перемещения атомов при переходе молекул от своей начальной формы к конечной. Энергия, необходимая для разрыва химических связей и образования новых связей, обеспечивается тепловым движением. Когда вещество нагревается, атомы движутся быстрее и быстрее, до тех пор, пока в некоторый момент определенные связи не рвутся и не происходит реакция.

Характерные энергии в химии — это энергии химической связи, которые обычно составляют 2—10 *эв*. При данной температуре имеется широкий спектр кинетических энергий столкновений двух потенциально реактивных молекул, но даже при высоких температурах достижимы только относительно низкие энергии, ниже 1 *эв* (рис. 1). Следовательно, термическая техника может моделировать только реакции при наинизших энергиях.

В последнее десятилетие большое количество новых ядерных, фотохимических и масс-спектрометрических методов сделали доступной обширную область химических реакций с энергиями выше термической. К сожа-

*) Richard Wolfgang, Chemical Accelerators, Sci. American 219 (4), 44 (1968). Перевод М. Я. Овчинниковой.

лению, эта новая техника изучения высокоэнергетических химических реакций, или «горячей химии», имеет, так же как классическая техника термической химии, ряд недостатков. Прежде всего, по-прежнему трудно оценить точную энергию, при которой происходит реакция. Более того, после образования продуктов, многочисленные столкновения, которым они подвергаются до момента детектирования, меняют их свойства настолько, что становится невозможным узнать, как в действительности возникают

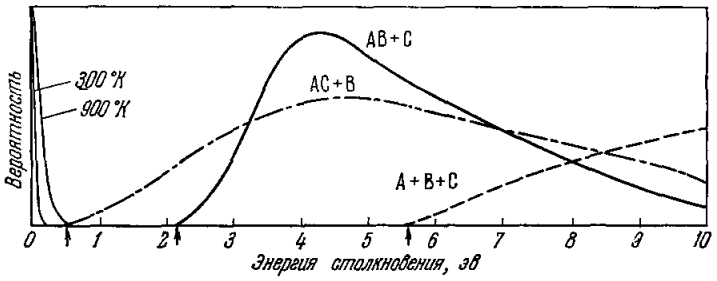


Рис. 1. Классическая термическая техника позволяет достичь всего лишь нижайших химических энергий. Сплошные кривые показывают вероятности того, что при столкновении гипотетических частиц A, B, C с данной энергией образуются различные комбинации продуктов; каждая реакция имеет свой энергетический порог, отмеченный стрелкой. Показаны также (левые кривые) энергетические распределения столкновений A, B, C при температурах 300° K (комнатная) и 900° K. Даже при 900° K только для очень малой доли столкновений энергия превышает нижайший порог реакции. Даже для самых высоких температур, какие доступны в классической химии, реакция происходит в основном при относительно малых энергиях.

конечные продукты. В частности, важная информация об энергетическом и угловом распределении продуктов сразу после их образования теряется.

Эти трудности можно преодолеть созданием в вакууме пучков одного или обоих реагентов с известной энергией движения. Реакция происходит тогда, когда такой пучок ударяет либо по другому пучку, либо в неподвижную мишень. В этом случае можно измерить не только природу продуктов, но и вероятности их образования при любой заданной энергии. Далее, если мишень представляет собой слой газа настолько тонкий, что дальнейшие столкновения продуктов маловероятны, то могут быть измерены энергетические и угловые распределения образованных частиц.

В 1955 г. Дац и Э. Тэйлор провели первое успешное исследование химических реакций с помощью молекулярных пучков. При тепловых энергиях эта техника дала много новой информации о природе некоторых простых реакций. Она также показала потенциальную ценность аппаратуры, которая работала бы во всей области химических энергий от нуля до 30 *эв* и выше. Это как раз и есть те установки, которые можно назвать химическими ускорителями. Ясно, что они требуют технологии совершенно иной, чем ядерные ускорители, которые работают в области энергий связи ядер порядка 10^7 *эв*.

Понимание того, что методы химии высоких энергий совместно с методом молекулярных пучков должны привести к созданию химических ускорителей, пришло к нам уже в результате недавнего и несколько неожиданного развития. Можно было думать, что столь простые представления могли бы с давних пор стать стандартными методами изуче-

ния химических реакций. Однако дело состоит в том, что создание химических пучков соответствующих энергий — технически очень трудная задача и детектирование реакций, вызываемых пучками,— также весьма тонкая проблема. Проектирование и строительство химических ускорителей является быстро развивающейся областью, которая приводит к собственным нововведениям, и много новых направлений развития и новой техники было предложено уже после того, как были опубликованы ранние результаты, полученные на первых установках.

Простейший мыслимый путь ускорять молекулы до электрон-вольтовых энергий — это механический путь, подобный удару мяча в бейсболе. Это действительно было сделано Т. Буллом и П. Муном из Бирмингемского университета около 15 лет назад, что, по-видимому, и было первой попыткой построения химических ускорителей. В их установке лопасти ротора, вращающегося с чрезвычайно высокой скоростью, выбивали молекулы четыреххлористого углерода сквозь дыру для образования пучка. После прохождения другой камеры, содержащей пары цезия, некоторые молекулы реагировали с цезием с образованием хлорида цезия, который детектировался по поверхностной ионизации: молекулы отдают электроны на поверхность горячей вольфрамовой нити, становятся положительными ионами и измеряются по току, протекающему по нити к окружающему ее отрицательно заряженному цилиндру. Энергии, которые можно получить этим примитивным, но превосходным методом, ограничены скоростью ротора, которая в свою очередь зависит от его прочности, так как свыше определенных скоростей ротор попросту может разлететься. При существующих материалах, энергии молекул CCl_4, достигнутые Буллом и Муном, казалось бы, легко доступны — порядка 0,5 *эв*, т. е. едва выше энергий термической области. Возможности, открытые этим пионерским экспериментом, казались, следовательно, весьма ограниченными, и в течение последующих десяти лет не слишком много было достигнуто в области химических ускорителей.

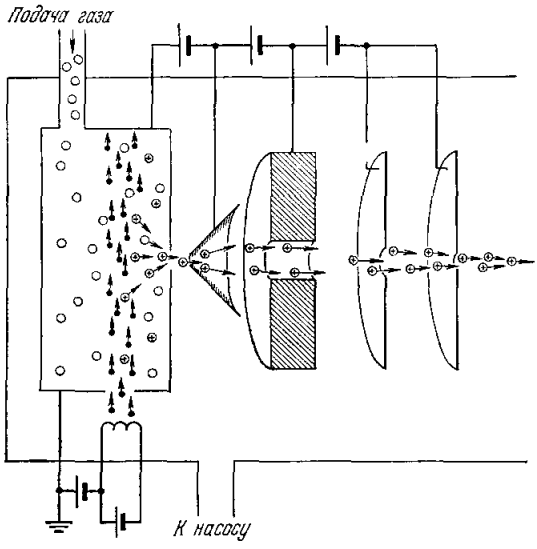


Рис. 2. Ионный пучок создается электронами (черные кружки), испаряемыми с поверхности раскаленной отрицательной нити и ускоряемыми ею в камеру с газом. Электроны сталкиваются с молекулами газа (большие кружки), выбивая из них электроны и превращая молекулы в положительные ионы, которые ускоряются отрицательной пластиной и фокусируются в пучок пластинами и трубками с различными потенциалами.

Следующим шагом было использование того факта, что ионы — заряженные молекулы или атомы — гораздо легче заставить двигаться, чем нейтральные частицы. Положительные ионы при движении от исходной пластины к другой, заряженной отрицательно, приобретают энергию, соответствующую разности потенциалов между пластинами. Если в отрицательной пластине проделана дыра, то пучок ионов пройдет через нее. Чтобы

получить интенсивный хорошо коллимированный пучок ионов, требуется несколько более сложная система (рис. 2). Высокоэнергичные электроны, бомбардируя молекулы газа и выбивая из них электроны, превращают их в положительные ионы. Отрицательно заряженная пластина вытягивает ионы, и заряженные пластины или цилиндры формируют пучок аналогично фокусировке света.

Большинство ранних работ по энергетической зависимости реакций ионизированных молекул было выполнено на слегка модифицированных масс-спектрометрах в США и ряде европейских стран. Это не были еще эксперименты на химических ускорителях. Пучки не формировались, и реакции происходили с широким энергетическим спектром, но они привели к развитию цуговых (tandem) масс-спектрометров. При этом первый масс-спектрометр создавал ионный пучок, который реагировал с молекулами газа, а продукты реакции анализировались вторым масс-спектрометром. Дальнейший шаг к идеальным химическим ускорителям представляла собой установка, построенная А. Генглейном и его сотрудниками в Берлине для определения энергий продуктов реакции и идентифицирования их. Затем М. Файнмен, Р. Стеббингс и Б. Тернер построили первый аппарат со скрещенными пучками высоких энергий, который дал возможность измерять угловое распределение продуктов.

Необычная черта ионных ускорителей состоит в том, что работать с ними легче в области высоких энергий, чем низких. Причина заключается в том, что заряды одного знака отталкивают друг друга, так что пучок таких ионов стремится «взорваться». Чем медленнее ионы, тем легче это происходит. Это существенно даже для наиболее интересных для химии энергий порядка энергий химических связей — 5 *эв* и меньше. В 1964 г. в Йельском университете З. Герман из Института химической физики в Праге, Т. Роуз, Дж. Карстеттер и я начали постройку химического ускорителя, который работал бы во всей области энергий, начиная с высоких и вплоть до энергий меньше 1 *эв*, и давал бы возможность измерять угловое распределение и распределение по скоростям продуктов реакции.

В нашем ЭВА (сокращение от «эватрон»— названия, инспирированного названием бэватрон — ускорителя элементарных частиц на 10^9 *эв* в Беркли) ионный пучок очень высоких энергий создается так, как описано выше. Пучок проходит через малый мас-спектрометр, который пропускает только ионы с желаемой массой (рис. 3). Результирующий пучок замедляется до желаемых энергий сложной системой ионных линз. Мишень состоит из пучка нейтральных низкоэнергетических молекул, испущенных из связки микротрубок и коллимированных щелью. Два пучка пересекаются под прямым углом, и результирующие частицы детектируются масс-спектрометром. Пересекающиеся пучки можно поворачивать вокруг точки пересечения и можно мерить угловые распределения. Ионы, попадающие в масс-спектрометр, встречаются с рядом заряженных цилиндров, что позволяет пропускать ионы только с определенной энергией, т. е. измерять также энергетическое распределение. Наконец, ионы с определенной массой, ударяясь в поверхность, выбивают из нее электроны, усиленный в ФЭУ ток которых и измеряется.

Первая реакция, которую мы изучили на ЭВА,— казалось бы, самая простейшая из химических процессов — показала нам, как много здесь можно узнать нового. Это была реакция образования иона водородистого аргона $(ArH)^+$ из Ar^+ и водорода: $Ar^+ + H_2 \rightarrow ArH^+ + H$. Предлагались два механизма этой реакции. Один механизм непрямой; он предполагает образование промежуточного комплекса. Если время жизни этого ком-

плекса достаточно велико, так что он успеет несколько раз повернуться, то конечный продукт ArH^+ будет иметь импульс, направленный, очевидно, в равной степени как вдоль импульса Ar^+, так и по импульсу H_2,

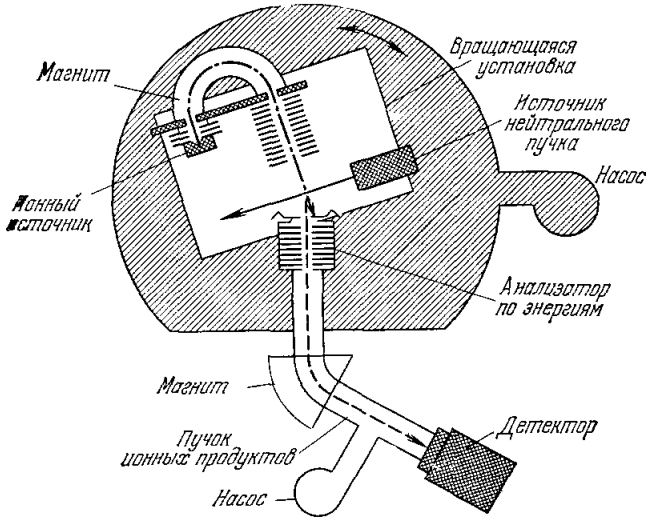


Рис. 3. ЭВА, ускоритель со скрещенными пучками, создает ионный пучок, который ускоряется пластинами, изгибается на 180° для селекции ионов по массам, далее фокусируется, приводится к желаемой энергии и встречается даже с пучком нейтральных молекул мишени. Продукты детектируются масс-спектрометром. Угловое распределение измеряется с помощью вращения обоих пучков, энергетическое распределение — изменением заряда на входных цилиндрах спектрометра.

и будет рассеиваться на относительно большие углы. Другие возможные механизмы — прямые, когда конечный продукт летит в направлении начального удара. При одном из прямых механизмов, предложенном

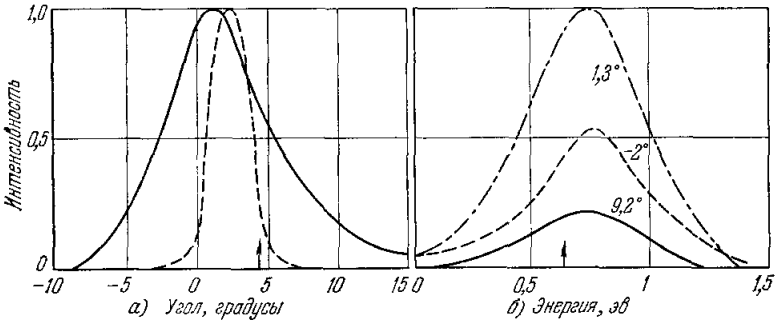


Рис. 4. Данные, полученные с помощью ЭВА, дают угловое распределение (*а*) и энергетическое распределение (*б*) продуктов реакции. Пик углового распределения расположен при меньшем угле, чем ожидается из модели промежуточного комплекса (стрелка) или механизма «наблюдатель — срыв» (*а*), штриховая кривая). Пики энергетических распределений, показанные для трех углов рассеяния, соответствуют более высоким энергиям, чем в модели промежуточного комплекса (стрелка).

Генглейном, при так называемом механизме «наблюдатель — срыв» (spectator—stripping), Ar^+ просто подхватывает один атом водорода, предоставляя другому, как бы не подозревающему о срыве партнера, двигаться с той же исходной скоростью. В этом случае образующийся ArH^+ имел бы импульс Ar^+ и половину импульса H_2 и, следовательно, наблюдался бы при угле, вдвое меньшем среднего угла вылета, ожидаемого из модели промежуточного комплекса (рис. 4).

В эксперименте мы обнаружили, что почти для всех энергий ион ArH^+ летит под меньшим углом и с большей скоростью, чем предсказывали оба эти механизма. Ясно, что если комплекс ArH_2 и образуется, то с очень малым временем жизни. Это очень важный вывод, так как очень часто, по крайней мере для низких энергий, химики предполагали, что реакции между столь сильно притягивающимися реагентами всегда включают в себя такой комплекс.

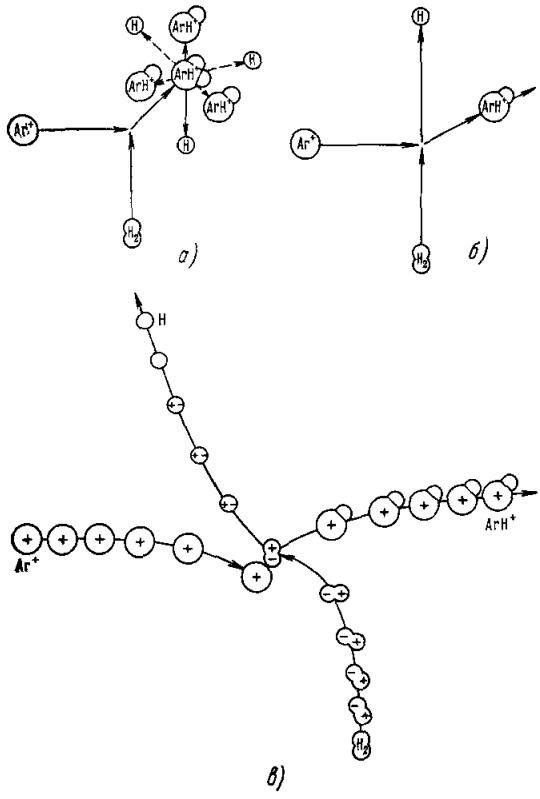


Рис. 5. Траектории, соответствующие промежуточному комплексу (*а*) и механизму «наблюдатель — срыв» (*б*), сравниваются с траекториями, полученными из экспериментальных данных для реакции $Ar^+ + H_2 \rightarrow ArH^+ + H$ (*в*). Для комплекса продукты имеют широкое угловое распределение на относительно бо́льшие углы (*а*). В модели срыва продукты летят на малые углы (*б*). В действительности, когда Ar^+ индуцирует сильную поляризацию H_2, ускоряя и отклоняя обе частицы, угол вылета ионного продукта ArH^+ еще меньше (*в*). Слабое дипольное притяжение H и ArH^+ после реакции лишь слегка замедляет продукты. Средняя конечная скорость оказывается больше, а угол — меньше, чем для первоначально предложенных механизмов.

Действительный механизм оказался следующим (рис. 5). По мере сближения частиц, положительный заряд Ar^+ оттягивает электроны с ближайшего конца молекулы H_2, поляризуя ее. Электростатическое притяжение между ионом и поляризованной молекулой водорода отклоняет и ускоряет их движение друг к другу. При «контакте» водородный атом перескакивает к Ar^+, образуя ArH^+. Возникший ArH^+ и оставшийся атом H сохраняют свои возросшие импульсы, хотя направление их изменяется в момент удара. Теперь ион ArH^+ индуцирует в атоме H лишь слабую поляризацию, поэтому результирующее взаимное замедление мало и конечные продукты разлетаются с большими скоростями, чем имели начальный ион и молекула. Действительные траектории системы будут, конечно, зависеть от начальной энергии, а также от геометрии столкновения трех атомов. В результате имеется распределение продуктов по углам и по скоростям, и эти распределения меняются с изменением энергии. Такого рода механизм, по-видимому, применим ко всем прямым реакциям. Много других реакций, однако, протекает именно через стадию промежуточного комплекса, и будущие исследования как раз и должны вскрыть, как и когда такой комплекс образуется и каким образом распадается.

Установка ЭВА была сконструирована для энергий порядка 1 *эв*. Но чтобы иметь еще меньшие энергии и соприкоснуться с областью термических энергий (0,1 *эв*), требовалась большая изобретательность. Если ускоряемый ион гораздо тяжелее, чем молекула мишени, то при столкно-

вении бо́льшая часть энергии продолжает оставаться в форме поступательного движения вперед; с точки зрения сталкивающихся партнеров, *только малая доля всей энергии действительно влияет на реакцию.* Эту уловку можно использовать, конечно, только тогда, когда реагенты имеют сильно различающиеся массы. Более общий путь достигнуть низкоэнергетической области — это техника «сливающихся пучков», в которой реагенты формируются в пучки, сливающиеся при движении в одном направлении. Столкновения происходят тогда с относительными скоростями, соответствующими разности скоростей двух частиц, так что, даже если оба пучка имеют очень высокие энергии, энергию столкновения

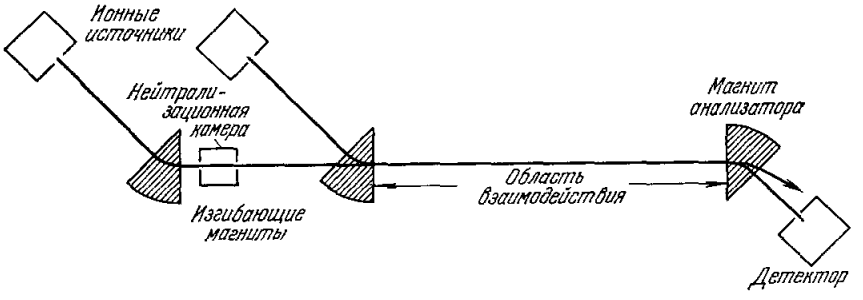


Рис. 6. Ускоритель со сливающимися пучками осуществляет столкновения при низких энергиях. Ионные источники формируют пучки двух реагентов с высокой, но почти одинаковой энергией. Изгибающие магниты приводят к слиянию пучков, один из которых предварительно можно нейтрализовать. Реакция протекает с энергией, пропорциональной разности скоростей двух реагентов. Наконец, магнит анализатора отделяет реагенты и продукты для детектирования.

можно, по желанию, сделать любой малой (рис. 6). Эта техника непосредственно соответствует исследованию реакций между двумя ионами. Нейтрализуя один из пучков перезарядкой (метод будет описан дальше), С. Труджилло, Р. Нейнабер и Э. Ротс в США и В. А. Беляев, В. Г. Брежнев и Е. М. Эрастов в СССР также использовали эту технику для изучения процессов переноса электрона между молекулой и ионом.

Для решения гораздо более трудной проблемы ускорения нейтральных, т. е. неионизированных, молекул и атомов развивается несколько различных направлений. Одно из них — механические ускорители, как в первой установке Булла и Муна, с тем только отличием, что реагенты выталкивались газом, а не вращающимся ротором. Это направление развивалось также Дж. Фенном, Дж. Андерсоном, Р. Андерсом из Принстонского университета, Дж. Деккерсом из университета в Торонто и А. Стайром из Кембриджа. Рассмотрим плотный газ, освобождаемый через сопло в вакууме (рис. 7). Сначала молекулы движутся с различными скоростями во всех направлениях, но по мере вытекания газа их случай*ное движение в потоке преобразуется в движение в одном направлении* («вперед»): плотный газ препятствует обратному движению, а стенки сопла ограничивают боковое движение. В струе, выходящей из сопла, частицы, все еще движущиеся в сторону, просто выбывают из потока. В то же время движущиеся вперед молекулы претерпевают столкновения друг с другом, что выравнивает их скорости, поэтому на определенном расстоянии от сопла создается пучок частиц, движущихся вперед с почти одинаковыми энергиями. Это уже сверхзвуковой поток, так как поступательная скорость в нем значительно превышает оставшееся случайное движение частиц в потоке, а скорость звука определяется именно этим случайным движением.

Таким простым образом случайное термическое движение превращается в организованную кинетическую энергию пучка. Газ при комнатной температуре дает пучок с энергией порядка 0,1 *эв*. Эти энергии слишком малы, чтобы быть полезными для химических ускорителей, но если газ первоначально был при температуре несколько тысяч градусов,

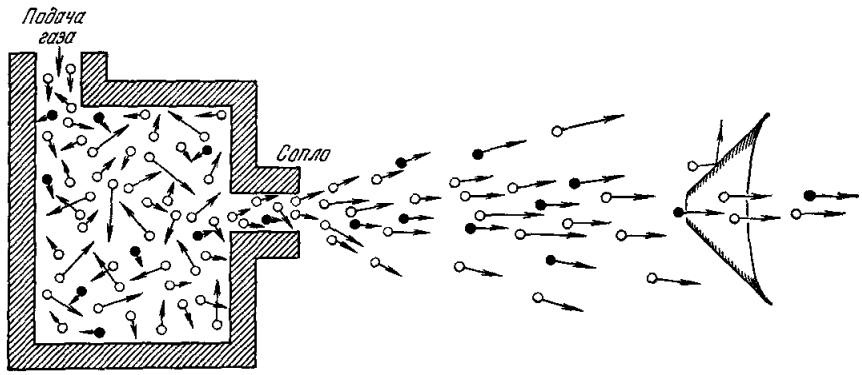


Рис. 7. Сверхзвуковой поток достигается при истечении молекул газа в вакуум. По мере прохождения молекул через сопло их случайные скорости оказываются направленными вперед. Столкновения молекул между собой стремятся выравнять их скорости, и после потери молекул, движущихся в сторону, остается однородный по скорости пучок. Газ «просеян» небольшим количеством тяжелых молекул (черные кружки), которые первоначально имеют такую же кинетическую энергию, но более низкую скорость, чем легкие молекулы. В пучке тяжелые молекулы ускоряются столкновениями, приобретая существенную энергию.

то можно достичь энергий пучка около 1 *эв*. Тепло можно запасти с помощью ударных волн или электрического разряда, называемого плазменной дугой. Э. Нис и его сотрудники из Калифорнийского университета использовали метод плазменной дуги для создания пучков с энергиями вплоть до 3 *эв*.

Далее, при любой заданной температуре как до выхода газа из сопла, так и после в пучке молекулы легких газов, таких, как гелий или водород, будут иметь такую же среднюю кинетическую энергию, как и молекулы тяжелых газов, но гораздо бóльшую скорость движения из-за малости их массы. Предположим, что легкий газ перемешан с малым количеством тяжелого газа. Скорость в струе, определяемая преобладающими там легкими молекулами, будет все еще высокой, и тяжелые молекулы будут стремиться к той же высокой скорости поступательного движения. В результате они приобретут энергию, бóльшую, чем «ведущие» легкие, в отношении масс молекул. Таким способом Фенн и его сотрудники из Принстона достигли энергии до 5 *эв* для достаточно тяжелых молекул.

Несмотря на то, что сверхзвуковые потоки дали возможность получить нейтральные пучки в области немногих *эв*, очень малое число химических реакций можно (если вообще возможно) детектировать таким способом. Это указывает вторую огромную проблему в использовании химических ускорителей. Если ионы можно детектировать измерением электрического тока, то для нейтральных атомов и молекул не существует никакого простого и чувствительного метода детектирования. Очевидное решение состоит в превращении нейтральных частиц в ионы, что как раз и делали Булл и Мун в своих ранних экспериментах. Техника поверхностной ионизации, которую они использовали, работает, однако, только с атомами и молекулами, в которых электроны столь слабо связаны, что

теряют электрон при контакте с горячим металлом. Более общий метод превращения молекул в ионы — метод электронного удара (тот же, что и метод создания ионного пучка), но он обладает очень низкой эффективностью.

Различные методы детектирования состоят не в измерении самих конечных молекул непосредственно, а в наблюдении излучения, которое они могут давать. В большинстве реакций образующиеся молекулы содержат избыток энергии в форме колебаний, и при известных обстоятельствах эта энергия испускается в виде инфракрасного излучения. Дж. Поланьи из университета в Торонто был первым, кто детектировал радиацию, испущенную реагирующими газами. Для химических ускорителей это — многообещающая техника, однако встречающая большую трудность: процесс излучения медлен, а так как продукты движутся быстро, вероятность излучения в течение времени, пока молекула находится в поле зрения радиационного детектора, чрезвычайно мала.

Проблема детектирования нейтральных частиц оказывается, таким образом, столь же критической, как и проблема создания нейтральных пучков. В действительности это, конечно, дополнительная проблема. Для интенсивного пучка можно использовать неэффективный детектор, и, наоборот, при эффективном детекторе достаточно иметь слабый пучок. В этом видна никогда не прекращающаяся забота физиков об интенсивности.

Другой метод механического ускорения — техника «разбрызгивания», при которой очень быстрый пучок ионов (например, аргона при $4 \cdot 10^4$ *эв*) направляют в твердую мишень реагента и выбивают с ее поверхности брызги нейтральных атомов с широким спектром энергий в несколько *эв*. Распределяясь по мере движения в соответствии со своими скоростями, горячие атомы встречают быстро вращающиеся диски с одной или более прорезью, которые останавливают бо́льшую часть атомов, пропуская лишь атомы с определенной скоростью, как раз такой, чтобы во время подлета к диску они могли попасть в щель. Регулируя скорость вращения

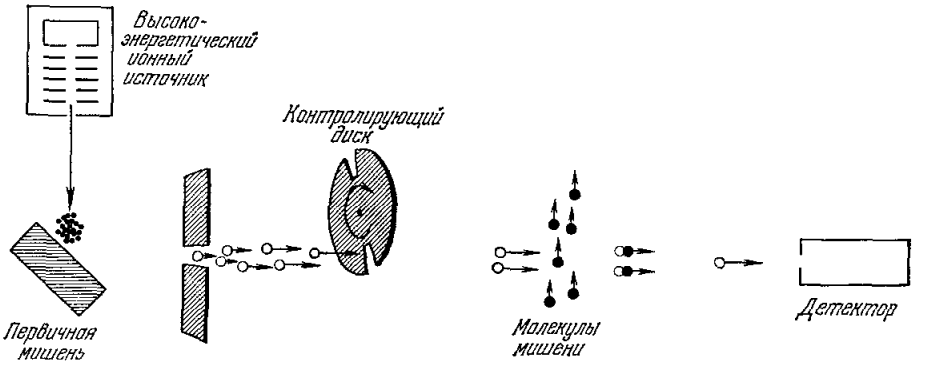


Рис. 8. Брызги, выбитые с поверхности твердой мишени, создают пучок нейтральных атомов. Пучок ионов высокой энергии ударяет в мишень из ускоряемого вещества, выбивает атомы, которые распространяются далее соответственно их скоростям. Контролирующий диск синхронизован так, чтобы отбирать только молекулы с определенной скоростью, создавая пучок атомов, встречающийся далее со вторым реагентом.

дисков и время начального залпа ионов с положением щели, можно создать пучок с желаемой энергией (рис. 8). Эта техника развивается Дж. Лосом с сотрудниками в Амстердаме и С.Шлиром и его коллегами в Фрейбургском

университете. Лос недавно изучал простейшие реакции передачи электрона между нейтральными частицами.

Если механическое ускорение молекул простым выталкиванием или ударом кажется грубым, то более утонченный метод состоит в том, что молекулы помещаются в вакуум, где на них действует какого-либо рода силовое поле. Примером может быть гравитационная сила, хотя она слишком слаба, чтобы пригодиться: при падении на Землю атом водорода приобретает лишь 10^{-4} *эв* на 1 *км*. Электрическое поле может быть гораздо более эффективным и ускоряет даже нейтральные частицы, если они обладают дипольным моментом (т. е. если один конец молекулы положительный, другой — отрицательный) и поле неоднородно. Молекула понижает свою потенциальную энергию, приближая, насколько возможно, свой положительный конец к отрицательному полюсу поля, а отрицательный — к положительному, и таким образом поле тащит молекулу в пространстве между полюсами в точности так же, как маленький магнит движется между полюсами большого магнита. В этом процессе молекула ускоряется и сохраняет свою скорость, если в момент, когда она достигает положения между полюсами, поле отключается. Так, по мере включения поля молекула и далее ускоряется серией полюсов (рис. 9).

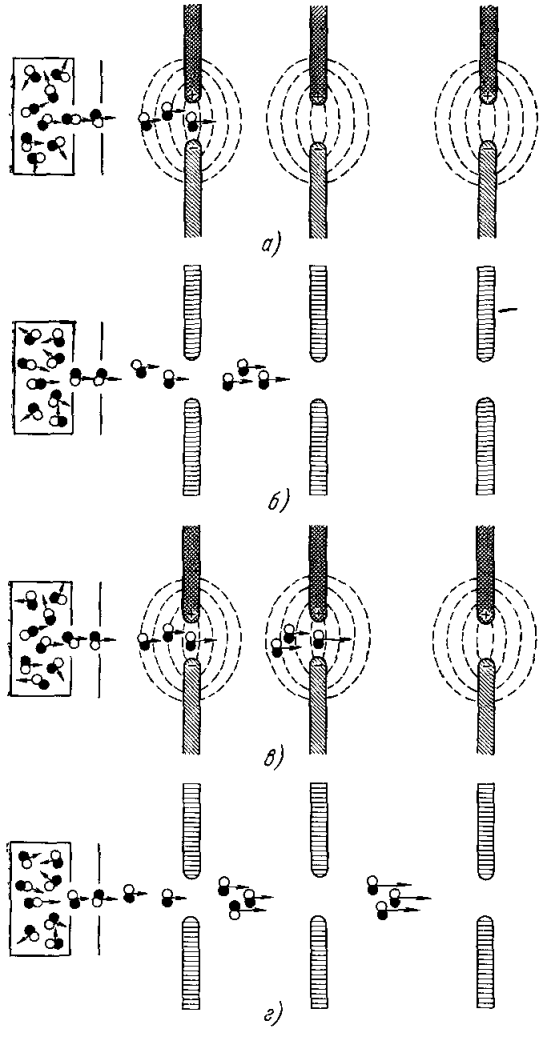
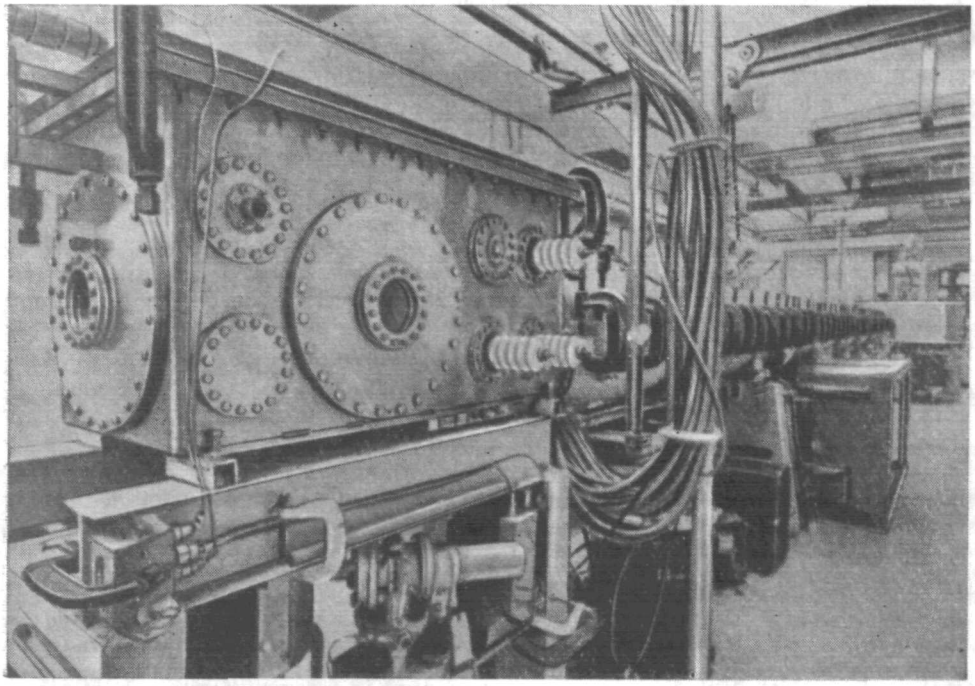


Рис. 9. Дипольный ускоритель показан схематически в моменты исследования. Дипольные молекулы с положительным (темные кружки) и отрицательным (светлые кружки) концами движутся в поле, создаваемом парой прутьев, и ускоряются в щели между ними (*а*). Затем поле отключается и диполи движутся по направлению к следующей паре прутьев (*б*). Поле снова включается, ускоряя молекулы (*в*), а затем снова отключается, позволяя молекулам двигаться дальше (*г*). По мере многократного повторения цикла молекулы на каждой стадии увеличивают свою энергию.

Л. Уортон из Чикагского университета в настоящее время строит дипольный ускоритель с 700 стадий ускорения молекул, таких, как фторид лития, имеющих большой дипольный момент (рис 10). За одну стадию получается выигрыш в очень скромных энергиях, порядка 0,003 *эв*, поэтому для ускорения молекул всего лишь до 2 *эв* требуется уже 33-футовый ускоритель. Несмотря на такую низкую конечную энергию и отно-



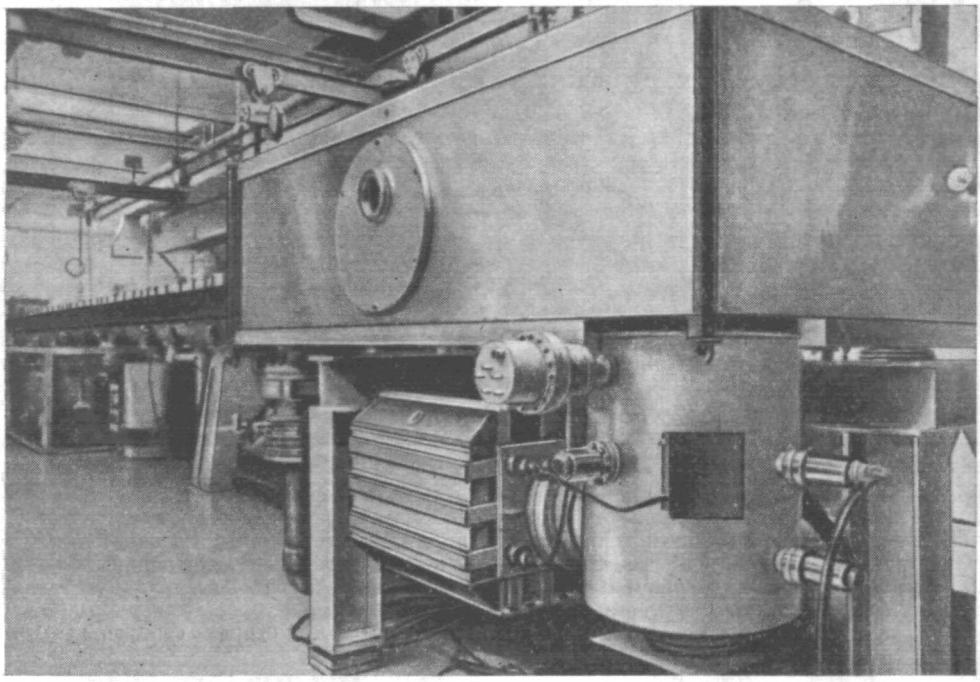


Рис. 10. Химический ускоритель, построенный в Чикагском университете Уортоном, будет производить пучки молекул с энергией ~ 2 *эв*, что позволит изучать процессы превращения энергии, приводящие к химическим реакциям. На фотографиях показан с обоих концов длинный дипольный ускоритель. Молекулы, испущенные печкой (вверху), ускоряются внутри С-образной трубы электрическим полем (см. рис. 9). После столкновения с атомами мишени молекулы пучка и все продукты реакции детектируются и анализируются (внизу). Аппараты под трубой включают радиочастотное переключающее оборудование и вакуумные насосы.

сительно высокую стоимость, установка должна быть очень полезной. Она перекроет энергетическую область, трудно достижимую ионно-нейтрализационными методами; она может применяться к большому ряду молекул и, что, видимо, самое важное, она сможет создавать молекулы со строго определенными скоростями и ориентациями.

Тот факт, что ускорять нейтральные атомы и молекулы гораздо труднее, чем ионы, приводит к очень простой идее. Почему не превратить нейтральные частицы в ионы, ускорить их, а затем опять сделать нейтральными? Эта нейтрализация должна быть достаточно эффективной и не должна изменять скорости или направления пучка. Это вполне возможно, если нейтрализацию можно выполнить простым добавлением или обрывом электрона, так как легкий электрон несет очень малый импульс, что не возмущает движения частиц.

Одна из возможностей состоит в том, чтобы удалять электрон из отрицательного иона светом. Этот процесс, впервые предложенный йельским астрофизиком Р. Уайлдтом, в настоящее время полно исследован в Астрофизической лаборатории Колорадского университета. Его полная эффективность зависит от развития подходящих источников интенсивного лазерного света, а также от высоко интенсивных пучков отрицательных ионов. Когда это будет достигнуто, этот метод будет использоваться на практике, потому что подобно большинству фотохимических методов он оставляет результирующий нейтральный атом или молекулу в точно известном состоянии внутреннего возбуждения.

Между тем уже доказано, что простые процессы электронного обмена или передачи электрона являются очень эффективными источниками быстрых нейтральных пучков. Например, пучок ускоренных положительных ионов проходит через газ, который отдает электроны для их нейтрализации (рис. 11). Процесс перезарядки очень эффективен, если

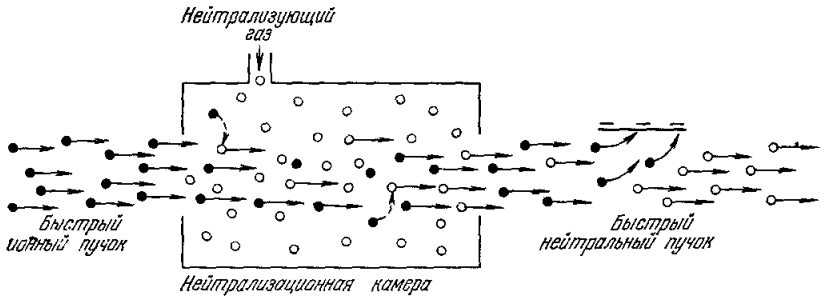


Рис. 11. Нейтрализация быстрого ионного пучка создает быстрый нейтральный пучок. Положительные ионы (темные кружки) входят в камеру, содержащую газ того же сорта при низком давлении, не ионизированный (светлые кружки). В результате переноса электронов с нейтральных атомов на ионы (пунктирные стрелки) образуются быстрые нейтральные частицы и остаются термические ионы. Смешанный пучок, выходящий из камеры, проходит мимо заряженной пластины, которая «убирает» оставшиеся ионы.

электрон притягивается приблизительно столь же сильно к иону, как и к частице, от которой он удаляется. При этих обстоятельствах мал избыток энергии, требуемый для перемещения электрона, и новые нейтральные частицы образуются в низшем состоянии. Самое важное — это то, что передача электрона происходит на таких расстояниях, когда ион и нейтральная частица не сталкиваются в обычном смысле. В результате передается очень малый импульс и быстрая частица продолжает лететь в том же

направлении, будучи нейтрализованной, но не претерпев никаких других изменений.

Такая техника была использована несколько лет назад И. Адмюром из Массачусетского технологического института и другими для создания нейтральных пучков с очень высокой энергией. Эта же техника была приспособлена Н. Аттербеком и Р. Аммэ и их коллегами из Денверского университета и «Дженерал Моторс Корпорейшн». В первых их исследованиях они обошли хлопотливую проблему детектирования нейтральных частиц, исследуя реакцию с выходом ионных продуктов. Однако обычно реакции между нейтральными частицами не дают ионов, и чтобы извлечь всю пользу из относительно хорошо развитых методов создания быстрых нейтральных пучков, нужно найти достаточно эффективные способы детектирования незаряженных продуктов.

Трудность детектирования нейтральных продуктов путем превращения их в ионы для большинства реакций привела исследователей к комбинированию химических ускорителей с методами радиоактивных изотопов, использующими изучение ядер отдачи в горячих реакциях. Идея очень проста. Ускоряемый пучок состоит из радиоактивных атомов (или молекул, содержащих такие атомы), поэтому продукты их реакций также радиоактивны и могут быть исследованы радиохимическими методами. Чрезвычайную чувствительность метода можно проиллюстрировать на примере трития (радиоактивный изотоп водорода): пучок, состоящий в целом только из 10^7 атомов (меньше 10^{-10} *г*), может дать детектируемые продукты.

Ускорители, в которых атомы трития с химическими энергиями создаются перезарядкой из тритиевого ионного пучка, в настоящее время строятся или уже приведены в действие Й. Адлоффом и Й. Паулюсом из Страсбургского университета, С. Векслером из Аргоннской национальной лаборатории и М. Мензингером и мной в Колорадском университете. Мы назвали наш аппарат АДАМ (в компанию к установке ЭВА) и использовали его, чтобы впервые измерить пороговые энергии, при которых могут протекать реакции горячих атомов.

Радиохимическое детектирование, конечно, ограничено наличием соответствующих радиоактивных изотопов. Кроме трития, многообещающим является также радиоактивный углерод. Пучки ионов C^{14}, обладающих большой скоростью, уже созданы Р. Леммоном из Калифорнийского университета в Беркли, Д. Блакселлом и А. Мэддоком в Кембриджском университете и Ф. Какаче в Римском университете; но энергии этих установок слишком велики, чтобы их действительно можно было считать химическими ускорителями. В будущем, однако, уже наличие только этих двух изотопов, несомненно, приведет к развитию новой органической химии высоких энергий, так как почти любую органическую молекулу можно пометить либо C^{14}, либо тритием. Нестабильность молекулы не является ограничением метода. С помощью пучков легко можно исследовать реакции веществ, которые трудно приготовить обычными методами, такие, как метил (CH) или молекула углерода (C_2).

Я затронул только образцы возможных химических ускорителей. Другие их типы включают в себя такие «диверсионные» идеи, как ускорение ружейной пулей или ударными волнами или испарение быстрых пылевых частиц лазерным светом. Широкая область техники и быстрота, с которой она развивается, указывают на важность нового направления. Ионные ускорители уже дали возможность детально взглянуть на природу реакций между ионами и молекулами. Для большинства химиков, однако, реакции нейтральных веществ со средними и высокими энергиями

представляют больший интерес. Для получения такой информации мы должны все еще полагаться почти исключительно на технологию ядер отдачи, которая открывает богатства химии горячих атомов и стимулирует новую волну интереса к химическим ускорителям. Ситуация, однако, скоро должна измениться. Хотя простые масс-спектрометрические, фотохимические методы и методы ядер отдачи сохранят свое значение в планировании разветвленных масштабов горячей химии, химические ускорители добавят больше глубины и вдохновения в наше понимание.

Следующие несколько лет особое значение будут, по-видимому, придавать изучению зависимости характеристик химических изменений от кинетической энергии, т. е. от того, насколько быстро движутся реагенты в момент столкновения. Конечно, химические изменения определяются не только кинетической энергией, но и внутренней энергией реагентов, т. е. электронным энергетическим уровнем и степенью, в которой атомы вибрируют и вращаются друг относительно друга. В химических ускорителях будущего, несомненно, будут представлены способы изменения внутренней энергии реагентов, так же как и кинетической. Многообещающим способом изменения внутренней энергии является возбуждение молекул светом до начала их ускорения. Предшественник таких установок, предназначенных для исследования влияния внутренней, но не кинетической энергии, уже построен У. Хупкой и Дж. Берковицем в Аргоннской национальной лаборатории. Соединение такой техники селекции по внутренней энергии с химическими ускорителями должно дать всю возможную информацию о процессе химической реакции.

Наконец, химические ускорители могут привести к открытию новой области химии — химии веществ, столь реактивных или столь нестабильных, что их невозможно получать методами химической кинетики. Несмотря на экзотичность таких веществ, из них можно создать пучки почти столь же легко, как из обычных веществ. Их изучение продвинет наше понимание процессов в пламенах, на границах фаз, в атмосферах звезд.

Колорадский университет,
США

ЛИТЕРАТУРА

1. Richard Wolfgang, Ann. Rev. Phys. Chem. 16, 15 (1965).
2. Advances in Chemical Physics. Vol. 10. Molecurar Physics (Ed. by J. Ross), Interscience Publishers, 1966.
3. Z. Heman, J. Kerstetter, T. Rose, R. Wolfgang, Disc. Farad. Soc. 44, 123 (1967).