中国科学 B辑:化学 2009 年 第 39 卷 第 10 期: 1089 ~ 1101
www.scichina.com chem.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE IN CHINA PRESS

化学反应过渡态的结构和动力学

戴东旭, 杨学明*

分子反应动力学国家重点实验室, 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023

* 通讯作者, E-mail: xmyang@dicp.ac.cn

收稿日期：2009-07-17; 接受日期：2009-08-02

摘要 化学反应过渡态决定了包括反应速率和微观反应动力学在内的化学反应的基本特性, 而无论是从理论还是实验上研究和观测化学反应过渡态都是极具挑战性的课题. 近年来, 我国科学家们利用交叉分子束-里德堡氢原子飞行时间谱仪, 结合高精度的量子动力学计算, 对H + H_2和F + H_2这两个教科书式的典型反应体系进行了全量子态分辨的反应动力学研究, 从中得出了关于这两个反应体系的过渡态的结构和动力学性质的结论性的研究成果.

关键词
反应过渡态
化学反应动力学
微分反应截面
动力学共振态
交叉分子束

1 引言

化学反应过渡态是化学反应体系在反应过渡区域的量子态. 化学反应过渡态决定了包括反应速率和微观反应动力学在内的化学反应的基本特性. 现代重要的化学反应理论, 如双分子反应过渡态理论以及单分子分解的RRKM理论等, 都是建构在反应过渡区域的量子化过渡态的理论基础上. 了解量子化过渡态的结构以及它们对反应动力学行为的影响机制, 对于更深入地理解化学反应的本质至关重要. 诺贝尔化学奖获得者John C. Polanyi和Ahemed H. Zeweil于 1995 年在Accounts of Chemical Research的Pauling纪念专辑中指出, “直接观测化学反应过渡态”是化学学科的“圣杯”之一[1].

化学反应过渡态一般位于反应坐标中能量较高的区域. 对于势垒型的化学反应, 过渡态沿反应坐标方向有能量极大值, 因而不可能存在分立的量子化的过渡态结构(图 1(a))[2]. 但是在垂直于反应坐标方向, 就会以最低能量路径为谷地, 形成分立的势垒型量子化过渡态, 或形象地称为量子化瓶颈态(quantized bottleneck state). 另一方面, 很多化学体系在反应过渡区域沿着反应坐标方向会存在能够容纳一定数量分立量子态的势阱, 因而可以存在非完全束缚的量子态结构, 这样的量子态结构被称为动力学共振态(dynamic resonance)或费希巴赫共振态(Feshbach resonance)(图 1(c))[2].

化学反应过渡态的寿命很短, 无论从理论上还是实验上研究和观测化学反应过渡态都是极具挑战性的课题. 人们通常观测化学反应是在远长于过渡态寿命的条件下进行, 统计平均的效果往往掩盖了其中所包含的许多重要的关于过渡态的细节. 探测过渡态结构和性质的实验技术主要有两种途径, 一是超快探测技术, 使得时间分辨达到飞秒量级; 另外一种是分子束单次碰撞条件下的实验研究技术, 使分子只经历唯一的反应碰撞, 产物分子保持了单次碰撞后的状态, 因而可以通过动力学理论反推碰撞过程的细节. 1980 年代中期, 李远哲等人发展了交叉分子束实验技术, 对分子碰撞反应的研究取得了一系列成就, 使人们能了解化学反应过程和细节, 他也因此获得了 1986 年度诺贝尔化学奖. 九十年代美国加州理工学院 Zewail 教授发展了飞秒激光技术, 并

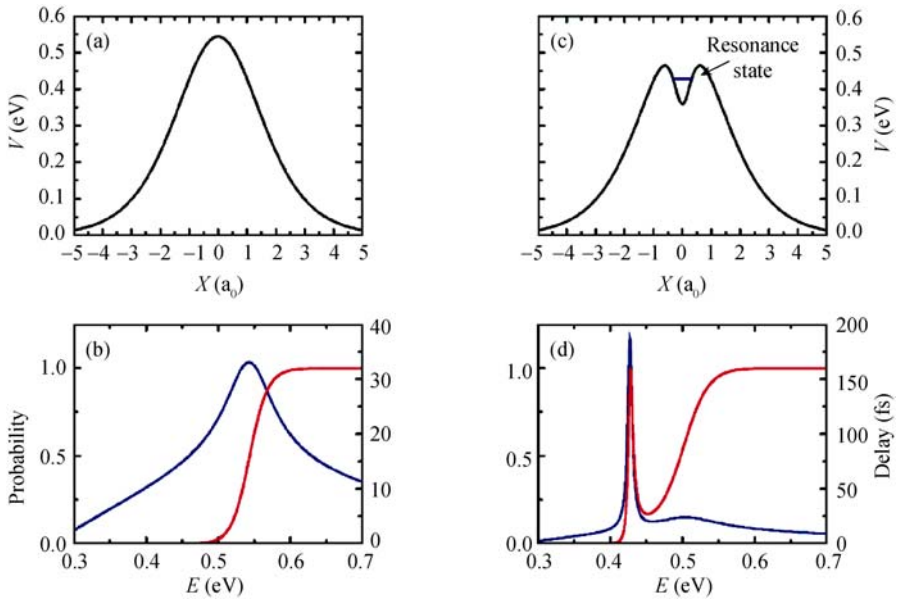

图 1　两种反应的一维模型

简单势垒的反应和动力学共振的反应：(a) 沿着反应路径, 势能曲线上只有一个简单的势垒; (b) 对应a图计算的反应几率和时间延迟; (c) 沿着反应路径, 势能曲线上有一个反应共振态; (d) 对应c图计算的反应几率和时间延迟[2]

用于小分子光解过程的探测, 直接观测到分子光解反应的过渡态, 他也因此获得了 1999 年度诺贝尔化学奖. 由于在双分子碰撞反应实验中, 起始时间无法精确控制到飞秒精度, 因此实验上用飞秒激光技术研究双分子反应的中间过程无法实现, 而高分辨的交叉分子束反应散射技术则提供了观测化学反应过渡态特性的一种独到的方法.

自 1909 年卢瑟福通过观测α粒子在金箔上的散射角分布而提出原子结构模型以来, 散射就成为研究微观结构和动力学过程的一个重要手段, 特别是碰撞后产物的角分布成为分析碰撞过程中相互作用方式的主要依据. 交叉分子束通过探测产物分子的能量状态和角分布来研究化学反应动力学, 是研究化学反应微观机理的重要方法[3,4]. 近年来, 我们利用交叉分子束-里德堡氢原子飞行时间谱仪, 结合高精度的量子动力学计算, 对H + H_2和F + H_2这两个教科书式的典型反应体系进行了全量子态分辨的反应动力学研究. 里德堡氢原子飞行时间谱利用高里德堡态氢原子的长寿命和易于被探测的特性来测量化学反应过程产生的氢原子的平动能, 以其高分辨和高信噪比为化学反应微观机制的研究提供细节信息[5~9]. 在所有化学反应中, H + H_2 → H_2 + H和F + H_2 → HF + H及其同位素变型的反应是最简单的化学反应, 因而是测试各种描述和计算化学反应的理论方法的试金石. 能够在量子态分辨的水平上精确测量这些基元反应的微分反应截面并将结果与理论计算的结果进行比较, 具有非常重要的意义[5,8~10].

2　势垒型过渡态: H + H_2反应

2.1　前向散射机制: 共振还是非共振?

氢原子和氢分子及其同位素变型反应是最简单的双分子化学反应, 因而容易对其进行详细的理论研究, 所以在将近一个世纪的时间里, 它一直是对化学反应动态机理诠释的试金石. 对该反应机理的任何进一步的深入, 都意味着化学反应动力学研究水平的提升.

尽管H + H_2 → H_2 + H反应非常简单, 并得到了大量的实验上[11~15]和理论上[16~20]的研究, 但长期以来, H + H_2反应中是否存在费希巴赫共振一直存在争议. 1970 年代, Levine依据量子计算预言在这个反应中存在着共振[21]. 1988 年, Nieh和Valentini用相干反斯托克斯拉曼散射技术在这个体系中观测到动力学

共振[22]. 然而更精确的理论研究从来没有支持这个实验观测. 2000 年Kendrik等通过一个理论和实验的合作研究给出了共振结构的证据, 但是后来发现这是实验中的系统误差所致[23,24].

由于$H + H_2 \rightarrow H_2 + H$反应主要是在排斥的、倾向于共线的基态势能面上进行的, 所以产物分子H_2会逆着H原子进来的方向"反弹"回去, 产物的分布主要是后向散射, 因此在这种类型的反应中如果观测到产物的前向散射分布, 会被认为是"奇异"的现象. 一般来讲, 前向散射分布来源于化学反应体系在经历过渡态区域时发生了"时间延迟"(图 1(b)和(d))[2], 在这个"时间延迟"中反应体系恰好转过了一个合适的角度从而产生向前散射的产物. 这样的时间延迟常常与反应过程中的共振相联系. 2000 年Fernánderz-Alonso和同事在$H + D_2$反应的产物分布中观测到了前向散射峰, 并将其归属为散射共振[25]. 2002 年Althorpe等用全量子动力学计算分析认为, 在$H + D_2$反应微分截面中的前向散射是与反应碰撞过程中在过渡态区域的一个时间延迟相关联的[26].

几乎与此同时, Harich等人用交叉分子束-里德堡氢原子飞行时间谱方法对$H + HD \rightarrow H_2(v, j) + D$反应在 1.2 eV下的微分反应截面进行了全量子态分辨的测量并且清楚地观测到了H_2的前向散射峰[27]. 图 2 是该反应产物的量子态分辨的微分反应截面三维示意图, (a)和(b)分别是实验和理论结果. 图中不同层的同心圆代表产物不同的振转态, 层的高度代表产物分布的强度. B代表后向散射方向, F代表前向散射方向. 由于测量的是D原子, 所以前向散射方向与HD分子束入射方向一致.

基于全量子散射计算和理论分析表明, 这个前向散射峰也是来自于散射过程中的时间延迟机制. 这个时间延迟机制是当反应体系的能量恰好和某个特定的量子化瓶颈态的势垒顶部一致时, 由于大部分能量转化为势能所致, 体系沿着反应坐标方向的运动减速, 因而在垂直于反应坐标的方向上发生振动并向前散射. 很显然, 这个结论说明了这样的一个事实: 前向散射不是一定和动力学共振相联系的, 观测到前向散射不等同于观测到费希巴赫共振. 迄今为止, 尚没有任何可靠的实验和理论证据说明在$H + H_2$这个简单的反应中存在费希巴赫共振, $H + H_2$反应

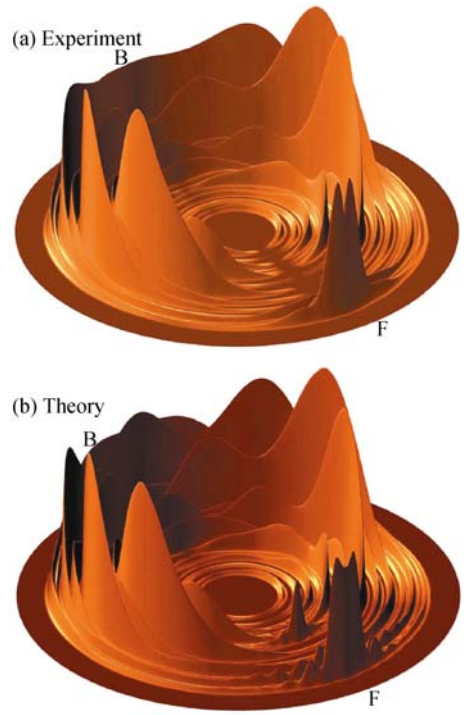

图 2　碰撞能 1.2 eV 下 H + HD (v=0, j=0)反应量子态分辨微分截面

(a) 和 (b) 分别是实验和理论结果[27]

过渡态是以量子化瓶颈态的形式存在的[8].

2.2　量子瓶颈态结构观测: 化学反应中的量子干涉

在确认$H + H_2$的反应过渡态属于量子化瓶颈态后, 观测和分析量子化瓶颈态的结构及其对反应动力学的影响机制就成为人们关注的课题. 对量子化瓶颈态的实验观测一直是化学动力学研究的一个难点. 在 90 年代早期, Moore和合作者在实验中发现乙烯酮分子光解速率随光解能量的变化函数存在类似台阶的结构, 并将其归属为量子化瓶颈态结构[28,29]. 然而这一结论立刻引起了若干个理论研究者的质疑[30~32]. 在双分子反应中观测量子化瓶颈态就更为困难, 因为碰撞参数的统计效应会抹平反应过程中的量子效应.

若要彰显双分子碰撞反应中的量子效应, 消除碰撞参数的统计效应, 就需要精确测量特定散射方向上的微分反应截面. 2003 年戴东旭等人用交叉分子束-氢原子飞行时间谱方法测量了实验室角度 70°, 相

当于质心坐标角度大约 160°方向上，碰撞能量从0.4eV到 1.0eV之间的H + D_2 → HD + D反应的转动态分辨的微分截面[33]. 图 3 显示的是H + D_2(v = 0, j = 0) → HD(v' = 0, j' = 2) + D反应微分截面随能量变化的图形，圆点是实验值，曲线是全量子动力学计算的结果，理论和实验符合得很好. 从图 3 可以看出，该反应转动态分辨的微分截面随能量变化而振荡. 进一步的理论分析表明，这些振荡不是量子化瓶颈态的共振峰，而是反应体系在不同的量子化瓶颈态反应通道之间的干涉结果(图 4). 该项研究为双分子反应中的量子化瓶颈态的存在提供了强有力的实验依据.

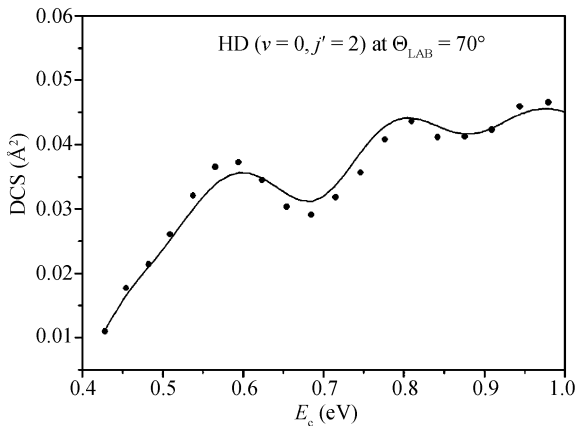

图 3　实验室角度 70°上H + D_2(v=0, j=0) → D + HD (v'=0, j'=2)微分截面随能量变化[33]

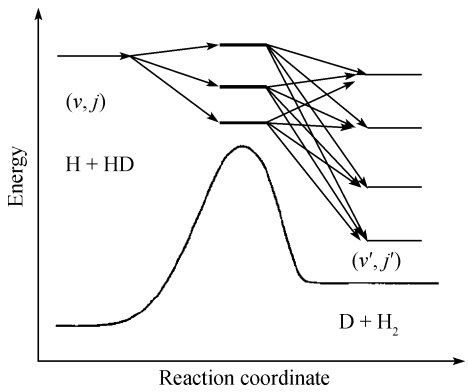

图 4　不同的量子化瓶颈态反应通道之间的量子干涉，中间势垒上方的短横线代表垂直于反应坐标方向的不同的量子化瓶颈态

2.3　量子化瓶颈态的选控：态态态反应动力学

通过量子调控的办法控制化学反应的路径一直是科学家们追求的目标，研究和探讨化学反应过渡态与反应物初始状态的关系对化学反应的调控显然具有十分重要的指导意义. 2006 年张建阳等人报道了对D + H_2 → HD + H反应中反应物的初始转动取向与中间过渡态之间的关联的研究[34]. 他们在实验中发现，处于j = 0 转动态的反应物H_2分子所对应的产物在后向散射方向上的转动态分布是出乎意料的双模式分布，与处于j = 1 转动态的反应物H_2分子对应的分布非常不同，这种不同已经不能用两种转动态之间的能量差异来解释. 理论分析表明这种不同分布的来源是由于在反应过程中因角动量沿反应坐标方向分量守恒而导致的对量子化瓶颈态的选择性. 氢分子在和氘原子互相接近时，可以有两种转动旋性：一种是车轮型(k = 0)，即行进方向和转轴垂直; 另一种是直升机型(k = 1)，即行进方向和转轴平行. 由于对称性选择，这两种碰撞方式对应着不同的量子化瓶颈态(图 5). 这个研究结果暗示量子化瓶颈态的反应路径可能通过立体动力学方式控制，并将以往从反应物量子态到产物量子态的态态(state-to-state)化学反应动力学扩展到反应物量子态-过渡态-产物量子态的态态态(state-to-state-to-state)化学反应动力学.

3　反应共振态：F + H_2 反应

3.1　历史背景

相对于H + H_2反应机制是势垒型过渡态，F + H_2反应则是沿着反应坐标方向存在非完全束缚的动力学共振态的典型，是研究费希巴赫共振的经典例子. F + H_2反应和H + H_2反应一样是少数几个可以用全量子动力学方法研究的化学体系，并且F + H_2反应是化学激光主要体系之一，因此关于F + H_2及其同位素变型反应的研究得到了大量的实验上和理论上的关注.

20 世纪 70 年代就有人利用量子动力学计算，预测F + H_2中存在共振现象[35~38]，但由于所使用的势能面是一维的并且是经验性的，所以不完全清楚

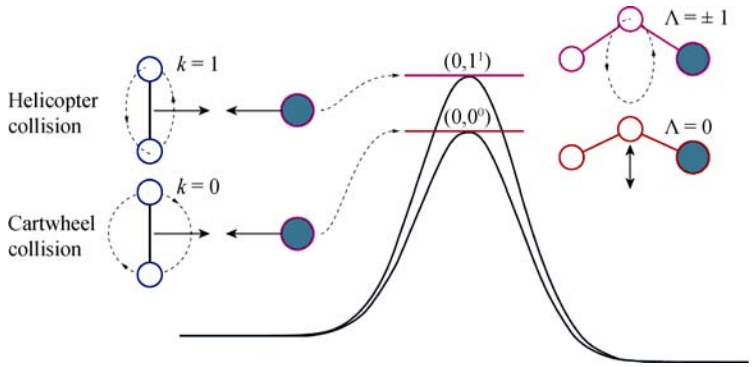

图 5　D + H_2反应中，不同的转动取向对应于不同的中间过渡态

所预言的共振到底是真实物理现象还是由于近似导致的理论假象. 例如，Connor在几个势能面上进行了中间络合物几何构型为共线情况下的计算，得到了完全不同的共振结构[39,40]. 80 年代中期，李远哲研究组对F + H_2反应首次进行了产物振动量子态分辨的交叉分子束实验[3,4,41]，这是一个化学反应动力学领域里的里程碑式的实验. 他们在实验中观测到，在碰撞能为 1.84 kal/mol时，F + H_2反应的产物HF(v'=3)的分布出现前向散射峰；在碰撞能为 3.32 kcal/mol时，F + D_2反应的产物DF(v' = 4)也出现了前向散射峰. 他们认为观测到的前向散射峰可能来自于动力学共振. 因为以往的势能面都不能预言实验中的产物振动态和微分截面的分布，Stark和Werner在 1996 年从第一原理出发构建了高精度的SW势能面[42]，但是在SW势能面上所进行的经典散射计算和量子散射计算的对比得出的结论却是否定了HF(v'=3)前向散射峰来自于反应共振[43,44].

2000 年 Liu 等人利用多普勒选择(Doppler Selected)离子飞行谱方法对 F + HD 反应进行了实验研究[45,46]. 他们发现，产物HF + D通道的激发函数$\sigma_R(E)$在碰撞能约为 0.5 kcal/mol处有一个台阶(图 6)[45]；而产物DF + H通道的激发函数$\sigma_R(E)$却没有类似的台阶. 在SW势能面上进行的量子动力学计算发现有类似的结果，证实这个台阶是费希巴赫共振的结果. 然而理论计算的激发函数$\sigma_R(E)$的台阶出现在高于 0.5 kcal/mol 处，而且“台阶”的高度是实验结果的两倍. Liu等认为这可能是由这个反应的自旋-轨道耦合的非绝热效应引起的. 他们认为F + HD → HF(v') + D反应的共振形成机制是：产物 HF(v'=2)的产生是通过 HF-D 的(003)准束缚态的共振机理进行反应的. 但是在F + H_2反应中，Liu等人在实验上并没有发现类似于 F + HD 的反应共振峰[47].

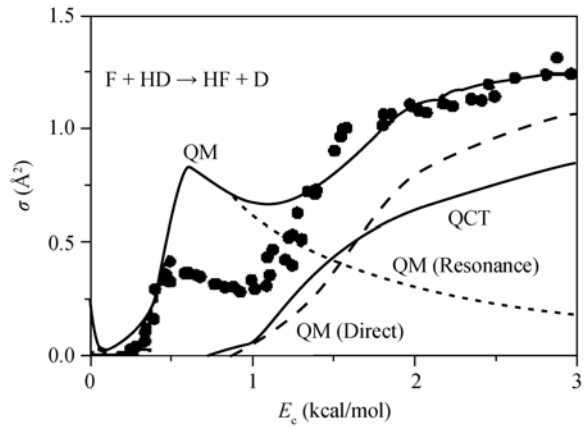

图 6　F + HD → HF + D积分截面随能量变化[45]

其他实验化学动力学家们也对这个体系进行了一系列新的研究，但都没有探测到F + H_2反应共振的任何新迹象[48,49]. 同时，理论上SW势能面存在的一些问题也逐渐被发现，如产物HF(v' = 3)的延迟出现、自旋-轨道耦合的影响等. 2005 年Skodje研究组在SW势能面基础上构建了一个新的势能面(SWMHS-PES)[50]. 但是在低碰撞能区域，该势能面上的反应图像与在SW势能面上的有非常大的差异，并与实验不符.

3.2 F + H_2 反应共振态的研究

为了澄清F + H_2反应的共振图像, 2006 年邱明辉等人利用里德堡氢原子飞行时间谱方法对F + H_2反应进行了全量子态分辨的交叉分子束散射研究[51]. 图 7 是碰撞能为 0.52 kcal/mol时F + H_2(j=0)反应产物HF的态分辨的微分截面三维示意图. 可以看到在前向散射方向产物HF(v'=2)有一个显著的散射峰. 这是在实验上首次在F + H_2反应中观测到前向散射峰(图 7(a)), 之前的实验或者很难达到这样低的碰撞能, 或者缺乏足够的灵敏度测量出如此低碰撞能下的产物空间分布. 该实验同时观测到HF(v'=2)的前向散射分布随能量的变化在碰撞能为 0.52 kcal/mol处显示一个峰值(图 8 中的圆点). 为了解释这一新的实验现象, 理论学家们从第一原理出发构建了一个新的精确的势能面(XXZ-PES)[52]. 基于该势能面的全量子动力学计算几乎完美地再现了实验的结果(图 7(b)和图 8 中的曲线), 并清晰地阐述了有关该反应的动力学共振的机理. 在 XXZ 势能面上, HF(v'=3)-H 的振动绝热势存在一个较深的、与反应势垒紧邻的势阱, 另外还存在一个浅的范德瓦尔斯(vdW)势阱. 两个费希巴赫共振, 分别为(003)和(103)共振态, 就被束缚在 HF(v'=3)-H′ 的振动绝热势阱中(图 9). 它类似于 SW 势能面的图像, 但不同于 SWMHS 势能面的图像. 从一维波函数的位置可知基共振态(003)主要是束缚在较深的 HF(v'=3)-H 势阱中, 而激发态(103)的波函数主要是范德瓦尔斯共振. 基共振态的主要特征类似于在 F + HD 反应中观测到的共振特征. 由于这两个共振态与

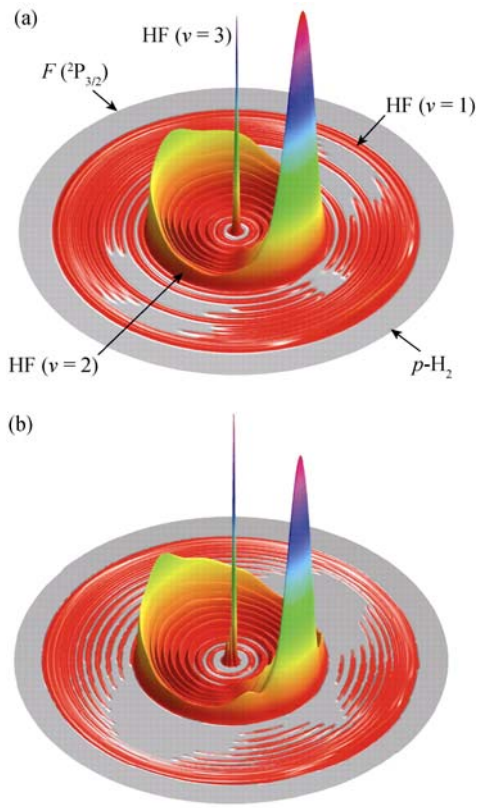

图 7 碰撞能 0.52 kcal/mole时F + H_2反应产物HF态分辨微分截面

(a) 实验结果; (b) 理论结果[51]

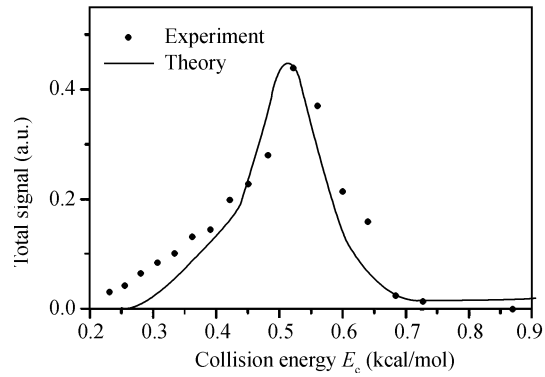

图 8 F + H_2反应产物HF(v'=2)的前向散射分布随能量的变化

圆点为实验值, 曲线为量子动力学理论计算结果[51]

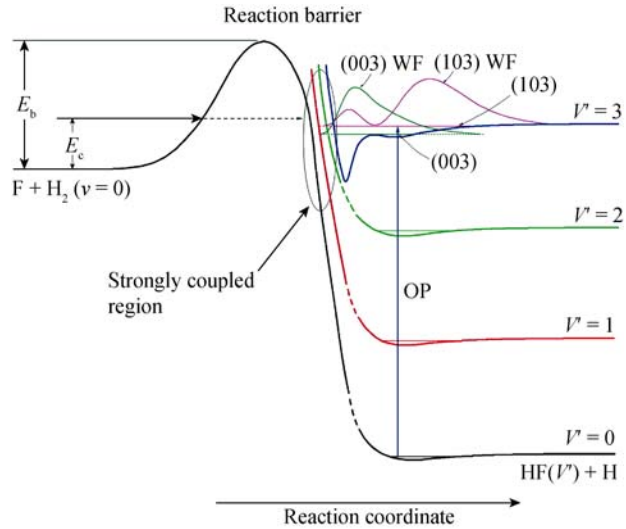

图 9 F + H_2反应势能面的沿反应坐标的一维图示[51]

HF(v'=2)的通道之间存在强烈的耦合，相当于多一个形成 HF(v'=2)产物的通道. 但是产物 HF(v'=2)是前向散射还是后向散射由中间络合物 HHF 驻留在两个共振态的时间决定. 从实验和理论结果上可以得到结论：处于这两个共振态的络合物大部分衰变为产物 HF(v'=2)，而且是前向散射，从而造成前向散射的信号比后向的信号强得多. 而这两个共振态与 HF(v'=0,1)的通道之间的耦合较弱，很难通过这两个共振态打开产物 HF(v'=0,1)的通道，因此实验上观测到产物 HF(v'=1)的前向散射很弱，完全没有观测到产物 HF(v'=0). 这正是长期以来人们一直在该反应中努力寻找的费希巴赫共振，而且实验和理论完全一致.

3.3 同位素取代效应：在光谱精度上研究反应共振

Kopin Liu等人对F + HD反应的研究说明这一反应与F + H_2反应有着非常明显的差别，即同位素替代对反应共振态有着相当大的影响. 当用XXZ势能面对F + HD反应进行动力学计算时发现，尽管相对于SW势能面来讲，依据XXZ势能面计算的共振峰的高度与Liu的实验结果相符，但在峰的位置上依然存在差别. 2008 年，任泽峰等利用里德堡氢原子飞行时间谱方法对F + HD反应进行了高精度的交叉分子束实验研究[53]. 他们发现当碰撞能仅仅变化 0.28 kcal/mol(98 cm^{-1})，该反应的微分截面就发生了剧烈的变化(图 10). 这项实验以前所未有的光谱精度(达到几个cm^{-1}的精度)对这一重要反应的共振现象进行了动力学测量，也对该反应体系的势能面构造和动力学计算提出了苛刻的要求.

量子动力学计算表明前述XXZ势能面尽管能精确地描述F＋H_2反应中的共振态动力学现象，但对F＋HD反应中的共振态描述不够理想. 图 11 显示了实验测得的F + HD(j=0) → HF(v', j') + D反应产物 HF(v' = 2, j' = 0~3)的后向信号之和随碰撞能的变化以及在XXZ势能面势能面上进行的量子散射动力学计算结果. 该曲线显示出一个明显的共振峰. 显然XXZ势能面的计算结果与实验结果有很大差别，计算所得的共振峰位置比实验结果偏移了约 0.2 kcal/mol. 为此张东辉等人用CCSD(T)方法重新构建

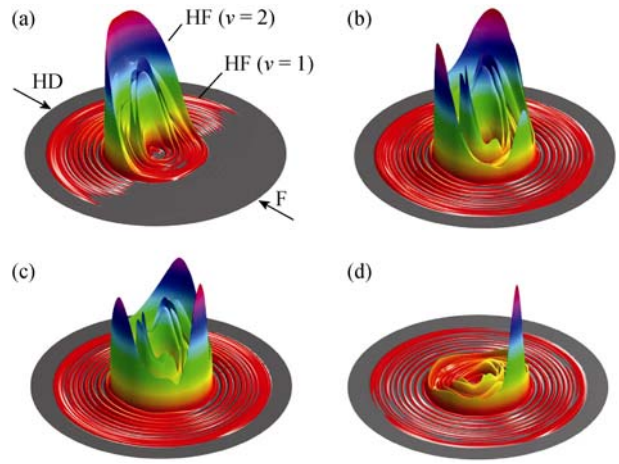

图 10　F + HD(j=0) → HF(v', j') + D 反应在不同碰撞能下产物 D 原子的微分截面示意图

(a) 0.43; (b) 0.48; (c) 0.52; (d) 0.71 kcal/mol[53]

了该反应的一个高精度的势能面(FXZ-PES)[54]，从图 11 可以看出由此新势能面计算的结果与实验符合很好. FXZ在其他动力学性质方面的计算结果也与实验结果良好符合. 当把FXZ势能面应用于F＋H_2反应体系时，理论计算得到的结果也比XXZ势能面更好地符合实验结果.

图 12(a)显示的是FXZ势能面和XXZ势能面分别描述的F + H_2体系的一维HF(v'=3)--H 绝热势阱和共振态. FXZ势能面的基态共振态(003)相对XXZ势

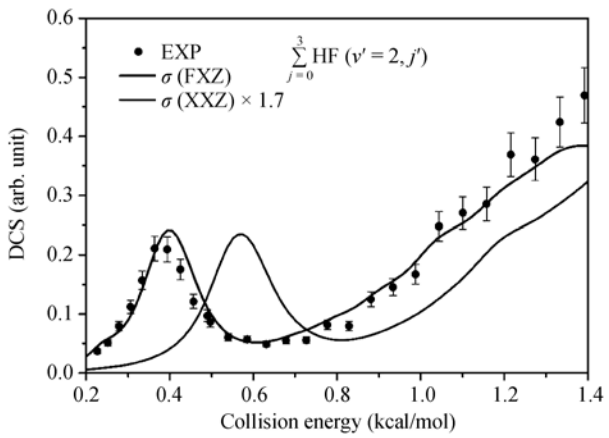

图 11　F + HD(j = 0) → HF(v', j') + D 反应产物 HF(v' =2, j'= 0-3)的后向信号之和随碰撞能的变化

实心圆为实验结果，实线为XXZ势能面和FXZ势能面上进行的计算结果[53]

能面向下移动了约 0.12 kcal/mol, 而激发态共振态(103)位置仅仅向下移动了 0.01 kcal/mol. 之前的研究说明, 0.52 kcal/mol 时产物HF(v'=2)的前向散射是(003)态和(103)态两个共振态干涉的结果, 而且主要由(103)态决定, 因此不难理解两个势能面上的计算均能与实验吻合. 图 12(b)是这两个势能面分别描述的F + HD体系的一维HF(v'=3)--D绝热势阱和共振态. 在F + HD体系中, HF(v'=3)-D绝热势阱只能维持一个基共振态(003), 而且FXZ势能面的势阱比XXZ势能面的势阱深了约 0.3 kal/mol, 相应地FXZ势能面的基共振态(003)也较XXZ势能面的低 0.16 kal/mol, 所以只有FXZ势能面才能更好地描述F + HD反应体系的动力学. FXZ势能面与F + H_2反应和F + HD反应的实验结果高度吻合说明我们对化学反应动力学的研究无论从实验上还是理论上都达到了前所未有的光谱级的精度.

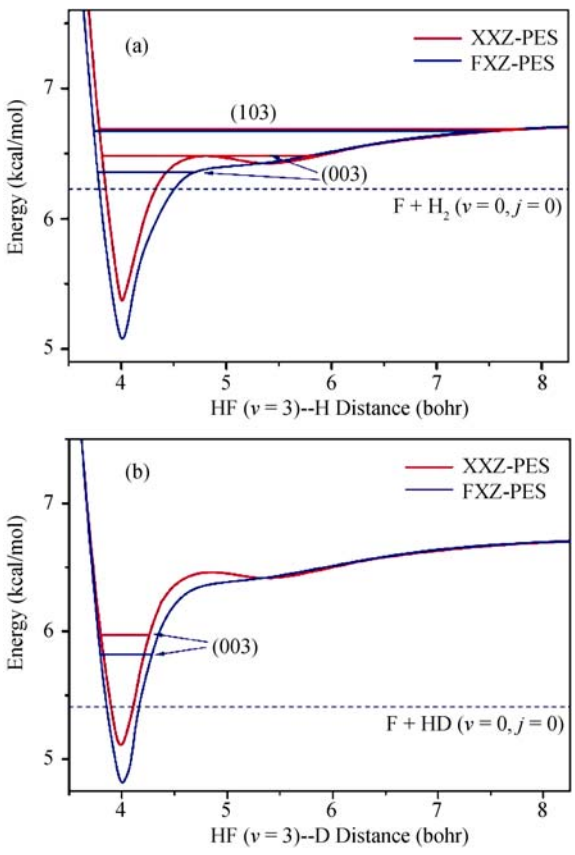

图 12 F + H_2反应的HF(v'=3)--H(a)、F + HD 反应的HF(v'=3)--D(b)一维绝热势阱

红线为XXZ 势能面, 蓝线为FXZ势能面[53]

3.4 HF(v'=3)前向散射的机理

尽管邱明辉等人通过观测HF(v'=2)的前向散射峰及其随能量变化的共振峰而证实了F + H_2反应中共振态的存在及动力学机理, 但李远哲等人在 1980 年代观测到的HF(v'=3)前向散射的形成机理还没有给出解答. 当时, 李远哲他们认为该反应中的前向散射是由F + H_2反应中的共振态引起的, 可是后来的理论研究不能很好地支持这个说法. 2008 王兴安等人利用交叉分子束-里德堡氢原子飞行时间谱技术研究了基态F原子与H_2分子的反应, 获得了碰撞能在 0.50~1.0 kcal/mol范围内的全量子态分辨的微分反应截面[55]. 实验发现, 产物HF(v'=3)在碰撞能恰好大于反应阈值 0.52 kcal/mol时就开始产生, 然后HF(v'=3)的积分截面随碰撞能增加单调上升, 说明产物通道没有出口势垒. 图 13(a)是产物HF(v'=3)在碰撞能为 0.94 kcal/mol时的散射微分截面示意图, 显示出一个

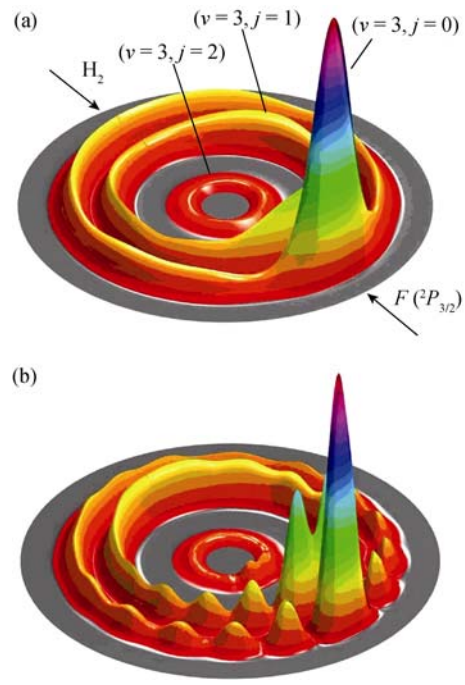

图 13 F($^2P_{3/2}$) + H_2(j = 0) → HF(v' = 3, j') + H反应在碰撞能为 0.94 kcal/mol处产物微分截面实验 (a) 与理论 (b) 结果[55]

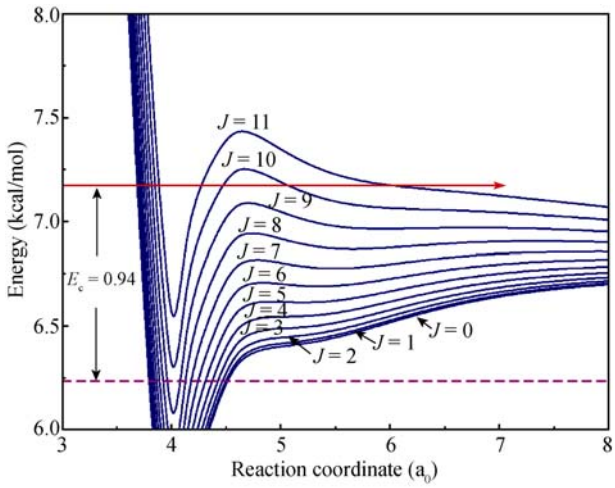

图 14　FXZ势能面得到的HF(v' = 3)-H一维振动绝热分波势能面[55]

很明显的前向散射峰，这一实验结果与李远哲等人在 1985 年的实验观测相符合. 对于HF(v'=3)反应通道，理论计算表面，在碰撞能为 0.94 kcal/mol时，总角动量J = 10 的分波对前向散射贡献最大, J = 9 的分波的贡献次之，其余分波对前向散射的贡献较小. 图13(b)是在FXZ势能面上量子动力学计算的结果，理论和实验符合得很好. 图 14 是FXZ势能面得到的HF(v'=3) --H一维振动绝热分波势能面. 从图中可以看出，随着碰撞参数的增大，HF(v'=3)反应通道出口处的离心势垒逐渐形成并增大. 反应体系在 0.94 kcal/mol能量下恰好可以隧穿 J = 10 的离心势垒，并且刚好高于 J = 9 的离心势垒. 这说明实验观测到的F + H_2反应的产物HF(v'=3)前向散射来自于反应体系在过渡区域出口处放慢通过HF(v'=3)--H′振动绝热通道上因离心势场形成的势垒所导致的时间延迟. 这与H + HD反应中的前向散射机理相似，但放慢通过的区域不同. 这一结果终于对这一困惑反应动力学领域 20 多年的科学问题给出了一个清晰的答案.

3.5　转动激发对反应共振态的影响

现实世界中的化学过程，反应物大多都具有一定的转动能，所以研究反应物转动激发对反应动力学的影响具有重要的意义. 2008 年任泽峰等人测量了F + H_2(j = 1)反应在 0.56 和 0.19 kcal/mol两个碰撞能下的转动态分辨的微分散射截面[56,57]. 与前述F + H_2(j = 0)反应测量结果形成对比的是, F + H_2(j = 1)反应产物HF(v'=2)在 0.56 kcal/mol碰撞能下产物分布没有前向散射峰，而在 0.19 kcal/mol碰撞能下却观测到较大的前向散射峰(图 15). 将F + H_2(j = 1)的产物HF(v' = 2)前向散射信号对碰撞能的依赖关系与F + H_2(j = 0)的相对应关系相比较发现二者比较类似，只是F + H_2(j = 1)的峰值位置向低能方向平移了 0.35 kcal/mol，这个数值近似等于H_2分子j = 1 的能级. 全量子散射计算的结果也得出了与实验结果相符合的结论，说明F + H_2(j = 1)反应之所以在碰撞能为 0.19 kcal/mol附件发生共振是因为该碰撞能与H_2(j = 1)转动能 0.34 kal/mol之和符合F + H_2(j = 0)反应的共振能.

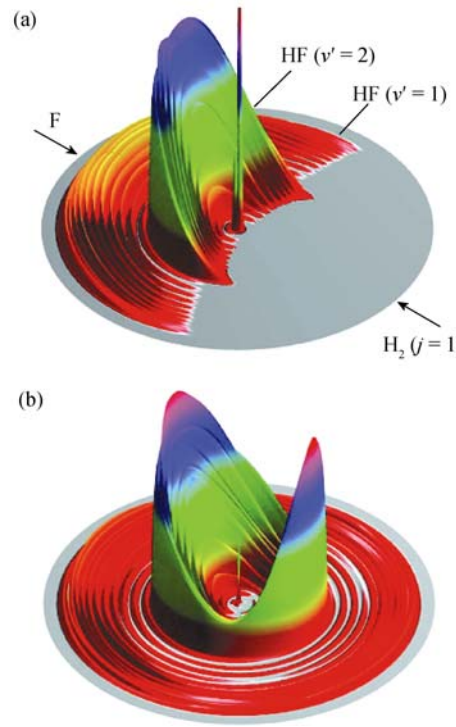

图 15　实验测得的F + H_2(j' = 1)反应产物HF微分截面示意图

(a) 0.56 kcal/mol; (b) 0.19 kal/mol[56]

4　总结和展望

从本文可以看出，经过近几年的努力，科学家们现在对H + H_2和F + H_2这两个化学反应动力学教科书式的样本体系的反应过程和过渡态结构及其动力学

性质有了比较清楚的认识.

(1) H + H_2及其同位素变型反应的过渡态区域是一个相对简单的势垒, 沿着反应坐标方向不存在准束缚结构的动力学共振态, 但是在垂直于反应坐标方向上存在分立结构的量子化瓶颈态. 当反应体系在演化过程中, 体系的能量恰好和所经历的量子化瓶颈态的能垒符合而减慢经过过渡态的时间, 就可能导致产物的前向散射分布. 而当体系经过不同的量子化瓶颈态时, 各个量子化瓶颈态通道之间会发生量子干涉. 通过反应物分子的转动取向, 可以选择反应体系所经历的量子化瓶颈态.

(2) F + H_2及其同位素变型反应是一个典型的存在动力学共振态的反应体系, 但在这个反应体系中却存在不同的导致产物前向散射的机制. 在较低反应能下, 主要是HF(v'=3)-H势能面上的两个反应共振态在起作用并导致产物HF(v'=2)发生前向散射. 而在较高的反应能, 则是因为HF(v'=3)--H产物出口通道的离心势垒导致产物HF(v'=3)发生前向散射.

今后, 人们将会将研究重点转向N(^{2}D) + H_2等三原子体系以及例如H + CH_4等较为复杂的基元反应的动力学和过渡态性质的研究, 这要求我们将态态化学反应动力学的研究方法和成果应用到更复杂的化学体系中, 达到认识化学过程的基本机制, 控制或部分控制化学过程的目的.

参考文献

1 Polanyi J C, Zewail A H. Direct observation of the transition state. Acc Chem Res, 1995, 28(3): 119—132[DOI]

2 Friedman R S, Truhlar D G. Chemical reaction thresholds are resonances. Chem Phys Lett, 1991, 183(6): 539—546[DOI]

3 Neumark D M, Wodtke A M, Robinson G N, Hayden C C, Lee Y T. Molecular beam studies of the F + H_2 reaction. J Chem Phys, 1985, 82(7): 3045—3066[DOI]

4 Neumark D M, Wodtke A M, Robinson G N, Hayden C C, Shobatake K, Sparks R K, Schafer T P, Lee Y T. Molecular beam studies of the F + D_2 and F+HD reactions. J Chem Phys, 1985, 82(7): 3067—3077[DOI]

5 Liu K. Crossed-beam studies of neutral reactions: State-specific differential cross sections. Ann Rev Phys Chem, 2001, 52(1): 139—164[DOI]

6 Qiu M, Che L, Ren Z, Dai D, Wang X, Yang X. High resolution time-of-flight spectrometer for crossed molecular beam study of elementary chemical reactions. Rev Sci Instr, 2005, 76(8): 083107—5[DOI]

7 Yang X. State-to-state dynamics of elementary chemical reactions using Rydberg H-atom translational spectroscopy. Inter Rev Phys Chem, 2005, 24(1): 37—98[DOI]

8 Yang X. State-to-state dynamics of elementary bimolecular reactions. Ann Rev Phys Chem, 2007, 58(1): 433—459[DOI]

9 Yang X, Zhang D H. Dynamical Resonances in the fluorine atom reaction with the hydrogen molecule. Acc Chem Res, 2008, 41(8): 981—989[DOI]

10 Fernández-Alonso F, Zare R N. Scattering resonances in the simplest chemical reaction. Ann Rev Phys Chem, 2002, 53(1): 67—99[DOI]

11 Schnieder L, Seekamp-Rahn K, Wrede E, Welge K H. Experimental determination of quantum state resolved differential cross sections for the hydrogen exchange reaction H + D_2 → HD + D. J Chem Phys, 1997, 107(16): 6175—6195[DOI]

12 Kitsopoulos T N, Buntine M A, Baldwin D P, Zare R N, Chandler D W. Reaction product imaging: The H + D_2 reaction. Science, 1993, 260: 1605—1610[DOI]

13 Schnieder L, Seekamprahn K, Borkowski J, Wrede E, Welge K H, Aoiz F J, Banares L, Dmello M J, Herrero V J, Rabanos V S, Wyatt R E. Experimental studies and theoretical predictions for the H + D → HD + D reaction. Science, 1995, 269(5221): 207—210[DOI]

14 Buntin S A, Giese C F, Gentry W R. State-resolved differential cross sections for the reaction D + H_2→ HD + H. J Chem Phys, 1987, 87(2): 1443—1445[DOI]

15 Kliner D a V, Adelman D E, Zare R N. Comparison of experimental and theoretical integral cross sections for D + H_2(v=1, j=1) → HD(v'=1, j') + H. J Chem Phys, 1991, 95(3): 1648—1662[DOI]

16 Pack R T, Parker G A. Quantum reactive scattering in three dimensions using hyperspherical (APH) coordinates. Theory. J Chem Phys, 1987, 87(7): 3888—3921[DOI]

17 Zhang J Z H, Miller W H. Quantum reactive scattering via the S-matrix version of the Kohn variational principle: Differential and

integral cross sections for D + H_2 → HD + H. J Chem Phys, 1989, 91(3): 1528—1547[DOI]

18 Zhao M, Mladenovic M, Truhlar D G, Schwenke D W, Sharafeddin O, Sun Y, Kouri D J. Spectroscopic analysis of transition state energy levels: Bending-rotational spectrum and lifetime analysis of H_3 quasibound states. J Chem Phys, 1989, 91(9): 5302—5309[DOI]

19 Zhao M, Truhlar D G, Schwenke D W, Kouri D J. Effect of rotational excitation on state-to-state differential cross sections: D + H_2 → HD + H. J Phys Chem, 1990, 94(18): 7074—7090[DOI]

20 D'mello M, Manolopoulos D E, Wyatt R E. Quantum dynamics of the H + D_2 → D + HD reaction: Comparison with experiment. J Chem Phys, 1991, 94(9): 5985—5993[DOI]

21 Levine R D, Wu S F. Resonances in reactive collisions: Computational study of the H + H_2 collision. Chem Phys Lett, 1971, 11(5): 557—561[DOI]

22 Nieh J C, Valentini J J. Experimental observation of dynamical resonances in the H + H_2 reaction. Phys Rev Lett, 1988, 60(6): 519[DOI]

23 Kendrick B K, Jayasinghe L, Moser S, Auzinsh M, Shafer-Ray N. Observation of predicted resonance structure in the H+D_2 → HD(v'=0, j'=7) + D reaction at a collision energy of 0.94 eV. Phys Rev Lett, 2000, 84(19): 4325[DOI]

24 Kendrick B K, Jayasinghe L, Moser S, Auzinsh M, Shafer-Ray N. Erratum: Observation of predicted resonance structure in the H + D_2 → HD(v'=0, j'=7) + D reaction at a collision energy of 0.94 eV [Phys. Rev. Lett. 84, 4325 (2000)]. Phys Rev Lett, 2001, 86(11): 2482[DOI]

25 Fernández-Alonso F, Bean B D, Ayers J D, Pomerantz A E, Zare R N, Bañares L, Aoiz F J. Evidence for scattering resonances in the H + D_2 Reaction. Angew Chem Inter Ed, 2000, 39(15): 2748—2752[DOI]

26 Althorpe S C, Fernández-Alonso F, Bean B D, Ayers J D, Pomerantz a E, Zare R N, Wrede E. Observation and interpretation of a time-delayed mechanism in the hydrogen exchange reaction. Nature, 2002, 416(6876): 67—70[DOI]

27 Harich S A, Dai D, Wang C C, Yang X, Chao S D, Skodje R T. Forward scattering due to slow-down of the intermediate in the H + HD → D + H_2 reaction. Nature, 2002, 419: 281—284[DOI]

28 Lovejoy E R, Kim S K, Moore C B. Observation of transition-state vibrational thresholds in the rate of dissociation of ketene. Science, 1992, 256(5063): 1541—1544[DOI]

29 Kim S K, Lovejoy E R, Moore C B. Transition state vibrational level thresholds for the dissociation of triplet ketene. J Chem Phys, 1995, 102(8): 3202—3219[DOI]

30 Gezelter J D, Miller W H. Dynamics of the photodissociation of triplet ketene. J Chem Phys, 1996, 104(10): 3546—3554[DOI]

31 Kaledin a L, Seong J, Morokuma K. Predominance of nonequilibrium dynamics in the photodissociation of ketene in the triplet state. J Phys Chem A, 2001, 105(12): 2731—2737[DOI]

32 King R A, Allen W D, Ma B, Iii H F S. Fragmentation surface of triplet ketene. Faraday Discuss 1998, 110: 23—50[DOI]

33 Dai D, Wang C C, Harich S A, Wang X, Yang X, Chao S D, Skodje R T. Interference of quantized transition-state pathways in the H + D_2 -> D + HD chemical reaction. Science, 2003, 300: 1730—1734[DOI]

34 Zhang J, Dai D, Wang C C, Harich S A, Wang X, Yang X, Gustafsson M, Skodje R T. State to state to state dynamics of the D + H_2 → HD + H reaction: Control of transition-state pathways via reagent orientation. Phys Rev Lett, 2006, 96(9): 093201—4[DOI]

35 Schatz G C, Bowman J M, Kuppermann A. Large quantum effects in the collinear F + H_2→ FH + H reaction. J Chem Phys, 1973, 58(9): 4023—4025[DOI]

36 Schatz G C, Bowman J M, Kuppermann A. Exact quantum, quasiclassical, and semiclassical reaction probabilities for the collinear F + H_2 → FH + H reaction. J Chem Phys, 1975, 63(2): 674—684[DOI]

37 Schatz G C, Bowman J M, Kuppermann A. Exact quantum, quasiclassical, and semiclassical reaction probabilities for the collinear F + D_2 → FD + D reaction. J Chem Phys, 1975, 63(2): 685—696[DOI]

38 Wu S F, Johnson B R, Levine R D. Quantum mechanical computational studies of chemical reactions : III. Collinear A BC reaction with some model potential energy surfaces. Mol Phys, 1973, 25(4): 839—856[DOI]

39 Connor J N L, Jakubetz W, Manz J. The F + H_2 (v = 0) → FH (v' ⩽ 3) + H reaction: Quantum collinear reaction probabilities on three different potential energy surfaces. Mol Phys, 1978, 35(5): 1301—1323[DOI]

40 Connor J N L, Jakubetz W, Manz J. Quantum collinear reaction probabilities for vibrationally excited reactants : F + H_2(v⩽2) → FH(v'⩽5) + H. Mol Phys, 1980, 39(4): 799—816[DOI]

41 Neumark D M, Wodtke A M, Robinson G N, Hayden C C, Lee Y T. Experimental investigation of resonances in reactive scattering: The F + H_2 reaction. Phys Rev Lett, 1984, 53(3): 226[DOI]

42 Stark K, Werner H J. An accurate multireference configuration interaction calculation of the potential energy surface for the F + H_2 → HF + H reaction. J Chem Phys, 1996, 104(17): 6515—6530[DOI]

43 Aoiz F J, Banares L, Herrero V J, Saez Rabanos V, Stark K, Werner H J. Classical dynamics for the F + H_2 → HF + H reaction on a new ab initio potential energy surface. A direct comparison with experiment. Chem Phys Lett, 1994, 223(3): 215—226[DOI]

44 Castillo J F, Manolopoulos D E, Stark K, Werner H-J. Quantum mechanical angular distributions for the F+H_2 reaction. J Chem Phys, 1996, 104(17): 6531—6546[DOI]

45 Skodje R T, Skouteris D, Manolopoulos D E, Lee S-H, Dong F, Liu K. Resonance-mediated chemical reaction: F+HD --> HF+D. Phys Rev Lett, 2000, 85(6): 1206[DOI]

46 Skodje R T, Skouteris D, Manolopoulos D E, Lee S-H, Dong F, Liu K. Observation of a transition state resonance in the integral cross section of the F + HD reaction. J Chem Phys, 2000, 112(10): 4536—4552[DOI]

47 Dong F, Lee S H, Liu K. Reactive excitation functions for F + p-H_2/n-H_2]/D_2 and the vibrational branching for F + HD. J Chem Phys, 2000, 113(9): 3633—3640[DOI]

48 Nizkorodov S A, Harper W W, Chapman W B, Blackmon B W, Nesbitt D J. Energy-dependent cross sections and nonadiabatic reaction dynamics in F($^2P_{3/2}$,$^2P_{1/2}$) + *n*--H_2 → HF(v, J) + H. J Chem Phys, 1999, 111(18): 8404—8416[DOI]

49 Rusin L Y, Sevryuk M B, Toennies J P. Comparison of experimental time-of-flight spectra of the HF products from the F + H_2 reaction with exact quantum mechanical calculations. J Chem Phys, 2005, 122(13): 134314—9[DOI]

50 Hayes M, Gustafsson M, Mebel A M, Skodje R T. An improved potential energy surface for the F+H_2 reaction. Chem Phys, 2005, 308(3): 259—266[DOI]

51 Qiu M, Ren Z, Che L, Dai D, Harich S A, Wang X, Yang X, Xu C, Xie D, Gustafsson M, Skodje R T, Sun Z, Zhang D H. Observation of Feshbach Resonances in the F + H_2 → HF + H Reaction. Science, 2006, 311(5766): 1440—1443[DOI]

52 Xu C, Xie D, Zhang D H. A global *ab initio* potential energy surface for F + H_2 → HF + F. Chin J Chem Phys, 2006, 19(2): 96—98

53 Ren Z, Che L, Qiu M, Wang X, Dong W, Dai D, Wang X, Yang X, Sun Z, Fu B, Lee S-Y, Xu X, Zhang D H. Probing the resonance potential in the F atom reaction with hydrogen deuteride with spectroscopic accuracy. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2008, 105(35): 12662—12666[DOI]

54 Fu B, Xu X, Zhang D H. A hierarchical construction scheme for accurate potential energy surface generation: An application to the F + H_2 reaction. J Chem Phys, 2008, 129(1): 011103—4[DOI]

55 Wang X, Dong W, Qiu M, Ren Z, Che L, Dai D, Wang X, Yang X, Sun Z, Fu B, Lee S-Y, Xu X, Zhang D H. HF(v' = 3) forward scattering in the F + H_2 reaction: Shape resonance and slow-down mechanism. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2008, 105(17): 6227—6231[DOI]

56 Ren Z, Che L, Qiu M, Wang X, Dai D, Harich S A, Wang X, Yang X, Xu C, Xie D, Sun Z, Zhang D H. Probing Feshbach resonances in F + H_2(j = 1) → HF + H: Dynamical effect of single quantum H_2-rotation. J Chem Phys, 2006, 125(15): 151102—4[DOI]

57 Yang X, Xie D, Zhang D H. Dynamical resonance in F+H_2 chemical reaction and rotational excitation effect. Chin Sci Bull, 2007, 52(8): 1009—1012[DOI]

Transition state structure and dynamics of chemical reaction

DAI DongXu & YANG XueMing

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

Abstract: The concept of transition state has played a crucial role in the field of chemical kinetics and reaction dynamics. However, detecting and characterizing the transition states have been a major challenge in both experiment and theory. In recent years, two benchmark reaction systems, $H + H_2$ and $F + H_2$, have been studied on the full quantum state resolved level by using crossed molecular beams method with H-atom Rydberg tagging technique and high accuracy calculation of quantum dynamics. The strong interaction between theory and experiment has significantly enhanced our understanding of the dynamics of these reactions. Clear physical pictures for the reaction transition states and dynamics in these benchmark reactions have emerged, providing the textbook examples of dynamical resonances in elementary chemical reactions.

Keywords: transition state, chemical reaction dynamics, differential reaction cross section, dynamical resonance, crossed molecular beams