

分子反应动力学的新进展

(“分子反应动力学”项目学术领导小组)

[摘要] “分子反应动力学”是国家自然科学基金“七五”重大项目,开展了八个课题的研究,并取得一些新的进展。本文主要介绍:分子束反应动力学,激光光谱和分子间碰撞传能,自由基和激发态分子的产生及反应,以及激光诱导的表面反应动力学等方面研究进展。

分子反应动力学是近年来发展的新学科,是化学动力学的前沿领域。我国于1978年才开始筹建第一个分子反应动力学实验室。“七五”期间,分子反应动力学研究被列为国家自然科学基金重大项目,由中科院大连化物所、中科院化学所、复旦大学和中国科技大学共同承担,楼南泉和朱起鹤教授为项目负责人,进行了八个课题的研究^[56],取得了一批优秀的成果。与此同时,在国家计委和中科院的支持下,分子反应动力学国家重点实验室建成,建造了一批高水平的实验装置,培养了一批优秀人才,使我国分子反应动力学研究步入了一个新的发展阶段。

一、分子束反应动力学

以大连化物所交叉分子束实验装置为基地,在原有工作的基础上,对碱土金属与卤素化合物的反应动力学进行了较系统和较深入的研究^[1-11],对Ca, Sr, Ba和一系列卤代烷烃和卤代芳烃的反应,实现了对反应物金属原子的选态^[2,3,9,10],研究了基态和亚稳态原子反应性的差别;对金属卤化物产物进行了态分析,考察了烷基结构对反应的影响,总结了此类反应的动力学规律^[12]。卤代烷烃与Ba原子反应的截面和产物振动激发依Cl, Br, I的次序上升,而卤代芳烃则相反地下降。通过理论模型计算说明了产生这一差别的原因,这是前人所未做过的工作。大连化物所的通用型交叉分子束散射装置已投入实验运转,首次获得了 $\text{CH}_2\text{I}_2 + \text{Cl}$ 反应散射的速度分布和角分布,在国内测得了第一个交叉分子束反应散射的速度-角-强度等高线图^[13],分子束反应散射研究有了良好开端。

二、激光光谱和碰撞传能研究

应用光学双共振多光子电离方法,以某一电子振转能级作为中间共振态,可以探测到通常方法不能观测到的分子能态。张存浩、沙国河等多年来应用这一方法,研究了 NH_3 等分子的多光子电离光谱^[14-16]。又在研究多光子电离光谱的基础上,深入研究了CO激发态分子间的碰撞传能,发现了若干激发态分子“态-态”传能的倾向性规则^[17,18],首次发现了三重态超精细结构($F_1/F_2/F_3$)的守恒倾向,与量子散射理论符合很好。并发展了一种偏振双共振多光子电离技术,可以定量测定分子转动角动量的取向分布,从实验上得到了分子碰撞传能过程中角动量重新取向的规律^[18-21],并以半经验指数能隙定律引入量子散射,计算结果与实验观测符合很好。

本文由项目学术秘书吕日昌执笔。
本文于1993年9月27日收到。

最近,他们又发现了Xe对CO三光子谱的增强效应的反常气压效应,证明了CO的三光子光谱的机制是三次谐波再吸收,而不是前人认为的直接三光子共振激发,并发现了该光谱不同振动带转动线的红移和紫移及其反常线型加宽,用A. C. Stark效应的理论计算很好地解释了实验结果,对分子系统的A. C. Stark效应的实验和理论上的定量计算相结合地进行研究尚属首次^[22,23]。

马兴孝等创造性地把脉冲直流放电用于喷嘴出口产生自由基,此技术可以使测点平动温度小于1K,自由基转动温度小于30K,利用这一技术,研究可见波段和紫外波段NH₂, PH₂, CCl₂等自由基的射流冷却激光诱导荧光激发谱,得到PH₂和CCl₂的部分新的或更精确的光谱数据^[24-29]。

三、自由基和激发态的动力学

自由基和激发态分子是化学反应中最活跃的物质,因而是化学家最关心的对象之一。本项目中有三个课题与此密切相关。李学初等^[30-35]用放电方法产生亚稳态的N₂(A), CO(a), Ar(³P₂)和He(2³S),再与相关分子碰撞,通过传能反应产生感兴趣的自由基或激发态分子,在单次碰撞条件下研究这些自由基和激发态分子的传能和化学反应。在C(³P)+NO^[30]和Ar(³P₂)+N₂^[35]的研究中,进一步证明了电子云最大重叠决定反应产物分子比和碰撞过程中的空间效应;在研究Ar(³P₂)+N₂的碰撞传能中还发现,碰撞激发不同于光激发,在电子跃迁的同时,分子的核间距也同时发生变化,考虑到改变核间距以后,理论计算的结果才与实验所得光谱完全一致。

激光光解是产生自由基和激发态分子的另一重要途径。朱起鹤等^[36-41]用紫外激光光解产生的自由基和激发态碎片,采用时间分辨的福里叶红外光谱分析,研究了NO(V), O(¹D), CH等活泼分子的产生及参与的次级反应,获得了反应产物的振动激发态分布和能量转移的动力学信息,这些反应在大气化学和燃烧化学中有重要影响。

运用化学激光光栅选频法研究基元反应产物的振动激发态分布,在陶愉生等^[42-44]的工作中达到了新水平。他们利用迄今最长的(4m)闪光灯引发的化学激光管,研究了多种化学发光反应体系。由于增益的提高,对O(¹D)和氢及其同位素, O(¹D)和甲烷的反应产物OH(OD)的初始振动能分布提供了最完整的数据,发现了三个化学激光的新体系O(¹D)+D₂, O(¹D)+CH₄及O(¹D)+C₂H₆,其中有48条化学激光谱线是新发现的。

四、激光诱导的表面反应动力学

复旦大学秦启宗等率先在国内开展了激光诱导的分子束-表面反应动力学研究。他们在一般高真空条件下,巧妙地利用激光技术,做出了许多有意义的工作^[45-55],系统地研究了紫外、可见和近红外脉冲激光诱导的氯分子与半导体以及Cu, Al等6种不同金属表面蚀刻反应,测量了产物的质量、速度和空间角分布,首先发现了提高入射分子平动能对激光诱导的气-固表面反应有明显的增加作用,这是对激光刻蚀反应动力学的新发现和新贡献。通过对产物速度和角分布的分析,对反应机理提出了新见解。他们的工作证明了文献中对产物平动温度的测量结果相互矛盾是由于实验条件的差异和测量的角度不同所引起的。

五、新方法和新设备

分子反应动力学的发展在很大程度上依赖于实验技术的发展,近代物理方法如分子束、激光、超高真空、弱信号采集和计算机技术的发展都给分子反应动力学以巨大的推动。没有这些手段是不可能观测化学反应的微观细节的。在过去5年中,“分子反应动力学”被列为国家自然科学基金重大项目,国家计委投资建设了“分子反应动力学国家重点实验室”,使我国分子反应动力学的研究上了一个新台阶。一批相当先进的实验装置已经陆续建成,这些大型的精密的实验设备可以和当今国外的同类装置相比较,为完成“七五”重大基金项目做出了贡献,也为今后进一步的深入研究创造了良好的物质基础。

表1列出了目前这四个承担单位已有的大型仪器设备,可供国内外同行学者合作研究使用。

表1 已有大型仪器设备一览表

名称	所在单位	主要功能
专用型交叉分子束实验装置	大连化物所	金属原子束-气(束)反应,化学发光(CL),激光诱导荧光(LIF)检测产物的态分布
通用型交叉分子束散射装置	大连化物所	连续超音速交叉分子束散射,产物的质量分析(MS),速度分析(TOF)和角分布(AD)测量
束源转动交叉分子束反应装置	大连化物所	双脉冲分子束、交叉束反应散射,用高压膨胀产生分子簇,研究分子簇团的形成、碰撞散射、激光光解,设有距离可调的TOF质谱检测
自由基反应装置	大连化物所	用放电或光解产生激发态或自由基分子,可以在较宽压力范围内研究自由基的反应或激发态的传动力学,有LIF,MS,CL等各种检测手段
分子束-表面散射装置	大连化物所	UHV系统,大抽速,可供分子束-表面散射实验,设有可转动四极质谱进行TOF,AD检测,LEED和AES表面表征仪器,可研究气体分子在表面上的吸附、反应、传能、脱附等动力学过程,还可用激光诱导反应或探测产物
光栅选频化学激光反应器	大连化物所	闪光灯引发自由基化学发光,高分辨光栅选频化学激光分析振动激发态产物态分布
多光子电离时间飞渡质谱仪	大连化物所	直射式和反射式各1台,分辨可达2000,配有准分子及其泵浦的染料激光器和YAG及其泵浦的染料激光器,并用高效微通道板技术对电离产物进行测量
光学双共振多光子电离光谱装置	大连化物所	准分子激光器泵浦2台染料激光器,双色双共振研究分子激发态的光谱和传动力学
分子束激光裂解产物谱仪	化学所	束源可转动超音速分子束激光光解装置,四极质谱TOF,MS和角分布(AD)测量
分子光解产物红外荧光实验装置	化学所	光解池与福里叶红外光谱仪相联,可进行反应产物的时间分辨红外光谱测量

名 称	所在单位	主 要 功 能
多光子电离-光电子飞行时间能谱仪	化学所	电子收集率可达 50%, TOF 原理分析电子能量, 可测各种小分子的多光子电离光谱和动力学
串级飞行时间质谱仪	化学所	一级长 3.47 米, 二级长 1.6 米, 可用激光气化固体样品, 质量分辨率 > 150, 电子快门可选择有兴趣的离子进行研究
FD 多功能超声速分子束实验装置	复旦大学	一般高真空, 超声速分子束源, 可转动样品架, 四极质谱检测器可在主室内转动, 适用于研究激光诱导的表面刻蚀或气相沉积动力学研究
超声速射流冷冻自由基光谱装置	中国科大	在射流中放电产生自由基, 可被冷冻到平动 < 1K, 转动 < 30K, LIF 探测

参 考 文 献

- [1] 何国钟, 王珏, 谢肇敏等, *Can. J. Chem.*, 66, 1936(1988).
- [2] 韩克利, 何国钟, 楼南泉, *物理化学学报*, 4, 660(1988); 4, 665 (1988); *化学物理学报*, 2, 323(1989); 4, 241(1991).
- [3] 韩克利, 何国钟, 楼南泉, *Chem. Phys. Lett.*, 178, 528(1991); 193, 165(1992); 203, 509(1993); *J. Chem. Phys.*, 96, 7865(1992); *化学学报*, 50, 521(1992).
- [4] 韩克利, 莫宇翔, 何国钟等, *化学物理学报*, 2, 161(1989); 3, 157 (1990); *物理化学学报*, 6, 375 (1990).
- [5] 韩克利, 郑锡光, 何国钟, *Chem. Phys. Lett.*, 181, 474(1991).
- [6] 韩克利, 何国钟, 楼南泉, *中国科学*, B 辑, 第 8 期 793(1991).
- [7] 何国新, 王秀岩, 李芙蓉等, *化学物理学报*, 4, 319(1991).
- [8] 陈卫, 徐大力, 何国钟等, *化学物理学报*, 2, 261(1989).
- [9] 吕日昌, 李芙蓉, 李建等, *物理化学学报*, 4, 387(1988).
- [10] 刘海生, 李建, 彭连顺等, *物理化学学报*, 6, 437(1990).
- [11] 王志宇, 何国钟, 楼南泉, *化学物理学报*, 1, 411(1988); *Chem. Phys. Lett.*, 147, 116(1988).
- [12] 何国钟, 楼南泉, XIV International Symposium on Molecular Beams, Asilomar Conference Center Pacific Grove, California, USA (1992. 6).
- [13] 齐建新, 何国钟, 楼南泉, XV International Symposium on Molecular Beams, D-13, Berlin, 1993.
- [14] 姜波, 解金春, 沙国河等, *物理化学学报*, 5, 293(1989).
- [15] 张存浩, 沙国河, *Science* (已接收).
- [16] 李效农, 姜波, 谢行滨等, *J. Opt. Soc. Am.*, B/7, 1884(1990).
- [17] 何晋宝, 沙国河, 张晓原等, *物理化学学报*, 6, 534(1990).
- [18] 沙国河, 张存浩, 庆祝唐敖庆执教 50 周年学术论文专集, 第 96 页(1990).
- [19] 沙国河, 张万杰, 姜波等, *Chem. Phys. Lett.*, 179, 442(1991).
- [20] 沙国河, 孙维忠, 姜波等, *J. Chem. Phys.*, 98, 9487(1993).
- [21] 孙维忠, 沙国河, 姜波等, *Progress in Natural Science*, 3, 29(1993).
- [22] 姜波, 沙国河, 孙维忠等, *J. Chem. Phys.*, 97, 4697(1992).
- [23] 徐速, 沙国河, 何晋宝等, *J. Chem. Phys.*, (已接收).
- [24] 陈旸, 戴静华, 刘巨林等, *化学物理学报*, 3, 246(1990).
- [25] 陈旸, 陆庆正, 王冬青等, *物理学报*, 40, 885(1991).
- [26] 陆庆正, 陈旸, 王冬青等, *Chem. Phys. Lett.*, 178, 517(1991).
- [27] 陈旸, 陆庆正, 王冬青等, *化学物理学报*, 4, 165(1991).
- [28] 陈旸, 陆庆正, 马兴孝等, *物理学报*, 41, 1582(1992).
- [29] 陈旸, 马兴孝, 待发表.
- [30] 徐大东, 李学初, 陈宏等, *化学物理学报*, 4, 402(1991).
- [31] 王守志, 李学初, 楼南泉, *化学物理学报*, 6, 13(1993).
- [32] 徐大东, 李学初, 沈关林等, *化学物理学报*, 6, 101(1993).

- [33] 沈关林,李学初,徐大东等,化学物理学报,(已接收).
- [34] 徐大东,李学初,沈关林等,*Chem. Phys. Lett.*, 210, 315(1993).
- [35] 李学初,沈关林,徐大东等,China-Israel Bilateral Symposium on Chemical Dynamics and Laser Chemistry, Beijing, China (1992.10).
- [36] 朱起鹤,黄寿令等,化学物理学报, 6, 87(1993).
- [37] 朱起鹤,曹建如等,*Chem. Phys. Lett.*, 138, 377(1989).
- [38] 李润君,衷庆华,孔繁敬等,*Chinese Chem. Lett.*, 3, 989(1992).
- [39] 王学斌,李红志,居泉等,*Chinese Chem. Lett.*, 3, 991(1992).
- [40] 朱悟生,赵新生,韩德刚等,*Chem. Phys. Lett.*, 204, 528(1993).
- [41] 王学斌,李红志,居泉等,*Chem. Phys. Lett.*, (已接收).
- [42] 陶愉生等,XXth Informal Conference on Photochemistry Atalanta, Georgia, USA(1992.4); XIVth International Symposium on Molecular Beams, Asilomar Conference Center, Pacific Grove, CA USA(1992.6).
- [43] 袁莉等,第四届全国化学动力学会议论文集,大连(1992.9).
- [44] 陶愉生等,China-Israel Bilateral Symposium on Chemical Dynamics and Laser Chemistry, Beijing, China(1992.10).
- [45] 秦启宗,李雨林,金忠告等,*Chem. Phys. Lett.*, 149, 128(1988).
- [46] 秦启宗等,*Surf. Sci.*, 207, 142(1988).
- [47] 李雨林等,*Appl. Phys. Lett.*, 53, 1955(1988).
- [48] 李雨林等,*J. Phys. Chem.*, 93, 5531(1989).
- [49] 秦启宗,李雨林,卢平等,*J. Vac. Sci. Tech.*, B 10,201(1992).
- [50] 卢平等,李雨林,秦启宗,*Surf. Sci.*, 238, 245(1990).
- [51] 秦启宗,卢平等,章壮健等,*Chem. Phys. Lett.*, 192, 165(1992).
- [52] 卢平等,李雨林,郑企克等,*J. Phys. Chem.*, 996, 4500(1992).
- [53] 李雨林,秦启宗,物理化学学报, 3, 1(1990).
- [54] 章壮健等,真空科学与技术,11, 165(1991).
- [55] 卢平等,秦启宗,中国科学 A5, 511(1993).
- [56] 国家自然科学基金委员会,国家自然科学基金重大项目简介,科学出版社,第 68 页,(1991).

PROGRESSES IN THE MOLECULAR REACTION DYNAMICS

Academic Leading group of the major project “Molecular Reaction Dynamics” of NSFC

Abstract

As one of the major projects of NSFC, the project “Molecular Reaction Dynamics” consists of 8 subprojects. Prof. Lou Nanquan and Prof. Zhu Qihe are the head of the project. This article introduces briefly the new progresses in molecular reaction dynamics that have been made during the project running. These progresses involve the molecular beam reaction dynamics, laser spectroscopy and intermolecular energy transfer, the formation and reaction of radicals and excited molecules, as well as the laser induced surface reaction dynamics.

* This article was written by Prof. Lu Richang, the academic secretary of the leading group.