

化学动力学发展的前沿与展望

吕日昌

(中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

化学动力学作为物理化学学科的一个分支已有很久的历史, 并概括为研究化学反应的机理与速率的科学。化学动力学的发展经历了从现象的观察到理论的分析, 从宏观的测量到微观的探索, 因而它又分为宏观化学动力学和微观反应动力学。后者又称分子反应动力学^[1]。

1928年 M. Polanyi^[2] 研究 $\text{Na} + \text{Cl}_2$ 反应的机理, 相继建立了多维势能面来研究反应的进程, 被誉为微观反应动力学诞生的里程碑。

七十年代以来, 分子束和激光技术的发展并在动力学研究中广泛应用, 促使反应动力学的研究得到长足进步^[3]。1986年诺贝尔化学奖授予这个领域的三位著名化学家 D. R. Herschbach, Y. T. Lee 和 J. C. Polanyi, 标志着化学反应动力学的重要性, 以及目前已经取得的进展和达到的水平。

态-态反应

从分子水平研究反应动力学已经深入到所谓的“态-态”反应。研究态-态反应, 就要对反应物的能态进行选择, 对产物的能态进行分析。分子束和激光技术的应用, 使微观动力学的研究步入一个新的台阶。

分子束方法^[4] 不仅使反应物分子在高真空环境中只有一次碰撞的机会, 使化学家可以观测未受干扰的新产物, 而且可以指定反应物的碰撞能, 测定两束分子碰撞产物的空间和动能的分布, 有时还可以给出内能分布的信息。 $\text{F} + \text{D}_2 \rightarrow \text{DF} + \text{D}$ 反应是一个典型的例子, 产物 DF 的角分布和速度分布, 同时显示了 DF 的振动布居反转^[5]。超音速分子束流的强冷冻效应, 还可使分子的振动, 特别是转动冷到接近绝对零度, 使反应物的态分布大为简化, 这在动力学研究中有重要的应用。

化学发光光谱包含着发光产物态分布的信息^[6]。化学发光反应动力学的研究曾导致化学激光的诞生^[7]。反应释放的能量在产物各自由度分配的红外光谱分析表明, $\text{H}_2 + \text{Cl}_2$ 反应释放的大量能量有39%存在于 HCl 分子的振动中。振动能分布的反转形成了化学激光。已经发现了近百种能产生化学激光的反应体系, 其中几种有可能被用作大功率军用化学激光或引发核聚变。但是, 从化学发光光谱得不到暗反应产物的任何信息。

激光技术为检测分子的内能态分布开辟了广阔的前景。激光诱导荧光(LIF)^[8] 和多光子

电离(MPI)^[9]光谱均已成功地用于产物态分布的检测。激光的波长范围已经覆盖从转动、振动到电子态跃迁的广阔范围。激光的偏振性用于反应分子的取向性研究也取得了丰硕的成果,从分析反应物和产物的矢量相关性提供了一批立体化学反应动力学的宝贵资料^[10]。

与产物的态检测相比,反应物的态选择要困难得多。很难做到使所有反应物处在某一指定能态。分子束技术使我们制取具有几乎单一速度的分子流。分子碰撞的能量则可以通过改变分子束的速度或交叉分子束的角度来实现。分子内能的控制可以用激光激发的方法^[11],反应则必须在激发态的寿命之内完成。广义地讲,分子由一种能态变成另一能态的过程,也是态-态反应。实际上,在分子碰撞过程中,传能总是与反应同时发生,是一种竞争的过程。分子可以从传能过程获得能量、发生反应,也可能在碰撞时失去能量,从而丧失反应的能力。所以分子反应动力学总是把传能包括在内^[12]。

反应物的态选择中包括反应物取向的选择。不均匀电场是极性分子定向排列的重要方法^[13],例如CH₃I这样的极性对称陀螺分子经取向排列与Rb原子碰撞时,就可以分别考察Rb原子与CH₃端或I原子端碰撞反应的情形。已经发现,这两种取向的碰撞,反应截面和产物的散射都有很大差别。

六极场中Stark效应还被用来选择反应分子的转动态。但是,总的来说,可以利用的方法以及可以选择的分子种类目前仍然是很有限的。对于立体化学动力学研究,发展分子取向的选择技术具有重大的科学意义。

要做到完全的态分辨,与时间分辨是不可分隔的,因为动力学过程中,分子的许多状态具有很短的寿命,如果没有很好的时间分辨,态分辨也是很难实现的。

反应动力学的实时检测及关于过渡态的研究

通常的态-态反应只检测反应前某态反应物的多少和反应后生成的某态产物的量。真正的化学变化发生在过渡区。如果我们能从反应物开始,跟踪观测反应体系经过过渡态直到生成产物的全过程,那才是真正弄清了反应动力学。虽然化学家早就预见过渡态的存在,但由于分子在过渡区的演化太快,长期以来对反应的过渡态是可想而不可及。尽管如此,化学家始终没有停止弄清过渡态的努力。

1979年,Brooks等在双分子反应K + HgBr₂中首次发现了过渡态[KBrHgBr]*的吸收光谱^[14],接着Polanyi等又在反应F + Na₂的化学发光中观测到过渡态[NaNaF]*的发射光谱^[15],后来又有人用激光扫描试探了过渡^[16],最近又有关于过渡态光电子谱研究的报导^[17]。这些探测获得了关于反应的过渡态的信息,是研究过渡态方面的重大突破。超短脉冲激光的发展又使过渡态的探测有了新的进展^[18]。

反应分子通过过渡态生成产物的核构型变化的时间尺度大约相当于一个振动周期的量级,一般在10⁻¹⁰—10⁻¹¹ s的范围。目前超短激光脉冲已经可以短到6 fs的水平,正好适合过渡态的探测。用超短脉冲激光检测过渡态,原理上是时间分辨的激光诱导荧光方法。这种实时动力学探测的信号只有与有关反应体系的势能面的知识结合起来,才能对反应的动力学过程作出正确的解释。例如NaI分解的实时探测结果给出了Na原子的D线随时间每1 ps的阶梯形的增强和势阱中大约1 ps周期的振动,比较清楚地揭示了过渡区中的变化图象^[18]。

与过渡态的探测密切相关的是分子内的能量转移过程。当分子获得了一部分能量之后(碰撞或吸收光子)这个能量会如何在分子内的各自由度重新分布,从而导致能量弛豫或分

子分解,这显然是动力学的重要问题。研究这个过程从本质上看与过渡态的探测并无区别。能量在分子内转移的速度与过渡态演化的速度应当是同一数量级。超快激光脉冲和时间分辨的富利叶转换光谱技术相结合,在这方面有广泛的应用。超短激光脉冲除了用于探测,在动力学上还有其潜在的重大应用——“分子剪裁”。自从多光子解离出现以后,人们曾设想用激光来“剪裁分子”,即按人们的设计来打断分子中指定的键。这个愿望没有实现是由于激光供给分子能量的速度远小于分子内传能的速度,分子吸收的能量很快分配到整个分子,总是导致那个最弱的化学键断裂。超短脉冲激光有可能在分子内来不及传能的情况下把选定的化学键打断,这重新燃起了“分子剪裁”的理想。进一步设想,如果在交叉分子束中分子碰撞的瞬间把能量瞬时地、选择性地注入碰撞着的分子,是否可以引导反应的方向性?不过应当注意,随着激光脉冲的缩短,激光的线宽要显著地加宽,这将导致选择性的降低。

气体-表面反应动力学^[20]

传统的表面化学只研究吸附在表面上的分子的相互作用,气体-表面动力学更注重气相分子与表面原子或表面上吸附的分子的相互作用,这种作用发生在分子与表面的碰撞过程中,能量转移在中间扮演着重要的角色。分子束-表面散射研究^[21]不仅可以选择入射分子的方向和速度,测量散射(回弹)分子的方向和动能分布,而且可以测量分子的振动和转动能的变化以及分子在表面上停留的时间。近年来一些原位表面分析仪器的开发,例如高分辨电子能量损失谱(HREELS),REMPI,XPS,UPS等,使化学家可以直接观测被吸附在表面上的分子的特征。这些技术结合起来,已经可以研究气体分子从入射、吸附到脱附并散射到空的动力学全过程。例如,用HREELS和分子束结合已经弄清楚 CH_4 在 $\text{Ni}(111)$ 表面的解离化学吸附有一个 $50\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的阈值,入射的平动能低于这个能量不发生化学吸附,超过 $71\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 时,吸附截面呈指数上升^[22]。振动激发有同样的效果。用Ar分子束碰撞物理吸附在Ni表面上的 CH_4 ,也观察到碰撞诱导的化学吸附和脱附随入射Ar分子能量的变化。研究表明,气相分子在面的直接碰撞是不可忽视的动力学过程。

激光技术在气体-表面相互作用研究中同样起着重要的作用^[23]。它不仅在探测分子的内能态分布方面(包括振动、转动及其取向)已经成为公认的有效工具,超短脉冲技术在探测表面上的过渡态方面一定也会有突破。另一个重要的方面是,激光可以诱导表面过程^[24]。激光辐射可以诱导选择性的脱附,也可以诱导气相分子与表面原子的直接反应,这方面在微电子材料的刻蚀技术中受到很大重视,有重要的应用前景。

液相反应和分子簇

在液体中运动,分子摆脱不掉周围溶剂的作用。由于过程的复杂性,液相反应的理论和实验技术进展不快,直到最近十年,才开始在分子水平上来研究溶液中的反应。

溶剂的作用是多方面的,反应物可以从溶剂中获得能量,克服能垒,溶剂也可以把多余的能量带走。溶剂可以促进分子的运动,也可以阻滞分子的运动,还可以使荷电物质稳定化和转移。溶剂在很大程度上决定着溶液反应的势能面^[25]。

在分子间相互作用力的基础上已经提出了关于溶剂摩擦力作用的理论模型^[26],在溶剂化和电子转移反应机理方面也有较好的理论^[27]。最重要的进展,还是由于超短激光脉冲技术在溶液反应中的应用,有可能实时地从分子水平观测液相中的反应过程^[28]。如果激光脉

冲的重复频率足够快,选择性也足够好,红外和激光拉曼光谱还可以直接观察溶剂分子的运动。在这方面,皮秒激光脉冲已经用得较多,飞秒范围的实验刚刚开始,预料不久的将来,会有大的发展^[29]。

与生命过程有关的重要反应大都是在液相中发生的,这些有机大分子的反应动力学当然更加复杂,但由于它们的重要性,已经引起了广泛的兴趣。

在凝聚相和气相之间,存在一种中间状态的物质,称为分子簇^[30]。它是由范德华力结合在一起的原子或分子集团,分子簇兼备了气相和液相以至固相的某些特性,它具有特殊的反应活性。研究分子簇的反应动力学,可以观察分子的重排和反应^[31]。分子簇离子类似溶剂化的离子,研究簇分子的动力学可以帮助我们了解溶液中的反应过程以及固体表面上的化学过程^[32]。分子簇在固体表面上就是所谓的“岛”,吸附分子在表面上相互吸引集聚起来也就形成了这种“岛”,这些“岛”的“沿岸”是反应发生的地方。

分子束技术提供了制备分子簇的良好条件^[33]。气体分子经过超音速绝热喷射,就形成了分子的范德华多聚体,即分子簇。对于催化有重要意义的重金属,如铂、钯、铑等;也可以制备它们的原子簇,簇内的原子数目可以控制在几个到几百个。研究分子簇及其与其它分子相互作用的动力学是当前非常活跃的课题。

势能面和动力学计算

化学动力学的理论计算原则上量子力学已经解决,但是由于化学问题的复杂性,实际上并未解决。建立精确的势能面一直是分子反应动力学理论研究的核心问题。虽然计算机的发展大大推进了理论研究,但精确的量子力学从头计算方法目前只能准确地计算H-H-H这样的简单体系^[34]。复杂的体系要用近似的方法或借助一些实验数据,理论和实验相互印证。典型的例子是H + F₂这一反应体系^[35]。这个反应不仅具有重大的实验意义,它产生功率强大的HF化学激光,也具有重大的理论价值,因为对H-F₂体系所做的大量理论工作,包括建立的势能面和计算的产物能态分布,理论的预测被实验所证实。超短脉冲对过渡态的探测必将对势能面计算和过渡态理论发展起推动作用^[36]。

理论家们目前仍然致力于量子力学的从头计算研究,以求向较为复杂的反应体系扩展。与此同时,经验的处理方法也在不断地改进之中。一旦理论化学家有了大型的计算机,他们将进一步摆脱技术上的限制。

建立了势能面之后,利用经典的或量子力学的方法,可以计算反应动力学^[37]。显然人们在努力发展各种量子力学的近似方法,目前经典轨线法仍然在广泛应用。

复杂反应动力学的计算机模拟

计算技术在化学动力学的应用中,模拟技术得到了迅速发展。许多动力学过程很复杂,实验上或理论上缺乏完备的数据资料或者所得的数据是总包结果,缺少足够的分辨,计算机模拟则可以弥补这种不足。复杂反应的动力学的模拟计算是其中最重要的一个方面^[38]。

一个复杂反应,可能包括几十甚至几百个基元反应,有的还可能包括流动、扩散和传热等流体力学问题。例如大气化学中要讨论臭氧层的破坏,至少要涉及150个以上的基元反应过程^[39];燃烧过程不仅包括了几十个基元反应,还包括燃烧区的温度、浓度的分布,即传热和扩散(如果没有流动);液相反应中包括溶剂的作用等等。

模拟复杂反应过程重要的是占有基元反应速率的资料。积累基元反应速率常数是一项重要的工作,美国的NIST每年都汇集这一数据。实验上精确测量基元反应的速率常数目前集中在非寻常条件下的反应,这是宏观动力学的前沿之一。超高温或低温,超高压或低压以及界面上等特殊条件下的反应速率常数测定要求具有相应的实验手段。例如,目前比较广泛使用的激波管方法是测量高温高压下反应速率的有效方法。与此同时,人们也在寻求一些理论估算的方法以获得实验上难以测量的数据。

有了数学模型和速率常数,包括指前因子和活化能,如果有传质传热,还要扩散系数和导热系数,我们就可以通过计算机模拟算出整个体系的化学变化历程。

计算机模拟不仅具有实际应用的价值,在验证理论模型的正确性方面也有重要意义。目前已经形成一门相对独立的分支学科,并将得到更广泛的应用。

我国的宏观化学动力学研究历史较长,中科院、化工、石油和国防科研院所以及许多高等院校都有这方面的工作。在为新反应、新工艺服务方面,在燃烧、激波管高温高压反应、液相反应、多相催化反应动力学方面均取得了很多成就。在计算机模拟复杂反应方面也取得进展^[40]。我国的微观反应动力学虽然起步较晚,但发展较快^[11,40,41]。已经建立了第一代分子束装置,激光技术已开始广泛应用;化学发光光谱、激光诱导荧光、激光光解、多光子电离、交叉分子束散射和分子束-表面动力学研究均已有了初步基础;国家计委投资的分子反应动力学国家重点实验室正在建设中,在21世纪到来之时,可望我国的化学动力学研究会达到一个新的水平。

参 考 文 献

- [1] 楼南泉,何国钟,化学物理学报,1988,1,1
- [2] Beutler, H., Polanyi, M., *Z. Phys. Chem.*, 1928, 81, 3
- [3] Levins, R. D., Bernstein, R. B., 《Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity》, Oxford, New York, 1987
- [4] Herschbach, D. R., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1987, 26, 1221; Lee, Y. T., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1987, 26, 939
- [5] Neumark, D.M., Wodtke, A.M., Robinson, G.N., Haydan, C.C., Shobatake, K, Sparks, R.K., Schafer, T.P., Lee, Y.T., *J. Chem. Phys.*, 1985, 82, 3067
- [6] Menzinger, M., *Adv. Chem. Phys.*, 1980, 30, 1; Polanyi, J. C., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1987, 26, 952; 楼南泉,何国钟,曾宪康,李学初,吕日昌,物理,1989,18,736
- [7] Pimentel, G. C.(ed.), 《Opportunities in Chemistry》National Academy Press, Washington, D. C., 1985, 曹家楨等译,《化学中的机会》,中国化学会出版,1986
- [8] Cruse, H. W., Dagadigian P. J., Zare, R. N., *Faraday Disc. Chem. Soc.*, 1973, 55, 277; Zare, R. N., Bernstein, R. B., *Physics Today*, 1980, 33, 43
- [9] Johnson, P. M., Otis, C. E., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1981, 32, 139
- [10] Greene, C. H., Zare, R. N., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1982, 33, 119; Hall, G. E., Houston, P. L., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1989, 40, 375
- [11] Jortner, J., Levine, R. D., *Adv. Chem. Phys.*, 1981, 47, 1
- [12] Yardley, J. T., 《Introduction to Molecular Energy Transfer》, Academic, New York, 1980
- [13] Parker, D. H., Bernstein, R. B., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1989, 40, 561
- [14] Hering, P., Brooks, P. R., Curl, R. F. Jr., Judson, R. S., Lowe, R. S., *Phys. Rev.*

- Lett.*, 1980, 44, 687
- [15] Arrowsmith, P., Bartoszek, F. E., Bly, S. H. P., Carrington, T. Jr., Charters, P. E., Polanyi, J. C., *J. Chem. Phys.*, 1980, 73, 5895; Arrowsmith, P., Bly, S. H. P., Charters, P. E., Polanyi, J. C., *J. Chem. Phys.*, 1983, 79, 283
- [16] Maguire, T. C., Brooks, P. R., Curl, R. F., Spence, J. H., Ulvick, S., *J. Chem. Phys.*, 1986, 85, 844
- [17] Metz, R. B., Weaver, A., Neumark, D. M., *J. Chem. Phys.*, 1988, 88, 1463
- [18] Gruebele, M., Zewill, A. H., *Physics Today*, 1990, 43, 24
- [19] Kauffman, J. F., Cote, M. J., Smith, P. G., McDonald, J. D., *J. Chem. Phys.*, 1989, 90, 2874
- [20] Pullman, B., Jortner, J., Nitzan, A., Gerber, R. B. (eds.), «Dynamics on Surfaces», Reidel, Boston, 1984
- [21] Ceyer, S. T., Somorjai, G. A., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1977, 78, 477; Cardillo, M. J., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1981, 32, 331; D'Evelyn, M. P., Madix, R. J., *Surf. Sci. Rep.*, 1985, 3, 413; Ceyer, S. T., Molecular beams, Probes of Dynamics of Reaction on Surfaces, in «Physical Methods of Chemistry» 2nd ed., Rossiter, B. W., Hamilton, J. F., Baetzold, R. C. eds., Wiley, New York, 1988
- [22] Ceyer, S. T., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1988, 39, 473
- [23] Lin, M. C., Ertl, G., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1980, 37, 587; Shen, Y. R., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1989, 40, 327
- [24] Chuang, T. J., *Surf. Sci. Rep.*, 1984, 3, 1
- [25] Fleming, G. R., Wolynes, P. G., *Physics Today*, 1990, 43, 36
- [26] Harris, A. L., Broon, J. K., Harris, C. B., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1988, 39, 341; Onuchic, J. N., Wolynes, P. G., *J. Chem. Phys.*, 1988, 92, 6495
- [27] Boychi, B., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1989, 40, 115
- [28] Fleming, G. R., «Chemical Application of Ultrafast Spectroscopy», Springer-Verlag, New York, 1988
- [29] Peters, K., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1987, 38, 253; Nibler, J. W., Yang, J. J., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1987, 38, 349
- [30] Levy, D. H., *Adv. Chem. Phys.*, 1981, 47 (pt.1), 323; Castleman, A. W. Jr., Keese, R. G., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1986, 37, 525
- [31] Beswick, J. A., Jortner, J., *Adv. Chem. Phys.*, 1981, 47 (pt.1), 363
- [32] Schroeder, J., Troe, J., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1987, 38, 163
- [33] Heath, J. R., O'Brien, S. C., Zhang, Q., Liu, Y., Curl, R. F., Kroto, H. W., Tittel, F. K., Smalley, R. E., *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 7779; 郑兰芬, 化学物理学报, 1988, 1(2), 85
- [34] Siegbahn, P., Liu, B., *J. Chem. Phys.*, 1977, 68, 2457
- [35] Anderson, J. B., *Adv. Chem. Phys.*, 1980, 41, 229
- [36] Bernstein, R. B., Zewill, A. H., *J. Chem. Phys.*, 1990, 90, 829
- [37] Baer, M. (ed), «The Theory of Chemical Reaction Dynamics», CRC Press, Boca Raton, Florida, 1985
- [38] Ebert, K. H., Denflhard, D., Jager, W., (eds), «Modeling of Chemical Reaction Systems», Springer-Verlag, Berlin, 1981; Warnatz, J., Jager, W., (eds), «Complex Chemical Reaction System», Springer-Verlag, Berlin, 1987
- [39] Anderson, J. G., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1987, 38, 489
- [40] 全国第一届化学动力学会议论文摘要, 安徽, 屯溪, 1980;
全国第二届化学动力学会议论文摘要, 北京, 1988;
全国第三届化学动力学会议论文摘要, 上海, 1990
- [41] Lou, Nan-Quan, «Adv. in Science of China», ed. Tang, Youqi, 1985, p.17