

多国科学家合作揭示非绝热OH(A)猝灭反应的全维量子立体动力学

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/15070.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！

多国科学家合作揭示非绝热OH(A)猝灭反应的全维量子立体动力学。

日前，美国新墨西哥大学郭华教授课题组、德国比勒菲尔德大学Uwe Manthe教授课题组和美国约翰霍普金斯大学David Yarkony教授课题组团队，采用高精度从头算势能面与量子波包动力学方法详细研究了OH(A $2\Sigma^+$) + H₂非绝热猝灭反应中的立体动力学效应。其成果以Full-dimensional quantum stereodynamics of the nonadiabatic quenching of OH(A $2\Sigma^+$) by H₂为题于北京时间2021年8月9日晚23时发表在Nature Chemistry上。

基元反应是化学动力学中的基础。在基元反应的理论研究中，通常电子运动与原子核运动能够在Born-Oppenheimer近似下分开处理，即分别求解电子与核运动方程的薛定谔方程。化学反应的基本物理图像可以看成原子核在电子形成势场中的运动，而这个势场就是势能面。实验上通常利用交叉分子束实验手段研究这类问题，其本质是分子/原子在化学反应温度（能量）条件下的散射实验。与所有散射实验原理一样，人们可以通过散射结果例如产物能量与空间分布信息，来推测反应过程以及散射粒子与靶粒子的相互作用。随着现代理论计算方法的发展，人们可以通过高精度从头算势能面结合量子波包动力学的理论计算方法得到试验完全一致的结果。当反应涉及多个电子态，此时Born-Oppenheimer近似失效，但仍可以在势能面-波包动力学框架下研究这类问题，只不过需要构建多个耦合的势能面。

立体动力学效应是反应中一个非常重要的问题，即碰撞散射过程中分子的空间取向对反应过程的影响。碰撞过程中的分子空间取向对动力学的影响是由势能面与空间取向相关角度的各向异性所决定。某个角度的反应路径上有能垒而另一个角度的反应路径上有势阱，这种能量上的差异就会造成反应对某个角度也就是分子空间取向的偏好。这类问题在单个绝热势能面的反应中研究较多。很显然分子的空间取向也会对非绝热动力学过程有重要影响，但是却研究较少。主要瓶颈在于构建高精度的耦合势能面与昂贵的高维波包动力学计算。而OH(A $2\Sigma^+$) + H₂非绝热猝灭反应就是一个高精度非绝热势能面结合波包动力学研究立体效应的典型例子。

OH(A $2\Sigma^+$)与H₂的碰撞存在三个反应通道：

OH(A $2\Sigma^+$) + H₂ → H + H₂O (反应猝灭)

→ OH(X 2Π) + H₂ (非反应猝灭)

→ OH(A²Σ⁺) + H₂ (弹性和非弹性散射)

这三个反应通道在反应中存在着竞争关系，因而三个通道的分支比是一个重要的研究课题，吸引了众多实验与理论的研究。然而该研究却存在着长期的分歧。美国宾夕法尼亚大学的Marsha Lester教授、美国康内尔大学的Floyd Davis教授和英国牛津大学的Mark Brouard教授分别进行了详细的实验研究。Lester教授发现反应淬灭通道与非反应淬灭通道比例为0.88：0.12，这一结论也得到了另一个理论研究的支持，该研究由美国埃默里大学的Joel Bowman教授课题组和中科院大连化学物理研究所的韩克利教授课题组合作完成。然而澳大利亚国立大学的Michael Collins教授和中科院大连化学物理研究所的张东辉教授在一篇合作的理论文章中，他们得出的结论跟实验恰好相反。而在最新的郭华与其合作者的研究解决了这一困扰多年的实验-理论分歧，并发现了一个由立体效应主导的动力学机理。

这一研究的基础是由合作者Yarkony研究组所构建的包含四个电子态的全维势能面。在该势能面上赵斌博士和韩山雨博士分别进行了严格的波包动力学和准经典的轨道跳变计算，结果发现在该反应中弹性非弹性碰撞通道占了主导，并且非反应淬灭通道比反应淬灭通道比例大。该结果与Lester教授的实验分析完全相反，但与Collins教授与张东辉教授的理论结果相符。经过仔细分析计算结果并跟Lester教授沟通后，我们最终确定了Lester教授在进行数据分析时忽视了弹性和非弹性散射通道。我们的理论计算发现弹性和非弹性散射通道占比较大，一旦把弹性和非弹性散射通道的贡献完整地加入Lester教授的实验分析中，我们最终取得了实验和理论的一致。赵斌博士介绍到。这一结论也得到了Brouard教授最近实验的证实。

Table 1 | Branching fractions for the three channels of OH(A²S⁺) + H₂ at three different collision energies with zero total nuclear angular momentum (N_{tot} = 0)

E _c (eV)		H + H ₂ O	H ₂ + OH(X ² Π)			H ₂ + OH(A ² Σ ⁺)
			Total	1A'	1A''	
0.05	Exp.		0.12(5)			
	N _{tot} = 0	0.098	0.123	0.086	0.037	0.772
	[b = 0] ^a	[0.075]	[0.293]			[0.632]
	[All b]	[0.009]	[0.055]			[0.930]
0.16	N _{tot} = 0	0.111	0.282	0.186	0.096	0.606
	[b = 0]	[0.090]	[0.343]			[0.568]
0.30	N _{tot} = 0	0.187	0.339	0.219	0.119	0.476
	[b = 0]	[0.101]	[0.372]			[0.527]

表1：OH($A^2\Sigma^+$) 和H₂在不同碰撞能下的三个通道的分支比例。来源：Nature Chem.

而决定三个通道分支比的因素是空间立体效应。当以OH-H₂结构碰撞时，反应会经过范德华作用区 (vdW)，OH (A) 与H₂就会被反弹进入弹性和非弹性散射通道；当以HO-H₂结构碰撞时，反应经过势能面锥形交叉区域，进入非反应或反应淬灭通道。

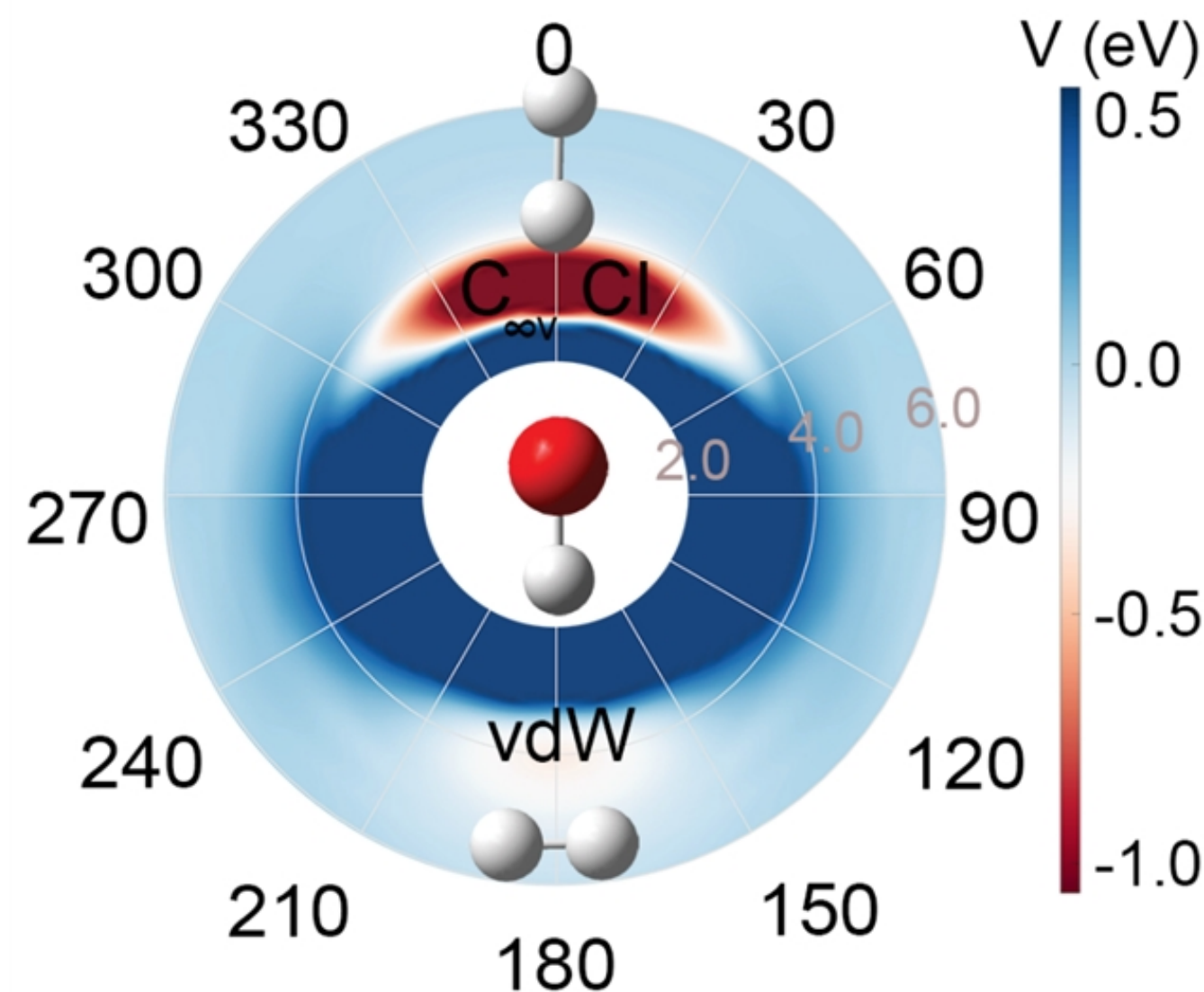


图1：初始激发电子态势能面上行程一定的梯度变化，最终把OH(A)和H₂引导到连个区域，分别为范德华作用区 (vdW) 和线性的锥形交叉区 ($C_{\infty v}$ CI)

最后，研究人员认为该OH($A^2\Sigma^+$) + H₂是一个非绝热碰撞反应的研究典范，其所揭示的立体动力学效应在非绝热过程的影响拓宽了人们对该领域的认识，具有深刻的研究意义。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41557-021-00730-1>

作者：郭华等 来源：《自然-化学》

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

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