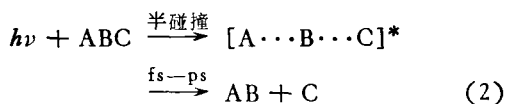
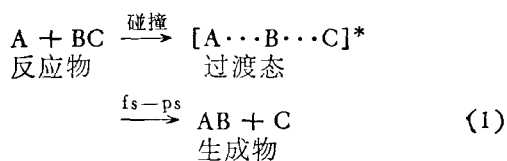


# 超快速反应动力学

十年前,《今日物理》发表了一期有关激光化学方面的文章,其中一篇强调了时间尺度在化学反应中的重要性以及用超短脉冲引发化学反应的可能性。十年来新的激光技术的出现以及气相分子束实验,揭示了基本化学反应各步骤。这些实验所揭示出的化学动力学过程的细节正是本篇文章的主题。

一般地从反应物到生成物的化学过程为



(1), (2) 两式指出,有两种获得过渡态的办法:(1) 过渡态产生于两个反应物间的碰撞,或称双分子反应;(2) 过渡态是当一个稳定的分子获得了足够的能量,在碰撞的后半部分形成的生成物,因而也叫半碰撞反应或单分子反应。为了更好地了解化学反应中的动力学性质以及对过渡态作一定的选择,人们常采用第二种方式获得过渡态。

反应物碰撞时间和生成物的探测时间都比我们感兴趣的时间尺度大  $10^3-10^6$  量级。虽然在过渡态中核和电子的运动寿命仅为 10pf 或更短,但正是它们决定了化学反应的结果,因而搞清过渡态中的动力学过程也就了解了整个化学反应。

## 一、反应物和生成物

激光和分子束是研究超快速化学反应的必不可少的工具。激光为分子提供一定能量以分解分子。人们也可利用光谱实验中众所周知的吸收、发射和电离等过程来探测反应物和生成物的存在。利用激光感应荧光和化学发光,人们成功地探测到许多反应生成物的态分布。激光

能量可覆盖从 0.001eV 的分子转动到 1—10eV 的电子跃迁。而分子束则已成为研究化学反应生成物按角度和平动能分布的主要工具。

取向和排列技术在超快速反应的研究中应用也很广泛。近来利用排列中的矢量性质,人们得到了反应的动力学知识。

双分子和单分子反应[(1), (2)式]可用以下两个实验来说明:一个是氢的交换反应,另一个是乙烯酮的分解反应。在双分子反应中,两个冷却的、具有一定取向分布和碰撞参量的反应物碰撞。然而分析具有不同的内部激发条件下的产物,使人们可以通过激光来控制反应物的内能,并由交叉角和束的速度来控制其平动能。如交换反应  $F + D_2 \rightarrow D + DF$ ,生成物 DF 在反应物质心坐标中主要是背向散射,这意味着短寿命的过渡态的形成。

单分子反应情况就不一样了,激光脉冲把预反应物分子激发到离解能以上。核在势能面上的运动最终导致分解。例如,乙烯酮 ( $H_2C=C=O$ ) 分解成处于三重或单重电子激发态的甲基 ( $H_2C$ ) 和一氧化碳 (CO)。利用一氧化碳和甲基只在某个能量范围里突然出现这个事实,来确定三重或单重通道的反应阈值,同时可测量生成物能态分布,以及特重能态的反应物到生成物的速率。

## 二、过渡区域

为了更仔细地考察平衡态附近的势能曲面,研究人员发明了许多更直接探测过渡态的方法,如定态实验,它的可分辨时间远长于反应时间。

在研究 NaI 的分离反应时,发现了 D 线附近的“边发射”,它有助于过渡态的形成。这种过渡态是因钠原子受周围的碘原子扰动所致。由于反应时间只有  $10^{-13}s$ ,远远小于自由钠原子的辐射寿命(约  $10^{-8}s$ ),因此“边发射”比钠原子跃迁要小五个数量级。虽然如此,通过理论

分析,“边发射”却可用来研究频率域中的动力学过程。尽管它的信号很弱,用“边发射”还是可以研究过渡态的吸收,而只要将激光频率偏离反应物和生成物的吸收频率。

近来已采用拉曼光谱研究势能面附近波包的运动。波包理论和量子理论对它进行了理论阐述。如  $\text{CH}_3\text{I}$ , 分子被一个脉宽大于分解时间的激光光子激发到分解态,分解产物  $\text{CH}_3$  和碘可从波包在反应物坐标中沿排斥势能面向外运动而得到证实。波包的很小一部分在分解时进入基态振动能级,通过分析发射强度可识别此运动。

拉曼光谱另一种形式——相干反斯托克斯拉曼散射已被应用在氢的交换反应中,以便得到态对态的绝对反应截面。在不同的反应物碰撞能下进行实验以得到截面随能量的变化,间接地反映出过渡态的共振效应。

过渡态还可以通过光电子谱来进行研究,光电子谱揭示出其中的振动结构并对短寿命的过渡态给出一个时间下限。

### 三、实时动力学研究

人们花了 20 多年的时间,用超快速激光技术以期达到化学反应的时间尺度,目前技术上已达到 8fs。

正如上面讨论的那样,化学动力学的主要兴趣在于核在反应势能面上的重排。核运动的时间尺度约为 10—1000fs,所以 10fs 的激光已适合于实时探测这个过程。这并不意味着更短的激光不能进一步揭示有趣的分子性质。只因为我们对化学反应动力学的核心问题——核的位移感兴趣,而不是分子中的电子运动的细节。

具有如此高的时间分辨本领的超快速激光器,可用来直接观察过渡态并具有很高的灵敏度。为了对化学反应有一个完整的认识,人们应该了解形成过渡态以前核的运动以及反应完成后生成物的能量和空间分布。

图 1 给出所有飞秒过渡态实验的设计方案。第一个超短激光脉冲( $\lambda_1$ )产生一个接近过渡态的预反应物 ABC [(2)式]或激活两个双分

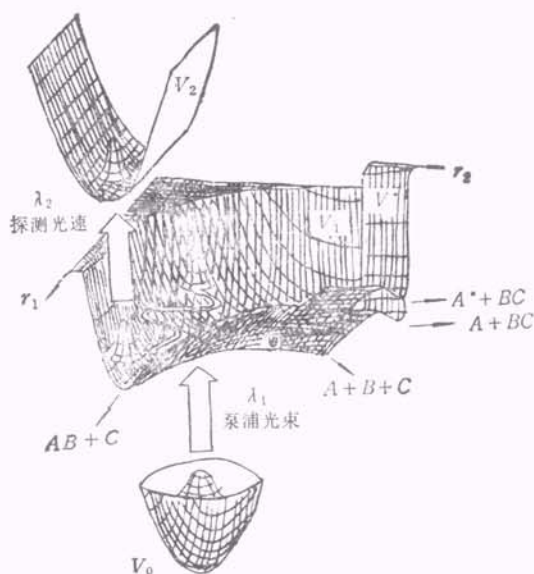


图 1 实时飞秒过渡态实验的两维表象[超快光脉冲将分子 ABC 泵浦到反应面  $V_1$  (对双分子情形,激活的将是  $A + BC$ ),分子波包向生成物传播,这时相对第一个脉冲有  $\Delta t$  的第二个飞秒激光脉冲,将波包推到  $V_2$ ,此后得到荧光,离子计数或其他可观察的量]

子反应物之一[(1)式中的 A 或 AB],形成的波包在势能曲面上运动并最终衰变为  $AB + C$ ,这时用第二个波长为  $\lambda_2$  与第一个激光脉冲延时为  $\Delta t$  的激光脉冲来探测过渡态的生成物,得到激光感应荧光,离子计数或其他可观测的量,形式为  $I(\Delta t, \lambda)$  的信号。利用不同的激光波长  $\lambda_2$  和探测条件,人们可以监测反应物的衰变,过渡态的运动以及生成物的形成过程,利用偏振的泵浦和探测脉冲,还可以研究排列和相干的时间依赖关系。

为了说明实时探测的概念和讨论它的应用情况,这里按照势能曲面由简至繁的次序,介绍了在加州理工学院做的皮秒和飞秒的超快速反应动力学实验。

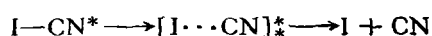
### 四、束缚面

考虑一个有经典和量子严格解的一维系统。如果一个飞秒的激光脉冲将一个双原子分子,如  $\text{I}_2$  激发到束缚的受激电子态,则形成一个振动的叠加态,它以波包的形式在束缚势阱中来回传播。利用时间延迟  $\Delta t$  后的第二个激

光脉冲就可揭示出振、转运动。由于激光带宽大于能级间隔，因此在实验上是可行的。测不准原理允许这样一个相干叠加，波包时而共振，时而失谐。测量的强度  $I(\Delta t, \lambda)$  反映了这个运动，并给出了组成波包的频率。光强  $I(\Delta t, \lambda)$  的傅里叶变换则给出高分辨的关于束缚振动态的信息，使人们恢复了原以为由于短脉冲宽带而丢失的信息。

### 五、排斥势阱

在排斥势能面上的反应代表了一个简单的化学键的断裂。反应



的“时钟”是清楚的。对键断裂动力学过程的了解，来自对自由的 CN 碎片及被碘微扰的过渡态 CN 的观察。第一个量子力学的计算结果在图 2 中画出，由图可见，理论和实验符合得很好。类似的方法也用来研究更复杂系统的分解反应，如单键的  $CH-I$  和双键的  $I-CF_2CF_2-I$ 。

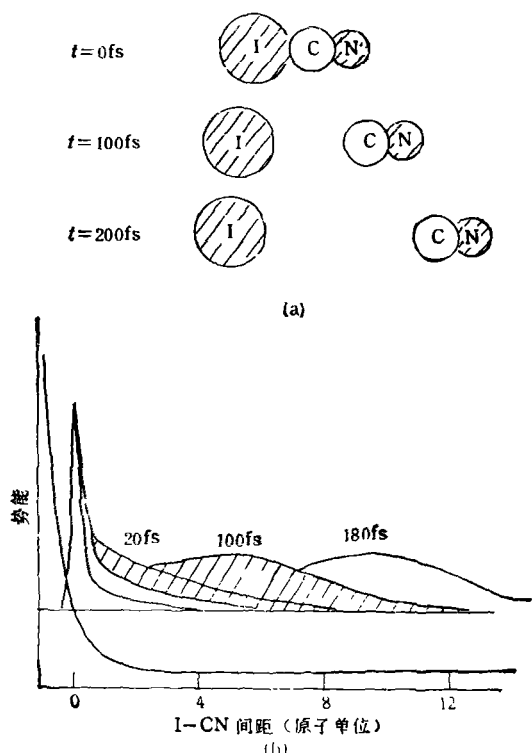


图 2 化学键断裂的“快照” ( $I-CN$  在一个排斥势能曲线上的分解或半碰撞反应)  
(a) 实时测量该系统时的三个位置；(b) 对以上反应的理论计算

### 六、反交叉势

$NaI$  为了解波包在两个交叉能级之间的运动提供了唯一的可能性， $Na^+$  和  $I^-$  间类似库仑势的离子势和  $Na$  原子和  $I$  原子之间的共价势 (如图 3 所示)，是了解  $NaI$  化学键断裂的基础。排斥的共价势与离子势在核间距  $7 \text{ \AA}$  处交叉，这个波包在离解过程中形成了一个陷阱。人们改变探测激光的波长，可以监测波包在阱中的振荡，或探测  $Na$  的 D 线以了解钠原子的逐步形成过程。在这里波包实时动力学过程已被观察到，并由此得到它的势能曲线以及阱中逃逸出来的几率。受陷波包在阱中振动相关的相干振荡持续时间大于  $10 \text{ ps}$ ，这和人们一贯认为的囚禁在非谐阱中的波包的快速失相的图象不一致。ICN 的结果也表明理论和实验是一致的。

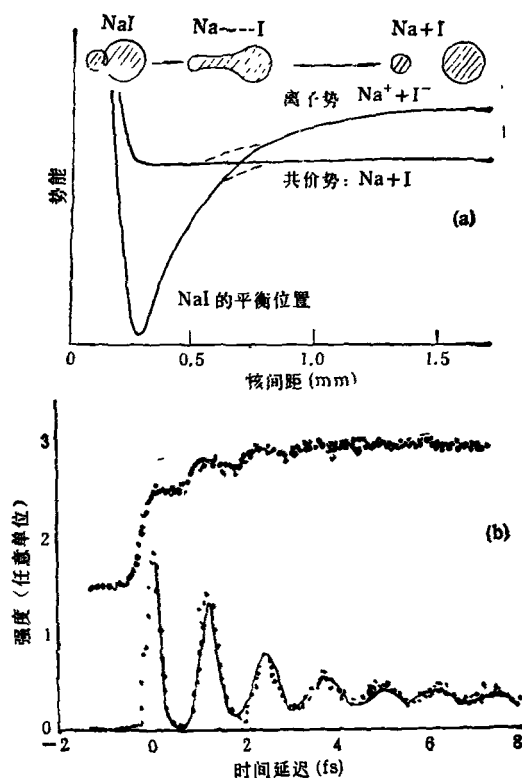
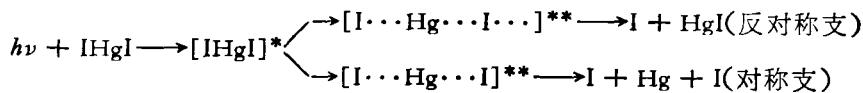


图 3 分解反应中反交叉势对波包的陷获  
(a) 离子势能曲线和排斥的势能曲线形成  $NaI$  的准束缚势(激发基态的  $NaI$  到这个准束缚势，每当由此产生的波包通过交叉点时，有 10% 的几率生成产物  $Na + I$ )；(b) 实验观察 (上面的曲线是对 D 线的直接观察，下面的曲线是对过渡区域的探测，所用波长更长，它揭示出势阱中  $NaI$  周期运动)

## 七、具有鞍点的势

更复杂的势牵涉到多个自由度系统的半碰撞。在该系统中，各种模之间有更复杂的能量



这种 ABA 型反应包括至少两个振动模式在短于 300fs 时间内的耦合，其间能量由对称支和反对称支的  $\text{HgI}_2$  伸缩模分配到  $\text{HgI}$  的振动能和两个反冲碎片的平动能。如图 1 所示，受激势能面在靠近从基态到激发态的垂直跃迁处有一个鞍点，由于碘中有很大的自旋轨道耦合，有两个能量移动了的出射点。用激光脉冲，则可以探测这两个位移了的渠道  $V_1$  和  $V_2^*$ 。

一个有趣的问题是作为时间函数的生成物相对于反应物的排列，在 400fs 的时间尺度， $\text{HgI}_2$  的弯曲运动并不重要。然而在长一点的时间里，排列带给我们关于作用于  $\text{HgI}$  的力矩以及生成物角动量分布的信息。为得到关于势能曲面可能的相交和弯曲振动的作用的信息，人们做了大量的理论和实验工作。简单的 ABA 系统是我们了解基本化学反应动力学的有力工具，今后将会有更多的成果。

## 八、全碰撞

最复杂的情况是两分子间的反应，即全化学反应。超快速化学研究的实质就是搞清楚在这样的反应中核的运动。表面上这个目标似乎是超快实验所不能达到的。因为在交叉分子束中，两束反应物分子通常在作用区内，在碰撞前要运行几个 ns 到几个  $\mu\text{s}$ ，这么长的时间完全超出了用来分辨分子运动而进行的灵敏的飞秒量级的计时。

解决这种近乎零时间问题的办法之一是使用超短脉冲，并依赖于促使反应物在反应开始前会聚的范德瓦耳斯力。图 4 给出  $\text{H} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{HO} + \text{CO}$  的反应原理。泵浦脉冲分解 HI 分子的同时提供一个很好的时间零点，氢原子同

交换，在高压强耦合情况下甚至有混沌运动。在下面这个系统中，一个飞秒的过渡态光谱实验可以揭示出从过渡态到生成物的演化，加上能量分辨率足够高，因而可得到有关各种可能形成的生成物的能量分布为

$\text{CO}_2$  组成一个碰撞复合体，它最后分裂为 HO 和  $\text{CO}$ 。

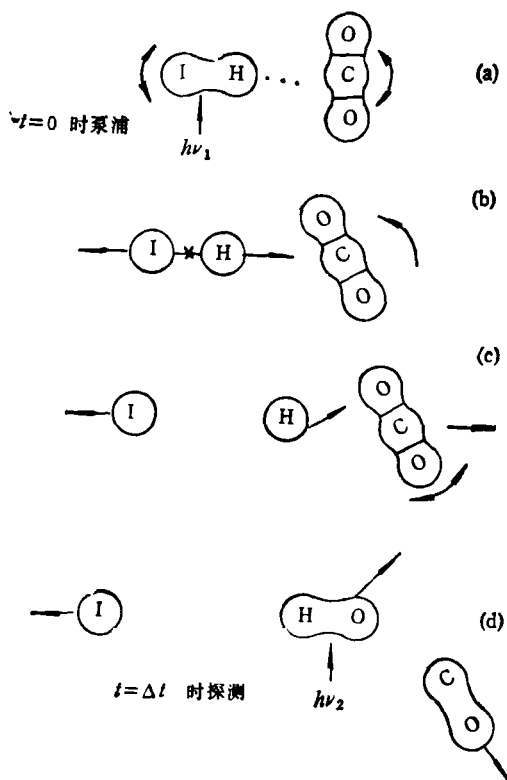


图 4 双分子反应  $\text{H} + \text{CO}_2$  的探测方案  
(a) 一个短脉冲分解 I 型预反应物的 HI 分子；(b) 热氢原子飞向  $\text{CO}_2$  分子；(c) 形成 HOCO 碰撞复合体；(d) 复合体衰变成生成物(反应过程由一个延迟  $\Delta t$  的激光脉冲探测，结果指出碰撞复合体寿命为 5pf)

这类双分子反应的唯一特征是，可以通过改变预反应物(如改 HI 为 HBr)来改变反应的初条件。通过对这类研究和其他与时间有关的实验，我们可以对振转态作仔细的选择，因而将会对多自由度系统的化学反应动力学得出更细致、清晰的图象。

十年前，我们还不能预料上面所列的各项

# 连续绝热法测比热<sup>1)</sup>

刘晓 顾国昌 陈 鸿 林学言 李国群

刘钱美 王慧中 蒋家树 吴 翔

(同济大学物理系, 上海 200092)

低温比热的测量, 对基础理论和材料性质的研究都有重要意义。低温比热在提供费米面电子态密度和晶格振动的非谐性等信息方面, 要求其测量值有较好的绝对精度; 而研究结构相变以及缺陷、杂质的影响, 则要求有较高的相对精度, 特别是研究相变的临界行为, 要求在很小温区内提供大量的数据点。因此为适应不同的研究需要, 提出并发展了许多测量方法。1979年, Junod 首先实现了由 PID 控制的连续绝热测量<sup>[1]</sup>。与脉冲法比较, 这种方法具有速度快和测量简便的优点, 因此特别适合于研究物质的相变或比热反常。本文在 Junod 工作基础上, 通过引入微机控制及增加屏蔽腔和热沉的数目等改进措施, 实现了小样品比热的高精度及全温区的自动测量。

## 一、原理与装置

根据比热定义得到

$$c = (1/m)(\Delta Q/\Delta T) \\ = (1/m)P/(\Delta T/\Delta t), \quad (1)$$

即可以通过精确测量加热功率  $P$  及温度上升速率  $\dot{T}$  得到比热数值。因此, 如何控制绝热条件使加热功率等于样品吸收功率并精确快速地记录, 自 1980 以来, 超短激光、分子束等技术使人们对分子中的能量分布、反应速率和过渡态的实质有了新的认识。然而, 气相分子束相互作用动力学还有待进一步研究。新的能量分辨和时间分辨技术为我们探测基本化学过程打开了窗口。

将来的研究方向包括非常简单和非常复杂的复合反应、团簇或表面上的反应、自电离及分

物理

录温度上升速率成为本装置的关键。

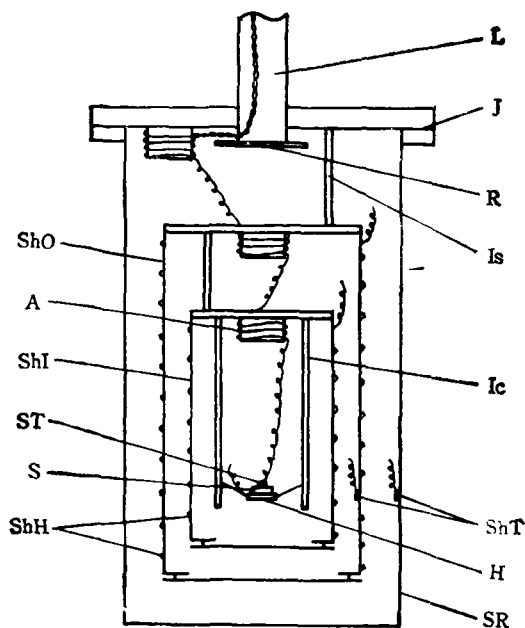


图 1 实验装置图

L——抽气管; J——钽丝密封; R——防辐射盖; Is——不锈钢支架; A——三级热沉; ShO——外屏蔽腔; ShI——内屏蔽腔; Ic——镀金紫铜支架; ST——样品温度计; S——样品; H——样品加热器; ShT——内外屏蔽腔温度计; ShH——内外屏蔽腔加热器; SR——不锈钢样品室

1) 本工作得到国家自然科学基金委员会和德国大众汽车厂基金会资助。

子-离子反应。理论工作仍需强调精确的势能面的计算以及获得它的方法。

反应动力学, 作为化学物理的一个基础领域, 正处于一个振奋人心的阶段。实验和理论正携起手来共同探讨化学反应的核心问题——短寿命的过渡态。

(张革根据 Physics Today 1990 年第 5 期第 24—33 页编译)