

21 世纪的光学和光电子学讲座

第一讲 激光化学*

——化学物理学中的一个新研究领域

马 兴 孝

(中国科学技术大学化学物理系 合肥 230026)

摘 要 基于激光同分子的相互作用,激光既可用于分子结构、性质及化学反应过程的探测,也可用于化学反应的引发和控制,从而形成了一个新的研究领域——激光化学。文章对该领域的发展作了介绍。

关键词 激光化学,激光光谱学,激光光化学

LASER CHEMISTRY

Ma Xingxiao

(Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract Based on laser-molecule interactions, lasers are finding great use in both understanding and controlling chemical reactions, which has given rise to the new research area of laser chemistry. The progress in this area is described.

Key words laser chemistry, laser spectroscopy, laser photochemistry

几乎从激光诞生那天起,激光便在化学的研究和发展中确立了自己的重要位置。到今天,激光在化学中的应用已经非常广泛,且其发展多种多样,精彩纷呈,即使说激光在化学发展中引起了一场革命亦不过分。到世界各地走一走,你会看到,在高校化学系或其他化学研究部门,凡是重要的实验室大都装备有若干台激光器。为什么化学家会对激光感兴趣呢?说来话长,但道理却十分简单。

我们知道化学是研究物质化学组成和变化的学科。化学研究的基本对象是分子。所谓化学组成就是分子组成,所谓化学变化也就是分子的转化。分子是由一些带正电的原子核和若干带负电的电子组成的一个多粒子体系,因此在外界电磁场的作用下其内部运动便会发生改

变。这就是作为电磁波的光同分子之间存在相互作用,或者说存在光子-分子相互作用的基本依据。由此,早在激光诞生以前,化学家们便已熟悉了通过光谱来了解分子的结构、状态或者监测分子的变化,同时也广泛地研究在光照下所产生的所谓光化学反应,从而开辟了分子光谱学和光化学的学科领域。正是这样的学科领域,为激光在化学中的应用展示了辉煌的前景。

大家知道,在激光之前的光源(以下暂称经典光源)是由物质的自发辐射构成的,其中的光子杂乱无章,频率不一且相位各异,属于非相干

* 国家自然科学基金重大项目、国家“九五”攀登计划资助项目

1998-11-23 收到初稿;1999-01-25 修回

光.用它来激发分子(引起分子内部的能级跃迁),无论是用以进行探测还是引发化学反应都是很不理想的,因为其中相当多的光子不仅无用而且有害.

同经典光源相比,作为高强度相干光源的激光,情形就完全不同.在激光中不仅没有那些有害无益的捣乱光子,因而可以在传统的光谱学和光化学中作为性能优越的光源,而且它的相干性和高强度足以使传统的光学探测和光化学产生革命性的变化,从而形成一门崭新的学科领域——激光化学.

激光化学可以简单而笼统地定义为激光在化学中的应用.稍细一点,可分为激光探测化学和激光光化学两部分.两部分是相互联系的.不过前者着重于利用激光获得分子结构、状态和化学反应过程的信息;而后者着重于以激光为特殊能源,用它来引发和控制化学反应的进行.我们以下将分别予以介绍.

1 激光探测化学

每个分子均有其独特的能级结构,对应于分子不同的内部运动状态.分子对光的吸收或发射总是伴随着分子在能级之间的跃迁.这种跃迁称为辐射跃迁.按照玻尔定则,它满足

$$\Delta \varepsilon = h\nu,$$

这里 ν 为光子的频率, h 为普朗克常数, $\Delta \varepsilon$ 为上下能级的能量差.另有一种辐射跃迁称为拉曼散射,它满足

$$\Delta \varepsilon = h\Delta\nu,$$

式中 $\Delta\nu$ 是入射光和散射光的频率差.再详细说下去就太枯燥了.这里我们只是想让读者注意:辐射跃迁的能级间隔同吸收、发射或散射光的频率(或波长)有严格的对应关系.于是从辐射跃迁事件对吸收、发射、散射光波长的依赖关系(光谱),我们便可推知分子的能级,从而了解分子的结构和状态.这些了解对化学家来讲是十分重要的,必不可少的,因为分子的化学行为同它的结构和状态密切相关.下面我们谈谈以激光作为化学探测手段的一些引人入胜之处.

首先,在一切传统的光谱技术中,如果引入激光光源,均可导致检测灵敏度的极大提高.这是因为激光的强度极高,使得分子因吸收而致激发的事件数目大大增加的缘故.举例说,过去人们最头痛的一件事是做拉曼光谱,一个样品常常需要若干小时甚至几十小时才能得以完成,但简单地换用氩离子激光作激发光源后,只需若干分钟便完成了,由此诞生了一种叫做激光拉曼光谱仪的商品.其次,使用可调谐激光(如染料激光器、固体可调谐激光器、光参量振荡器等发出的激光,其波长可在一定范围内随意调节)可轻而易举地把光谱的波长分辨能力提高若干个数量级,因为激光的单色性很容易做到远高于迄今为止的任何分光仪器.可见以激光作为探测手段是很有吸引力的.但如果激光只有上述优点,还不能说它引起了革命性的变化.实际上,激光不仅能使原有领域工作的质量大大提高,还能做许多经典光源根本无法实现的事情.

例如,利用激光的高强度,可以对分子进行双光子、三光子激发;激光的高强度和相干性相结合,可以产生一种四波混频过程(如相干反斯托克斯拉曼光谱——CARS等),等等.在这些过程中,事件发生的速率分别与光强的二次方、三次方成比例,称为非线性激发过程.相应的光谱叫做非线性光谱,非线性光谱只有用激光才能进行,经典光源是无能为力的.

又如,随着激光技术的日益进步,化学家和光谱学家手里已经有了许多满意的激光器.利用这些器件,人们可以随自己的意愿来设计相应的探测方案.例如,你可以用一束激光把分子由 X 态泵浦(pump)到一个高能级的 C 态,同时用另一束激光把它由 C 态 pump 到更高的 D 态,或者使它通过受激发射跃迁(dump)至较低的 B 态, ..., 就像逛公园那样,想看哪里就到哪里.真是妙极了!

还不止这些.利用相干特性,人们可以产生非常短非常短的激光脉冲.到目前为止,科学家们已经得到了脉宽(脉冲延续时间)为飞秒(10^{-15} s)量级的脉冲.这样短的脉冲有什么用处

呢?首先,我们可以用它来探测一些与化学有关的超快速过程,像分子内部和分子在凝聚相中的能量转移过程,分子在凝聚相中以及大分子内部的电荷转移过程等.这些过程的特征时间通常在 10^{-9} — 10^{-12} s之间.所谓过程的特征时间,是指经过这段时间,过程便差不多快进行完毕了.其实,从分子的层次上讲,所有的化学反应都属于超快过程.这话初听起来似乎很奇怪,因为做化学实验时,许多反应明明要进行好多分钟甚至好多小时,即使像爆炸这样的高速化学反应,其时间量级也在 10^{-3} — 10^{-6} s之间,怎么能算是超快速的呢?不能.不过通常说的反应速率是从宏观上讲的,是针对大量分子的平均行为而言的.要知道,在大量的分子中,真正在进行反应的只是其中极少的一部分,虽然一个分子从投入反应到反应完毕只需极短的时间,但全部分子陆续投入反应所需时间就长得多了.打个比方:假定我国每年增加婴儿1200万,按12亿人口计算,每年人均增加百分之一一个孩子.也就是说,平均每人要100年才添一个孩子.这是从“宏观”上说的.可是从“微观”上讲,出生一个孩子从怀孕时算起,一般只需10个月就够了.100年,讲的是宏观上的“反应速率”;10个月,讲的是“微观”上一个“反应”所需的时间.那么从微观上讲分子进行反应究竟要多长时间呢?分子从进入到达成反应要经过一个所谓反应的过渡态.这个过渡态的寿命一般在 10^{-12} — 10^{-13} s的范围内.过渡态的寿命也就是微观上完成反应所需经历的时间.但过渡态是什么样子?分子如何进入过渡态?过渡态如何分解?这种分子反应的详情细节,过去只能从理论的角度去分析讨论,现在有了飞秒激光脉冲,人们便有可能去进行实验探测,看它个究竟,使我们对化学反应的认识深入到最奥秘最本质之处.超短激光脉冲的另一特征是它的超高强度.好比说,对于脉冲能量为1mJ的激光,如果其脉冲宽度为1ms,则其功率为1W;如果脉宽为1 μ s,则功率为1000W;如果脉宽为 10^{-14} s,则相应的功率将达到 10^{11} W!可见,利用超短脉冲可以实现极高的激光强度.这种高

强度激光可用来产生极高阶的非线性效应,例如用可见区激光的高阶极化来产生软X射线范围的激光等,从而大大扩展激光在物质成分、结构分析方面的应用范围.

我们知道,大气污染是破坏地球生态环境的重要因素之一,为了人类的生存,我们必须设法弄清在周围大气中究竟发生了些什么事情.为此,首先要做的,便是对大气中的成分进行实时探测,或者说监测.派飞机或者放气球到空中取样分析固然是个办法,但那太费事,太慢,效率太低.如果能够遥测就好了.能否发展一种像雷达那样的东西来跟踪一定方位和一定距离的一团气体,并了解其成分呢?可以.利用激光的准直性,将激光定向发射到空中并接受大气中气溶胶的后向散射,我们便可实现光“雷达”——从发射到信号接收所经历的时间可以确定“目标”的距离,结合激光的发射方向便知道了“目标”的空间位置.将激光频率扫描,便得到大气的“吸收光谱”,经过一定的数据处理,最终得出“目标”的化学成分.由于气溶胶的后向散射微弱,发射光必须要有高的强度.这正好是激光的“强项”.

化工生产部门广泛使用催化剂来加速反应的进程.这种催化反应之所以能够实现,是因为被吸附在催化剂表面的分子处于一种有利于特定反应进行的特殊状态.这种状态称为吸附态,是分子同固体表面相互作用的结果.因此,对分子吸附态的了解便成为把握催化反应、发展新型催化剂的一把钥匙.为此,已经发明了许多考察方法.有趣的是,在分子吸附态的考察方面,激光也能发挥独特的作用.例如,有一种利用二次谐波信号来获得吸附态信息的技术.大家知道,当电磁波作用于介质时,介质将被极化并产生极化波.如果外界电磁波较弱,极化波主要是基波,其频率与外界电磁波一致;若外界电磁波足够强,则除基波之外,还将产生二次谐波、三次谐波等高级极化波,其频率分别为基波的2倍、3倍等等.但在各向同性介质(如气体)中,由于对称性限制,二次谐波不能存在.然而那些处于表面附近的分子却因表面的作用而有一定

的取向,因而可以产生二次谐波.这样一来,二次谐波信号便反映而且只反映表面附近分子的信息.于是通过二次谐波谱,我们可对分子吸附态进行了解和研究.

以上的介绍既不全面,又不具体,我们只是想让读者知道激光在化学探测中的确有着多种多样的用途以及为什么会有那么多用途.

2 激光光化学

对于人类和万物的生存而言,辐射是最最重要的能源.别的不说,单说众所周知的光合作用就是“重中之重”,离开它,人类何以生存?

科学家们早就研究了许多在光照射之下进行的化学反应.为什么人的皮肤会晒黑?为什么有的药品要避光保存?都是因为存在光化学反应.在这里,光并不是提供信息的媒介,而是一种激发化学反应的能源.在本节开始时我们已经说过,对于化学反应的引发来说,传统的经典光源远不如激光优越.激光的应用,除了能大大提高光化学工作的质量之外,还开辟了许多前所未有的研究领域.因此,人们特别把以激光为光源的光化学称为激光光化学.

首先,物质吸收光之后内能增加,且因能量弛豫致使温度上升.所以激光可以用来对物质加热并引发热反应,就像用火焰或电炉加热那样.不过,由于加热方式不同,所引发热反应的效果亦不尽相同.同普通加热相比,激光加热可以是瞬时的、定向的和微区的.激光加热可用于淬火、微区蚀刻或化学沉积、无接触点火等.

一般所谓的光化学反应都是指不同于热反应的冷反应,例如分子的光分解、光异构化、电荷转移以及光聚合等.研究表明,冷反应的产物常常与热反应不同.毫无疑问,激光可用于所有传统光化学反应的场合,并且可取得更多、更好和更新的结果.我们暂且不谈这方面的内容.下面着重介绍一些传统光化学中完全没有的新发展——激光控制化学.

激光控制化学中最早取得成果的是激光同位素分离.如果两种分子的区别只是分子中某

种原子的同位素组成不同,那么一般来说,它们之间的物理化学性质均极类似,以致很难把它们区别开来.从光谱上看,这两种分子的光谱几乎一致,只是因为质量和核自旋不同,某些相应谱线的频率略有移动.利用激光良好的单色性,我们可以相当准确地只将其中一种同位素分子激发至高能级并把它反应掉,从而达到同位素分离的目标.当然,为了有效地进行激发,除单色性之外,还需要高光强,而这两点都是非激光莫属的.迄今为止,元素周期表中的大多数元素均用激光方法进行过同位素分离.

激光同位素分离属于分子选择性反应,也就是用激光来控制参与反应的分子.能否用激光来控制反应通道,或者说控制反应产物呢?为了回答这个问题,让我们先解释一下什么是反应通道.举个例,对于甲醛分子(H_2CO),当我们用紫外光把它激发到一定的电子激发态后它便发生分解.不过分解后的产物既可能是 $\text{H}_2 + \text{CO}$,也可能是 $\text{H} + \text{HCO}$.也就是说,这里存在着两个分解反应通道.能不能用激光来进行控制,使甲醛只分解为 $\text{H}_2 + \text{CO}$ 或只分解为 $\text{H} + \text{HCO}$ 呢?这就是激光控制反应通道的意思.反应通道控制属于价键选择性反应.在这里,被控制的是分子参与反应的化学键.

当不同反应通道对应于不同的分子能级时,反应通道的控制比较简单.由于不同能级的辐射激发对应于不同的光频范围,所以只要选用相应波长的激光便能达到选择通道的目的.这种情形是存在的.不过一般地说,一个能级并不一定只对应于一个反应通道.我们把一个能级对应于两个或两个以上反应通道的情形称为通道简并.显然在通道简并的情况下,我们不可能只通过激光波长的选择来实现对反应通道的控制.那么出路何在呢?这正是近年来激光化学中最热门的研究课题.

近年来,人们发现在分子的次高振动能级范围(泛频区或高泛频区)存在着较长寿命的局域振动态(以下简称局域模态),这种态只对应于一个化学键的振动(我们知道,基频振动对应于简谐振动,它们基本上是全部化学键参与的

振动)。这是一个很有意义的发现,因为它与键选择性反应有紧密的联系。以 HDO 为例,当 HDO 同 H 原子反应时,反应有两个可能的通道:第一个通道是 H 原子同分子中的 H 原子结合,同时 O—H 键断裂,生成 $H_2 + OD$;第二个通道是 H 原子同分子中的 D 原子结合,同时 O—D 键断裂,生成 $HD + OH$ 。由于 D 是 H 的同位素,一般说来,两个通道的反应几率基本相同,因而产物 OD 同 OH 的浓度相近, $[OD]/[OH] \sim 1$ 。但是,当我们用激光将 HDO 分子激发到 O—H 键的第三泛频局域模态时,反应主要按第一通道进行,实验结果给出两种产物浓度比 $[OD]/[OH] \approx 200$ 。反过来,将 HDO 分子激发至 O—D 第四泛频局域模态时,反应则主要按第二通道进行,结果是 $[OD]/[OH] \sim 1/220$ 。这意味着反应受分子局域模态支配,对局域模态进行选择激发便可达到对反应通道的控制。必须指出,局域模态的寿命是有限的,随着时间的推移,集中在某个键上的能量便会因为各键之间的耦合而分散到其他的化学键上去,从而导致反应通道的简并。但是当反应快速,也就是反应的特征时间小于局域模态的寿命时,则通道简并基本得以解除。

以上事例说明,在存在通道简并的情况下,为了控制反应通道,除了对分子所处能级进行控制外,我们还必须对该能级上分子所处的状态进行有效的控制。其中,局域模态的利用便是一条重要的途径。是否还存在其他途径呢?回答是肯定的。

其实,激光的本领原本不只是单色、频率可调、强度高,激光本质上是一种步调一致的相干光,其他的特性都根源于此。注意到激光的相干性,我们不难通过相干激发把分子泵浦到一定能级上并且对其状态加以限定。我们甚至可以让分子处于一些孤立分子所不具有的状态(缀饰态)。虽然从理论上处理这类问题需要高深的学问,在实验中实现相干激发需要精湛的技术,然而要理解它却并不难。为此,你只要注意到一个乒乓球如何在两个训练有素的运动员的球拍之间有节奏地来回跳动就足够了。在此,两个球

拍的动作必须是协调(相干)的。唯有如此,乒乓球才会被限定在某种来回跳动的状态。相干光对分子运动状态的限定亦大致是这个道理。从理论上讲,一定的反应通道,必然对应于分子一定的初始状态。问题只在于如何通过激发使分子过渡到那样的状态。相干激发就是其中的一种手段。已有计算例证:只要激光的频率、振幅和位相符合条件,反应通道的控制是可以做到的。同时已有实验表明,改变激光的位相的确可以控制指定反应通道的反应几率。

反应通道控制的另一方案是用超短脉冲对分子内部运动的波包传输进行控制。这个问题比较复杂,不过可以简单解释如下。根据量子力学,微观粒子的运动不可能同时确定其位置和动量。虽然如此,我们仍可用一个局域的波包来代表粒子的经典运动,不过随着时间的推移,这个波包会逐渐发散开来。按照 Franck - Condon 原理,分子由一个电子态辐射跃迁到另一电子态时,其核运动将维持绝热状态,即核的位置和动量将基本上保持不变。利用这一特点,便产生了波包控制方案。

我们知道,在室温条件下,绝大多数分子均处于基电子态的基振动态。这时分子中的核运动对应于一个小的波包——核的相对位置及动量的变化范围最小。用一个适当的超短激光脉冲把分子激发至某一个电子激发态的较高振动态,按 Franck - Condon 原理,这个小波包将被带到该激发态所对应的势能面上,并在该势能面的限制范围内开始运动,且波包逐渐扩展、发散。过一段时间,等波包运动到适当“位置”时,再用第二个超短激光脉冲将分子激发到另一个新的电子态,并且使得在新的势能面上的波包恰好落在指定的反应通道上,这样就达到了通道选择的目的。在这里,分子在最后势能面上的反应通道是靠波包在前一个势能面上的“位置”决定的,而“位置”的选择则通过调节两个激光脉冲间的延迟时间进行操纵。可见,这是一种“打时间差”的控制方案。显然,第二脉冲的延迟不能太长,否则波包便发散了,控制也就无效

(下转第 690 页)