

氢原子共线交换反应的动力学计算

I. Cl 与 HCl 反应几率的振荡现象研究

居冠之*

陈德展

(山东大学化学学院理论化学研究室, 济南)

(山东师范大学化学系, 济南)

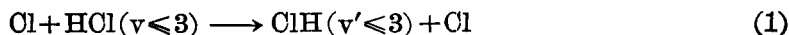
我们利用超球坐标对共线 $\text{Cl} + \text{HCl}(\nu \leq 3) \rightarrow \text{ClH}(\nu' \leq 3) + \text{Cl}$, 作了一维精确量子计算. 计算所用势能面是 LEPS 型, $E_0 = -3.22 \text{ kJ/mol}$, 得到了态态反应几率等动力学信息. 通过分析结果发现: 反应是振动绝热的, 即以对角($\nu = \nu'$)反应几率为主, 非对角($\nu \neq \nu'$)反应几率小于 0.1. 反应几率随总能量表现出强烈地振荡. 在有阱的势能面上动力学共振增强.

目前, 由于计算上的困难, 用精确的量子散射理论研究过的体系为数甚少^[1]. 对反应体系微观信息的预言, 大都采用经典轨迹法. 但由于该理论方法是以求解经典的 Hamilton 方程为基础, 对微观体系的量子行为缺乏准确地预言.

对 $\text{Cl} + \text{HCl}$ 反应体系, 在已有文献报道的动力学理论研究中, 大多采用了经典或准经典轨迹方法. Smith^[2] 曾用了 5 个从势垒为 26 kJ/mol 到势阱 -25.9 kJ/mol 的 LEPS 势作了经典轨迹计算, 他们没有报道该反应体系的动力学共振现象. 近来, Baer 等^[3,4] 利用准经典轨迹在一个有垒的势能面上研究了碰撞截面的振荡现象, 但这不是来自量子力学的信息.

由于这类体系小的挠角, 使得用自然碰撞坐标方法进行精确的量子计算十分困难. Kuppermann 等^[5] 将超球坐标应用到反应散射中, 较好地解决了这类大曲率散射问题. 我们采用了这种新方法.

由于该体系较复杂, 到目前为止, 其势能面究竟有垒还是有阱? 尚难定论. Bondi 等^[6] 人对该体系作过量子计算研究, 但他们所用之势能面有 $E_0 = 35.77 \text{ kJ/mol}$ 的垒. 目前尚未有人在有阱的势能面上作过精确量子计算; 为进一步探索反应的动力学行为, 我们选择了一个具有浅阱的势能面, 对共线反应



作了一维精确量子计算, 对反应的动力学共振现象作了初步探讨.

计 算 方 法

我们根据下述方法编写了计算程序, 并先以 $\text{H} + \text{H}_2$ 反应为例作了试算, 与 Connor 等人^[7] 的计算结果吻合, 确认了程序的可靠性.

在 Born-Oppenheimer 近似下, 除去质心平动, 在 Delves^[8] 标度坐标下, 共线 $\text{A} + \text{BC} \longrightarrow \text{AB} + \text{C}$ 反应核运动的 Schrödinger 方程为

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial R_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} \right) + V(R_i, r_i) - E \right] \Psi(R_i, r_i) = 0 \quad (2)$$

其中, $\mu = [m_A m_B m_C / M]^{1/2}$, $M = m_A + m_B + m_C$.

引入超球坐标^[5]

$$\rho = (R_i^2 + r_i^2)^{1/2}, \quad \alpha = \tan^{-1}(r_i/R_i)$$

ρ 称为超球矢径, α 为超球角, 变化从 0 到 $\alpha_{\max} = \tan^{-1}[m_B M / m_A m_C]^{1/2}$ (α_{\max} 称为挠角). 在此坐标下, 式(2)成为

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} \right) + V(\alpha, \rho) - E \right] \Psi(\alpha, \rho) = 0 \quad (3)$$

为求解方程(3), 沿 ρ 将势能面分成 n 个弧段,

$$\rho_0 < \rho_1 < \cdots < \rho_{i-1} < \rho_i < \rho_{i+1} < \cdots < \rho_n$$

在 ρ_{i-1} 到 ρ_i 范围内取平均 $\bar{\rho}_i$, 此时方程(3)化为

$$\left[-\frac{1}{2\mu \bar{\rho}_i^2} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} + V(\alpha, \bar{\rho}_i) - \varepsilon \right] \varphi(\alpha, \bar{\rho}_i) = 0 \quad (4)$$

由于在 $\alpha=0$ 和 $\alpha=\alpha_{\max}$ 处, $\varphi(\alpha, \bar{\rho}_i)$ 满足

$$\varphi(0, \bar{\rho}_i) = \varphi(\alpha_{\max}, \bar{\rho}_i) = 0 \quad (5)$$

方程(4)的解构成一组正交归一完备系. 将 $\Psi(\alpha, \rho)$ 在此基下展开

$$\Psi^n(\alpha, \rho) = \rho^{-1/2} \sum_{n'=0}^N G_{n'}^n(\rho, \bar{\rho}_i) \varphi_{n'}(\alpha, \bar{\rho}_i) \quad (6)$$

式(6)代入式(3)中, 两端同乘 $\varphi_n^*(\alpha, \bar{\rho}_i)$ 并积分, 可得

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \frac{d^2}{d\rho^2} + \mathbf{U}(\rho, \bar{\rho}_i) - \mathbf{E} \right] \mathbf{G}(\rho, \bar{\rho}_i) = 0 \quad (7)$$

\mathbf{U} 和 \mathbf{E} 是相互作用势矩阵和能量矩阵, 矩阵元分别为

$$\mathbf{U}_{n'}^n(\rho, \bar{\rho}_i) = \langle n | V(\alpha, \rho) - (\bar{\rho}_i^2/\rho^2) V(\alpha, \bar{\rho}_i) | n' \rangle$$

$$\mathbf{E}_{n'}^n(\rho, \bar{\rho}_i) = \left[E + \frac{1}{8\mu\rho^2} - (\bar{\rho}_i^2/\rho^2) \varepsilon_n(\bar{\rho}_i) \right] \delta_{n'n}$$

我们采用了 \mathbf{R} 矩阵传播技术^[9,10]求解耦合微分方程(7), 传播末端 ρ_n 和展开项数 N 由几率收敛精度确定. 在传播的末端再将 $\Psi^n(\alpha, \rho)$ 投影到 BC 和 AB 分子的束缚态本征函数, 从中可求出反应几率.

具体计算中用了 6 个偶和 6 个奇函数展开核运动的波函数, 在计算能量范围内, 对称部分和反对称部分至少都保持了两个闭通道, 保证了积分的收敛性; 共计算了 350 个能量点, 几率精度收敛到 0.01.

势 能 面

对 OHCl 体系曾提出过多种势能面, 但在势能面特征方面, 理论和实验都有矛盾^[6], 所以对该体系选择合理的势能面并非易事^[6].

Kneba 和 Wolfrum^[11] 的实验研究表明, 在 HCl($v=1$) 去活过程中, 振动-电子能量传递贡献仅占百分之一. 因此, 我们选择了电子基态势能面

$$V(r_{AB}, r_{BC}, r_{CA}) = \{Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CA} - (\alpha_{AB}^2 + \alpha_{BC}^2 + \alpha_{CA}^2 - \alpha_{AB}\alpha_{BC} - \alpha_{BC}\alpha_{CA} - \alpha_{CA}\alpha_{AB})^{1/2}\} / (1 + S^2)$$

势能面参数取自文献[12](表 1), 表 1 中各符号的意义同文献[12]. 所用参数是为了尽可能和 Noble 和 Pimental 报道的红外光谱数据匹配而确定的^[12,13]; 用此计算的对称伸缩振动频

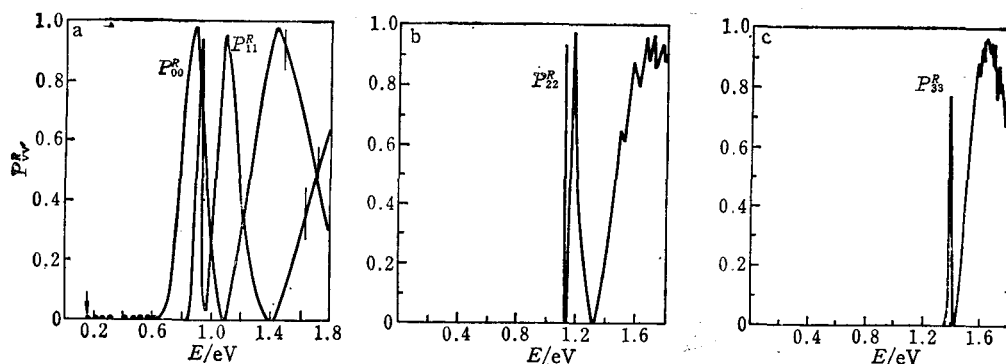
表 1 建造 LEPS 势所用参数和某些性质

参 数 和 性 质	H—Cl	Cl—Cl	Cl—H—Cl
$B_e(\text{\AA}^{-1})$	1.867	2.033	
$D_e(\text{kJ/mol})$	444.8	242.3	
$r_0(\text{\AA})$	1.275	1.988	
S	0.0	0.0	
$r_{12}(\text{\AA})$			1.445
$r_{23}(\text{\AA})$			1.445
$\omega_1(\text{cm}^{-1})$			364.0
$\omega_2(\text{cm}^{-1})$			598.0
$\omega_3(\text{cm}^{-1})$			309.0
阱深	-3.22 kJ/mol		

率和实验符合较好; 故此势能面有一定的可信度。

结 果 与 讨 论

反应几率 为便于讨论, 表 2 列出了部分能量时由反应物振动态 v 到产物振动态 v' 的反应几率。图 1 描绘了反应几率 $P_{vv'}^R(v, v'=0, 1, 2, 3)$ 随总能量 E 的变化曲线(小于 0.01 的几率在图中未绘出来)。

图 1 反应几率 $P_{vv'}^R$ 随总能量的变化关系

a 中箭头表示相应能量处 $v=0$ 的通道打开

由表 2 可见, 在 $E=0.19$ eV 时, $v=0$ 的通道打开。能量在 0.19—0.53 eV 之间, 只发生 $v(0) \rightarrow v'(0)$ 跃迁, 但此时跃迁几率很小。在 $E=0.54$ eV 时, $v \leq 1$ 的振动态打开。在 0.54—0.87 eV 之间, 发生 $v(0, 1) \rightarrow v'(0, 1)$ 跃迁。在能量 0.54 eV 时, 两个振动态间跃迁分支比为 $P_{00}^R/P_{11}^R=0.91 \times 10^4$ 。由此可见, 此能量时以基振动态间跃迁为主, 第一激发态间跃迁占得比例很小。而能量为 0.87 eV 时, $P_{00}^R/P_{11}^R=9.68$, 此能量时激发态间跃迁已很重要了。在 $E=0.88$ —1.20 eV 时, 可发生 $v(0, 1, 2) \rightarrow v'(0, 1, 2)$ 跃迁。类似地, 相应能量时各振动态间跃迁几率分支比分别为: $E=0.88$ eV, $P_{00}^R/P_{11}^R=4.99$, $P_{00}^R/P_{22}^R=1.11 \times 10^4$; $E=1.20$ eV, $P_{00}^R/P_{11}^R=0.65$, $P_{00}^R/P_{22}^R=0.56$ 。在 $E \geq 1.21$ eV 时, $v \leq 3$ 的振动态打开, 可发生 $v(0, 1, 2, 3) \rightarrow v'(0, 1, 2, 3)$ 跃迁。 $E=1.21$ eV 时, 各跃迁态间几率分支比分别为: $P_{00}^R/P_{11}^R=0.76$, $P_{00}^R/P_{22}^R=0.83$, $P_{00}^R/P_{33}^R=0.97 \times 10^4$ 。

反应表现出振动绝热。大体说来, 在计算能量范围内, 整个反应以 $v=v'$ 跃迁为主(文献

表2 态态反应几率

$E(\text{eV})$	P_{00}^R	P_{11}^R	P_{01}^R	P_{22}^R	P_{32}^R	P_{12}^R	P_{33}^R
0.19	0.473(-13)						
0.53	0.148(-4)						
0.54	0.261(-4)	0.287(-8)	0.285(-6)				
0.66	0.109(-1)	0.799(-7)	0.295(-4)				
0.70	0.473(-1)	0.306(-6)	0.125(-3)				
0.75	0.206	0.459(-6)	0.784(-3)				
0.80	0.566	0.188(-3)	0.239(-2)				
0.85	0.927	0.229(-1)	0.269(-2)				
0.87	0.987	0.102	0.565(-2)				
0.88	0.994	0.199	0.217(-2)	0.893(-4)	0.163(-3)	0.421(-2)	
0.90	0.961	0.695	0.183(-2)	0.267(-5)	0.478(-6)	0.137(-2)	
0.92	0.863	0.951	0.111(-1)	0.183(-4)	0.857(-5)	0.419(-2)	
0.95	0.668	0.198	0.124(-2)	0.617(-5)	0.193(-4)	0.111(-2)	
1.00	0.297	0.244	0.633(-2)	0.102(-4)	0.616(-4)	0.158(-2)	
1.05	0.572(-1)	0.812	0.142(-1)	0.213(-5)	0.131(-3)	0.602(-2)	
1.08	0.268(-2)	0.973	0.187(-2)	0.251(-2)	0.158(-4)	0.769(-2)	
1.10	0.645(-2)	0.937	0.192(-1)	0.887(-1)	0.159(-3)	0.107(-1)	
1.11	0.129(-1)	0.894	0.227(-1)	0.935	0.315(-3)	0.383(-1)	
1.12	0.297(-1)	0.908	0.141(-1)	0.698(-2)	0.861(-4)	0.660(-2)	
1.15	0.121	0.779	0.332(-2)	0.832	0.111(-3)	0.240(-1)	
1.20	0.324	0.499	0.937(-3)	0.583	0.121(-3)	0.283(-1)	
1.21	0.363	0.477	0.646(-2)	0.439	0.109(-4)	0.339(-2)	0.374(-4)
1.25	0.539	0.272	0.882(-2)	0.920(-1)	0.192(-4)	0.255(-2)	0.297(-5)
1.30	0.712	0.906(-1)	0.243(-1)	0.548(-2)	0.450(-3)	0.140(-2)	0.660(-6)
1.35	0.882	0.216(-1)	0.602(-2)	0.135	0.273(-3)	0.604(-3)	0.238
1.40	0.903	0.326(-2)	0.359(-1)	0.338	0.129(-2)	0.955(-2)	0.187(-1)
1.45	0.972	0.307(-1)	0.151(-1)	0.460	0.104(-2)	0.345(-1)	0.314
1.50	0.833	0.114	0.600(-1)	0.611	0.797(-3)	0.218(-1)	0.617
1.55	0.862	0.180	0.221(-2)	0.825	0.304(-4)	0.967(-2)	0.849
1.58	0.767	0.266	0.274(-1)	0.836	0.133(-3)	0.196(-1)	0.945
1.60	0.716	0.270	0.495(-1)	0.783	0.523(-3)	0.350(-1)	0.910

称之为对角反应), 而 $v \neq v'$ (即非对角) 反应几率较小, 最大的非绝热反应几率小于 0.1.

几率曲线呈现强烈地振荡, 共振效应强烈. 随振动态升高, 共振程度增强.

由图可见, P_{00}^R 和 P_{11}^R 曲线呈正弦波形振荡, 而 P_{22}^R 和 P_{33}^R 曲线则有所变形. 对 P_{00}^R 曲线, 第一个峰的位置在 0.88 eV 附近, 此能量时第一激发态已打开. 第二个峰在 1.44 eV 处, 两峰间距为 0.56 eV. 明显地, 前一个峰比后一个峰变化更陡峭. P_{11}^R 曲线变化趋势与 P_{00}^R 曲线相似, 只是对应峰变化更加陡峭, 两峰间距为 0.16 eV. P_{22}^R 和 P_{33}^R 几率曲线则表现出更为强烈振荡, P_{22}^R 的第一个峰呈锐利的谱线状结构, 其后也观察到共振谱线结构. 对于同一振动态间跃迁而言, 随能量增加, 振荡趋于平缓.

根据 Kuppermann 的观点^[14], 在穿过共振区时, 反应几率随能量迅速变化, 而偏离共振区时, 这种变化相对缓慢一些. 据此观点, 我们认为: 该体系反应几率的剧烈振荡是由于动力学共振所致. 下面分析产生的原因.

动力学共振分析 由式(4)计算得到的本征值 $s_v(\rho)$, 绘制了 $s_v(\rho)-\rho$ 变化曲线(图2). 由图2可见, 在 ρ 很大时, 即在靠近渐近区, $s_{vg}(\rho)$ 和 $s_{v0}(\rho)$ 曲线是双重简并的, 对应着 HCl 的相

应振动能级。当 ρ 逐渐减小到势能面的相互作用区时, 两条曲线开始分开, 但 $\varepsilon_{vg}(\rho)$ 曲线始终处于 $\varepsilon_{vu}(\rho)$ 曲线以下。当 $v=0, 1$ 时, 两能量曲线总是排斥的; 随 v 增大, $\varepsilon_{vg}(\rho)$ 曲线显著地出现一极小[而 $\varepsilon_{vu}(\rho)$ 曲线却总是排斥的], 并逐渐加深。这一现象恰好与共振强度和共振谱线结构的变化趋势相吻合。由此可以认为, 在高振动态下, $\varepsilon_{vg}(\rho)$ 可以支撑 ClHCl 束缚态; 在一定能量时反应形成的中间复合物, 象弹性振子一样作反对称伸缩振动。Noble 等^[13] 曾在—充氩容器中俘获了线性 ClHCl, 这表明氯原子在共线进攻 HCl 一端的氢时有强烈的吸引势, 同时也意味着 ClHCl 有一定的稳定性。此外, Truhlar 等^[12] 根据 BEBO 法计算结果分析认为: ClHCl 是稳定的。我们的计算结果进一步支持了他们的观点。

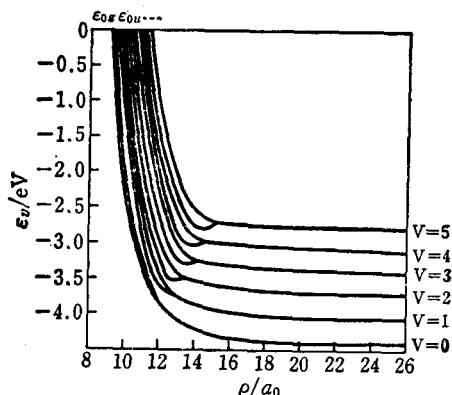


图2 本征值 ε_v - ρ 变化关系 ε_{vg} 是对称态本征值, ε_{vu} 是反对称态本征值

两种势能面的计算结果比较 两种性质不同的势能面(文献[6]有垒, 本文有浅阱)的计算结果表明: 振动绝热性都是共同的; 即对重轻重(HLH')体系三原子共线交换反应, 反应的振动绝热性只与重轻原子的质量比有关。本文结果进一步表明, 不同的势能面对于反应的振动绝热性似乎影响不大。

两种势能面的计算结果, 几率曲线峰及其位置不尽相同; 本文结果峰位置均右移。这说明在有阱的势上, 反应阈能增加, 在一定能量范围内反应的中间复合物相对更加稳定。

在有阱的势上动力学共振更为强烈, 明显地表现在 P_{22}^R 曲线。本文结果 P_{22}^R 曲线第一个峰位于 1.11 eV 处, 峰宽为零, 即一条谱线。而文献[6]中, P_{22}^R 曲线第一个峰处于 1.108 eV, 峰宽为 0.204。

总之, 我们用具有浅阱的势能面对 ClHCl 体系所作的计算结果, 除确认了 HLH' 体系的一般特征外, 还进一步指出, 其反应阈值较大, 动力学共振程度较强, 并存在动力学共振谱线结构。这对进一步深入探讨该反应机理提供了理论根据。

参 考 文 献

- [1] 居冠之, 冯大诚, 蔡政亭, 邓从豪, 中国科学(B), 1987, 920.
- [2] Smith, I. W. M., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 1975, 71, 1970.
- [3] Baer, M.; Last, I., *Chem. Phys. Lett.*, 1985, 119, 393.
- [4] Last, I.; Baer, M., *J. Chem. Phys.*, 1987, 86, 5534.
- [5] Kuppermann, A.; Kaye, J. A.; Dwyer, J. P., *Chem. Phys. Lett.*, 1980, 74, 257.
- [6] Bondi, D. K.; Connor, J. N. L.; Manze, J.; Römel, J., *Mol. Phys.*, 1983, 50, 467.
- [7] Bondi, D. K.; Connor, J. N. L., *J. Chem. Phys.*, 1985, 82, 4383.
- [8] Delves, L. M., *Nucl. Phys.*, 1959, 9, 391; 1960, 20, 275.
- [9] Light, J. C.; Walker, R. B., *J. Chem. Phys.*, 1976, 65, 4272.
- [10] Stechel, E. B.; Schmalz, J. G.; Light, J. C., *J. Chem. Phys.*, 1979, 70, 5640.
- [11] Kneba, M.; Wolfrum, J., *J. Phys. Chem.*, 1979, 83, 69.
- [12] Wilkins, R. L., *J. Chem. Phys.*, 1975, 63, 534.
- [13] Noble, P. N.; Pimental, G. C., *J. Chem. Phys.*, 1968, 49, 3165.
- [14] Truhlar, D. G., "Potential Energy Surface and Dynamics Calculations", Plenum, New York, 1981, p. 357.

Quantum Calculations on the Collinear Reaction $\text{Cl} + \text{HCl}$

I. Study on Oscillations of the Reaction Probabilities

Ju, Guan-Zhi*

(Theoretical Chemistry Laboratory, Shandong University, Ji'nan)

Chen, De-Zhan

(Department of Chemistry, Shandong Normal University, Ji'nan)

Abstract

1-D quantum calculations of reaction probabilities have been carried out for the collinear reaction $\text{Cl} + \text{HCl}(\nu \leq 3) \longrightarrow \text{ClH}(\nu' \leq 3) + \text{Cl}$ using hyperspherical coordinates. An LEPS potential energy surface with a shallow well depth of -3.22 kJ/mol has been used in the calculations. The state-to-state reaction probabilities have been calculated. According to the results calculated we found that the diagonal ($\nu = \nu'$) reaction probabilities dominate over the off-diagonal ($\nu \neq \nu'$) reaction probabilities and the largest off-diagonal reaction probability is smaller than 0.1. The reaction probabilities show oscillations as a function of energy. Dynamic resonances strengthen for the potential energy surface with a well.