

漫游反应：第三种路径

美国艾莫莉大学 Joel M. Bowman 教授和维恩州立大学 Arthur G. Suits 教授撰文表示^[1]：长期以来，化学家认为仅有两种办法能让一个分子分解；但最近的研究结果表明，可能存在第三种途径，该发现可能有着深远意义。

对于单个分子的分解过程，化学家们早就假定了两种模式(见图 1(a), (b))：(1)单分子克服一个能量势垒，形成特定的中间构型，然后分解成一对更小的分子。该理论称为过渡态理论(transition state theory)，中间构型即过渡态；(2)单分子一味地拉伸某一个分子键直至其断裂，通常生成一对自由基。自由基高度活泼，呈电中性，且有未成对的电子。大分子的分解可以是许多这两种分解路径的组合，而且这些分解路径是独立的、不相关的。

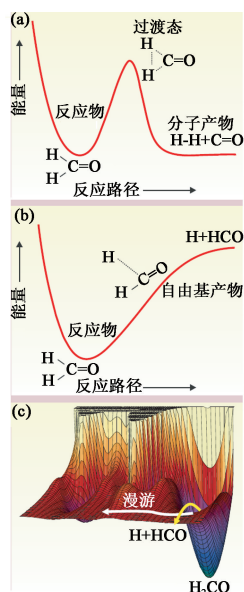


图 1 (a)分子越过势垒，形成中间过渡态而分解；(b)分子中某一键被持续拉伸，形成自由基，最终分解；(c)漫游反应：一开始某分子键被拉伸，接近分解时，分子自由地在势能面的新区域上漫游，最后形成分子态产物

理解漫游反应最基本的概念是势能面(potential energy surfaces)。根据玻恩—奥本海默近似，分子中每种特定的原子核构型都唯一地决定了处于基态的电子体系总能量；分子总势能随原子构型变化的关系即是势能面。对于一个双原子分子，构型空间是一维的，其势能只是关于两个原子核距离的函数。对于一个三原子体系，势能取决于两两原子核的距离以及它们之间的角度，所以是三维的。更复杂的分

子拥有更高维的势能面。

分子势能面的最小值对应于它的平衡态构型。量子力学告诉我们，在基态时，分子至少还要做零点振动。高能量的分子进行大振幅的分子振动时，最终会导致其分解。如果用量子力学来描述分子分解过程，需要研究分子波函数在势能面上的传播，对于多原子分子，当前计算技术几乎不可能完成。也可用经典或者半经典的方法来计算这些轨迹，但计算量也很惊人。另外，利用量子力学计算得到完整的势能面，这本身也是艰巨的任务。

这就需要做进一步近似来描述化学反应。其中最成功的是 1930 年代发展起来的过渡态理论：对于任何反应通道，都存在着一个像瓶颈似的过渡态，反应速率就取决于穿过渡态的几率。对于翻越势垒的分解过程，过渡态对应于势垒的峰值，也就是势能面上的鞍点位置。与过渡态理论密不可分的概念是内在反应坐标(intrinsic reaction coordinate, IRC)：即从反应物通过过渡态平滑地连接到生成物的最小能量路径。通常只需要知道沿着 IRC 附近的一个相当狭窄的势能面区域就可以研究诸如隧穿、曲率效应、绕边效应等反应动力学过程。这样，仅需要整个势能面中相当小的局部、孤立的区域，就可把静态的过渡态理论扩展到动力学范围，分子构型空间的巨大区域变得不相关。

2004 年，刊登在 *Science* 杂志的文章^[2]首次运用“漫游”来描述一类化学反应，并成功地解释了 C. Bradley Moore 在 1993 年发表的甲醛(H_2CO)分解的一些反常结果^[3]。Moore 及其合作者在研究甲醛的分解时，特别关注反应产物一氧化碳(CO)的转动能。当激发能很小时，只能形成 $\text{CO} + \text{H}_2$ 而不能形成 $\text{H} + \text{HCO}$ ，CO 的转动能分布的峰值位于高转动能附近；45 个转动量子。当激发能稍微增大达到形成 $\text{H} + \text{HCO}$ 的临界值时，CO 的转动能在低能区域的分布出现了一个小突起。Moore 和 Roger van Zee 提出两种可能的解释：(1)将这个反常现象

本栏目是经美国物理联合会(AIP)授权，与 *Physics Today* 合作的项目

归结为一些在 $H+HCO$ 自由基路径和 H_2+CO 分子路径之间发生的未知反应；(2)存在“异常”的过渡态：这些过渡态可能一开始呈现为狭窄的势能面，但很快地在高能区域展宽，这样较高能量的分子可以在远离已知的鞍点构型上分解。

随着高分辨态选择离子成像技术以及速度绘图和直流切片成像技术的发展，人们对 H_2CO 的分解有了新的见解^[2]。在这些实验中，选中一个特定的 CO 转动态和振动态，再收集相应的所有 CO 产物的二维图像，形成一个与 CO 分子速度相关的图像：速度越慢的分子越出现在中心，而速度越快的分子越远离中心。动量和能量守恒决定了相应的 H_2 内部态的分布；CO 的动量确定了 H_2 的动量，剩下的能量就是 H_2 的内能。

当 CO 处于高转动能态时(40 个转动量子)，它也有很高的平移动能，这样 H_2 就只有很少的内能。这与克服过渡态势垒的传统分解机制是一致的。当 CO 的转动能分别降到 28 和 15 个转动量子时，一些低转动能的 CO 会产生很低的平移动能，这样 H_2 中就激发出相当高的振动能(8 个振动量子， $\sim 4eV$)。我们很难解释在克服同样的势垒情况下，分子分解能激发出如此高能的 H_2 ，因为过渡态附近没有任何分解路径可以使 H_2 被拉伸或是被压缩得如此之多。所以无法解释的 H_2 激发就需要一个合理的理论。

自 1993 年 Moore 的文章^[3]发表以来，计算任意原子核构型的体系总能量方法变得更快也更准确。轨迹计算的一大优点是能跟踪单个原子的运动，而这在实验上很难做到。除了克服势垒产生 H_2+CO 和键断裂形成 $H+HCO$ 的传统分解途径外，计算的轨迹显示了第三种路径，它也导致分子态产物 H_2+CO 的产生。其分解过程如图 2 所示， H_2CO 的一个 C-H 键开始被拉伸，直到分子几乎分解形成 $H+HCO$ 自由基。在键断裂之前，这个 H 原子开始围绕着 HCO 做大尺度的漫游，发生了分子内的自由基-自由基反应。这个反应是一个高度放热的过程，由于 H 被拉伸到很远，新形成的 H-H 键产生了高能量的振动激发态。

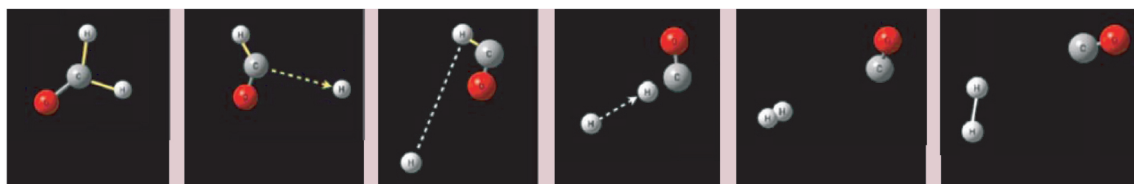


图 2 甲醛分解的漫游轨迹。拉伸一个 C-H 键直至接近断裂，然后这个 H 原子漫游到分子的另一边，并与另一个 H 原子结合

基于过渡态理论是现代统计学告诉我们：振动能必须积聚在一个键上直到它大于键能，才能最终打断这个键。多原子分子存在着多种随机分布的振动模式，能把所有振动能全集中在某一个键上的几率极小。因此，即使加在分子上的激发能高于断键的临界能，这些分子在断键前还能存在数纳秒甚至微秒，这比分子振动周期长 4—8 个数量级。当一个键被拉伸时，它就变得很松弛，分子所历经的构型空间就大大扩展了，可发生反应的位置也增多了，这样，长距离的漫游就发生了。过去可能是由于实验方法的局限和计算长轨迹能力的不足，甚至是我们想象力的缺乏，使我们忽略了漫游这一普遍的现象。

除了甲醛，乙醛也同样在分解时发生了漫游。除此之外，漫游也出现在三氧化氮的分子束实验和一些关于各种烷烃在燃烧条件下的冲击管实验里。现在我们清楚，当激发能接近或略低于分解成自由基的临界能的时候，漫游成为了主要的分解路径。当激发能高于临界能的时候，分子就主要分解成了自由基。漫游理论有利于我们理解一些实验上观察到的分子的反常分解行为。当然，也存在着一些未解决的问题和活跃的研究领域，比如漫游过渡态是否存在？势能面上漫游区域和正常的过渡态区域有什么关联？

现在许多科学家意识到，漫游是一种重要的却长期被忽略的单分子分解机制——它是开始于产生自由基的轨迹却最终生成分子产物的第三种分解路径。现在这种漫游机制被大量地运用于大气、燃烧和行星化学的研究中。本文编译者认为，在能源问题日益严峻的今天，水分解制氢中是否存在漫游反应？能否利用漫游反应提高水的热分解和光分解效率是极为重要的问题。

参考文献

- [1] Bowman J M, Suits A G. *Physics Today*, 2011, 64:33
- [2] Townsend D *et al.* *Science*, 2004, 306:1158
- [3] van Zee R D, Foltz M F, Moore C B. *J. Chem. Phys.*, 1993, 99:1664

(中国科学院物理研究所 孟胜、清华大学物理系 任俊
编译自 Joel M. Bowman, Arthur G. Suits, *Physics Today*,
2011, (11):33, 原文详见 <http://ptonline.aip.org>)