

中科院大连化物所袁开军/杨学明团队在分子光化学研究方面取得进展

日期：2024年02月23日

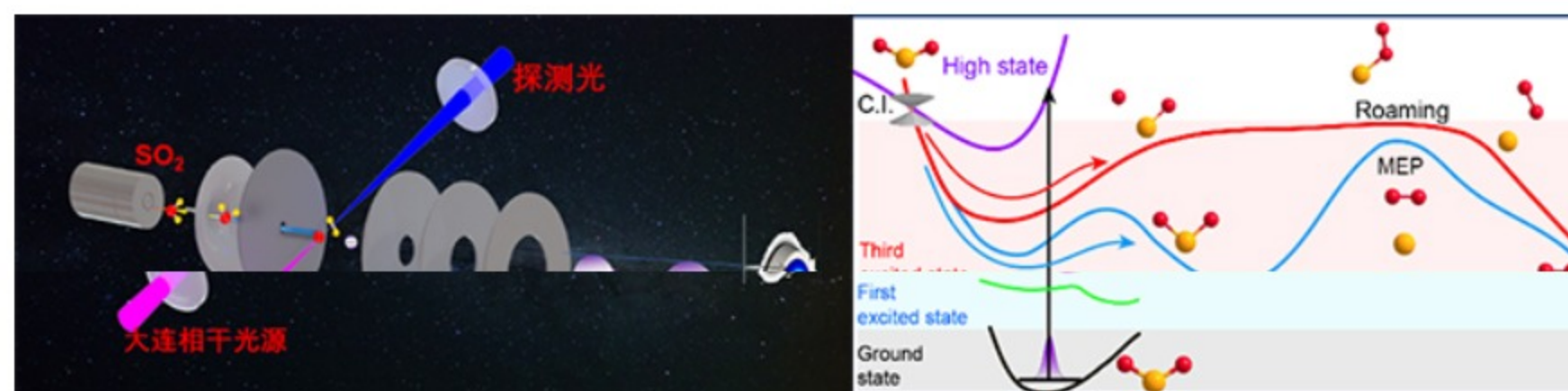
来源：中国科学院大连化学物理研究所

【大 中 小】

【打印】

【关闭】

近日，我所分子反应动力学国家重点实验室袁开军研究员、杨学明院士实验团队联合傅碧娜研究员、张东辉院士理论团队，在分子光化学研究领域取得重要进展，利用大连光源发现了二氧化硫分子高激发态的漫游反应通道。



化学反应研究的核心是理解和预测化学反应。传统的化学反应过渡态理论认为，反应主要沿着最小能量路径进行，反应物通过一个明确的过渡态直接转化为产物。然而，在某些化学反应中，一个原子或者基团可能不会立即从分子中断开，而是在分子附近漫游，最终形成不同的产物。漫游机理呈现的产物末态分布与传统的最小能量路径呈现的分布完全不同。

漫游反应（Roaming reaction）作为化学中一种特殊类型的反应机理，在21世纪初被发现并开始受到广泛关注。当前实验和理论对漫游反应机理的解析局限在分子的低电子态和相关的基态产物。由于高能区分子密集的电子激发态势能面，分子高激发态的漫游反应机理，一直以来是实验探测和理论研究的挑战。

二氧化硫（SO₂）是火山喷发气体中的主要成分，团队在去年的研究中发现极紫外光解可以直接产生氧气，这一产氧途径被认为有可能是早期地球大氧化事件的重要诱导机制，这项工作发表在2023年化学科学（Chemical Science）杂志上。今年，研究团队对于二氧化硫极紫外产氧的动力学机理开展了深入的实验和理论研究。袁开军研究员、杨学明院士团队利用大连光源制备了高激发态的二氧化硫分子，结合自主研制的高分辨离子成像技术探测了激发态氧气(O₂(1Δ_g))产物的量子态分布。实验发现二氧化硫分子在133纳米波段附近解离产生的激发态O₂产物呈现两种振动量子态分布。傅碧娜研究员、张东辉院士团队利用自主发展的高精度激发态势能面构建方法和产物量子态分辨的动力学计算，精确重现了实验所观测到的现象，揭示了高激发态的二氧化硫分子可以通过漫游反应产生高振动态分布的O₂产物，而传统的最小能量路径只产生低振动态分布的O₂产物。并且，实验和理论证明该漫游反应通道贡献了近一半的激发态O₂产物。

“过去许多年，由于高亮度、可调谐极紫外光源缺乏，高激发态分子很难制备。大连光源打开了研究分子高激发态反应机理研究的大门。”袁开军说，“二氧化硫分子极紫外光解离产生激发态氧气，也为地球早期大气中氧气的来源提供了新途径。”

该工作结合高分辨的实验和高精度的理论研究，展示了首例分子光解离过程中的高激发态漫游反应通道，表明漫游反应在化学反应中的普适性，为我们理解和预测化学反应提供了新的视角。漫游反应对传统的化学反应理论提出了挑战，这将促使科学家发展新的理论模型和计算方法来更精准地描述和预测化学反应。

相关成果以“Roaming in highly excited states: The central atom elimination of triatomic molecule decomposition”为题，于北京时间2月16日以长文（research article）的形式发表在《科学》（Science）杂志上。该工作的共同第一作者是我所博士后李振兴和付艳林。上述工作得到科技部科技创新2030重大项目、国家自然科学基金、中国科学院科研仪器设备研制等项目的支持。（文/图 袁开军、傅碧娜）

文章链接：<https://www.science.org/doi/10.1126/science.adn3357>

分享到：