



## 我所化学反应共振态研究获重大突破

www.dicp.cas.cn 发布时间: 2015-01-04 供稿部门: 1102组、科技处

【大】【中】【小】

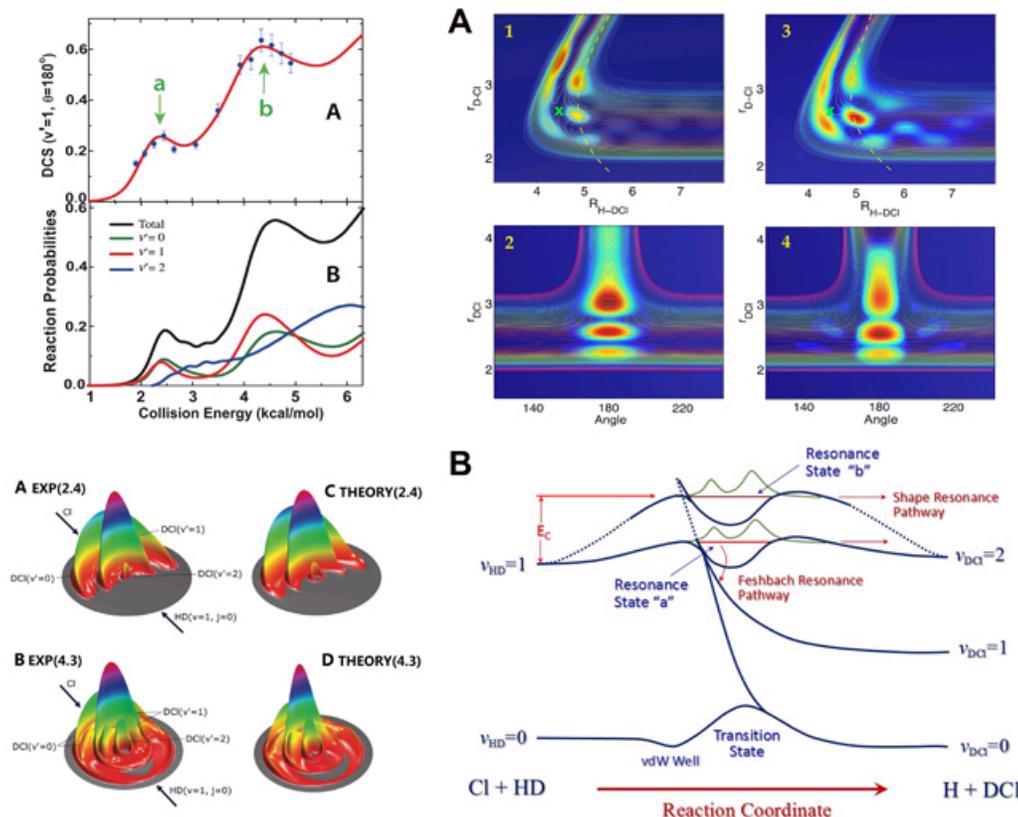
近日, 我所分子反应动力学国家重点实验室杨学明院士、张东辉研究员领导的研究团队在分子反应动力学研究工作上又获突破性进展。由该实验室肖春雷、孙志刚、杨学明、张东辉等撰写的论文, “*Extremely short-lived reaction resonances in  $\text{Cl}+\text{HD}(v=1)\rightarrow\text{DCl}+\text{H}$  due to chemical bond softening* ( $\text{Cl}+\text{HD}\rightarrow\text{DCl}+\text{H}$ 反应中化学键软化所引起的超短寿命反应共振态)”, 发表于1月2日出版的《科学》杂志上(*Science* 347, 60 (2015)), 该研究工作极大地提高了科学家们对化学反应共振态的认识。

化学反应动力学研究的一个根本任务是认识反应过渡态是如何控制化学反应的速率和产物分布, 因此直接观察反应过渡态长期以来一直被认为是化学科学研究中的一个“圣杯”。但是由于反应过渡态寿命非常短(飞秒数量级, 1飞秒等于 $10^{-15}$ 秒), 实验上直接观测这些短寿命化学反应过渡态是极其困难的。而反应共振态是化学反应体系在过渡态区域形成的具有一定寿命的准束缚态, 它提供了一个让实验直接观察化学反应在过渡态附近行为的契机, 因而几十年来寻找反应共振态一直是反应动力学研究的一个备受关注的重要课题。此外, 化学反应共振态能极大地影响化学反应速率和产物量子态分布, 可以帮助我们进一步提高对化学反应中动态过程的认识和理解。在更深的层次上, 因为共振态是一个量子力学现象, 研究反应共振态还可以帮助我们认识量子力学是如何直接影响化学反应动态过程的, 这对于我们从根本上如何理解化学反应过程具有非凡的学术意义。

在上世纪70年代, 理论动力学家通过在模型势能面上简单量子动力学计算指出了反应共振态存在的可能性。1984年, 李远哲等人首次利用交叉分子束实验装置在 $\text{F}+\text{H}_2$ 反应中观测到了 $\text{HF}(v=3)$ 的前向散射现象。当时人们普遍认为直接反应中的前向散射就是共振态的充分证据, 因此他们认为在该反应中找到了反应共振态存在的直接证据, 在当时引起了很大的轰动。1986年李远哲和Herschbach, Polanyi同获诺贝尔化学奖, 而 $\text{F}+\text{H}_2\rightarrow\text{HF}+\text{H}$ 反应则成为一个经典的教科书例子。但是, 这一推测一直没有被精确的动力学理论所证实。相反地, 90年之后, 更为精确的理论研究发现直接反应中的前向散射并非一定是由共振态所引起的, 并对 $\text{F}+\text{H}_2$ 体系的反应共振态推论提出了质疑。2000年, 台湾原子与分子科学研究所刘国平等人首次在 $\text{F}+\text{HD}\rightarrow\text{HF}+\text{D}$ 反应积分截面随反应能变化的曲线上观察到一个有反应共振态所引起的明显台阶, 证实了化学反应中确实存在共振态。2006年以来, 中国科学院大连化学物理研究所分子反应动力学国家重点实验室杨学明、张东辉领导的研究团队在 $\text{F}+\text{H}_2/\text{HD}(v=0)$ 反应共振态研究中取得了一系列重要成果。他们利用自行研制的具有国际领先水平的高分辨交叉分子束装置, 理论上通过高精度势能面的构造和精确量子动力学计算, 并通过实验与理论的高度结合, 在 $\text{F}+\text{H}_2\rightarrow\text{HF}+\text{H}$ 反应中观察到了由反应共振态所引起的 $\text{HF}(v=2)$ 前向散射现象(*Science* 2006), 成功解释了李远哲等人首先发现的 $\text{HF}(v=3)$ 前向散射的非反应共振态动力学机制(*PNAS* 2008), 实现了在光谱精度对 $\text{F}+\text{HD}\rightarrow\text{HF}+\text{D}$ 反应共振态的研究(*PNAS* 2008), 并通过理论预测, 首次在 $\text{F}+\text{HD}\rightarrow\text{HF}+\text{D}$ 反应实验上观察到了化学反应分波共振态, 即反应共振态的转动结构(*Science* 2010)。另外, 世界上其他动力学实验研究小组还在几个多原子反应体系中发现了反应共振态的可能迹象。这些研究都大大提升了对化学反应共振态的认识, 并且得到了一些共振态研究普遍性的重要结论, 如反应共振态往往能产生前向散射现象, 并在后向散射随碰撞能变化关系上呈现振荡结构, 但前向散射和振荡现象并非只能由反应共振态所引起; 因此, 要严格证实反应共振态需要在高精度势能面上开展量子动力学研究, 在总反应几率与碰撞能关系上找到振荡现象, 并找出对应的共振态波函数。在这一研究课题上, 分子反应动力学国家重点实验室研究小组发展了一整套系统的实验和理论相结合的方法来研究和寻找化学反应共振态。同时, 随着上述共振态研究的不断深入, 一些更深层次的问题出现在他们面前: 反应物振动激发对共振态有什么影响? 是否能在 $\text{F}+\text{H}_2/\text{HD}$ 这一特殊反应以外的三原子反应中找到共振态? 一个更有意义的科学问题是: 化学反应共振态是否真的是很稀有的?

2013年, 肖春雷、杨学明等人通过自主研发窄线宽的OPO激光, 在利用Stark-induced adiabatic Raman Passage (SARP)技术高效制备振动态激发分子方面取得了重大进展, 对 $\text{D}_2$ 分子从 $(v=0, j=0)$ 到 $(v=1, j=0)$ 的激发取得了高于90%的效率。这个发展使他们掌握了利用Raman激发在分子束中高效制备振动激发态 $\text{H}_2/\text{HD}$ 的技术, 使在交叉分子束中研究振动激发 $\text{H}_2/\text{HD}$ 分子的反应散射动力学成为可能。利用该实验技术, 他们首先对 $\text{F}+\text{HD}(v=1)$ 反应进行高分辨交叉分子束研究, 发现一定的前向散射信号, 并在后向散射信号随碰撞能的变化曲线上存在振荡现象。为解释实验发现, 张东辉等人利用他们提出的势能面多级构造法构造了 $\text{F}+\text{H}_2$ 体系目前最为精确的势能面。在新的势能面上, 理论与实验取得了高度吻合。理论研究发现实验所观察到的振荡现象是由束缚在产物 $\text{HF}(v=4)$ 绝热振动曲线上的两个全新的共振态所引起的。更有意义的是, 研究发现 $\text{HF}(v=4)$ 绝热振动曲线在反应物端与 $\text{HD}(v=1)$ 态相关联, 因而这些共振态只能通过 $\text{HD}$ 的振动激发来产生, 而不能通过平动能的增加。这些研究表明对于化学反应, 分子振动激发不仅提供能量, 也能开启新的反应通道, 从而使我们能观察到在基态

反应中所无法观察到的共振现象。这项研究同时证明了F+HD振动激发反应中也有共振现象的存在。通过这一系列的研究，我们理解了F+H<sub>2</sub>的反应共振来自于反应势垒后存在的量子共振态，是一种很特殊的量子动力学现象。而一个更有普遍意义的科学问题：量子共振态是否存在于更多的反应体系中？他们的可能机理是什么？



最近，肖春雷、杨学明等人又利用该技术研究了Cl+HD( $v=1$ ) $\rightarrow$ DCI+H反应。前人的研究工作表明这一反应在HD处于基态时是没有任何共振现象的迹象的，这与F+H<sub>2</sub>反应体系有很大的差异。肖、杨等人利用他们实验室发展的后向散射光谱（BSS）技术发现了后向散射的DCI产物信号随碰撞能的变化曲线上存在着明显的振荡现象，但前向散射信号非常小。为解释这些实验现象，孙志刚、张东辉等人重新构建了该反应高精度的势能面，在此基础上开展了精确的量子动力学计算。理论研究找到了反应共振态波函数，确认了该反应中共振态的存在，从而首次在F+H<sub>2</sub>体系以外的三原子反应中发现了反应共振态。与以前在F+H<sub>2</sub>体系中发现的Feshbach共振态不同，新发现的共振态兼有Feshbach共振态和Shape共振态的性质，因而寿命只有20 fs左右，大大短于F+HD反应共振态的寿命（100 fs）。理论分析表明，由于H与DCI的相互作用，过渡态区域D-C1化学键在第二振动激发态( $v_{\text{DCI}}=2$ )的绝热势能曲线上明显被“软化”，使得该绝热势能曲线在反应过渡态区域形成一个明显势阱，这与HD基态反应中过渡态区域明显存在的势垒有很大的差别。由于Cl+HD( $v=1$ ) $\rightarrow$ DCI+H反应主要是沿着该绝热势能曲线进行，共振态对其有重要影响，从而使该化学反应显现出明显的化学反应共振特征。研究还发现共振显著提升该化学反应的反应速率常数并且极大地影响了产物的振转态分布，因此对于认识该化学反应有着重要的意义。

进一步的理论分析表明，此类化学键“软化”现象是由于反应过渡态附近的非谐性所导致的，而几乎所有的化学反应的过渡态附近都存在非常大的非谐性，因而往往能在振动激发态绝热势能面上造成一定的势阱，并有可能支持共振态。比如说，在另外的反应通道，Cl+HD( $v=1$ ) $\rightarrow$ HCl+D，理论研究发现了同类反应共振态的存在。因此，这类化学反应共振态并非是稀有的，可能具有相当的普遍性。因此，化学反应共振态在反应物振动激发态反应中很可能是一个普遍现象，这对于化学反应动力学研究具有重要的学术意义。这项研究还能大大帮助我们认识燃烧化学等过程中普遍存在的分子激发振动态反应的动力学真面目。从上述理论与实验紧密相结合的研究中，我们揭示了物理化学家们长期寻找的化学反应共振态的“新机理”——化学键软化，这项研究大大扩展了我们对化学反应共振现象的认识和理解，为今后的化学反应共振态研究指明了一个新的方向。

该项研究得到了国家自然科学基金、科技部和中科院重大突破择优支持的资助。（文/图 张东辉）

[【打印】](#) [【关闭】](#) [【返回】](#)