



介观化学教育部重点实验室

谢代前 教授

办公室：化学楼G405 实验室：G403, G406 Email: dqxie@nju.edu.cn

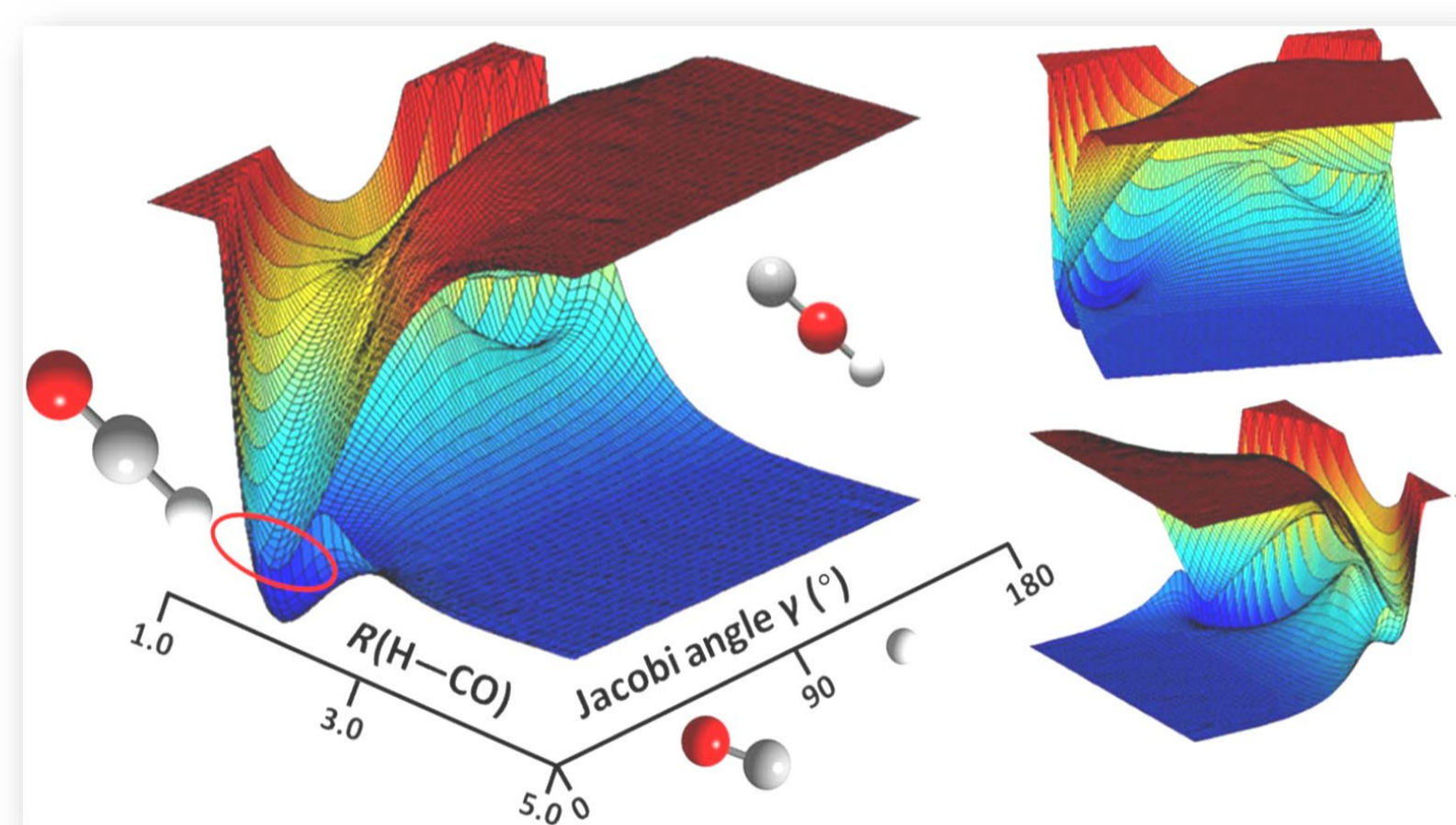


谢代前教授，1988年获得吉林大学理论化学研究所物化专业博士学位。1998年获中国化学会青年化学家奖。2002年获教育部第三届高校青年教师奖。2007年获国家杰出青年基金。在高精度分子势能面的构建和态-态反应动力学研究等方面取得了重要成果，揭示了若干重要反应的微观动力学机制。已发表论文300余篇，包括Science 3篇(与实验合作)，PNAS 2篇，JACS 4篇，Chem. Sci. 2篇，Nat. Commun. 2篇，J. Phys. Chem. Lett. 4篇，Sci. Adv. 1篇等。

主要研究方向：

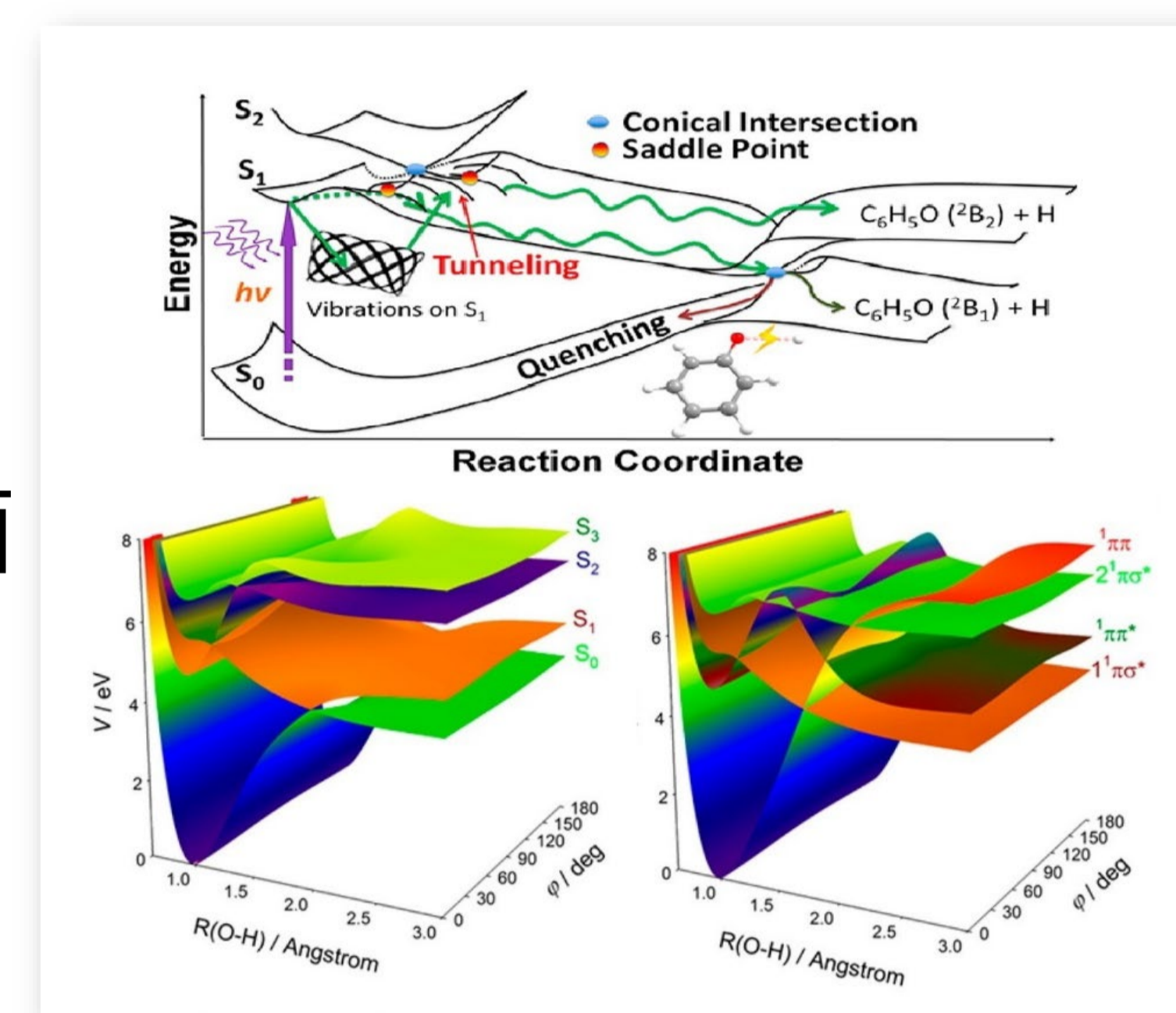
1) 高精度分子势能面的构建

高精度势能面是分子光谱和反应动力学计算的关键。随着研究体系自由度的增加，且许多反应过程需考虑多个电子态及其非绝热耦合，人们已越来越意识到高精度势能面的构建是动力学研究的瓶颈。



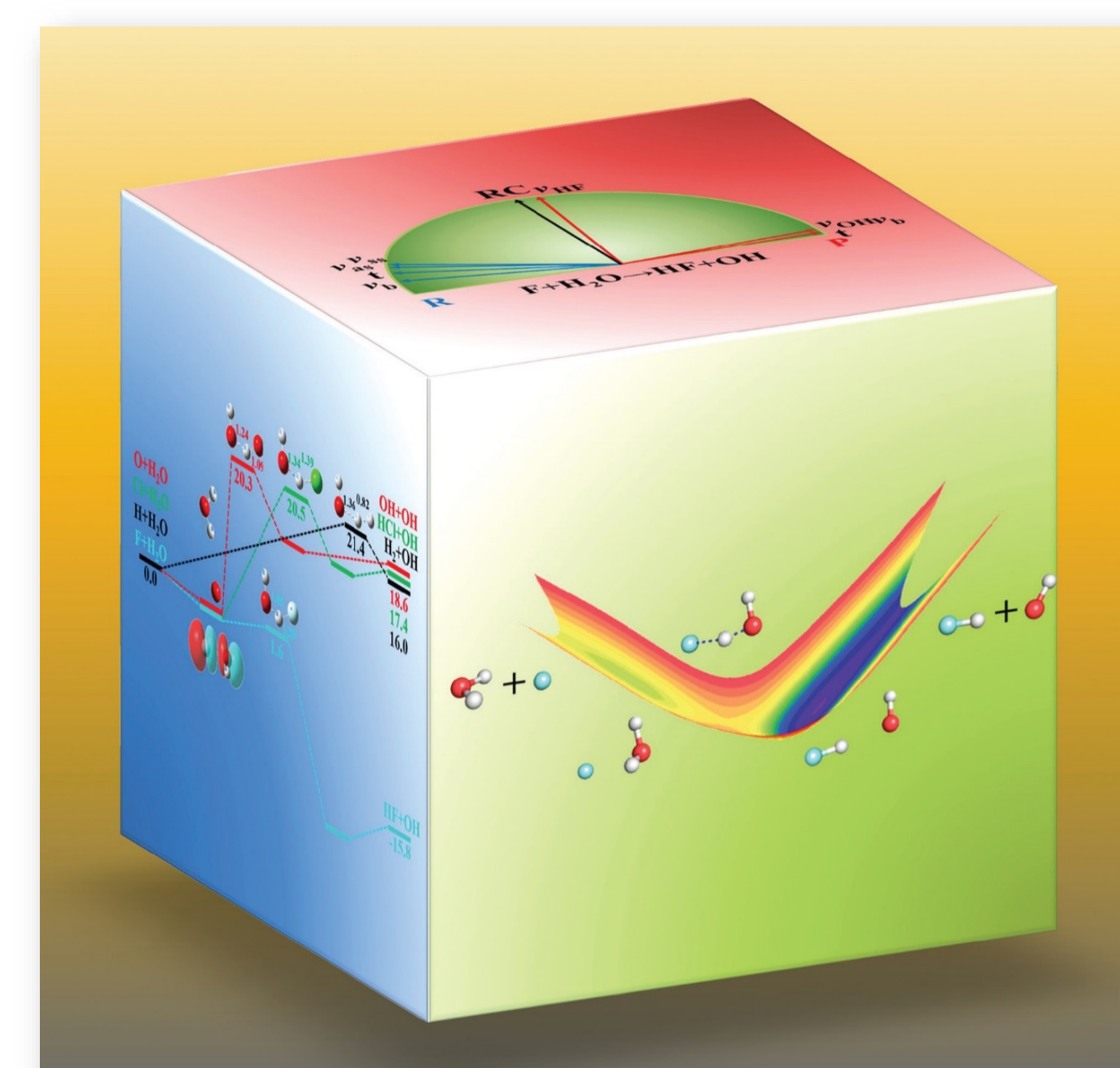
2) 量子态分辨的光解动力学

分子光解过程是化学中的核心问题之一，在大气化学、星际化学、燃烧化学和环境化学等方面十分重要。量子态分辨的光解动力学研究可以揭示光解过程详细的微观动力学机制，进而有助于人们调控反应途径和产率。



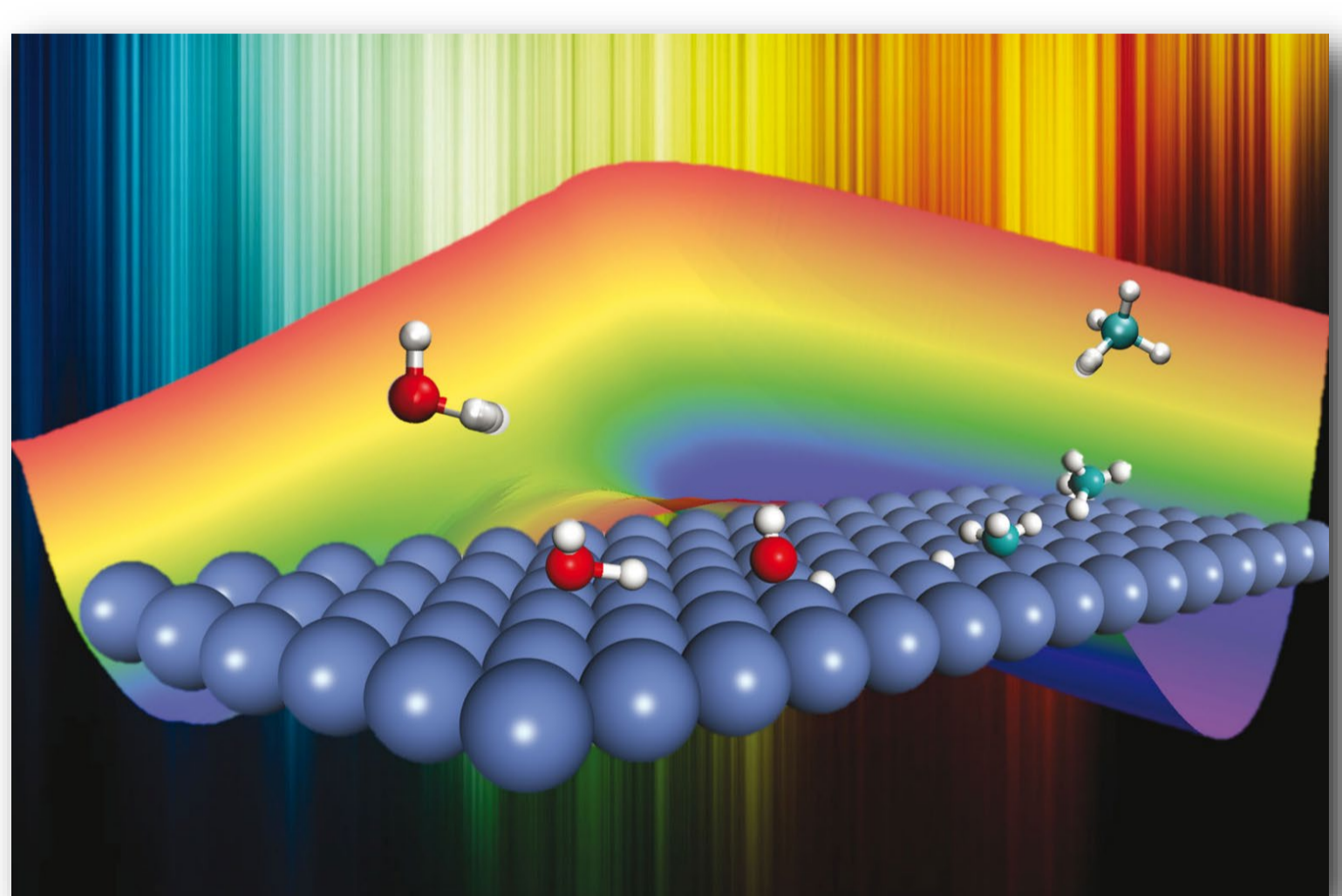
3) 分子碰撞的理论和计算

分子反应动力学是现代化学中必不可少的一个重要分支。随着交叉分子束技术、激光技术及分子检测技术的发展和运用，实验上对分子碰撞散射动力学的研究已可达到态-态化学反应水平。然而，实验研究常常不足以对动力学过程进行完全清晰的认识。这就需要理论研究的补充及其与实验研究的相互促进，从分子层面上研究化学反应基元过程的详细机理。这类研究不仅为众多基元反应的机理提供了量子态层面的认识，还为一些重要的化学过程提供了十分详细的动力学信息。



4) 分子与表面的相互作用和动力学计算

气相分子与金属表面的相互作用是当前理论与计算化学研究的具有挑战性的前沿领域之一。此类相互作用涉及到分子在金属表面上的吸附、脱附、解离和散射等动力学过程。气相小分子在金属表面上的解离吸附与很多重要的多相催化过程（如蒸汽重整、水煤气转换、费托合成等）密切相关，且通常是其中的决速步骤。因此，深入理解小分子在金属表面解离的微观机制对于发展催化模型和设计高效的多相催化过程具有重要意义。



在研项目：

国家自然科学基金重点项目：“复杂多原子反应体系的态-态量子动力学研究”，2018.1-2022.12

国家自然科学基金重大课题：“高能化学中传能动力学研究”，2016.1-2020.12

国家自然科学基金重大研究计划培育项目：“碳氢燃料燃烧过程中氧原子与HO₂及C₂H₂反应的量子动力学研究”，2017.01-2019.12



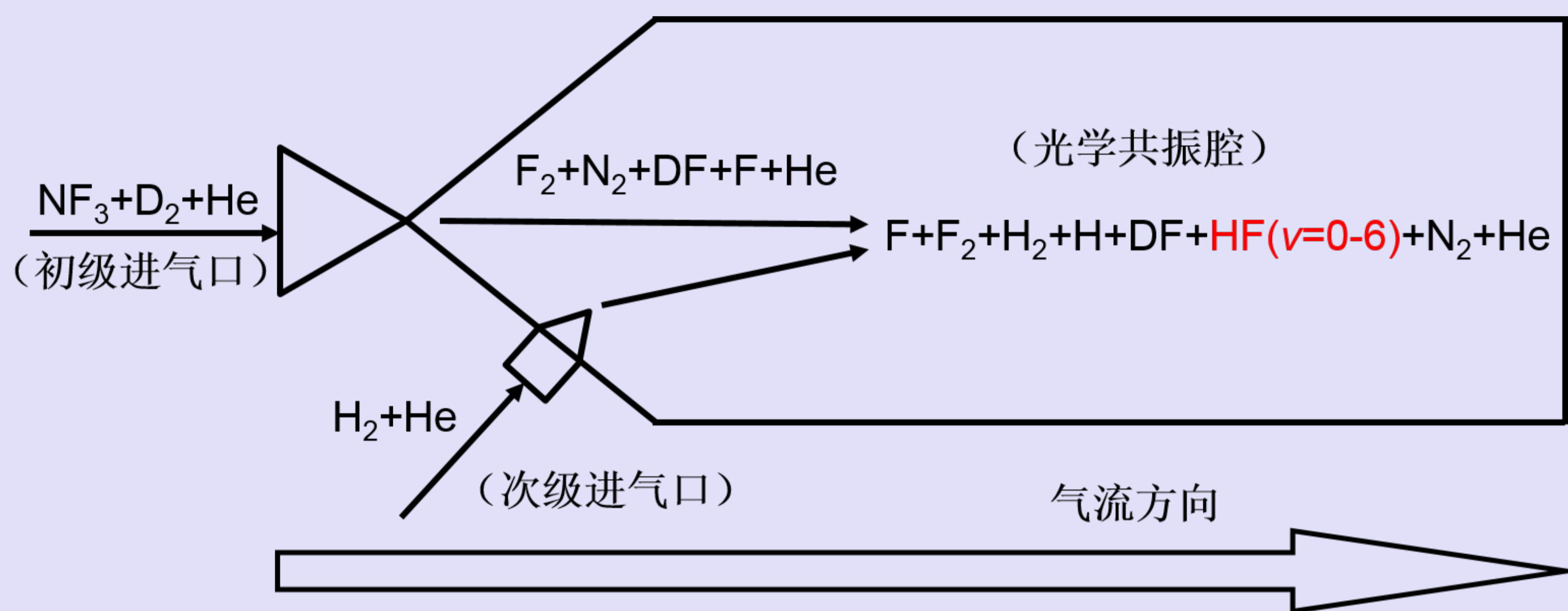
主页：<http://itcc.nju.edu.cn/dqxie/>

邮箱：dqxie@nju.edu.cn

地址：化学楼 G405

1 简介

分子间非弹性碰撞传能过程广泛存在于气相化学环境中, 研究其动力学性质在燃烧化学、星际化学、大气化学和化学激光等领域有着重要的理论和应用价值。



在氟化氢化学激光器中, 处于振动激发态的HF分子为工作介质, 其辐射跃迁与碰撞弛豫传能是一对竞争过程。所以, HF分子与其他分子的碰撞传能速率常数是发展氟化氢化学激光器的关键参数。在实验上, 测量量子态分辨的传能速率常数仍存在困难, 所以获取这些动力学数据需要依靠理论计算。

2 困难与挑战

采用非含时动力学方法对于2+2四原子传能体系的全量子动力学研究目前还比较局限。由于计算成本的限制, 对于高角动量分波的计算无法进行。使用传统的态耦合近似有时会带来不可估量的计算误差。所以, 需要发展一套同时兼顾计算量与计算误差的新方法。

3 理论方法

1、2+2四原子传能反应



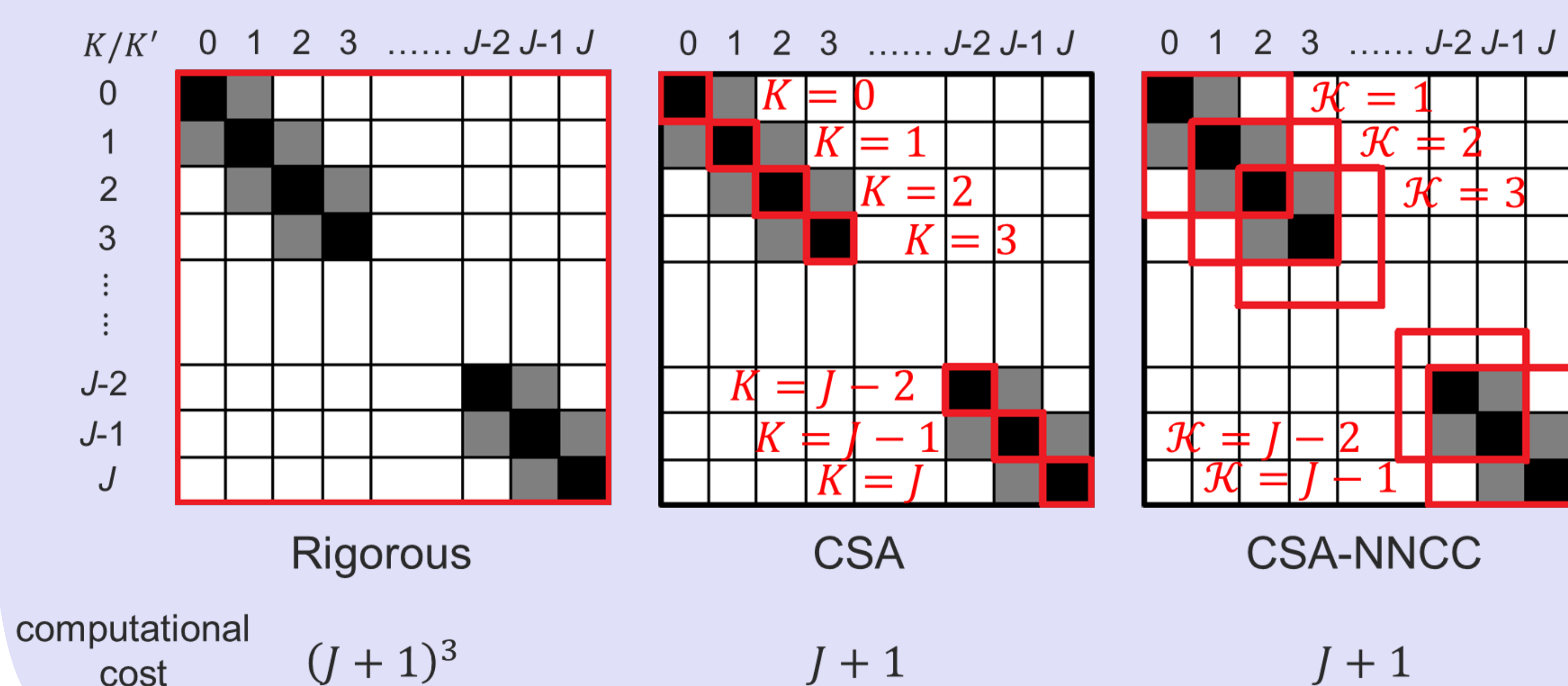
2、哈密顿量

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{(J - j_{12})^2}{2\mu R^2} + h_1(r_1) + h_2(r_2) + \Delta V(R, r_1, r_2, \theta_1, \theta_2, \phi)$$

3、基函数

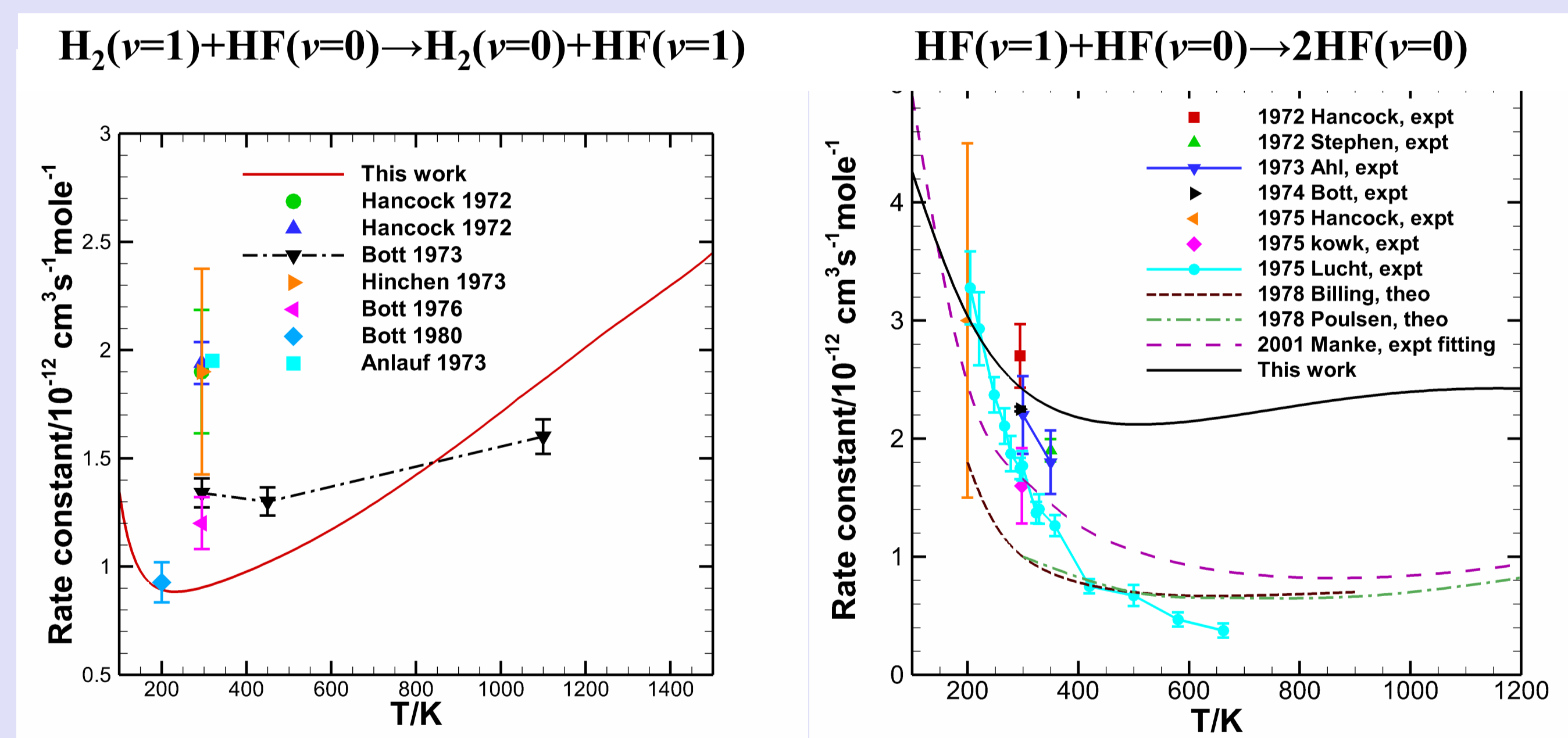
$$|\Psi^{JMp}\rangle = \sum_{v_1 v_2 j_1 j_2 j_{12} K} F_{v_1 v_2 j_1 j_2 j_{12} K}(R) |v_1 j_1\rangle |v_2 j_2\rangle |j_1 j_2 j_{12} K; JMp\rangle$$

4、严格解与角向解耦近似示意图

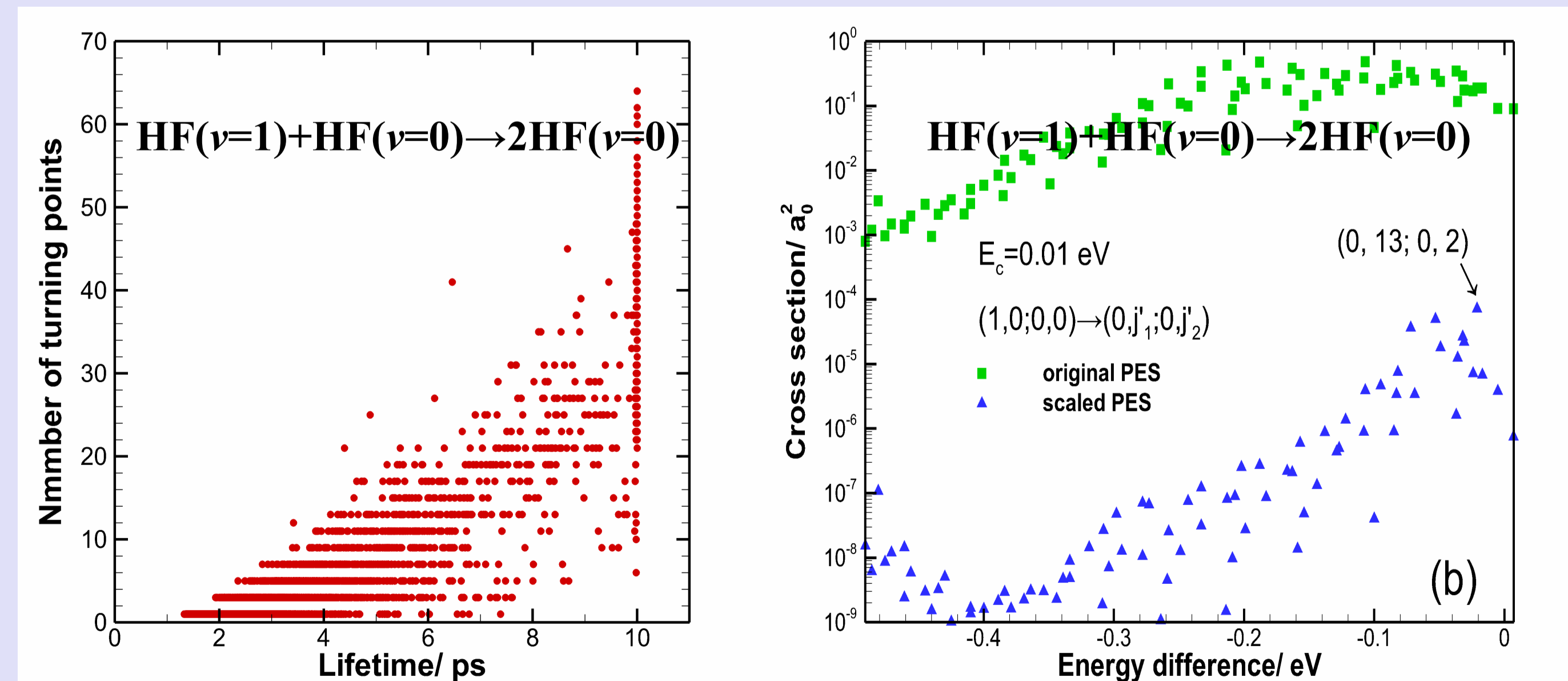


4 结果与讨论

1、振动态分辨速率常数



2、能量间隙定理反例及微观机制解释



4 总结

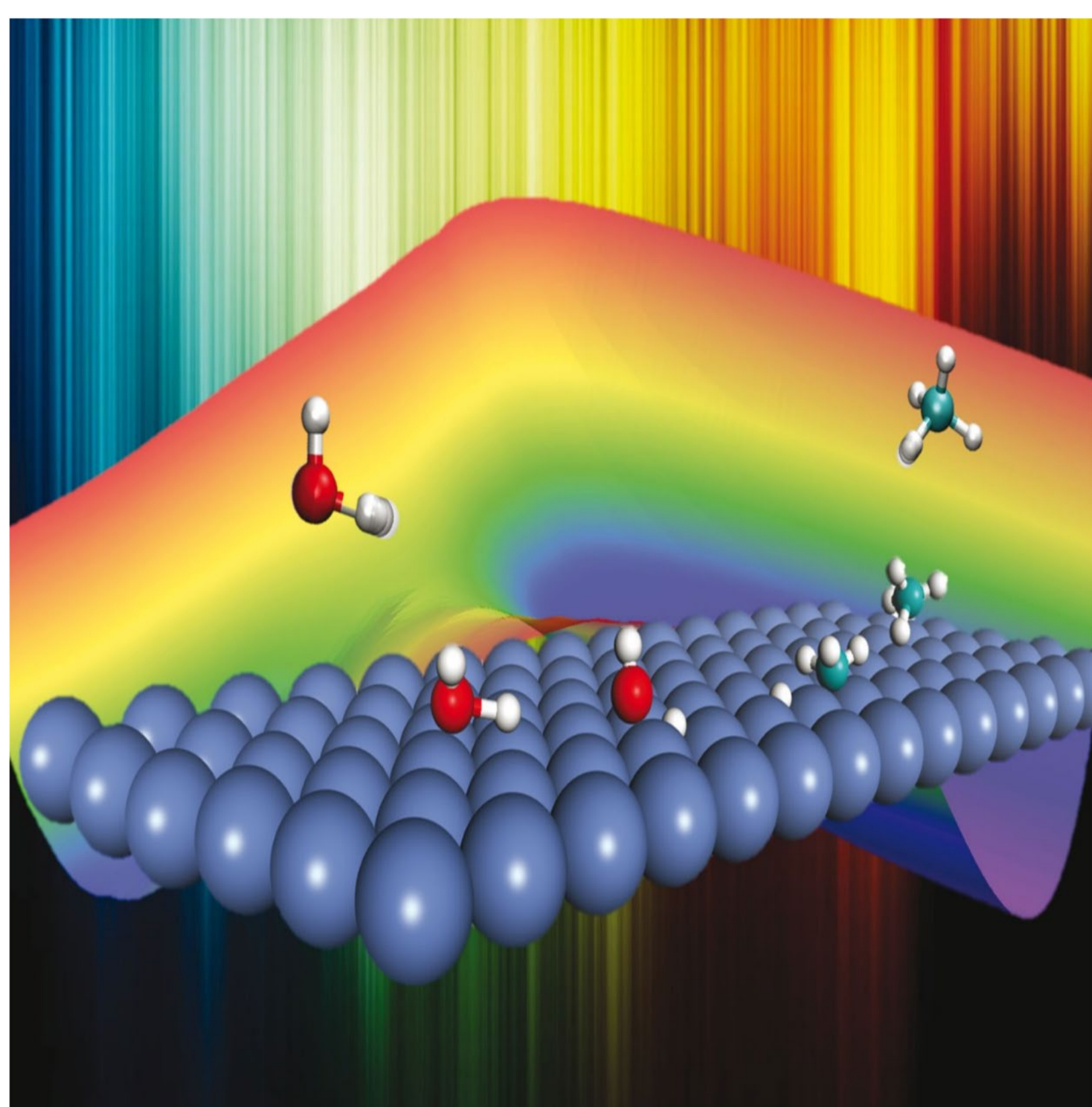
- 1、发展了一套兼顾计算成本和计算精度的动力学方法, 适用于计算任意四原子传能体系。
- 2、完成2+2重分子传能计算, 首次发现能量间隙定理反例。

发表文章

- D. Yang, X. Hu, and D. Xie, *J. Chem. Phys.*, 148, 084101 (2018).
D. Yang, J. Huang, J. Zuo, X. Hu and D. Xie, *J. Chem. Phys.*, 148, 184301 (2018).
D. Yang, X. Hu and D. Xie, *J. Comput. Chem.*, 40, 1084 (2019).
D. Yang, Q. Liu, H. Zhao and D. Xie, *Chin. J. Chem. Phys.*, 32, 67 (2019).
D. Yang, J. Huang, X. Hu, H. Guo and D. Xie, *Nat. Commun.* 10, 4568 (2019)



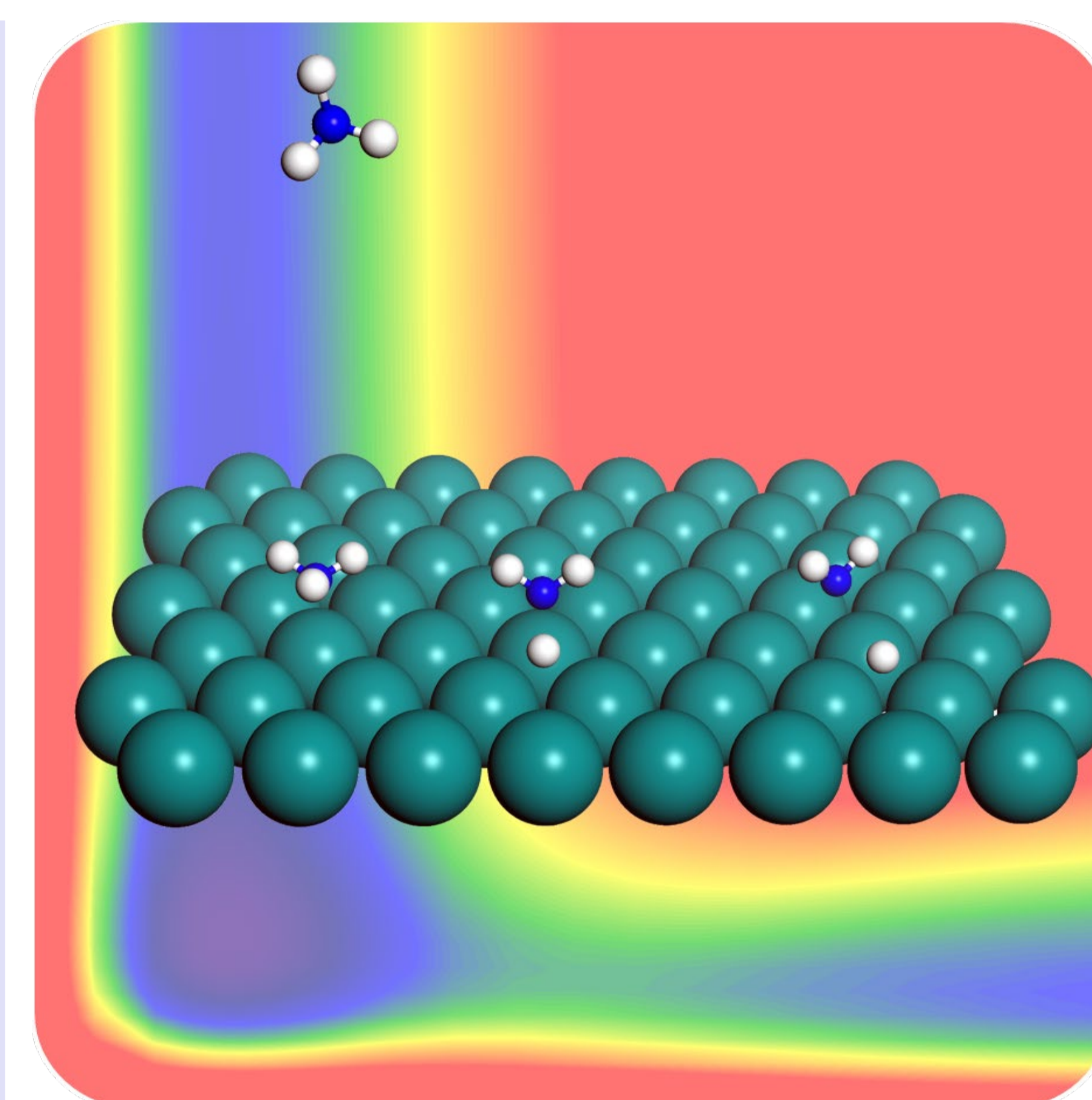
分子与表面的相互作用和量子动力学研究



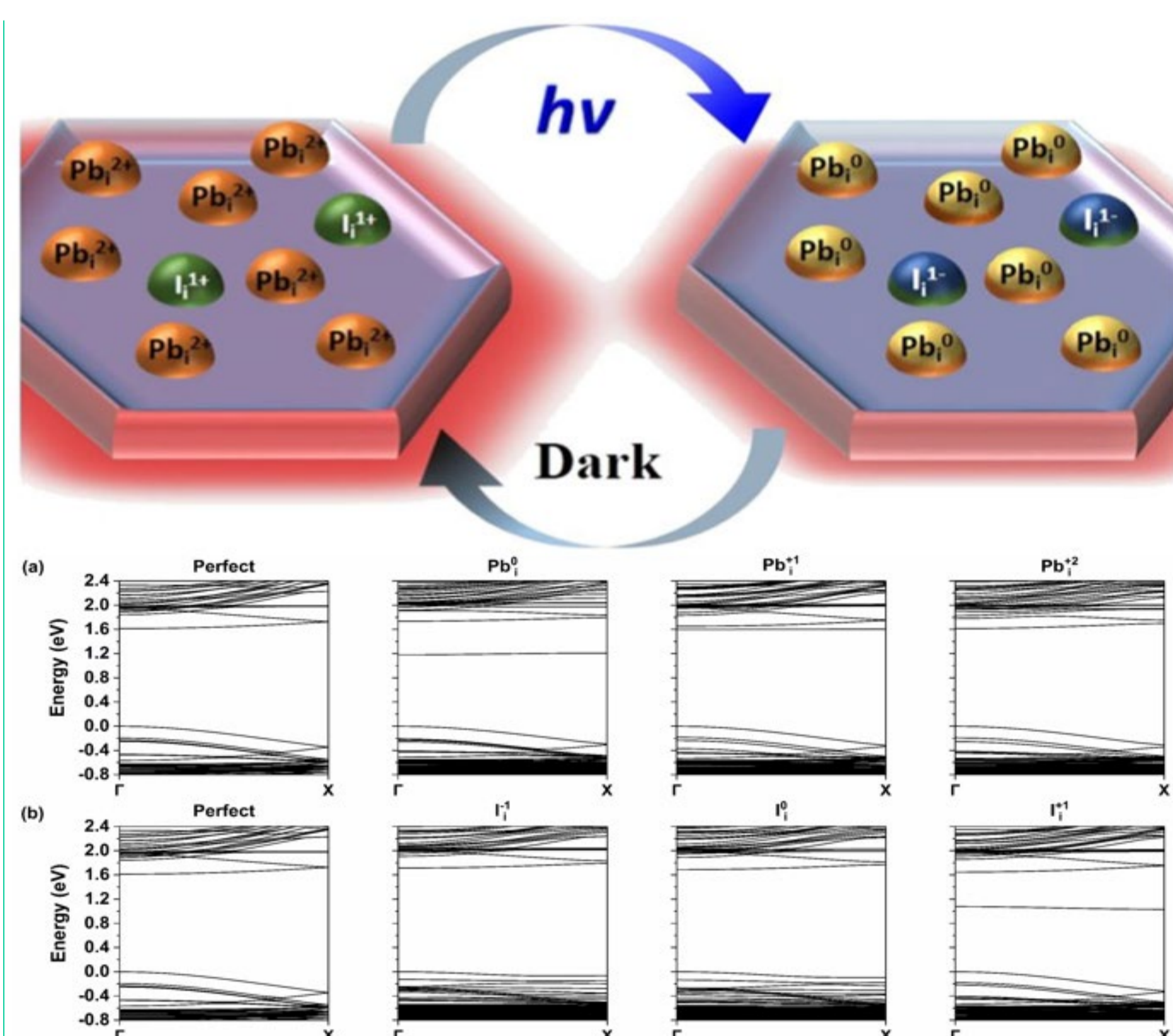
表面反应动力学是目前化学动力学研究的前沿课题, 在多相催化中具有重要作用。其中气相分子与金属表面的相互作用涉及到分子在金属表面上的吸附、脱附、解离和散射等动力学过程。近年来, 随着超高真空表面检测手段、激光技术和分子束等方法的发展, 表面反应动力学的实验研究已取得了重要进展。然而, 仅靠实验研究常常不足以对动力学过程有完全清晰的理解。理论研究的补充及其与实验研究的相互协作可以更深入的理解微观动力学过程。在量子态分辨的水平上对分子反应动力学的深入研究可增强我们对分子反应性能的理解, 从而可以跟踪甚至控制反应过程以及反应产物。

气相分子在金属表面上的解离吸附与很多重要的多相催化过程(如蒸汽重整、水煤气转换、费托合成等)密切相关, 且通常是其中的决速步骤。因此, 深入理解小分子在金属表面解离的微观机制对于发展催化模型和设计高效的多相催化过程具有重要意义。

- $\text{H}_2\text{O}/\text{Cu}(111)$: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2012, 109, 10224
- $\text{HOD}/\text{Cu}(111)$: *Chem. Sci.* 2013, 4, 503
- $\text{CH}_4/\text{Ni}(111)$: *Chem. Sci.* 2013, 4, 3249
- $\text{NH}_3/\text{Ru}(0001)$: *J. Chem. Phys.* 2018, 149, 044703
- $\text{CO}/\text{Co}(1120)$: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017, 19, 12826



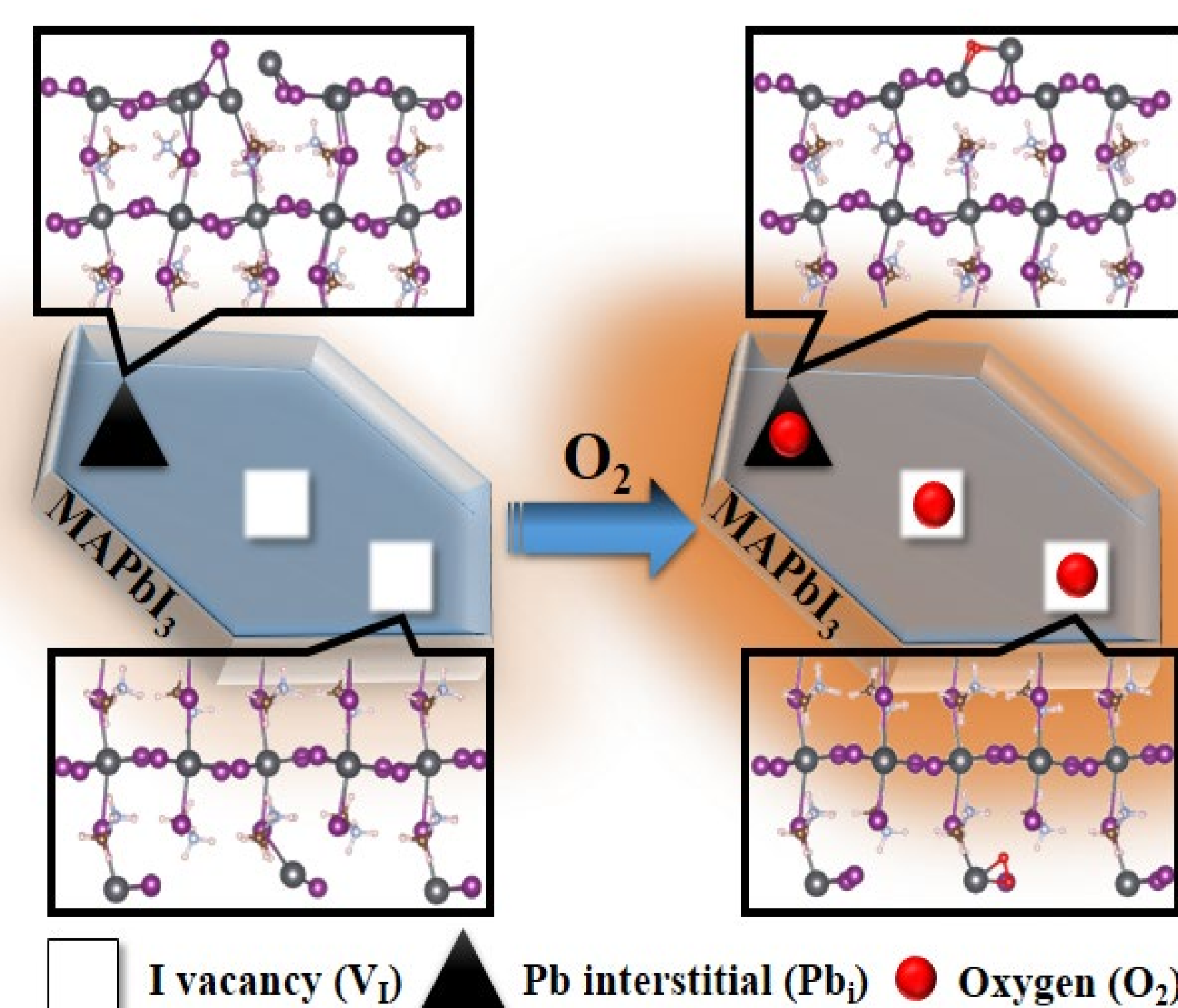
钙钛矿材料发光性质的机理研究



有机-无机杂化钙钛矿作为一个新的“明星”半导体材料, 成为近年来最受关注的光电材料之一。其在可见光吸收系数、载流子迁移率和扩散长度等光电性质上都有非常显著的优势, 这是II-VI、III-V族等常见半导体所不具备的。钙钛矿作为一种多元半导体, 其体相和表面上所包含的多种类甚至高浓度(相比于传统一、二元半导体)的缺陷可能会显著地改变晶体的周期性势场, 并在带隙中引入一系列缺陷态能级, 从而对半导体中电子-空穴的产生、分离和复合等光伏过程产生重要影响。因此, 对半导体缺陷性质方面的研究对理解材料的光物理机制以及提升材料的性能上就显得尤为必要。

但是, 实验上想要直接测定研究半导体点缺陷的性质目前还存在诸多挑战。首先, 晶体中点缺陷的浓度实际上往往是比较低的, 想要通过实验观测手段直接锁定某个缺陷以研究它的性质仍存在很大困难。其次, 现有的实验技术虽然能测量出某种缺陷的浓度、能级等信息, 但对于该缺陷的来源是属于空位、间隙还是替位中的哪一种, 却只能依靠猜测, 无法明确指认某种特定缺陷。基于此, 我们结合实验上的发光光谱和发光寿命的表征, 通过第一性原理计算, 确定影响材料发光性质的缺陷种类, 为材料改进提供实验和理论指导。

- *ACS Photonics* 2018, 5, 2034.

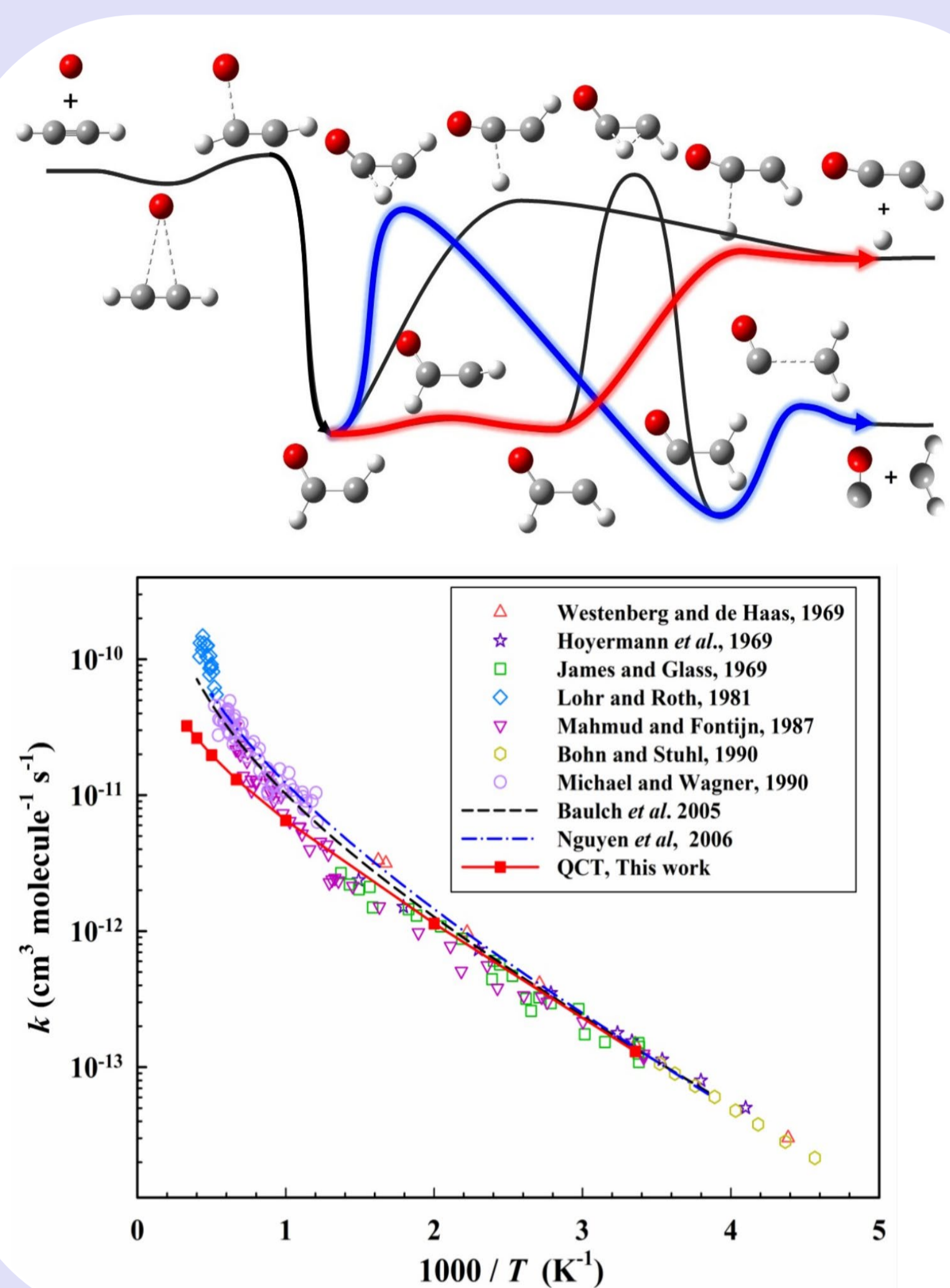


复杂反应体系大都涉及深势阱和多通道, 对势能面的构建和量子动力学计算都是挑战。利用改进的量子动力学计算和势能面拟合方法, 我们针对在燃烧化学和大气环境中重要的复杂反应体系的态 - 态反应动力学进行了系统深入的研究, 获得了细致的微观动力学机制。

O + C₂H₂ 反应的势能面和动力学研究

氧原子与乙炔的反应是燃烧过程中碳烟形成的关键, 是个多势阱多通道的复杂反应。为深入了解该反应的动力学性质, 采用UCCSD(T)-F12b/VTZ-F12方法, 构建了O(³P) + C₂H₂反应体系的基态三重态势能面。势能面基于约85000个构型的从头算能量, 并采用置换不变多项式作为神经网络函数的输入层进行势能面的拟合。基于该势能面, 采用准经典轨迹方法, 计算了O(³P) + C₂H₂ 反应在298-3000K的速率常数以及两个反应通道(H+HCCO和 CO+CH₂)的反应分支比, 均与实验值吻合。还利用大量的反应轨迹, 详细分析了反应的微观机理。

• O + C₂H₂: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, 21, 1408

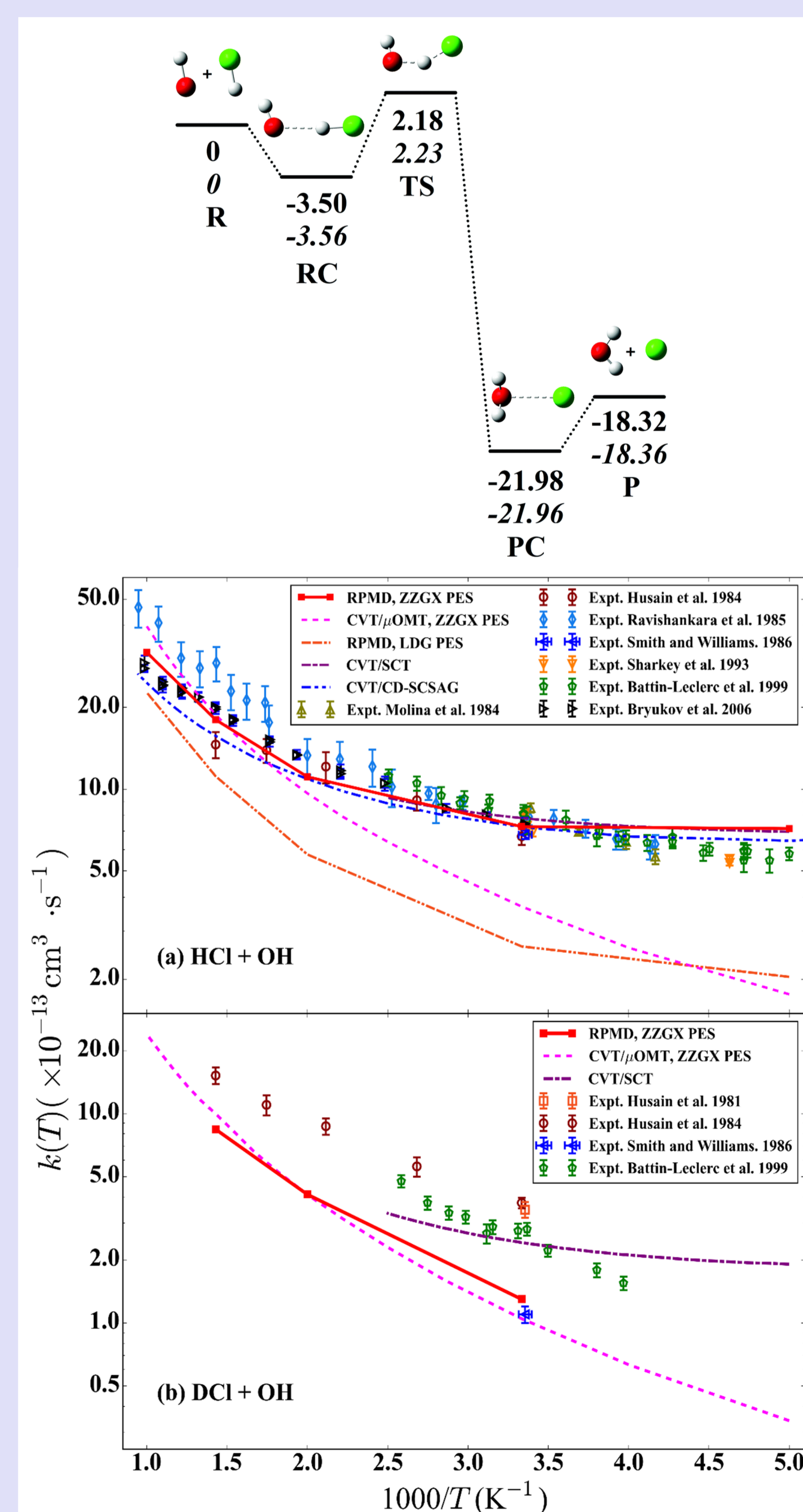


HCl + OH 反应的势能面和动力学研究

HCl + OH反应在大气化学中扮演着非常重要的角色, 它是大气中由氯化氢生成氯原子的主要机理。采用UCCSD(T)-F12b/AVTZ方法, 计算了15777个构型的从头算能量, 并通过PIP-NN方法拟合得到ClH₂O体系基态全维全局势能面。基于该势能面, 利用RPMD方法计算了HCl + OH的反应速率常数, 并对其初级动力学同位素效应进行了研究。发现低温条件下隧穿和零点能等量子效应对HCl+OH反应至关重要, 氘取代使得隧穿在DCl + OH反应中变得不那么容易发生。对HCl+OH反应, 计算得到的RPMD速率常数在整个温度范围内与实验数据非常吻合。而DCl + OH反应的RPMD速率常数只与部分实验值一致。基于理论模型的自洽性和氘取代实验研究中存在的同位素交换问题, 指出了大多数实验测量存在误差。

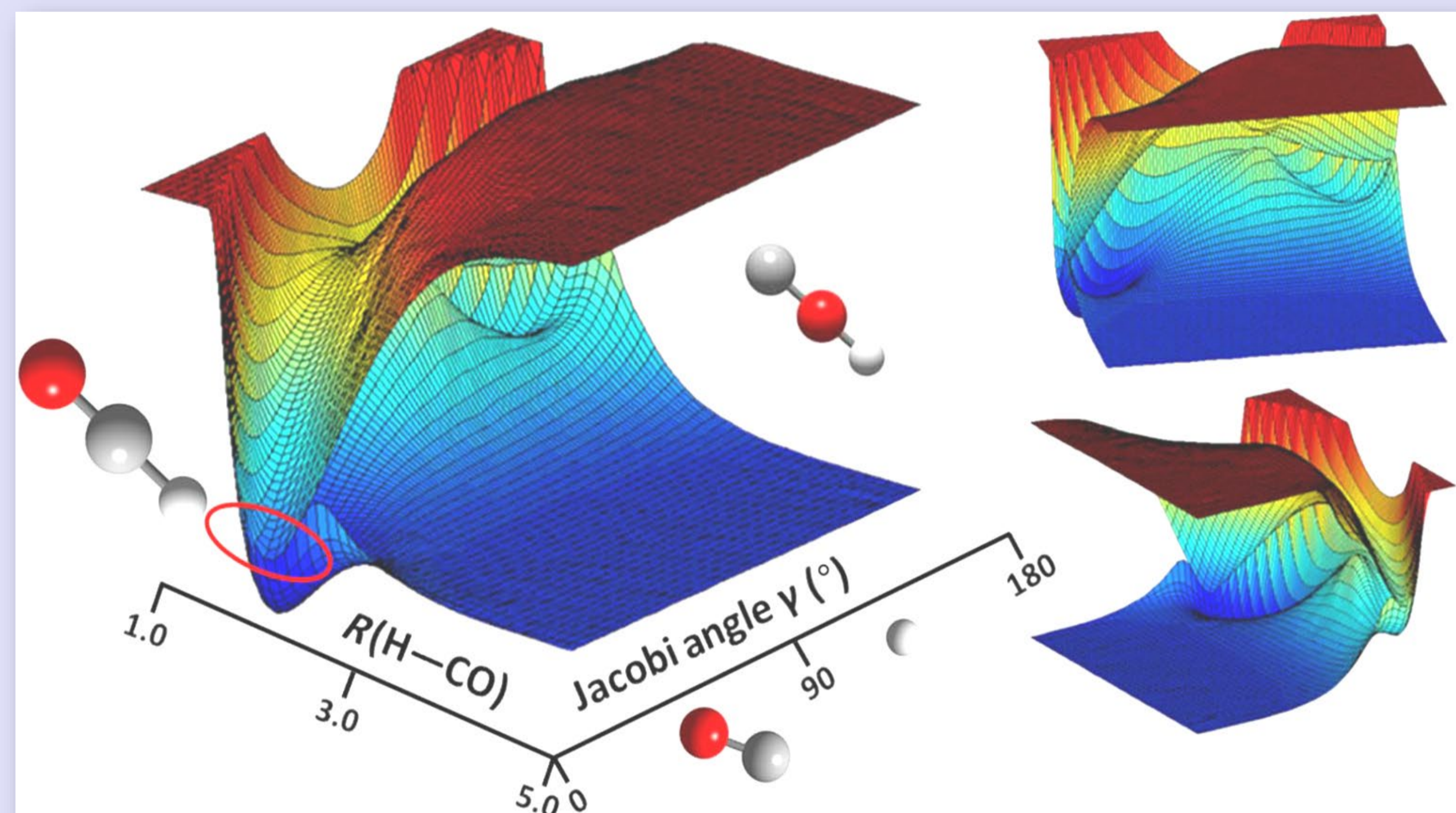
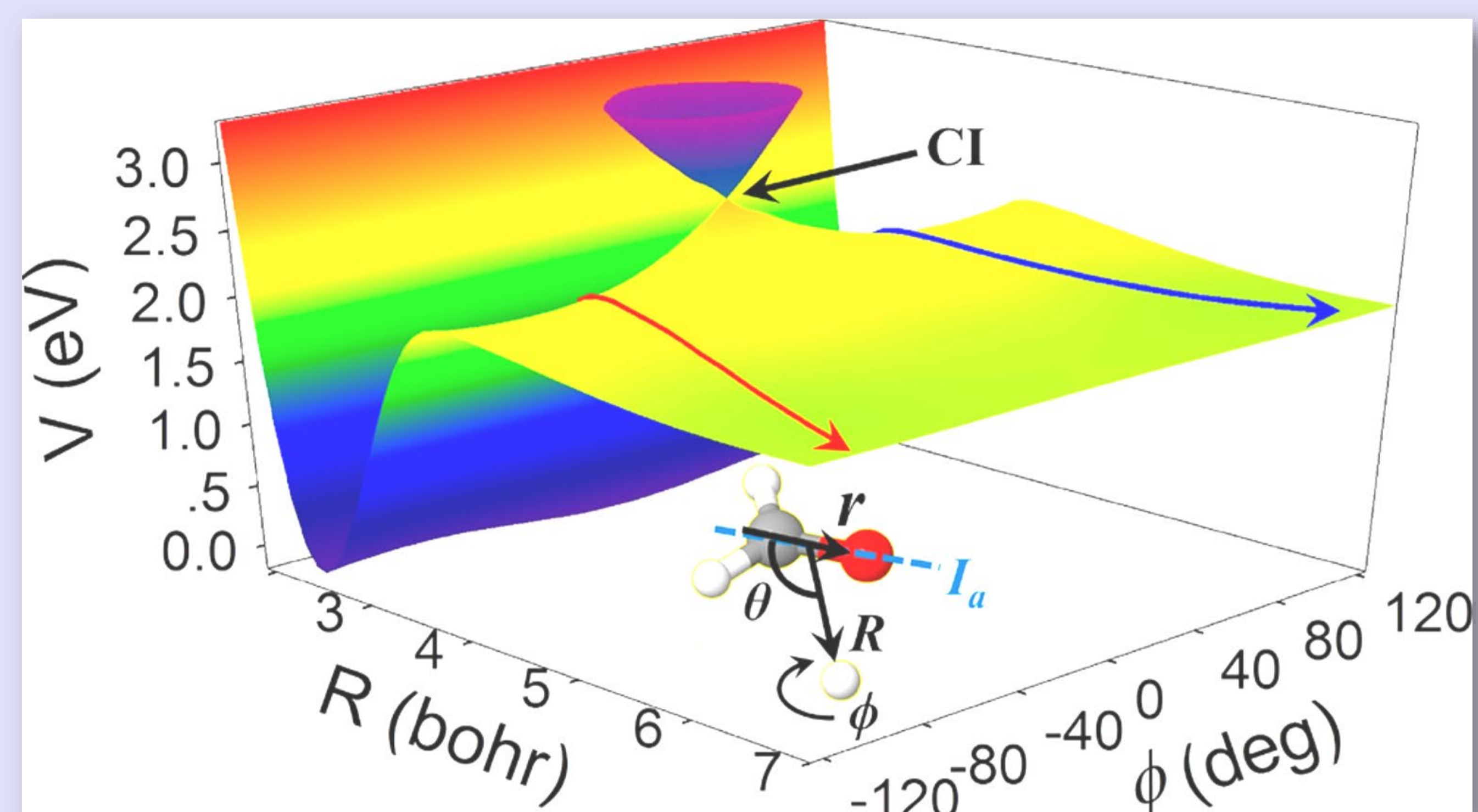
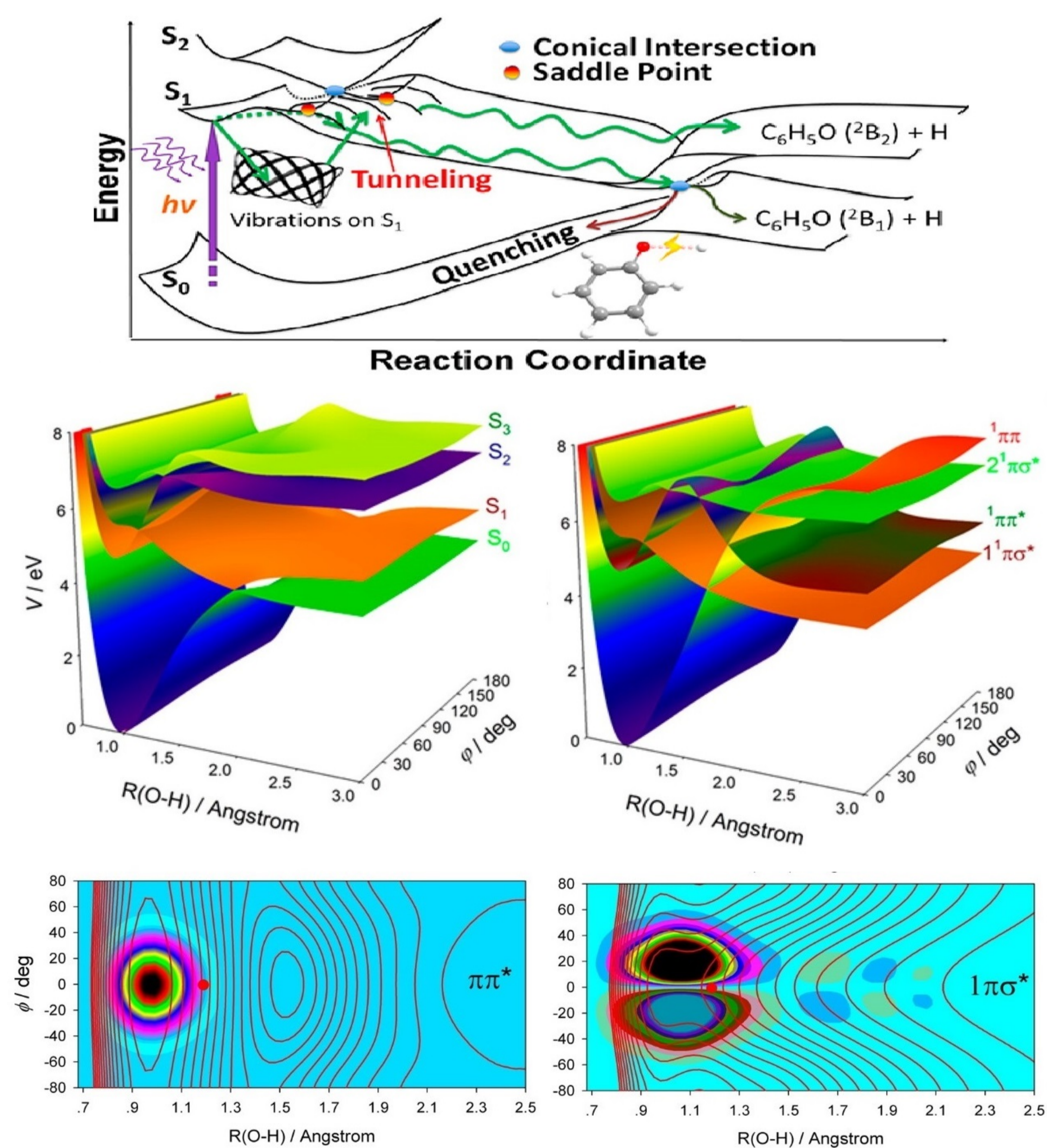
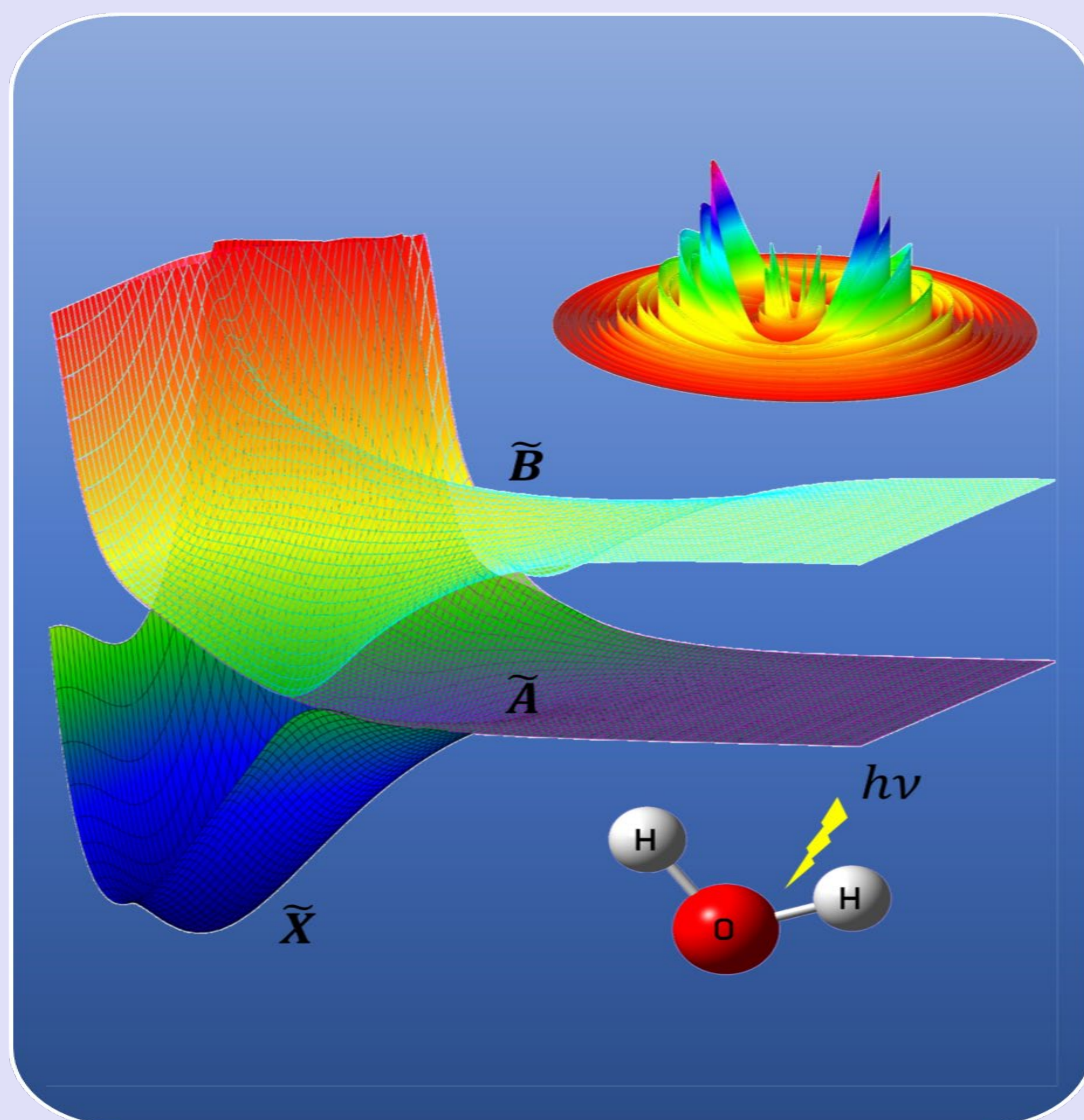
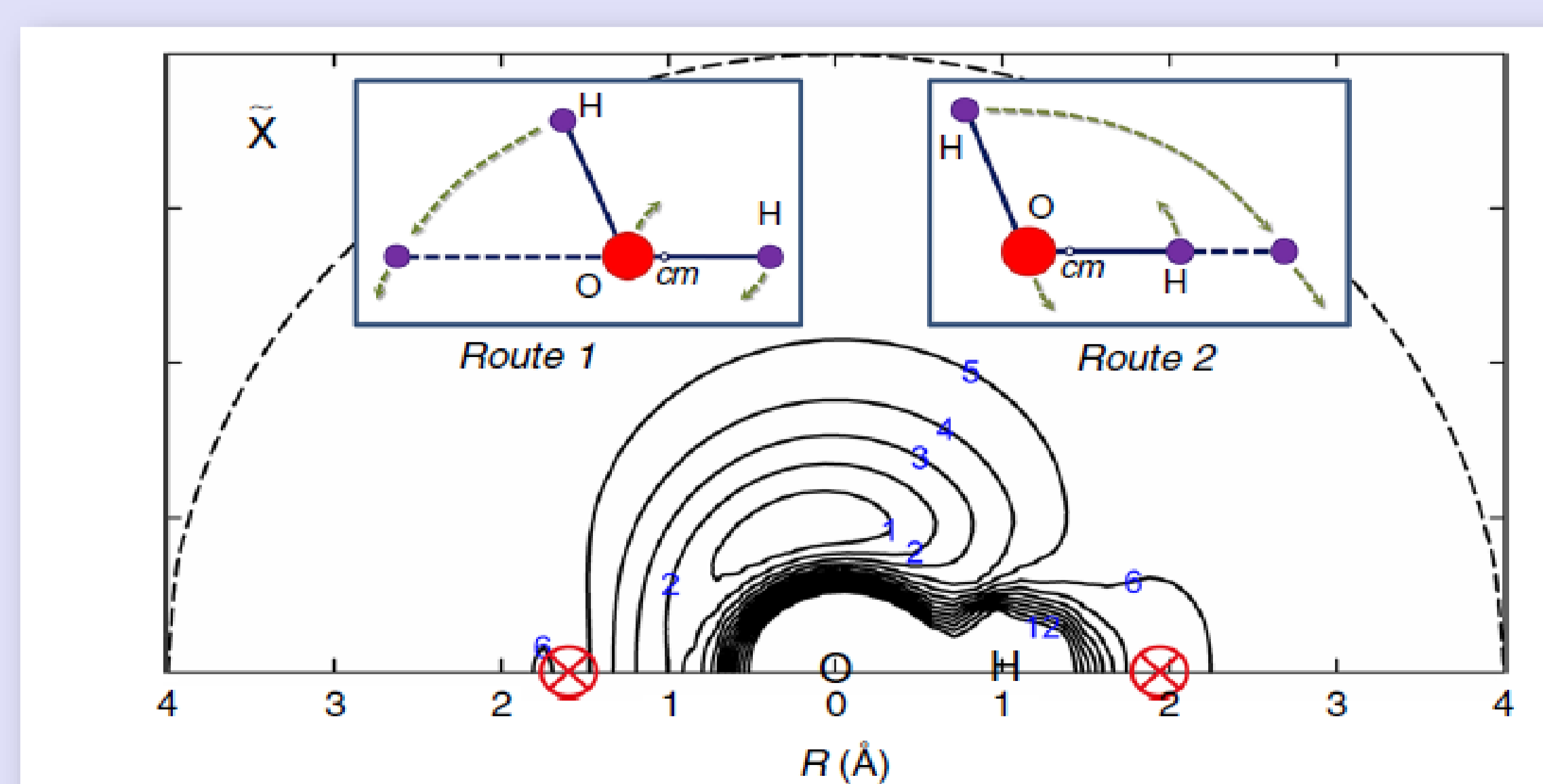
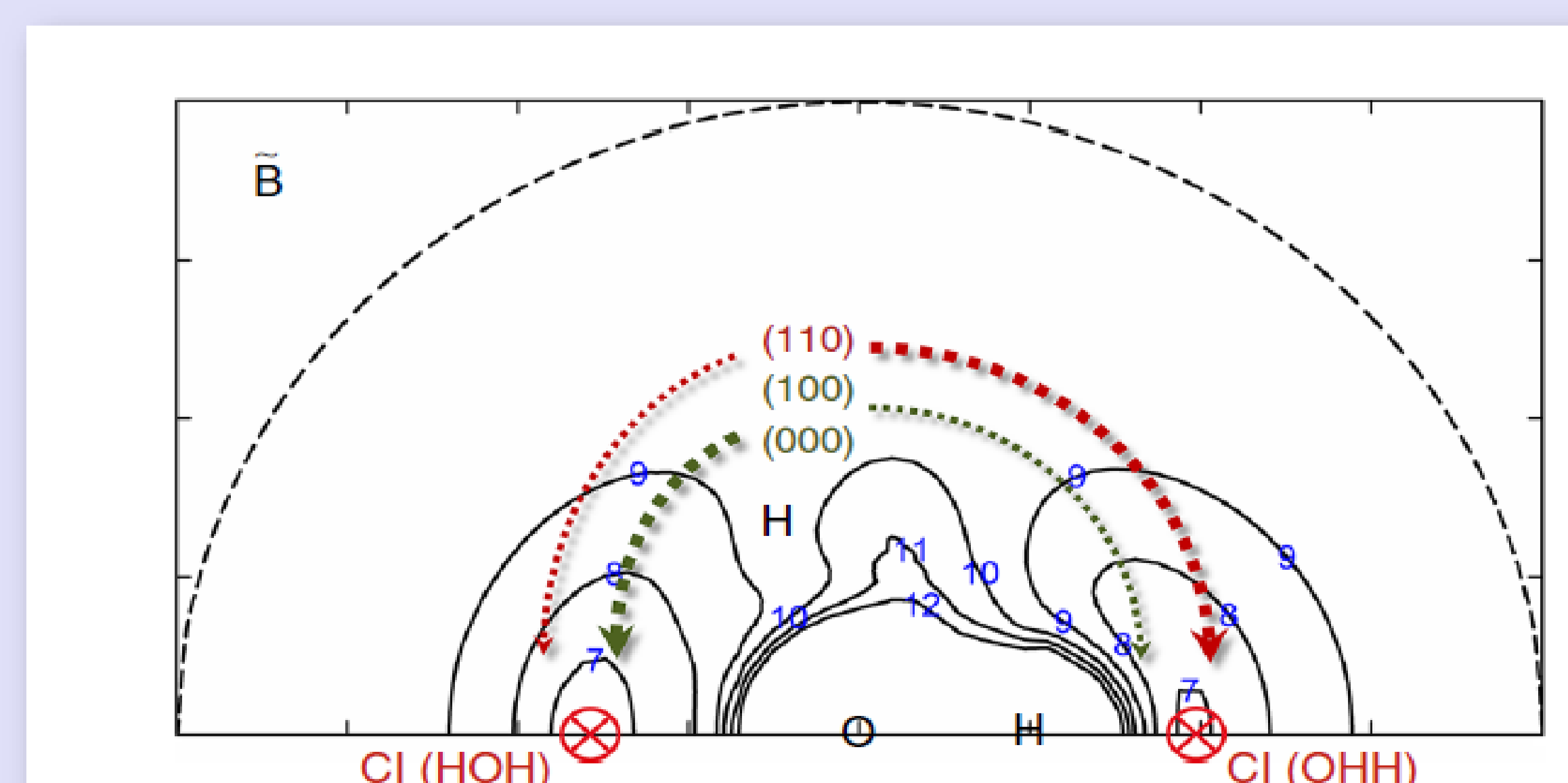
• HCl + OH: *J. Phys. Chem. Lett.* 2017, 8, 3392

Phys. Chem. Chem. Phys. 2017, 19, 9770





分子光解过程是化学中的核心问题之一, 在大气化学、星际化学、燃烧化学和环境化学等方面十分重要。我们通过构建高精度激发态势能面及其非绝热耦合, 发展精确的含时波包动力学理论, 获得光解过程的态-态动力学性质。通过理论与实验的结合, 揭示光解过程中的微观机制。我们在 H_2O , HCO , CH_2OH 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 等体系的光解动力学中做出了许多出色的工作。

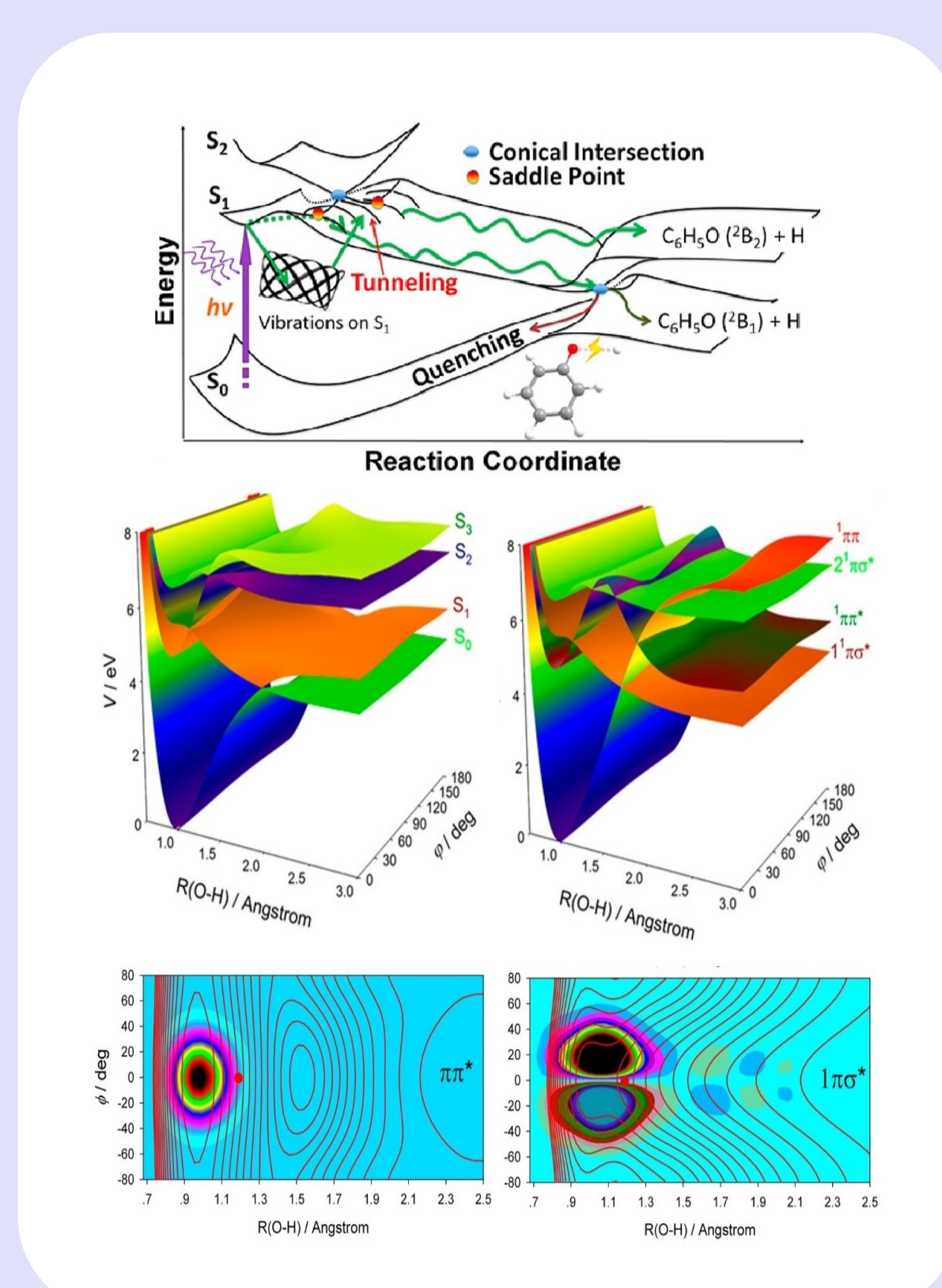
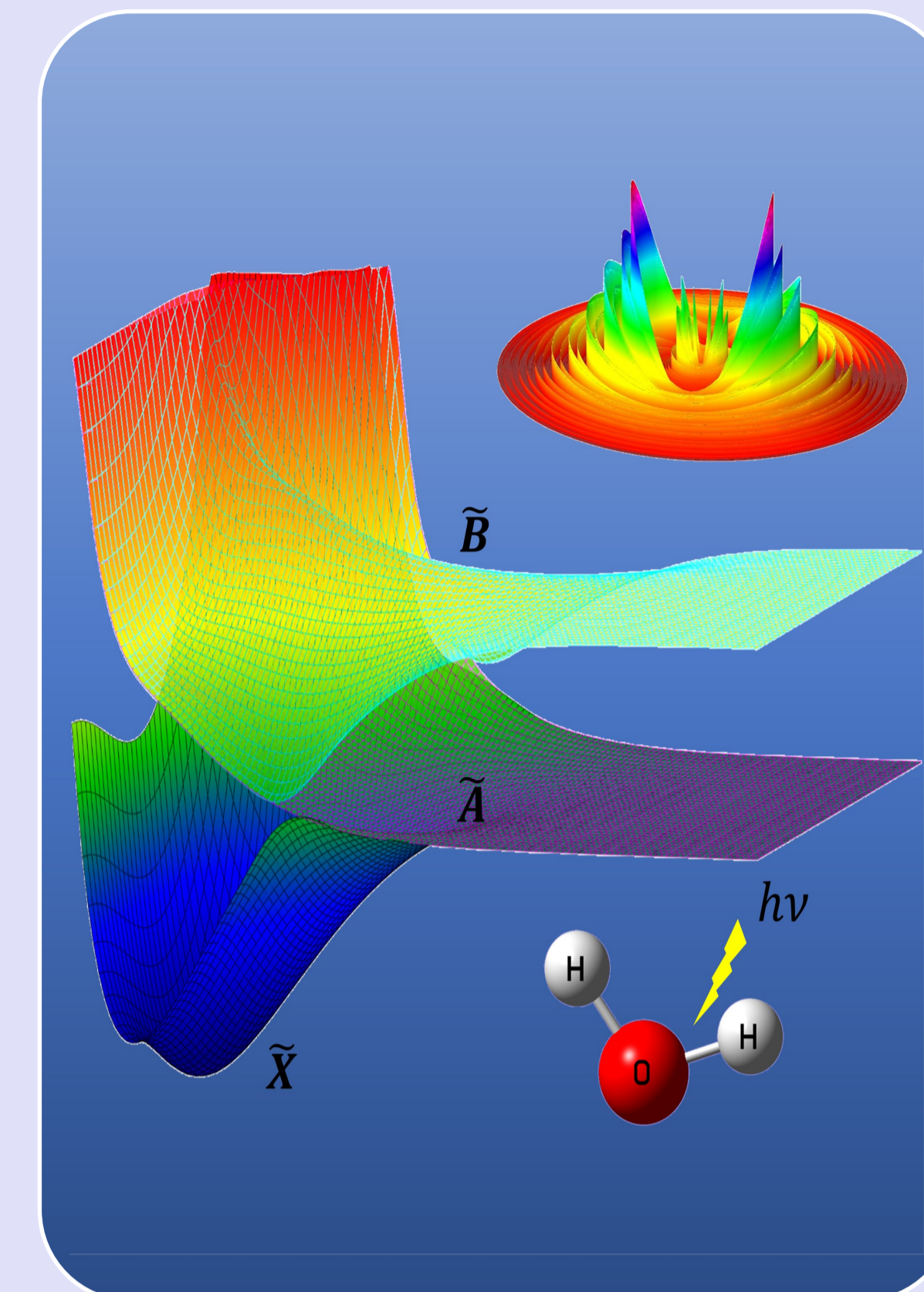
HCO: *Sci. Adv.* 2019, 5, eaau0582CH₂OH: *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 1986C₆H₅OH: *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 7828H₂O: *WIREs. Comput. Mol. Sci.* 2017, e1350H₂O: *Nat. Commun.* 2019, 10, 1250



量子态分辨的光解动力学研究

分子光解过程是化学中的核心问题之一, 在大气化学、星际化学、燃烧化学和环境化学等方面十分重要。我们通过构建高精度激发态势能面及其非绝热耦合, 发展精确的含时波包动力学理论, 获得光解过程的态-态动力学性质。并通过理论与实验的结合, 揭示光解过程中的微观机制。

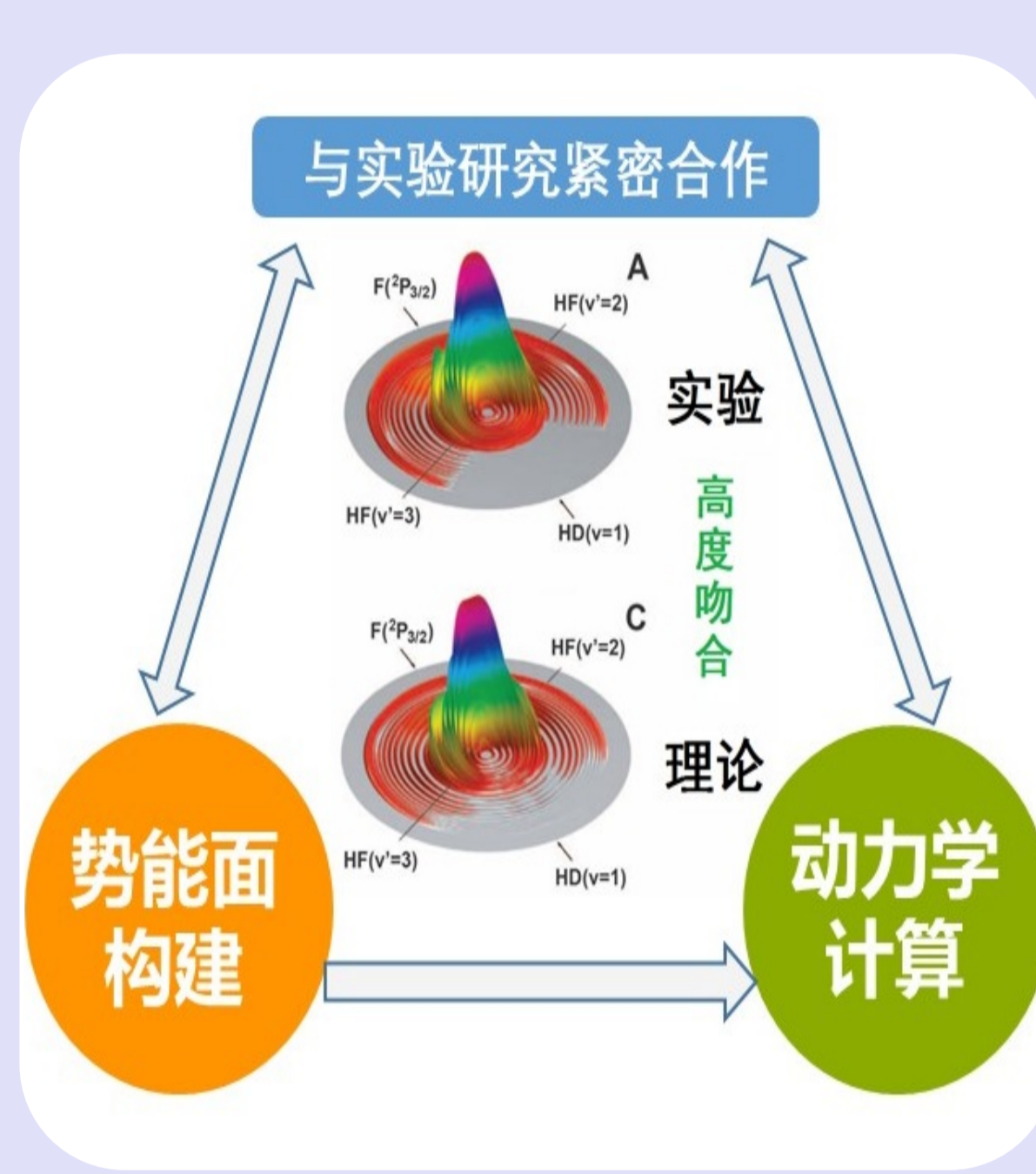
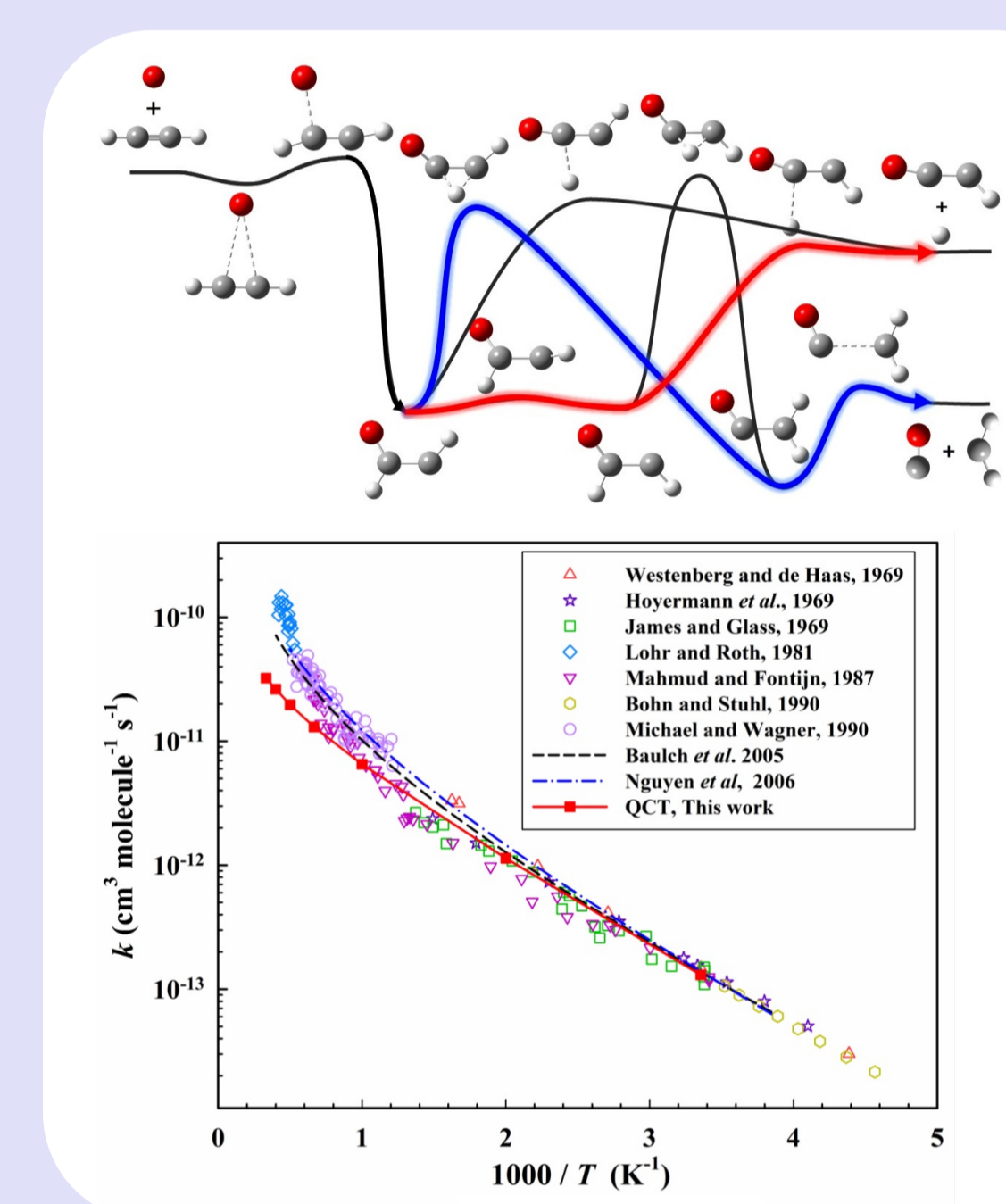
- CH_2OH : *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 1986
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$: *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 7828
- HCO : *Sci. Adv.* 2019, 5, eaau0582
- H_2O : *Nat. Commun.* 2019, 10, 1250
WIREs. Comput. Mol. Sci. 2017, e1350
- SO_2 : *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2013, 110, 17697



具有深势阱和多通道的复杂反应量子动力学

复杂反应体系大都涉及深势阱和多通道, 对势能面的构建和量子动力学计算都是挑战。利用改进的量子动力学计算和势能面拟合方法, 我们针对在燃烧化学和大气环境中重要的复杂反应体系的态-态反应动力学进行了系统深入的研究, 获得了细致的微观动力学机制。

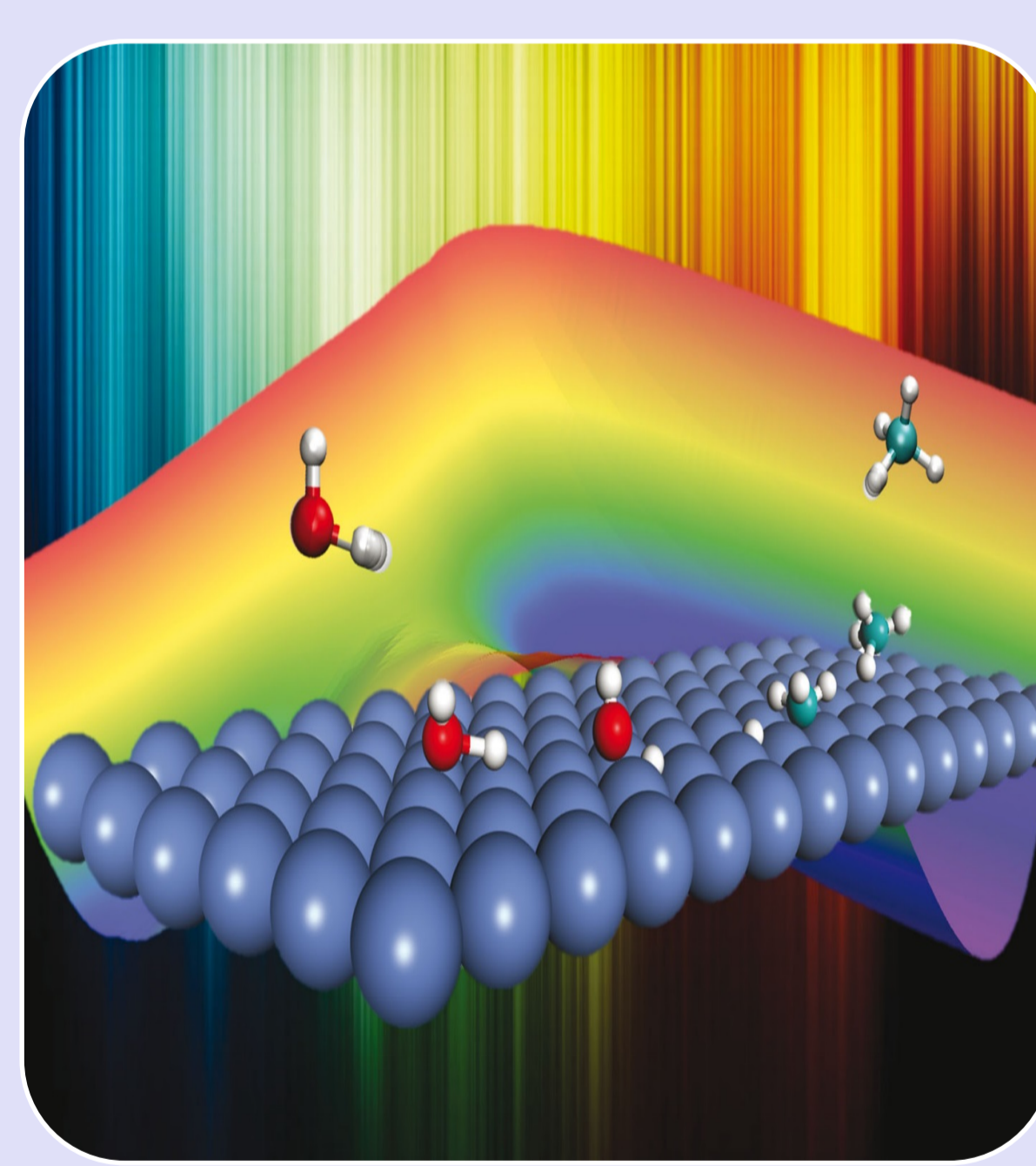
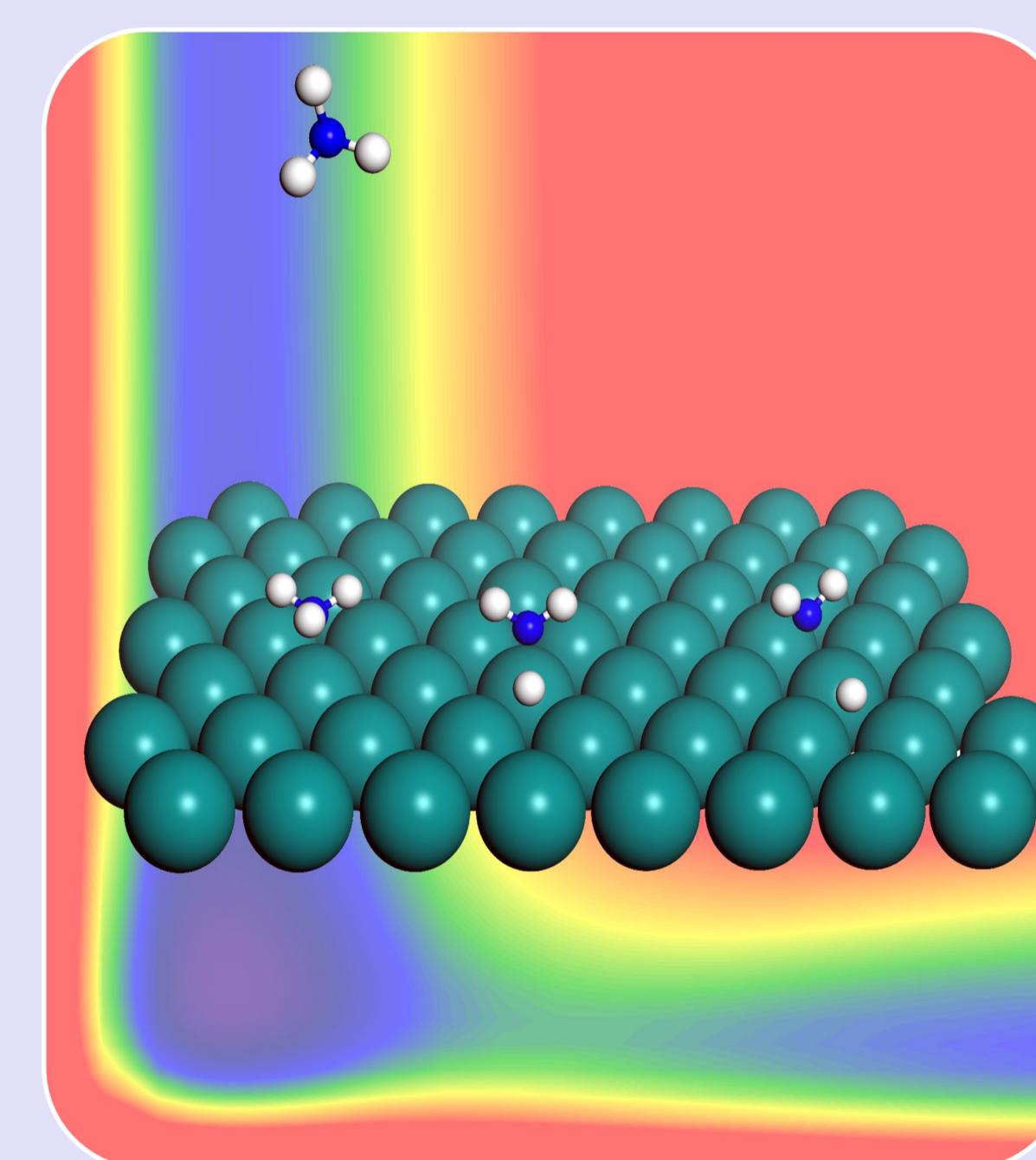
- $\text{O}+\text{C}_2\text{H}_2$: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, 21, 1408
- $\text{HCl}+\text{OH}$: *J. Phys. Chem. Lett.* 2017, 8, 3392
Phys. Chem. Chem. Phys. 2017, 19, 9770



分子与表面的相互作用和量子动力学研究

气相分子在金属表面上的解离吸附与很多重要的多相催化过程密切相关, 且通常是其中的决速步骤。因此, 深入理解小分子在金属表面解离的微观机制对于发展催化模型和设计高效的多相催化过程具有重要意义。

- $\text{H}_2\text{O}/\text{Cu}(111)$: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2012, 109, 10224
- $\text{HOD}/\text{Cu}(111)$: *Chem. Sci.* 2013, 4, 503
- $\text{CH}_4/\text{Ni}(111)$: *Chem. Sci.* 2013, 4, 3249
- $\text{NH}_3/\text{Ru}(0001)$: *J. Chem. Phys.* 2018, 149, 044703
- $\text{CO}/\text{Co}(1120)$: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017, 19, 12826



钙钛矿材料发光性质的机理研究

有机-无机杂化钙钛矿作为一个新的“明星”半导体材料, 成为近年来最受关注的光电材料之一。对半导体缺陷性质方面的研究对理解材料的光物理机制以及提升材料的性能上就显得尤为必要。我们结合实验上的发光光谱和发光寿命的表征, 通过第一性原理计算, 确定影响材料发光性质的缺陷种类, 为材料改进提供实验和理论指导。

- *ACS Photonics* 2018, 5, 2034.

