

· 成果简介 ·

化学反应共振态研究进展

张东辉 杨学明

(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, 大连 116023)

[关键词] 化学反应动力学, 反应共振态, 势能面

化学反应是旧化学键断裂、新化学键生成的原子分子重新组合过程, 是化学学科的核心科学问题。在气相中, 化学反应都是由两个反应物通过特定的碰撞参数发生碰撞而引发的。这些特定的碰撞参数相当于反应体系特定的量子转动态, 一般被称之为“分波”。它们在量子力学中是“好量子数”, 在整个反应过程中是守恒的。在反应过程中, 反应体系必须经过一个名为“过渡态区域”——在那里反应物分子中的旧化学键即将断裂, 生成物分子中的新化学键即将生成。过渡态的结构对化学反应具决定性的作用, 是化学反应动力学研究的一个主要内容。然而, 与稳定的分子体系不同, 反应过渡态的寿命非常短(飞秒量级), 很难通过实验的手段进行直接观测。交叉分子束实验则是通过测量生成物的各种信息来研究反应体系在过渡态所发生的变化, 为理论研究过渡态结构提供可靠的依据。但是, 由于交叉分子束实验无法控制反应物间的碰撞参数, 或者说选择分波, 在绝大多数情况下即使是完全量子态分辨的交叉分子束实验所测量的实验也都是不同分波的平均结果。因而, 观测具有单个特定分波引起的动力学现象一直是化学动力学研究领域的一个具有极大挑战性的研究课题。

反应共振态是反应体系在过渡态区域形成的具有一定寿命的复合体。由于不同分波的共振态具有不同能量和较长的寿命, 某些动力学性质可能由单个分波的共振态所决定, 从而提供了一个观测单个分波分辨的动力学现象的可能, 这也正是反应共振态研究备受关注的一个重要原因。近几年来, 中国科学院大连化学物理研究所的杨学明、张东辉研究小组在 $F+H_2/HD$ 反应体系的共振态研究方面做出了一系列出色的工作, 极大地提高了我们对化学反应共振态的认识。

2006年杨学明研究小组首次在低能 $F+H_2 \rightarrow$

$HF+H$ 反应中发现了由反应共振态引起的实验现象。中国科学院大连化学物理研究所的张东辉教授与南京大学的谢代前教授建立了精确的 XXZ 势能面并开展了动力学计算, 得到与实验高度吻合的理论结果, 并证实了 $F+H_2$ 反应中反应共振态的存在(图1)。这一成果于2006年发表在 *Science* 上, 并被中国科学院院士和中国工程院院士评为2006年国内十大科技进展之一。

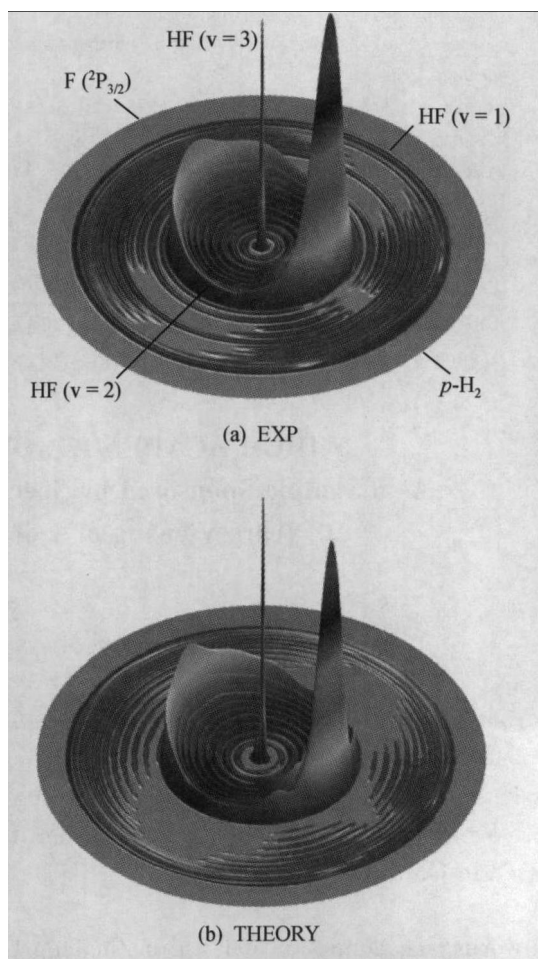


图1 实验和理论的3维微分截面图(DCS)给出了在碰撞能0.52 cal/mol时 $F(^2P_{3/2})+H_2(j'=0)$ 反应的产物平动能和角分布。不同环代表 HF 产物的振动和转动态。

本文于2010年7月1日收到。

被认为单个分波共振结构实验探测最有希望的反应体系是 $F+HD \rightarrow HF+D$ 反应, 因为这一反应在低能时只存在一个共振态。2000年台湾原子和分子科学研究所刘国平研究员和美国科罗拉多大学 Skodje 教授发现了这一体系中的共振现象。2008年杨学明研究小组对这一反应体系进行高分辨的实验研究, 得到了由于共振所引起的丰富的动力学实验图像。经过长时间的仔细研究之后, 张东辉发现以前所有的势能面不能定量地解释 $F+HD$ 反应和

$F+H_2$ 反应的动力学图像上的差异。为此, 他与合作者发展了一个有效的多级、更高精度的势能面构造方法。利用该方法张东辉与厦门大学徐昕等人成功地构造了目前最为精确的 $F+H_2(HD)$ 体系的 FXZ 势能面, 并对 $F+HD$ 反应进行了量子动力学研究。理论结果与实验动力学测量结果的吻合几乎完美(图2)。理论计算表明 $F+HD$ 反应是由于单个反应共振态所引起的。这一成果于2008年9月发表在 PNAS 上。

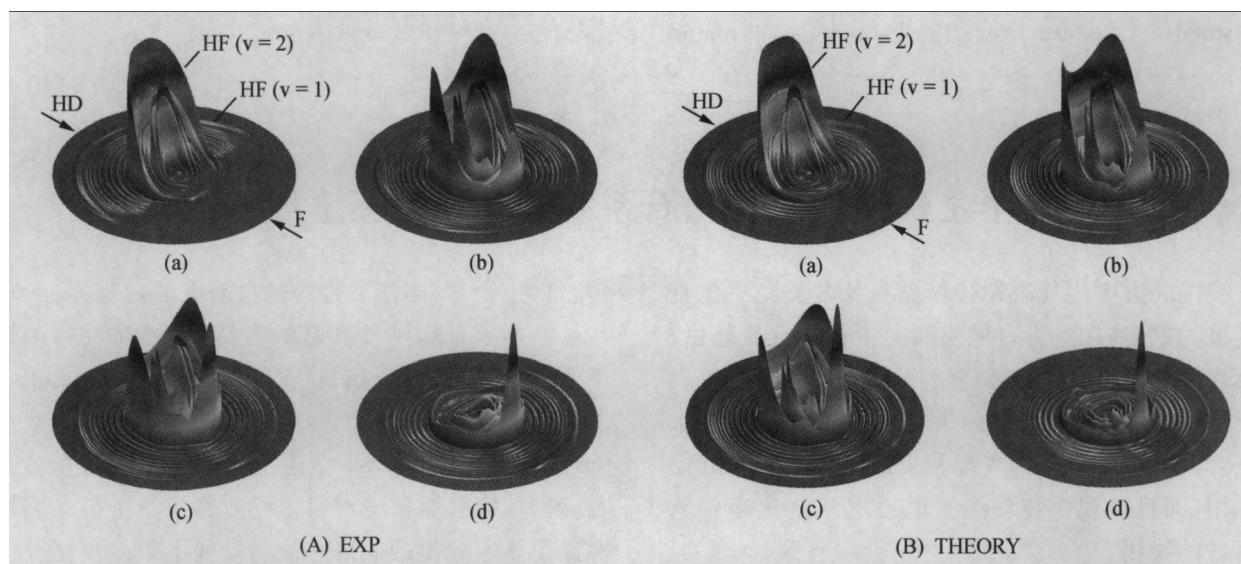


图2 实验测量(A)和理论动力学(B)计算得到的 $F+HD$ 反应在四个碰撞能下的3维微分截面图(DCS)

(a) 0.43 kcal/mol; (b) 0.48 kcal/mol; (c) 0.52 kcal/mol; (d) 0.61 kcal/mol。不同圆环代表 HF 产物的振动和转动态。这一结果说明由于共振所引起的动力学图像在很小碰撞范围内的变化非常大, 而且理论和实验的结果吻合非常好。

上述理论结果的进一步分析表明 $F+HD$ 反应在单个共振态作用下, 如果共振态寿命足够长, 到达几百飞秒的话, 那就有可能探测到单个分波引起的共振结构。迄今为止, 世界上还没有任何人能够在实验上清晰地观测到这样的分波共振结构。而要分辨不同分波的共振结构必须进一步提高交叉分子束实验的分辨率, 以探测由共振态不同分波引起的微分散射截面随能量的振荡现象。为此, 杨学明研究小组设计了一个具世界上最高分辨的交叉分子束散射实验。他们将两个分子束源同时冷却到液氮的温度下(零下 196°C)交叉分子束实验, 使实验的能量分辨率达到了前所未有的水平。实验成功地发现了理论预测的由处于转动量子态 12、13、14 的反应共振态所引起的 3 个振荡结构(图3), 并发现 FXZ 势能面高估了反应共振态的能量仅 0.03 kcal/mol, 远远小于一般所接受的 1.0 kcal/mol 的化学精度。说明这一反应共振动力学图像已经完全达到了光谱的精度, 为共振态动力学研究提供了一个教科书式的例子。这项理论与实验相结合的研究工作于 2010

年 3 月 19 日在 *Science* 发表, 英国剑桥大学的 Althorpe 教授在同期发表的评述中高度评价了这个工作并且介绍了这项工作的意义。

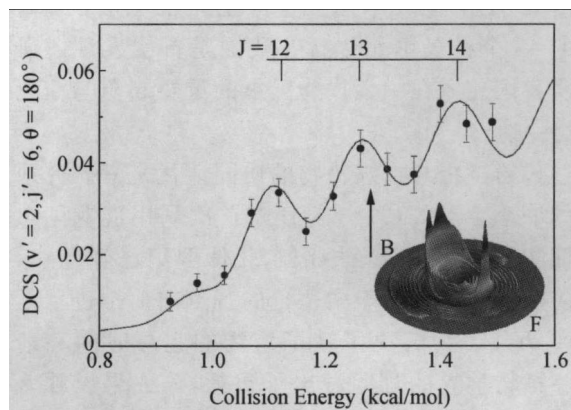


图3 实验测量到的 $F+HD$ 反应中后向散射 $HF(v'=2, j'=6)$ 产物强度随碰撞能量的变化(实圆点)。实线是理论计算的结果。观测到的三个震荡峰被归属为 $J=12, 13, 14$ 的分波共振。图中的3维图是在 1.285 kcal/mol 碰撞能下 HF 产物在各个方向的散射微分截面图。B 代表后向散射方向, F 代表前向散射方向。

由此我们可以看到,实验与理论的相互作用推动了这一系列共振态研究的发展:实验通过新现象的发现指导理论构造更为精确的势能面,而更为精确的理论帮助实验发现新现象,并进一步验证理论

自身的精确性。通过这一系列的理论和实验结合的研究,也使得我们对共振态的认识上升到了一个新的境界。

PROGRESS ON STUDY OF DYNAMICAL RESONANCE IN CHEMICAL REACTIONS

Zhang Donghui Yang Xueming

(State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

Key words Chemical Reaction Dynamics, dynamical resonance, potential energy surface

· 资料 · 信息 ·

中生代晚期昆虫化石系统研究获得新进展

我国北方中生代晚期传粉昆虫及各类昆虫化石种类极为繁多,在世界古昆虫研究中占有重要地位。它代表了昆虫演化的一个重要阶段,处于早期代表绝灭、新生类型层出不穷的大转折时期。传粉昆虫不仅对当时虫媒植物的兴起和发展起到决定性的促进作用,而且对现生传粉昆虫的形成和演化起着承前启后的作用。

2005—2008年其间首都师范大学生命科学学院任东教授及其团队对北方侏罗系主要分布地区(内蒙,辽宁)作了较系统的化石标本补充采集和必要的剖面测量工作,新采回各类昆虫化石56000余件。目前已研究的昆虫化石涉及13个目,92个科。建立新科6个,新属157个,新种236个。共有11个目的31个科级单元在世界上是最低层位,12个目的43个科级单元化石在我国是首次发现。研究表明我国北方在中生代是昆虫的重要起源与演化中心之一。

传粉昆虫与虫媒植物的协同演化是其研究成果中的一个亮点。1998年,任东首次利用喜花昆虫化石证实了被子植物在中国东北侏罗纪已经存在,将以前被子植物起源于白垩纪的观点向前推进了至少2000万年。为解决了被子植物的起源时间和地点这一植物学界的难题做出了贡献,该成果以独著的方式发表在当年美国的“*Science*”杂志上。在发表时还配发了美国国家自然历史博物馆的著名古昆虫学家 Labandeira C. D. 博士所撰写的评论文章,对本文给出了很高的评价。在过去的十年中,任东教授又陆续在 *Annals Entom. Soc. Amer.*, *Cretaceous Research*, *Annales Zoologici* 等刊物上发表了20余篇

传粉昆虫论文,丰富了传粉昆虫研究的内容。

在国家自然科学基金的支持下,任东教授的最新研究成果“A Probable Pollination Mode Before Angiosperms: Eurasian, Long-Proboscid Scorpionflies”发表在 *Science* 杂志上。该论文是任东教授与美国国家自然历史博物馆兰博德拉博士等9名国际昆虫学家合作的成果。他们发现了距今1亿6千万年的中侏罗世传粉昆虫与当时的虫媒裸子植物之间存在着一种新的传粉模式,在昆虫与植物的协同演化研究方面取得了突破进展。此项成果将为一些重要传粉昆虫类群的起源、早期演化和一些关键特征性状极性的确定提供直接的证据,从而为探索传粉昆虫演化的原因和模式,以及当今全球传粉昆虫生物地理格局和区系的形成等方面有着重要的理论意义,而且在探索虫媒植物和有花植物(被子植物)的起源及昆虫与植物的演化关系方面也具有重要的意义。

英国北安普敦大学著名昆虫学家 Ollerton 教授在《科学》杂志同期发表的特邀评论中写到:任东等人的工作向传统的白垩纪晚期传粉昆虫与开花植物之间的协同演化经典模式提出了挑战,揭示了一种更为复杂的植物和传粉者之间相互作用的生态学现象。任东等用充分的事实证明了在中生代具有细长吸受式口器的长翅目昆虫可以在已灭绝的裸子植物上取食传粉滴,同时起到了传粉的作用。这是目前为止最早的关于传粉昆虫和虫媒植物之间协同演化的例子。任东等的证据是令人信服的,改变了我们对传粉昆虫早期生态演化的观点。

(生命科学学部 陈领 胡景杰 供稿)