

激 光 化 学 概 述

徐 积 仁

(中国科学院物理研究所)

自从六十年代激光问世以来,激光用于化学的问题一直受到注视。因为各类激光器的激光的波长都与原子、分子中的电子和分子内核间的振动或与分子的转动有关,所以研究激光与原子、分子、凝聚态物质的相互作用,及由此而产生的能量转移和物质变化,构成了当前光物理及光化学的主要的科学内容。众所周知,激光具有极好的单色性 ($\Delta\nu/\nu \approx 10^{-9}-10^{-15}$), 小的光束发散角 ($\sim \lambda/D$), 可以选择极短的作用时间 ($10^{-10}-10^{-14}$ s), 允许在所指定的空间、时间、频谱内高度集中能量

$$(10^{10}-10^{17} \text{W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sr}^{-1}).$$

这是激光能应用于化学的特殊的优点。但是,与高度发展的化学及化工学科相比,激光化学的发展仍然处于初期阶段,原因是激光器的发展跟不上要求。除 CO_2 、准分子等几种激光器外,大多数激光器的效率低,激光光子价格贵,缺少可供大工业使用的器件及装置。

一、激光化学的物理基础

1. 选择性激发

不同原子、分子中的电子,分子振动以及转动的能级结构都是各不相同的。利用其能级的不相重叠,可以将特定频率的激光有选择地只与某一类原子、分子的一组能级相共振,从而将高度单色的激光的能量,有选择地输入所选定的原子或分子中,形成混合物中分子类型和能量激发状态的选择性,这种选择性说明能够非常有效地引发或控制化学反应。激光分离同位素和激光分离稀土,就是让化学活性完全相似的分子,其中一种成分受激,另外的成分不

受激,在同一装置的混合物中,具有不同的化学反应活性,出现不同的反应进程。根据所选择的激发方式,或所选用的激光波长,通常又可将激光化学分类为红外、可见、紫外光化学。红外激光频率与分子的一定的转振模式相共振。只有红外激光器出现以来,单频的红外光才能有足够的功率提供分子的选择性激发。可见,紫外激光,可以直接引起原子、分子的电子态的激发。由于激光提供的是单色光子,所以大大地改善了传统光化学中激发基元的选择性。根据具体的激发光子的密度和分子吸收光子的过程,可以分为单光子过程和多光子过程。分子吸收多个光子,形成分子的能态的选择性激发。分子通过离解或离化,形成自由原子、自由基或离化态分子,这是一种复杂的多种过程,它包括直接吸收双光子或三光子等过程。也可能通过混合共振通道的红外-光学双共振、微波-光学双共振、光学-光学双共振以及多共振等的多步激发过程,导致分子的电子状态、振动状态、转动状态的混合激发,使能量提升。分子在强红外场中吸收几十个光子的离解现象,本质上是一种集合多光子现象。这些多光子激发过程,都包括了不同的、丰富的物理内容,已引起人们广泛的兴趣。

2. 键的选择性

在 N 个原子组成的多原子分子中,构成分子振动的自由度为 $3N - 6$ (或 $3N - 5$)。分子振动的方式,根据分子结构的对称性,分类为不同的振动模式。与之类似,分子的电子态的波函数也具有相应的对称特征。对具有复杂结构的分子,分子振动的基频往往具有键的特征。即多原子分子不同类型的特征键、基团,往往具

有相对固定的振动频率。因此,多原子分子吸收的单频光子,只是与分子内一定键的运动状态相联系,构成分子内模式激发的选择性。这种键的选择性激发,对物理、化学家们具有更大的吸引力。因为,如果实现了键的选择性激发、断裂,则预期能自由地剪裁分子,从而合成出按照人们所设想的定向生长的分子化合物。但是,在研究多原子分子内某一特定键的选择性离解时,常遇到一些带有基础性的问题。构成化学键的基础,是保持一定的键内核间相互振动,当将分子内某一特定键的振动激发到高能态时,能量在一个键模上保持的时间是极短的,由于分子内不同模间的相互耦合,能量保持时间将小于 10^{-10} s。随之是能量在不同键模上的重新分布,出现随机化及热化的趋向,最终造成弱键断裂。因此,为了克服能量向其他键模的扩散,能量的输入时间必需很短。或者选择带有局域性的特征键,利用键模低振动激发的化学活化的能力。研究电子态的激发对特定键的影响也可达到上述目的。对某些分子,已成功地实现了键的选择性激发。更普遍的结论,尚待更多的实验观测。

3. 空间选择性

激光激活分子的选择性还表现于空间可区域性。在气相,激光可在远离器壁的条件下激活分子。即使是在对非选择加热的吸热反应中,由于激光加热的分子一般不需要与器壁进行热交换,所以可以用完全不同于寻常加热的方式加热材料。造成材料内,或材料表面热的非平衡分布,使材料中某一选定的局部,形成温度、压力、折射率、极化、扩散等一类物理参数发生非线性变化,从而影响或改变等温反应的化学进程,达到选择化学反应的目的。激光用于金属蚀刻、微电子线路的书写时,分辨率可达 $0.3\mu\text{m}$ 。对放热反应,激光的作用相当于引燃或引爆。激光显微光谱分析和微区质谱分析,表明了激光作用的空间选择性。

4. 时间选择性

原子、分子相互接触发生化学反应,其速度是很快的,几乎实现于碰撞的瞬间。通常的化

学反应方程式,只给出了平衡条件下参与反应的初、终态产物。对其反应动力学的实际行为和中间细节,往往知道得不多或不够严密、完整。利用短脉冲及超短脉冲激光于化学反应体系,则可能在细节上识别反应动力学的实际过程,提供具有时间分辨本领的动态光谱行为的诊断及检测,成为识别一些复杂反应的能态变化、中间过程、产物的分析的有效工具。此外,还可能表现于时间上影响反应进程的时间选择性。特别是当这类反应属于有多个化学反应通道的化学反应时,可利用具有时间分辨的选择性激发中间态,或某种中间产物,使有可能影响次级反应通道的发展,变更形成产物的正常通道(由热力学最可机的通道转为机率少的通道),形成新的化学产品。

此外,激光的功率、脉宽、频宽,反应体系自身的组分、浓度、温度,缓冲气体的构成、催化条件,杂质的含量、受激的是电子态或是振动态,以及与分子内、分子间相互作用相关联能级构成,吸收截面、弛豫参数等,也都直接或间接地影响化学反应的进程及通道。

可以认为,激光化学就是用激光选择性引发,控制并检测化学反应进程的学问。由于化学研究的对象是极其多样的,在由激光选择性诱导的化学反应方面,已积累了大量的资料。但是,当考虑本学科的基础与特点时,应该注视在国民经济中可能有重大经济效益的,同时在学科发展方面又具有重要意义的反应,加以优先的研究。由于激光辐射的价格较高,除了可用作化学基元反应的研究工具之外,则宜于有效地用于与高值产品相联系的过程,例如用于同位素分离,少量纯物质的制取、光学与微电子薄膜涂层工艺、化合物同分异构物的转化以及高精度分析等。八十年代以来激光化学的方法,开始向大型原料化工渗透,发展出一些新的控制化工生产的工艺。例如,激光引发化学连锁反应、激光诱导催化活化反应及激光敏化热解分子等的成功,都具有巨大的经济潜力。因为产品的价值为 $Q \cdot \eta^{-1} \cdot \nu^{-1}$ 。其中 Q 为激光用于活化分子,引发自由基的能耗; η 为激光效

率; ν 为链锁长度或周转周期。对于大长链, ν 可达 10^3-10^4 量级, 则激光光子的价格将不再成为障碍。对苯乙烯、苯、氯乙烯、乙烯等大吨位的产品, 按 1982 年美国发表的产值估计, 每年总产值高达 10^7-10^{10} 美元, 汽油能源的产值高达 10^{11} 以上。激光对这些领域的渗透, 应予重视。

下面分别列举激光化学的某些发展领域, 着重对有应用价值的项目作概括性的介绍, 若更详尽的了解, 可参阅有关的文献 [1-7]。

二、激光诱导化学反应

1. 同位素分离

经过七十年代的发展, 激光分离同位素的方法已趋向成熟^[8,9]。在众多的分离方案中, 以原子体系的多步光离化法, 分子体系的红外多光子分解的两种方法为主。在众多的元素中, ^{235}U 的分离是美、苏等国优先考虑的项目。除 U 外, 据认为, 克分子产值超出 100 美元的同位素产品, 对于激光法分离都有经济价值。但是, 其他同位素每年在世界的总产值不超过 10^7 美元。目前激光分离硫、碳同位素的产额已接近工业规模, 产量 2g/h。其他如 ^{90}Ti 和偶数 Zr 的同位素, 在航天和核工业中都有应用价值。 ^{56}Fe 可提供钢铁试样的标准。D 和 T 的分离仍很重要。实验室规模生产 0.1ng 的 ^{129}I , 在生物医学的诊断中即将可找到应用。

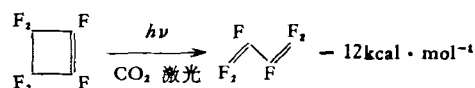
2. 纯化材料

从化工原料中消除少量杂质, 提高产品的纯度, 是可增加产值的领域。由于要从大量材料中去除微量混合物, 激光的量子效率也相对地获得很好的发挥。例如, 在半导体原料的 SiH_4 中去除 B_2H_6 ; BCl_3 中去除 COCl_2 ; AsCl_3 中去除 1, 2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ 等, 都可以用选频的 CO_2 激光辐照来完成。用紫外激光辐照合成气, 清除硫化氢而脱硫的工艺, 在大工业中有应用潜力。因为许多化工流程中, 脱硫是一个基本的工序, 硫化物杂质的含量超出百万分之一, 就可能造成催化剂中毒, 使生产停止。

也存在另一种可能, 即“杂质”是希望得到的产品, 因为它以微量混合物的形式出现。用通常方法提取需经很多步骤, 但是激光可使该过程大为简化。例如, 在反应堆尾料中提取少量有用的放射性元素, 在溶液相中激光分离稀土, 都可取得经济效益。

3. 化学合成

激光诱导可能生成化学上难以合成的产品。例如, 用 $1.5\text{W}/\text{cm}^2$ 的红外激光激发 B_2H_6 中 BH_2 的扇形振动, 热解 B_2H_6 , 可以生成 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$, $\text{B}_{20}\text{H}_{16}$ 等高硼碳氢化合物。又如, 用 $500\text{W}/\text{cm}^2$ 的红外激光, 在 700K 条件下合成 BCl_2H , 转变率达 50%, 而在一般条件下, 在 1100-1800K 时的转变率低于 10%, 反应气的气压为 100Torr。用高功率脉冲激光辐照甲烷, 使气体瞬间激发到等离子态, 使烃重新结合形成乙炔, 其产率可比传统工艺提高数倍, 产品纯度也有所提高。将激光选择性激发与快速猝灭相结合, 已用于制造出一些产品, 这类产品从热力学观点看, 是一类不利的分子同分异构物。例如, 六氟环丁烷在红外激光激发下, 用氮作猝灭剂, 使六氟丁二烯的显著增长。



这表明可用激光诱导分子, 形成化合物的同分异构体。用准分子与氮分子的双色激光辐照合成维生素 D 的前级产物 7-脱胆甾醇, 转变率由通常紫外光源辐照的 35%, 增长至 $> 80\%$, 维生素 D 的纯度提高, 有害杂质减少。这表明利用激光可以影响反应通道, 使向有利的药物合成方面发展, 经济上也有实际意义。此外, 激光诱导 CO 加氢亦已成功地合成醇。利用能量转移活化氮, 在常温常压下合成了氨。因此, 激光化学合成燃料、药物、肥料的开拓都应引起重视。此外, 利用大功率激光形成的介质击穿, 气体可处于等离子态, 在适当条件下, 可引向成核, 形成高硬度的微晶粒子如 Si , SiN_x , SiC 等, 可能用此法形成新陶瓷材料。类似的作用也可合成 $< 1\mu\text{m}$ 的超细粉末催化剂, 对由合成气至烷

烃的转变,具有实际价值。

4. 激光敏化热解

与通常碳氢化合物热解的结果相比,在均相条件下,选择对激光有高吸收率,大断键能的分子作为吸收激光的敏化剂,通过分子间碰撞的能量转移,热解烯烃、芳香环和高烷的混合物。产物中 C_2/C_1 , C_3/C_1 的比值随激光条件的改变而增长,这预示着该法有可能用于石油裂解的研究,提高其中汽油成分的生成比例。在四氢萘中,激光均相敏化的热裂产物也不同于通常的热裂产物。利用 SF_6 作敏化剂,在连续 CO_2 激光辐照下,已形成 C_2H_4 的敏化热解。

5. 连锁反应

许多重要的化工原料和大型化工产品的生产,包含有自由基连锁反应过程。该过程常分为三步,首先为自由基引发,通常要使分子的某一特定键断裂,形成自由基,所需能耗是最多的。其次是自由基链反应继续过程,该过程的特点是,每一个自由基(或自由原子)经一定步骤反应后,又形成一个新的自身自由基,如此反复进行,便构成链长,同时不断形成产物。通常链继续过程需要的活化能较少,只需较低的维持热即可。最后因复合形成链终止,往往无需能量,甚至可放出热量。因而用激光引发自由基链反应,可使维持自由基引发的活化反应的温度降低,从而大大地节省了能耗,并且减少了副反应通道,提高了产品的选择性及纯度。八十年代初西德用紫外激光引发 $1,2-C_2H_4Cl_2$ 热解,生产 C_2H_3Cl 取得成功。反应温度 $300^\circ C$ 时,选择性达 99%, C_2H_3Cl 的产率与通常 $500^\circ C$ 时的相当。能耗只有原工艺 $300-500^\circ C$ 升温能耗的 6%。最近报道已完成中试,量子产率可高达 20,000。此外,异丙苯在 $120^\circ C$ 时用紫外激光引发自由基链的自氧化反应,其量子产率也达 500。在聚合物生长和构型的改进方面,乙烷裂解等许多重要化工过程以及自由基链反应都可利用。

6. 催化活化

为了提高激光的量子产率,也可用激光诱导

稳定分子转变为催化活化剂。催化活化剂不同于激发态分子,它具有较长的寿命,因而可大大增加催化反应的周转数。例如,用可见或紫外激光辐照溶液相中的五羰基铁 $Fe(CO)_5$,使其转变为具有催化活性的三羰基铁 $Fe(CO)_3$,诱导烯烃异构化,氢化,羰硅基化,周转数为 10^2-10^3 。对于一般化工的异相催化,周转数约为 10^4-10^6 。红外激光诱导的气相转化效果可优于紫外,也可产生不同的配位空位,或不同的化合物。激光也可作用于多于一个金属原子的金属有机络合物。但是,激光诱导催化活化反应的机制尚待深入探讨。

三、原子、分子的检测及化学过程的监控

1. 诊断

由于调频激光器及激光光谱的发展,激光用于化学光谱分析的前景是光明的。用激光诱导荧光,用多步光电离化原子,在 10^{19} 的杂质背景中已可检测出单个原子的存在^[4]。对少数分子及自由基的检测也可达几个分子。原则上这类技术可用于分析元素周期表中列出的任何一种元素和大多数的分子,探寻未知元素及未知化合物。通常分析化学中要求检测的痕量元素及少数分子的含量,往往远大于激光光谱已经获得的单原子水平,一般要求为 10^3-10^{10} 。因而,当前发展激光光谱分析装置的目标是,寻找简便、廉价的调频激光装置及方便的接收技术。目前激光感生荧光、多光子离化、光电流光谱、光声光谱、光热探测、腔内吸收谱、内调制技术、导数技术、外差探测等一系列方法与近代电子技术相结合,现已在大量程、高灵敏度、高分辨率方面取得进展。目前正在发展激光光谱和质谱的联合装置,因而可进一步分析样品中杂质的局域分布,可测定大分子化合物中局域分子基团的空间构型及分布。这些成果将在大气测污、超纯物质分析、药物分析中,以及在生物化学、医学化学、近代物理及近代化学中取得广泛的应用。这些新光谱方法的发展,对化学基元反应的诊断、对基础理论研究的作用也是

十分明显的^[12]。

此外,米氏散射、瑞利散射、自发拉曼散射、相干拉曼散射、CARS(相干反斯托克斯喇曼散射)技术及共振散射等^[13]也已广泛地用于测量散射粒子大小、成分及其数量的分布,用于测量反应气流速、组分、浓度、温度以及分子结构的微观参量等。激光对燃烧过程中的火焰、产物、及喷射现象的诊断,大大推动了人们对燃烧过程的了解,无疑对提高能源的利用是有益的。

激光技术在化学领域内的作用是明显的,所以有人认为激光对化学进行着革命性的冲击。由微微秒及亚微微秒脉冲激光技术的发展,预期对化学反应动力学研究中的一些细节,将提供高精度的测试工具。激光与分子束技术相结合,可研究分子间态-态反应动力学,对化学基元反应的了解,将提到新的高度。

2. 监控

激光化学及激光光谱的研究成果已开始走出实验室,用于实时、现场的产品分析,监控大型化工的生产过程、废气排放过程。因为光束的传输不会破坏流场的分布,不受距离的限制,所以便于遥测遥控,对于有毒气体,恶劣环境条件也同样可以使用。例如,利用高分辨的二极管红外激光,监测烟道气中 NH_3 的注入量,用 NH_3 中和热气中的 NO_x 以形成 N_2 和 H_2O ,以防止 NO_x 或 NH_3 的排放、污染;又如用 CO_2 激光检查工厂的 C_2H_4 或 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}$ 泄漏情况等。

四、其他激光化学领域

激光用于对微材料的处理,近年来发展很快^[14]。用聚焦很细的激光束,在材料表面附近分解气相的金属化合物,按照所选择的化合物,将相应的材料沉积至金属或半导体的表面,形成激光制造的膜、线,或直接描制出电子线路。目前已用红外、可见、紫外多种功率范围的激光,沉积成功镍、钨、镓等二十余种金属或半导体材料,其线宽为 $2\mu\text{m}$,已试验成在硅片上用激光书写的微电子线路。与此类似的应用,是将晶片置于酸或碱性的溶液中,用激光在金属

或半导体表面附近诱导化学反应使形成蚀刻。用氩离子激光(2W)对钢、陶、瓷、不锈钢等不同材料蚀刻,其速度与化学蚀刻速度相比,可快10至 10^4 倍,质量也有改善。用 CO_2 激光分解 SiH_4 ,在 SiO_2 基底上实现了局域沉积的多晶硅膜。其他如 TiO_2 , TiC 和Ni膜的沉积也已成功。此外,多晶硅膜经激光照射,也可引起重结晶和激光退火。激光诱导分子分解造成自由原子对表面的渗透,产生半导体薄膜的掺杂,形成P或n结等都取得成功,发展异常迅速。由于激光可提供亚微米的分辨率,这使有可能在超大规模集成电路、多层体积集成电路、薄膜太阳能电池等制造工艺中取得突破,是一个新的动向^[15]。

此外,激光在 $25\mu\text{s}$ 的时间内辐照苯酚弱酸性水溶液,会引起溶液pH值跳跃达5个量级(由pH 8至pH 3),这是与瞬时电子激发有关的。所以,有可能在酸基催化方面出现新的方法。

激光化学的基础是建立在激光技术、分子物理、化学物理、工程化学、凝聚态物理等多学科综合发展的基础之上的。当前红外光化学热与非热观点的讨论并未结束,发展非平衡态热力学理论,进一步探索新的激光化学体系仍是必要的。可见光与紫外光化学已发展了相当长时期,只有在最近使用激光光源后,光化学反应的选择性才获得很好的改善。由于紫外光子是大光子,直接可将分子激发到高振动态,这就提供了测量分子振动态内弛豫参数的条件。随着微微秒技术的发展,对自由选键反应的理想也许能变为现实。这些基本的研究是有趣的。结合红外紫外双共振及分子束技术,有可能分析出更多的多原子分子电子态的远紫外光谱,这将提供分子能态结构的新知识。任何一个有价值的激光诱导反应过程的研究,各类弛豫参量的测量,截面的测量,时间、谱分辨的测量都是不可缺少的。此外,激光与表面作用的过程,催化机理都是激光化学的一些重要方面。异相应、低温激光化学也应引起注意。

(下转第306页)