

六、微观反应动力学

微观化学反应动力学是当代化学物理领域中的一门前沿学科。它从物质的微观层次出发，深入到原子、分子的结构和内部运动，分子间的相互作用和碰撞过程来研究化学基元过程的速率和机理。

微观反应动力学是宏观反应动力学的基础。因为只有从建立在微观基础上的基元反应的研究结果中才有可能最终地阐明宏观反应动力学的规律以及宏观动力学不能解释的许多现象。微观化学反应动力学的出现也是科学技术和生产力的发展所要求的结果。如果说，发展了一百多年的宏观化学动力学已在为解决控制燃烧反应（包括推进剂的燃烧过程）和发展许多工业催化过程为代表的应用中取得了重大的成就；那末近代新兴的许多边缘学科，如化学激光、激光化学与激光分离同位素、环境和大气化学、等离子体化学和分子催化等的发展及其应用，都有赖于微观反应动力学来提供理论基础、实验数据和实验技术。因此，微观反应动力学一直是物理化学学科中十分活跃的研究领域。

微观化学反应动力学研究始于 20 世纪 30 年代，但从 70 年代以来，由于科学技术的进步，特别是近代光谱技术、分子束技术和激光技术的应用以及大型快速电子计算机的出现，使得微观反应动力学的研究无论从理论上还是实验上都进入了一个新的时代。在实验研究方面已经可以实现研究具有某种特定量子态（平动、转动、振动、取向）的某个反应物生成某个特定“量子态”产物的速率过程，即所谓态—态反应动力学。它不受“宏观温度”的支配和约束，是一个纯粹的力学跃迁问题，所以微观反应动力学又可称为化学动态学。在理论研究方面，由于量子力学计算方法的进展，特别是自洽场从头计算方法应用于某些简单体系的势能面计算的成功，现在已经可能从若干反应体系（如 $\text{H}+\text{H}_2$ ， $\text{X}+\text{H}_2$ ）的原子和分子在精确计算的势能面上的经典的和从量子力学运动出发来了解化学动态学，诸如反应几率、截面、“过渡态”动态细节等。在这些计算中由于采用了所谓 Jz—守恒的通道约化机制，在今后的发展中有可能使化学动态学的量子力学研究较有效地扩大到更多的反应体系。

交叉分子束技术是研究化学反应动力学的最基本的工具。其特点是在单次碰撞的条件下研究单个分子间发生的化学反应，并以测量反应产物的角分布和速度分布来取得反应的动态学信息。1955 年，S·戴茨（Datz）和 E·泰勒（Taylor）首先用交叉分子束方法研究了钾原子和溴化氢的碰撞过程。稍后，D·赫希巴赫（Herschbach）等研究了钾原子与碘化甲烷的反应，他们从观察产物分子的角分布中发现反应生成的 KI 对 K 束方向来说是反向散射的。这是用交叉分子束方法研究基元反应所获得的第一个动态学信息。尔后，通过赫希巴赫、戴茨、R·伯恩斯坦（Bernstein）、N·格伦（Green）、J·罗斯（Ross）和其他人的努力，用交叉分子束所进行的实验变得更加精巧，由这些研究所取得的成果导致了对许多反应机理的越来越完善的了解。其中著名的有 $\text{K}+\text{CH}_3\text{I}$ 反应的“反弹机理”， $\text{K}+\text{Br}_2$ 反应的“鱼叉机理”以及碱金属原子与碱金属卤化物之间交换反应中的“长寿命络合物”的生成机理等。以上这些成果都是 1955 年后的十多年间完成的，被称作分子束研究的碱金属时代，因为此时的检测手段只允许对碱金属参与的反应的研究。

交叉分子束技术的进一步发展是在装置上做了很大的改进。其中耶鲁大

学的 J·芬恩 (Fenn) 教授对超音速分子束的发展及其表征做出了贡献。1969 年李远哲等研制成功了普适交叉分子束,多年来用此装置进行了 $I_2 + F_2 \rightarrow I_2F + F$, $F + H_2 \rightarrow HF + H$, $SF_6 \rightarrow SF_5 + F$ 等为代表的基元化学反应动态学与多光子解离反应动力学研究,取得了公认的动力学研究成果。与此同时加拿大多伦多大学的 J·C·波拉尼 (Polanyi) 等人将激光技术应用于化学反应的研究,用来分析反应新产物的化学发光光谱的方法来获得产物量子态的详细信息。伯克利分校的皮门特尔 (Pimentel) 教授实验室所采用的串联化学激光方法研究反应刚结束时产物的振动能分布。从此,分子反应动力学开始了理论与实验研究都蓬勃发展的现代时期。1986 年,李远哲、赫希巴赫和波拉尼分享了该年的诺贝尔化学奖,标志了这一学科的成熟。

中国物理化学家李远哲 (Yuan-Tseh Lee, 1936—), 中国台湾省新竹县人,1959 年毕业于台湾大学化学系,1961 年获台湾清华大学硕士学位。1965 年获美国加州大学伯克利分校化学博士学位。1968 年受聘于芝加哥大学化学系。1972 年晋升教授。1974 年任伯克利加州大学分校教授。1993 年回台湾定居,同年 12 月 18 日当选为中国台北中央研究院院长,在此之前,他曾于 1970 年当选为该院院士。

李远哲于 1967 年在哈佛大学跟赫希巴赫教授做博士后研究,研制了新一代交叉分子束实验装置,使交叉分子束散射实验的研究范围扩大到非碱金属体系。经过 14 年的耐心探索,并对实验装置和研究方法不断改进,终于在 1985 年发表了至今详尽的 $F + H_2$ 反应动力学的研究结果,包括这个反应产物 (HF) 的角分布和能态分布以及与反应物能量关系的精确结果。清晰地证明了用经典方法计算反应轨迹的局限性和不可靠性,同时证实了量子力学方法所预示的动态共振的存在,并指出了马克曼势能面的缺陷,为修正马克曼势能面提供了重要依据。李远哲的这项工作被誉为分子反应动力学里程碑,它表明用交叉分子束装置所得的分子动力学的信息和细节已远远走在势能面和反应轨迹理论计算的前面,为此共获 1986 年诺贝尔化学奖。

李远哲对海峡两岸中国科学事业很关心,80 年代以来,每年都要去大陆和台湾访问并指导研究工作,帮助建立交叉分子束实验装置,他是中国科学院分子反应动力学国家实验室名誉主任。

美国物理化学家赫希巴赫 (Dudley Robert Herschbach, 1932—), 1932 年 6 月 18 日生于加利福尼亚州圣何塞。曾就读于斯坦福大学,1958 年获哈佛大学工学博士学位。1963 年任哈佛大学化学教授,1976 年任哈佛大学科学教授迄今。他是美国科学院院士。

赫希巴赫主要从事微观反应动力学,专长分子碰撞动力学。1959 年开拓了交叉分子束方法的研究,60 年代和他的博士后研究生李远哲共同研究和发展的交叉分子束方法;为化学动力学开辟了新的研究领域。采用这个方法,就有可能详细研究化学反应过程,对了解化学反应的基本原理作出重要突破。为此和李远哲、J·C·波拉尼共获 1986 年诺贝尔化学奖。

加拿大物理化学家 J·C·波拉尼 (John Charles Polanyi, 1929—), 1929 年 1 月 23 日生于柏林。1952 年获曼彻斯特大学化学哲学博士学位。1954 年任美国普林斯顿大学副研究员。1956 年去加拿大多伦多大学任教,1962 年起任教授。1966 年成为加拿大皇家学会会员。1971 年当选为英国皇家学会会员。

J·C·波拉尼主要研究化学动力学和分子反应动态学。他最先建立了研究元反应产物能分配的红外发光实验装置。此法是利用快速流动体系或交叉分子束，使原子与分子在反应区快速混合发生反应。在反应区产生的初生态产物激发态分子发射红外辐射，经单色仪分解后此辐射被记录为红外发射谱。分析此光谱即可得出初生态产物分子振动的相对布居。J·C·波拉尼用此法研究了许多原子交换的反应动态学，为研制化学激光器奠定了理论基础。他还进行了大量的理论计算工作。在典型的 LEPS 势能面上用经典力学的方法进行了反应轨线的计算，探讨释能反应的预势垒（早期释能）和后势垒（后期释能）对产物分子中能量分配的效果，以及反应物分子的相对平动和振动能作为反应活化能被利用的效率。基于大量的实验和理论计算结果。J·C·波拉尼总结出反应物能量选择和产物能量分配与势能面的几何形状之间的一般规律。

J·C·波拉尼的研究工作对分子反应动态学的发展有重要作用，因此和李远哲、D·R·赫希巴赫共获 1986 年诺贝尔化学奖。

微观反应动力学研究在国外的发展是非常迅速的，根据 M·R·Levy 的报导，从 30 年代开始到 1979 年，已经对 50 余种元素的 900 多个反应体系进行了理论与实验研究，最近 10 年，该领域继续发展。

（一）在探讨化学反应基本规律方面 出现了新的研究方向和实验方法

自从飞秒激光技术于 80 年代问世以来，利用飞秒激光研究化学反应取得很大的进展。无论是飞秒激光光谱或飞秒化学动力学，还是飞秒激光探测或控制反应都有许多出色的工作。目前除了在气相的飞秒化学之外，在团簇、溶液以及表面上的飞秒化学也甚为热门。1993 年 3 月在柏林举行国际首次飞秒化学学术会议，标志着这门新学科的成立。

激光以其具有单色性、偏振性、相干性等特征，以及由于激光技术的发展，已为化学家提供了性能优良的具有亮度高、脉冲短（飞秒量级）与频率可调的激光器，因而激光已成为对反应物分子进行态选择或直接影响与控制反应过程的强有力手段。目前，国际对激光控制化学反应的研究已掀起热潮，在理论与实验两方面都有进展。在实验上已实现的有：(1) 单分子光解；(2) 选择振动激发分子的双分子反应。

利用分子束技术与激光技术相结合，使分子反应动力学推进到“态—态反应动力学”的新阶段。分子束可以选定反应物的平动能和测定产物的速度分布。激光可以用于选定反应物的内能态以及探测反应产物的内能态。根据这些详细的信息，人们可以深入到量子态的层次掌握反应动力学规律。1977 年，美国化学会出版“State to State Chemistry”论文专集，标志着这个研究方向正式诞生。

分子不但有大小，而且有形状。因此，在反应过程中，反应物分子的相对取向对反应活性以及不同反应物的产率都会有重大影响。1987 年在以色列召开了一次立体化学动力学（Dynamical Stereo-Chemistry）国际会议，反映当前该课题研究的研究情况。在美国、德国、英国、法国和日本都有一批实验室专心致力于立体化学动力学研究。在国内，大连化学物理研究所利用激光偏振性选定 $\text{Ca}(^1\text{p}1)$ 的 p 轨道取向研究了该取向对 $\text{Ca}(^1\text{p}1)$ 与卤代烷

烃反应的影响，另外还研究了 CO 传能动力学中分子取向的影响。

(二) 在探讨新反应类型、新反应物种方面有突破

1985 年，美国 Rice 大学化学系 Smalley 小组发现了 C_{60} ，近 10 年来， C_{60} 及其它富氏烯的研究在世界范围内掀起高潮，新的发现层出不穷，如新衍生物及新的结构形态。从 1993 年的 CA 上检出的文章已超过千篇。除了由碳元素形成的原子团簇之外，还有由其它元素组成的单质或二元甚至多元的原子团簇不断地被发现。原子团簇特异物化性能是使研究工作不断推向高潮的动力。它是纳米材料、超细微粒、超晶格等高新技术科学的基础，又在超导、催化等方面有诱人的前景。

多原子自由基的性质，包括它的光谱、光解及反应动力学，是当今化学物理学科中令人极感兴趣的热点之一。在燃烧、大气化学、化学刻蚀等许多重要反应中，开壳层的组分是关键的中产物，具有很高的反应活性，搞清它们的结构、热力学性质是一项重要而艰巨的任务。国内大连化学物理研究所、化学所分子反应动力学国家重点实验室与中国科技大学近代化学系、安徽光机所，北京大学化学系，复旦大学等单位正在开展自由基反应动力学及射流光谱的研究。

在液相，分子受到周围溶剂的作用，过程比较复杂。近十年来，由于超短激光脉冲技术在溶液反应中的应用，可以从分子水平观测反应的演化，因为与生命过程有关的重要反应大都是在液相中发生的，故在国际上液相反应动力学的研究也相当活跃。气—固表面反应动力学一直得到从事催化化学的科学家重视。传统的表面化学只局限于研究吸附在表面上分子的相互作用。由于分子束与激光技术在气体—表面相互作用研究中的广泛应用，可以动态地研究气体与表面的相互作用，更细致地探测气体分子与表面碰撞前后的能级，取向变化。另外，激光可以诱导反应过程，在微电子刻蚀技术中有应用前景。因此，在国际上有许多实验室从事此项研究。在国内，利用分子束与激光技术研究气—固表面反应的有上海复旦大学、南开大学与大连化物所等单位。

1985 年美国著名化学家 C.Pimentel 教授说：“在化学动力学方面，我们现在可期望阐明化学反应的全过程，包括介于反应物与生成物之间不稳定结构排列。过去的 30 年中，我们在理解平衡的分子结构和平衡的化学动力学方面已有长足的进展；在今后的 30 年内，我们将会阐明化学变化的瞬态面貌，我们将会弄清决定化学反应速度的各种因素，因为我们已具有新的能力，能够及时地观察最快的化学反应过程，对反应位能面进行理论计算，在最接近实际水平（态—态）上考察化学变化，追踪分子内和分子间能量转移。”对化学动力学的过去和现在以及今后的展望作出了精辟的论断，是符合实际的。

在过去 30 年中，激光与分子束技术的进步给实验的反应动力学带来了革命性变化，对反应前（反应物）及反应后（产物）的表征积累了大量的资料，加深了对反应过程的认识。

在化学反应动力学发展过程中，人们对“反应过渡态”及“反应位阻因子”的概念已有所了解，而且深知“反应过渡态”是决定反应进程的核心部位，对它的研究是摆在分子反应动力学研究工作者面前必须攻克而又是最难

攻克的堡垒。“反应位阻因子”实际上反映分子之间产生反应碰撞时反应物结构与反应物之间相互取向对反应物的影响，也就是反映了反应体系位能面的立体构型。但是由于过去缺乏具有飞秒量级时间分辨及毫弧度量级的空间分辨的测量与控制技术，无法深入探讨影响反应进程的时间与空间因素。近年来，由于飞秒激光技术与偏振激光技术的发展，人们不但可以实时地观测反应过渡态的演化、过渡态的空间结构，化学反应前后分子之间的矢量相关，而且有可能在深入认识化学反应的规律之后，利用激光对反应的进程加以控制。

科学发展史已经表明，基础研究的新成就可能带动一门新学科的诞生或者给新兴技术以巨大的推动。分子反应动力学作为基础学科也不例外。早在60年代初，J.C.Polanyi 根据化学发光的研究成果，预言化学激光的诞生，为后来化学激光的发展指明了方向。80年代，为寻找破坏臭氧层的元凶，分子反应动力学也立下汗马功劳。1985年，搞分子反应动力学的 Smalley 等人首先发现了 C_{60} ，使最近10年原子团簇研究在世界范围内掀起了高潮。

它是宏观化学反应动力学的基础。Arrhenius 公式 $K=A \cdot \exp(-E/RT)$ 已沿用多年，但只能靠分子反应动力学才能给 e 前因子 A 及表观活化能 E 以明确的物理内涵。