

# 碰撞诱导离解 (CID)(I)\*

## 含时量子理论

向 天 翔

南京大学化学系, 南京, 210008

1989 年 7 月 10 日收到

本文采用含时量子力学微扰理论研究了分子碰撞诱导离解 (CID) 动力学过程。分子系统具有 Morse 振子和分子间指数排斥相互作用势的类型。所建立的分析理论公式能方便地用来讨论有关 CID 过程的各种物理化学问题。以  $(\text{I}_2, \text{He})$  分子系统为例所进行的计算表明, 在总能量一定的条件下, 分子振动能比相对平动能更有效地促进 CID 过程的进行。而且, 除必须克服离解能量势垒外, CID 过程并没有额外的动力学阈值限制。

PACC: 3450; 3490

### 一、引 言

态选择性碰撞诱导离解 (CID),  $A + BC(v) \rightarrow A + B + C$ , 是微观层次中从束缚态到连续态的非弹性开通道 (open channel)。这一微观过程是高温裂解化学反应的主要途径, 而其逆过程, 三分子重新结合对低温化学动力学起着重要的作用<sup>[1,2]</sup>。鉴于此, 这一领域的研究近年来已日趋活跃<sup>[3,4]</sup>。然而, 迄今存在的一些理论模型, 有的虽然形式简捷, 如量子力学脉冲近似<sup>[5]</sup>, 但却过于简化了分子间的相互作用势; 量子力学的从头计算, 必须引进某些近似方案以分离化对应于分子离解的振动连续态, 才能通过各种数字计算实际解出量子 Close-coupled 方程或采用含时波包方法<sup>[6]</sup> 数字积分解出 Schrödinger 方程。即使如此, 其计算量仍然十分浩繁, 很难对真实的分子体系进行计算并给出清晰的物理图象。本文提出一个新的 CID 理论模型, 其中分子体系 (A, BC) 采用了较真实的非谐 Morse 振子和分子间指数排斥势函数, 所给出的分析理论结果能较容易地被用来模拟和解释一大类态选择性 CID 实验结果。

人们长期以来一直期望能建立某些分析形式的理论模型, 它们能被较直观地用来研究一些重要的物理参数, 如分子碰撞的折合质量, 分子间相互作用势的“软度” (softness) 等, 对各种 CID 过程的影响。同时这些模型又足够的精确, 能定量地用来模拟和分析实验数据。与实验研究, 特别是与近代分子束散射实验<sup>[7]</sup> 密切联系的一个饶有兴趣的问题是 CID 微分几率分布。原理上, 它可以通过光学和质谱的方法直接测量分子散射后的

\* 国家科学技术委员会资助的课题。

平动能分布而得到。本文提出的 CID 微分几率分析函数能较方便地用来模拟实验数据而不必象以往那样用经验公式 (prior-expectation) 来模拟。

有关 CID 过程研究的另一个十分重要的问题是振动增强 (VE) 或振动禁阻 (VI) 效应的存在与否及这一效应对宏观化学反应的影响。所谓 VE (或 VI) 效应, 即对 CID 过程, 在系统总能量一定的条件下, 分子振动能是否比相对平动能更易促使 (或阻碍) CID 过程的发生。本文将以  $I_2$  分子为例对这一问题进行探讨。

在文献 [13] 中, 将利用所提出的理论模型来解释我们最近对  $I_2$  分子在高振动激发态 ( $v' = 62$ ) 的猝灭动力学所做的实验研究。

## 二、理 论

考虑如图 1 所示的分子系统线形碰撞构型。先前的研究表明<sup>[6,7]</sup>当分子 BC 的振动能级间距 ( $\hbar\omega$ ) 远远大于其转动能级间距 ( $2B_c J$ ) 时, 一维线形处理是适合的。而这一条件在绝大多数情况下是成立的。例如, 对于  $I_2$  分子, 计算表明, 在分子振动能小于 99% 的离解能时, 这一条件仍然成立。分子碰撞过程可用 Schrödinger 方程

$$i\hbar|\dot{\Psi}(t)\rangle = [H_0(y) + V(y, x(t))]| \Psi(t)\rangle, \quad (1)$$

描述。式中

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{BC}} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + D_c(1 - e^{-\beta(y-y_c)})^2, \quad (2)$$

$$V(t) = V_0 e^{-\alpha(x(t)-yy)}, \quad (3)$$

式中  $\mu_{BC}$  是分子 BC 的折合质量;  $D_c$  是非谐 Morse 振子的离解能 (从位能面底谷算起);  $\gamma = m_c/(m_B + m_c)$ ;  $H_0$  是非谐 Morse 振子 (BC) 的 Hamiltonian 算符;  $V(t)$  是由分子间相对运动 (碰撞) 而产生的含时相互作用势。由于在以下的处理中分子间的相对运动 ( $X$ ) 是用经典力学来描述的。显然, 其运动轨迹在满足一定初始条件下是时间的唯一确定的函数。在相互作用表象中, 可以定义一个新的态矢量  $|\Psi_1(t)\rangle$ ,

$$|\Psi(t)\rangle = U_0(t, t_0)|\Psi_1(t)\rangle. \quad (4)$$

这里正酉变换  $U_0$  满足方程

$$i\hbar\dot{U}_0(t) = H_0 U_0(t). \quad (5)$$

由方程 (1)–(3), 有

$$i\hbar|\dot{\Psi}_1(t)\rangle = V_1(t)|\Psi_1(t)\rangle, \quad (6)$$

式中  $V_1(t) = U_0^\dagger V(t) U_0$ 。如令  $|\Psi_1(t)\rangle = U(t, t_0)|\Psi(t_0)\rangle$ , 其中  $|\Psi(t_0)\rangle$  是初始态矢,  $U(t)$  遵循如下关系:

$$i\hbar\dot{U}(t) = V_1(t)U(t). \quad (7)$$

如初始时, 分子 BC 处于态  $|\Psi(-\infty)\rangle = |n\rangle$ ,  $|n\rangle$  是  $H_0$  的本征矢,  $n = 1, 2, \dots$ , 经过分子间碰撞 (微扰  $V(t)$ ) 而跃迁至  $|\Psi(+\infty)\rangle = |\rho\rangle$ ,  $|\rho\rangle$  也是  $H_0$  的本征矢,  $\rho$  是

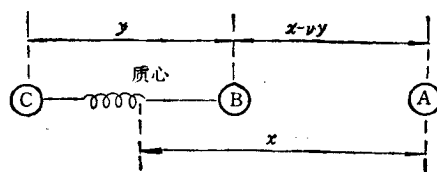


图 1 (BC, A) 分子系统线形碰撞构型坐标示意图

标记该态的连续量子指标,则碰撞跃迁概率可以表示成

$$P_n(\rho) = \lim_{t \rightarrow \infty} |\langle \rho | \psi_1(t) \rangle|^2 = \lim_{t \rightarrow \infty} |\langle \rho | U(t, -\infty) | n \rangle|^2. \quad (8)$$

根据(6)式,  $|\psi_1(t)\rangle$  可以表示为

$$|\psi_1(t)\rangle = T \exp \left[ -\frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t V_1(t') dt' \right] |\psi(-\infty)\rangle, \quad (9)$$

式中  $T$  代表时间顺序算符. 在通常的态选择性 CID 过程中,  $P_n(\rho) \ll 1$ . 这时, 一级玻恩近似是适合的. (8) 式可以简化成

$$P_n(\rho) = \left| \left\langle \rho \left| \int_{-\infty}^{\infty} V(t) e^{i\varepsilon_n t/\hbar} dt \right| n \right\rangle \right|^2 / \hbar^2. \quad (10)$$

对于非束缚态  $|\rho\rangle = \psi_\rho(y)$ , 采用能量归一化形式

$$\langle \rho | \rho' \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_\rho^*(y) \psi_{\rho'}(y) dy = \delta(\varepsilon_\rho - \varepsilon_{\rho'}). \quad (11)$$

显而易见, (10) 式代表的是微分 CID 散射概率. 总的 CID 跃迁概率由对  $P_n(\rho)$  在一定的离解平动能区间  $(0, E_t - D_c - \varepsilon_n)$  内积分而得,

$$P_n(E_t) = \int_0^{E_t - D_c - \varepsilon_n} P_n(\varepsilon') d\varepsilon', \quad (12)$$

$E_t$  是分子 BC 与 A 间的相对平动能;  $\varepsilon_n$  是原子 BC 处于态  $n$  时的振动能, 根据能量守恒原理, CID 过程的最小阈值是  $E_t = D_c - \varepsilon_n$ .  $P_n(E_t)$ , 即是在一定相对平动能时, 分子 BC 处于态  $n$  的 CID 几率, 如对初始相对平动能进行平均, 即

$$P_n(T) = \int_0^\infty P_n(E_t) \exp(-E_t/kT) dE_t, \quad (13)$$

则得到在某一温度时, 分子 BC 处于态  $n$  的态选择性 CID 概率.

依据 Mahan 引进的质量纠正<sup>[3]</sup>, 经典轨迹  $x(t)$  遵循 Lagrange 方程,

$$m_A m_B / (m_A + m_B) \ddot{x} = - \frac{\partial v}{\partial x} = V_0 a e^{-a(x-vy)}. \quad (14)$$

假设在分子 BC 和 A 的有效作用程内,  $y$  可以近似当作一个常量,  $y \approx y_0$ . 这一假设在满足  $m_A / (m_A + m_{BC}) < 0.5$  的条件下通常是合理的. 在低振动能态, 分子在平衡位置附近作小振动位移, 而在高振动能态, 非谐振子处于外转折点  $x_T$  (out-turning point) 附近的概率最大, 且在该区域, 振子的运动速度很小. 因此, 方程(14)可以写成

$$\mu_{AB} \ddot{x} = V_0 a \exp(v\alpha y_0) \exp(-\alpha x). \quad (15)$$

现定义一个新的坐标  $\bar{x} = x - x_0$ , 其中  $x_0$  是 A 和 B 的最近接触距离. 如果选择  $t = 0$  时,  $x = x_0$ , 即  $\bar{x} = 0$ .  $\bar{x}(t)$  的运动方程可以写成

$$\mu \ddot{\bar{x}} = V_0 a \exp[\alpha(vy_0 + x_0)] \exp(-\alpha \bar{x}). \quad (16)$$

因为当  $t = 0$  时,  $\bar{x} = 0$ , 此时 A 和 BC 间的相对平动能全部转换成势能, 即

$$V_0 \exp[\alpha(vy_0 + x_0)] = \mu_{AB} v^2 / 2. \quad (17)$$

因此有

$$\begin{aligned} \ddot{\bar{x}} &= \alpha v^2 / 2 \exp(-\alpha \bar{x}), \\ \dot{\bar{x}}(0) &= \bar{x}(0) = 0. \end{aligned} \quad (18)$$

上述二阶常微分方程的唯一解可以表示成

$$\exp(-\alpha \tilde{x}) = \exp[-\alpha(x - x_0)] = \operatorname{sech}^2(\alpha v t / 2). \quad (19)$$

引用这一结果, 微扰算符  $V(t)$  可以表示成

$$\begin{aligned} V(t) &= V_0 \exp[-\alpha(x(t) - ry)] = V_0 \exp[\gamma \alpha(y - y_0)] \exp[-\alpha(x - ry_0)] \\ &= \exp[\alpha \gamma(y - y_0)] \mu_{AB} v^2 / 2 \operatorname{sech}^2(\alpha v t / 2). \end{aligned} \quad (20)$$

代入(10)式中, 有

$$\begin{aligned} P_n(\rho) &= |\langle \rho | e^{\alpha \gamma(y - y_0)} | n \rangle|^2 (\mu_{AB} v^2 / 2)^2 \left| \int_{-\infty}^{\infty} \operatorname{sech}^2(\alpha v t / 2) e^{i \varepsilon_{n\rho} t / \hbar} dt \right|^2 \\ &= (4\pi^2 \mu_{AB}^2 \varepsilon_{n\rho}^2) / (\hbar^4 \alpha^4) \left| e^{-\alpha \gamma(y_0 - y_e)} \int_{-\infty}^{\infty} \phi_\rho^* e^{\alpha \gamma(y - y_e)} \phi_n dy \right|^2 \\ &\quad \cdot \operatorname{csch}^2(\pi \varepsilon_{n\rho} / \alpha \hbar v), \end{aligned} \quad (21)$$

式中  $y_e$  是振子 BC 的平衡距离. Morse 态函数  $\phi_n$  和  $\phi_\rho$  分别具有以下形式:

$$\phi_n(y) = N_n \exp(-z/2) z^{\tau-n+1/2} {}_1F_1(-n, 2(\tau-n); z), \quad (22)$$

式中  $N_n^2 = \beta \Gamma(2\tau-n) / n! \Gamma(2\tau-2n) \Gamma(2\tau-2n-1)$ ,  $z = 2\tau \exp[-\beta(y - y_e)]$ ,  $\tau = (2\mu_{BC} D_e)^{1/2} / \beta \hbar$ ,  $\tau - n + 1/2 = (-2\mu_{BC} \varepsilon_n)^{1/2} / \beta \hbar$

和

$$\begin{aligned} \phi_\rho(y) &= N_\rho \exp(-z/2) \{ \exp[i\theta(\rho)] {}_1F_1(1/2 + \rho - \tau; 1 + 2\rho; z) z^\rho \\ &\quad + (\rho \rightarrow -\rho) \}, \end{aligned} \quad (23)$$

式中  $N_\rho^2 = \mu_{BC} / 2\pi\beta\rho\hbar^2$ ,  $\rho = i(+2\mu_{BC}\varepsilon_\rho)^{1/2} / \beta \hbar$ ,  $\theta(\rho) = \arg(\Gamma(-2\rho) / \Gamma(1/2 - \rho - \tau))$ ,  $\varepsilon_\rho$  是分子离解后的平动能,  $(\rho \rightarrow -\rho)$  项表示与第一项类似的项, 但其中的  $\rho$  换成  $-\rho$ . 因此, (21) 式中的积分可以写成

$$\begin{aligned} &\int_{-\infty}^{\infty} \phi_\rho^* e^{\alpha \gamma(y - y_e)} \phi_n dy \\ &= (N_n N_\rho / \beta) (2\tau)^{\alpha \gamma / \beta} \{ \exp[i\theta(\rho)] \int_0^\infty e^{-z} z^{\tau-n+\rho-1/2-\tau\alpha/\beta} \\ &\quad \cdot {}_1F_1(-n, 2\tau-2n; z) {}_1F_1(1/2 + \rho - \tau; 1 + 2\rho; z) dz \\ &\quad + (\rho \rightarrow -\rho) \}. \end{aligned} \quad (24)$$

应用 Slater 的广义超几何函数积分公式<sup>[9]</sup>, 有

$$\begin{aligned} &\int_{-\infty}^{\infty} \phi_\rho^* e^{\alpha \gamma(y - y_e)} \phi_n dy \\ &= (N_n N_\rho / \beta) (2\tau)^{\alpha \gamma / \beta} \{ \exp[i\theta(\rho)] \Gamma(\tau - n - \nu\alpha/\beta - 1/2 + \rho) \\ &\quad \cdot \Gamma(1 + 2\rho) \Gamma(n + \nu\alpha/\beta) / [\Gamma(\tau - 1/2 + \rho) \Gamma(-\tau + n \\ &\quad + \nu\alpha/\beta - 1/2 + \rho)] \cdot {}_3F_2(-n, \tau - n + \rho - 1/2 - \nu\alpha/\beta, \\ &\quad \tau - n - \nu\alpha/\beta - 1/2 - \rho; 2\tau - 2n, -n - \nu\alpha/\beta; 1) \\ &\quad + (\rho \rightarrow -\rho) \}. \end{aligned} \quad (25)$$

由(21)式可见, 微分 CID 概率依赖于非谐 Morse 振子在  $t=0$  时的位移(相位)  $y_e$ . 在实验中, 该物理量是测不准的, 具有一定概率分布密度  $|\phi_n(y_e)|^2$ . 因此, 有必要对该物理量求平均,

$$\begin{aligned}
 \langle \phi_n | \exp[-\alpha v(y_0 - y_e)] | \phi_n \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \phi_n^*(y_0) \exp[-\alpha v(y_0 - y_e)] \phi(y_0) dy_0 \\
 &= (N_n^2/\beta)(2\tau)^{\tau\alpha/\beta} F_2(-n, 2\tau - 2n - 1 \\
 &\quad + \alpha v/\beta, \nu\alpha/\beta; 2\tau - 2n, -n + \nu\alpha/\beta; 1). \quad (26)
 \end{aligned}$$

综上所述,态选择性微分 CID 概率的解析形式为

$$\begin{aligned}
 P_n(\rho) &= (\pi/2)(\mu_{AB}/\mu_{BC})^2(\beta/\alpha)^4 \text{csch}^2[(\pi\beta/2\nu\alpha)(\mu_{A,BC}/\mu_{BC})^{\frac{1}{2}}] \\
 &\quad \cdot (\rho^2 + \tau^2 - 2\tau(n + 1/2 - (n + 1/2)^2/2\tau))(\rho^2 + \tau^2 \\
 &\quad - 2\tau(n + 1/2 - (n + 1/2)^2/2\tau)) \\
 &\quad \cdot \Gamma^2(2\tau - 2n - 1 + \nu\alpha/\beta) \Gamma^2(n + 1 - \nu\alpha/\beta) \Gamma^2(2\tau - n) \\
 &\quad / [\Gamma^3(n + 1) \Gamma^3(2\tau - 2n - 1) \\
 &\quad \cdot \Gamma(2\tau - 2n) \Gamma^2(-\nu\alpha/\beta + 1)] {}_3F_2(-n, 2\tau - 2n - 1 + \nu\alpha/\beta, \\
 &\quad \nu\alpha/\beta; 2\tau - 2n, -n + \nu\alpha/\beta; 1) \exp[i\theta(\rho)] \{ \Gamma(\tau - n \\
 &\quad - \nu\alpha/\beta - 1/2 + \rho) \Gamma(1 + 2\rho) \Gamma(1 + n + \nu\alpha\beta) \\
 &\quad / [\Gamma(\tau + 1/2 + \rho) \Gamma(3/2 - \tau + n + \nu\alpha/\beta + \rho)] \} {}_3F_2(-n, \\
 &\quad \tau - n + \rho - 1/2 - \nu\alpha/\beta, \tau - n - \nu\alpha/\beta - 1/2 - \rho; \\
 &\quad 2\tau - 2n, -n - \nu\alpha\beta; 1) + (\rho \rightarrow -\rho)^2. \quad (27)
 \end{aligned}$$

正象在其他半经典理论处理中遇到的那样,上面得到的 CID 概率并不满足细致平衡原理,其原因是在非弹性碰撞的过程中,分子间的相对平动速率发生了变化.因此,有必要用碰撞前后的平均平动速率,  $\bar{v} = v\{1 + [1 + (2\varepsilon_{np}/v^2\mu_{BC})]^{1/2}\}/2$  来替换上式中的  $v$ . 更严格的量子力学计算表明<sup>[10]</sup>,以上处理是正确的.

### 三、计算方法

上节中导出的理论公式(27)的实际数字计算采用了作者发展起来的“SSCID”软件程序.其中的伽马函数  $\Gamma(z)$  的计算采用了 Lanczos 建立的近似公式<sup>[11]</sup>,

$$\begin{aligned}
 \Gamma(z + 1) &= (2\pi)^{1/2} (z + \nu + 1/2)^{z + \nu/2} \exp[-(z + \nu + 1/2)] \\
 &\quad \cdot (C_0 + C_1/(z + 1) + C/(z + 2) + \dots \\
 &\quad + C_N/(z + N) + \varepsilon) \quad (\text{Re}z > 0). \quad (28)
 \end{aligned}$$

对于半复平面  $\text{Re}z \leq 0$  的伽马函数,可以通过公式

$$\Gamma(z) = \Gamma(z + n) / [(z + n - 1)(z + n - 2) \cdots z] \quad (29)$$

将其转变至  $\text{Re}z > 0$  的半复平面.当  $\nu = 5, N = 6$  和  $\{C_i\}$  为一组特定的数值<sup>[10]</sup>时,  $\Gamma(z)$  的计算精度可以达到  $|\varepsilon| < 2 \times 10^{-10}$ . 由于(26)式中的两个广义超几何函数中的第一个参数  $(-n)$  均为负整数或零,这些特殊函数均为  $n$  级多项式,即有

$${}_3F_2(a_1, a_2, a_3; b_1, b_2; 1) = \sum_{i=0}^n [(a_1)_i (a_2)_i (a_3)_i] / [(b_1)_i (b_2)_i i!], \quad (30)$$

式中  $(a)_i = a(a + 1)(a + 2) \cdots (a + i - 1)$ ,  $(a)_0 = 1$ . 除复数运算外,所有运算,特别是(26)式中的广义超几何函数的计算,均采用双精度数字型.(12)式中的积分采用了 5 级 Romberg 数字积分法<sup>[12]</sup>,步长为积分范围的  $1/160$ .其计算相对误差小于 1%.所有

计算均在配备有 28087 协处理器的长城 286 计算机上进行。

#### 四、结果与讨论

作为实例,研究  $\{I_2(B^3\Pi_{0+u}), He\}$  分子系统的 CID 过程,  $I_2 + He \rightarrow I + I + He$ . 计算中所必需的该体系的有关参数为

$$\tau = (2\mu_{BC}D_e)/\beta\hbar = 75.0; m_{He} = 4.003\text{amu}, m_{I_2} = 253.8\text{amu};$$

分子间相互作用势中的“软度参数”,  $R = \tau\alpha/\beta$ , 定为 1.4.

图 2 是当  $I_2$  处于  $n = 62$  振动态, 相对平动能  $E_r = 513.4\text{cm}^{-1}$  时, 分子碰撞诱导离解的微分概率分布. 其中  $\text{Im}(\rho)$  是  $\rho$  的虚部,  $\rho$  是标记 BC 振动非束缚态的连续量子数, 它与 BC 分子离解后的相对平动能的关系为,  $\rho = i(2\mu_{BC}\epsilon_\rho)/\beta\hbar$ . 由图 2 可见, 分子离解后的相对平动能主要分布在低能部分, 极大值约为  $10\text{cm}^{-1}$ . 这一结果主要起源于碰撞前后分子振动的量子干涉效应, 或称碰撞前后振动态的重叠程度. 这一现象已在各种分子预离解的实验和理论研究中详细地阐述过<sup>[13]</sup>.

图 3 为  $I_2$  分子在振动态  $n = 43, 50, 62$  上的碰撞诱导离解概率随分子系统总能量 (包括分子  $I_2$  的振动能和分子间相对平动能) 的关系. 类似 Truhlar 及合作者引进的方法<sup>[14]</sup>, 定义一个振动增强参数  $\lambda$ ,

$$P_n(E_{tot}) = A \exp[\lambda\epsilon_n/D_e] \exp[-(D_e - \epsilon_n)/E_r], \quad (31)$$

式中  $A$  是一与总能量有关的比例常数. 计算显示, 当相对平动能为  $300\text{cm}^{-1}$  (相当于常温下的分子热运动能) 时,  $\lambda = 145$ . 显然, 与相对平动能相比, 振动能的增加能更有效地促进 CID 过程的进行. 这一结论是和现有的众多实验观测相一致的<sup>[3]</sup>. Burns 及合作者曾采用准经典轨迹法计算了  $X_2 + R \rightarrow X + X + R$  ( $X$  是卤素分子,  $R$  是惰性原子) 过程反应的概率<sup>[15]</sup>, 同样也发现了很强的振动增强效应. 对  $Br_2$  而言, 这一振动增强效应可以用式  $P_{CID} = P_0[1 + (D_e - \epsilon_n)/kT]^{-4.5}$  表示.

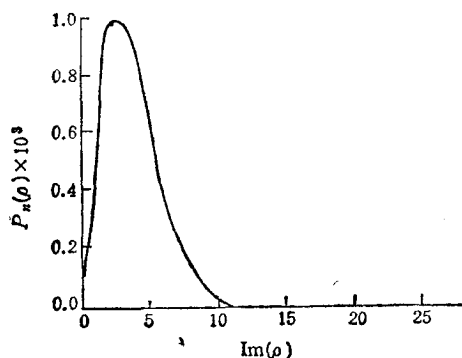


图 2 振动态为 62 的  $I_2(B^3\Pi_{0+u})$  与 He 碰撞的 CID 概率 相对平动能为  $513.4\text{cm}^{-1}$

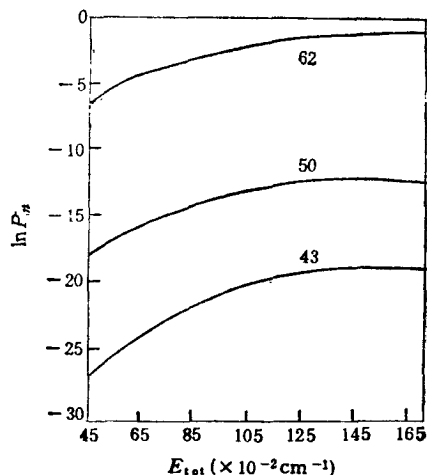


图 3  $n = 43, 50, 62$  振动态的 CID 概率随系统总能量变化的依赖关系

图3还显示, CID 过程的阈值完全取决于能量守恒规则, 没有其他的额外动力学阈值限制, 即当满足条件: 分子碰撞相对平动能大于振动离解所需要的最低能量 ( $D_e - \epsilon_n$ ) 时, CID 过程即开始进行. 定性地说, 这一结果与大量实验现象及三维准经典轨迹计算结果相符合, 而克服了含时波包方法的计算中引进的人为的额外动力学阈值<sup>[4]</sup>.

## 五、结 语

本文采用半经典含时微扰理论得出了分子碰撞诱导离解的分析理论公式. 对 ( $I_2$ , He) 分子系统的计算表明, 分子碰撞离解产物的相对平动能分布主要集中在低能附近, 在总能量一定的条件下, 分子振动能比碰撞相对平动能更有效地促进 CID 过程的进行. 计算还显示, 除了能量守恒规则限制外, CID 过程并没有额外的动力学阈值. 在文献[13]中, 我们将利用本文得出的理论公式定量地模拟最近在本实验室所做的实验结果.

作者感谢美国加利福尼亚州立大学伯克利分校李远哲教授对本研究室工作的支持.

- [1] J. E. Bennet and D. R. Blackore, *Proc. R. Soc. London. Ser. A.* 305(1968), 553.
- [2] R. E. Roberts, R. B. Bernstein and C. F. Curtiss, *J. Chem. Phys.*, 50(1969), 5164.
- [3] E. K. Parks, M. Inoue and S. Wexler, *J. Chem. Phys.*, 76(1982), 1357; E. K. Parks, A. Wagner and S. Wexler, *J. Chem. Phys.*, 58(1973), 5502.
- [4] G. Bergeron, P. C. Hiberty and C. Leforestier, *J. Chem. Phys.*, 93(1985), 253.
- [5] P. Eckelt and H. -J. Korsch, *Chem. Phys. Lett.*, 18(1973), 584.
- [6] R. L. McKenzie, *J. Chem. Phys.*, 66(1977), 1457.
- [7] D. J. Nesbitt and J. T. Hynes, *J. Chem. Phys.*, 76(1982), 6002.
- [8] B. Mahan, *J. Chem. Phys.*, 52(1970), 5221.
- [9] L. J. Slater, in *Confluent Hypergeometric Functions*, Syndics of Cambridge University press, New York, (1960).
- [10] D. Rapp and T. Kassal, *Chem. Rev.*, 69(1966), 69.
- [11] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukelsky, W. T. Vetterling, in *Numerical Recipes*, Syndics of Cambridge University Press, New York, (1986).
- [12] R. L. Burden and J. D. Faires, in *Numerical Analysis*, PWS, New York, (1985).
- [13] 向天翔等: 本刊本期.
- [14] N. C. Blais, D. G. Truhar, *J. Chem. Phys.*, 66(1977), 772.
- [15] A. G. Clarke and G. Burns, *J. Chem. Phys.*, 58(1973), 1908.

# COLLISION-INDUCED DISSOCIATION (CID) (I)

## TIME-DEPENDENT QUANTUM THEORY

XIANG TIAN-XIANG

*Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing, 210008*

(Received 10 July 1989)

### ABSTRACT

Collision-induced dissociation dynamic processes have been studied in this paper by using time-dependent quantum mechanical perturbation theory. The molecular systems are of the type of the Morse oscillator and the intermolecular exponential repulsive interaction potential. The analytical formula established can be conveniently applied to analyse a variety of physical and chemical problems relevant to CID processes. The numerical calculation for the ( $I_2$ , He) system shows that vibrational energy is more effective than translational energy in enhancing the rate of the CID processes, as the total energy of the system is fixed. In addition, except the energy barrier, there are no extra dynamical restrictions for CID processes.

**PACC:** 3450; 3490