

用交叉分子—离子束法研究电荷 转移反应分子动态学

J. H. Futrell* 龙耀庭** S. Howard* A. Rockwood*

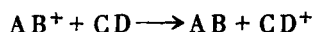
〔摘要〕本文研究了碰撞能量在 1~20eV 之间的某些电荷转移反应: $\text{Ar}^+(\text{Ar}, \text{Ar})\text{Ar}^+$, $\text{Kr}^+(\text{Kr}, \text{Kr})\text{Kr}^+$, $\text{N}_2^+(\text{N}_2, \text{N}_2)\text{N}_2^+$, $\text{CO}^+(\text{CO}, \text{CO})\text{CO}^+$, $\text{Ar}^+(\text{N}_2, \text{Ar})\text{N}_2^+$, $\text{Ar}^+(\text{CO}, \text{Ar})\text{CO}^+$, $\text{Ar}(\text{NO}, \text{Ar})\text{NO}^+$, $\text{Ne}^+(\text{N}_2, \text{Ne})\text{N}_2^+$ 和 $\text{Ne}^+(\text{N}_2, \text{Ne} + \text{N})\text{N}^+$ 。其中 Ar^+ 和 Ar 之间的电荷转移反应在所研究的平动能范围内, 有明显的平动共振电荷转移 (TRCT) 发生。 N_2^+ 和 N_2 在低碰撞能量下, 其反应为两个机制同时发生, 一为直接共振转移机制, 另一个则包含广泛的能量转移。本文对有关实验及其结果进行了讨论。

通过离子束和中性分子束相互作用来研究离子—分子反应是近年来微观动力学方面的一个新内容^[1,2]。多年来, 在低能电子转移过程的机制方面一直有着某些争议, 主要是对能量共振作用(类型), Franck-Condon 系数及交叉势能方面有过许多讨论, 并且集中在稀有气体离子和简单分子的反应上。这方面的基本背景数据比较丰富, 研究也较有基础, 这类体系的能级间的距离也比较宽。

原子之间的对称共振交换已经比较了解, 而分子离子与其母分子之间的同类反应却知之甚少, 主要是在后者情况下, 对称性遭到破坏, 同时, 振动能的传递几率使得电荷交换碰撞的基本动态过程进一步复杂化。用分子束法来研究这些体系的动态学的工作却非常少^[3,4] 尤其是在中等或低能量的情况下更是如此。这要涉及到对设备的许多特别要求。本工作的主要目标就是研究在低能碰撞下, 电荷传递机制会有哪些重大的变化。Rapp 和 Francis 等人^[17] 曾提出一种机制。

随着能量降低, 将会逐渐过渡到低能的极限情况(就是说能量降低有一个限制)。在较高能量时有两个态, 电荷转移是两个等同系统的对称共振相互作用。互相之间是在线性垂直轨道中通过的。当能量降低到足够低的某一点时, 有相当数目的电荷转移相互作用发生, 它包括由于这些物质之间长距离离子诱导偶极势所导致的“轨道”或“俘获”轨线。所以, 电荷转移就成了典型的离子/分子反应通道^[18,19,20]。

为了对电荷转移反应动态学进行详细的讨论, 可对能量传递进行某些分析。现设电荷转移反应:



的总能量为 E_{TOT} , 它是反应剂相对平动能 T (即碰撞能) 和反应剂的内部能量(电子能 U_{el} , 振动能 U_{vib} 以及转动能 U_{rot}) 之和。即:

1986年7月22日收

* 美国犹他大学化学系, 盐湖城

** 中国科学院生态环境研究中心, 北京

$$E_{TOT} = T + U_{el} + U_{vib} + U_{rot} = T + U \quad (1)$$

令产物的相对各能量为 E'_{TOT} , T' , U'_{el} , U'_{vib} , U'_{rot} 时, 则

$$E'_{TOT} = T' + U'_{el} + U'_{vib} + U'_{rot} = T' + U' \quad (2)$$

根据能量守恒原理

$$E_{TOT} = T + U = T' + U' \quad (3)$$

$$\Delta T = T - T' \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \Delta U &= U'_{el} + U'_{vib} + U'_{rot} - U_{el} - U_{vib} - U_{rot} \\ &= \Delta U_{el} + \Delta U_{vib} + \Delta U_{rot} \end{aligned} \quad (5)$$

由方程(3)

$$\Delta T = \Delta U$$

于是对于某些特殊情况就可加以讨论。首先, 在平动共振电荷交换 (TRCT) 时, 其关系定义为

$$\Delta T = 0 \quad (\equiv \Delta U) \quad (6)$$

同样, 对于电子、振动、转动等共振电荷转移 (ERCT, VRCT, RRCT) 分别定义关系为

$$ERCT \Delta U = \Delta U_{el} \quad (7)$$

$$VRCT \Delta U = \Delta U_{vib} \quad (8)$$

$$RRCT \Delta U = \Delta U_{rot} \quad (9)$$

这里, $\Delta T (= \Delta U = \Delta H - P \Delta V \approx \Delta H)$ 与体系中的电子、振动或是转动能的变化准确相合。

本工作在犹他大学实验室研制的由Tandon质谱计与分子束组合而成的离子—分子束反应设备中进行的。它的主要特点是高压“化学电离”离子源、无光栏指数透镜以及二次离子质量/能量分析器, 主质量分析器是由Hitachi RMS-4质谱仪经过某些离子光学方面的改进而成。分子束则由超声喷嘴和分离器产生, 整个仪器构成见图1。图2为一次离子的产生、聚焦及质量分析各单元的排布情况。

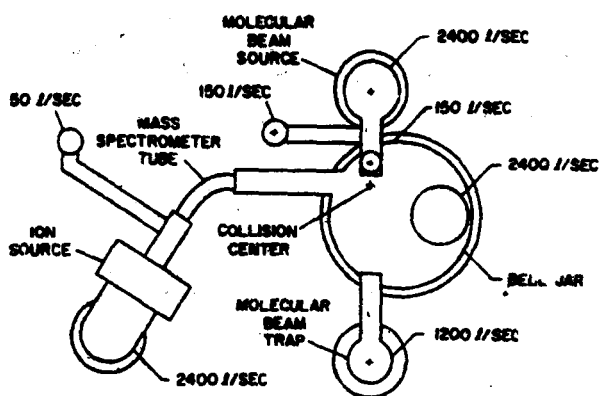


图1 交叉束串级装置示意图

离子在离子源中大约发生6000次碰撞, 在出离子源之前, 与气体之间可经历充分的弛豫。拉出的离子流为 $10^{-5} \sim 10^{-8}$ A, 离子束能量扩散为0.25 eV, 角度扩散小于 1° (相当于2 eV实验室能量)。分子束的角度宽度为 2° , 垂直分辨力为 2° , 水平分辨力为 3° , 差分分析器的能量分辨为 ~ 0.09 eV, 实验是在 $0 \sim 90^\circ$ 之间分别测取系列角度下产物离子的能量分布, 然后转换成笛氏座标几率 (PCT')。

$$P(T') \propto u' / \sqrt{Pc(u_1, u_2, u_3)} \sin \theta \, d\theta \quad (10)$$

θ 是质心坐标散射角。

本实验考察了下列体系的微分截面与散射角关系的整个动态学研究, 碰撞能量范围1 ~

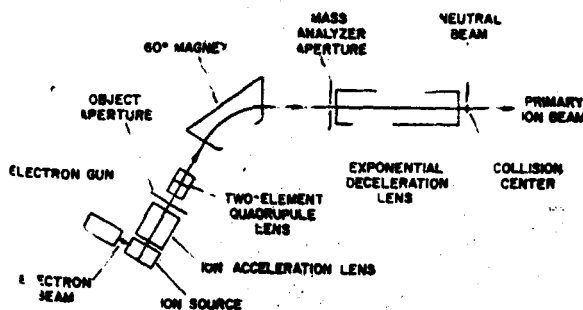
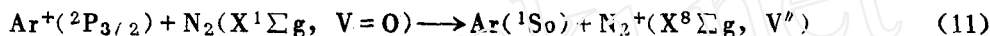


图2 实验装置各单元排布示意图

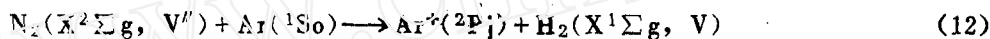
20eV (质心坐标):

$\text{Ar}^+(\text{Ar}, \text{Ar}) \text{Ar}^+, \text{Kr}^+(\text{Kr}, \text{Kr}) \text{Kr}^+, \text{N}_2^+(\text{N}_2, \text{N}_2) \text{N}_2^+, \text{Co}^+(\text{Co}, \text{Co}) \text{Co}^+, \text{Ar}^+(\text{N}_2, \text{Ar}) \text{N}_2^+, \text{Ar}^+(\text{Co}, \text{Ar}) \text{Co}^+, \text{Ar}^+(\text{NO}, \text{Ar}) \text{NO}^+, \text{Ne}^+(\text{NO}, \text{Ar}) \text{NO}^+, \text{Ne}^+(\text{N}_2, \text{Ne}) \text{N}_2^+$ 和 $\text{Ne}^+(\text{N}_2, \text{Ne} + \text{N}) \text{N}^+$ 。

Ar^+ 与Ar的电荷转移反应给出非常清楚的平动共振电荷转移(CTRCT)结果。其电荷转移反应



及其逆过程



已经采用能探测这些反应中态/态特性的现代技术进行了广泛的研究^[4-8], 现已确立的是反应^[1]所给出的只是80°K时 $V=0$ 的产物^[4], 然而在140°K以上的各种温度情况下, 基态电子态的 N_2 的振动激发态能级的生成控制着反应的动态学, 这一点已清楚地反映在0.3eV碰撞能量下的反应产物的激光诱导荧光研究中^[8], 它指出在振动激发组份占总的组分的87±10%时, 其产物离子是由 $V=0$ 和 $V=1$ 的转动态分布所构成; $\text{N}(V=1)$ 的转动态分布已作

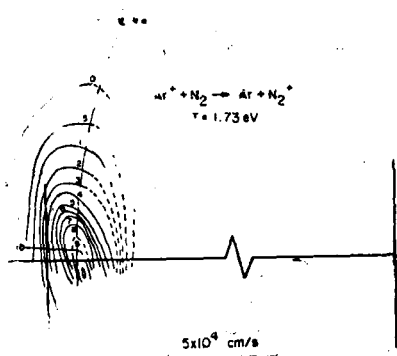
图3 $\text{Ar}^+(\text{N}_2, \text{Ar})\text{N}_2^+(1.73\text{eV})$ 电荷转移反应散射图

Fig. 3. Scattering diagram for the charge-transfer reaction $\text{Ar}^+(\text{N}_2, \text{Ar})\text{N}_2^+$ at 1.73eV collision energy. The crosses mark the center-of-mass velocity and the c. m. velocity of N_2 prior to collision. Break in line indicates the velocity vector difference between the N_2 neutral and center-of-mass is not to scale. The distance of the two crosses should be multiplied by about 1.7 to correspond to the indicated velocity scale. Contours define the probability densities of product velocities (in Cartesian coordinates) and demonstrate that a direct mechanism populates a slightly endothermic channel. The inscribed radius is the locus of vectors corresponding to the translational to internal energy conversion required to drive the reaction $\text{Ar}^+(^2\text{P}_{3/2}) + \text{N}_2(\text{X}, v=0) = \text{Ar}(^1\text{S}_0) + \text{N}_2^+(\text{X}, v=1)$ with no energy deposited as rotation.

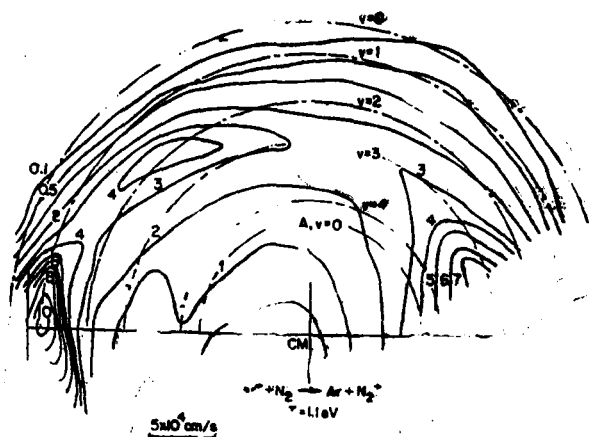


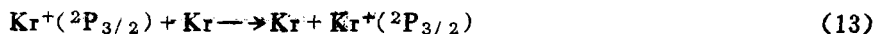
图4 $\text{Ar}^+(\text{N}_2, \text{Ar})\text{N}_2^+$ (1.1eV) 电荷转移反应散射图

Fig. 4. Scattering diagram for the charge-transfer reaction $\text{Ar}^+(\text{N}_2, \text{Ar})\text{N}_2^+$ at 1.1eV collision energy. The crosses mark the center-of-mass velocity and the c. m. velocity of N_2 prior to collision. Contours define the probability densities of product velocities (in Cartesian coordinates) while the inscribed circles define the loci of velocity vectors for N_2^+ products leaving the collision center with translation-to-internal energy conversion corresponding to the formation of $\text{N}_2^+(\text{X}^2\Sigma_g)$ with 0, 1, 2, 3, 4 quanta of vibration and of $\text{N}_2^+(\text{A}^2\Pi_u, v=0)$ with no energy deposited in rotation.

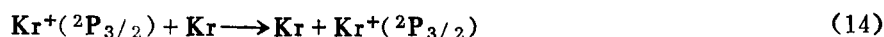
详细分析。另外，逆反应^[2]的非常强的振动态关系已经在Mahan, Mariner 和 Keefe^[7]的激光诱导荧光和Kalo等人的TESICO研究以及在Cover 等人^[5]用电子和振动选择态的离子所作的优秀工作中得到证实。图3表明，反应^[11]在1.73eV碰撞能量下观察到的反应散射图^[1]，最大强度的位置就在相当于吸热产物通道 $\text{N}_2(\text{X}^2\Sigma_g, V=1)$ 的速度矢量图的半径内，这表明没有什么动量发生交换，而这个态的产物生成是伴有适度的转动激发发生的，但是，当我们将本研究扩大到0.6eV碰撞能量时所得到的结果（这是我们在实验上所能得到的最低能量）表明它在0°和130°时最大（相当于反应剂中性），相当于同一吸热通道 $\text{N}_2(\text{X}^2\Sigma_g, V=1)$ ，所有角度下强度的两侧和向后散射都是这个相对能量的螺旋相遇证据所观察到的态特性，很容易用Spalburg Los和 Gislason^[9]的方法对这个系统进行时间相关量子力学处理来解释，螺旋相遇支持了Ten和Conway^[10]的高压MS的结果， Ar, N_2^+ 的束缚能为1.2eV数量级。

实际系统的反应动力学比由图4上所揭示的结果所推演的稍为复杂，该图给出了1.1eV碰撞能量下反应(11)的质心坐标系的数据，主要结论如下：(1)除了先前报导过的前散射 N_2^+ 产物之外，还广泛观察到了大角度散射的 N_2^+ 产物，(2)除了早先探测到的 $V=1$ 振动态级之外，由于生成电子基态的 $V=2, 3$ 甚至可能4能级，结果发生广泛的平动能向内能的转换，(3)在产物离子的分布中，观察到了与角度散射特性有关的高度量子态特性。

本工作最近扩大到1.5eV碰撞能量下的 N_2 和 $\text{Ar}^+(\text{P}_{3/2})$ 和 $\text{Ar}^+(\text{P}_{1/2})$ 的非弹性，非反应的散射研究。有趣的是， $\text{Ar}^+(\text{P}_{1/2})$ 非弹性散射图与 $\text{Ar}^+(\text{P}_{3/2})$ 的同一碰撞能量下的散射图明显不同；无论是这些观察还是图4所给出的反应散射都无法用Los等人^[9]或用任何其它已讨论过的半经验解释，而 Kr^+ 和 Kr 反应在低能量下，则有着不同的机制。可以类似地将反应写为



在较高能量下则为



其反应的吸热渠道也观察到了, 这些反应的碰撞能量关系可以用 Johnson^[12] 的分子曲线交叉理论加以解释。

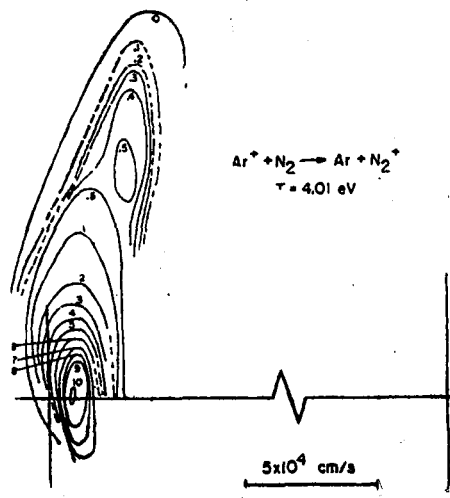


FIG.5. Scattering diagram for the charge-transfer reaction $\text{Ar}^+(\text{N}_2, \text{Ar})\text{N}_2^+$ at 4.01 eV collision energy. The crosses mark the center-of-mass velocity and the CM velocity vector of N_2 prior to collision. Break in line indicates the velocity vector difference between the N_2 neutral and center-of-mass is not to scale. The distance between the two crosses should be multiplied by about 2.6 to correspond to the indicated velocity scale. Contours define the probability densities of product velocities (in Cartesian coordinates) and demonstrate that a direct mechanism populates a slightly endothermic channel. Note the shoulder on the peak which reflects a modest increase in momentum transfer relative to Fig.2.

图5 $\text{Ar}^+(\text{N}_2, \text{Ar})\text{N}_2^+(4.01\text{eV})$ 电荷转移反应散射图

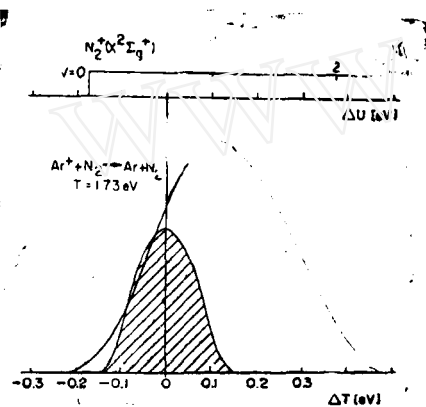


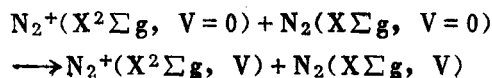
Fig.6. Relative translational energy distribution of products expressed in terms of the translational exoergicity observed for the reaction $\text{Ar}^+(\text{N}_2, \text{Ar})\text{N}_2^+$ at 1.73 eV collision energy. The correlation with ΔU is shown with a superposed scale for $v=0,1,2,3$ vibrational levels for $\text{N}_2^+(\text{X}^2\Sigma_g^+)$. The hatched peak is the energy distribution of the neutral N_2 beam convoluted with the analyzer apparatus function and integrated over scattering angle. (Fig. 4 of ref. [1] is reprinted with permission of the copyright owner.)

图6 $\text{Ar}^+(\text{N}_2, \text{Ar})\text{N}_2^+(1.73\text{eV})$ 反应产物的能量分布

图5给出了在较高碰撞能量下 ($T=4.01\text{eV}$) 的散射结果。

图6和图7分别是碰撞能量为 1.73eV和4.01eV 的散射结果经过方程 (10) 计算得到的产物相对平动能分布图。图中表明了 $\text{X}^2\Sigma_g^+$ 态, $U=0,1,2$ 的能级位置。由这两个图立即可看出产物离子是从基态 $\text{X}^2\Sigma_g$ 的 N^+ 中来的。没有发现 $\text{N}_2^+(\text{A}^2\Pi_u)$ 第一激发态粒子数, 尽管事实上有足够的平动能可以传递到激发态上去。

低碰撞能 N_2^+ 和 N_2 的反应表明存在着两个机制, 一个直接共振 CT 机制, 一个是有较广泛的能量转移, 这个反应的角度散射图见于图8, 其碰撞能为 0.7eV, 此图清楚地表明存在着两个分辨很好的机制——一个直接机制, 它可以用电子跃迁机制来定性解释; 另一个是“复合制”机制, 它均匀地分布在质心周围。



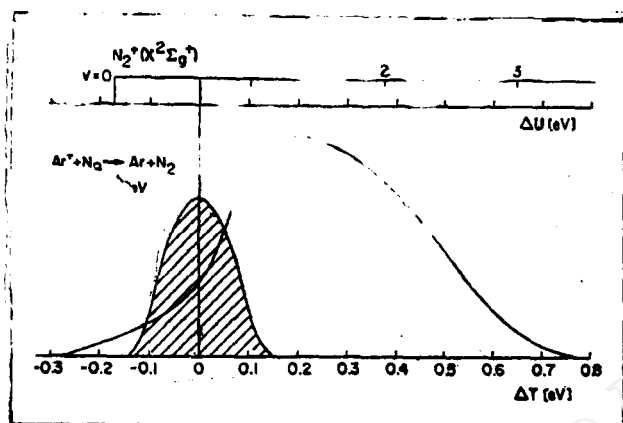


图7 $\text{Ar}^+(\text{N}_2, \text{Ar})\text{N}_2^+$ (4.01 eV) 反应产物能量分布图

FIG.7. Relative translational energy distribution of products expressed in terms of the translational exoergicity observed for the reaction $\text{Ar}^+(\text{N}_2, \text{Ar})\text{N}_2^+$ at 4.01 eV collision energy. The correlation with ΔU is shown with a superposed scale for $v=0,1,2,3$ vibrational levels for $\text{N}_2^+(X^2\Sigma_g^+)$. Note the broader velocity distribution which indicates higher rotational excitation than Fig. 4. As discussed in text, this probably results from impact parameter collisions. The crosshatched peak is the energy distribution of the neutral N_2 beam convoluted with the analyzer apparatus function and integrated over scattering angle. See discussion in the text.

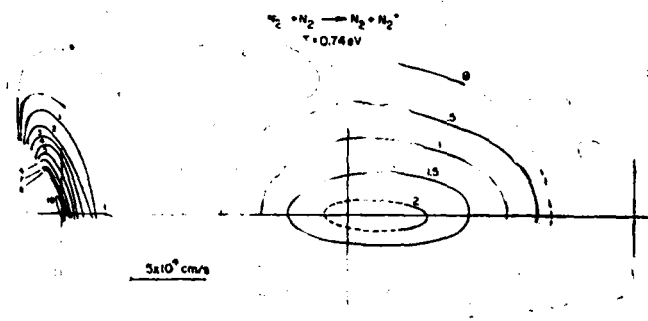
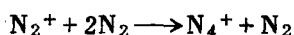


图8 $\text{N}_2^+(\text{N}_2, \text{N}_2)\text{N}_2^+$ (0.74 eV) 电荷转移反应散射图

Fig.8 Scattering diagram for the charge transfer reaction $\text{N}_2^+(\text{N}_2, \text{N}_2)\text{N}_2^+$ at 0.74 eV collision energy. The crosses mark the velocity of the center-of-mass of the system and the CM velocity of N_2 prior to collision. Contours define the relative probability densities of product velocities (in Cartesian velocity space).

与较高碰撞能量相比,当能量降低到某一点时,由于长程离子诱导偶极电势的作用,电荷转移相互作用就包含在环形轨迹“俘获”轨道里,成为一个典型的离子—分子反应通道^[12]。这里实验只有基态, N_2^+ 离子,所以可写为上式,其复合物形成机制可写为^[13]。



N_4^+ 复合物的碰撞能量理论上计算为1.4 eV^[14],最近测定为0.9 eV^[15,16],因此,为了使 N_4^+ 稳定生成,最好采用尽可能低的能量,这对仪器的要求就比较高。通过一定的简化,并考虑 Langevin 碰撞理论,可以由飘移管中得到的同类实验的结果得到本实验条件下的复合物 N_4^+ 的大致寿命为 5×10^{-13} 秒,尽管不是太精确,但由此作出的某些预测与观察

是一致的,从实验结果可以看出,在形成复合物时,能量广泛地进行了重新分配 (ΔT , ΔU 产物内能广泛地分配),大量能量分布在转动能之中。

图9为9.94eV碰撞能下的实验结果。此时复合物机制完全消失。卫星图表明有角动量交换,其强度分布在TRCT环内标志着有电荷转移的平动吸热过程发生,其平动吸热相当于0.5~0.8eV,这与 $V=2$ ($\Delta U=0.545\text{eV}$)和 $V=3$ ($\Delta U=0.815\text{eV}$)相当。这表明有小碰撞参数的碰撞发生,这与低能量下形成络合物可能有一定关系。

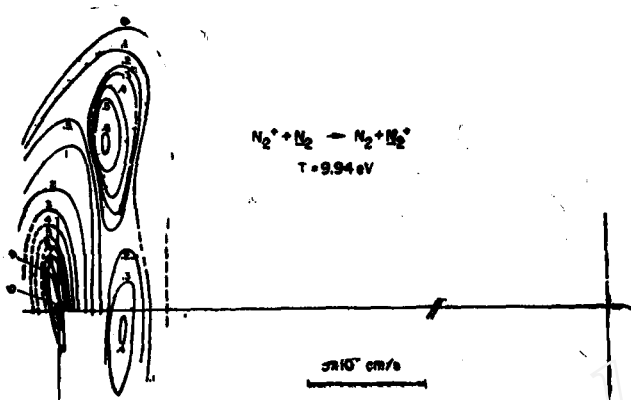


Fig.9. Scattering diagram for the charge transfer reaction $N_2^+(N_2, N_2)N_2^+$ at 9.94 eV collision energy. The crosses mark the velocity of the center-of-mass of the system and the CM velocity of N_2 prior to collision. Contours define the relative probability densities of product velocities (in Cartesian velocity space). The broken line indicates that the vector is not to scale; the CM velocity is equal to the distance between crosses multiplied by 2.36.

图9 $N_2^+(N_2, N_2)N_2^+$ (9.94eV) 电荷转移反应散射图

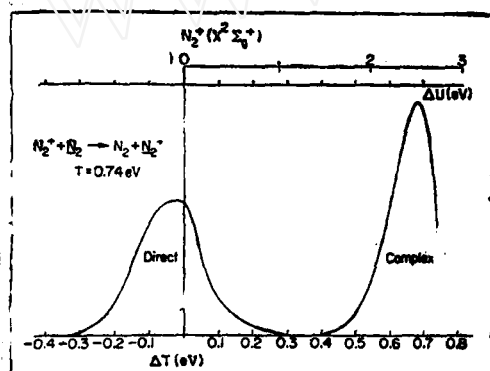


Fig.10. Relative translational energy distributions of products expressed as translational exoergicity (see defining equations in text) at 0.74 eV collision energy for the reaction $N_2^+(N_2, N_2)N_2^+$. The correlation with ΔU is shown with a superimposed scale for $v=0,1,2,3,4$ levels of $N_2^+(X^2\Sigma g^+)$.

图10 $N_2^+(N_2, N_2)N_2^+$ (0.74eV) 反应的能量分布图

图10是将方程(10)用于图8数据得到的有关两种机制的相对几率,它同时显示了这些相应机制的能量转换过程。图10表明这两种机制在0.74eV碰撞能量下都很重要。并且从量的方式表明这种能量的传递过程。很明显,直接机制相应于TRCT反应 $N_2^+(X^2\Sigma g, V=0) + N_2(X^1\Sigma g, V=0) \rightarrow N_2(X^1\Sigma g, V=0) + N_2^+(X^2\Sigma g, V=0)$,而复合机制则涉及广泛的产物的内部激发。产物的转动可由下式估计:

$$J(J+1) = \frac{2IE_{rot}}{\hbar^2}$$

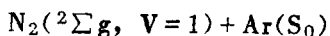
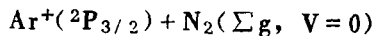
其中J是产物离子中性物质的转动量子数。当忽略反应剂中转动能时,碰撞过程可表示为

$$J_{max} = \mu U_{rel} / (\sigma/\pi)^{1/2} \hbar$$

其中 μ 是碰撞对的折合质量, σ 是反应截面。

图11给出了由图9数据得到的高能量下的 $P(T')$ 图示。方程(10)的积分消除了图中所表明的那种独立的能量转移结构, 并且显示为TRCT机制。

Ar^+ 和 N_2 的电荷转移是高度量子态专一的。它可写为(当碰撞能在1.6eV以上和0.8eV以下时)



Spalburg和Gisslason^[13]谈及 Ar^+ , N_2 和 N_2^+Ar 的长程范围曲线交叉机制(数条绝热曲线), 解释了大截面, $V=1$ 能级的专一粒子数以及在高能下所观察到的小角散射。中等能量的结果不能用这个或其它理论来解释其电荷转移。

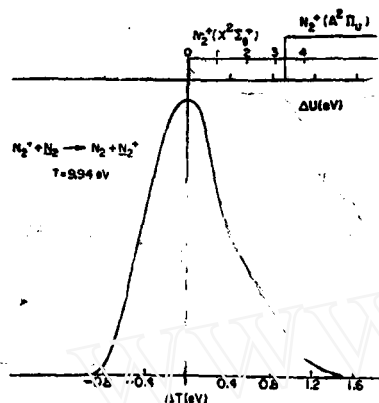


Fig.11. Relative translational energy distributions of products expressed as translational exoergicity (see defining equations in text) at 9.94 eV collision energy for the reaction $\text{N}_2^+(\text{N}_2, \text{N}_2) \text{N}_2^+$. The correlation with ΔU is shown with a superimposed scale for $v=0,1,2,3,4$ levels of $\text{N}_2^+(\text{X}^2\Sigma_g^+)$ and the ground vibrational level for the $\text{A}^2\Pi_u$ state.

图11 $\text{N}_2^+(\text{N}_2, \text{N}_2)\text{N}_2^+$ (9.94eV) 反应的能量分布图

参 考 文 献

- [1] M. L. Vestal C. R. Blakley, and J. H. Futrell, Rev. Sci Instrum., Vol 47(1)15 (1976)
- [2] Z. Herman, J. Kerstetter, T. Rose, and R. Welfgang, Discuss, Faraday Soc. 44, 123(1967)
- [3] P. Hierl, V. Pacak and Z. Herman, J. Chem. Phys., 67(1977)2678
- [4] B. Friedrech, W. Tration, A. Rock Wood, S. Howard and J.H. Futrell, J. Chem Phys., 80(1984)2537
- [5] T.R. Govers, P. M. Guyon, T. Beer, K. Cole, H. Grohlich, and M. Lavollee, Chem Phys. 87, 373(1984)
- [6] D.L. Smith and N.G. Adams, Phys. Rev. A 23, 2327(1982)
- [7] T. Kato, K. Tanaka, and I. Koyano, J. Chem. Phys, 77, 337 (1982); 77 834 (1982)
- [8] L. Howel, D. R. Guyer, G. Lin, and S. R. Leone, J. Chem. Phys, 81, 3520 (1984)
- [9] M.R. Spalburg, J. Los and E.A. Gisslason, Chem. Phys., 94, 327(1985)
- [10] H.H. Teng and D.C. Conway, J. Chem. Phys., 59, 2316(1973)
- [11] A. L. Rockwood, S. L. Howard, Du Wen-Hu, P. Tosi, W. Lindinger and J.H. Futrell, Chem. Phys. Lett, 114, 486(1985)
- [12] P. Langevin, Ann. Chim. Phys. Ser 8, 5(1905)245

- [13] H.Bohringer and F.Arnold., J.Chem Phys., 77(1982)5534
- [14] S. C. DeCastro, H. F. Schaefer, III and R. M. Pitzer, J.Chem. Phys., 74(1981) 550
- [15] S.H.Linn, Y.Ono and C.Y.Ng, J.Chem. Phys., 74(1981)3342
- [16] K. Stephan, T.D. Mark, J. H. Futrell and H. P. Helm, J. Chem. Phys., 80 (1984)
- [17] D.Rapp and W.E'Francis, J. Chem. Phys., 37(1961)2631
- [18] P.Langevin, Ann. Chim, Phys.Ser.8,5(1905)245
- [19] S.Howard, Long Yao-ting, K.Birkinshaw, A. Shukle, A. Rockwood and J. H. Futrell, 33rd Annual Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, May 26—31, 1985 San Diego, California MPI 7
- [20] J.Futrell, A.Rockwood, S.Howard, Long Yao-ting, P. Tosi, D.Rocklin, and K. Birkinshaw, ibid ROF 4

Molecular Dynamic Studies of the Charge-Transfer Reaction by the Crossed-Molecule-Ionic Beam Method

J. H. Futrell*, Yao-ting Long**, S. Howard* and A. Rockwood*

(*Dept. of Chemistry, University of Utah, Salt Lake City, USA)

(**Research Center for Eco-environmental Sciences,

Academia Sinica, Beijing, China)

Received 22, July 1986

Abstract

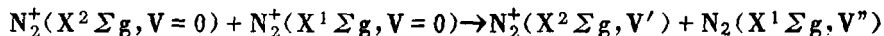
The basic mechanisms for low energy electron transfer processes have been a subject of much debate for several years. The role of energy resonance and Franck-Condon factors, the presence or absence of intersecting potential energy surfaces for these processes and the possible participation of collision complexes have been discussed extensively. The reactions of rare gas ions with simple molecules have been studied most extensively as a source of information on these issues, largely because these systems have well defined and relatively widely spaced energy levels.

Charge-transfer (CT) reactions are also a suitable subject for energy conversion investigations between chemical particles because they provide favorable opportunities to examine the fate of translational and internal energy in an elementary process.

Using an apparatus described in detail elsewhere, complete dynamical studies of the differential cross-sections as a function of collision energy and scattering angle have been carried out for the reactions $\text{Ar}^+(\text{Ar}, \text{Ar})\text{Ar}^+$, $\text{Kr}^+(\text{Kr}, \text{Kr})\text{Kr}^+$, $\text{N}_2^+(\text{N}_2, \text{N}_2)\text{N}_2^+$, $\text{CO}^+(\text{CO}, \text{CO})\text{CO}^+$, $\text{Ar}^+(\text{N}_2, \text{Ar})\text{N}_2^+$, $\text{Ar}^+(\text{CO}, \text{Ar})\text{CO}^+$, $\text{Ar}^+(\text{NO}, \text{Ar})\text{NO}^+$, $\text{Ne}^+(\text{N}_2, \text{Ne})\text{N}^+$ and $\text{Ne}^+(\text{N}_2, \text{Ne}+\text{N})\text{N}^+$ in the range of collision energies from below 1eV to 20eV (center-of-mass).

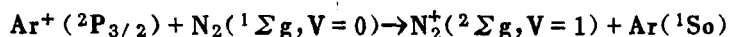
The charge transfer reaction of Ar^+ with Ar provides a very clear example of translationally resonant charge transfer (TRCT) over the entire range of translational energies investigated.

The reaction of N_2^+ with N_2 at low collision energy exhibits two mechanisms, a direct resonant CT mechanism and one involving extensive energy transfer. The angular scattering diagram for this reaction at 0.7 eV collision energy evidence for two well-resolved mechanisms—a direct mechanism which

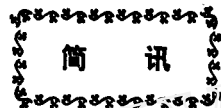


may be described qualitatively as an electron jump mechanism and a “complex” mechanism distributing products symmetrically about the center of mass.

The charge transfer reaction of Ar^+ with N_2 is highly quantum state specific. It is properly written as



A long-range curve-crossing mechanism involving the coupling of adiabatic curves for Ar^+N_2 with N_2^+Ar as described by Spalburg and Gislason properly accounts for the large cross section, specific population of the $V=1$ level and the observed small angle scattering at high energy.



第二届中日质谱学讨论会在日本举行

继1984年8月在我国北京举行的第一届中日质谱学讨论会后,经过近三年的充分准备,第二届中日质谱学讨论会已于1987年9月15日至18日在日本宝塚市宝塚饭店举行。以梁晓天理事长为团长的中国质谱学代表团一行28人出席了会议,提交论文30篇;日方以松田久教授为主席,60位质谱学家参加会议,提交论文35篇;松尾武清副教授任大会秘书长。

这是中国质谱学会自成立以来首次派出规模较大的代表团出国参加国际学术交流会议,并获得圆满成功,标志着近年来我国质谱学事业取得了进一步的发展和成就。为扩大国际交流,应邀参加会议的还有美国、西德和我国部份质谱学工作者并作了学术交流。会议文集将由日方编印和提供。预定第三届中日质谱学讨论会将在我国举行。

(学会办公室)