

·“双清论坛”专题:理论化学家视角中的仪器创制·

实验发展与理论发展互利共生、相互促进

杨学明* 张东辉*

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

[摘要] 大型科学仪器设备的创新对科学研究的创新性发展的作用不言而喻。本文以化学动力学研究中新实验方法和新理论方法的紧密结合和广泛运用为例,探讨理论发展如何与实验发展互利共生、相互促进,推动化学动力学,尤其是反应共振态研究的发展;结合由国家自然科学基金委资助的大连极紫外相干光源实验装置的创制,探讨理论发展如何对大型创新仪器设备的研制提供原创性的思想和技术支撑。事实上,实验与理论计算紧密配合互动已成为学科发展新阶段的工作新常态,而突破量子化学计算的基本矛盾,即计算量和精度难于兼顾的问题,开发兼顾高效率和高精度的新一代量子化学软件是促进理论与实验完美结合的必须,也应是未来理论与计算化学自身发展的核心攻坚任务。

[关键词] 高分辨交叉分子束技术;自由电子激光;反应动力学;反应共振态;量子化学;势能面;量子动力学;计算机软件

工欲善其事,必先利其器。大型科学仪器设备的创新对科学研究的创新性发展的作用不言而喻。高端科学仪器的创制能力是反映一个国家科学技术水平的重要标志之一。欧美日等发达国家长期以来始终把“发展一流的科学仪器、支撑一流的科研工作”作为国家战略加以重点发展。近年来仪器及关键技术创新也逐渐成为我国关注的科研热点,而且《国家中长期科学和技术发展规划纲要(2006—2020年)》已明确将科学仪器创制列为优先发展的战略领域。我国高端科学仪器的发展,特别是具有原创性的高端仪器的发展必将为我国科研水平的进一步提升注入新的动力。

化学学科高端科学仪器的发展离不开新理论的支撑。例如,在化学动力学研究领域,正是理论与实验的密切结合,极大地推动了化学反应共振态研究的发展。化学反应动力学研究的一个根本任务,是认识反应过渡态是如何控制化学反应的速率和产物分布。因此直接观察反应过渡态,长期以来一直被认为是化学科学研究中的一个“圣杯”。但是由于反应过渡态寿命非常短(飞秒数量级,1飞秒等于 10^{-15}

秒),实验上直接观测这些短寿命化学反应过渡态是极其困难的。而反应共振态是化学反应体系在过渡态区域形成的具有一定寿命的准束缚态,它提供了一个让实验直接观察化学反应在过渡态附近行为的契机,因而其研究长期以来一直是反应动力学研究的一个备受关注的重要课题。2006年我们利用自行研制的具有国际领先水平的里德堡氢原子飞行时间谱高分辨交叉分子束装置,理论上通过高精度势能面的构造和精确量子动力学计算,并通过实验与理论的高度结合,在 $F+H_2 \rightarrow HF+H$ 反应中观察到了由反应共振态所引起的 $HF(v=2)$ 前向散射现象^[1]。随后我们通过理论与实验的结合成功解释了李远哲等人首先发现的 $HF(v=3)$ 前向散射的非反应共振动力学机制^[2]。我们还在实验的指导下构造了更高精度的势能面,实现了理论与实验在光谱精度对 $F+HD \rightarrow HF+D$ 反应共振态的研究^[3]。2010年通过理论预测,首次在 $F+HD \rightarrow HF+D$ 反应实验上观察到了化学反应分波共振态,即反应共振态的转动结构^[4]。2013年,我们通过自主研发窄线宽的OPO激光,在高效制备振动态激发

收稿日期:2017-10-10;修回日期:2017-10-31

* 通信作者,Email: xmyang@dicp.ac.cn, zhangdh@dicp.ac.cn

分子方面取得了重大进展,使在交叉分子束中研究振动激发 H_2/HD 分子的反应散射动力学成为可能。实验上利用该技术,理论上利用我们自己提出的势能面多级构造法构造了 $\text{F} + \text{H}_2$ 体系目前最为精确的势能面,通过理论与实验的进一步结合,发现了该反应中只能通过 HD 的振动激发才能经历的两个全新的共振态^[5]。接着,我们又结合理论与实验研究了 $\text{Cl} + \text{HD}(v=1) \rightarrow \text{DCl} + \text{H}$ 反应,首次在 $\text{F} + \text{H}_2$ 体系以外的反应中明确发现了的共振态。该研究表明新发现的共振态是由于化学键软化所引起,在化学反应中并非稀有,可能具有相当的普遍性,为今后的化学反应共振态研究指明了一个新的方向^[6]。可以看到理论发展与实验发展互利共生、相互促进,使我们对化学共振态的认识提高到一个新的水平。

另一方面,新理论方法的发展也推动了大型创新仪器设备的研制发展,并为其提供原创性的思想和技术支持。近年来,多原子反应的态-态动力学理论研究取得了极大的发展,不仅首次获到了一个四原子反应 $\text{HD} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{D}$ 的态-态微分截面,取得了与实验高度吻合的结果^[7],并成功地拓展到更大的分子体系。由于更大分子体系反应的产物中往往没有 H/D 原子,无法使用基于里德堡氢原子飞行时间谱的交叉分子束技术,因而促使我们创制极紫外自由电子激光,以实现在对大多数分子、自由基的高效电离和高灵敏探测,进而实现对化学反应广泛研究。在国家自然科学基金委资助下,大连极紫外相干光源实验装置已顺利发出目前世界上最强的极紫外激光,不仅为多原子反应动力学的发展奠定了基础,也为催化、燃烧、大气等领域的研究提供了高灵敏的探测手段。

事实上,实验与理论计算紧密配合互动已成为学科发展新阶段的工作新常态,而理论研究水平的提升不仅取决于新理论方法的发展,同样取决于高效计算机软件的开发。当前,多核、众核、GPU 计算机技术和高速网络交换系统为大规模平行计算提供了

硬件基础。近年来化学反应动力学理论研究的核心理论:量子散射计算取得快速发展,高效大规模平行计算软件的发展扮演了举足轻重的角色。分子反应体系的势能面对化学动力学理论研究的精度具有决定性意义,而势能面的精度取决于量子化学计算的精度,因此高精度的量子化学计算对包括反应动力学在内的理论化学研究具有至关重要的意义。突破量子化学计算的基本矛盾,即计算量和精度难于兼顾的问题,开发兼顾高效率和高精度、并可大规模并行化的新一代量子化学软件是促进理论与实验完美结合的必须,也应是未来理论与计算化学自身发展的核心攻坚任务。

参 考 文 献

- [1] Qiu M, Ren Z, Che L, et al. Observation of Feshbach resonances in the $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{H}$ reaction. *Science*, 2006, 311(5766): 1440 - 1443.
- [2] Wang X, Dong W, Qiu M, et al. HF ($v'=3$) forward scattering in the $\text{F} + \text{H}_2$ reaction: Shape resonance and slow-down mechanism. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2008, 105(17): 6227 - 6231.
- [3] Ren Z, Che L, Qiu M, et al. 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.
- [4] Dong W, Xiao C, Wang T, et al. Transition-state spectroscopy of partial wave resonances in the $\text{F} + \text{HD}$ reaction. *Science*, 2010, 327(5972): 1501 - 1502.
- [5] Wang T, Chen J, Yang T, et al. Dynamical resonances accessible only by reagent vibrational excitation in the $\text{F} + \text{HD} \rightarrow \text{HF} + \text{D}$ reaction. *Science*, 2013, 342(6165): 1499 - 1502.
- [6] Yang T, Chen J, Huang L, et al. Extremely short-lived reaction resonances in $\text{Cl} + \text{HD}(v=1) \rightarrow \text{DCl} + \text{H}$ due to chemical bond softening. *Science*, 2015, 347(6217): 60 - 63.
- [7] Xiao C, Xu X, Liu S, et al. Experimental and theoretical differential cross sections for a four-atom reaction: $\text{HD} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{D}$. *Science*, 2011, 333(6041): 440 - 442.

Mutualism and collaborative promotion between developments of experiment and theory

Yang Xueming Zhang Donghui

(State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Dalian Institute of Chemical Physics, Dalian 116023)

Abstract The role of innovation in large-scale scientific instruments and equipment for the innovative de-

velopment of scientific research is self-evident. In this paper, we will use the close combination and extensive application of the new experimental methods and the new theoretical methods in the study of chemical dynamics as examples, to discuss how the development of the theory and the development of the experiment can be mutually beneficial and promote each other on advancing chemical dynamics researches, in particular in the study of dynamical resonances. In combination with the creation of the Dalian VUV free electron laser source funded by the National Natural Science Foundation of China, we will further explore how the theory development can provide original ideological and technical support for the development of large-scale innovative instruments and equipment. In fact, the close interaction between experiment and theory has become a new norm in scientific development. It is a core task to break the basic contradiction of quantum chemistry calculations by developing a new generation of quantum chemistry software package with both high efficiency and high precision, to promote the further interaction between theory and experiment.

Key words high resolution crossed molecular beam technology; free electron laser; chemical reaction dynamics, dynamical resonance; quantum chemistry; potential energy surface; quantum dynamics; computation software

· 资料信息 ·

我国学者在不对称有机催化领域取得重要研究进展

在国家自然科学基金(项目批准号:21572095)等资助下,南方科技大学谭斌课题组在不对称有机催化构建轴手性化合物领域取得重要进展。相关研究成果以“Organocatalytic Asymmetric Arylation of Indoles enabled by Azo Groups”(偶氮促进的有机催化吲哚的不对称芳基化反应)为题,于 2017 年 10 月 2 日发表在 *Nature Chemistry* (《自然·化学》)上。论文链接:<https://www.nature.com/nchem/journal/vaop/ncurrent/full/nchem.2866.html>。

轴手性联芳基化合物广泛存在于天然产物及生物活性分子中,也是一类十分重要的手性配体或催化剂,催化不对称构建联芳基化合物在近几年取得快速发展。基于共价、氢键、离子作用原理设计的有机小分子催化剂在不对称构建复杂分子骨架方面显示出较大的优势。

课题组以五氟苯取代的手性 BINOL 骨架磷酸为催化剂,通过在芳烃上引入偶氮基团作为导向和活化基团,成功地开发新型的不对称芳烃 C-H 官能化反应,在十分温和的反应条件下,高效地高立体选择性地获得一系列具有吲哚-萘骨架的新型轴手性分子。

在该反应底物扩展时,非常意外地发现当 2-叔丁基吲哚换作 2-甲基吲哚时,所获得的产物为全新的苯胺-苯并吲哚类轴手性化合物。通过大量的条件优化,在非常温和的反应条件下,仅 0.2 mol% 催化剂用量就能以良好的收率和几乎完美的对映选择性获得该类目标分子。此外通过改变吲哚 2、3 位取代基样式,可高效获得含相邻季碳中心的吡咯吲哚产物。这代表一种新颖而重要的反应模式,为开发不对称有机催化反应提供了新的策略。

(供稿:化学科学部 康强 郑企雨)