

化学反应的本质和选控^{*}

关键词 化学反应, 本质, 选控

1 首席科学家

杨学明 中国科学院大连化学物理研究所研究员, 分子反应动力学国家重点实验室主任。1986 年在大连化学物理研究所获硕士学位, 1991 年于美国加州大学获博士学位后, 在美国加州大学、普林斯顿大学及台湾原子与分子科学所从事分子反应动力学研究, 并被聘为台湾原子与分子科学所研究员和台湾清华大学教授。近年来在国际重要的学术刊物上发表论文 100 多篇, 其中被 *SCI* 收录 90 篇。实验研究发现水分子光解离过程中动力学量子干涉现象。另外, 在量子态分辨的插入反应研究中, 首次获得了量子态分辨的微分反应截面。这两个新的实验结果分别于 1999 年和 2000 年发表在 *Science* 上。另有 4 篇重要论文刊登在 *Phys. Rev. Lett.* 上。近几年在国际学术会议上作邀请报告 30 多次。2001 年获国际自由基会议的 Broida 奖; 2001 年获美国 JILA Visiting Fellowship 奖。

2 科学内涵及意义

化学反应是化学的灵魂, 是化学学科的基础和重要研究内容之一, 认识化学反应本质的研究领域被称为分子反应动力学。深入认识化学反应本质将促进化学学科的快速发展, 也将对物质科学和高新技术的发展产生深远的影响。自从 Dudley R. Hershbach、李远哲和 John C. Polanyi 等对分子反应动力学做的奠基性工作(1986 年诺贝尔化学奖)以来, 分子反应动力学得到了蓬勃发展, 对化学反应的研究深入到分子的层次, 又逐步精细到量子态的变化, 并开始了直接研究化学反应的过渡态和主动控制化学反应的新阶段, 已成为现代物理化学的前沿, 90 年代就有 6 项诺贝尔化学奖授予了研究内容与分子反应动力学密切相关的领域。

分子反应动力学的研究不仅揭示了化学反应的本质, 还发现和发展了化学激光(可能成为战略防御武器), 揭示了大气臭氧层破坏的光化学机理, 发现了 C_{60} 等, 推动了国防科学、燃烧化学、环境科学、催化和材料科学的发展。

化学反应的核心问题是化学键的断裂和形成, 分子反应动力学正是通过在分子层次上和动态过程中对化学键的变化进行深入细致的研究、揭示化学反应的本质, 从而找到控制化学反应的途径。

分子反应动力学是当今活跃的前沿, 是发展高新技术和国防现代化的重要基础。“化学反应的本质和选控”作为重点前沿学科立项, 对推动分子反应动力学、化学学科及其它相关学科的发展, 提高我国科技整体实力和水平具有深远意义。

以探索化学反应的本质为内容的分子反应动力学是近 30 年物理化学的主流。分子反应动力学研究还因它的重大科学问题背景而受到各国政府的重视。该项目的总体设想是以认识化学反应的本质为核心, 紧紧围绕该领域的世界前沿问题, 结合已建立的基础和特色以及国家需求, 确立创新性强的研究内容, 主攻有优势又有影响的科学前沿课题。主要包括探索过渡态的基本规律和选控化学反应的途径; 围绕化学激光、燃烧和大气化学中的重大科学问题, 开展激发态传能和反应、光解离和自由基反应动力学研究, 并从气相反应逐步扩展到凝聚相、表面和界面等复杂反应体系。为控制化学反应, 消除燃烧过程中污染物的产生, 发展化学激光新体系提供理论基础和解决问题的途径。

3 研究进展及创新点

该项目于 1999 年 12 月启动, 实施期限为 5 年。目前取得的进展主要有:

(1) 凝聚相、表面和界面复杂体系的动力学研

* 收稿日期: 2002 年 4 月 5 日

究取得创新成果,获得首张具有化学键分辨率的能够展示 C_{60} 笼状结构的 C_{60} 单分子 STM 图像,并发现二维 C_{60} 点阵的一种新的取向畴结构。结果发表在 *Nature* 上。在表面结构的构筑与控制研究中观察到纳米双隧道结中的量子力学新效应。发现了电容随隧道结宽度变化的量子电容效应。首次从实验上证实在纳米尺度隧道结中存在量子电容效应。结果发表在 *Phys. Rev. Lett.* 上。研制成功腔导空超快钛宝石激光器和自制振荡级飞秒激光器,在此基础上,利用二次谐波方法研究界面分子结构和性质取得了重要进展。成功地发展了克服色散作用的灵敏的利用位相相干方法测量液体界面性质的新方法。

(2) 面向化学激光的激发态反应和传能动力学研究,是一项以激发态反应和传能动力学为基础新设置的课题,背景明确,创新性强,同时难度也较大。经过 1 年多的实验和理论研究,确定了以 $O_2(a^1\Delta)$ 为储能分子,研究探索新的短波长化学激光体系。通过一维预混模型计算表明,实现 870nm 的单重态氧化学激光是有可能的。

(3) 化学反应的控制研究获得多项成果。研究了邻位、间位及对位氯代甲苯的光解动力学以及亚硝基苯的光解动力学。用 $(n+1)$ LIF 技术探测对称陀螺分子取向的理论方法,并在研究 CH_3ONO 分子光解过程的矢量相关中得到应用。在强场控制化学反应方面,研究了激光场对势能面交叉的影响,发现了一些新现象。在相干控制化学反应方面,用脉冲激光光学-光学双共振,首次实验研究了微扰能级的 A-T 分裂。用此体系可以探测自发发射的抵消等相干控制现象。对分子超精细结构研究取得新进展。1 年多来,在国内外学术刊物上发表学术论文 40 多篇,其中 *J. Chem. Phys.* 7 篇; *J. Phys. Chem.* 5 篇; *Chem. Phys. Lett.* 9 篇。2000 年主办了首届国际华人理论与计算化学研讨会。

(4) 反应过渡态和反应中间体的研究。利用自

行研制的飞秒激光器在国内首次获得 pump probe 质谱信号,首次实时观测到 CS_2 和 NH_3 分子真空紫外波段高里德堡态的动力学行为。采用飞秒强场光电谱实验观测到 NH_3 分子在强场作用下能级发生移动。飞秒团簇动力学研究首次观测到砒啶团簇的母体离子和质子化离子并存现象,结合量子化学计算给出了质子化离子形成的机理。研制了新的低重复频率高单脉冲能量的飞秒激光器和光电子与离子成像设备。开拓了物理化学与生物学科的交叉学科研究,发展出激光技术和芯片毛细管电泳技术相结合的方法,成功观察到了氨基酸手性对应体的分离过程。

(5) 面向大气化学、燃烧化学的光解离和自由基反应动力学研究方面,完成了与燃烧过程有关的重要碳氢自由基基元反应机理的研究,发现一些新的反应通道,并与理论计算结合,了解到各种反应的机理。在强激光解离动力学研究方面,实验观测到新结果,并从理论上提出了基于分子轨道的强场电离模型。开展了与大气化学相关的分子和自由基反应动力学,包括 NO_x 和碳氢自由基反应动力学研究。利用诱导荧光法来确定产物的种类和内能分布,获得反应速率常数。深入研究了 CCl_2 激发态被有机分子的猝灭反应速率常数,提出三能级的动力学模型。研究了 CS_2 分子 $^1B_2(^1\Sigma^+)$ 预解离态的光解离动力学和 CS_2^+ 的 $1+1$ 光解离动力学。对大气中不稳定离子自由基的光谱结构的研究,实验上首次获得了共价成键的 CO_2NO^- 和 $C_2O_3^-$ 负离子。理论上计算了 $CO_2NO_2^-$ 和 $C_2O_3^-$ 负离子的光谱、结构及稳定性。在国内外学术刊物上发表论文 70 多篇,其中包括在 *J. Am. Chem. Soc.* 上 3 篇。

另外,2000 年入选中国十大科技新闻的分子碰撞过程中的量子干涉效应的研究,又在钠分子激发态的碰撞传能中观测到量子干涉效应。用微扰理论对量子干涉角的模型进行了计算,得到很好的结果。