

激光化学反应中激光作用机理的探讨

钱 时 惕

(河北大学物理系)

提 要

从激光对化学反应动力学过程中活化能及系统温度的影响,阐述了激光化学反应中激光作用的机理,解释了激光催化效应以及激光可使化学反应降温进行的理由,并给出了计算方案。

一、引 言

1971年以来, H. Г. Басов、J. W. Robinson 等发表了有关激光(特别是红外激光)化学反应的实验结果^[1],引起了人们的广泛重视。关于激光辐照对于化学反应所起的作用,从不同角度,有过一些理论探讨与评论^[2]。

本文拟从激光对化学反应动力学过程中活化能及系统温度之影响来阐述激光化学反应*中激光作用的机理及计算方法。

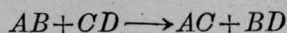
二、有关反应速度方程及活化能概念的讨论

对于一般的化学反应,均可以用 Arrhenius 反应速度公式^[3]

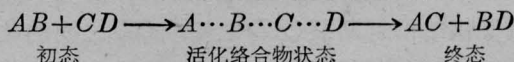
$$K_r = Z e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1)$$

来表示,其中 K_r 为反应速度常数, Z 为频率因子, R 为气体常数, T 为反应进行时系统的温度, E_a 为化学反应所需要的活化能。

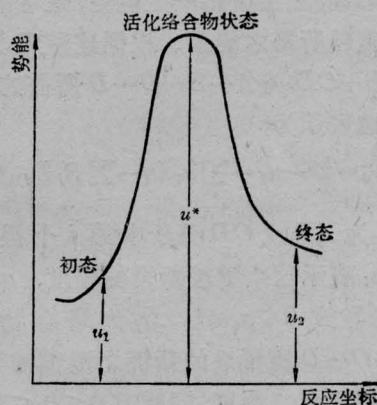
Arrhenius 公式,可根据绝对反应速度理论(过渡状态理论)^[4]较严格地导出。这种理论认为,对于诸如



等类型的反应过程,当赋有一定能量的分子 AB 与 CD 相碰撞时,首先形成一个活化络合物 $A \cdots B \cdots C \cdots D$ (即处于过渡状态),过了一段时间,这个活化络合物再解离为生成物分子 AC 与 BD ,此过程可用下式表示:



这三种状态势能之变化如下图所示,其



化学反应系统势能变化图示

收稿日期:1978年12月8日。

* 本文所谓的“激光化学反应”,包括激光对分子体系选择性共振激发及分子无规则运动的碰撞两部分原因所引起的化学反应;后者即为通常条件下的化学反应。

中活化络合物之势能与反应系统初态势能之差值,即为反应进行所需之活化能:

$$E_a = u^* - u_1$$

这一势能差,可称为活化势垒高度。只有能量足以克服活化势垒高度的那些初态分子(考虑量子力学中的隧道效应,则应以穿透势垒的几率概念代替之),才有可能进入活化络合物状态,然后,再过渡到终态,完成化学反应。

关于活化势垒高度或活化能的定量计算,即使是最简单的双分子反应,也没有得到较满意的结果^[5]。所以,在我们涉及的问题中,避开对活化能作精确解析表示之要求,而作反映分子结构及在反应过程中变化特征的一般性讨论。

按照量子力学的观点,这种活化势垒存在的原因,乃是由于初态分子 AB 及 CD 相互接近时,必须克服量子力学性质的斥力(包括配对电子间的斥力及二核间的斥力)所造成,正是由于这种斥力的存在,构成了化学反应的活化势垒。克服这种斥力所做的功,则用于供给旧键断裂(AB 之间或 CD 之间的化学键)或部分断裂所需之能量;注意到活化络合物状态 $A \cdots B \cdots C \cdots D$ 会有某些新键形成或部分形成,它会放出一定能量,这可部分补偿旧键破裂所需之能量。根据这种观点,我们把 $AB + CD \rightarrow A \cdots B \cdots C \cdots D$ 所需的活化能一般地表示为:

$$E_a = u^* - u_1 = \sum_i \alpha_i D_i - \sum_j \beta_j D_j \quad (2)$$

其中 D_i 为 AB 或 CD 分子中第 i 个键能的数值, α_i 表示这个键被断裂的程度, α_i 之值满足不等式 $0 \leq \alpha_i \leq 1$; D_j 为络合物状态 $A \cdots B \cdots C \cdots D$ 所形成的新键之键能的数值, β_j 为新键形成之程度,同样有 $0 \leq \beta_j \leq 1$ 。

三、激光辐照在激光化学反应中作用的估价

我们认为,如果激光辐射场的激光光子

与初态分子 AB 或 CD 中某几个化学键的本征频率 ν_k 发生共振而吸收的话,那么,这些激光光子将起到对初态分子 AB 或 CD 中有关化学键断裂或部分断裂之作用,显然,由于这种激光的作用,使之 $AB + CD \rightarrow A \cdots B \cdots C \cdots D$ 所需的活化能:

$$E_a = u^* - u_1 = \sum_i \alpha_i D_i - \sum_j \beta_j D_j$$

减少,而成为:

$$E_a^* = E_a - W^* \\ = \sum_i \alpha_i D_i - \sum_j \beta_j D_j - \sum_k r_k N_k h\nu_k \quad (3)$$

其中 E_a^* 为激光场作用下化学反应所需的活化能; W^* 为激光场给予分子体系的激活能量; ν_k 为激光场与分子 AB 或 CD 分子键共振频率; N_k 为单位时间 1 克分子体积内被吸收的光子(对应频率为 ν_k)总数; r_k 为被吸收的激光光子($h\nu_k$)用来使分子体系振动-转动态激发而不转移为平动能之比率。

按照这种观点,激光在激光化学反应中的作用,可以归结为降低化学反应过程中活化势垒之作用。势垒削平之高度,由激光场给予分子体系($AB + CD$)的激活能量

$$W^* = \sum_k r_k N_k h\nu_k \quad (4)$$

来决定。

四、 W^* 的计算

激光场作用在分子体系上,引起激光场与分子体系之间、分子体系内部的能量交换。这里主要包括受激吸收、受激发射、受激振动模不同能级之间的能量交换(即 V-V 过程),受激振动模的能量向其他自由度—平动能之转移(即 V-T 过程)。

今设激光场之辐射密度为 $\rho(\nu_k \cdots)$,作用在总数为 N 的分子体系(对应 1 克分子体积)上,其中 ν_k 与 $E_{m+1} - E_m$ (以及 $E_m - E_{m-1}$)共振,此时, E_m 这个能级的分子数在单位时

间的变化为^[6]:

$$\begin{aligned} \frac{dN_m}{dt} = & - \sum_J B_{m,J}^{m+1,J'} \\ & \times (N_{m,J} - N_{m+1,J'}) \rho(\nu_k \cdots) \\ & - \sum_J B_{m,J}^{m-1,J'} (N_{m,J} - N_{m-1,J'}) \\ & \times \rho(\nu_k \cdots) + P_{m+1,m} N \cdot N_{m+1} \\ & - (P_{m,m+1} + P_{m,m-1}) N \cdot N_m \\ & + P_{m-1,m} N \cdot N_{m-1} \\ & + \left(\sum_s Q_{s,m}^{s,m} N_{s-1} \right) N_{m+1} \\ & - \left(\sum_s Q_{s,m}^{s-1,m+1} N_s \right) N_m \\ & - \left(\sum_s Q_{s,m}^{s+1,m-1} N_s \right) N_m \\ & + \left(\sum_s Q_{s+1,m-1}^{s,m} N_{s+1} \right) N_{m-1} \quad (5) \end{aligned}$$

其中 $N_m = \sum_J N_{m,J}$, 表示振动量子数为 m 的 (包括所属各种转动量子数) 之分子数, N 为 1 克分子体积内分子总数, $B_{m,J}^{m',J'}$ 为 mJ 与 $m'J'$ 之间受激跃迁 (吸收或发射) 之几率, $P_{m,m'}$ 为振动弛豫过程中 V—T 转移之几率, $Q_{s,m}^{s',m'}$ 为受激振动模不同能级之间的能量交换 (即 V—V 过程) 之几率, $\rho(\nu_k \cdots)$ 为激光场之能量密度。

在 (5) 式中, 凡由低能级向高能级过渡的受激吸收过程, 对 W^* 贡献正值; 凡由高能级向低能级的受激发射过程, 对 W^* 贡献负值。

在我们的考虑中, 所要计算的, 仅仅是激光场给予分子体系的激活能量 W^* , 而不管这种能量积累在那一个振—转量子态上, 因此, 有关 $Q_{s,m}^{s',m'}$ 之项, 对于 W^* 不产生净余贡献。

有关振动弛豫过程 V—T 转移 $P_{m,m'}$ 之项, 均消耗分子共振受激吸收所积累的能量, 而不管它们是在那些能级上转移的。

考虑到以上三种情况, 可以得出由于共振吸收频率 ν_k 的激光光子, 在单位时间 (O—T) 内分子体系所获得的激活能量:

$$\begin{aligned} W_k^* &= r_k N_k h\nu_k \\ &= h\nu_k \left\{ \int_0^T \left[\sum_J B_{m,J}^{m+1,J'} N_{m,J} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + B_{m-1,J}^{m,J'} N_{m-1,J} \right] \rho(\nu_k \cdots) dt \right\} \\ &\quad - h\nu_k \left\{ \int_0^T \left[\sum_J B_{m+1,J}^{m,J'} N_{m+1,J} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + B_{m,J}^{m-1,J'} N_{m,J} \right] \rho(\nu_k \cdots) dt \right\} \\ &\quad - h\nu_k \left\{ \int_0^T N \left[P_{m+1,m} N_{m+1} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + P_{m,m+1} N_m + P_{m,m-1} N_m \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + P_{m-1,m} N_{m-1} \right] dt \right\} \quad (6) \end{aligned}$$

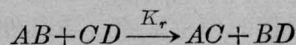
上式中的 $N_{m,J}$, 在原则上来说, 由于激光场与分子体系之间发生的是一种选择性的能量交换过程, 因此, 受激发的那些振—转量子态会出现对玻尔兹曼统计分布的偏离, 但为简单计, 作为零级近似, 可按玻尔兹曼统计分布处理。

如果激光场包含着多种频率之光子, 而且, 它们分别与分子体系中化学键不同本征频率相对应而发生共振吸收, 那么总的激活能量

$$W^* = \sum_k W_k^* = \sum_k r_k N_k h\nu_k \quad (7)$$

五、激光催化效应的解释

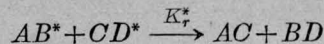
对于通常的化学反应



按 Arrhenius 公式有:

$$K_r = Z e^{-\frac{E_a}{kT}}$$

在激光场作用下, 分子体系获得激活能量 W^* , 降低了活化势垒, 此时, 激光化学反应:



其反应速度常数 K_r^* (其中 AB^* 及 CD^* 表示分子被激活) 为:

$$K_r^* = Z e^{-\frac{E_a - W^*}{kT}} = e^{\frac{\Delta r_k N_k h\nu_k}{kT}} K_r \quad (8)$$

因为

$$\frac{\sum r_k N_k h \nu_k}{RT} \geq 0 \quad (9)$$

所以

$$K_r^* \geq K_r \quad (10)$$

即激光可以起到加速化学反应进程之作用,其加速的能力,可由(8)式定量计算。

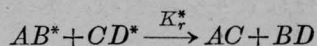
六、激光可使化学反应降温进行

按绝对反应速度理论,对于上述化学反应,其反应速度常数 K_r 可进一步表示为^[7]:

$$K_r = \frac{KT}{h} \cdot \frac{Q_{A \cdots B \cdots C \cdots D}}{Q_{AB} \cdot Q_{CD}} \cdot e^{-\frac{E_a}{KT}} \quad (11)$$

其中 K 为玻尔兹曼常数, h 为普朗克常数, Q_{AB} 、 Q_{CD} 、 $Q_{A \cdots B \cdots C \cdots D}$ 分别为初态分子 AB 、 CD 及活化络合物 $A \cdots B \cdots C \cdots D$ 之配分函数。

设上述化学反应在激光场作用下进行,激光场给予初态分子体系的激活能量为 W^* ,保持反应速度不变(即 $K_r^* = K_r$),那么,此时



之反应可在温度 $T' = \alpha T$ 的条件下进行,降温系数 α 可由下式求出:

$$\begin{aligned} & \frac{KT}{h} \cdot \frac{Q_{A \cdots B \cdots C \cdots D}}{Q_{AB} \cdot Q_{CD}} \cdot e^{-\frac{E_a}{KT}} \\ &= \frac{K\alpha T}{h} \cdot \frac{Q_{A \cdots B \cdots C \cdots D}^*}{Q_{AB}^* \cdot Q_{CD}^*} \cdot e^{-\frac{E_a}{K\alpha T} - \frac{W^*}{K\alpha T}} \quad (12) \end{aligned}$$

根据具体的化学反应,写出相应的配分函数的解析表达式(它们是温度 T 的函数),注意到 Q^* 与 Q 之区别(仅在于以 αT 置换 T),在给定的 W^* 之条件下,则可由(12)式求出降温系数 α ,因为总可以保证

$$e^{\frac{W^*}{K\alpha T}} \geq 1$$

所以能够证明,(12)式成立的必要条件是

$$\alpha \leq 1$$

即激光可以保证化学反应过程(在保持反应常数 K_r 不变的条件下)在降温的条件下进行。

七、激光化学反应中 Arrhenius 反应速度的一般公式

在以上讨论中,我们仅考虑了激光场给予分子体系的激活能量 W^* (即提高振动模之能量)对化学反应的影响(这种影响归结为削平化学反应之势垒高度)。实际上,特别是在气压较高(例如几百托)或凝聚态条件下,分子体系从激光场共振吸收的能量多少有一部分会通过 $V-T$ 过程而转变为分子体系的平动能(激光加热),这种效果归结为增加化学反应过程系统的温度。所以,在一般情况下,激光化学反应中 Arrhenius 反应速度公式为:

$$K_r^* = \frac{KT^*}{h} \cdot \frac{Q_{A \cdots B \cdots C \cdots D}^*}{Q_{AB}^* \cdot Q_{CD}^*} \cdot e^{-\frac{E_a - W^*}{KT^*}} \quad (13)$$

其中 $T^* = T + \Delta T$, T 为未加激光辐照前化学反应过程系统的温度, ΔT 为激光加热而增加的温度,配分函数 Q^* 是温度 T^* 的函数。

参 考 文 献

- [1] Н. Г. Басов, Е. П. Маркан и др., ДАН СССР 1971, 198, № 5, 104.
J. W. Robison; Spectros. Letters, 1972, 5 (10) 333.
- [2] N. G. Basov, A. N. Oraevsky, A. V. Pankratov, in "Chemical and Biological Application of Lasers" (C. B. Moore ed.) p. 203~229 (Academic press, N. Y. 1974); M. F. Goodmann, J. Stone and D. A. Dows, J. Chem. Phys. 65(12), (1976) 5052 等。
- [3] Arrhenius, Z. Physik Chem., 1889, 4, 226.
- [4] H. Pelzer and E. Wigner, Z. Physik. Chem., 1932; B 15, 445.
- [5] 参见 H. H. 谢苗诺夫:《论化学动力学和反应能力的几个问题》一书“关于活化能的量子力学计算”一文,科学出版社,1962年。
- [6] N. G. Basov, E. P. Markin, A. N. Oraevsky Kvant. Elektron., 1971, 2, 3.
- [7] 唐有祺:《统计力学及其在物理化学中的应用》,第 242 页,科学出版社,1974年。