
研究发现“漫游机理”加速克里奇中间体与水的反应

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/33160.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！

研究发现“漫游机理”加速克里奇中间体与水的反应。

近日，中国科学院大连化学物理研究所研究员董文锐与中国科学院院士杨学明实验团队，联合研究员傅碧娜和中国科学院院士张东辉理论团队，在大气自由基反应动力学研究领域取得新进展。研究团队发现syn-CH₃CHOO与水的反应速率比文献报道值快了两个数量级，这一发现为深入理解大气中syn-CH₃CHOO清除机制及OH自由基生成途径提供了重要依据。相关成果发表在《自然-化学》上。

漫游机理加速反应示意图。大连化物所供图

syn-CH₃CHOO是丙烯和2-烯炔类化合物经臭氧分解产生的重要中间体，在冬季和夏季分别占克里奇中间体总浓度的75%至79%和25%至77%。作为结构最简单的syn-构型克里奇中间体，syn-CH₃CHOO常被用作研究OH自由基生成的模型体系。传统观点认为，烯炔臭氧氧化过程中产生的克里奇中间体（特别是syn-CH₃CHOO）的单分子解离是夜间OH自由基的主要来源。然而，关于syn-CH₃CHOO与水的双分子反应速率一直存在显著争议，理论计算结果差异高达两个数量级。这种不确定性主要源于该反应的高维度、高复杂性以及传统理论模型的局限性。同时，由于实验测量的灵敏度与构象异构体选择的性限制，目前只有反应速率的上限值见诸报道。

本工作中，研究团队采用自主研发的高重频时间分辨激光诱导荧光技术，结合基于基本不变量-神经网络方法构建的高精度全维势能面与动力学计算，发现syn-CH₃CHOO与水的反应速率常数比先前传统理论预测的最大值高出约两个数量级。这一加速效应源于反应入口通道中复杂中间体结构和强长程偶极-偶极相互作用导致的漫游机理。研究表明，在典型大气环境下，syn-CH₃CHOO与水蒸气的双分子反应对其总消耗的影响程度与生成OH自由基的单分子分解途径相当。

这一发现表明，传统认为的单分子分解主导syn-CH₃CHOO清除的观点需要重新审视，该研究结果凸显了精确实验测量与全维动力学模拟相结合的重要性，将提升对复杂化学反应的预测能力和准确性。更广泛地来看，漫游机理可能普遍存在于涉及复杂长程相互作用的化学反应中，这一认识对燃烧化学、天体化学等多个领域具有重要意义。（来源：中国科学报 孙丹宁）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41557-025-01798-9>

作者：董文锐等 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