

我国催化研究五十年

张大煜 (中国科学院感光化学研究所)

蔡启瑞 (厦门大学)

余祖熙 (南京化学公司)

闵恩泽 (石油科学研究院)

一、概 况

催化作为一门学科,既研究催化反应速率与机理等属于化学动力学方面的问题,也研究催化剂的制备方法、组成、结构与催化性能的关系等属于材料科学范畴的问题;其目标在于掌握各种类型催化剂的制备规律,并在分子水平上阐明催化剂的作用机理,从而为催化剂的选择乃至设计提供一定的科学依据。这门学科的发展将大大改变动力燃料工业、有机合成工业和化肥工业的面貌,并为利用化学反应开辟新能源及消除环境污染提供某些新的手段。

我国催化研究的发展过程,大致可分为四个发展阶段或时期。第一时期是解放前的三十年代至四十年代末。当时旧中国工业落后,化学研究基础薄弱,但已有少数催化研究工作,如二氧化硫的催化氧化,以及催化剂载体活性炭的吸附和活化处理研究等。在化肥工业方面,亦已采用了当时国际上先进的工业催化过程。

第二个时期是解放后到一九六二年。这时期我国工业建设百事待举,在燃料与化学工业中的原料路线是多样化的。我国在加速发展化肥工业的同时,也很快地建立起了石油炼制、石油化学及电石乙炔化学工业。一九五九年底,中国科学院在大连召开了第一次催化研究工作报告会,会上交流了建国十年来催化和化学动力学研究的成果,说明我国的催化研究队伍已经形成,且已具备了仿制国外工业催化剂或研制国外正在探索的催化剂和催化过程的能力,如氨合成铁催化剂、硫酸生产的钒催化剂、石油炼制中的铂重整催化剂、水煤气流化床合成燃料和化工原料的熔铁催化剂等。同时还初步开展了乙烯、丁二烯的络合催化聚合的研究。

一九五六年制订了全国十二年科研规划,有力地促进了各有关部门催化工作的发展。五十年代后期,有些高等院校设立了催化专业。五十年代末至六十年代初又增设了一些研究机构。

这时期我国的催化研究逐渐和各有关学科互相渗

透、促进发展,在催化研究中应用了产物的快速痕量分析技术(如色谱、光谱等);建立了高真空吸附技术、X射线粉末衍射、磁性测量、差热分析、质谱和红外光谱等技术;创办了我国第一种以交流催化和化学动力学为主要内容之一的《燃料学报》。

第三个时期是一九六二年至一九七六年。一九六二年后,我国石油资源的开发获得了重要进展,这在很大程度上改变了我国燃料、化学工业的原料路线,使得催化的研究比较集中在石油炼制和石油化工方面。

在动力燃料化学方面,水煤气合成汽油的研究和发展暂告一段落,重点转移到石油炼制工业各种催化剂和催化过程的研究。在这一时期,我国靠自己的力量发展了一系列国外已有的石油炼制催化剂和催化工艺。如流化床催化裂化,以及硅铝微球催化剂的制备工艺;广泛地开展了加氢精制、加氢裂化等新型催化剂的研制,并取得了可喜的成果;加强了重整催化剂和分子筛裂化催化剂的研究工作。

在合成氨工业催化剂的研制方面,取得了重大的进展。六十年代净化新流程三个催化剂的研制成功,使我国净化流程从四十年代水平提高到六十年代水平。接着又研究了以气态烃和轻油为原料的大型合成氨厂所需的整套催化剂(共九种),并以此装备了我国自行设计和建设的年产30万吨合成氨装置。

六十年代前半期,我国各有关部门的催化研究力量不断加强,逐渐形成各自的特色,发挥了跨系统的协调作用,缩短了我国发展炼油和化工催化新工艺的周期,同时也加快了催化学科的发展。

六十年代初在总结建国以来有关合成燃料、石油炼制及合成材料等大量催化研究实践的基础上,在化学吸附与催化作用的基础研究和金属有机配位化学、物质结构化学键理论等有关学科发展的启示下,学术思想逐渐活跃起来,于一九六三年第二次全国催化会议期间提出了多相催化作用中表面化学键理论研究和配位络合活化催化作用概念等研究方向。一九六五年,络合催化成为催化和化学动力学这两个重点科研

项目共同探讨的研究方向，这在国际上起步是比较早的。此时期催化研究方法和手段有了不少改进。

十年动乱，我国催化基础研究实验装置受到严重破坏，许多理论研究工作被迫中断。但也不是全然无所作为的。较为突出的是“化学模拟生物固氮”研究。这项研究是各有关单位进行大协作开展起来的一个达到较高水平的仿生催化研究项目。

第四个时期是从一九七六年至今。“四人帮”粉碎后，催化研究面貌有了根本的变化，基础研究得到了逐步恢复和加强，催化剂研制和催化工艺的研究面更为宽广，做出了不少有价值的工作。例如，石油炼制工业迫切需要的提升管催化裂化工艺，以及新型Y型分子筛微球裂化催化剂；多金属重整催化剂；合成氨工业的A110型催化剂；适应我国大量高砷硫铁矿制酸的耐砷V106型生产硫酸钒催化剂；高效合成甲醇催化剂；烯烃聚合高效催化剂；双烯烃定向聚合三元镍系和稀土系催化剂；丁烯氧化脱氢催化剂；乙苯脱氢催化剂；邻二甲苯氧化催化剂；羰基合成催化剂；甲苯歧化催化剂；碳素纤维脱氧制纯氢催化剂；甲醇脱氢电解银催化剂；乙烯环氧化银催化剂；含稀土的催化转化催化剂；环境保护方面应用于消除有害物质的蜂窝型催化剂等的研制工作，均取得了可喜的成果。

研制成功的合成氨催化剂，经过不断改进，陆续在引进的大型氨厂中使用，使用结果表明，这些催化剂的性能已达到国外同类型的水平。为七十年代引进的石油化工厂配套研制了三十九种催化剂，取得了成功。其中已有十种应用于生产。第二阶段已有较好基础的水煤气合成工作现在重新获得重视，并着手开展一碳化学的研究。

此期间，我国催化研究技术有了新的发展。催化剂的活性评价和动力学研究的实验技术已向微型快速和自动控制方向发展，并注意应用多种现代物理实验方法对催化剂的组成、结构与催化性能间的关系做综合考察，包括程序升温脱附、电子显微镜、X光粉末衍射、X光光电子能谱(XPS)、俄歇电子能谱(AES)、穆斯堡尔(Mössbauer)谱、电子自旋共振、红外光谱和激光喇曼光谱等。七十年代末，建立了多功能交叉分子束实验装置以及化学发光、激光诱导荧光、流动余辉、化学激光法等微观动力学研究装置，并开展了微观动力学的研究。此时，除上述实验技术与方法外，化学反应速率的量子理论也有所深入，量子化学和计算技术在催化研究中的应用也取得了一些成效。

七十年代后半期以来，催化和其他有关学科的进一步互相渗透，大大促进了各学科的发展，尤其是边缘科学领域(如仿生催化、光电催化、微观动力学、激光化学等)的开拓。

一九八一年在成都召开了我国“催化与化学动力学”第一次学术报告会，一九八二年八月在大连举行了中、日、美有关能源的催化学术讨论会，都提出了不少有一定特色的学术论文。一九八〇年起又创办了《催化学报》。

从以上可以看出，我国催化研究在为经济建设服务和发展学科方面成绩是相当突出的，尤其是，自力更生地在石油炼制和氮肥工业两个方面各建立了一套比较完整的催化剂体系和催化工艺流程，在重有机合成和高分子合成方面掌握了不少重要的催化剂，并带动了催化和化学动力学基础研究的深入开展，促进了新的学术见解的形成。

二、催化化学基础研究

下面将从四个方面来回顾我国催化基础研究工作。

1. 多相催化

国内多相催化的基础研究基本上都是结合工业上重要的催化剂的发展来进行的。

在金属催化剂方面，早期曾对水煤气合成汽油的铁系、钴系催化剂进行过系统的研究，探讨了铁催化剂上有亚甲基生成的反应机理；阐明了硅酸钴的形成对 Co/SiO_2 催化剂表面孔隙结构以及对化学吸附的影响，并从吸附等压线观察到CO的三种吸附类型。在氨合成铁催化剂方面，观察到氢吸附对氮吸附及反应速度有影响。进行了铁催化剂上固氮模型的研究，提出了 N_2 在 $\alpha\text{-Fe}(111)$ 晶面7-Fe原子簇的直插式、斜交式以及平躺式的吸附模型，并用量子化学EHMO近似计算以及激光喇曼光谱和红外光谱综合考察，检验了这些模型。开展了氢的程序升温脱附谱及活化吸附态的研究，对铁催化剂上氨合成的反应机理提出了新的见解。开展了EDA型(碱金属助催的和铝促进的)氨合成铁催化剂的研究。对于铂重整和含铂的多金属催化剂的研究，所提出的链烷在铂重整和 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上脱氢芳构化机理，能较满意地解释异构芳烃分布规律，最近又对烷烃在铂催化剂上异构化反应机理进行了研究。用红外光谱考察了Pt/ Al_2O_3 上铂的分散度以及水的共吸附对CO吸附总的影响，并与Ru/ Al_2O_3 上CO吸附的红外光谱进行了比较，加以理论解释。用XPS、化学吸附、脉冲反应、程脱等方法研究了Pt/ TiO_2 和Pt/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系中金属-担体的强相互作用，也研究了后一种催化剂体系表面性质对反应性能的影响。此外，还用XPS技术研究了Cu/ SiO_2 和铈催化剂的表面化学成分和表面性质。

在金属氧化物催化剂方面，用漫反射光谱和微型反应器等技术考察了NiO- $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中

NiAl_2O_4 尖晶石的生成对吡啶加氢脱氮活性的影响。研究了 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的组成和电导率与脱氢芳构化活性的关联,后来又总结出新的半氢化根机理。围绕丙烯氨氧化研究发展了钼铋系和铁铋系两种催化剂,发现钼铋系掺入助催化剂时,应同时调整表面氧化-还原性能和酸碱性能才能奏效;还用 ESR (电子自旋共振) 方法详细地研究了丙烯氨氧化催化剂的结构性能与制备方法的关系。用 ^{14}C 标志和 ESR 方法,证明选择氧化活性中心上的结碳是铁铋氧化物催化剂失活的主要原因,表面活性晶格氧参与“还原-再氧化”循环过程。在丁烯氧化脱氢方面研究过磷-铝-铋系、锡-磷-锂系和铁酸盐尖晶石等系催化剂,考察了活性相的本质、价态和化学环境、顺磁性中心和脱附谱图,并将这些物理化学性质与催化活性相关联,以探讨氧化脱氢反应机理和催化活性中心的可能结构,在 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-SnO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 和 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ 等类型催化剂上,以邻二甲苯制苯酐等过程为对象,研究了反应条件与催化剂活性集团结构、主反应机理与反应条件之间的耦合和适应关系。在乙炔化学方面,研究了乙炔气相水合制乙醛流化床氧化铈催化剂及其反应机理;对于乙炔合成苯的负载型氧化铬和氧化铈催化剂,考察了炔烃分子结构和空间位阻与环聚反应活性及反应产物分配的关系,从而提出了催化反应机理。在稀土催化剂方面有用于氨的氧化的钙钛矿 (ABO_3) 型非铂催化剂的研究,结果表明催化剂活性与晶格缺陷有密切关系,还对 La-Sr-Mn-O 、 La-Co-O 催化剂对 CO 的氧化进行了研究。

我国化学工作者在第二时期中就开始对固体酸催化剂和硅酸铝等进行过大量的工作,并注意到酸性表面的非均一性概念。

在 Y 型、X 型和 A 型分子筛方面有,由高岭土转化或由江浮石转化制 Y 型沸石并探讨其转化机理;用热压一次交换法制稀土 Y 型分子筛,并测定骨架外阳离子位置;用常压盐碱法把斜发沸石改型成类 Y 型,并探求其改型机理;研制超稳 Y 型沸石;用程序升温脱附、量热滴定法、高温 NH_3 吸附法和指示剂法测定各种 Y 型沸石的表面酸性或酸强度分布;用红外光谱法结合丁胺滴定法研究了 NaOH 与 LaHY 沸石表面酸中心的作用机理及酸性表面性质;研究了分子筛对水蒸汽的吸附和阳离子交换的 A、X、Y 型沸石骨架振动的红外光谱;用层厚法测定分子筛催化剂的物化性质。

在丝光沸石方面有,用在甲苯歧化、二甲苯异构化和 C_6 芳烃临氢异构化的丝光沸石催化剂的研制,化学组成的确定;用 X 射线衍射评价异构化催化剂性能;用吸附-差热技术考察丝光沸石表面酸性与吸

温度的关系等。

ZSM 为新型分子筛催化剂,这方面的研究包括,用乙二醇或乙醇等合成 ZSM-5 沸石分子筛;用量热滴定法、电位法、红外光谱法研究 HZSM-5 沸石的酸性;将 ZSM-5 型分子筛用于甲苯液相异构化、甲苯甲基化生成对二甲苯、苯的乙基化、甲醇制高辛烷值汽油和选择重整。还有 ZSM-5 分子筛的合成并以此为担体制成减压蜡油一段加氢降凝催化剂的研究。

2. 络合催化及其他

过渡金属络合物或盐类所催化的大多数反应,其全过程始终受到催化剂活性中心配位络合作用的影响。络合活化的理论概念可用于关联过渡金属化合物催化剂的均相催化作用、多相催化作用和金属酶催化作用三大领域;而过渡金属原子簇络合物的络合催化作用可用于关联过渡金属催化剂的对结构敏感的类型多相催化作用。国内总结出来的络合催化理论概念进一步指出,在双中心氧化还原络合催化作用中,存在通过桥式配位体促进电子传递的效应,或实现电子与能量偶联传递的效应。电子与能量偶联传递的理论概念,可用于关联酶催化作用中 ATP 驱动的电子传递与使用过渡金属络合物为催化剂的电催化或光电催化作用中的电子与能量的偶联传递。

国内许多单位曾进行络合催化的应用研究和基础研究,例如,用于丁二烯、异戊二烯定向聚合和共聚的稀土系催化剂,发现在 $\text{LuCl}_3\text{-R}_3\text{Al}$ 体系中添加醇类可使活性得到显著提高;用于烯烃定向聚合和乙丙共聚的铁系、钴系、镍系、钛系、钒系,齐格勒-纳塔型催化剂;用于烯炔羰基合成的雷贝型铁系、钴系以及铈系邻氨基苯甲酸络合物催化剂;甲醇制醋酸的铈系催化剂,乙烯氧化取代制乙醛及醋酸乙烯醋的 $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$ 系催化剂和负载型钨系催化剂;丁二烯环化齐聚的镍络合物催化剂;均相加氢钴系络合物催化剂;乙炔三聚催化合成苯的氧化络、氧化铈催化剂;乙炔水合制乙醛的铈系、铜系催化剂;高分子负载的钨系、铈系络合物的烯键加氢催化剂等。

3. 固氮酶催化作用及其化学模拟,电催化和光电催化

国内一九七二年以来开展的化学模拟生物固氮的研究,其中有不少工作是与催化有关的。

一九七三年,国内有两个单位不约而同地提出两个大同小异的固氮酶活化中心的原子簇结构模型和 N_2 的多核络合活化方式,并用以阐明固氮酶各种底物的酶促还原反应机理。这两个原子簇结构模型的提出,在国际上还是比较早的。于一九七八年,这两个单位又将上述两个模型分别演进为大同小异的李合双网兜型的原子簇结构模型和并联双座活口双立方烷型

的原子簇结构模型,能较好地说明各种底物的酶促还原机理,并成功地预言了腈、异腈和分子氮都有形成 $\mu_3(\eta^2)$ 型络合物的可能。

根据上述两个模型,他们设计了三个合成方案,并合成了三个系列的铁钼辅基模型化合物。所制得的模型化合物结晶或粗结晶样品与 UW-45 重组,在不同程度上都具有使乙炔还原为乙烯和 N_2 还原为氨的酶催化活性;其中有些样品对 KBH_4 还原乙炔为乙烯具有相当高的化学催化活性和选择性,接近天然 FeMo-Co(铁钼辅基)在相同条件下的水平。

他们还提出了关于固氮酶反应中 ATP 驱动的电子传递机理的新看法,并设计了实验初步验证了其中的一个基本假设,即 ATP 能与 $Fe_4S_4^*$ 电子传递中心络合,并促进其电子输出,而电子输出反过来又促进 ATP 的水解。

此外他们还合成了分子氮络合物 $Mo(N_2)_2(\sigma_2P-CH_3, CH_3P\phi_2)_2$,探讨了氢基络合物对分子氮络合物的还原能力,以及 UW-45 的柱层析提纯和与铁钼辅基模型化合物的重组。

国内关于电催化方面的工作,目前主要是电化学工作者在进行,但催化工作者也逐渐进入这个边缘领域。

关于光合作用人工模拟和光电催化分解水的工作,目前尚处于探索阶段。例如,模拟光合作用,以金属卟啉类化合物为光敏剂,三乙醇胺为电子给体, K_2PtCl_6 为催化剂,2,2'-联吡啶为助剂,在紫外光照射下还原 H_2O 放出 H_2 ;加入曲道(Trion X-305)表面活性剂做成胶束溶液体系,提高了放 H_2 能力。

考察了 2,2'-联吡啶—氯化铑—铂的三乙醇胺— H_2O (D_2O)溶液光解 H_2O 体系的放 H_2 (D_2) 机制,观察到 Rh 价态的循环变化,Pt 的存在防止了低价 Rh 的积累;考察了 Rh(bpy) $_3Cl_3$ -Pt/TiO $_2$ 体系,Pt/TiO $_2$ 的加入增加放 H_2 量,光谱证明有 Rh(bpy) $_3^+$ 产生;观察到 RuO $_2$ 粉末在 pH=4 的水溶液中,具有光解 H_2O 放 O_2 的活性;以 n-TiO $_2$ 为阳极, α 、 β 、 γ 、 δ -四苯基卟啉 Mn、Zn、Cu、Pt、Ni 等溶于有机溶剂并涂于 Pt 箔上做阴极,考察了碘钨灯光照电极产生的光电流等等。

4. 量子化学在催化研究中的应用

七十年代以来,我国科学工作者将量子化学中的一些近似计算方法应用到催化研究中,为检验反应物分子在催化剂活性中心上的络合活化模式和反应中间态的结构模型,提供了一些论据。

应用 EHMO 法对催化体系进行量化计算,例如对 Pt(100)面上 CO 吸附进行处理,计算了 Pt-Pt, Pt-H, Pt-C 等二元体系的平衡核间距和离解能,假

设了三种吸附模型分别进行计算;在 H 对角矩阵中引入经验项作为校正因子,对 EHMO 法作了改进,并推广应用于同核和异核双原子分子和多原子分子;对 C $_4$ -C $_7$ 烷烃的各种三次甲基吸附态进行计算,求得三次甲基吸附基的平衡构型。计算了氧原子、氧分子吸附在若干代表 Ag(111)表面上不同位置的银原子簇间的位能曲线或位能面。研究和计算了环丙烯、 N_2 、HNC 和乙炔等固氮酶底物的两种 $\mu_3(\eta^2)$ 型络合方式和分子氮还原加氢中间态,其中环丙烯以双(准)端基加单侧基型络合比单(准)端基加双侧基型络合在能量上有利得多。计算七铁原子簇对氮分子的活化作用,提出相应的活性中心模型,并计算 Fe-H 的电荷分布和 FeN $_2$ 、HFeN $_2$ 的电子结构。探讨了 Pt $_3$ 和 Pt $_4$ 原子簇和 CO 的轨道相互作用,CO 吸附时的成键性质和 d 电子的作用以及 CO 活化问题。

应用 CNDO/2 法对催化体系进行量化计算,例如,以自编的包括几何优化的 CNDO/2 程序,采用 SP 基集合,引入改变电负性的氢原子 L,采用 Si(OL) $_4$ 或 Al(OL) $_4$ 的 Si(或 Al)氧四面体模型;计算了十九个硅铝催化剂模型;计算了 NH $_3$ 在 HY(Si/Al=2.4)沸石上吸附的性质;计算骨架硅铝比变化时 NH $_3$ 的吸附热及质子在 NH 和晶格氧间的迁移变化;对过渡金属氢基络合物 HCo(CO) $_4$ 及 HCo(CO) $_3$ (PH $_3$) 的电子结构进行了计算;对三铁核羰基原子簇络合物及其催化活性进行研究,探讨 Fe $_3$ 原子簇催化剂的结构和性能及催化机制,计算了烯烃电荷分布,分子轨道及其能量,并用微扰理论对计算结果作了处理。

此外,还有用量子化学键参数探讨过渡金属——膦系催化烯烃低压氢甲酰化中的活化规律;用 LEPS 法对一些常见的多相催化反应中的吸附过程的位能面的计算和用改进的 DIM 法对 H $_2$ +X, X $_2$ +H(X=F, Cl)反应位能面的计算。

国内关于分子轨道对称守恒原理的科研成果对于催化作用的研究具有重要意义。可以预期,量子化学中配位场理论、分子轨道的图形理论和正多面体分子轨道理论,这三个方面的科研成果也将会在络合物催化剂,特别是在原子簇络合物催化剂的研究中得到应用。

三、催化反应动力学

催化反应动力学在化学动力学中占有重要的地位。以下,从多相催化反应动力学、均相催化反应动力学两个方面,回顾我国催化工作者所做的主要工作。

1. 多相催化反应动力学

我国在多相催化反应动力学方面的研究范围较广。在固体酸催化剂的催化反应动力学研究方面,五十年代末,即以异丙苯的裂化为控制反应,用动力学方法考察了吡啶毒化硅铝催化剂的情况,从而推断出表面存在的酸中心类型。近年来,这方面的工作有 α -苯乙醇脱水催化剂的评选和动力学研究,以及微型断流催化色谱技术-乙醇催化脱水的动力学等。在负载型的过渡金属化合物催化剂的动力学研究方面,对甲醇在铈络合物/活性炭催化剂上气相羰基化合成醋酸的动力学和丙烯在负载型高效催化剂 $Ti(OR)_xCl_{4-x}/MgCl_2/C_6H_5CO_2C_2H_5$ ($x=0.1$)上聚合反应动力学进行了研究。在半导体型的过渡金属氧化物、硫化物催化剂的动力学研究方面,有二氧化硫在工业钒催化剂上氧化反应动力学的研究,石油馏份加氢精制的动力学模型和计算程序,丙烯在钨铋系催化剂上选择氧化为丙烯醛的动力学,钨系多组分催化剂上的丁烯-2氧化脱氢动力学,乙苯在国产(315)催化剂上的催化脱氢动力学,变换反应动力学和高压下Zn-Cr催化剂上合成甲醇的动力学研究等。过渡金属及IB族金属催化剂的动力学研究有:铂重整条件下烃类转化的机理和动力学,流动循环法研究环己烷在铂重整催化剂上的脱氢反应动力学;在西南七号催化剂上天然气水蒸汽转化的动力学,甲烷水蒸汽反应的动力学,正庚烷在银-铝酸盐催化剂上水蒸汽转化动力学,Zn₁₀₇催化剂上加压甲烷蒸汽转化反应动力学;甲醇在电解银催化剂上氧化制甲醛的动力学;A₁₁₀型合成氨催化剂还原动力学的初步研究,在双促进铁催化剂上氨合成反应机理与动力学方程,工业氨合成催化剂氨合成反应的机理和动力学方程的探讨等。

对于氨合成反应机理与动力学方程的研究,近几年来取得了很有意义的进展。其中,从比较合理的微观机理出发,推导出相应的动力学方程式,该方程在形式上与темкин推广式一致,二者仅差一氢吸附常数项,但微观作用机理与动力学参数的物理意义则有重要的不同。

多相催化反应动力学方面属于比较基础性的工作有:复杂反应网络动力学模型的建立与解析,脉冲反应条件下的动力学模型与分辨,脉冲反应条件下的吸附与表面反应动力学参数,纤维催化剂的应用及其理论研究,原颗粒度催化剂的研究与反应器的数学模型,对十一种催化反应在三价钨系稀土催化剂上的活化规律性的探讨等。

2. 均相催化反应动力学

均相酸碱催化反应动力学方面的研究工作有:有机酸与醇在外加强酸时酯化反应和聚酯反应动力学,提出新的酯化反应氢离子催化机理;丙酮浓溶液的酸催化溴化和碘化反应动力学等。对于苯乙烯阴离子聚合反应动力学与分子量分布的研究,应用几率方法推导而得的加聚反应统计理论,对没有终止反应的聚合过程,即活性高聚物体系的反应动力学与分子量分布进行处理,得到了不同引发速度的分子量分布式。

在均相配位络合催化作用方面,动力学研究工作有:钴磷催化剂丁醛加氢的动力学,丁二烯均相催化环二聚反应的动力学,以5-叔丁基咪喃甲酸铬作为催化剂的羧酸和环氧化合物的加成酯化反应动力学等。

(参考文献 140 余篇从略。)

最短的激光脉冲

贝尔电话公司实验室的激光专家申克(Shank)等得到了持续时间约为 30×10^{-15} 秒的超短激光脉冲。它仅为申克、福克(Fork)和格里恩(Greene)去年取得的创纪录的短脉冲的1/3左右。这种脉冲不但持续时间短,光束长度也只有约9微米,一共14个波长。

在早期实验里,申克等人取得的 90×10^{-15} 秒的脉冲是由染料激光器产生的。

根据测不准原理,光脉冲持续时间乘以谱宽(波长范围)不能小于

一个定值。这给激光脉冲的持续时间规定了下限。大多数激光器狭窄的谱宽使它们的最短脉冲局限于微微秒(10^{-12} 秒)范围。染料激光器之所以能发射出短得多的脉冲,是因为它发射的脉冲波长范围较广。

为了进一步将脉冲宽度压缩到 90×10^{-15} 秒以下,申克、福克以及杨(Yen),斯托兰(Stolen)、汤姆逊(Tomlinson)等人不得不进一步增大谱宽。他们让 90×10^{-15} 秒长的染料激光脉冲通过一小段光纤,光纤的长度大约是激光束波长范围的3倍。在重新校准通过光纤的激光束以后,他们再用光栅将脉冲压缩到 30×10^{-15} 秒左右。

产生超短脉冲不仅是创纪录的问题,发展产生微微秒级脉冲的实用技术,已为研究半导体器件,生物细胞和化学反应中的超高速过程开辟了道路,申克说,“不论是在物理学、化学还是生物学上,一系列尚未探明的效应都发生于反应最初的 $30 \sim 10^{-15}$ 秒内。”实际上,微微秒级现象的研究如今已成为许多学术讨论会的议题。第三次微微秒级现象讨论会于6月16~18日在巴伐利亚的加米施-帕滕基兴(Garmisch-Partenkirchen)举行。

[郑锡荣据 *New Scientist*, 94, 1304 (1982)]