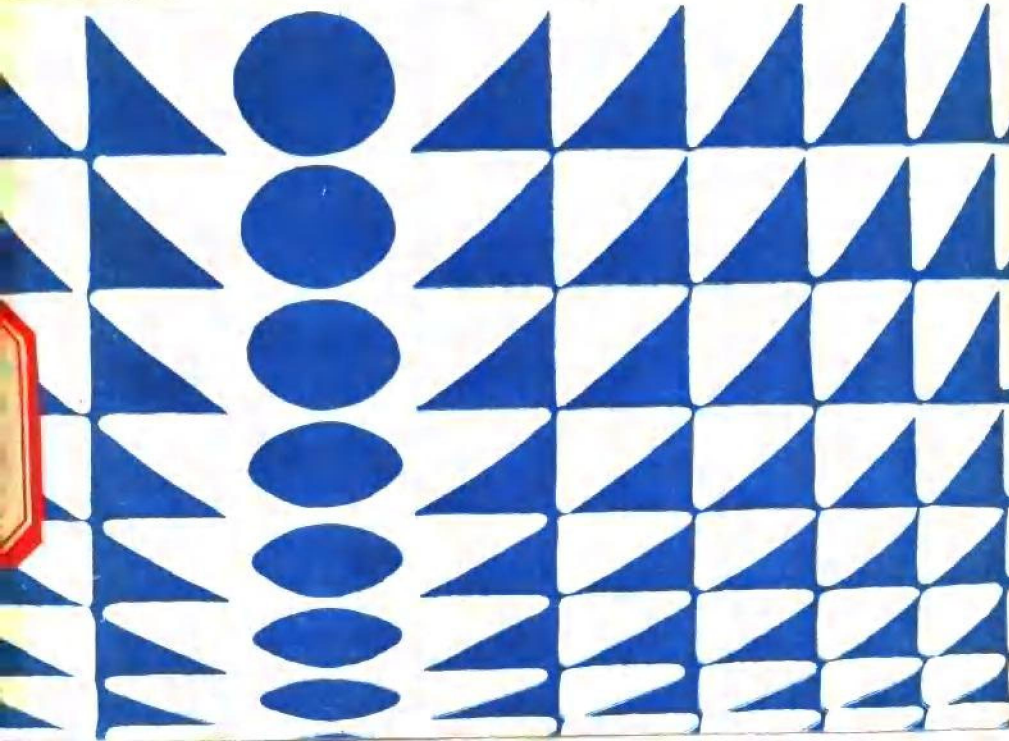


分子束与激光技术
揭示的化学动力学

(美) R. B. 伯恩斯坦

科学出版社



分子束与激光技术揭示的 化学动力学

〔美〕 R. B. 伯恩斯坦

张志三 译

科学出版社

1988

内 容 简 介

本书为 R. B. 伯恩斯坦教授关于化学动力学的一本权威性的论著。化学动力学的研究对了解化学反应过程提供了必不可少的知识：在碰撞中，分子是如何汇合在一起的，能量是如何交换的，在某些情况下，旧的化学键是如何断裂的，新的化学键是如何形成的。这些知识的重要意义在于它们所建立的法则可以说明化学变化过程，预言这种过程，甚至可以控制这种过程。作者在论述中紧紧地抓住了这些激动人心的问题。

本书共有十章。首先讨论碰撞动力学的微观描述如何用来表达重要的宏观量，诸如截面、速率常数等，继而详细地介绍了分子束技术，并着重讨论了激光方法制备反应物的量子态与反应产物的探测，然后作者对单个势能面上的弹性的和非弹性的散射作了合乎逻辑的分析，并讨论了涉及电子激发的化学反应。最后一章是对未来的展望，指出多方面有重要意义的新的研究方向。

本书的材料选择是第一流的，材料的综合是出众的，本书为这个活跃领域增添了光彩。本书可供从事化学动力学、激光化学、化学激光等方面研究的科研人员及高等院校化学方面教师及高年级学生、研究生参阅。

Richard B. Bernstein

CHEMICAL DYNAMICS VIA MOLECULAR BEAM AND LASER TECHNIQUES

Clarendon Press, Oxford University Press, 1982

分子束与激光技术揭示的 化学动力学

〔美〕 R. B. 伯恩斯坦

张志三 译

责任编辑 陆晓明

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1988 年 3 月第 一 版 开本：850×1168 1/32

1988 年 3 月第一次印刷 印张：8 3/4

印数：0001—2,200 字数：230,000

ISBN 7-03-000179-6/O·49

定价：3.80 元

序 言

我因被选为牛津 Hinshelwood 讲座 1980 年三一学期的主讲人而深感荣幸。这对我来说特别有意义,因为我自己的研究生涯深受 C. Hinshelwood 爵士的气相化学运动学基本概念的影响。这门学科三十五年来一直支配着我的研究活动。事实上,特别使我对这门学科发生兴趣的是我学习了 Hinshelwood 1940 年的著作《化学变化运动学》(Kinetics of Chemical Change);那时是战争年代,我在哥伦比亚大学当化学研究生。

我对 Hinshelwood 的一个概念特别着迷,即利用反应着的分子内部能量和由相对平动运动得来的碰撞能,能够克服、至少能够部分地克服化学反应的激活能垒。Hinshelwood 的想法成为分子反应动力学当前非常重要的大量研究工作的基础。这在以后就会看到。

以分子束来控制碰撞反应物相对速度的技术现在有了广泛的应用,如同以激光把反应物激发到选定内态的技术得到广泛的应用一样。现在日益有可能以实验来确定反应物电子的、振动的、转动的或相互之间平动能对它们的反应性的相对功效,并以实验结果同理论相比较。这是现代化学动力学的主题之一。

Hinshelwood 讲座这一期讲学的目的是使高年级化学研究生对基元气相反应动力学的当前研究情况,特别是分子束与激光技术对这一领域的贡献,有一点了解。显然,在如此短暂的讲学期间,难以保证对这一领域作出有条不紊、甚至有系统的讲解。许多有关材料被遗漏了(并非总是由于疏忽!),原始文献引用得不够充分,还有,整个讲学过程存在着多少有点主观地侧重论述(这在专题论文里是不能接受的,但我希望在这些‘讲稿’里可以容忍)。为

此,我必须预先表示歉意。

(以下从略)

R. B. 伯恩斯坦

1980年6月于牛津

校样上的增注

此稿对1980年6月的‘讲稿’做了一些与当前研究情况相适应的修订,但仍不能算是涉及全部文献的书稿。不过我为书稿增补参考书目作了尝试,列出了1981年出版的重要文章与专论。我的最近的合作者(F. J. Aoiz, L. M. Casson, K. K. Chakravorty, D. A. Lichtin, M. M. Oprysko, G. B. Spector 和 D. W. Squire)对书稿最后定稿之前的一稿提出了建设性的意见,在此谨向他们致谢。

(以下从略)

R. B. 伯恩斯坦

1982年2月于欧文

目 录

第一章	引言: 基元化学反应动力学.....	1
第二章	态-态的反应截面与速率系数: 理论与实验	8
第三章	利用交叉束技术的分子碰撞。第一部分: 碰撞前 反应物的态的制备.....	28
第四章	利用交叉束技术的分子碰撞。第二部分: 碰撞后 产物的态分析.....	60
第五章	作为分子间力的表现形式的弹性与非弹性散射.....	83
第六章	绝热势面上的反应散射.....	117
第七章	在促进基元反应中, 振动能、转动能与平动能的相 对功效.....	152
第八章	电子的非绝热碰撞.....	181
第九章	分析态-态化学动力学的信息-理论方法.....	212
第十章	未来方向: 应用于化学反应动力学的激光-分子束 方法.....	243
评论文献目录		260
索引		270

第一章 引言：基元化学反应动力学

我们所说的“化学动力学”是什么意思？

我们把化学动力学的研究范围当作化学运动学 (chemical kinetics) 领域中的一个部分，这部分所考虑的是反应系统的微观分子动力学的行为，即考虑的是：表示化学反应之基本动作特点的分子之间与分子内的运动。我们将排除对于“大体积”系统的速率过程的唯象的宏观描述这一广泛而重要的领域。为了达到这次讲演的效果，还要把讨论的范围限制在稀薄气相中的原子与小分子的分子动力学之内。这样，就略而不谈发生在凝聚相(也就是液体溶液与固态)中的动力学过程了，尽管这些过程正引起人们的浓厚兴趣。

这种限制为双重的：首先，因为讨论足够简单的因而容易理解(也就是容易叙述)的系统，看来是更可取的；其次，因为本讲演的主要重点为分子束与激光技术对化学动力学的贡献。分子束与激光技术用来研究孤立分子及它们之间的相互作用是再适合不过的。它们已经分别应用于气体-表面系统与溶液中溶质的研究，但在这次简短的课程中并不考虑这些方面的问题。

为了说明主题的特点，有用的方法也许是来考虑主题范围内的一部分问题。为此，我们列出了这样一些问题，它们都是现阶段分子动力学的主要问题。(但是，请注意我们并不保证在以后的章节中能找到这些问题的答案！)

分子是如何进行反应的，也就是“反应”分子是如何跑到一起来的，如何发生碰撞、“散射”、时常互换能量，化学键为什么有时断裂并形成新的化学键，然后分离成产物分子？

“直接”发生的反应，也就是在表征单个分子振动周期 [即 $\leq$

0.1 ps (皮秒, 10^{-12} 秒)] 的相互作用时间内发生的反应, 与通过寿命长于例如一般分子转动周期 (即 ≥ 1 ps) 的相对稳定的中间复合物所进行的反应, 在这两者之间, 我们如何加以区分?

什么原理决定全部双分子反应的碰撞历程, 也就是短暂的或者长寿命的中间物的形成几率, 及其“单分子”衰落为产物的几率? 什么因素支配着中性激发态或者离子产物的形成?

在快速放能的反应中, 新生产物分子的高激发态形成的倾向的起因是什么? 在必须克服反应势垒的反应中, 激光激发的反应物增强了反应性倾向的起因是什么?

三分子原子的 (termolecular atomic) 或者原子团的复合过程的微观基础是什么? 碰撞诱发的离解 (或电离) 的微观基础是什么?

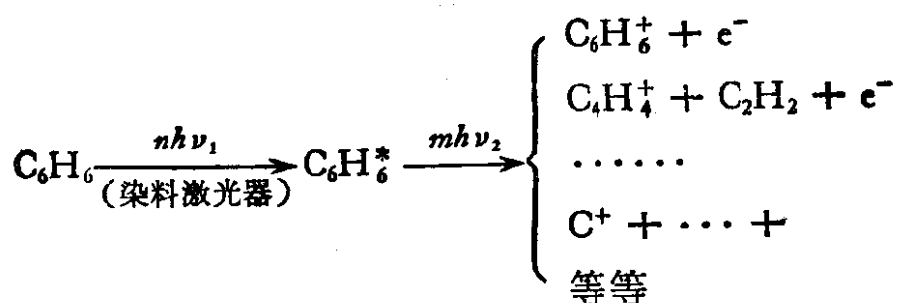
什么东西支配着分子内能态的碰撞激发几率? 什么东西支配着激发态不平衡的布居过渡到 Boltzmann 平衡分布的碰撞弛豫的几率? 实际上, 人们怎能说明不平衡的内能态分布的特点, 因为温度的概念对这个问题是不适用的?

振动激发分子的寿命是怎样依赖于它那超过离解、异构化或者电离所需的能含量的? 什么东西支配着分支比, 使振动激发的分子衰退而生产出各种可能的一批一批的产品 (中性的与/或离子的)? 我们能够有选择地激发分子的特定键从而在定域地点来影响单分子衰落的路径或者增强双分子的反应性吗?

什么是红外多光子离解现象的基础? 大功率红外激光器如何有可能激发多原子分子, 诸如 SF_6 , 的特定同位素异体的挑选出来的振动模, 并且把红外光子一个接一个地抽送到同一分子中去, 直到它的总能量超过化学键的断裂阈, 也就是



在几十纳秒内需要 $n \geq 35$ 个光子的过程? 在可见与紫外中的类似过程, 即多原子分子的共振增强的多光子电离与裂解, 也就是



其中 $n = 1$ 或 2 , m 从 1 到大约 10 (取决于光子通量), 这一切发生于几纳秒之内; 这种类似过程是怎样的呢?

当分子吸收了单个(高能量的)光子并发生光电离(同时发生离子分裂)时, 什么东西来决定这样形成的离子(其形成取决于它们同一定动能的光电子的巧合)的内能态? 从单个光子感生的光离解中出现的中性碎块是由什么来决定的? 光裂解(“平动的”)光谱学如何给出光裂解中内能态分布的信息?

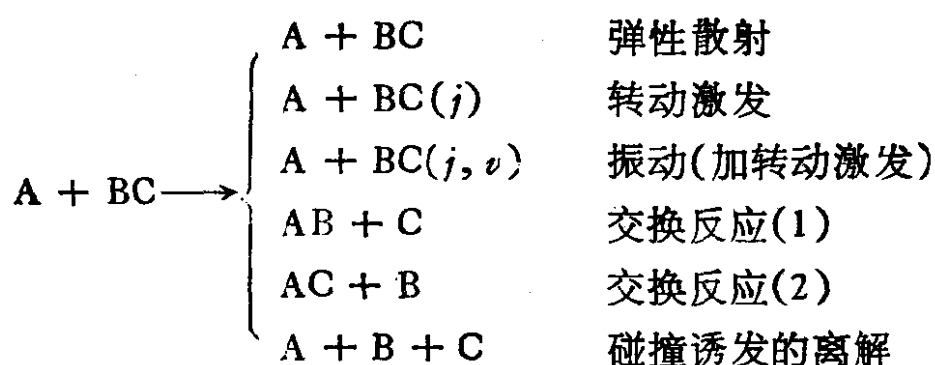
现在回到更为基础的水平上来, 我们必须确认几个概念和定义. 我们所说的弹性散射截面, 也就是微分截面与总截面, 是什么意思? 类似的特定态的非弹性散射截面与态-态的反应性散射截面又是什么意思? 什么是细致的微分(角度的)态-态的截面? 这些截面同双分子反应速率系数的关系如何?

微分(与积分)的态-态的反应截面如何取决于碰撞能? 如何在碰撞时刻取决于反应分子的相对取向? 如何取决于一个或两个反应物的角动量(及其极化)? 决定产物角动量极化的是什么? 角动量守恒的约束性(与能量守恒的约束性形成对照), 在控制反应动力学方面重要到什么程度?

或许我们必须更深入地去探究观察到的化学动力学表现的理论基础. 我们究竟能不能从第一原理预言出什么有用的东西呢? 设想我们对于简单的三原子‘反应’系统 ($A + BC$) 具有一个合用的精确的从头开始以量子力学计算出来的分子之间的势能超曲面, 其形式为范围广阔的核间距 R_{ij} 的电子能量 $V(R_{AB}, R_{BC}, R_{CA})$ 的一个大表格. 再假设我们有一个解析的或严密配合的式子来表示这个曲面, 并且假设各个分离开的双原子的势都同实验一致(即都预示出所有观察到的振动能级及已知的二原子离解能),

那么我们如何来着手去论述化学动力学呢？

我们如何来实现复杂分子的分子内部与分子之间的运动的计算机模拟，而这些运动由于某种未知的原因(非经常地)把一批‘反应物’转变为‘产品’，或者(经常的)不能做到这一点？首先来考察有多少类型的碰撞过程的问题，为简单计，我们来假设反应物是基态的。在低的平动能情况下，只能发生弹性碰撞，但随着碰撞能的增加，首先激发转动(j)跃迁，然后激发振动(v)跃迁；最终，就发生反应性的过程。概要地说，随着能量的增加，必须预料到接连发生下列基元反应过程



(请注意，我们排除了电子激发与电离过程；为简单计，还假设上列各种过程所涉及的只是单独一个低位置的绝热势面。)

全部应用经典力学，也就是“沿着”许多经典轨道运动，从各种“初始条件”中取出一些进行检查，并从最终结果适当地得出平均值来，这样做我们能够叙述动力学么？我们知道，总得想办法来发展产物的态的“量子化”问题，因为需要模拟的各种观测量不仅是“连续的”角分布，而且是分子特定内态的布居截面。我们能用什么诀窍能从这些计算中重新得出即使是最简单的原子-分子系统的可观察的弹性的、非弹性的与反应性散射的实质？是否有必要来求解(数字的、花费巨大的)所谓多道三维的(3-D)量子的散射问题？(此系统的全 Schrödinger 方程的解常包括着很多耦合的积分-微分方程的解，这是精心杰作的运算，这只有作为“水准基点”(benchmark)的计算才是无可非议的。)能够利用半经典方法来消除量子力学求解中的大部分艰辛工作么？走近路——诸如一维(1-D)或者二维(2-D)的解——怎么样？

把问题反过来问，好不好？我们问如果同光谱数据结合起来看，从可观察到的散射表现中能学到有关势能面的什么东西？不同细节层次的各种观察量（即在碰撞能的宽阔范围内，弹性的、非弹性的与反应性的散射微分截面）实际上能确定多少势能？这些观察量主要是由面的拓扑学所支配而同细节关系不大么？还是它们揭示出面的拓扑学的定量特征？

在什么条件下，我们能够把弹性（与非弹性）散射的实验数据“转化”成相互作用势？为此目的，利用大量热物理性质（也就是维里系数与运输系数，声学吸收与色散）行不行？

我们如何利用从光谱学（也就是利用分子束电共振实验）推导出来的 van der Waals 分子，例如 $A \cdots BC$ 的结构来推断适合于描写由 A 引起的 BC 的弹性与非弹性散射的势能面？

在一批态-态的截面中，有多少信息（还有多少多余信息）？如何应用信息论从详细实验的（或者计算机模拟的）态-态过剩资料中来“挤压出”最重要的物理意义？在化学动力学领域中，各种各样的实验提供多少信息？

所有这些询问的目的是什么？是否可能使我们有能力根据第一原理来描述——或者更好一些，来计算——化学中有兴趣的系统的可观测的动力学表现？这表示我们对化学动力学的了解么*？

更切合本讲演要点的问题还有：有哪些类别的观测我们能使之与这些问题有关？我们如何能决定然后测量（并及时地在理论上说明）“正确的量”，也就是我们如何能测量在控制条件下（即已知相对速度与反应物内态的分布）所进行的基本化学反应产物的角速度分布与反冲速度分布？弄清楚产物内态的相对布居又怎么办？我们如何大体上测量态-态过程的微分反应截面及积分反应

* 以上许多问题在本书作者参与撰写的两本书中相当详细地作了讨论：“Molecular Reaction Dynamics” (R. D. Levine and R. B. Bernstein, Oxford: Clarendon Press, 1974), 此后简缩为 MRD 或者 LEV74, and “Atomic-Molecular Collision Theory—A Guide for The Experimentalist” (R. B. Bernstein, ed. New York: Plenum Press, 1979) BER79.

截面？我们如何来确定反应几率、产物的角分布、产物的能量分布对产物的内能与它们的相互碰撞能的依赖关系？

更为实际一点来说，我们如何建立具有一定速度的平行分子束以便在相对速度的选定值下，例如 v_r ，下来进行实验（一定的 v_r 值相应于一定的德布罗意波长 $\lambda = h/\mu v_r$ ，其中 μ 为碰撞偶的折合质量， h 为 Planck 常数；当然，希望是“单色的”散射实验）？我们如何来加速分子以作成具有平动能高于大约 1eV（直到几个 kV）的超热分子束？

我们如何能在低数字密度下来探测中性分子？如何能测量它们的速度分布？如何能确定分子特别是化学反应的新生物的电子态、振动态与转动态的分布？

我们如何能制备基团束或以不稳定为正常状态的反应物分子束？用电子激发的原子与分子来制备行不行？

有哪些不同方法能制备态选择的分子束，即转动与/或振动地选定的双原子分子或者内部激发的多原子分子束？如何能建立极化束？

我们如何使分子在束中取向从而能够观测反应性对入射的共反应物的相对取向的依赖关系？什么类别的分子可以使之取向？什么因素支配分子围绕取向轴旋进（precession）的程度？

我们如何能使激光同分子束“耦合”在一起？是些什么因素限制我们制备强的态选择多原子分子束？在促使多个光子“沿着梯级向上跃迁”的过程中，激光辐射的功率密度（或强度）（以光子数目每平方米秒或瓦每平方厘米表示）相对于能流（以每个脉冲的光子总数每平方米或每个脉冲的焦耳每平方厘米表示）的重要性如何？光子束的相干性与分子内的消相位重要到什么程度？多色激光的实验（UV + IR, 可见 + UV, 等）会提供新的途径来得到特定的裂解产物么？

强激光场能不能影响化学反应的过渡状态，即不仅改变截面而且改变反应途径？

如果成功地研制出脉冲的、高能率因子、高的‘壁插头效率’的

自由电子激光器,它在几个宽阔的波长范围内可以调频,也就是在 $\leq 1 \text{ \AA}$ 到 $\geq 100 \mu\text{m}$ 范围的几个区域内可以调频,那么,接着会有什么样的新发现呢?同位素分离?键选择的化学?还有什么?

化学动力学的前途如何?要想回答这个问题,我们就应首先看一看它的过去和现在——这些讲演的意图。

第二章 态-态的反应截面 与速率系数：理论与实验

首先,我们来回顾本世纪初的情况;继 Arrhenius 之后, Bodenstein 的著作已经确立了气相运动学中很多基本的现象学。1926 年 Hinshelwood 的第一本书出版的时候,反应气体混合物的总运动学行为已通过实验得到了很好的说明。虽然对单分子反应尚无令人满意的理解,但是对双分子过程已在微观基础上作了正确的解释:认为是碰撞诱发的反应机理。我们接着来看一看从过去的半个世纪左右还可以学到多少东西。

2.1. 基元双分子反应的运动学

为了眼前的目的,我们来考察一个极简单的系统,举例说,一种放能的原子-分子的“交换”反应,诸如反应



是在一定温度下进行的,已由 J. C. Polanyi 及其合作者作了仔细的研究。我们暂时把这个特别反应的考察放一放,先来讨论一般的三原子情况,一个滑稽谋划的碳化氩硼 (argon-boron carbide) 反应



反应的起始速率,例如说 R_0 , 通常依赖于反应物的数字密度的乘积

$$R_0 (\equiv \dot{n}_{\text{AB}} = \dot{n}_{\text{C}} = -\dot{n}_{\text{A}} = -\dot{n}_{\text{BC}}) = k(T) n_{\text{A}} \cdot n_{\text{BC}} \quad (2.3)$$

其中 $k(T)$ 为在温度为 T 时所进行的反应的热“速率常数”。对于许多反应而言, k 为 T 的剧烈上升函数(图 2.1 中左图)。 $\log_{10} k$ 对 $1/T$ 的 Arrhenius 绘图是近乎线性的(图 2.1 中的右图)。陈

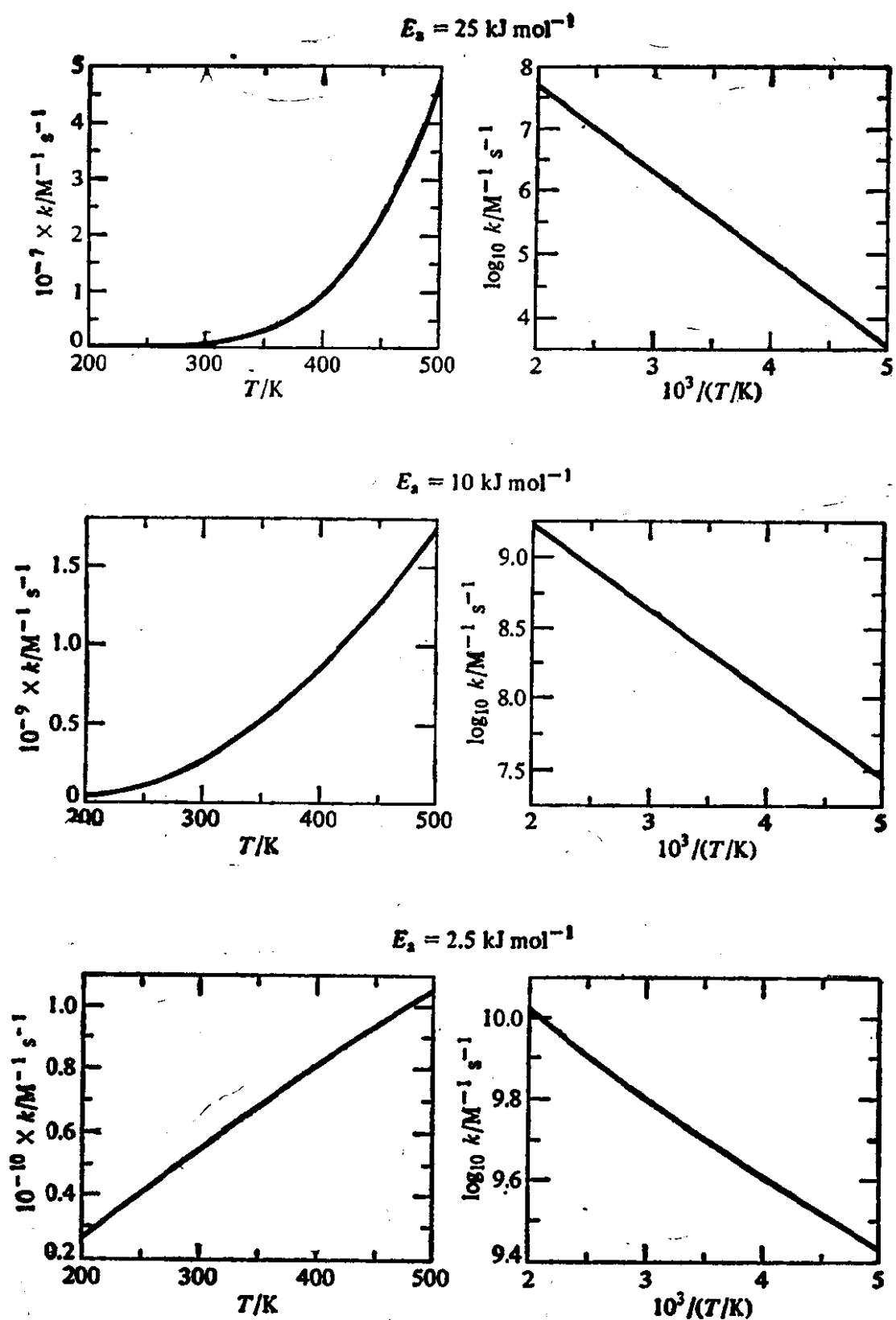


图 2.1 左边：在所标记的激活能的情况下，双分子速率常数的温度依赖关系。右边：相应的 Arrhenius 绘图。引自 R. J. Leroy (未发表)。

旧的刚体球“碰撞理论”，利用所谓中心线的条件来发生反应，导致速率常数类似于 Arrhenius 结果

$$k(T) = p\bar{v}\sigma^0 \exp(-E_a/RT) \quad (2.4)$$

其中 $\bar{v} = (8RT/\pi\mu)^{1/2}$ 为反应物(具有约化质量 μ) 的平均相对速度, $\sigma^0 \equiv \pi d^2$ 为“刚性球截面”(d 为碰撞直径)。 E_a 为激活能, $E_a = \frac{1}{2} \mu v_0^2$, 其中 v_0 为相对速度在碰撞着的球的中心线上的投影的最小值。‘空间因子’(steric factor) p 为在冲撞中球的适合于反应发生的取向的几率。

表示在图 2.1 中的图相应于 $p = 0.25$, $\mu = 25\text{amu}$, $d = 0.25\text{nm}$, $E_a = 2.5, 10$ 和 25 KJ mol^{-1} 。在 Arrhenius 绘图中的轻微的弯曲部分起于 $T^{1/2}$ 指数因子, 这很难探测出来。

2.2. 态-态的速率与截面

图 2.2 表示的能级图是描述某种短暂的(?)加合物 ABC, “激活复合物”, 的最低能构型的形成的激活能。(这里我们对“激活复合物”这一词并不作详细说明, 也不想利用跃迁态理论把它作为话题, 这个理论, 实际上, 是环绕反应性碰撞动力学问题的旁支。)

但是, 从图 2.2 中我们知道, 即使在最简单的情况中也必须注意到反应分子与产物分子的转动能态与振动能态的存在, 也就是要注意到分子内部的能量。我们必须考查的问题是速率系数对(反应物的)内部初态 i 与(产物的)终态 f 的依赖关系。在温度 T 时, 总的双分子速率系数可以表示为所有初态之和

$$k(T) = \sum_i f_i(T) k_i(T) \quad (2.5)$$

其中 $f_i(T)$ 为在温度 T 时, 反应物处于某个初态 i (或者一组态) 的布居之分数, $k_i(T)$ 为导致态 i 以产生各种终态 f 的所有过程的总速率系数

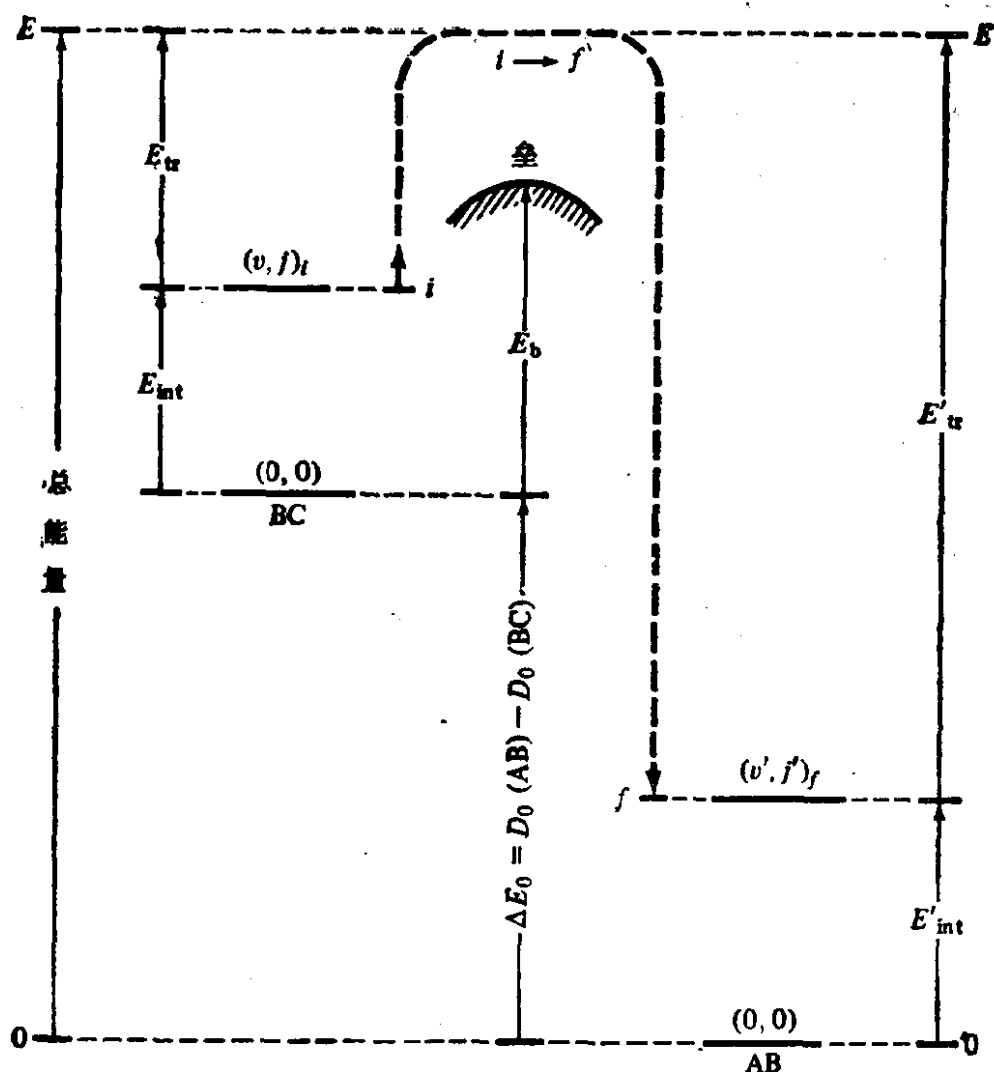


图 2.2 放热反应（具有激活垒） $A + BC \rightarrow AB + C$ 的能级略图，用来确定反应物与产物的诸如总能量、内能、平动能等项目。摘自 R. B. Bernstein 与 R. D. Levine 的文章，BER75。

$$k_i(T) = \sum_f k_{fi}(T) \quad (2.6)$$

其中 $k_{fi} \equiv k(i \rightarrow f)$ 是在一定温度 T ，处于选择的初态 i 的反应物转化成处于指定终态 f 的产物的特定的“态-态”速率系数。

现回到图 2.2 来，我们看到处于个别初态 i 的反应物 BC 的能量由碰撞之前的振动与转动量子数 v 与 i 来表示，处于各别终态 f 的产物 AB 的能量由碰撞之后的量子数 v' ， j' 来表示。这个能级图指的是在碰撞中，相对的平均动能 E_{tr} 加上反应物的内能 E_{int} 超过了势垒能 E_b 。系统的总能量 E 的定义[对于方程(2.2)的放热反应而言]如图 2.2 所示