

转动激发对 $\text{O}+\text{HBr}\rightarrow\text{OH}+\text{Br}$ 反应的立体动力学性质的准经典轨线理论研究*

李红 郑斌 孟庆田†

(山东大学物理与电子科学学院, 济南 250014)

(2011年11月25日收到; 2012年1月14日收到修改稿)

基于 Peterson 得到的 *ab initio* 势能面, 运用准经典轨线方法研究了转动激发对 $\text{O} + \text{HBr} \rightarrow \text{OH} + \text{Br}$ 反应动力学矢量性质的影响. 讨论了当碰撞能为 0.3 eV 时不同转动量子数情况下的极化微分散射截面以及描述 $\mathbf{k}-\mathbf{j}'$ 两矢量相关和 $\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{j}'$ 三矢量相关的分布函数 $p(\theta_r)$ 和 $p(\phi_r)$. 计算结果表明: 随着转动量子数的增加, 产物的转动极化减弱, 而且产物的前向散射占主导地位.

关键词: 转动激发, 矢量相关, $\text{O}+\text{HBr}$ 反应, 准经典轨线

PACS: 34.50.Lf, 82.20.Ln

1 引言

$\text{O}+\text{HX}$ (X 代表 F, Cl, Br, I 等卤族元素) 反应不仅是一类典型的重-轻-重质量组合形式的基元反应, 而且反应中还包含了 H 原子的转移过程^[1]. 除此之外, 在大气平流层所发生的反应中 $\text{O}(^1D)$ 参与的化学反应是主流反应, 这其中, $\text{O}(^1D)+\text{HX}$ 这一类反应的动力学性质又是许多实验和理论研究的对象. 而且, 这一类反应大多数是放能反应, 反应过程中产生的部分产物会处于高振动激发态, 这对化学激光的产生很重要, 所以在分子动力学领域这也这是一类值得研究的典型反应.

在最近的几十年里, 人们从实验和理论两方面对这一类反应进行了比较深入的研究. 在实验方面, Balucani 和 Beneventi 等^[2] 利用交叉分子束技术研究了一系列 $\text{O}(^1D)+\text{HX}$ 的反应; Füsti-Molnar^[3] 计算了 HOBr 体系的前三个最低单重态的势能面; Sinha 等^[4] 采用激光诱导荧光结合极化及亚多普勒光谱技术研究了 HOBr 体系的光

解离动力学性质. 在理论方面, Peterson 等^[5] 利用高阶的多组态相互作用 (multireference configuration interaction, RCI) 方法和 cc-PVTZ 等准基组进行了 *ab initio* 计算, 得到了 HOBr 体系的势能面 (potential energy surface, PES) 对键角的依赖关系. 在此 PES 的基础上, Gogtas^[6] 采用量子力学的方法研究了 $\text{O}(^1D)+\text{HBr}\rightarrow\text{OH}+\text{Br}$ 反应的动力学性质. 唐碧玉等^[7] 也成功地采用了含时波包方法研究了这个反应的标量性质如反应机概率、反应截面及热速率常数等.

认识基元化学反应^[8,9] 的实质, 不能只研究化学反应的标量性质, 还要研究反应的矢量性质. 矢量性质的重要性在于化学反应从本质上来说是各向异性的, 这种各向异性是由控制原子间的相互作用力及联系反应物和产物的势能面诱导产生的, 只有把微观化学反应过程中的标量性质和矢量性质进行综合考虑才能给出反应动力学的完整图像. 目前对 $\text{O}+\text{HBr}$ 反应的动力学研究大多集中在标量性质的研究方面, 这丢失了重要的矢量信息, 所以研究 $\text{O}+\text{HBr}\rightarrow\text{OH}+\text{Br}$ 立体化

* 国家自然科学基金 (批准号: 11074151), 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CB808100) 以及部分基金是来自于开放式的强场激光物理国家重点实验室 (上海光学精密机械研究所) 资助的课题.

† E-mail: qtmeng@sdu.edu.cn

学反应过程的矢量相关性也是非常必要的. 本文利用 Peterson 的 *ab initio* PES, 采用准经典轨线 (quasi-classical trajectory, QCT) 的方法^[10,11] 研究了转动激发对 $\text{O}+\text{HBr}\rightarrow\text{OH}+\text{Br}$ 反应矢量性质的影响.

2 准经典轨线理论

2.1 准经典轨线计算

Peterson PES 是用外推的完全基组的 MRCI 与 *ab initio* 方法拟合出的解析表达式^[12], 用该 PES 计算出的光谱参数可以跟实验中确定的光谱参数相比拟, 其相互作用势的多体展开式为

$$V_{\text{HOBr}}(R_1, R_2, R_3) = \sum_{i=1}^3 V^{(1)} + V_{\text{OH}}^{(2)}(R_1) + V_{\text{HBr}}^{(2)}(R_2) + V_{\text{BrO}}^{(2)}(R_3) + V_{\text{HOBr}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3), \quad (1)$$

式中, R_1 , R_2 和 R_3 分别代表 OH, HBr 和 BrO 之间的距离, $\sum_{i=1}^3 V^{(1)}$ 是单体项之和, 通常选择原子处于基态时的能量为零势能. $V^{(2)}(R)$ 为二体项, 满足当 $R \rightarrow \infty$ 时, $V^{(2)}(R) \rightarrow 0$. $V_{\text{HOBr}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$ 为三体项, 依赖于 HOBr 分子的几何构型, 由三个独立变量来表示, 并且任何一个原子趋于无穷远时, 三体项就趋于零. 除此之外, 我们所用的这个 X^1A' PES 比较有点, 即在该 PES 的出口谷处有一个深势阱, 这将影响该反应的立体动力学性质. 在 QCT 的计算过程中, 经典的 Hamilton 方程是三维空间中的数值积分, 数值积分的准确程度是通过检查每个轨道的总能量和总角动量是否守恒来实现. 计算过程中, 选碰撞能为 0.3 eV, 并且反应物分子的初始振转态分别选为 $v=0$ 和 $j=0, 6, 12$, 反应物分子轴的初始极角和方位角利用 Monte Carlo 理论进行随机取样. 反应的积分步长选为 0.1 fs, 运行轨线数为 50000 条.

2.2 产物的转动极化

计算过程中采用质心坐标系来描述 \mathbf{k} , \mathbf{k}' 和 \mathbf{j}' 的分布, 如图 1 所示, \mathbf{k} 表示反应物的相对速度, 平行于 z 轴; \mathbf{k}' 表示产物的相对速度, 它与 \mathbf{k} 组成的 $x-z$ 平面就是散射平面, 两者之间的夹角 θ_t 为散

射角; θ_r 和 ϕ_r 分别表示产物转动角动量 \mathbf{j}' 的极角和方位角.

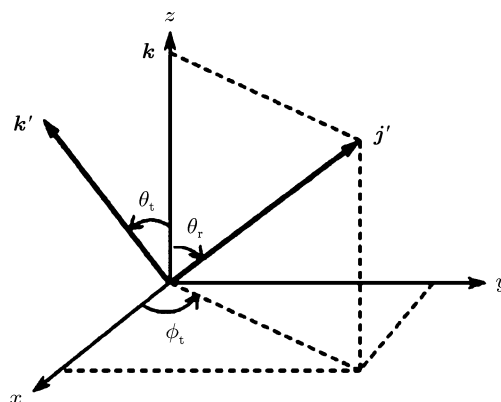


图 1 描述 \mathbf{k} , \mathbf{k}' 和 \mathbf{j}' 的分布的质心坐标系

通常情况下, 描述 $\mathbf{k}-\mathbf{j}'$ 两矢量相关的函数分布可以用一系列的 Legendre 多项式^[13-16] 展开表示, 即

$$P(\theta_r) = \frac{1}{2} \sum_l (2l+1) a_0^{(l)} P_l(\cos \theta_r), \quad (2)$$

式中系数 $a_0^{(l)} = \int_0^\pi P(\theta_r) P_l(\cos \theta_r) \sin \theta_r d\theta_r = \langle P_l(\cos \theta_r) \rangle$ 称为极化系数, 尖括号表示对所有的轨线求平均; 当 l 是偶数时称其为取向系数, l 是奇数时称其为定向系数.

描述 $\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{j}'$ 三矢量相关的极角分布函数可以用 ϕ_r 的函数来表征, 该函数可以用 Fourier 级数^[17] 展开

$$P(\phi_r) = \frac{1}{2\pi} \left(1 + \sum_{\text{even}, n \geq 2} a_n \cos n\phi_r + \sum_{\text{odd}, n \geq 1} b_n \sin n\phi_r \right), \quad (3)$$

式中, $a_n = 2\langle \cos n\phi_r \rangle$, $b_n = 2\langle \sin n\phi_r \rangle$. 在计算中, $n = 1, 2, 3, \dots$.

描述反应中 $\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{j}'$ 三矢量相关的全三维角分布函数可以用 PDDCS 表示. 在质心坐标系下, 全相关的角分布可以表示为^[18,19]

$$P(\omega_t, \omega_r) = \sum_{kq} \frac{[k]}{4\pi\sigma} \frac{d\sigma_{kq}}{d\omega_t} C_{kq}(\theta_t, \theta_r)^*, \quad (4)$$

式中 $[k] = 2k+1$, $(1/\sigma)(d\sigma_{kq}/d\omega_t)$ 是 PDDCS, $C_{kq}(\theta_t, \theta_r) = \sqrt{4\pi/(2k+1)} Y_{kq}(\theta_t, \theta_r)$ 为修正的球

谐函数. 在很多光诱导双分子反应的实验^[20]中, 由于光碎片是由母分子经单分子解离而成, 故碎片分子的初态多极矩主要为 $k = 0$ 和 $k = 2$, 所以人们对 $k = 0$ 和 $k = 2$ 的 PDDCS 比较感兴趣. 本文也计算了 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_t)$, $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_t)$, $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_t)$ 和 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_t)$.

3 结果及讨论

$p(\theta_r)$ 分布不仅可以描述原子 - 分子碰撞反应^[21-27]中的 $\mathbf{k}-\mathbf{j}'$ 两矢量相关, 而且还能提供有关产物转动取向的信息. 从图 2 中可以得知, $p(\theta_r)$ 在 $\theta_r = 90^\circ$ 处出现峰值并在此处呈现轴对称分布, 这意味着产物的转动角动量 \mathbf{j}' 强烈地取向于垂直于反应物的相对速度方向. 除此之外, 从图中还可以看到, $p(\theta_r)$ 的峰值比较小, 而且, 随着转动量子数的增加, $p(\theta_r)$ 分布变宽, 峰值也越来越低, 这表明产物的转动角动量 \mathbf{j}' 的取向比较弱, 而且, 随着转动量子数的增加这种取向程度在逐渐减弱. 一方面, 这是因为该反应属于重 - 轻 - 重型质量组合方式, 根据反应前后总角动量守恒, 反应物的轨道角动量主要转化为产物的轨道角动量, 因而使产物的转动角动量取向比较弱; 另一方面是由于在该反应 PES 的出口谷处有一个深势阱, 这导致了一个长寿命转动络合物的生成, 从而使产物分子从深势阱跃出时转动取向比较弱.

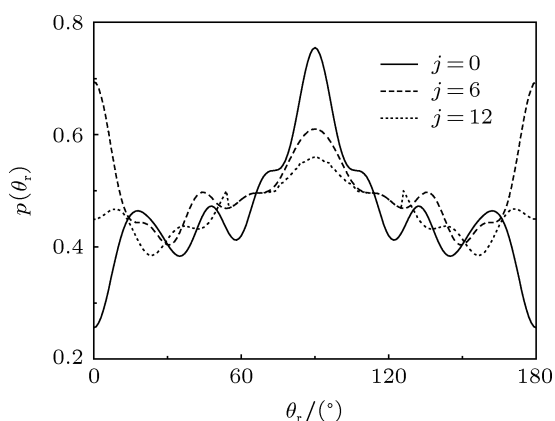


图 2 反映 \mathbf{k} 和 \mathbf{j}' 两矢量相关的 $p(\theta_r)$ 分布

$\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{j}'$ 三矢量相关的信息和有关产物转动角动量定向的动力学信息可以由 $p(\phi_r)$ 分布来进行描述. 如图 3 所示, $p(\phi_r)$ 的分布并不关于散射平

面 (即 $\phi_r = 180^\circ$) 对称, 并且在 $\phi_r = 90^\circ$ 和 270° 处有峰值, 但在这两处的峰值大小不相等, 这直接反映了产物的极化. 此外, 当 $j = 0$ 时, $p(\phi_r)$ 在 $\phi_r = 90^\circ$ 的值要明显大于在 $\phi_r = 270^\circ$ 的值, 这说明产物转动角动量不仅取向于 y 轴, 而且还定向于 y 轴的正方向; 当 $j = 6$ 时, $p(\phi_r)$ 在 $\phi_r = 90^\circ$ 的值要稍微大于在 $\phi_r = 270^\circ$ 的值, 这说明产物转动角动量仍趋向于定向 y 轴的正方向, 但是这种定向程度在减弱; 然而, 当 $j = 12$ 时, $p(\phi_r)$ 在 $\phi_r = 270^\circ$ 的值要明显大于在 $\phi_r = 90^\circ$ 的值, 这说明产物转动角动量此时变为定向于 y 轴的负方向, 而且定向程度也减弱了.

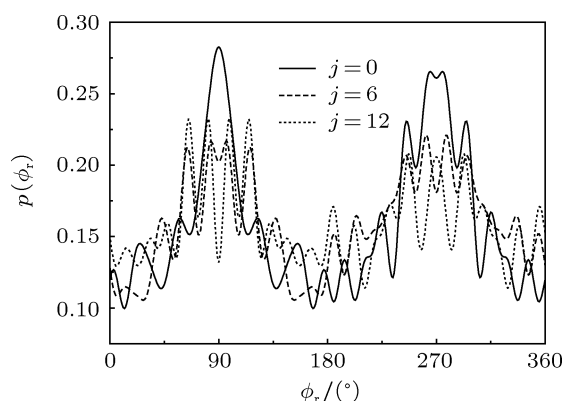


图 3 反映 $\mathbf{k}-\mathbf{k}'$ 平面和 $\mathbf{k}-\mathbf{j}'$ 平面的 $p(\phi_r)$ 分布

PDDCS 可以描述 $\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{j}'$ 三个矢量之间的相互关联和产物分子的散射情况. 图 4(a) 描述的是 PDDCS 中的 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_t)$, 它只与散射角 θ_t 有关, 反映的是产物的角分布情况. 从图中可以看出, 在三种转动量子数下产物分子均表现为不对称的前后向散射, 而且随着转动量子数的增加, 这种不对称的前后向散射的程度变化不大. 图 4(b) 描述的是 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_t)$, 它不仅与散射角 θ_t 有关, 而且还是 $\langle 3 \cos^2 \theta_r - 1 \rangle$ 的函数, 反映的是产物的角动量的取向特征. 从图中可以看到, 它与 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_t)$ 呈现出相反分布趋势, 意味着 $\langle 3 \cos^2 \theta_r - 1 \rangle$ 是负值, 表明产物分子的转动角动量 \mathbf{j}' 在垂直于 \mathbf{k} 的方向有强烈的取向. 但随着转动量子数的增加, 这种取向程度在减弱.

图 4(a) 和 (b) 这两个截面均为 $q = 0$ 的情形. 对于 $q \neq 0$ 的情况, PDDCS 在 $\theta_t = 0$ 和 π 时值为 0, 这是因为在此散射角的极端值处, $\mathbf{k}-\mathbf{k}'$ 散射平面是不确定的. 在偏离散射角的极端值处, PDDCS 的

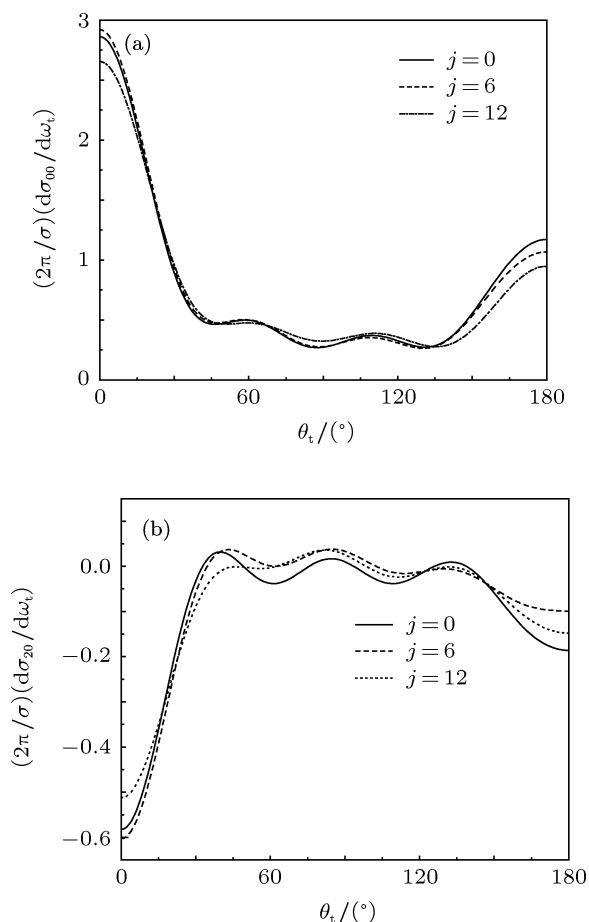


图 4 同种碰撞能 ($E_c = 0.3$ eV) 下, 反应物分子的转动激发 ($j = 0, 6, 12$) 对 PDDCS 的影响. (a) 表示对 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_t)$ 的影响; (b) 表示对 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_t)$ 的影响

不为 0, 因而可以提供关于 ϕ_r 分布的信息. 图 5 和图 6 就是 $q \neq 0$ 时的两个 PDDCS, 即 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_t)$ 和 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_t)$, 其中 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_t)$ 的值与 $\langle \sin^2 \theta_r \cos 2\phi_r \rangle$ 成正比. $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_t)$ 值为正, 意味着产物取向于 x 轴; 值为负, 意味着产物取向于 y 轴. 绝对值越大, 说明取向程度越强. $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_t)$ 则与 $\langle -\sin 2\theta_r \cos \phi_r \rangle$ 有关, 值为正, 说明产物取向于沿着 $x-z$ 的方向, 值为负, 说明产物取向于沿着 $x+z$ 的方向. 从图中显而易见, 转动激发对两者的影响比较明显. 图 5 中, 对于所有的散射角, PDDCS $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_t)$ 的值几乎都为负, 表明产物分子在 y 轴具有强烈的取向, 而且 $O+HBr$ 反应在 $\theta_t = 32^\circ$ 附近极化最强. 然而, 随着转动量子数的增加, 这种极化程度是呈现逐渐减弱的趋势.

从图 6 可以看出, PDDCS $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_t)$ 在不同转动量子数下的极化趋势相差比较大, 最强的极化大约发生在散射角 $\theta_t = 20^\circ$; 并且随着转动量子数的增加, $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_t)$ 的波动程度也是逐渐减弱, 即各向异性变弱.

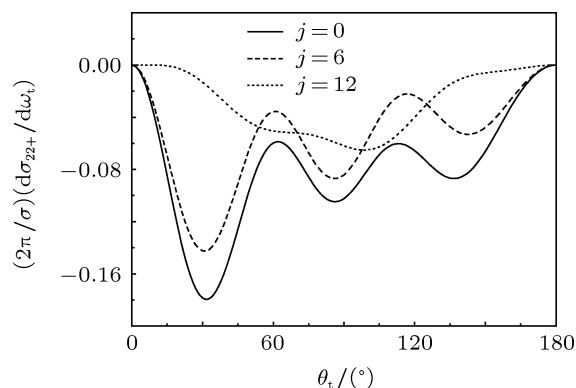


图 5 同种碰撞能 ($E_c = 0.3$ eV) 下, 反应物分子的转动激发 ($j = 0, 6, 12$) 对 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_t)$ 的影响

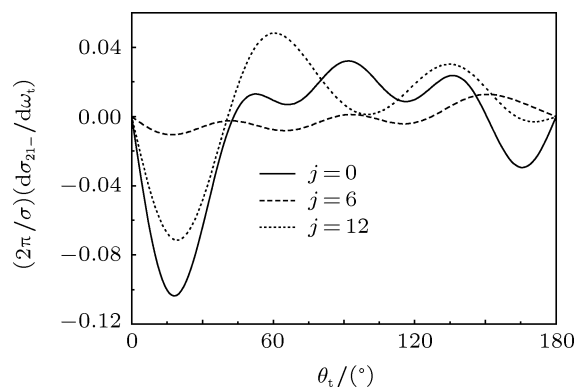


图 6 同种碰撞能 ($E_c = 0.3$ eV) 下, 反应物分子的转动激发 ($j = 0, 6, 12$) 对 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_t)$ 的影响

4 结论

本文采用 QCT 方法在具有光谱精度的 Peterson *ab initio* PES 基础上, 研究了转动激发对 $O+HBr \rightarrow OH+Br$ 反应立体动力学性的影响. 计算结果表明: 随着转动量子数的增加, 产物分子 OH 的转动角动量的取向和定向程度是逐渐减弱的. 此外, 转动量子数的增加对反应的散射程度影响不大, 该反应仍以前向散射为主. 希望本文的工作能为今后研究相类似的反应提供有用的信息.

- [1] Brandt D, Polanyi J C 1978 *Chem. Phys.* **35** 23
- [2] Balucani N, Beneventi L, Casavecchia P, Volpi G G, Kruus E J, Sloan J J 1994 *Can. J. Chem.* **72** 888
- [3] Füsti-Molnar L, Szalay P G, Balint-Kurti G G 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 8448
- [4] Lock M, Barnes R J, Sinha A 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 7972
- [5] Peterson K A 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 4598
- [6] Gogtas F 2006 *Chem. Phys.* **328** 421
- [7] Tang B Y, Tang Q K, Chen M D, Han K Li, Zhang Z H 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 8537
- [8] Li W L, Wang M S, Yang C L, Guang M X, Wang D H, Liu W W 2007 *Chem. Phys. Lett.* **445** 125
- [9] Li W L, Wang M S, Dong Y M, Yang C L 2008 *Chem. Phys.* **348** 97
- [10] Chen M D, Han K L, Lou N Q 2002 *Chem. Phys. Lett.* **357** 483
- [11] Liu Y F, Zhu Z L, Sun J F, Cong S L, Han K L 2003 *Chin. Phys.* **12** 750
- [12] Zhang C H, Zhang W Q, Chen M D 2009 *J. Theo. Com. Chem.* **2** 1
- [13] Peterson K A, Skokov S, Bowman J M 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 7446
- [14] Skokov S, Peterson K A, Bowman J M 1999 *Chem. Phys. Lett.* **312** 494
- [15] Zhang Z H, Chen M D, Cong S L 2008 *Chem. Res. Universities* **24** 223
- [16] Zhang Z H, Chen M D, Cong S L 2008 *Chem. J. Chinese Universities* **29** 596 (in Chinese) [张志红, 陈茂笃, 丛书林 2008 高等学校化学学报 **29** 596]
- [17] Aoiz F J, Brouard M, Enriquez P A 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 4964
- [18] Shafer-Ray N E, Orr-Ewing A J, Zare R N 1995 *J. Phys. Chem.* **99** 7591
- [19] Chen M D, Han K L, Lou N Q 2002 *Chem. Phys. Lett.* **357** 483
- [20] Chen M D, Han K L, Lou N Q 2003 *Chem. Phys.* **118** 4463
- [21] Xu Y, Zhao J, Wang J, Liu F, Meng Q T 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3885 (in Chinese) [徐燕, 赵娟, 王军, 刘芳, 孟庆田 2010 物理学报 **59** 3885]
- [22] Xue W D, Zhu Z H, Ran M, Wang H Y, Zou L X, Sun Y 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2503 (in Chinese) [薛卫东, 朱正和, 冉鸣, 王红艳, 邹乐西, 孙颖 2002 物理学报 **51** 2503]
- [23] Shen G X, Wang R K, Linghu R F, Yang X D 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 155 (in Chinese) [沈光先, 汪荣凯, 令狐荣锋, 杨向东 2008 物理学报 **57** 155]
- [24] Wang R K, Shen G X, Linghu R F, Yang X D 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4138 (in Chinese) [汪荣凯, 沈光先, 令狐荣锋, 杨向东 2008 物理学报 **57** 4138]
- [25] Xu Y, Zhao J, Yue D G, Liu H, Zheng X Y, Meng Q T 2009 *Chin. Phys. B* **18** 5308
- [26] Zhao J, Xu Y, Meng Q T 2010 *Chin. Phys. B* **19** 063403
- [27] Li H, Zheng B, Yin J Q, Meng Q T 2011 *Chin. Phys. B* **20** 123401

Quasi-classical trajectory approach to the influence of the rotational excitation on the stereodynamics of the reaction $\text{O}+\text{HBr}\rightarrow\text{OH}+\text{Br}^*$

Li Hong Zheng Bin Meng Qing-Tian[†]

(College of Physics and Electronics, Shandong Normal University, Jinan 250014, China)

(Received 25 November 2011; revised manuscript received 14 January 2012)

Abstract

Quasi-classical trajectory method is used to investigate the influence of rotational excitation on the vector properties of the dynamics for the reaction $\text{O}+\text{HBr}\rightarrow\text{OH}+\text{Br}$ based on the *ab initio* potential energy surface. At the collision energy 0.3 eV, we discuss the polarization-dependent differential cross sections, the distribution $P(\theta_r)$ describing $\mathbf{k}-\mathbf{j}'$ correlation, and the distribution $P(\phi_r)$ describing $\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{j}'$ correlation. The calculated results suggest that the product rotational polarization becomes weaker as the rotational quantum number increases and the products are mainly forward scattered.

Keywords: rotational excitation, vector correlation, O+HBr reaction, quasi-classical trajectory

PACS: 34.50.Lf, 82.20.Ln

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11074151) and the National Basic Research Program of China (Grant No. 2011CB808100). Partial Financial Support is from the Open Fund of the State Key Laboratory of High Field Laser Physics (Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics).

[†] E-mail: qtmeng@sdu.edu.cn