УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ФИЗИКА НАШИХ ДНЕЙ

541 + 621.378.325

Реагенты

СВЕРХБЫСТРАЯ ДИНАМИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

М. Грюбеле, А. Х. Зивейл

(Калифорнийский технологический институт, Пассадина, США) (Physics Today. May 1990. V. 43, No. 5. Special issue: Dynamics of Molecular Systems. Pp. 24–33)

Используя новейшую лазерную технику в экспериментах по исследованию химических реакций в газовой фазе или с помощью молекулярного пучка, сегодня стало возможным следить за сверхбыстрыми движениями атомов в ходе элементарного акта химической реакции — изучать химический процесс на временной шкале 10⁻¹³ с.

Десять лет назад журнал «Physics Today» [1] посвятил лазерной химии специальный выпуск. В одной из статей этого выпуска особое внимание было уделено обсуждению временных шкал, характеризующих химические превращения, и возможностей использования ультракоротких лазерных импульсов для запуска химического процесса. За прошедшее десятилетие использование новых лазерных методов и эксперименты в газовой фазе и с молекулярными пучками намного продвинули понимание фундаментальных стадий элементарных химических реакций. Эти подходы и вскрытые с их помощью многочисленные детали динамики химических реакций и являются предметом обсуждения настоящей статьи.

Самые первичные стадии, на которые можно расчленить любую последовательность химических реакций, имеют общий временной масштаб, определяемый темпом перегруппировки атомов. Эта фундаментальная шкала времен охватывает интервал от 10 фс до 10 пс. Исследование динамики реакций в газовой фазе и с применением техники молекулярных пучков основано либо на косвенных методах, либо на обладающих временным разрешением прямых методах в условиях изолирования упомянутых химических перестроек от внешних возмущений. При этом целью является достижение понимания того, что происходит на временном интервале 10—10⁴ фс.

Вообще говоря, химическое превращение реагентов в продукты в ходе элементарной реакции можно записать в следующем виде:

A + BC
$$\xrightarrow{\text{Столкновение}}$$
 [A...B....C]⁺ $\xrightarrow{\text{$\phi c-nc$}}$ AB + C, (1)

$$hv + ABC \xrightarrow{\Pi O A V CTOJKHOBEHUE} [A \dots B \dots C]^{+} \xrightarrow{\phi C - \Pi C} AB + C.$$
 (2)

© American Institute of Physics 1990

Продукты

© Перевод на русский язык, Академия Наук СССР, «Успехи физических наук» 1991

Исходное и конечное состояния разделяет короткоживущее (фс — пс) переходное состояние, имеющее характеристики, промежуточные между таковыми для реагентов и продуктов (символом $+^+$ мы обозначаем переходное состояние).

В некоторых теориях рассматривается единственное переходное состояние, определяющее скорости реакций, однако в действительности при движении вдоль пути реакции реализуется континуум переходных конфигураций. Он и определяет динамику реакции. Мы используем термин «переходное состояние» в самом широком смысле, включая все эти возможности.

В соответствии с записью уравнений (1), (2) в зависимости от типа реакции переходное состояние может достигаться двумя различными путями. В случае (1) переходное состояние [ABC]⁺ возникает при столкновении партнеров реакции. Продукты реакции при этом разделяются во второй половине столкновительного процесса, и две его половины образуют единое столкновение — бимолекулярную реакцию.

В случае (2) [ABC][‡] образуется в результате передачи определенной энергии стабильной молекуле. За этим осуществляется вторая — разлетная — половина столкновительного процесса, приводящая к появлению продуктов; она называется нами полустолкновением — мономолекулярной реакцией диссоциации. Во многих случаях последний способ приготовления переходного состояния позволяет более простым путем селектировать его свойства, что может оказаться полезным для понимания динамики.

Ядерные и электронные движения в переходном состоянии, живущем не более 10 пс, полностью определяют выход реакции, хотя столкновительное взаимодействие реагентов и детектирование продуктов характеризуются временными шкалами, в $10^3 - 10^6$ более медленными, чем собственно интересующий нас процесс реакции. Поэтому понимание переходного состояния означает понимание элементарного акта химического превращения.

Теория способствовала нашему пониманию этой фундаментальной проблемы, введя два главных понятия — многомерной поверхности потенциальной энергии, определяющей движение ядер в ходе реакции, и само понятие ядерной динамики, задаваемой начальными значениями энергии и углового момента. Со стороны эксперимента отмечается большой прогресс в развитии новых методов с использованием молекулярных пучков, лазеров и других средств, а также способов исследования химических реакций в газовой фазе.

До недавнего времени достигавшееся в экспериментах временное разрешение было недостаточным для прямого изучения реализуемого либо в полных, либо в полустолкновениях переходного состояния. Поэтому исследователи концентрировали усилия на изучении процессов «до» (относящихся к реагентам) и «после» (относящихся к продуктам) столкновения или полустолкновения [2].

В настоящее время с помощью ультракоротких лазерных импульсов (рис. 1), техники изучения реакций в газовой фазе или с использованием молекулярных пучков стало возможным наблюдать различные стадии реакции. Эти подходы обеспечили дополнительные возможности исследования химических реакций, с одной стороны, концентрируя внимание на асимптотических характеристиках реакции, а с другой — фокусируя его на прямом (в реальном времени) анализе переходного состояния.

Последующее изложение состоит из трех основных разделов. В первом описываются спектроскопические эксперименты и с молекулярными пучками, направленные на изучение продуктов и реагентов для процессов, описываемых уравнениями (1), (2). В нем поясняется, что именно эти эксперименты позволяют сказать о реакции. Во втором разделе описываются новейшие стационарные (т. е. не обладающие временным разреше-



Рис. 1. Установка для исследования химических реакций в фемтосекундном диапазоне (Science. 1988. V. 242. P. 1645) (a). Ультракороткие импульсы генерируются с помощью лазера с синхронизацией на сталкивающихся импульсах (ССИ-лазер) и усиливаются импульсным усилителем на красителе. Импульсы при этом несколько уширяются, и уширение компенсируется с помощью техники рокомпрессии (набора призм). Импульсы накачки и зондирования генерируются путем использования различных схем конвертирования частоты и направляются на исследуемый объект. Объект может быть либо стационарный — газ в ячейке (б), либо молекулярный пучок (в). 1 — аргоновый лазер, 2 — ССИ-лазер, 3 — твердотельный лазер, 4 — усилитель, 5 — рекомпрессия импульса, 6, 13 — накачка. 7, 14 — зондирование, 8 — генерация импульсов накачки/зондирования, 9 — непрерывное зондирование, 10 — импульсное газодинамическое сопло, 11 — коническая диафрагма, 12 — пластины, 15 — времяпролетный масс-спектрометр, 16 — интерферометр Майкельсона, 17 — фотоумножитель

нием) методы, с помощью которых косвенным путем исследуется переходное состояние. В заключительном разделе описаны ведущиеся в Калифорнийском технологическом институте исследования сверхбыстрой динамики реакций и переходного состояния в реальном масштабе времени. Обсуждение не является исчерпывающим и скорее преследует цель представить несколько типичных примеров того, что может быть сделано, и проиллюстрировать, как взаимодействие различных подходов может дать полную картину химической реакции на фундаментальном уровне.

Реагенты и продукты. Исследования химических реакций с помощью молекулярных пучков и лазеров привели к существенному прогрессу

в изучении динамики реакции. Эти средства обеспечивают энергетическое и угловое (или ориентационное) разрешение, и они неоднократно включались в состав различных экспериментальных установок [2].

Использование молекулярных пучков позволяет определять пространственное распределение поступательной энергии продуктов, возникающих при столкновении молекул двух пучков. Более того, в процессе генерации пучков можно достигать охлаждения молекул реагентов понижать их колебательную и вращательную температуру.

Лазеры используются для передачи молекуле точно дозированных количеств энергии, для диссоциации молекул или для зондирования продуктов и реагентов с помощью известных спектроскопических процессов, таких как поглощение, испускание и ионизация. Распределения по энергетическим состояниям продуктов успешно зондировались для ряда реакций на основе использования лазерной индуцированной флуоресценции [3] и хемолюминесценции [4]. Сегодня лазерные источники обеспечивают перекрытие энергетического диапазона, начинающегося от энергий, соответствующих молекулярным вращениям (0,001 эВ) и колебаниям (0,1 эВ), до энергий электронных переходов (1—10 эВ). В то же время техника молекулярных пучков стала основной при изучении распределений по углам вылета и поступательным энергиям продуктов химических реакций [5].

Важными для изучения процессов «до» и «после» реакции оказываются методы ориентирования [6] и выстраивания [7].

В экспериментах с ориентированием осуществляется идентификация реагентов по относительным положениям «головной и хвостовой» частей молекул при столкновении. Например, в одном из экспериментов полярная молекула типа симметричного волчка CH₃I, ориентировалась в лабораторной системе координат и возбуждалась поляризованным излучением лазера в отталкивательное диссоциированное электронное состояние. Атомы иода при этом вылетали преимущественно в одном направлении. Это свидетельство того, что развал молекулы происходит до заметного поворота молекулы, и это наблюдение позволяет установить для времени реакции верхний предел в 1 пс. Он согласуется с результатами измерений в реальном времени [2]. Используя выстраивание, создаваемое поляризованным излучением лазера, мы можем исследовать анизотропию реакции, т. е. векторные характеристики типа ориентации скорости отдачи относительно направления поляризации. Если поляризованное импульсное излучение лазера возбуждает молекулу в диссоциирующее электронное состояние, то степень выстраивания продуктов, как в случае экспериментов с ориентированием, позволяет установить предел для времени диссоциации относительно известного периода вращения.

В последнее время во многих лабораториях при изучении динамики реакций [7] исследовались векторные особенности — или «стереодинами-ка» — столкновений с выстраиванием.

Некоторые подходы к изучению реакционной способности [8] для би- и мономолекулярных процессов типа (1), (2) можно проиллюстрировать двумя примерами — реакцией замещения водорода и диссоциации кетена.

В случае бимолекулярной реакции сталкиваются два холодных пучка реагентов с соответствующими распределениями ориентации и прицельных расстояний. Возникающие продукты вылетают из области взаимодействия пучков с различными степенями внутреннего возбуждения, которое может быть подвергнуто анализу. С помощью лазера имеется возможность контролировать внутреннее возбуждение реагентов, а по-



Рис. 2. Контурные карты распределения скоростей образования (изофлаксы) для фтористого дейтерия, появляющегося в работе [26] реакции F + D₂ → FD + D. Результаты экспериментов с молекулярными пучками соответствуют двум различным энергиям столкновений реагентов. При меньшей энергии столкновения (7,9·10⁻² эB; a) продукт реакции DF рассеивается в основном назад; при повышении энергии столкновения (14,3·10⁻² эB; δ) появляются продукты, рассеянные также вперед и имеющие колебательную энергию, соответствующую возбуждению уровня v = 4. Обнаружение для *v* = 4 рассеяния вперед и назад является свидетельством образования долгоживущего столкновительного комплекса. Штриховые окружности обозначают предельные (в силу закона сохранения) значения возможных скоростей продуктов при различных колебательных возбуждениях

ступательная энергия может контролироваться путем варьирования как

угла пересечения пучков, так и их скоростей. В случае реакции F + D₂ → D + DF радикал-продукт DF рассеивается в системе центра масс в основном назад, что является указанием на образование короткоживущего промежуточного комплекса (рис. 2).

Аналогичная реакция замещения H + H₂ -> H₂ + H является наиболее простой из всех возможных химических реакций и при этом наиболее труднодоступной для экспериментального изучения. С ней связываются

наибольшие надежды в деле детального сравнения теории и экспериментальных наблюдений, поскольку здесь возможны строгие квантовомеханические расчеты зависимости внутреннего возбуждения молекулы продукта от прицельного расстояния и относительной энергии столкновения и расчеты других важных характеристик реакции. Исследования этой реакции как в газовой фазе, так и с помощью молекулярных пучков, ведущиеся во многих лабораториях мира, дали большое количество информации о сечениях рассеяния с реакцией и распределениях по внутренним состояниям возникающих продуктов (рис. 3). Сравнение этих результатов с различными теоретическими расчетами показывает, что много



Рис. 3. Распределение по вращауровням продуктов тельным реакции $\mathbf{D} + \mathbf{H}_2 (v = 0,$ j) → \rightarrow HD (v' = 1, j') + H, исследо-вавшейся в [27], при энергии столкновения в системе центра Macc E_{IIM} = 1,05 эВ. Вращательное квантовое число ј характеризует угловой момент, v — колебательное квантовое число молекулы. Теоретические квантовые расчеты (кривые 1 и 2) и квазиклассические траекторные расчеты (3) сравниваются с результатами эксперимента (4). Как теория, так и эксперимент способствует углублению понимания природы этого класса реакций (см. [25]).

еще должно быть сделано прежде, чем эта простейшая химическая реакция сможет считаться полностью понятой.

С другой стороны, в случае мономолекулярной реакции ситуация совершенно иная. Лазерный импульс возбуждает молекулу в отталкивательное состояние, энергия которого выше предела диссоциации, и движение ядер по потенциальной кривой может привести к диссоциации, описываемой уравнением (2). Рассмотрим в качестве примера диссоциацию кетена ($H_2C=C=O$) с образованием метилена (H_2C) в триплетном или синглетном электронно-возбужденном состоянии и окиси углерода СО. Можно воспользоваться чувствительностью перехода в электронные состояния молекул окиси углерода и метилена к энергии возбуждения и таким образом определить пороги реакций для синглетного и триплетного каналов. Были измерены также распределения по состоянии образованием в заданном состоянии реагента [9].

Для ряда мономолекулярных реакций можно сравнить зависимость распределения продуктов по вращательным и колебательным уровням от величины избыточной (т. е. превышающей энергию диссоциации) энергии с предсказаниями статистической теории РРКМ, а также статистических теорий фазового пространства или адиабатического канала. Система характеризуется большим числом вращательных и колебательных степеней свободы, и поэтому как перед теорией, так и перед экспериментом стоят задачи исследовать особенности внутренней перекачки энергии и разрыва связи. Действительно, значительные теоретические и экспериментальные усилия обеспечили продвижение в этой важной области динамики полустолкновений [10]. Однако шкала времен, характеризующая эти эксперименты, не допускала прямого изучения переходного состояния.

Переходная область. Для более детального изучения области перавновесных конфигураций на поверхности потенциальной энергии, т. е. области вдали от долин реагентов и продуктов, исследователями предложен ряд новых методов непосредственного зондирования переходной области. Эти эксперименты могут быть названы стационарными, так как временное разрешение у них значительно превышает характерное время реакции.

В исследованиях диссоциации галлогенида щелочного металла NaI были обнаружены «эмиссионные крылья» в окрестности *D*-линии натрия. Эта эмиссия в окрестности линии связывается частично с переходным, состоянием реакции, т. е. с возмущением атома натрия близко расположенным и освободившимся в результате реакции атомом иода [11]. Время реакции порядка 10⁻¹³ с намного короче характерного времени спонтанного испускания для атома натрия, составляющее примерно 10⁻⁸ с. Поэтому излучение в крыльях оказывается слабым, на пять порядков величины отличающимся по интенсивности от соответствующего переходу в атоме Na. Тем не менее по этим «эмиссионным крыльям» на основе теории можно получить представление о частотных особенностях динамики реакций. Аналогичным образом вместо эмиссии в переходном состоянии [12] можно наблюдать поглощение в переходном состоянии. Для этого нужно сдвигать частоту облучающего лазера от линий поглощения реагентов и продуктов, хотя очевидно, что сигнал поглощения будет оченьслабым.

Недавно для отображения движения волнового пакета по поверхности потенциальной энергии была изящно использована техника рамановской спектроскопии. Использованный подход лучше всего обсудить в терминах теории волновых пакетов или более формальных квантовых трактовок. Рассмотрим снова пример диссоциации молекулы CH₃I. Молекула возбуждается в диссоциированное состояние лазерным импульсом, длительность которого намного превышает время диссоциации (как во всех других случаях, обсуждавшихся в этом разделе). Диссоциация на CH₃ и I может рассматриваться в терминах движения волнового пакета, уходящего по отталкивательной поверхности потенциальной энергии наружу вдоль пути реакции. При разлете осколков небольшая часть волнового пакета оказывается на колебательных уровнях основного состояния и это позволяет использовать анализ интенсивности возникающей эмиссии для отображения движения (рис. 4).

Другой вариант рамановской спектроскопии — когерентное антистоксовское рамановское рассеяние (КАРС) — использовался для изучения реакции обмена водорода и определения абсолютных (а не относительных) сечений для фиксированных уровней начального (реагенты) и конечного (продукты) состояний молекул [13]. Эксперименты выполнялись для набора относительных энергий столкновения реагентов, что позволило получить зависимость сечения от энергии. В ячейке с неподвижным газом атомы водорода генерировались фотолитически и сталкивались с изотопическими молекулами H₂. После деконволюции зарегистрированного сигнала можно найти зависимость от скорости атомов H распределения внутренней энергии молекул продуктов, разрешенного по уровням (колебательным и вращательным). Сама же скорость атомов Н задается длиной волны лазера, используемого для фотолиза. В этом случае энергетическая зависимость сечения реакции (величина которого примерно 0,03 Å²) обнаруживает структуру, косвенно отражающую резонансы в переходной области. До настоящего времени еще не достигнуто полного согласия теории и экспериментальных данных для этой простейшей реакции, а соответствующее переходное состояние со временем жизни порядка нескольких фемтосекунд не исследовалось в реальном масштабе времени.

Переходная область изучалась и в экспериментах совершенно другого рода, а именно методом фотоэлектронной спектроскопии [14]. Здесь



Межьядерное расстояние

Рис. 4. Схематическое представление интегрирующего по времени метода исследования переходных состояний, поясняющее, каким образом рамановская спектроскопия может использоваться для зондирования реакции диссоциации [28]. Молекула типа А-ВС (например, СН,-І) возбуждается в диссоциированное электронное состояние. По мере движения волнового пакета в сторону полного разделения продуктов может возникать (и измеряться) слабая эмиссия, обусловленная переходами в основное состояние. Эта эмиссия в форме распределения интенсивности несет на себе отпечаток поведения волнового пакета (это показано «гребенкой» линий слева внизу). Колоколообразные кривые, помеченные t_0, t_1, \ldots, t_5 — это результаты теоретических расчетов формы волнового пакета [26]

пучок стабильных отрицательных ионов C1HC1~ подвергался облучению, вызывавшему фотоотрыв электрона и образование C1HC1. Спектр энергий фотоэлектронов отражает колебательную структуру и позволяет получить оценку нижней границы времени жизни короткоживущего промежуточного соединения C1HC1.

Во всех указанных достижениях теория играла ключевую роль. Современные неэмпирические расчеты поверхностей потенциальной энергии для реагирующих систем умеренной по числу атомов сложности позволяет выделять переходные состояния и другие важные особенности потенциальной поверхности. Для этих поверхностей могут быть выполнены расчеты (классические или квантовые) рассеяния, и таким образом может быть получена информация о важных особенностях динамики, которую можно будет сравнить с экспериментом. Наиболее детальные расчеты поверхности потенциальной энергии и динамики были выполнены для реакции H + H₂.

Хотя для более сложных систем эксперимент обычно опережает теорию, тем не менее из теоретических расчетов удается извлечь полезные указания и приближения, способствующие нашему пониманию динамики реакций.

Динамика в реальном времени. Технологии сверхбыстрых лазеров потребовалось более 20 лет для достижения границ диапазона химической шкалы времен. Шаги прогресса в этой области [15] были всегда крупными, и сегодняшний уровень в этой технологии [16] характеризуется достижением длительности в 8 фс.

Как уже сказано выше, основной интерес для химической динамики представляют процессы перестройки ядер на поверхности потенциальной энергии, характеризующей реакцию. Движения атомов характеризуются масштабом времен, соответствующим периоду молекулярных колебаний, т. е. масштабом 10—1000 фс. Таким образом, 10-фс лазер будет отвечать требованиям задачи зондирования динамики в реальном времени. Это, конечно, не означает, что при использовании более быстрых лазеров не будет обнаружено новых интересных молекулярных свойств, просто их целью будет разрешить во времени скорее электронные движения, чем перемещения ядер, составляющие основу химической динамики.

При упомянутом временном разрешении сверхбыстрых лазеров открывается возможность непосредственного и с высокой чувствительностью наблюдения переходного состояния с целью «рассматривания» всего хода реакции от сближения реагентов к переходному состоянию и последующему разделению продуктов [2, 17, 18]. Для понимания процесса химического превращения в целом необходимо знать о ядерных движениях вблизи переходного состояния — при этом с хорошим пространственным разрешением положений фрагментов, — а также знать распределения энергий и пространственные положения реагентов для существенно более поздних относительно времени завершения реакции моментов времени. Располагая временным разрешением в диапазоне, простирающемся от длительностей в 10⁻¹⁴ с, позволяющих «разглядывать» элементарный акт, до непрерывного изучения, необходимого для разрешения индивидуальных — вращательных, колебательных, сверхтонких — уровней, можно получить упомянутую взаимодополняющую информацию о химическом превращении.

Принципиальная идея такого эксперимента, показанная на рис. 5, одинакова для всех фемтосекундных спектроскопических исследований переходного состояния. Вначале ультракороткий импульс лазера с длиной волны λ_1 используется для приготовления комплекса ABC в переходном состоянии или близком к нему (уравнение (2)). В случае бимолекулярного процесса этот лазерный импульс активирует один из двух реагентов А или BC (уравнение (1)).

Возникающий таким образом волновой пакет движется по поверхности потенциальной энергии реакции согласно законам квантовой динамики с возможным распадом переходного состояния на продукты AB + C. В ходе такого распада (длящегося 10^{-11} с и менее) за переходным комплексом или продуктами следят с помощью второго импульсного лазера на длине волны λ_2 . При этом время задержки второго импульса лежит в фемтосекундном диапазоне. Таким образом могут находиться временные зависимости $I(\lambda, \Delta t)$ интенсивности индуцированной лазерной флуоресценции, скорости счета ионов или любых других доступных измерению характеристик. В зависимости от выбора величины Δt и используемой схемы детектирования удается следить за собственно распадом, движением в переходном состоянии или за образованием продукта. Можно также изучать временную эволюцию выстраивания и когерентности, если поляризовать изучение накачивающего (λ_1) и зондирующего (λ_2) лазеров.

Для иллюстрации концепции зондирования в реальном масштабе времени и обсуждения некоторых возможных приложений мы дадим несколько примеров. При этом будем основываться на работах по изучению сверхбыстрой динамики реакций в диапазоне пико- и фемтосекундных времен [2, 17, 18], выполненных в Калифорнийском технологическом институте. Примеры соответствуют последовательно возрастающей сложности поверхности потенциальной энергии: 1) связанное состояние двухатомных молекул; 2) одномерные прямые реакции; 3) реакции, описываемые на основе двух квазипересекающихся потенциальных кривых, 4) двумерные реакции, идущие через полустолкновение, и, наконец, 5) динамика бимолекулярной реакции.



Рис. 5. Двумерное представление принципа экспериментального изучения в реальном времени фемтосекундного переходного состояния. На этой диаграмме ультракоротким световым импульсом накачивается молекула ABC, в результате чего она переводится с поверхности V₀ на поверхность реакции V₁ (в случае бимолекулярной реакции активиуется A + BC). Молекулярный волновой пакет движется в сторону долины продуктов AB+C. В процессе этого движения с задержкой Δt пакет зондируется импульсами второго фемтосекундного лазера, переводящими его на поверхность V₂. Переход на эту поверхность детектируется либо по индуцированной флуоресценции, либо путем счета возникающих ионов или каким-либо иным способом. Таким образом, движение диссоциирующего волнового пакета может быть прослежено во времени, V_1^* — это вторая поверхность реакции, которая в случае I — Hg — I, например, отвечает спин-орбитальному вырождению для атома иода [29, 17]

Поверхности связанного состояния. Рассмотрим одномерную систему, поддающуюся строгому описанию на основе классической или квантовой механики. Если фемтосекундный импульс переводит молекулу типа І, из основного в связанное возбужденное электронное состояние, то возникает суперпозиция колебательных состояний.

При этом в потенциальной яме возбужденного состояния будет происходить поступательно-возвратное движение волнового пакета. Зондирование вторым лазерным импульсом должно при соответствующих временных задержках Δt обнаруживать признаки вращательного и колебательного движений молекулы. Возможность этого обусловлена тем, что ширина



Рис. 6. Колебательное движение молекулы I₂, регистрируемое методом спектроскопии фемтосекундного разрешения [30]. *а* — Временная развертка модуляции интенсивности, выявляющая колебательное движение. Эта картина возникает в результате того, что волновой пакет, состоящий примерно из шести колебательных собственных состояний, движется вперед и назад в потенциальной яме возбужденного электронного состояния. Диаграмма *б* показывает определяющую движение волнового пакета потенциальную кривую, восстановленную из наблюдений с фемтосекундным разрешением (точки). Она согласуется с кривой (сплошной), полученной стандартным путем на основе данных молекулярной спектроскопии высокого разрешения

частотной полосы излучения зондирующего лазера превышает расстояния между соседними уровнями. Таким образом, принцип неопределенности будет работать в нашу пользу, поскольку конечность энергетической ширины короткого импульса создает условия для когерентной суперпозиции. Осциллирующий волновой пакет то входит, то выходит из резонанса, расположенного в пределах окна поглощения и отвечающего определенному межъядерному расстоянию. Измеряемая интенсивность потока флуоресценции $I(\Delta t, \lambda)$ отражает это движение и позволяет определять частоты собственных состояний, образующих волновой пакет. Фурье-преобразование интенсивности $I(\Delta t, \lambda)$ дает с высоким разрешением информацию о колебательных уровнях связанного состояния. Тем самым восстанавливается вся информация, которая, как можно было думать, долж-



Рис. 7. Мгновенные «снимки» разрыва химической связи. Диссоциация I—GN, или реакция полустолкновения на поверхности отталкивательного взаимодействия. a — Положения фрагментов для трех моментов времени, иллюстрирующие измерения в реальном масштабе времени, проводившиеся с этой системой [17]. δ — Результаты квантовых расчетов [31] эволюции волновых пакетов для этой же реакции. Видно хорошее согласие расчета и эксперимента. Два профиля внутри пакета 20 фс соответствуют моментам времени до подачи накачивающегося импульса

на бы теряться из-за широкой частотной полосы коротких импульсов.

Если использовать поляризованные фемтосекундные импульсы, то можно осуществить выстраивание молекул. В свою очередь зондирующий импульс может позволить следить в реальном времени за разрушением выстраивания, вызванным вращением молекулы. Исходное выстраивание нарушается, поскольку вращательные движения молекул с различными угловыми моментами разрушают синфазность. Однако на более длительном временном интервале фаза будет восстанавливаться в моменты, точно определяемые фундаментальным периодом вращения [19].

Такие наблюдения колебательного и вращательного движений выполнены для молекулярного иода в различных возбужденных электронных состояниях. и на их основе были восстановлены потенциальные кривые, определяющие колебания атомов I. Эти результаты хорошо согласуются с данными спектроскопических методов, обладающих высоким разрешением. Проведенное обсуждение приводит к двум заключениям. Во-первых, для простых связанных систем оно

показывает эквивалентность (в принципе) методов, использующих временное и энергетическое разрешения (рис. 6). (Практически, однако, для переходных состояний из-за их ультракоротких времен жизни ситуация несколько отлична.) Во-вторых, несмотря на то что лазерные импульсы весьма коротки и соответственно энергетическое разрешение оказывается не слишком хорошим, использование эффекта когерентной суперпозиции позволяет восстанавливать потенциалы с высоким разрешением, и это было осуществлено в случаях молекул NaI, I₂ и даже такой большой молекулы, как антрацен. Потенциалы отталкивательного взаимодействия. Реакции на поверхности потенциальной энергии отталкивательного типа являются примером простого разрыва химической связи. «Таймирование» этого процесса было осуществлено для реакции диссоциации $I - CN^* \rightarrow [I \cdots CN]^+ \rightarrow I + CN$ (звездочкой мы обозначили возбужденное электронное состояние). Представления о динамике процесса разрыва связи были получены из наблюдений свободного радикального фрагмента CN и наблюдений переходного состояния, отвечавшего радикалу CN, возмущаемому присутствием атома I. Много экспериментальных и теоретических усилий было посвящено прояснению этого элементарного процесса разрыва связи [17] (рис. 7). Фемтосекундная спектроскопия переходного состояния была недавно применена для изучения реакции и других молекул, таких как Bi — Bi [20], например.

Первые квантовомеханические расчеты, результаты которых показаны на рис. 7, обнаружили хорошее согласие с экспериментальными данными. В настоящее время теоретики и экспериментаторы заняты уточнением картины поверхности реакции и динамики. Аналогичный метод использовался и для изучения реакций диссоциации более сложных систем, включающих «одну» (как, например, в CH_3I) или «две» (как, например, в $I - CF_2 - CF_2 - I$) связи.

К в а з и пересекающиеся потенциальные кривые. Щелочно-галлоидные реакции, привлекавшие к себе особое внимание в 60-х годах, в так называемый «щелочной век» [5], открывают уникальную возможность построить картину движения волнового пакета для систем, характеризуемых наличием двух пересекающихся потенциальных кривых. Как показано на рис. 8, динамика разрыва связи в молекуле NaI реализуется на потенциальной кривой кулоновского взаимодействия ионов Na⁺ и I⁻ и ковалентной кривой взаимодействия атомов Na и I.

Отталкивательная ковалентная потенциальная кривая пересекает при межъядерном расстоянии около 7 Å ионную кривую, образуя на пути волнового пакета, движущегося к диссоциированному состоянию атомов, своеобразную ловушку. В зависимости от выбора длины волны зондирующего лазерного импульса можно либо наблюдать осциллирующее движение волнового пакета в ловушке — потенциальной яме, либо следить по D-линии натрия за постепенным появлением свободных атомов. Наблюдения динамики движения пакета в реальном времени интерпретировались на основе представлений о поверхности потенциальной энергии и наличия вероятности «выскочить» из потенциальной ловушки. Когерентные осцилляции, соответствующие колебательному движению захваченного в ловушке пакета, устойчиво наблюдались в течение более чем 10 пс, что находится в противоречии с распространенным упрощенным представлением о быстром разрушении фазы волнового пакета, захваченного в ангармоническую потенциальную яму. Как и в случае молекулы ICN, квантовые и классические расчеты находятся в согласии с экспериментальными наблюдениями.

Потенциал с седловой точкой. Следующий уровень сложности соответствует изучению полустолкновений для систем с большим числом степеней свободы. В этом случае может происходить более сложный энергообмен между различными модами или даже хаотическое движение с достаточно высокими энергиями и возможно сильное взаимодействие мод. Эксперименты по фемтосекундной спектроскопии переходного состояния для системы такого типа были бы способны выявить динамику эволюции системы от переходного состояния к продуктам при достаточном разрешении по энергии, а также дать информацию об энергетических распределениях по уровням для различных каналов распада (см.



Рис. 8. Захват волнового пакета для реакции диссоциации в случае квазипересекающихся поверхностей. а — Для йодистого натрия ионная потенциальная кривая пересекается с кривой отталкивательного взаимодействия нейтральных атомов, образуя потенциальную яму квазисвязанного состояния [32]. При возбуждении NaI из основного в квазисвязанное состояние возникает волновой пакет, совершаюколебательное лвижение ший в мелкой яме. Каждый подход к точке квазипересечения сопровождается небольшим (~10%) стоком продуктов Na +I. б -Результаты измерений [33]. Верхняя кривая представляет результат зондирования непосредственно на **D**-линии натрия. Она дает ступенчатый рост выхода продуктов с временным шагом около 1 пс. Нижняя кривая дает результат зондирования волнового пакета в области перехода на большой длине волны. Оно также обнаруживает колебательное движение пакета в потенциальной яме с тем же периодом около 1 пс



$$hv + IHgI \rightarrow [IHgI]^* - \bigvee_{\substack{(acummetpuque of pactarkenue cba3eň)}} [I \dots Hg \dots I]^{+^*} \rightarrow I + HgI,$$

$$(acummetpuque of pactarkenue cba3eň) (3)$$

$$(3)$$

$$(3)$$

$$(3)$$

$$(3)$$

__ *****

В этой реакции типа ABA на самом начальном этапе имеет место взаимодействие (в течение периода времени менее 300 фс) по крайней мере двух колебательных мод. При этом энергия перераспределяется от мод симметричного и асимметричного растяжения связи молекулы HgI₂ в колебательную энергию HgI и поступательную энергию разлета образовавшихся фрагментов. Как это видно (см. рис. 5), потенциальная поверхность возбужденного состояния имеет седловую точку, расположенную вблизи предела энергии возбуждения для вертикального перехода из основного состояния. Вследствие сильного спин-орбитального взаимодействия в атоме иода (разность энергий состояний атомов I и I* равна 0,94 эВ) имеются два сдвинутых по энергии выходных канала, и вторым лазерным импуль-

83

сом можно зондировать две энергии — каналы образования I и I*, обозначенные на рис. 5 буквами V_1 и V_1^* .

Накачивающий лазер приготавливает волновой пакет в окрестности седловой точки, и вначале он движется наружу вдоль координаты сим-



Рис. 9. Эволюция во времени реакции типа ABA на потенциальной поверхности с седловой точкой. a — Молекула AB (в данном случае AB = HgI) уходпт в состоянии колебательного возбуждения. δ — Экспериментальный спектр иллюстрирует соответствующее осциллирующее движение из переходного состояния к конечным продуктам [34]. e, c — Мгновенные картины волновых пакетов, полученные в квантовомеханическом расчете [29] для энергии, превышающей полную энергию диссоциации на Hg, I*, I, на величину 0,17 эВ. По осям ординат отложены межъядерные Hg—I = расстояния r_1 , r_2 в диссоциирующей молекуле IHgI. Малый овал с координатами центра ($r_1 = r_2 = 3$ Å) на кадре e соответствует волновому пакету в момент времени 160 фс; начальное положение волнового пакета — при $r_1 = r_2 = 1,6$ Å. Остальные линии на этом кадре — это эквипотенциальные кривые поверхности реакции. К моменту времени 800 фс (кадр e) волновой пакет распался по двум каналам образования свободных фрагментов: I + HgI, I + Hg + I

метричного растяжения связи. При высоких энергиях накачки это движение будет осуществляться практически невозмущенным вплоть до полной диссоциации на три фрагмента, как это описывается нижней ветвью уравнения (3). При меньших энергиях волновой пакет «растекается» по двум каналам образования HgI. При этом образуется молекула HgI с низким уровнем колебательного возбуждения, что соответствует верхней ветви уравнения (3).

В зависимости от используемой энергии зондирующего лазера (рис. 9) можно получать в данном канале два типа фемтосекундных промежуточных короткоживутцих состояний. При энергии около 2 эВ зондируются фрагменты в самой начальной фазе диссоциации и спектроскопический сигнал фемтосекундного переходного состояния появляется как только фрагменты оказываются в резонансе с зондирующим лазерным излучением.

При энергии около 3,2 эВ зондируются переходы в практически свободной молекуле HgI и наблюдаются когерентные осцилляции, вызванные колебательным возбуждением продукта — HgI. Чем выше степень колебательного возбуждения HgI, тем длиннее период наблюдаемых колебаний сигнала флуоресценции, что обусловлено ангармоничностью потенциальной кривой. Наблюдения такого рода обеспечивают, по существу, своеобразную «фотографическую» съемку стадий реакций диссоциации как вблизи переходного состояния, так и после образования продуктов реакции (см. рис. 9).

Один из интересных вопросов — это эволюция во времени выстраивания продуктов относительно реагентов. На временном интервале разделения фрагментов, составляющем около 400 фс, изгибные движения молекулы HgI₂, которые переходят во вращение с соответствующими угловым моментом молекулы HgI и угловым моментом относительного вращения HgI и I, сказываться не должны. Однако для более поздних моментов времени выстраивание может дать сведения об источнике вращающего момента, приложенного к радикалу HgI, а следовательно, о распределении углового момента в продуктах. Эта проблема изучалась и теоретически, и экспериментально с целью получения сведений как о возможных квазипересечениях поверхностей, так и о влиянии изгибных колебаний. Изучение простых систем типа ABA предоставляет захватывающие возможности проникновения в детали фундаментальной динамики химических реакций, и здесь в ближайшие годы мы узнаем много нового.

Полные столкновения. Высший уровень сложности процессов отвечает бимолекулярным или полным химическим реакциям, и кульминацией сверхбыстрых химических исследований оказывается изучение ядерных движений в ходе реакции. На первый взгляд может показаться, что эта цель недостижима даже для сверхбыстрых методов. Ведь в методе пересекающихся молекулярных пучков молекулы-реагенты затрачивают от нано- до микросекунды на прохождение области взаимодействия, прежде чем произойдет столкновение. Такие длительности полностью разрушают чувствительность к фемтосекундному таймированию, необходимому для слежения за ядерными движениями.

Решение этой проблемы начала отсчета времени основано на использовании ультракоротких лазерных импульсов [21] и удержании реагентов в непосредственной близости друг от друга перед инициированием реакции с помощью ван-дер-ваальсовых сил [22]. Рис. 10 поясняет принцип на примере реакции H + CO₂ \rightarrow HO + CO, изучавшейся в Калифорнийском технологическом институте. Импульс лазера накачки диссоциирует молекулу HI, входящую в Т-образный ван-дер-ваальсовский кластер HI — CO₂, фиксируя при этом начало отсчета времени. Затем освободившийся быстрый атом H образует столкновительный комплекс с молекулой CO₂, который распадается на HO и CO. Эксперименты показывают, что время жизни комплекса [HOCO][‡] составляет около 5 пс. Эти же измерения обнаружили наличие индукционного периода образования самого комплекса. Так, несмотря на то что атому H с энергией, полученной им при фотодиссоциации, необходимо около 0,1 пс или даже меньше для прохождения пути 2 Å, разделявшего

его и молекулы СО₂, оказывается, что формирование комплекса требует большего времени. Улучшение разрешения по времени должно позволить обнаружить интересную динамическую структуру и истинную природу периода индукции. Уникальная возможность при изучении этого класса бимолекулярных реакций связана с возможностью варьировать молекулу-«предвестник», например, использовать HBr вместо HI. Тем самым можно менять начальные условия реакции. К сожалению, амплитуды колебаний молекулярных ДЛЯ ван-дер-ваальсовой связи весьма велики, и поэтому возникает широкий спектр углов атаки атомом Н молекулы реагента. Однако эти вариации углов позволяют в свою очередь исследовать влияние на динамику реакции присутствия атома галогена-«наблюдателя». В настоящее время мы достигли в наших исследованиях такой стадии, когда временное разрешение оказывается достаточным для наблюдения динамики этого класса реакций. Подобные исследования наряду с традиционными экспериментами, в которых результаты являются проинтегрированными по времени, но энергетическое состояние продуктов разрешено по колебательным и вращательным уров-



Рис. 10. Схема зондирования бимолекулярной реакции H+ CO₂. Короткий лазерный импульс вызывает диссоциацию молекулы HI, входившей в состав ван-дер-ваальсовского кластера HI—CO₂, имевшего приблизительно T-образную структуру (*a*). Горячий атом H атакует молекулу CO₂ (*б*), образуя столкновительный комплекс [HOCO]^{+/+} (*в*), распадающийся затем на продукты (*г*). Ход реакции прослеживается зондирующими импульсами, задержанными на время ∆t. В эксперименте обнаружено [21], что столкновительный комплекс живет около 5 пс

ням, дадут детальную картину динамики для систем со многими степенями свободы.

Перспективы. Десять лет назад мы не смогли бы предсказать многие из достижений, обсуждавшихся выше. С 1980 г. методы, описанные нами, обеспечили большое продвижение в ключевых аспектах химического превращения: перераспределение энергии в молекулах, скорость реакции и природа переходных состояний. Однако остается еще многое исследовать в динамике реакций, идущих в газовой фазе или при взаимодействии молекулярных пучков. Новые методы, обладающие разрешением по энергии и времени, «прорубают новые окна», через которые мы сможем рассмотреть и понять элементарный акт химического превращения.

[T. 161

Будущие исследования охватят как более простые, так и более сложные реакции, реакции в кластерах и на поверхности, ион-молекулярные реакции и реакции автоионизации [23]. Теоретические исследования должны обеспечить возрастающие потребности в точных данных о поверхностях потенциальной энергии и развитии методики расчета динамики процессов на этих поверхностях.

Изучение динамики реакций — одной из наиболее фундаментальных проблем химической физики — достигает сейчас впечатляющего уровня. Экспериментаторы и теоретики объединяют усилия для того, чтобы наконец познать эфемерное переходное состояние — эту сердцевину химии.

(Перевод с англ. В. Б. Леонаса)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Physics Today. November 1980. V. 33. No. 11.
- 2. Zewail A. H., Bernstein R. B. //Chem. Eng. News. 1988. V. 66. S. 24; см. также приведенные там ссылки.
- 3. Cruse H. W., Dagdigian P. J., Zare R. N. // Farad. Disc. Chem. Soc. 1973. V. 55. S. 277.
- 4. Polanyi J. C. //Angew. Chem.— Intern. Ed. Engl. 1987. V. 26. P. 952.
 5. Lee Y. T. // Ibidem. P. 939. Hershbach D. R. //Ibidem. P. 1221.
- 6. Bernstein R. B., Choi S. E., Stolte S. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1989. V. 85. P. 1097.
- 7. Greene C. H., Zare R. N. //Aim. Rev. Phys. Chem. 1982. V. 33. P. 119. Bersohn R. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 5145. Hall G. E., Houston P. L. //Ann. Rev. Phys. Chem. 1989. V. 40. P. 375. Brouard M., Martinez M. T., Milne C. J., Simons J. P., Wang J. X. //Chem. Phys. Lett. 1990. V. 165. P. 423.
- 8. Levine R.D., Bernstein R. B. // Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity.- New York: Oxford Univ. Press, 1987.
- 9. Дополнительные данные о распределениях по уровням см.: Chen I.-C., Green W. H., Jr., Moore C. B. //J. Chem. Phys. 1988. V. 89. P. 314. Дополнительные данные о скоростях реакций с переходами между фиксированными уровнями — см.: Potter E. D., Gruebele M., Khundkar L., Zewail A. H. // Chem. Phys. Lett. 1989. V. 164. P. 463.
- 10. Дополнительные данные по экспериментам см.: Grim F., Huber R., Leone S., 10. дополнительные данные по экспериментам — см.: Grim F., Huber K., Leone S., Reisler H., Witting C. в списке литературы к [2]. Дополнительные данные по теоретическому анализу — см.: Freed K., Marcus R., Miller W., Quack M., Shapiro M., Schinke R., Troe J. et al. // Ibidem.
 [11] Foth H.-J., Polanyi J. C., Telle H. H. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 5027.
 12. Maguire T. C., Brooks P. R., Curl R. F., Spence J. H., Ulvick S. // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. P. 844.
 13. Nieh J.-C. Valentini H. // Phys. Part. Lett. 1099. M. (O. D. 510)

 - 13. Nieh J.-C., Valentini H. //Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. P. 519.
 - Metz R. B., Weaver A., Bradforth S. E., Kitsopoulos T. N., Neumark D. M. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 1377.
 Ultrashort Light Pulses/ Ed. S. L. Shapiro.— New York a. o.: Springer-Verlag,
 - 1977.- (Topics in Applied Physics. V. 18). Ultrashort Laser Pulses / Ed. W. Kaiser.- New York a. o.: Springer-Verlag; 1988.- (Topics in Applied Physics.

 - New Tork a. О.: Бриндег устав, 1966. (Торнез ин Арриса Гиузез. V. 18).— См. также приведенную там литературу.
 16. Shank C. V. //Science. 1986. V. 233. Р. 1276; см. также приведенные там ссылки.
 17. Zewail A. H. // Science. 1988. V. 242. Р. 1645; см. также приведенные там ссылки.
 18. Smith I. W. M. // Nature. 1990. V. 343. Р. 691.

 - Dantus M., Bowman R., Zewail A. H. // Ibidem. P. 737.
 Gruebele M., Roberts G., Dantus M., Bowman R. M., Zewail A. H. /7 Chem. Phys. Lett. 1990. V. 166. P. 459. Glownia J. H., Misewich J. A., Sorokin P. P. //J. Chem. Phys. 1990. V. 92.
 - P. 3335.
- [21] Scherer N. F., Khundkar L. R., Bernstein R. B., Zewail A. H. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. P. 1451.

Scherer N. F., Sipes C., Bernstein R. B., Zewail A. H. // Ibidem. 1990. V. 92. P. 5239

- 22. Jouvet C., Soep B. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 2229. Buelow S., Radhakrishnan G., Catanzarite J., Wittig C. // Ibidem. 1985. V. 83. P.444.
- 23. Baumert T., Buehler B., Thalweiser R., Gerber G. // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 64. P. 733.
- 24. Дополняющая литература: эксперимент см.: Berson R., Zare R. в списке литературы к [2]; поверхности потенциальной энергии — см.: Horowitz C., Liu., Siegbahn P., Truhlar D. // Ibidem; теория — см.: Kouri D., Kuppermann A., Light J., Mayne H., Miller W., Truhlar D., Wyatt R. et al. // Ibidem. 25. Heller E. J. // Acc. Chem. Res. 1981. V. 14. P. 368.
- Koslof R., Rice S. A., Tannor D. J. //Chem. Phys. 1989. V. 139. P. 201. Neumark D. M., Wodtke A. M., Robinson G. N., Hayden C. C., Shobatake J., Sparks R. K., Schafer T. P., Lee Y. T. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 3067.
 Kliner D. A. V., Rimmen K.-D., Zare R. N. //Chem. Phys. Lett. 1990. V. 166.
- **P**. 107.
- 28. Imre D., Kinsey J. L., Sinha A., Krenos J. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 3956. 29. Gruebele M., Roberts G., Zewail A. H. //Phil. Trans. Roy. Soc. 1990.
- 30. Gruebele M., Roberts G., Dantus M., Bowman R. M., Zewail A. N. // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 332. P. 250.
- [31] Williams S. O., Imre D. G. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 6648. 32. Baggott J. // New Scientist. June 17, 1989. P. 58.
- 33. Rose T., Rosker M. J., Zewail A. H. //J. Chem. Phys. 1989. V. 91. P. 7415.
- 34. Dantus M., Bowmann R. M., Gruebele M., Zewail A. H. // Ibidem. P. 7437.

Дополнительная литература

(добавлена переводчиком)

- 35. Bernstein R. B., Zewail A. H. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 829.
- 36. Semmes D. H., Baskin J. S., Zewail A. H. // Ibidem. 1990. V. 92. P. 3259. 37. Jansen M. H. M., Bowman R. M., Zewail A. H. // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 172. P. 99.
- 38. Cong P., Mokhtari A., Zewail A. H. // Ibidem. V. 170. P. 109.
- 39. Bernstein R. B., Zewail A. H. // Ibidem. P. 321.
- 40. Whitehead J. C. // J. Phys. Ser. B. 1990. V. 23. P. 3443.
- [41] Glownia J. H., Misewich J. A., Sorokin P. P. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. P. 3335.
- 42. Metiu H., Engel V. // Ibidem. V. 93. P. 5693