

快反应动力学的进展

RECENT DEVELOPMENT IN CATALYST KINETICS

韩德刚

20 世纪后半叶,科学技术发展迅速。近代微电子技术、高速大型电子计算机以及激光技术的出现和发展把化学动力学推向了物理化学发展的前沿阵地。当前化学反应动力学的进展的主要特点是:

1. 由宏观动力学向微观动力学发展。近 100 年来,从波登斯坦 (Bodonstein) 对气相反应动力学和门许特金 (Menschutkin) 对液相反应动力学的开创性研究到邢歇伍德 (Hinshelwood) 和谢苗诺夫 (Semenov) 对链反应动力学的研究,从麦克路易 (McLewiss) 和特劳兹 (Trautz) 的双分子反应碰撞理论到艾林 (Eyring) 和珀兰尼 (Polanyi) 的过渡态理论以及 RRKM 的单分子反应理论,集累了大量极其丰富的内容,奠定了宏观动力学的基础。但是,从分子水平出发对化学动力学进行实验研究和理论计算还只有 20 余年的历史。以交叉分子束为主要实验手段的分子反应动态学在 50 年代末期的出现标志着微观反应动力学的开始。

2. 化学反应速率测量的时间分辨由一般的“慢”反应向“快”反应,在最近 10 多年来甚至向“超快反应”发展。50 余年来,化学反应速率的“快”的概念跃进了 11 个数量级。

3. 化学动力学研究的体系由基态的稳定分子向激发态分子、活性分子碎片 (原子和自由基)、弱键合分子 (范多华分子) 以及原子和分子簇等发展。

4. 研究化学反应动力学的条件由常温、常压向高温、高压,甚至向超高温、超低温和超高压发展。

本文拟就第二个特点,即快反应动力学的进展做一扼要介绍。快反应动力学的发展尤其得力于上面三种新技术的开发。当前,它已经是化学动力学领域中一个活跃的、引人注目的重要分支。研究快反应动力学的文献浩如烟海,实验方法多种多样,不可能全面涉及,现仅就与这个分支的发展有关的带有突破性质的工作做一简单介绍,以便能窥见化学动力学这一分支的端倪。

化学反应进行的过程是一个反应物浓度随时间衰减,终产物浓度随时间增加的过程。反应速率因此可以用参加反应的物种的浓度随反应时间的变化率来定义,也可以用反应进行到某一规定的转化率所需要的时间来衡量。习惯上常以达到 50% 转化率所需要的时间——半衰期来表示。在相同的外界条件下,化学反应的半衰期有很大差别。放射性元素镭蜕变为氡的半衰期是 1690 年。常温下水溶液中 H_3O^+ 与 OH^- 的“中和”反应只需要几十个微秒 (10^{-6} 秒) 即可有 50% 的转化。

“慢”反应和“快”反应并无严格界限。现时可以把半衰期短于 1 秒的化学反应称为“快”反应。如此定义是因为这类反应的速率不能用经典的化学动力学方法“混合—取样—分析”来测量,因为最熟练的实验家把反应物混合所需要的时间也难短于 1 秒。如果反应的半衰期远短于 1 秒,经典方法当然不能用。在旧的物理化学教科书中称这种反应为“瞬时反应”,认为不能测量其反应速率。现在不但已经有许多测量气相、液相和固相中快反应的实验方法,而

且测量的时间分辨呈几个数量级的幅度多次跃进。

从历史角度看, 1923 年以前, 半衰期在 10 秒以下的液相反应是无法测量的。1923 年, 哈特雷 (Harteley) 和劳顿 (Roughton) 在企图由实验判明当氧进入肺部血管后是否与红血球中的血红素立即达到平衡这一问题时, 感到有必要设计一个能测量半衰期为毫秒 (10^{-3} 秒) 级的仪器。因为当时已经知道循环血液在肺中暴露于空气的时间以毫秒计。他们设计了一个快速机械混合器, 再配合流动管研制成一个连续流动反应装置, 后经詹斯 (Chance) 改进为停止留动反应器, 能用极少量的试剂样品测量液相中半衰期在 $10 \sim 0.001$ 秒之间的反应, 这就把反应时间的测量提高了 10^4 倍。这是快反应动力学的第一次突破。遗憾的是, 虽然他们很快就研制成功这种快速反应装置, 但是他们希望用此解决的问题却直到 40 年以后才有了基本清楚的图像。另外, 停留反应器问世以来因操作不易, 多年来只是为生物化学家所专用, 未受普遍注意。到 50 年代以后, 它的用途才迅速地扩展到化学、医药学等领域。今天, 配有计算机和自动显示的停留分光光度计已经成为一个只要按照说明书的指示就可以操作的普通商品仪器了, 不过由于机械混合时间的限制停留反应器的时间分辨率难以再提高。

40 年代末到 50 年代初期, 快反应的研究进入了一个新阶段。这时在化学动力学中, 自由基和链反应的研究十分引人注目。许多先前认为是典型的单分子反应正被实验证明原来是自由基反应。绝大多数有机化合物的热分解、氧化、燃烧以及烯烃的加成聚合反应都先后被证明在反应过程中有自由基生成。这些自由基是上述反应过程中产生的暂态活性中间物, 它们的寿命很短, 浓度极低, 但却控制着总反应的速率。探讨这些暂态活性中间产物的生成和衰变过程, 从而了解上述反应的详细机理, 受这些自由基极低浓度的限制不易进行, 因而在 1948 年的一次讨论快反应的国际会议上对用物理方法检测寿命在毫秒以下的自由基的可能性表示很大的怀疑。1949 年, 瑙瑞施 (Norrish) 和波特 (Porter) 希望能制备出与反应物浓度相当的自由基。他们利用当时摄影使用的强闪光灯制成第一台能监测寿命在毫秒级的自由基的闪光光解仪器。在石英反应管中的反应物分子受四周强闪光灯的作用被光解, 几乎 100% 地分解为活性碎片, 因而获得高浓度的自由基。利用第二个闪光灯做为光谱光源可以拍摄自由基的暂态吸收光谱。他们用此光解仪器发现许多新的自由基, 例如从光解二硫化碳发现了 CS 和

S_2 ; 光解硫化氢时发现了 HS 和 HS_2 ; 在氯和氧的混合物光解时发现了 ClO。闪光光解法的时间分辨主要由闪光灯的持续时间所决定。经过对闪光灯的改进, 1953 年“第二代”闪光光解仪的时间分辨已达微秒级。一旦由吸收光谱辨认出存在的原子或自由基, 通过测量吸收强度的衰减随闪光后时间的变化可求出自由基反应的速率。这就是至今仍广泛使用的闪光光解—时间分辨光谱法。一个例子是用闪光光解碘分子产生碘原子后研究碘原子的复合反应动力学。第一次从实验确认碘原子复合反应为三级反应, 并且其速率有负的温度系数。这就给理论研究提出了一个课题, 必须解释为什么双原子分子解离反应的活化能有时会低于键能。这个课题至今尚无人满意的理论解释。

几乎就在这个时期, 艾根 (Eigen) 在从事液相反应动力学研究时, 感到许多重要的、涉及到质子的生物化学和化学反应在水溶液中进行时几乎是扩散控制的, 并且是可逆的, 因而它们的反应半衰期远在毫秒级以下, 不能用停留反应器进行研究。艾根等用与经典动力学实验方法不同的原理设计发明了温度跃升法。对已达到化学反应平衡的体系施以一个突然快速但不大的温度扰动, 使体系偏离平衡, 再用光谱或电化学方法监测体系回到平衡态的时间 (弛豫时间), 从而可以计算出正向和逆向反应的速率。利用电阻加热可以在几微秒的时间内使体系的温度升高 $3 \sim 5^\circ\text{C}$, 这样就能测量半衰期在微秒级的反应速率。一个经过此法仔细研究过的反应是水溶液中水化质子与氢氧离子生成水的反应。他们由测量到的弛豫时间 (约 40 微秒) 计算出 25°C 时的反应速率系数为 1.3×10^{11} 摩尔 $^{-1}$ ·分米 3 ·秒 $^{-1}$ 。这个值高于简单扩散控制理论允许的值。这个出人意料的结果导致了建立在水溶液中质子可以沿氢键传递的机理。

由于他们对快反应动力学的贡献, 瑙瑞施、波特和艾根共同获得了 1967 年诺贝尔化学奖。颁奖人在演讲中说: 他们把化学反应速率的“快”这一概念一下子提高了好几个数量级。

60 年代初, 激光技术出现后, 20 多年以来对化学动力学和光化学而言, 最重要的进展莫过于各种新型激光器, 尤其是脉冲激光器的相继问世以及用于信号检测的各种电子装置的检测速度的迅速提高。这些进展使测量化学反应速率的时间分辨从微秒级又提高了好几个数量级。

把激光技术用于化学动力学的研究主要有两个方面。第一, 它可以做为激发光源, 用以产生特定

的物种,例如处于一定振转量子态的分子、离子或由光解产生的某些母体分子的碎片。激光的高单色性、高功率和短脉冲持续时间可能使化学反应有选择性地被控制。第二,它可用做某些物种和量子态的检测手段。例如用可调染料紫外激光荧光光谱检测大气中 OH 自由基的稳态浓度,以及用激光诱导荧光光谱检测元反应初生态产物分子的量子态分布。此外,激光做为快速加热手段已经被应用于温度跃升法以代替电阻加热。现代的受激拉曼激光温度跃升装置的加热时间已从微秒级提高至纳秒(10^{-9} 秒)级。

前面已提及,当前化学动力学研究的体系已经向激发态和其他暂态物种发展。这些物种的衰变或弛豫过程以及它们之间的一些反应过程多具有微秒级或微秒以下的半衰期。小分子(含有五个原子以下的分子)的激发态或自由基的衰变过程或其他暂态效应大都发生于微秒至纳秒的时间范围。用激光制备这种暂态物种就需要有脉冲持续时间短至纳秒级的短脉冲激光器。60 年代后期研制成功的调 Q 激光器的脉冲时间可达 10 纳秒,现在更普遍使用的可调频脉冲染料激光器的脉冲持续时间可达 1 至 10 纳秒。这些脉冲激光器出现不久即被用来代替闪光光解仪器上的闪光灯,形成纳秒级激光闪光光解仪。70 年代里,纳秒激光闪光光解法和荧光光谱法在小分子光化学和反应动力学的研究中曾起过极其重要的作用。这从岗田秀雄所著《小分子光化学》这本内容丰富的专著中即可窥见一斑。进入 80 年代,纳秒激光器仍是化学动力学和光化学研究者所普遍使用的手段。

有许多重要的化学和生物过程的半衰期是短于 10 纳秒的。例如生物大分子和有机染料分子在溶液中的弛豫过程,植物光合作用的光化学初级过程和视觉过程中的光致异构化过程,固体中激子的衰变和迁移过程,液相中笼内初生原子的复合反应,电荷转移以及分子内和分子间的某些无辐射跃迁过程等都进行非常快,弛豫时间一般在 10 纳秒以下,甚至远短于纳秒级。这些过程均涉及到激发态的短暂行为。对这些过程进行动力学研究需要脉冲持续时间更短的激光器。60 年代末期,在激光器的研制中出现了新的锁模激光器,这种激光器一出现就具有 10 皮秒(10^{-12} 秒)的超短脉冲持续时间。70 年代初出现的钝化锁模激光器甚至具有 1 至 0.3 皮秒的脉冲持续时间,这已经可称做是亚皮秒激光器了。这种激光器操作较复杂,需要熟练的实验技巧,因此即使在 80 年代初也只有为数不多的实验室使用此

种激光器,至于亚皮秒激光器则更属少见。但是,正是这些实验室中的研究者们利用先进的激光器在进行“超快反应”动力学的研究。

“超快反应”一词见诸 70 年代以后的文献。根据巴尔巴拉(Barbara)在 1988 年一篇文章中的定义,凡半衰期在 10^{-9} 至 10^{-15} 秒(飞秒)间的反应可称为超快反应。目前采用的实验方法多为时间分辨皮秒荧光光谱法、基态吸收回复法和时间分辨暂态吸收/透光法。在文献中报道较多的体系是有机染料分子和其他有机大分子的激发态在溶液相中的分子内弛豫过程,例如三苯(基)甲烷类染料结晶紫或孔雀绿分子的电子激发态的弛豫过程以及 3-羟基黄酮的分子内质子传递过程。

早期的实验已发现,结晶紫在稀粘性溶剂中不发荧光,但在低温和高粘性溶剂如甘油中却能发荧光。这说明在低粘性溶剂中,结晶紫分子的第一电子激发单线态在发射荧光之前已被一个更快的无辐射跃迁过程所湮没,而且这个无辐射跃迁过程应当与粘度有关。实验还发现,取代的二苯基和三苯基化合物虽然不发荧光,但在同样条件下,如果分子中的两个苯环被桥连起来,正像氧杂蒽类染料分子那样,则荧光会出现。这一事实意味着无辐射跃迁过程是与分子的非刚性,或者说与分子中取代苯环围绕中心碳原子转动或大幅度扭动扩散过程有关。这个非辐射跃迁过程的实验结果近年来也引起了理论研究的兴趣。因为早在 40 年代,克拉莫尔斯(Kramers)根据布朗运动原理提出了一个大分子溶质在溶剂中扩散弛豫的一维扩散势垒跨越模型,过去的许多实验都是为了检验这一理论。现在时间分辨皮秒荧光光谱等实验指出,这个无辐射跃迁过程的控制步骤在低粘性溶剂中发生在 1 皮秒左右的时间内。如此快速的衰变过程似乎意味着沿着弛豫坐标不存在足够大的势垒。1977 年以后相继有人提出沿着无势垒的势能面的大振幅扭动扩散模型。这两个模型所预期的结果不同。但当前的实验数据尚不足以充分肯定无势垒扩散模型所预期的全部结果。原因之一是需要脉冲持续时间更短的超短脉冲激光器来进行更深入的研究。

科学技术的进步是无止境的。据最近报道,有些欧美国家的实验室已研制成功脉冲持续时间可达飞秒级的超短脉冲激光器。可以预期,超快速反应动力学将会更大的发展。

本文作者韩德刚(Han Degang)系北京大学化学系教授。