



化学所在高维化学反应势能面和原子水平微观动力学机理方面取得重要进展

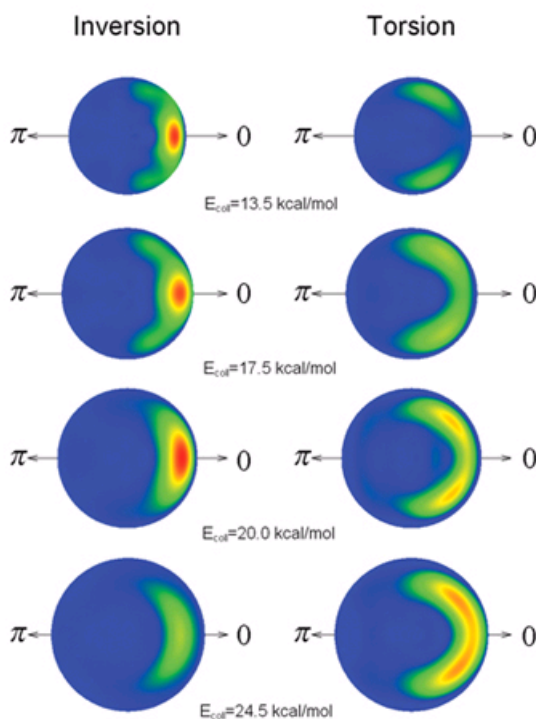
文章来源: 化学研究所

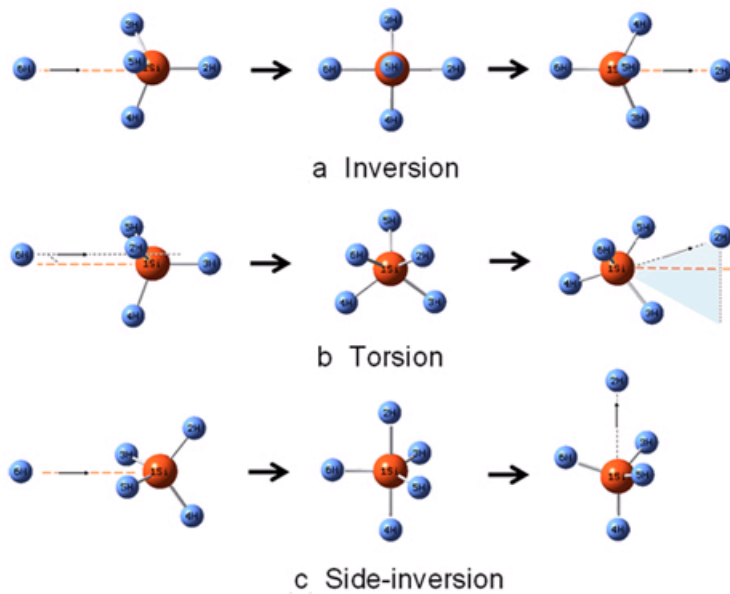
发布时间: 2010-02-04

【字号: 小 中 大】

在国家自然科学基金委重点项目、科技部“973”和中科院相关项目的支持下,中科院化学研究所分子反应动力学国家重点实验室研究人员经过多年努力,构建了H+SiH₄反应的12维高精度从头算势能面(BCLWS势能面),进一步在BCLWS势能面上开展了大规模态-态动力学计算研究,揭示了该反应的重要的微观动力学特征和多种原子水平的机理,其中提出了多原子交换反应的两种新的机理,并命名为torsion-tilt和side-inversion,这些发现有助于对多原子交换和抽取反应本质的深入理解,对建立多原子反应理论模型、探讨立体动态学效应等具有重要意义。相关研究成果发表在美国《国家科学院院刊》(*Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 2009, 106, 13180-13185)。

12维高精度从头算势能面的构建涉及多种方法和技巧,是极具挑战性的工作,国际上能做到的研究组还很少见。BCLWS势能面是能同时描述抽取和交换反应通道的12维势能面,它的构建为在量子态和基元反应的层次揭示多原子反应的规律,和进行各种精细的动力学研究提供了基础。H+SiH₄反应在半导体工业化学蒸汽沉淀过程和大气化学中起着非常重要的作用,是放热多原子反应的样板反应,且适合于研究交换/抽取反应的竞争关系。化学所分子反应动力学国家重点实验室研究人员在BCLWS势能面上的模拟表明,抽取反应中存在rebound和stripping两种机理,而交换反应是inversion, torsion-tilt和side-inversion三种机理共同作用的结果,前三种机理已有实验证据支持,后两者是该实验室研究人员提出和命名的,可望激发起新的实验研究兴趣。该工作得到PNAS审稿人的高度评价。这种精细的研究也从分子基元反应的层次上深化了对化学反应的认识,为大气化学等研究提供了基本参数,将会对从基础化学动力学到大气和有机化学等多个领域产生影响,例如上述新机理表明过渡态理论模型需要改进,而过渡态理论在生物和溶液体系也有广泛的应用。





H+SiH₄交换反应的新原子水平机理示意图

打印本页

关闭本页