

离子对生成反应截面的量子散射理论研究

冯大诚 慕宇光 蔡政亭*

邓从豪

(山东大学理论化学研究室 济南 250100)

摘要 将 Miller 的 S -矩阵变分法推广到离子对生成反应动力学的研究. $M + X_2 \rightarrow M^+ + X_2^-$ 反应体系包括共价态($M + X_2$)和离子态($M^+ + X_2^-$)两个势能面及其交叉效应, 本文在此两态模型下导出了生成截面公式. 在矩阵元计算中, 平动波函数采用分布 Gauss 基作展开. 作为上述公式的应用, 对 $Cs + O_2 \rightarrow Cs^+ + O_2^-$ 反应体系作了数值计算并取得了满意结果.

关键词 离子对生成反应, 动力学, 量子散射, S -矩阵变分法

离子对生成反应的微观动力学研究在理论和实践上都具有重要意义, 历来受到化学家的重视. 它的研究有助于从本质上揭示气相、液相及上层空间大气化学反应机理^[1]. 然而, 由于这类反应是电子非绝热过程, 涉及到共价态和离子态两个势能面及其耦合效应, 使得详细的量子散射理论研究十分困难. 文献上曾报道用过渡态理论、经典轨迹法(表面跳跃模型)及经典力学与量子散射相结合的理论方法研究离子对生成反应的成果^[2~6], 这些研究取得了一定程度的成功, 但也存在某些缺点, 如过渡态理论只计算了热反应速率常数, 不能给出态-态几率或截面; 经典轨迹法无法给出隧道贯穿等量子效应. Miller 提出的 S -矩阵变分法^[7,8]是一种以代数法为基础的量子散射理论方法, 较之紧耦合微分方程法(Closed Coupling Differential Equation)有很大优越性, 得到了理论化学界的高度评价^[9,10], 但是迄今为止的 S -矩阵变分法只用来研究电子绝热(在基态势能面上)的反应体系, 如 $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ 及 $F + H_2 \rightarrow HF + H$ 等, 处理电子非绝热(双势能面)的两态反应尚未见报道. 本文将 S -矩阵变分法推广到双势能面反应, 给出 $M + X_2 \rightarrow M^+ + X_2^-$ 离子对生成反应的几率和截面公式, 并以 $Cs + O_2 \rightarrow Cs^+ + O_2^-$ 电离反应为例进行了数值计算, 对结果作了讨论.

1 计算方法

按照 Miller^[7,8]的 S -矩阵变分法, 对于一个单势能面反应 $A + BC \rightarrow AB + C$, Schrödinger 方程为:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (1)$$

其中, \mathbf{R} 为 A 到 BC 质心的矢径, \mathbf{r} 为 B 与 C 之间的矢径, 利用 Kohn^[7]变分方案, 散射矩阵 S 表示如下:

* 男, 53 岁, 硕士, 教授, 博士生导师

收稿日期: 1997-07-10, 国家自然科学基金(29773025)和高等学校博士点基金资助项目

$$S = \frac{i}{h} (B - C^T B^* - C) \quad (2)$$

其中:

$$B = M_{00} - M_0^T M M_0 \quad (3)$$

$$C = M_{10} - M_0^* M M_0 \quad (4)$$

$$(M_{00})_{n'n'j'} = \langle u_{0n}(R_\alpha) \Phi_{nj}(r_\alpha) | \hat{H} - E | u_{0n}(R_\beta) \Phi_{n'j'}(r_\beta) \rangle \quad (5)$$

$$(M_{10})_{n'n'j'} = \langle u_{0n}^*(R_\alpha) \Phi_{nj}(r_\alpha) | \hat{H} - E | u_{0n'}(R_\beta) \Phi_{n'j'}(r_\beta) \rangle \quad (6)$$

$$(M)_{ln'ln'j'} = \langle u_l(R_\alpha) \Phi_{nj}(r_\alpha) | \hat{H} - E | u_{l'}(R_\beta) \Phi_{n'j'}(r_\beta) \rangle \quad l, l' = 2, 3, \dots \quad (7)$$

$$(M_{00})_{ln'ln'j'} = \langle u_l(R_\alpha) \Phi_{nj}(r_\alpha) | \hat{H} - E | u_{l'}(R_\beta) \Phi_{n'j'}(r_\beta) \rangle \quad l = 1, 2, 3, \dots \quad (8)$$

$u_{nn'}(R_i)$ 和 $\Phi_n(r_j)$ 是选定的基函数, 分别描述体系的平动态和分子内态, 一旦计算出(5)~(8)式的矩阵元, 便可通过式(3), (4)构造出式(2)所给出的 S 矩阵, 再通过式(9), (10)式计算态-态几率和态-态截面:

$$P_{n'j' \leftarrow nj}^J(E) = [\sum_l \sum_{l'} |S_{n'l'j' \leftarrow nlj}^J(E)|^2] / (2j+1) \quad (9)$$

$$\sigma_{n'j' \leftarrow nj}(E) = [\pi \sum_j (2J+1) P_{n'j' \leftarrow nj}^J(E)] / k_{nlj}^2 \quad (10)$$

式中, J 为总转动量子数, j 为分子转动量子数, k_{nlj} 为波数.

对于 $M + X_2 \rightarrow M^+ + X_2^-$ 离子对生成反应, 涉及到共价态($M + X_2$)和离子态($M^+ + X_2^-$)两个势能面, Hamilton 算子为 2×2 矩阵, 因此相应的 Schrodinger 方程为:

$$\begin{bmatrix} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V_{CC}(r, R) & V_{CI}(r, R) \\ V_{IC}(r, R) & -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V_{II}(r, R) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{bmatrix} \quad (11)$$

$|V_{CI}| = |V_{IC}|$ 为两个势能面之间的耦合势, 若令其为零, 则上式表示两个孤立的碰撞过程, 每一个过程皆可用上面的公式求解. $|V_{CI}|$ 表示了碰撞过程的结果是由共价态($M + X_2$)跃迁到离子态($M^+ + X_2^-$), 即完成了离子对生成反应. 若将上式简写作:

$$\begin{bmatrix} H_{CC} & V_{CI} \\ V_{IC} & H_{II} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{bmatrix} \quad (12)$$

根据 Kohn 变分方案, S -矩阵分块写作:

$$S = \begin{bmatrix} S_{CC} & S_{CI} \\ S_{IC} & S_{II} \end{bmatrix} \quad (13)$$

S_{CC} , S_{II} 的计算与单势能反应基本相同, 只不过分别为 $M + X_2$ 及 $M^+ + X_2^-$ 的非弹性碰撞过程(不涉及化学键的断裂与生成), 因而更为简单, 而 S_{CI} 和 S_{IC} 则是共价态与离子态之间的耦合效应. X_2 分子和 X_2^- 离子的内态波函数分别记为 $\Phi_{nj}^C(r)$ 和 $\Phi_{nj}^I(r)$, 则计算 S_{CI} 和 S_{IC} 所用的矩阵元表为:

$$(M_{00}^{CI})_{n'n'j'} = \langle u_{0n}(R) \Phi_{nj}^I(r) | V_{CI} | u_{0n}(R) \Phi_{n'j'}^C(r) \rangle \quad (14)$$

$$(M_{10}^{CI})_{n'n'j'} = \langle u_{0n}^*(R) \Phi_{nj}^I(r) | V_{CI} | u_{0n'}(R) \Phi_{n'j'}^C(r) \rangle \quad (15)$$

$$(M^{CI})_{ln'ln'j'} = \langle u_l(R) \Phi_{nj}^I(r) | V_{CI} | u_{l'}(R) \Phi_{n'j'}^C(r) \rangle \quad l, l' = 2, 3, \dots \quad (16)$$

$$(M_{00}^{CI})_{ln'ln'j'} = \langle u_l(R) \Phi_{nj}^I(r) | V_{CI} | u_{l'}(R) \Phi_{n'j'}^C(r) \rangle \quad l = 1, 2, 3, \dots \quad (17)$$

将式(14)~(17)中 Φ^I 与 Φ^C 交换, V_{CI} 换成 V_{IC} , 则得到的 M_{00}^{IC} , M_{10}^{IC} , M^{IC} , M_{00}^{IC} 的矩阵元, 连同在

共价态上计算的 $M_{00}^{CC}, M_{10}^{CC}, M^{CC}, M_{00}^{CC}$ 及在离子态上计算的 $M_{00}^{II}, M_{10}^{II}, M^{II}, M_{00}^{II}$ 共同构造出式(13)表示的分块 S 矩阵. 离子对生成的态-态几率及态-态截面仍可用式(9), (10), 但需改写作:

$$P_{n'j' \leftarrow nj}^{(J)IC}(E) = [\sum_l \sum_{l'} |S_{n'l'j' \leftarrow nlj}^{(J)IC}(E)|^2] / (2j+1) \quad (18)$$

$$\sigma_{n'j' \leftarrow nj}^{CI}(E) = [\pi \sum_j (2J+1) P_{n'j' \leftarrow nj}^{(J)CI}(E)] / k_{nj}^2 \quad (19)$$

值得说明, 虽然离子对生成几率或截面只是用到 S^{CI} 或 S^{IC} , 但几率的归一化却是涵盖了 $P^{(T)II}, P^{(J)CC}, P^{(J)CI}$ 及 $P^{(J)IC}$, 换句话说, $P^{(J)CI}$ 及 σ^{CI} 间接地与 S^{II} 和 S^{CC} 相关.

2 计算实例 $\text{Cs} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Cs}^+ + \text{O}_2^-$ 离子对生成截面

这是一个样板反应, 文献[4]报道了用分子束实验研究所获得的总截面随碰撞能的变化数据, 以及 O_2 的振动初态对离子对生成截面的影响. 文献[3, 6]分别给出了用非绝热碰撞模型所作的理论计算. 本文利用上节给出的 S -矩阵变分法, 在 Kleyn-Hubers-Los^[4] 两态势能面上计算了该反应的态-态几率及态-态截面, 对 O_2^- 所有可能开放的振动态求和, 得到了选态截面 $\sigma_n(E)$, 列于表 1, 2.

表 1 $\text{Cs} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Cs}^+ + \text{O}_2^-$ 离子对生成总截面 $\sigma(E)$ (单位: a_0^2)

碰撞能 E (eV)	截面 $\sigma(E)$			
	(a)	(b)	(c)	(d)
1	9.83	-	-	-
2	13.4	-	-	-
3	17.6	-	-	-
4	19.1	-	-	-
5	21.4	-	-	-
10	25.8	27.1	30.5	23.2
20	26.4	28.3	31.4	24.8
30	29.7	30.0	34.4	27.7
50	34.8	35.7	31.4	36.3
100	32.3	33.6	28.4	37.7
200	35.2	35.8	34.7	39.3
300	35.7	36.9	38.4	38.7
500	31.3	37.4	38.9	35.8

(a) 本工作, S -矩阵变分法计算值; (b) INCM (Improved Nonadiabatic Collision Model) 计算值^[6]; (c) NCM (Nonadiabatic Collision Model) 计算值^[3]; (d) 实验值^[4].

表 2 $\text{Cs} + \text{O}_2(n) \rightarrow \text{Cs}^+ + \text{O}_2^-$ 选态离子对生成截面 $\sigma_n(E)$ (单位: a_0^2)

碰撞能(E) (eV)	n			
	0	1	2	3
10	24.7	32.3	41.7	50.8
20	29.4	38.4	42.9	55.3
30	32.7	40.1	45.3	56.9
40	35.4	39.6	47.1	57.8
50	33.3	38.4	45.0	58.1

由表 1 看到,在实验所涉及到的碰撞范围内, S -矩阵变分法与先前的理论计算及实验结果大致相等,趋势相同,碰撞能超过 100eV 时与实验结果偏差大些,这种情况表明,对于大的碰撞能, O_2 及 O_2^- 都要开放很多的振动激发态,换言之,精细的计算需要很多闭通道^[11,12],而实际的计算难于做到,这就要求在基组选择方面做大量的探索.平动波函数 u_{0n}, u_{1n} 用实分布 Gaussian 基作展开(详见[11,12]),而振动态 $\Phi_{nj}(\mathbf{r})$ 选取 Morse 振动波函数与球谐函数 $Y_{jm}^l(\theta, \phi)$ 的乘积.由表 2 看到在任何碰撞能下, O_2 的振动量子数增加时,离子对生成截面增大,这也与实际观测及其它理论计算结果相一致.计算结果表明了 S -矩阵变分法适合于研究离子对生成反应动力学.

致谢 感谢美国纽约大学 John Z.H. Zhang 教授提供计算程序及所作的有益讨论.

References

- 1 J. Los, A. W. Kleyn, "Alkali Halide Vapors", ed. by K. W. Devison, Academic Press, New York, 1979, p. 275.
- 2 S. Wexler, E. K. Parks, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1979, 30, 179.
- 3 A. P. Hickman, *J. Chem. Phys.*, 1980, 73, 4413.
- 4 A. W. Kleyn, M. M. Hubers, J. Los, *Chem. Phys.*, 1978, 34, 55.
- 5 J. A. Aten, G. E. H. Lanting, J. Los, *Chem. Phys.*, 1977, 19, 241.
- 6 Z. T. Cai, Y. G. Mu, C. H. Deng, *Chinese J. Chem.*, 1995, 13, 193.
- 7 W. H. Miller, *J. Chem. Phys.*, 1969, 50, 407.
- 8 John Z. H. Zhang, W. H. Miller, *J. Chem. Phys.*, 1989, 91, 1528.
- 9 D. E. Menslopoulos, R. E. Wyatt, *Chem. Phys. Lett.*, 1988, 152, 23.
- 10 C. H. Deng, D. C. Feng, Z. T. Cai, *Sci. in China (B)*, 1994, 24, 463.
- 11 Z. T. Cai, Y. G. Mu, C. H. Deng, *Chinese Sci. Bulletin*, 1995, 40, 1673.
- 12 W. C. Lu, *Ph. D. Thesis*, Shandong University, Jinan, 1996 (in Chinese).

A Quantum Scattering Theoretical Study on the Reaction Cross Sections of Ion – Pair Formation Processes

FENG Da – Cheng MU Yu – Guang CAI Zheng – Ting* DENG Cong – Hao**

(*Institute of Theoretical Chemistry, Shandong University, Jinan, 250100*)

Abstract In this paper Mille's S – matrix variational approach has been extended to study the reaction dynamics for ion – pair formation processes. $M + X_2 \rightarrow M^+ + X_2^-$ reaction system involves two potential energy surfaces, i. e., the covalence state ($M + X_2$) and the ionic state ($M^+ + X_2^-$) and their crossing effect. The working equations for calculating ion – pair formation cross section have been derivated based on the above two – state model. The translational wavefunctions have been expanded by distributed Gaussian basis sets in calculation of matrix elements. Satisfactory results of numerical calculations using S – matrix variational approach for $Cs + O_2 \rightarrow Cs^+ + O_2^-$ ion – pair formation system have been obtained.

Keywords ion – pair formation reaction, reaction dynamics, quantum scattering, S – matrix variational approach

** deceased