

四、快速反应动力学

化学反应动力学研究的主要目的在于研究化学反应速率及化学反应机理。很少化学反应是由反应物直接碰撞而产生稳定的产物分子，大部分的化学反应是通过一系列中间步骤，产生一系列高活性的反应中间物的过程。这些中间物大部分是原子、自由基、离子或其他活性很高的分子。要深入研究化学动力学就必须设法检测到这些转瞬即逝的反应中间物的各种状态以及尽可能找出其浓度随时间的变化关系。

这些中间产物由于其活性很高，存在时间很短，浓度很低以及分析时受其他组分严重干扰（因为动力学体系一般都比较复杂，其他组分存在，尤其是浓度很高的较稳定中间物存在的干扰）等特点使检测工作造成了很大困难。为此就必须发展许多快速、灵敏高、分辨率大、专一性强的仪器设备来检测这些中间产物。

化学反应除了反应粒子的重排外，还伴随着能量的传递。有些反应甚至能量传递速率支配着化学反应速率。近年来的研究成果表明分子能量分布不同，将很大地影响反应动力学行为。因此研究不同能态分布对反应动力学的影响是化学动力学一个重要任务之一。

为此，应用近代物理学、电子学、光学的新成就来研究如何检测反应动力学各种性质各异的中间物及其能态就成了动力学很重大的而且令人神往的课题了。这些实验装置的研究成功也就成了近代化学动力学最主要成就之一。

有 3 位化学家因发明研究快速化学反应的技术而获 1967 年诺贝尔化学奖。他们是 M·艾根、R·G·W·诺里什和 G·波特。

德国物理化学家 M·艾根 (Eigen/Manfred, 1927—)。M·艾根是一个音乐家的儿子（他自己也是一位很好的音乐家），求学于格廷根大学。到第二次世界大战的最后阶段时，他还未满 18 岁。可是，陷入绝境的德国法西斯竟征集儿童入伍，M·艾根也作为一名高射机枪手短期服役于军队。后来他回到格廷根大学，1951 年在那里获得博士学位。1953 年，他来到普朗克物理化学研究所，最后升任所长。

1954 年 M·艾根提出所谓驰豫技术来研究极为快速的化学反应（发生在少于千分之一秒内的化学反应）。M·艾根的技术概括起来就是取一个在给定温度和压力下处于平衡的溶液。如果给溶液一个短暂的干扰，平衡将短时间里破坏又迅速地达到新的平衡。M·艾根用吸收光谱准确地研究了在这个很短时间内发生了什么。他使用各种方法干扰平衡，例如电脉冲，突然改变温度和压力，改变电场等。

他研究的第一个反应是从氢离子 H^+ 和氢氧根离子 OH^- 形成水分子的简单反应。对反应速率的计算弄清楚了单纯的 H^+ 和 OH^- 离子碰撞并不产生水。M·艾根进一步指出反应离子是意外的大离子 $H_9O_4^+$ 和 $H_7O_4^-$ ，它们分别是有 4 个水分子的水合质子和有 3 个水分子的氢氧根离子。由于这项成就，M·艾根和乔治·波特和罗纳德·诺里什共享了 1967 年诺贝尔化学奖。

英国化学家波特 (Porter/sir George, 1920—)。曾在利兹大学学习，第二次世界大战期间当了一名海军雷达军官。战后他在剑桥大学继续学习，并在那里获得哲学博士学位。

在 50 年代初期，波特是剑桥大学物理化学系的一名教师，该系系主任是

诺里什。他们共同研究超快速的化学反应。这使得他们两个与 M·艾根一起共享了 1967 年诺贝尔化学奖。

从 1949 年起，波特与他的老师合作发展了闪光分解新技术。所使用的仪器包括一个装有供研究的气体的长玻璃管或石英管。使它短暂地经受到从闪光管发出的强光脉冲，以引起气体发生光化学反应，所产生的自由基和激发分子仅能短暂地存在，但是可以用沿着反应管轴方向的二次闪光检出，用照片记录下反应混合物的吸收谱。用这种方法很多自由基的谱线都可以检定出来。

此外，也可将连续光束直接打在反应管上，聚焦于一个已知存在物的特殊吸收谱线上。这条谱线随时间的改变使得对发生的快速气体反应的速率作动力学测定成为可能。

后来，闪光光解法已扩大到液体和溶液、气体动力学以及诸如血红朊和叶绿素这样复杂生物分子的研究。

英国化学家诺里什 (Norrish/Ronald George Wreyford, 1897—1978)。在剑桥大学的学业由于第一次世界大战而中断，在此期间他在炮兵部队担任中尉。战后，他回到剑桥，于 1922 年毕业，1924 年获得哲学博士学位。后来留在剑桥任教师，1937 年升为教授，1965 年退休。

在 1949 年至 1955 年期间，他和他的同事波特开始研究多种非常快速的化学反应。他们对于某个处于平衡状态的气体体系进行研究，用超短的闪光照射这个体系。这引起暂短的不平衡，然后测量重新建立平衡所需要的时间。用这种方法可以研究只有十亿分之一秒时间内发生的化学反应。

结果，诺里什和波特共同分享了 1967 年诺贝尔化学奖金的一半，另一半归于 M·艾根，因为他独立地做了相同的工作。