

---

# 大连化物所首次在双分子反应中观测到重-轻-重振荡

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/9161.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，中国科学院大连化学物理研究所分子反应动力学国家重点实验室副研究员刘舒、研究员吴国荣、中科院院士杨学明和张东辉团队首次在 $\text{Cl}+\text{CH}_4 \rightarrow \text{HCl}+\text{CH}_3$ 反应中发现了重-轻-重反应几率振荡现象。

许多重要的化学反应都涉及到一个轻原子（通常是一个氢原子）在两个重原子或原子基团之间的转移，这类反应通常被称为重-轻-重（HLH）反应。由于氢原子转移反应在化学和生物过程中广泛存在，重-轻-重反应具有重要的实际价值和化学意义。早期对共线三原子反应的理论研究发现，在重-轻-重反应几率随碰撞能的变化关系上呈现明显但是缓慢的振荡结构，但这种振荡结构并非源自反应共振态，而是由轻原子在两个重原子间快速来回跳动所引起的。然而，由于包含一个氢原子的双原子分子在碰撞过程中很容易转动，即很难保持线性构型，真实重-轻-重三原子反应的几率是非常小的，因而实验上无法观测到三原子反应中的重-轻-重振荡现象。

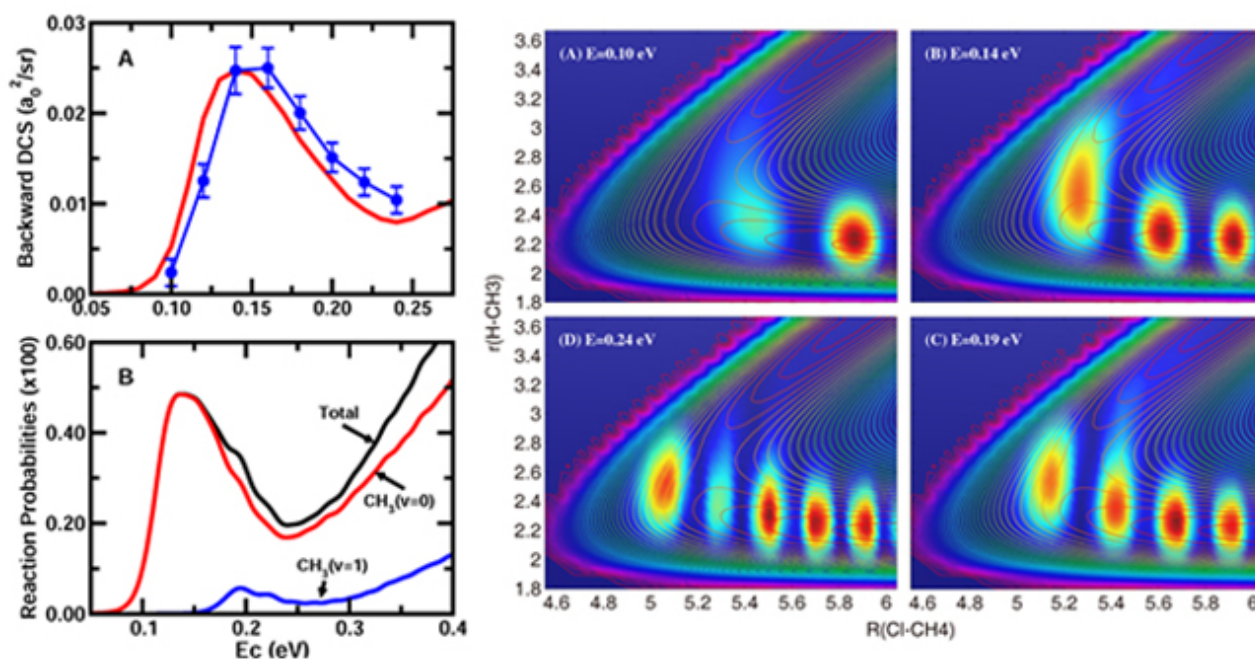
对于 $\text{Cl}+\text{CH}_4$ 反应来说，H原子在重原子Cl和 $\text{CH}_3$ 基团之间转移，是理想的重-轻-重体系。之前，交叉分子束实验研究发现，该反应激发函数随碰撞能量的增加而增加，并无振荡现象。理论上，共线计算发现，该反应和三原子反应一样存在明显的重-轻-重振荡现象，但后来的高维量子动力学计算发现，总角动量 $J=0$ 的反应几率图上存在一个可能由反应共振态引起的峰。那么这个峰的动力学来源是反应共振还是重-轻-重振荡？如果它真实存在，怎样用实验来探测它？

为了寻求这些问题的答案，研究团队在低碰撞能量区域对这个反应进行了理论和实验研究。实验上，研究团队利用交叉分子束装置，结合时间切片的离子速度成像仪和(2+1)共振增强多光子电离(REMPI)探测了 $\text{CH}_3$  ( $v=0$ )产物。理论上，研究团队利用自己发展的基于基本不变量的神经网络构造方法，构建了该反应体系目前最为精确的势能面，并发展了八维态-态动力学计算方法与程序，首次精确计算了这样一个六原子反应的微分截面，使理论与实验对六原子反应的直接比较成为可能。理论计算所得到的后向散射微分截面随碰撞能变化关系与实验结果很好地吻合，都在碰撞能0.15 eV附近有一个峰。这个微分截面上的峰和 $J=0$ 反应几率上峰的位置一致，就是由反应几率上的峰所引起的。

理论分析表明， $J=0$ 反应几率上的峰不是由反应共振，而是由体系的重-轻-重特性所引起的，因此该反应在反应几率上存在重-轻-重振荡现象。这个反应几率上的振荡峰，在后向散射微分截面随碰撞能变化关系上造成几乎一样的振荡峰，可以被实验观测到。进一步的理论研究发现，在Cl与 $\text{CH}_4$ 碰撞过程中，不反应的 $\text{CH}_3$ 基团在一定程度上阻止了反应CH键的转动，使CH键不会像在三原子反应中那样从共线构型快速转离，从而给予Cl-H- $\text{CH}_3$ 更多的时间保留共线构型，获得比三原子重-轻-重反应更大的反应性，使这个多原子反应中的重-轻-重振荡能被实验观察到。

研究团队相信这种重-轻-重振荡现象在多原子体系的氢原子转移反应中广泛存在。它虽然不是反应共振，但同样显著增强反应几率，影响产物转动分布，在实验上可以通过测量后向散射谱被探测到。这项研究首次在双分子反应中观察到重-轻-重振荡，同时也是理论上首次得到六原子体系的量子精确微分截面，并和实验取得了很好的吻合。

相关结果发表在《美国国家科学院院刊》(PNAS)上。该研究工作得到国家自然科学基金重大项目、重点项目、动态化学前沿研究中心项目、面上项目、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”、中科院国际合作项目和大连化物所科研创新基金项目的资助。



大连化物所首次在双分子反应中观测到重-轻-重振荡

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/>

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