

大连化物所在F+HOD反应中发现化学键软化共振

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/14586.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

近日，中国科学院院士、中科院大连化学物理研究所分子反应动力学国家重点实验室研究员张东辉、研究员刘舒团队，在振动激发的F + HOD($v_{\text{OH}}/v_{\text{OD}}=1$)反应中发现了由化学键软化导致的Feshbach共振。

动力学家通过一系列高分辨的交叉分子束实验和负离子光电子能谱实验，结合高精度势能面上的量子动力学计算，建立了F + H₂/HD → HF + H/D反应中共振的物理图像。在过渡态区域，产物H/D原子和HF中的H原子之间有形成化学键的倾向，从而降低HF键强度或软化HF键，使HF表现出较大的非谐性。该非谐性降低了HF($v=3/4$)振动激发态的能级，在对应的振动绝热势能曲线上产生特殊的势阱，从而支持反应共振态，这一现象称为化学键软化。

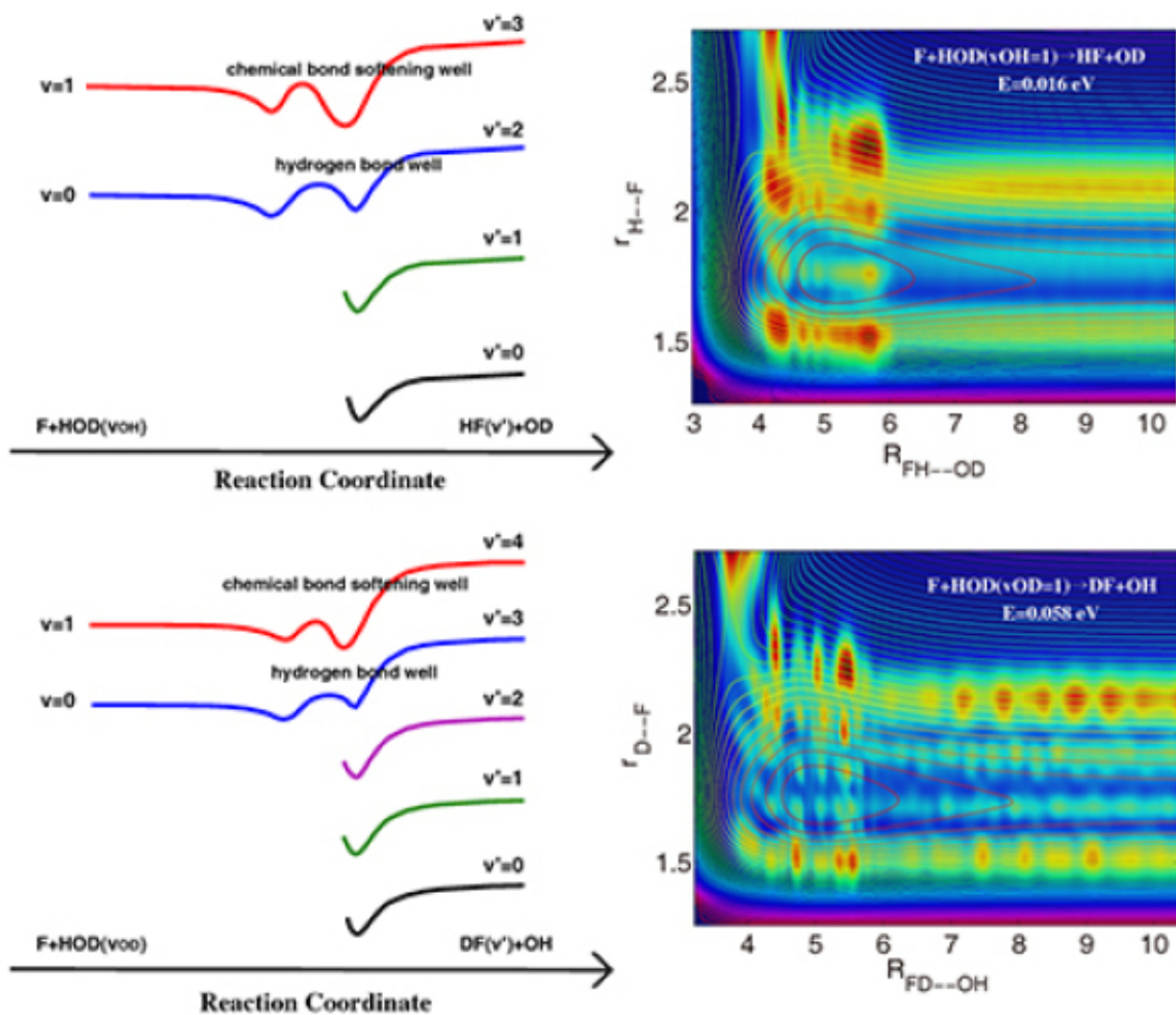
此前，研究团队的态-态量子动力学研究发现，F + H₂O → HF + OH的初始基态反应具有束缚在OH-HF($v=2$)振动绝热势阱中的Feshbach共振，而这个势阱是出口通道的氢键势阱，与F + H₂反应的H-HF($v=3$)振动绝热势阱有本质上的不同。如果说化学键软化共振是由一个动力学过程引起，那么FH₂O中的共振便是由于反应势能面的形貌引起（[Nat. Commun.](#)）。然而，F + H₂O与其同位素取代反应中是否存在由于化学键软化导致的Feshbach共振尚不明确。

研究中，科研团队在精确的神经网络势能面上对F + HOD($v_{\text{OH}}=1$) → HF + OD反应和F + HOD($v_{\text{OD}}=1$) → DF + OH反应进行了态-态量子散射计算。研究发现，总的反应几率上有较多明显的振荡，说明这两个反应中有共振存在。与基态反应相比，振动激发反应的反应性和几率的振荡振幅均有显著的增强。此外，与F + H₂O反应共振波函数遍历整个氢键势阱不同，F + HOD($v_{\text{OH}}/v_{\text{OD}}=1$)反应的共振波函数更窄且更靠近势垒。分析表明，这两个反应的振荡结构来源于束缚在OD-HF($v=3$)/OH-DF($v=4$)振动绝热势阱中的Feshbach共振，这个势阱比氢键势阱更深且更靠近势垒，是由于HF/DF化学键软化产生的，只能通过HOD($v_{\text{OH}}=1$)/HOD($v_{\text{OD}}=1$)反应路径到达。该研究证实了化学键软化共振在包含振动激发分子的反应中广泛存在。

研究还发现，包含F的氢抽取反应具有相似的共振过程，HF是一个很强的化学键，其他产物在过渡态区域与HF(v=2)的相互作用不能使它软化。F + H₂O基态反应沿着OH-HF(v=2)振动绝热曲线进行，因而共振发生在氢键势阱里。当HF键被激发到v=3或v=4态上，其伸缩区域变得更宽，更易被软化。F + H₂/HD(v=0), F + HD(v=1), F + HOD(v_{OH}=1)与HF(v=3/4)振动绝热曲线相关联，其共振发生在化学键软化势阱中。而对于DCI这类较弱的化学键，只需要激发到v=2态上便可被软化，从而在H-DCI(v=2)振动绝热势上产生特殊势阱，导致Cl + HD(v=1) → DCI + H反应中的共振。

相关研究成果以Feshbach Resonances in the Vibrationally Excited F + HOD(v_{OH}/v_{OD}=1) Reaction due to Chemical Bond Softening为题，发表在《物理化学快报》上。研究工作得到国家自然科学基金、中科院战略性先导科技专项（B类）“能源化学转化的本质与调控”等的支持。

[论文链接](#)



科研人员在振动激发的F + HOD($v_{\text{OH}}/v_{\text{OD}}=1$)反应中发现了由化学键软化导致的Feshbach共振

研究团队单位：大连化学物理研究所

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发