

# 激光在分子反应动力学中的新进展<sup>1)</sup>

蔡继业 汪晨熙 汤永桂

(中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031)

激光在分子反应动力学的发展中起了主导作用. 文章介绍了激光在分子反应动力学领域中应用的新进展, 其中包括反应速率常数测量, 激光诱导链式反应, 反应的能量与取向依赖以及超快反应动力学等.

## Abstract

Lasers have played a leading role in the development of molecular reaction dynamics. A review is presented of the most recent laser applications in this area, including the measurement of the reaction rate constant, laser induced chain reactions, the dependence of reaction energy on orientation and ultrafast reaction dynamics.

化学动力学也称反应动力学, 是研究化学反应速率和历程的学科. 宏观化学动力学是通过研究宏观条件(如温度、压力、浓度等)对总反应速率影响来研究化学反应的学科. 它的控制燃烧反应分子运动的理论已得到公认. 化学家们认识到, 分子间的碰撞是气体和液体的一切可观测的反应速率现象“背后”的微观过程. 科学家们绞尽脑汁, 企图窥探物理和化学变化“背后”的秘密, 因而产生了分子反应动力学. 如果说 J. C. Polanyi 把分子反应动力学的大门打开了一条缝, D. R. HerschBack 和李远哲将门缝开得更大些, 那么激光的应用将分子反应动力学的大门彻底打开了.

分子反应动力学也称微观反应动力学. 这个新兴学科的任务是研究基元的物理和化学反应速率现象的微观过程. 它既涉及分子的内部运动, 又涉及分子间的碰撞, 这两种运动一起构成了一切“宏观”反应速率现象所依据的“微观”机理.

分子反应动力学极待解决的问题有:

(1) 反应物分子的多大能量和哪种能态激发可以促进反应或抑制反应?

(2) 相同分子的碰撞为何有不同的反应途径? 这和分子的几何构型、势能面有什么关系?

(3) 分子间什么样的碰撞导致量子态的变

化和化学键的断裂与生成? 激光可选择切断化学键吗?

(4) 在反应分子碰撞中可能生成短暂的(小于单个分子振动周期100fs)或长寿命的(大于分子振动周期1ps)中间复合物或过渡态, 是什么因素支配这些过渡态的形成?

(5) 反应放出或吸收的能量怎样在产物分子内各个自由度之间分配? 产物的能量分配怎样随时间变化?

激光已成为解决上述问题的重要工具之一. 激光的高单色性使我们能够按照反应的需要加进适量的能量, 激发所需激发的能级, 也使我们能在浩如烟海的分子、原子碎片中抓住我们需要探测的分子, 得到量子态分辨结果, 揭露反应的微观机理; 激光的宽谱谐性使我们很方便地从这个波段跨入那个波段, 按需要来激发不同的分子、原子碎片, 以及他们的不同模和不同能级, 大大扩展了工作的范围; 激光的超短脉冲使我们能够了解瞬间发生的化学过程, 从而对在液态甚至固态中发生的超快行为(包括生命活动)从模糊走向清晰; 激光的偏振特性可以用来安排反应分子的碰撞方式, 使我们了解反应的立体性; 最后, 激光的方向性和高功率密度

1) 国家自然科学基金资助项目.

又为控制反应提供了条件. 总之, 激光提供了最高分辨、最灵敏、最快速的激发和探测方法, 因而可以说, 没有激光就没有分子反应动力学今天的水平.

激光在分子反应动力学中有许多方面的应用, 大家比较熟悉的如激光用作探测光源, 激光诱导荧光, 多光子过程等. 下面主要介绍激光在分子反应动力学中一些应用的新进展, 其中包括反应速率常数测量, 激光诱导链式反应, 反应的能量与取向依赖, 超快反应动力学.

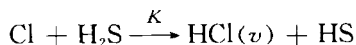
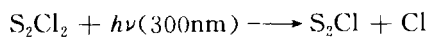
### 一、反应速率常数测量

一个物质体系发生化学反应时, 其化学组成的量在改变. 在反应系统总体积不变时, 各种物质的浓度随时间的变化率就是反应的速率. 它可表示为反应的浓度减少的速率或产物浓度增加的速率. 所谓化学反应进行的快慢, 就是指反应速率的大小. 人们要想控制化学反应过程, 首先要知道化学反应的速率.

测量一个反应过程的速率, 可用宏观的或微观的方法进行. 宏观的测量方法主要有化学法和物理法, 它们大多适用于半寿期为几秒以上的反应(半寿期为反应物浓度减少一半所需的时间). 后来又发展了微观的测量方法. 例如, 弛豫法可测量半寿期为 $10^{-6}$ s 的反应; 激波管法, 可探测半寿期为 $10^{-3}$ — $10^{-6}$ s 的反应; 闪光光解法可测半寿期为 $10^{-6}$ s 的反应.

近几年新发展起来的用激光方法测量速率常数, 已能研究快至 $10^{-13}$ s 的反应, 并用在最基本的反应  $A + BC \rightarrow AB + C$ ,  $A + BCD \rightarrow AB + CD$  以及复杂反应和链式反应等的研究上. 下面以氯原子与硫化氢反应为例<sup>[1,2]</sup>, 来说明  $A + BCD \rightarrow AB + CD$  类反应的速率常数测量.

用紫外脉冲激光(300nm)通过  $S_2Cl_2$  与  $H_2S$  的混合气体, 选择激发混合气中的  $S_2Cl_2$ , 并光解产生 Cl 原子. Cl 原子与  $H_2S$  反应生成振动激发的  $HCl(v)$ , 其动力学过程如下:



反应式中  $K$  为速率常数.

振动激发的  $HCl(v)$  会发射红外荧光, 其荧光强度正比于  $HCl(v)$  的浓度. 因此, 测量  $HCl(v)$  的时间分辨荧光强度, 就可以得到产物  $HCl(v)$  的浓度随时间的变化率, 从而得到速率常数  $K$ , 对其速率方程积分并作一定近似后得到

$$[HCl(v)] = C(1 - e^{-K[H_2S]\tau}),$$

式中  $[H_2S]$  和  $[HCl(v)]$  分别为反应物  $H_2S$  和产物  $HCl(v)$  的浓度,  $C$  是积分常数,  $\tau$  为荧光信号的上升时间.  $\tau$  值可通过实验测得, 即

$$\frac{1}{\tau} = K[H_2S],$$

改变  $[H_2S]$ , 测得不同浓度下的  $\tau$  值, 并画出  $[H_2S] \sim \frac{1}{\tau}$  图, 可得到一条直线, 其斜率为速率常数  $K$ . 实验得到  $K = (7.3 \pm 0.9) \times 10^{-11} \text{cm}^3/\text{mol}$ .

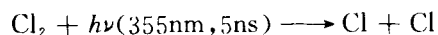
激光在这一测量中的作用有两个: 第一, 它可以选择激发  $S_2Cl_2$ , 而不激发  $H_2S$ , 使反应按设计的途径产生 Cl 原子, 并与  $H_2S$  反应; 第二, 激光脉冲窄, 能在  $2\mu\text{s}$  瞬间引发反应, 而闪光灯的脉宽是  $100\mu\text{s}$ , 甚至比  $HCl(v)$  的荧光上升时间还长, 若用闪光灯测其速率常数, 其准确性要比激光测量差多了.

### 二、激光诱导链式反应

对人类生活至关重要的燃烧过程和大气化学过程均包括链式反应过程. 例如, 威胁人类生命的平流层臭氧洞的形成就包括一系列链式反应, 又如高分子化合物的聚合反应, 石油的热裂过程等. 激光可以用来研究链式反应. 下面以氯气与溴化氢的反应为例来进行说明<sup>[2,3]</sup>.

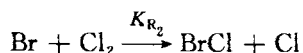
让一束脉宽 5ns 的 Nd:YAG 355nm 激光穿过  $Cl_2$  和  $HBr$  的混合气, 将  $Cl_2$  分解.

第一步反应为激光光解:

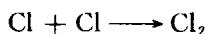
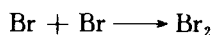
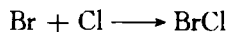


由于激光的单色性, 只光解  $Cl_2$  而对  $HBr$  无激发; 由于脉冲短, 可在 5ns 的瞬间引发反应.

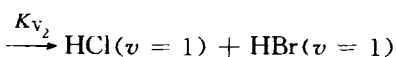
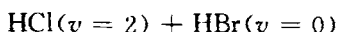
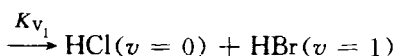
第二步反应为链的传递:



第三步反应为链的终止:



反应中的碰撞能量转移情况如下:



检测振动激发的产物  $\text{HCl}(v)$  的时间分辨的荧光, 链反应的三个步骤在时间上可以分辨. 实验测得的时间分辨信号见图1.

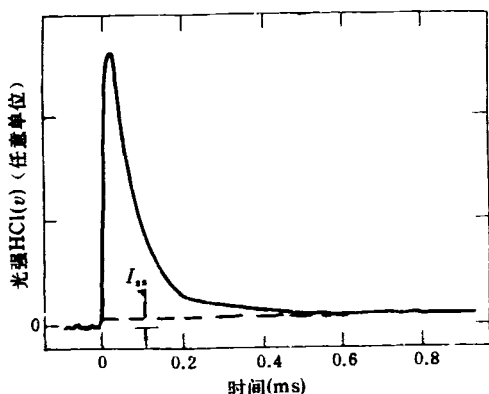


图1  $\text{HCl}(v)$  在链反应  $\text{Cl}_2 + \text{HBr}$  中时间分辨的荧光信号 ( $I_\infty$  是链反应生成的  $\text{HCl}$  强度)

图中信号初始的快上升部分, 是由激光光解产生的  $\text{Cl}$  与  $\text{HBr}$  发生反应, 迅速生成振动激发的  $\text{HCl}(v)$  的过程. 紧接着信号的迅速衰减是  $\text{HCl}(v)$  的振动弛豫过程. 如果没有链反应, 荧光强度应衰减到零. 然而, 由于链反应生成  $\text{Cl}$ ,  $\text{Cl}$  又和  $\text{HBr}$  反应生成  $\text{HCl}(v)$ , 所以有一个稳态荧光强度  $I_\infty$  能维持较长的时间. 最后  $I_\infty$  慢慢衰减到零, 是由于第三步反应(即链的终止), 自由基重新结合成非反应物. 这段时间大于 20ms.

分析其动力学方程, 可以从信号上升曲线

中得到第一个链反应过程速率  $K_{R_1}$  的信息, 从信号的快下降部分得到振动弛豫速率  $K_V$  的信息, 从信号的慢衰减部分得到第二个链反应过程速率  $K_{R_2}$  的信息.

美国著名化学物理学家 S. R. Leone 通过多次实验, 最终得到

$$K_{R_1} = (1.02 \pm 0.15) \times 10^{-11} \text{cm}^3/\text{s} \cdot \text{mol},$$

$$K_{R_2} = (1.1 \pm 0.4) \times 10^{-15} \text{cm}^3/\text{s} \cdot \text{mol}.$$

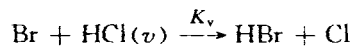
从这个实验可以看出, 激光诱导链反应的方法是一种可靠的动力学技术, 甚至在链反应传播速率  $K_{R_2}$  比  $K_{R_1}$  小四个量级的情况下, 也能得到定量的结果.

### 三、反应的能量与取向依赖

在化学反应中, 反应物分子之间以各种能量和各种取向进行碰撞, 但并不是所有的碰撞都能引起化学反应. 碰撞能否引起反应, 取决于分子之间的平动速度, 碰撞时分子的内能(振动、转动)分布以及碰撞时分子的取向.

宏观的化学动力学研究热平衡下的反应体系. 在一定温度下, 分子的速度遵从玻耳兹曼分布, 测得的反应速率是所有分子速度的平均值, 也是所有分子不同取向的平均值. 但当反应体系处于非平衡态, 当反应一步步往下进行时, 没有足够的时间平衡, 也没有统一的温度  $T$ . 在这种非平衡反应中, 分子的速度不再遵从玻耳兹曼分布, 振动、转动也不都处在基态. 那么究竟能量如何分布? 分子如何取向? 这种前人无法解决的问题, 有了激光后, 就可以进行深入的研究.

如溴原子与不同振动激发的  $\text{HCl}(v)$  的反应<sup>[4,5]</sup>.



其反应速率常数  $K_v$  在  $v=0$  (即振动基态) 时为  $1 \times 10^{-2} \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $v=1$  (即第一振动激发态, 余类推) 时为  $2 \times 10^4 \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $v=2$  时为  $1 \times 10^9 \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $v=3$  时为  $7 \times 10^9 \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $v=4$  时  $1 \times 10^{10} \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . 可见,  $v=2$  时的反应速率比  $v=0$  时大

了11个数量级. 其原因在于振动激发的 HCl( $v=2$ )有  $67.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  的能量, 刚好超过反应的吸热.

研究表明, 反应分子振动量子态的激发对于克服化学反应的活化能具有特别的重要性. 而反应分子转动量子态对化学反应的影响, 目前还未得到明确的结论, 因为转动能比起振动能和平动能来在数量上要小得多, 因此对反应的影响也比较小. 平动能对反应速率有如下影响:

(1) 对于具有阈能的反应(包括所有吸热反应), 在平动能大于阈能时的反应截面随平动能增大而增大.

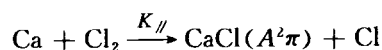
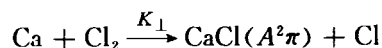
(2) 对于没有明显阈能就可以进行的反应(包括部分的而不是完全的放热反应), 反应截面随平动能的增大而减少, 但当平动能增大后, 原来是吸热的另一些反应即能进行.

分子的电子能量对反应的影响就更大了, 牵涉到光化学的整个领域. 分子的电子激发态是所有光化学过程的核心. 一个处于电子激发态的分子的核形状或核几何构型就像它的能量、电子组态(包括电子自旋)那样, 可以和基态大不相同. 例如甲醛  $\text{H}_2\text{CO}$  分子, 它的最低电子激发单重态  $S_1$  和三重态  $T_1$  在平衡时的分子构型是角锥形的, 而基态电子态  $S_0$  时的分子构型是平面的. 光化学过程就是使分子由某一电子激发态结构生成不同于电子基态组成或组态结构的过程. 研究表明, 光吸收和光发射倾向于发生在相应于基态和激发态势能面两者的极小点处的一些核几何构型上; 基态的激发态势能面两者势垒的位置和高度可以决定一个光反应的特定途径; 激发态分子转变为基态分子时倾向于产生一些相似的几何构型, 这些构型在基态势能面上具有高能量.

了解了振动能、转动能、平动能和电子能量对反应速率的影响, 就可以把不同的能量形式加到反应物上. 利用激光的单色性和可调谐性, 把分子激发到对反应影响最大的特定能态上, 就可以达到控制反应的目的. 例如, 在微电子领域中, 人们已经可以应用光化学原理做激光刻物理

蚀或激光材料沉积. 激光刻蚀的分辨率高达  $2-3 \mu\text{m}$ , 并有极高的各向异性刻蚀速率, 深宽比达  $8:1$ . 用准分子激光在  $\text{NH}_4, \text{N}_2\text{O}, \text{SiH}_4$  气体中实现了对硅类绝缘体的沉积, 分辨率高达  $0.1-0.2 \mu\text{m}$ . 从  $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$  气体中经光解产生的 Cd 沉淀在  $5 \mu\text{m}$  直径大小的点上, 沉积速率可高达每秒  $1000 \text{ \AA}$ .

下面谈谈在碰撞中分子的取向对反应的影响. 由于激光的偏振特性, 可用来选择激发或探测特定的分子轨道. 例如一个线性分子, 两端是不同的原子, 在与别的分子碰撞时, 从分子轴的平行方向或垂直方向与别的粒子碰撞会有不同的结果. 1982年世界著名化学物理学家 R. N. Zare 演示了钙原子与氯分子的反应<sup>[6]</sup>:



式中  $K_{\perp}$  与  $K_{\parallel}$  分别表示在激光激发钙原子的 p 电子轨道垂直或平行于氯分子束时反应的速率常数.

实验得到  $\frac{K_{\perp}}{K_{\parallel}} = 1.35$ . 这两个反应速率不同的原因在于钙原子的 p 电子轨道转换到 CaCl 分子轨道时, 垂直方向碰撞引起了  $\pi$  分子轨道, 保持了轨道对称性, 而平行方向碰撞引起  $\Sigma$  分子轨道, 破坏了对称性. 因此, 垂直方向碰撞较平行方向碰撞容易发生. 他们还发现, Ca 的 p 轨道在与 HCl 反应时, 垂直方向碰撞容易生成 CaCl 的  $A^2\pi$ , 而不易生成 Ca 的  $B^2\Sigma^+$  产物; 而平行方向碰撞时却反过来容易生成 Ca 的  $B^2\Sigma^+$ , 而不易生成 CaCl 的  $A^2\pi$ .

对于分子反应物, 通过吸收偏振光来控制反应物的取向不大容易. 已有实验用偏振光控制 HF( $v=1$ )的取向并与  $S_r$  原子反应, 能观察到取向不同引起的反应速率变化.

#### 四、超快反应动力学

70年代初期, 人们对寿命长达百万分之一秒的那些瞬态分子还不能追踪. 激光奇迹般地扩大了这方面的实验范围. 利用产生的极短的

激光脉冲,不仅使追踪百万分之一秒的瞬态分子成为可能,而且使再短一百万倍(即 $10^{-12}$ s)的化学过程都可以探测.技术物理学家已能使激光脉冲短到6fs( $10^{-15}$ s).这就是说,化学家能在比任何瞬态分子寿命都要短的时间内,去弄清反应混合物的情况.自皮秒激光器出现以来,已有一系列激动人心的研究成果.目前已能对瞬态物种——自由基、电子、激发分子、光合作用的中间产物、振动激发分子等的各种时间行为(如反应速率、能量弛豫速率、活性及游动性等)进行测量,并使反应原子在势能面上的重新组合过程( $10^{-11}$ — $10^{-14}$ s)即“过渡态”的研究成为可能,以亚埃( $10^{-9}$ cm)的分辨率直接观察分子运动时化学键的断裂和形成.这预示着我们在新的十年中,对控制化学反应速率因素的研究,将会取得极大的进展.

现以 ICN 光解为例<sup>[7]</sup>,来说明用飞秒过渡态光谱(FTS)研究排斥势能面上单分子反应(即化学键断裂)的过程.

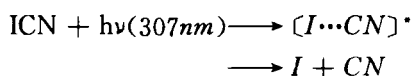


图2表示键断裂过程. ICN 分子在激发前位于势阱  $v_0$ ,是束缚态,处于平衡位置时核间距(I

和 CN 质心距离)为  $R_0$ . 当第一束超短脉冲激光  $\lambda_1$  将分子激发至势能面  $v_1$  时,  $t=0$ ,核间距为  $R_0$ . 一般情况下,  $R_e \neq R_0$ ,但由于分子处于势阱深处,  $R_0$  与  $R_e$  之间差别很小. 当经过一定的延迟后,第二束超短脉冲激光  $\lambda_2$  将分子激发至  $v_2$ . 由于  $v_1$  和  $v_2$  势能面能量差随  $R$  的增大而增大,而过渡态  $[\text{I}\cdots\text{CN}]^*$  在  $v_1$  上的运动使 I 与 CN 的距离随时间的推移而增大,最终键断裂而形成  $\text{A} + \text{BC}$ . 此时核间距为  $R^\infty$ ,相应的时间记为  $t^\infty$ ,波长记为  $\lambda^\infty$ .

如在不同的延迟时间  $\tau$  测量 CN 对探测光的吸收,探测光的波长  $\lambda_2$  必须调谐至  $v_2(R) - v_1(R)$ ,才能被 CN 吸收,这样得到  $v_2(R) - v_1(R)$  与  $R$  的关系图,也就得到了势能面.

另一方面,当探测光波长调谐到只有自由基 CN 脱离 I 原子(即无相互作用)时才能吸收. 这时探测光与激发光之间的时间延迟  $\tau$  即是核完全分离的时间,也即键断裂需要的时间.

实验用两束脉宽为40fs的线偏振光. 其中一束是波长为307nm的激光穿过气压为0.05—0.2Torr的样品池,将 ICN 分子激发至 C—I 键的激发态;另一束是经过延迟的波长为387—396nm连续可调的探测光,它与激发光

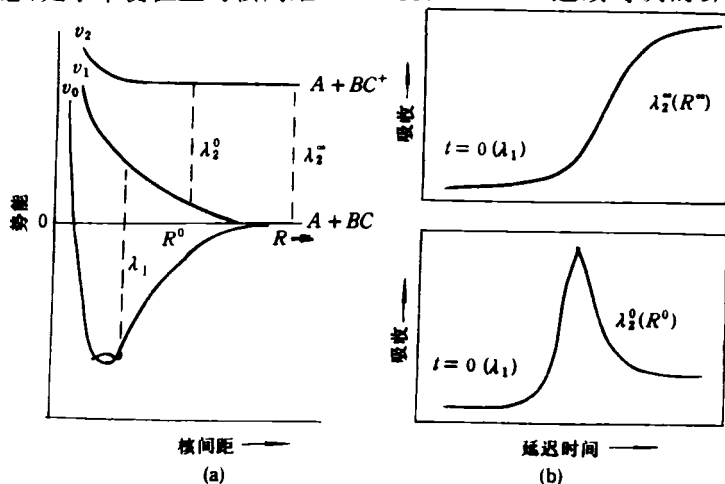


图2 FTS 观察排斥势能面上单分子离解反应的过渡态.

(a)势能曲线图,第一束激发光  $\lambda_1$  将分子从  $v_0$  激发至  $v_1$ ,第二束探测光  $\lambda_2$  在适当的延迟时间把分子从  $v_1$  激发至  $v_2$ ,当分子在  $v_1$  上运动时,吸收波长从  $\lambda_2^0$  变为  $\lambda_2^\infty$ ,此时分子 ABC 离解为  $\text{A} + \text{BC}$ ; (b)在不同的核间距  $R^*$  和  $R^\infty$  时,碎片 BC 的吸收强度与延迟时间的关系

同轴穿过 ICN 样品池,用激光诱导荧光探测过渡态  $[I \cdots CN]$  和碎片 CN 的形成过程.当碎片 CN 的吸收光谱波长不变时,认为碎片已与 I 原子分离,彼此间无相互作用,此时吸收光子的波长最短.在过渡态  $[I \cdots CN]^*$  中,碎片 CN 和 I 有相互作用,吸收光子波长随核间距  $R$  增大而减少.测得的延迟时间(即核间距  $R$ )与不同  $\lambda_2$  时碎片吸收强度的关系见图 2(b).在探测光波长为  $\lambda_2^*(R^\infty)$ ,即碎片 CN 已离解时吸收强度为一定值,正比于 CN 的粒子数.在探测光波长为  $\lambda_2^*(R^*)$ ,即碎片还处于过渡态时,CN 只吸收在核间距为  $R^*$  时,  $\lambda^*(R) = V_2(R^*) - V_1(R^*)$  波长的光子,在  $R >$  (或  $<$ )  $R^*$  时,吸收强度下降.

实验测得 ICN 的离解时间为  $205 \pm 30$  fs,并得到势能面形状.键断裂时,核间距为  $2.8 \text{ \AA}$ .势能函数  $V(R) = Ae^{-\frac{R}{L}}$  的势能范围参量  $L = 0.8 \text{ \AA}$  [8].

FTS 还可用来观察束缚态、复杂势能面上单分子反应及双分子反应等.在束缚态实验中,观察到原子间距离  $R$  的变化和分子的转动.在复杂势能面上单分子反应的实验中,观察了具有交叉势能面的 NaI 单分子的键断裂过程,说明了排斥的共价势与吸引的库仑势各自所起的作用.用 FTS 观察的结果与量子 and 经典理论计算结果相符.在复杂势能面上单分子反应的实

验中,还观察了具有鞍点的势能面上的反应,这种势能面上的反应有较复杂的能量交换过程,并有多个反应通道,如  $IHgI$  的光解.用 FTS 观察双分子反应的例子是反应  $H + CO_2 \rightarrow CO + OH$ .先用超声喷嘴形成  $HI \cdot CO_2$  范德瓦尔斯分子,然后用泵浦激光光解其中的  $HI$ ,产生的快速原子  $H^*$  引发反应.第二束探测光用来检测产物 OH 的时间演变过程.实验得到  $[HOCO]^*$  复合物的寿命为 5 ps,而  $H^*$  到达  $CO_2$  的时间只需要 10 fs,可见形成复合物的时间要比这长得多.

- [1] M. Braithwaite and S. R. Leone, *J. Chem. Phys.*, **69** (1978), 839.
- [2] D. J. Nesbitt and S. R. Leone, *J. Chem. Phys.*, **72** (1980), 1722.
- [3] D. A. Dolson and S. R. Leone, *J. Phys. Chem.*, **91** (1987), 3543.
- [4] R. B. Bernstein 著,张志山译,由分子束和激光技术实现的化学动力学,科学出版社,(1988).
- [5] D. Arnoldi et al., *Phys. Chem.*, **80**(1976), 897.
- [6] Z. Karhey and R. N. Zare, *J. Chem. Phys.*, **68** (1978), 3360.
- [7] M. J. Rosker et al., *J. Chem. Phys.*, **89**(1988), 6113.  
M. Danatus et al., *J. Chem. Phys.*, **89**(1988), 6128.
- [8] M. J. Rosker et al., *Science*, **241**(1988), 1200.