

冷分子反应碰撞的立体动力学调控： $S(^1D) + HD(v=1, j=2)$



刘思雯¹⁾ 许晓曦^{2†)} 陈茂笃^{1†)}

1) (大连理工大学物理学院, 激光、电子和离子束材料改性教育部重点实验室,
大连 116024)

2) (成都理工大学物理学院物理系, 成都 610059)

摘 要

立体动力学旨在制备特定量子态与空间取向的分子, 探究其对反应结果的影响, 从而实现对化学反应的精确调控。目前, 冷分子反应性碰撞的立体调控研究仍待探索。本文采用含时量子波包方法, 在 0.001-0.012 eV 的低碰撞能范围内, 研究了立体动力学调控对 $S(^1D) + HD(v=1, j=2) \rightarrow SH + D / SD + H$ 反应动力学结果及其量子效应的影响, 研究发现, 垂直碰撞构型因有利于插入机制而展现出最高的反应活性。在微分散射截面中, $SD + H$ 通道呈现符合长寿命中间体统计衰变的前后对称“U”型分布, 而 $SH + D$ 通道则表现出强前向散射。通过随机相位近似与干涉项分解分析证实, $SH + D$ 通道的前向散射是由不同反应分波在极小散射角区域发生的强前向相长干涉所主导。

关键词: 冷分子反应性碰撞, $S(^1D) + HD$ 反应, 量子干涉, 立体动力学

PACS: 34.50.Lf

基金: 国家自然科学基金(批准号: 12374226)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xiaoxi_xu@cdut.edu.cn, mdchen@dlut.edu.cn

第一作者. E-mail: liusiwen00123@163.com

1 引言

低温和超冷分子为精确研究分子动力学的基本特性提供了理想平台^[1-5], 通过外部电场、磁场和光场调控其性质与相互作用的能力, 已在量子信息处理、量子计算、量子传感及精密光谱学等新兴领域催生了诸多新应用^[6-9]。在冷分子碰撞中, 德布罗意波长会远大于粒子间距, 量子效应随之显著增强。冷分子反应碰撞动力学作为冷原子分子领域的一个重要分支, 逐渐成为科研人员关注的热点^[10-13]。

$S(^1D) + H_2$ 及其同位素异构体不仅是大气化学和星际化学中重要的基元反应, 也是探究插入反应的基准理论模型^[14-17], 近年来引起了广泛关注, 该反应通常沿反应路径呈现深势阱特征^[18-21]。2000 年, Lee 和 Liu^[22]利用交叉分子束装置表明, 上述反应的微分散射截面 (Differential Cross-Section, DCS) 在前向和后向方向均达到峰值, 且对前向散射具有一定偏好。前向-后向方向上 DCS 的近乎对称性暗示反应存在一种寿命较长的硫化氢反应中间体。他们在实验上测得的总积分散射截面 (Integral Cross-Section, ICS) 结果支持了上述结论, 该截面随碰撞能量单调递减^[14]。2004 年, Launay 及其同事^[23]在某一个实验碰撞能量下, 对 $S(^1D) + H_2$ 反应进行了一项非含时量子动力学研究。研究发现该反应概率具有高度振荡性, 这显然是由深势阱支持的长寿命共振所致。由于 $S(^1D) + H_2$ 及其同位素异构体反应在基态势能面 (Potential Energy Surface, PES) 中均存在强束缚的中间体, 反应过程无能垒且具有较大的截面值, 因此是冷分子反应性碰撞研究的理想体系^[24, 25]。

为了在量子层面精确控制碰撞与反应结果, 研究者发现碰撞结果与分子的空间定向 (Orientation) 和取向 (Alignment) 有关, 从而开启了量子立体动力学研究^[26, 27], 目前立体动力学控制已成为分子动力学领域的重点研究方向^[28-33]。2017 年, Perreault 等人^[34]通过开发斯塔克诱导绝热拉曼跃迁 (Stark-induced adiabatic Raman passage, SARP) 技术, 进一步揭示了冷分子碰撞的细节机制: 他们在 1 K

温度下制备 HD ($v=1, j=2$) 分子时, 使键轴在实验室坐标系中优先平行或垂直于相对速度矢量排列, 散射结果显示角分布存在强烈的立体动力学偏好, 垂直碰撞的积分散射截面值是平行碰撞的三倍。2023 年, Yang 团队^[35]将受激拉曼泵浦技术应用于 $H + HD$ ($v=1, j=2$) 反应体系, 发现在碰撞能为 0.50 eV 和 1.20 eV 时, 平行构型以后向散射为主, 垂直构型则倾向于侧向散射; 而在 2.07 eV 时, 两种构型均以侧向散射为主, 但平行构型下大角度和前向散射的相对强度更高。这两种微分截面的显著差异揭示了强烈的立体动力学效应。但是目前的立体动力学研究仅有低温非反应性碰撞的实验与理论以及非低温反应性碰撞的实验和理论^[34-36]。因此, 低温反应性碰撞的研究目前备受关注。2021 年 Saez-Rabanos 等人^[37]通过量子散射计算, 在 0.01-6 meV 的低温下研究 $F + HD$ ($v=0,1; j=0,1$) 反应, 发现入口通道的轨道共振呈现强烈的立体动力学偏好, 垂直碰撞占主导, 通过将 HD 键轴垂直于相对速度制备, 可极大增强共振, 平行制备则可抑制共振, 在低温反应性碰撞中系统揭示了轨道共振的立体动力学特性; 2022 年 da Silva 等人^[38]报道了在 1-50 K 能量范围内对 $H + D_2 \rightleftharpoons D + HD$ 化学反应进行立体动力学调控的量子计算结果, 他们的结果表明通过控制分子键轴与入射相对速度矢量的方向, 能够促进或抑制整个反应。

因此针对以上分析, 研究 $S(^1D) + H_2$ 及其同位素异构体反应在低温下的立体调控很有意义, 本文采用含时波包量子动力学方法, 在 0.001-0.012 eV 的低碰撞能范围内, 考察了初始取向角对 $S(^1D) + HD$ ($v=1, j=2$) 反应两个通道的影响。通过对不同立体取向产物分支比、态分辨截面、量子干涉的深入分析, 探究了该反应在低温下的立体动力学控制机制。

2 理论与方法

本工作采用 Ho 等人构建的 H_2S 体系基态 ($1^1A'$) 全域 PES^[39]。该 PES 基于 Zyubin 等人^[40]的高精度从头算能量点, 采用再现核希尔伯特空间 (Reproducing

Kernel Hilbert Space, RKHS) 方法拟合, 准确描述了反应物渐近区、深势阱区及产物渐近区的相互作用。该 PES 在过渡区存在深约 4.2 eV 的 H₂S 势阱, Lara 等人^[41]对该 PES 补充了长程相互作用, 本文采用这一改进版本。图 1 展示了 S (¹D) + HD ($v=1, j=2$) → SH + D / SD + H 反应的最低能量路径 (Minimum energy paths, MEPs), 该反应的放热程度如图所示, 可以看出该反应存在深势阱。

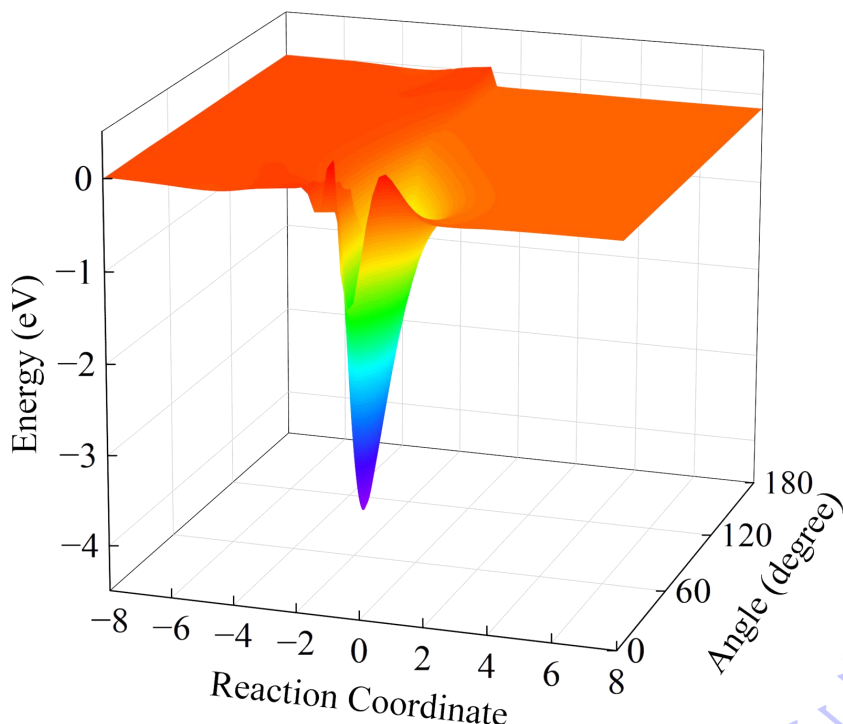


图 1 S (¹D) + HD ($v=1, j=2$) → SH + D / SD + H 反应的最低能量路径。

Fig.1. MEPs for the S (¹D) + HD ($v=1, j=2$) → SH + D / SD + H reaction.

本研究采用基于反应物雅可比 (Jacobi) 坐标的含时波包 (Time-Dependent Wave Packet, TDWP) 方法^[42, 43], 对 S (¹D) + HD ($v=1, j=2$) → SH + D / SD + H 反应进行动力学计算, 以获得包含全部散射信息的散射矩阵 (S 矩阵)。碰撞能量选取范围为 0.001 至 0.012 eV, 最大总角动量量子数计算至 $J=20$ 。

首先, 体系的哈密顿量可写为:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{(\hat{J}-\hat{j})^2}{2\mu_R R^2} + \frac{\hat{j}^2}{2\mu_r r^2} + \hat{V}(R, r, \theta) \quad (1)$$

其中, R 为 S 原子到 HD 质心的距离, r 为 HD 键长, θ 为 R 与 r 的夹角; μ_R 和 μ_r 为相应的约化质量; $\hat{J}$ 和 $\hat{j}$ 分别为总角动量算符和 HD 分子的转动角动量算符; $\hat{V}$ 为势能。

初始波包是在空间固定坐标系 (Space-Fixed, SF) 表象下构建的, 具有初始形态为 (v_0, j_0, l_0) 的波包可表示为:

$$\Psi_{v_0 j_0 l_0}^{JM\epsilon}(t=0) = G(R) \phi_{v_0 j_0}(r) |JM j_0 l_0 \epsilon\rangle \quad (2)$$

其中 $|JM j_0 l_0 \epsilon\rangle$ 为 SF 表象中角动量算符的本征函数, $\phi_{v_0 j_0}(r)$ 为双原子分子 BC 的初始振转基函数。 $G(R)$ 表示 Gaussian 波包。

本文在波包传播过程中采用二阶分裂算子法:

$$\Psi(t+\Delta_t) = e^{-i\hat{V}\Delta_t/2} e^{-i\hat{T}\Delta_t} e^{-i\hat{V}\Delta_t/2} \Psi(t) \quad (3)$$

其中 Δ_t 为时间步长。为了防止波包在边界处发生反射导致非物理结果, 通过将波函数乘以阻尼函数实现在网格边缘设置吸收势。该函数具有以下形式:

$$D(r) = \begin{cases} \exp\left[-\Delta_t \cdot C_a \cdot \left(\frac{r-r_a}{r_b-r_a}\right)^n\right], & r_a \leq r \leq r_b, \\ \exp\left[-\Delta_t \cdot C_b \cdot \left(\frac{r-r_b}{r_{max}-r_b}\right)^n\right] \times \exp[-\Delta_t \cdot C_a], & r_b \leq r \leq r_{max}, \end{cases} \quad (4)$$

其中 C_a 、 C_b 和 n 分别表示吸收势能的强度, r 、 r_a 和 r_b 则确定了吸收势能在网格上的位置。吸收函数分为两部分, 其中第一部分 ($r_a \leq r \leq r_b$) 用于低动能产物, 第二部分 ($r_b \leq r \leq r_{max}$) 用于高动能产物。该吸收函数在反应性散射中性能优异, 尤其适用于复杂动能结构^[43]。最终, 在 SF 表象中得到了态间反应性 S 矩阵:

$$S_{v_f j_f l_f \leftarrow v_0 j_0 l_0}^J(E) = \frac{1}{\alpha(E)} \sqrt{\frac{k_f}{2\pi\hbar^2\mu_{R_f}}} h_{l_f}(k_f R_{f\infty}) \times \langle \chi_{v_f j_f} | \psi^+(E; R_{f\infty}) \rangle \quad (5)$$

其中 $v_f j_f l_f$ 和 l_f 分别表示产物的振动、旋转和轨道量子数; h_{l_f} 是出射的 Ricatti-Henkel 函数; $\chi_{v_f j_f}$ 是产物的振动波函数; k_f 表示产物相对运动的波矢量; $R_{f\infty}$ 表示投影平面的位置; μ_{R_f} 是产物 Jacobi 坐标处的约化质量。

在体固定坐标系 (Body-Fixed, BF) 表象中, S 矩阵可写为:

$$S_{v'j'm' \leftarrow vjm}^{J,P} = \sum_{l,l'} i^{l-l'} C_{l'm'}^{JlP} S_{v'j'l' \leftarrow vjl}^{J,P} C_{lm}^{JlP}, \quad (6)$$

$$C_{lm}^{JlP} = \sqrt{2-\delta_{m,0}} \sqrt{\frac{2l+1}{2J+1}} \langle jm|l0|Jm \rangle, \quad (7)$$

其中 $\langle \cdot \cdot \cdot \rangle$ 表示 Clebsch-Gordan (CG) 系数。

态-态间的 DCS 为:

$$\frac{d\sigma_{vj \leftarrow v_0j_0}(\theta, E)}{d\Omega} = \frac{1}{(2j_0+1)} \sum_m \sum_{m_0} \left| \frac{1}{2ik_{v_0j_0}} \sum_J (2J+1) d_{m,m_0}^J(\theta) S_{vj m \leftarrow v_0j_0 m_0}^J \right|^2 \quad (8)$$

其中, θ 为散射角, $k_{v_0j_0}$ 为入射波矢。态-态间的 ICS 为:

$$\sigma_{vj \leftarrow v_0j_0}(E) = \frac{\pi}{(2j_0+1)k_{v_0j_0}^2} \sum_m \sum_{m_0} \sum_J (2J+1) |S_{vj m \leftarrow v_0j_0 m_0}^J|^2 \quad (9)$$

若考虑立体取向调控, 不同取向分子的量子态可表示为:

$$|\psi\rangle_{\alpha}^{\beta} = \hat{R}(\alpha, \beta, 0) |jm\rangle = \sum_m D_{0m}^j(\alpha, \beta, 0) |jm\rangle = \sum_m d_{0m}^j(\beta) e^{-im\alpha} |jm\rangle \quad (10)$$

其中 $\hat{R}$ 是旋转算符, α 表示方位角 (本研究采用 $\alpha = 0$ 旨在保留不同 m 态间的干涉项^[35]), β 为取向角, 指的是 HD 分子键轴与碰撞参与粒子相对速度之间的夹角。

j 是初始旋转角动量量子数, m 表示 j 在初始相对速度方向上的投影。 D_{0m}^j 和 d_{0m}^j 分别代表维格纳-D 矩阵与维格纳约化旋转矩阵。特别地, 可通过调控分子键轴方向使其优先与相对速度平行 ($\beta = 0^\circ$) 或垂直 ($\beta = 90^\circ$) 排列, 将正面碰撞称为平行构型, 侧面碰撞称为垂直构型^[34, 35]。

此时立体取向调控下的 DCS 可以表示为:

$$\left[\frac{d\sigma_{vj' \leftarrow vj}^{aligned}(\theta, E)}{d\Omega} \right]_{\alpha}^{\beta} = \sum_{m'} \left| \sum_m d_{m'm}^j(\beta) f_{vj' m' \leftarrow vjm}(\theta, E) e^{-im\alpha} \right|^2 \quad (11)$$

ICS 表示为:

$$\left[\sigma_{vj' \leftarrow vj}^{aligned}(E) \right]^{\beta} = 2\pi \int_0^{\pi} \frac{d\sigma_{vj' \leftarrow vj}^{aligned}(\theta, E)}{d\Omega} \sin \theta d\theta \quad (12)$$

式 8 中的 θ 为散射角, $d_{vj' m' \leftarrow vjm}^J(\theta)$ 为约化维格纳旋转矩阵。 J 分量依赖的散射振幅

$f_{vj' m' \leftarrow vjm}^J(\theta)$ 定义为:

$$f_{v'j'm' \leftarrow vjm}^J(\theta) = \frac{1}{2ik} (2J+1) d_{v'j'm' \leftarrow vjm}^J(\theta) S_{vjm \leftarrow v_0j_0m_0}^{J\varepsilon} \quad (13)$$

因此，式 8 中的态-态间 DCS 亦可表示为：

$$\frac{d\sigma_{vj \leftarrow v_0j_0}(\theta, E)}{d\Omega} = \frac{1}{(2j_0+1)} \sum_{m, m_0} \left| \sum_J f_{v'j'm' \leftarrow vjm}^J(\theta) \right|^2 \quad (14)$$

3 结果与讨论

3.1 S (¹D) + HD 反应的低温量子立体调控

图 2 展示了在 0.001-0.012 eV 碰撞能 (E_c) 范围内，不同初始取向 ($\beta = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$ 及各向同性) 下 S (¹D) + HD 反应两产物通道的总 ICS。图 2a 为 S (¹D) + HD $\rightarrow$ SH + D 通道，图 2b 为 S (¹D) + HD $\rightarrow$ SD + H 通道。其中 $\beta = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$ 及各向同性的 ICS 曲线分别用红色实线、绿色实线、蓝色实线和粉色实线表示，各向同性情况就是不施加立体调控的情况，以它为基准，大于它的值表现为促进，低于它的值表现为抑制。对于两个通道， $\beta = 90^\circ$ 构型的蓝色实线在整个研究的碰撞能范围内的值都是大于各向同性的，一直表现促进作用； $\beta = 45^\circ$ 构型的绿色实线在第一个通道的值略大于各向同性，促进作用较小（图 2a），但在第二个通道，在低碰撞能时值更大，促进作用较大（图 2b）； $\beta = 0^\circ$ 构型的红色实线在两个通道的值均低于蓝色实线，促进作用均低于 $\beta = 90^\circ$ 构型。因此，S 原子更倾向于垂直接触 H-D 键。并且所有取向的 ICS 均随 E_c 升高而单调递减，符合放热反应。同时，该反应表现出与碰撞能高度相关的立体动力学效应。

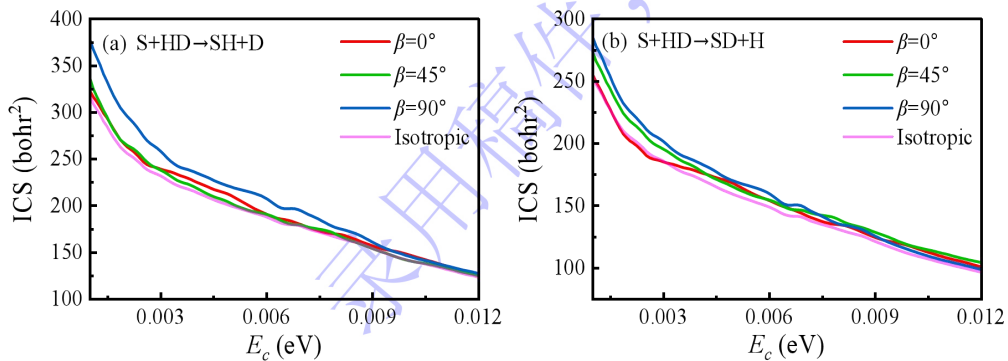


图 2 不同初始 HD 取向, S (¹D) + HD 反应的总 ICS 随碰撞能的变化关系, (a) 属于 SH 通道, (b) 属于 SD 通道。

Fig.2. Total ICS as a function of collision energy for the S(¹D) + HD reaction under different initial HD orientations, (a) for the SH channel, (b) for the SD channel.

图 3a 展示了在 0.001-0.012 eV 碰撞能区间内, 不同初始取向 ($\beta = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$ 及各向同性) 下两产物通道的积分截面分支比 (σ_{SD}/σ_{SH})。在整个低碰撞能区间内, 所有取向的分支比均恒小于 1.0 (约 0.75-0.85), 揭示了显著的分子内同位素效应, 即反应始终倾向于生成 SH + D 产物。初始空间取向对该反应分支比展现出调控作用, 相比各向同性, $\beta = 45^\circ$ 构型促进 SD 产物生成, $\beta = 90^\circ$ 构型促进 SH 产物生成, 而 $\beta = 0^\circ$ 构型随着碰撞能升高从促进 SH 产物生成转为促进 SD 产物生成。

图 3b 将本研究各向同性初始取向两产物通道的积分截面分支比 (σ_{SD}/σ_{SH}) 与 Manuel 等人^[25]理论计算的产物分支比和 Guo 等人^[44]理论计算和实验得出的产物分支比进行对比, 需要说明的是, 对比文献讨论的是基态性质, 而本工作研究的是激发态行为。可以看出 Manuel 等人的产物分支比理论结果均大于 1.0, 即反应倾向于主导生成 SD + H 产物。Guo 等人的产物分支比理论结果随着碰撞能升高从小于 1.0 转变为大于 1.0; 而实验结果均大于 1.0, 甚至在低碰撞能区域大于 2.0。本研究的产物分支比与 Manuel 等人完全相反, 并与 Guo 等人的趋势不同, 这是因为本工作计算的 HD 处于激发态。研究表明, 在 F + HD 反应中发现初始激发态会影响产物分支比^[45]。

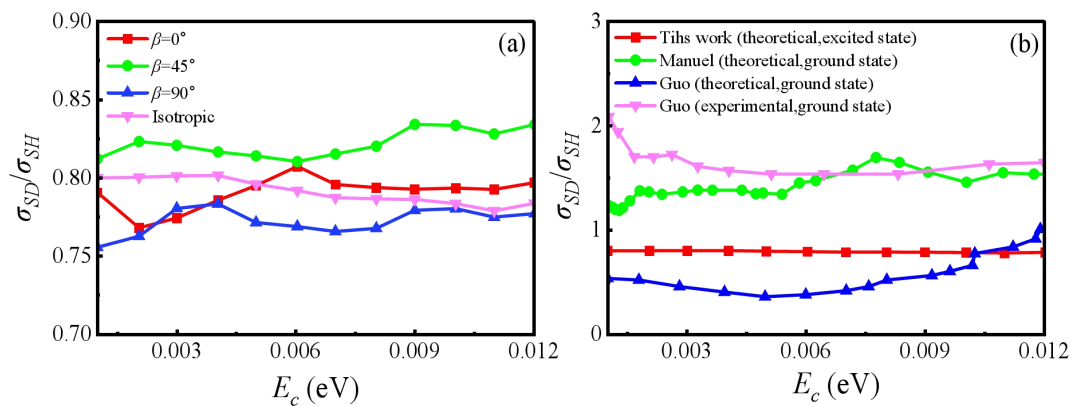


图 3 (a) 不同初始 HD 取向 ($\beta = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$ 及各向同性) 下, 反应通道的 σ_{SD}/σ_{SH} 随碰撞能的变化关系。(b) 各向同性下的 σ_{SD}/σ_{SH} 与文献结果对比。

Fig.3. (a) The ratio σ_{SD}/σ_{SH} as a function of collision energy for different initial HD orientations ($\beta = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$, and isotropic). (b) Comparison of the isotropic σ_{SD}/σ_{SH} with literature results.

图 4 以热图形式直观展示了不同初始 HD 取向下, 总 DCS 随散射角和碰撞能变化的三维全局分布, 揭示了三种立体构型对散射方向的调控作用。为了更清晰地显示出峰的位置, X-Y 平面展示了投影。图 4a, b, c 为 $S(^1D) + HD \rightarrow SH + D$ 通道的三维热图, β 分别为 $0^\circ, 45^\circ$ 和 90° ; 图 4d, e, f 为 $S(^1D) + HD \rightarrow SD + H$ 通道的三维热图, β 分别为 $0^\circ, 45^\circ$ 和 90° 。整体来看, 两个通道所有构型的峰值均出现在较低碰撞能处 (接近 0.001eV)。对于 $S(^1D) + HD \rightarrow SH + D$ 通道, 在 $\beta = 0^\circ$ 构型中, 散射信号集中于前向区域, 表现出明显的前向偏向和不对称性 (图 4a), 产物倾向于低角度散射; 在 $\beta = 45^\circ$ 构型中, 散射信号仍集中于前向区域, 峰处于的散射角明显大于 $\beta = 0^\circ$ 构型, 产物倾向更大角度散射 (图 4b); 在 $\beta = 90^\circ$ 构型中, 散射信号集中于前向区域, 峰处于的散射角大于 $\beta = 0^\circ$ 和 $\beta = 45^\circ$ 构型, 产物倾向最大角度散射 (图 4c)。对于 $S(^1D) + HD \rightarrow SD + H$ 通道, 在 $\beta = 0^\circ$ 构型中, 散射信号在前向散射角 $\theta = 0^\circ$ 和后向散射角 $\theta = 180^\circ$ 均出现峰, 呈现前后向对称分布的特征 (图 4d); 在 $\beta = 45^\circ$ 构型中, 散射信号也呈前后向对称分布, 但峰处于的散射角明显大于 $\beta = 0^\circ$ 构型 (图 4e); 在 $\beta = 90^\circ$ 构型中, 散射信号呈前后向对

称分布，峰处于的散射角明显大于 $\beta = 0^\circ$ 和 $\beta = 45^\circ$ 构型（图 4f）。因此，两通道都随着 β 增加，产物越来越倾向更大角度散射。产物空间分布上的差异表明，通过改变反应物的空间取向即可调控散射结果，说明该反应可实现空间选择性控制。

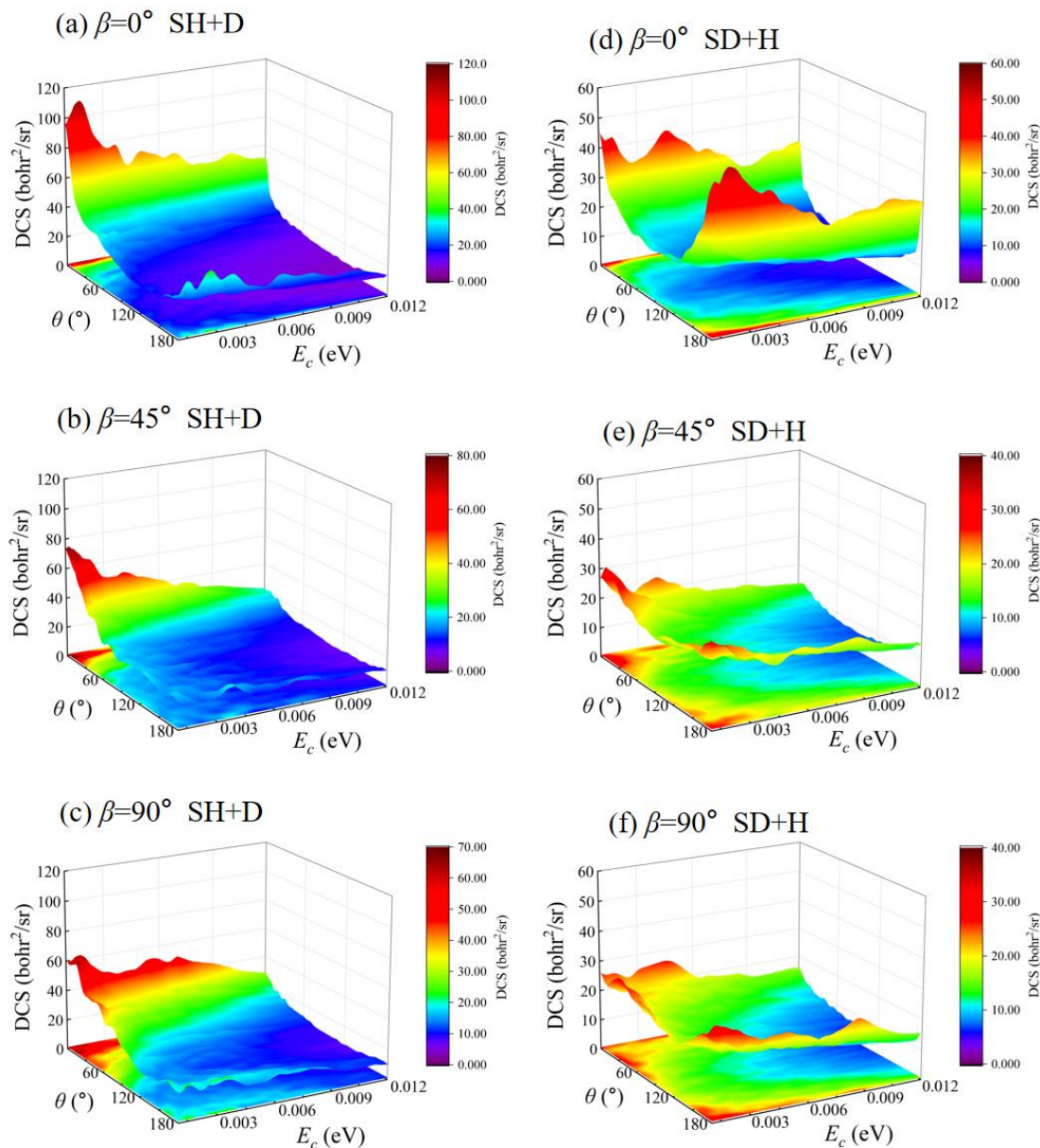


图 4 不同初始 HD 取向下，S (^1D) + HD 反应的总 DCS 随散射角与碰撞能的变化关系，(a)、(b)、(c) 属于 SH 通道，(d)、(e)、(f) 属于 SD 通道。

Fig.4. Total DCS as a function of scattering angle and collision energy for the S(^1D) + HD reaction under different initial HD orientations: (a), (b), (c) correspond to the SH channel, and (d), (e), (f) correspond to the SD channel.

图 5 对比了 0.001 eV 和 0.008 eV 碰撞能下不同 HD 初始取向两个反应通道的总 DCS 随散射角 θ 的变化关系, 从图中可以明显看出, 两个反应通道的总 DCS 沿 θ 方向均呈现高度振荡特性。对于 $S(^1D) + HD \rightarrow SH + D$ 反应, 当碰撞能为 0.001 eV 时, 表现为明显的前向散射占主导, $\beta = 45^\circ$ 和 90° 构型在整个碰撞能范围内的 DCS 值几乎高于各向同性基准值, 而 $\beta = 0^\circ$ 则始终低于基准值, 其中 $\beta = 0^\circ$ 构型的前向散射信号最弱 (图 5a); 当碰撞能升高至 0.008 eV 时, 仍表现为前向散射主导, 各取向的 DCS 值趋向于重合, 而此时 $\beta = 0^\circ$ 构型的前向散射信号最强 (图 5b)。对于 $S(^1D) + HD \rightarrow SD + H$ 反应, 当碰撞能为 0.001 eV 时, 表现为前后向对称的“U”型分布, 其中 $\beta = 0^\circ$ 构型的前后向对称散射信号最强 (图 5c); 当碰撞能升高至 0.008 eV 时, 仍表现为前后向对称的“U”型分布, 其中 $\beta = 0^\circ$ 构型的前后向对称散射信号仍为最强 (图 5d)。

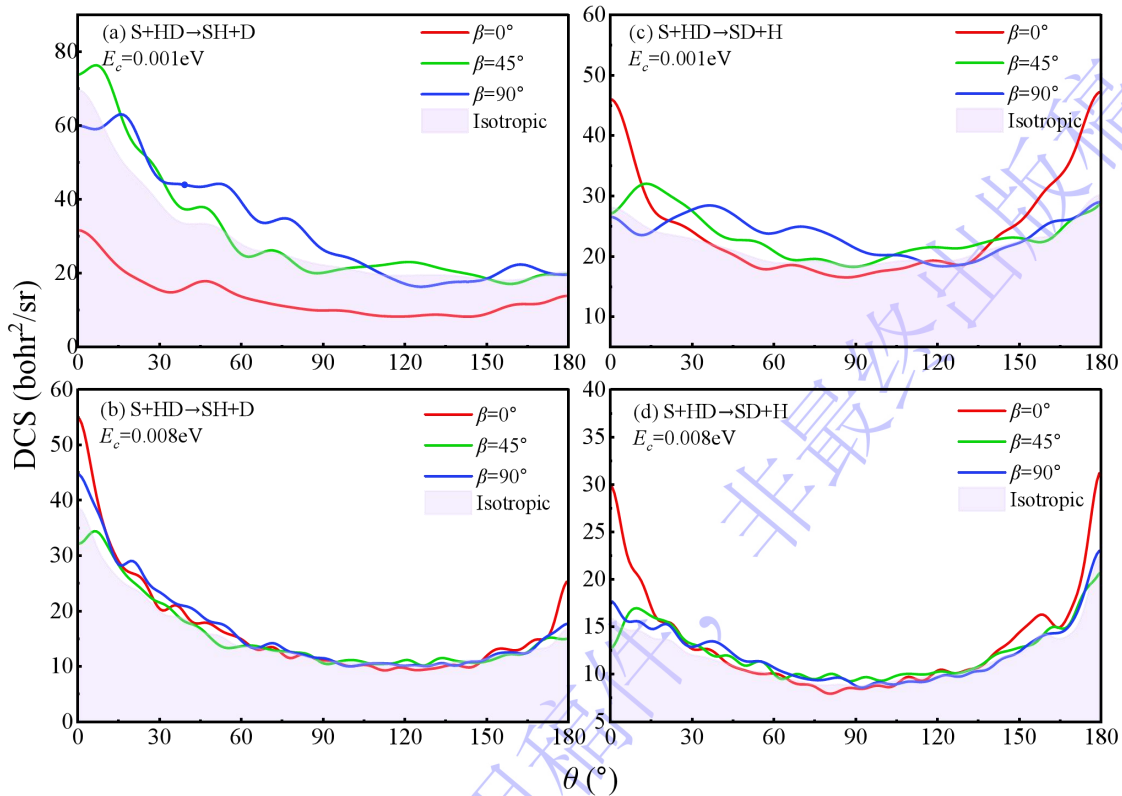


图 5 在两个特定碰撞能下, 不同初始 HD 取向时, $S(^1D) + HD$ 反应的总 DCS 随散射角的变化关系, (a) 为在 $E_c = 0.001$ eV 时, SH 通道, (b) 为在 $E_c = 0.008$ eV 时, SH 通道, (c) 为在 $E_c = 0.001$ eV 时, SD 通道, (d) 为在 $E_c = 0.008$ eV 时, SD

通道。

Fig.5. Total DCS as a function of scattering angle for the S(¹D) + HD reaction under different initial HD orientations at two specific collision energies: (a) SH channel at $E_c = 0.001$ eV, (b) SH channel at $E_c = 0.008$ eV, (c) SD channel at $E_c = 0.001$ eV, (d) SD channel at $E_c = 0.008$ eV.

图 6 展示了两个通道总 DCS 的前向/后向散射比 (F/B 比值) 随碰撞能量的变化关系, 以及不同初始空间取向 ($\beta = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$) 和不同碰撞能 ($E_c = 0.001$ 、0.004、0.008、0.012 eV) 对前后向散射比的调控。由图 6a 可以看出, S(¹D) + HD $\rightarrow$ SH + D 反应的 F/B 比值始终显著大于 1.0, 这表明该反应的 DCS 缺乏前向-后向对称性。相反, 图 6b 中 S(¹D) + HD $\rightarrow$ SD + H 反应的 F/B 比值均在 1.0 附近振荡, 这表明该反应的 DCS 具有前向-后向对称性。图 6c 中, 当碰撞能为 0.001 eV 时, F/B 比值最高, 立体动力学效应显著, 其中 $\beta = 90^\circ$ 构型前向散射最明显。随着碰撞能升高, 各构型下的 F/B 比值逐渐收敛。在图 6d 中, 碰撞能为 0.001 eV 时, $\beta = 90^\circ$ 构型的 F/B 比值最大, 前向散射仍最明显, 不同构型和碰撞能下的 F/B 比值始终在 1.0 附近。

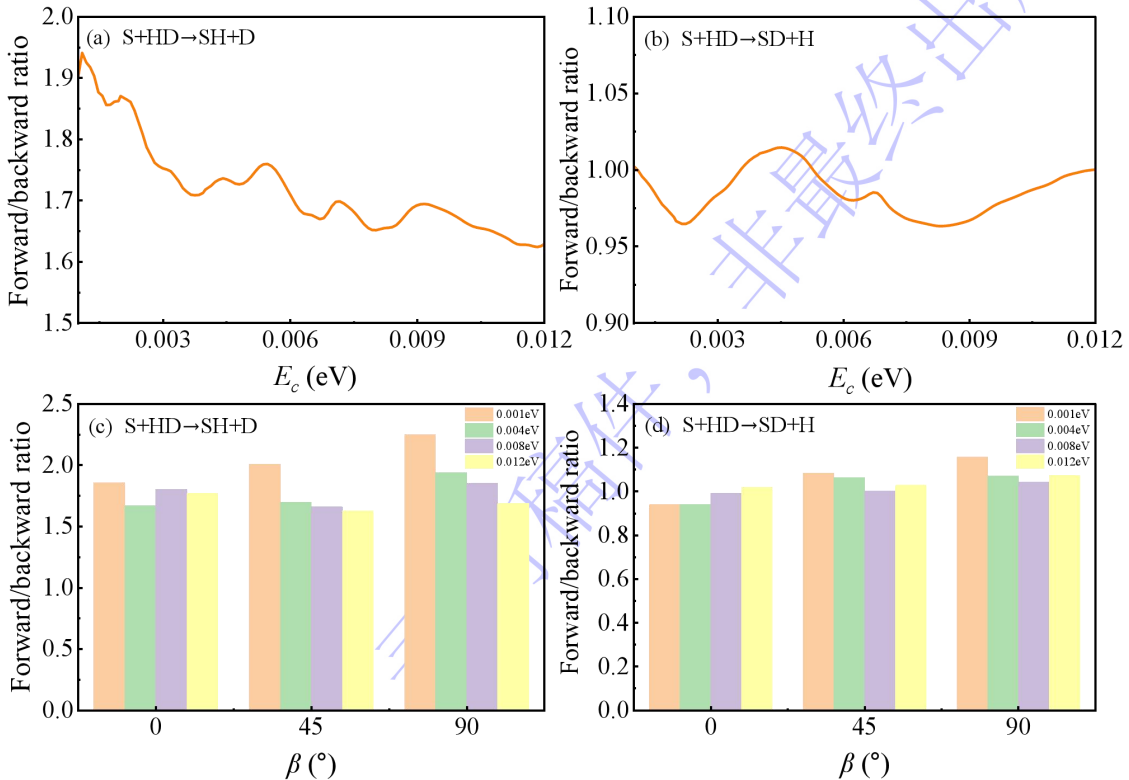


图 6 (a) $S(^1D) + HD \rightarrow SH + D$ 反应总 DCS 的 F/B 比值随碰撞能量的变化关系。(b) $S(^1D) + HD \rightarrow SD + H$ 反应总 DCS 的 F/B 比值随碰撞能量的变化关系。(c) 不同初始 HD 取向下 $S(^1D) + HD \rightarrow SH + D$ 反应总 DCS 的 F/B 比值于多个碰撞能量下的结果。(d) 不同初始 HD 取向下 $S(^1D) + HD \rightarrow SD + H$ 反应总 DCS 的 F/B 比值于多个碰撞能量下的结果。

Fig. 6. (a) The F/B ratio of total DCS for the $S(^1D) + HD \rightarrow SH + D$ reaction as a function of collision energy. (b) The F/B ratio of total DCS for the $S(^1D) + HD \rightarrow SD + H$ reaction as a function of collision energy. (c) The F/B ratio of total DCS for the $S(^1D) + HD \rightarrow SH + D$ reaction under different initial HD orientations at several collision energies. (d) The F/B ratio of total DCS for the $S(^1D) + HD \rightarrow SD + H$ reaction under different initial HD orientations at several collision energies.

通过对两个反应通道的总 DCS 计算可以发现, $S(^1D) + HD \rightarrow SH + D$ 反应缺乏前向-后向对称性, 表现为明显的前向散射偏向。而按照统计理论, 对于以复合物机制为主导的反应, 当碰撞复合物的寿命超过数个旋转周期时, 随机相位近似条件 (Random Phase Approximation, RPA) 将得到满足, 得出的结果是角度分布始终呈现前向-后向对称性^[44, 46]。因此接下来我们将深入研究 $S(^1D) + HD$ 反应的非统计性行为及立体调控对量子干涉的影响。

3.2 量子干涉的立体调控

通过对公式 14 的进一步分离, 可得到 RPA 下的 DCS 以及 RPA 忽略的所有分波之间的干涉项, 分别对应于以下方程的第一项和第二项。

$$\frac{d\sigma_{vj \leftarrow v_0 j_0}(\theta, E)}{d\Omega} = \frac{1}{(2j_0+1)} \sum_{m'm} \sum_J |f_{vj'm' \leftarrow vjm}^J(\theta)|^2 + \frac{1}{(2j_0+1)} \sum_{m'm} \sum_{J=0}^{J_{\max}-1} \sum_{J_a > 0}^{J_{\max}} 2 \operatorname{Re} \left\{ f_{vj'm' \leftarrow vjm}^{J*}(\theta) f_{vj'm' \leftarrow vjm}^{J_a}(\theta) \right\} \quad (15)$$

RPA 假设不同总角动量 J 之间不存在相干性, 仅保留对角项, 其余非对角项即为所有 J 值之间的干涉项。由于不同 J 值的散射振幅相乘, 干涉项同时呈现正负值, 分别对应相长干涉和相消干涉。

为直观观察量子干涉现象，根据 Jambrina 等人^[47, 48]的研究，量子广义偏转函数（Generalized Deflection Function, GDF）可表示总角动量 J 与散射角 θ 之间的相关性，其计算公式如下：

$$Q_r(\theta, J) = \frac{\sin \theta}{(2j_0+1)} \sum_{m'm} \left\{ |f_{v'j'm' \leftarrow vjm}^J(\theta)|^2 + \frac{1}{2} \sum_{J_1=0, J_1 \neq J}^{J_{\max}} [f_{v'j'm' \leftarrow vjm}^J(\theta) f_{v'j'm' \leftarrow vjm}^{J_1*}(\theta) + c.c.] \right\} \quad (16)$$

其中 c.c. 代表相应的共轭复数。

图 7 展示了在碰撞能为 0.001 eV 时，不同初始 HD 取向 ($\beta = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$)，两个反应通道的总 DCS、RPA 下的 DCS 以及 RPA 忽略的所有分波之间的干涉项之间的对比。左列图 7a、b、c 对应 $S(^1D) + HD \rightarrow SH + D$ 反应，右列图 7d、e、f 对应 $S(^1D) + HD \rightarrow SD + H$ 反应，黑色实线代表总 DCS，红色虚线代表 RPA 下的 DCS，蓝色虚线代表干涉项。总的来看，干涉项曲线所呈现的涨落结构与总 DCS 曲线上的振荡模式高度吻合，这说明相长干涉和相消干涉是总 DCS 随散射角分布涨落的主要原因。RPA 理论指出在忽略分波干涉项的情况下，DCS 具有严格的前后向对称性，这与反应通过长寿命碰撞复合物进行的统计假设一致^[46]。然而，当存在相长或相消干涉时，极角处的 DCS 值会被增强或削弱，从而造成前后不对称的 DCS。具体来说，如图 7b，当碰撞能量为 0.001 eV，对于 $SH + D$ 产物，在 $\beta = 45^\circ$ 构型下，干涉项在 $\theta = 15^\circ$ 处达到最大值（相长干涉），在 $\theta = 180^\circ$ 处达到最小值（相消干涉），导致总 DCS 呈现前向散射趋势。这种前后向不对称性与各分波之间的相对幅值和相位差有关。而如图 7d，当碰撞能量为 0.001 eV，对于 $SD + H$ 产物，在 $\beta = 0^\circ$ 构型下， θ 等于 0° 和 180° 处的干涉项数值相近，此时前向与后向散射的振幅几乎相等。

对于 $SH + D$ 产物， $\beta = 0^\circ$ 构型下，干涉项在 θ 等于 0° 和 180° 附近呈相消干涉，其余散射角范围为较微弱的相长干涉（图 7a）；在 $\beta = 45^\circ$ 构型下，干涉项呈现先相长干涉后相消干涉，导致明显的前后向不对称 DCS（图 7b）；在 $\beta = 90^\circ$ 构型

下,干涉项先短暂呈现相消干涉,随之呈现相长干涉,最后呈现相消干涉(图 7c)。

对于 SD + H 产物,在 $\beta = 0^\circ$ 构型下,干涉项在 θ 等于 0° 和 180° 处呈相消干涉,其他散射角范围呈相长干涉(图 7d);在 $\beta = 45^\circ$ 和 $\beta = 90^\circ$ 构型下,干涉项均呈现为相长干涉,且数值相近,前向与后向散射的振幅几乎相等(图 7e、f)。

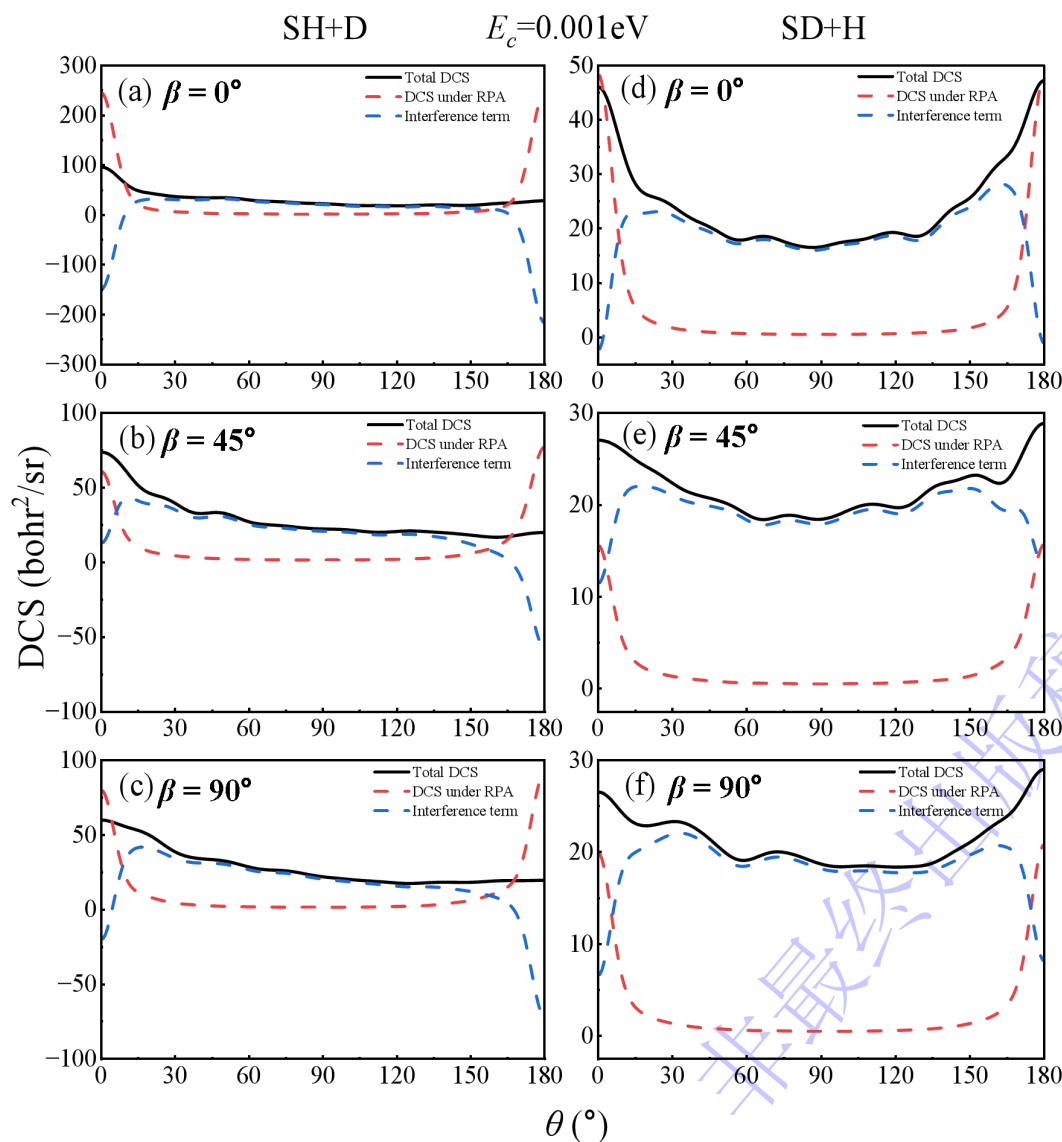


图 7 $E_c = 0.001\text{eV}$ 时,不同初始 HD 取向下,两个反应通道的总 DCS (黑色实线)、RPA 下的 DCS (红色虚线) 以及干扰项 (蓝色虚线) 随散射角的变化关系。(a)、(b)、(c) 属于 SH 通道, (d)、(e)、(f) 属于 SD 通道。

Fig.7. At $E_c = 0.001\text{ eV}$, total DCS (solid black line), DCS under RPA (red dashed line), and interference term (blue dash-dotted line) as functions of scattering angle for the two reaction channels under different initial HD orientations. (a), (b), (c) correspond to the SH channel, and (d), (e), (f) correspond to the SD channel.

为了深入理解反应过程中的量子现象，我们采用量子广义偏转函数 $Q_r(\theta, J)$ ，它可以描述总角动量 J 与散射角 θ 之间的关系。图 8 展示了在碰撞能为 0.001 eV 时， $\beta = 0^\circ$ 和 90° 构型下，产物 SH ($v' = 0, j' = 5$) 与产物 SD ($v' = 0, j' = 5$) 的 GDF 分布。由于公式 7 中的 $\sin\theta$ 项会削弱极端散射角处的信息，所以 DCS 乘以了 $\sin\theta$ 进行绘图展示。为便于分析，相应的总 DCS (乘以 $\sin\theta$) 显示在图的顶部面板中。图中不同 J 分波之间的相长干涉和相消干涉，分别对应红色与蓝色区域。由图中可以看出，DCS 呈现离散化特征，GDF 表现出显著的干涉现象，其中正值对应相长干涉，负值对应相消干涉，这与图 7 中的结果一致。

对于 SH ($v' = 0, j' = 5$) 产物，如图 8a-II 所示， $\beta = 0^\circ$ 构型在前向散射区域呈现两个主峰，分别位于 $(\theta, J) = (30^\circ, 5)$ 和 $(\theta, J) = (50^\circ, 6)$ 附近。这对应于图 8a-I 总 DCS 曲线上的前两个峰。总 DCS 上的其余峰主要由 $J = 6$ 分波主导，但因相消干涉而显著减弱。破坏性干涉出现在 $\theta = 50^\circ$ 处，主要源于 $J = 2$ 分波的贡献，导致 DCS 值小幅下降。相比之下， $\beta = 90^\circ$ 构型呈现出多个主峰，主要由 $J = 6$ 附近的分波贡献 (图 8b)。对于 SD ($v' = 0, j' = 5$) 产物， $\beta = 0^\circ$ 构型呈现出多峰分布，主要由 $2 < J < 10$ 范围内的分波贡献 (图 8c)；而 $\beta = 90^\circ$ 构型呈现出单个主峰，在 $\theta = 90^\circ$ 处的主峰几乎完全来源于 $3 < J < 8$ 的分波，且相消干涉明显减弱。通过对 GDF 结果的分析可以看出反应物分子的立体取向会显著影响产物散射，不同的立体动力学构型对应着不同的 J 分波，这些分波之间的干涉作用会影响最终的散射结果，因此立体调控会对量子干涉产生影响。

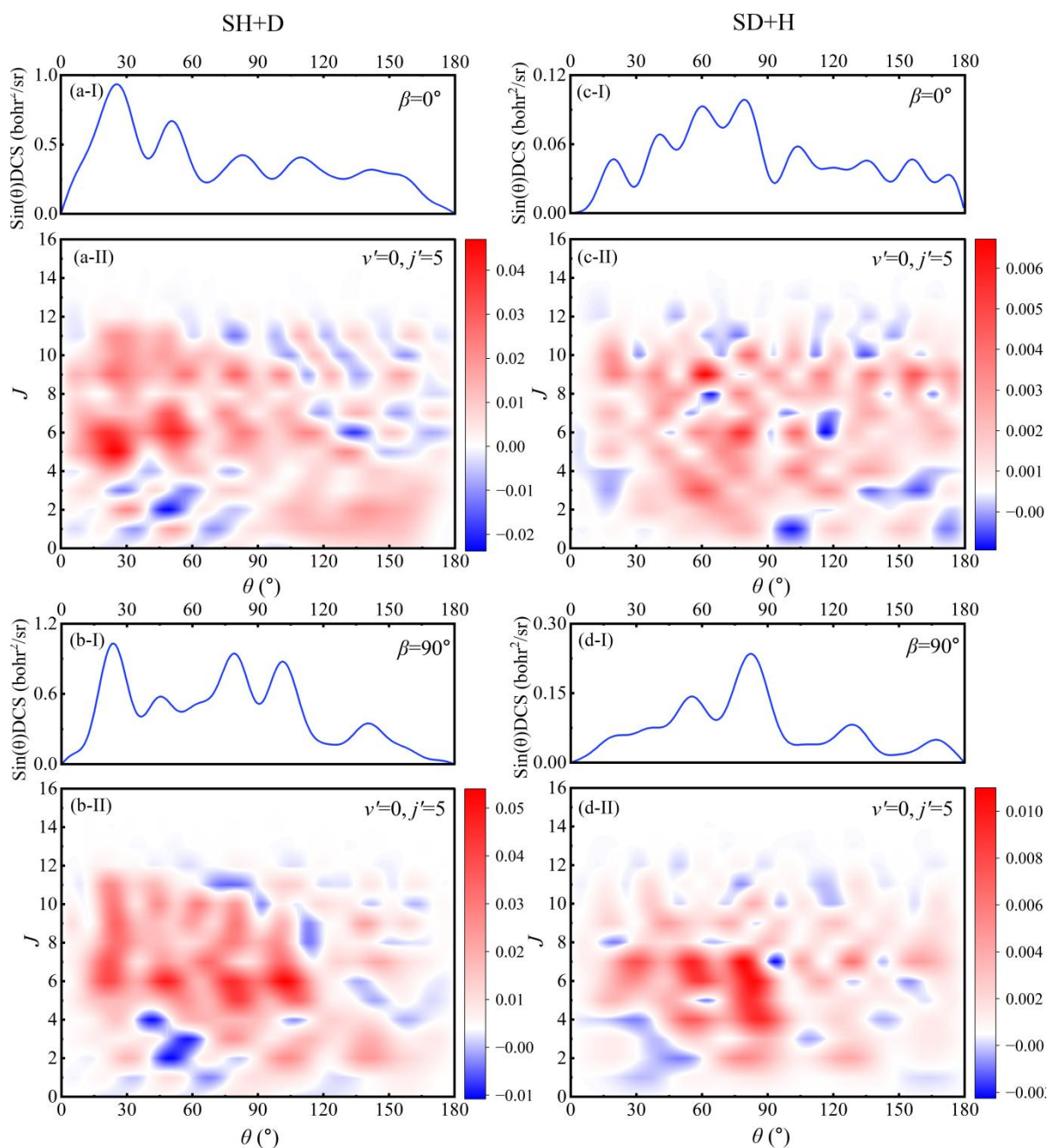


图 8 $E_c=0.001\text{eV}$ 时，两产物的态分辨 DCS 与量子广义偏转函数。(a) 、(b) 属于 SH 产物，(c) 、(d) 属于 SD 产物。

Fig.8. At $E_c = 0.001 \text{ eV}$, state-resolved DCS and quantum generalized deflection function for the two products. (a) and (b) correspond to the SH product, (c) and (d) correspond to the SD product.

4 结 论

本文基于量子动力学理论，系统研究了 $\text{S}(^1\text{D}) + \text{HD}$ 反应在 $0.001\text{-}0.012\text{eV}$ 下的立体动力学与干涉机制。研究表明，该反应在低碰撞能下立体效应显著， $\beta = 90^\circ$ 垂直构型因促进插入机理而展现最高活性。在产物通道上，反应优先断裂 H-D

键生成 $\text{SH} + \text{D}$, 产物分支比 $\sigma_{\text{SD}}/\sigma_{\text{SH}}$ 始终小于 1, 反应更倾向于促进 $\text{SH} + \text{D}$ 产物。微分散射截面分析证实, $\text{SD} + \text{H}$ 通道呈长寿命络合物主导的对称“U”型分布; 而 $\text{SH} + \text{D}$ 通道的强前向散射并非源于短寿命衰变, 而是由分波在极小散射角下的强前向相长干涉主导。最后, GDF 的结果进一步表明, 产物散射对反应物取向的改变较为敏感, 这主要源于不同 J 分波之间的干涉效应随取向变化而改变。

参考文献

- [1] Bell M,P. Softley T 2009 *Mol. Phys.* **107** 99-132
- [2] Carr L, DeMille D, Krems R,Ye J 2009 *New J Phys.* **11** 055049
- [3] Balakrishnan N 2016 *J. Chem. Phys.* **145** 150901
- [4] Bohn J, Rey A,Ye J 2017 *Science* **357** 1002-1010
- [5] Lu B,Wang D 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 043301 (in Chinese) [鹿博, 王大军 2019 物理学报 **68** 043301]
- [6] Naulin C,Costes M 2014 *Int. Rev. Phys. Chem.* **33** 427-446
- [7] Safronova M, Budker D, DeMille D, Kimball D J, Derevianko A,Clark C 2018 *Rev. Mod. Phys.* **90** 025008
- [8] Karman T,Hutson J 2018 *Phys. Rev. Lett.* **121** 163401
- [9] Toscano J, Lewandowski H,Heazlewood B 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 9180-9194
- [10] Liu Y,Luo L 2021 *Front. Phys.* **16** 42300
- [11] Huang J, Kendrick B,Zhang D 2021 *J. Phys. Chem. Lett.* **12** 2160-2165
- [12] Deng X, Huang X, Ma Y,Zhang S 2020 *Phys. Rev. C* **101** 064908
- [13] Cheuk L, Anderegg L, Bao Y, Burchesky S, Yu S, Ketterle W, Ni K,Doyle J 2020

Phys. Rev. Lett. **125** 043401

[14] Lee S,Liu K 1998 *Chem. phys. lett.* **290** 323-328

[15] Yuan J, He D,Chen M 2015 *Sci. Rep.* **5** 14594

[16] Zhao H, Xie D,Sun Z 2021 *J. Phys. Chem. A* **125** 2007-2018

[17] Aoiz F, Bañares L,Herrero V 2006 *J. Phys. Chem. A* **110** 12546-12565

[18] Yang H, Han K, Schatz G, Lee S, Liu K, Smith S,Hankel M 2009 *Phys. Chem.*

Chem. Phys. **11** 11587-11595

[19] Song Y,Varandas A 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 134317

[20] Chu T, Han K,Schatz G 2007 *J.Phys. Chem. A* **111** 8286-8290

[21] Duan Z, Qiu M,Yao C 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 063402 (in Chinese) [段志欣,

邱明辉, 姚翠霞 2014 物理学报 **63** 063402]

[22] Lee S,Liu K 2000 *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **71** 627

[23] Bañares L, Aoiz F, Honvault P,Launay J 2004 *J. Phys. Chem. A* **108** 1616-1628

[24] Guo H 2012 *Int. Rev. Phys. Chem.* **31** 1-68

[25] Lara M, Chefdeville S, Hickson K, Bergeat A, Naulin C, Launay J,Costes M 2012

Phys. Rev. Lett. **109** 133201

[26] Liu K 2015 *J. Chem. Phys.* **142** 080901

[27] Loesch H 1995 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **46** 555-594

[28] Wang F, Lin J,Liu K 2011 *Science* **331** 900-903

[29] Wang F, Gao J,Wang H 2012 *J. Loss Prev. Process Ind.* **25** 636-642

[30] Heid C, Walpole V, Brouard M, Jambrina P,Aoiz F 2019 *Nat. Chem.* **11** 662-668

[31] Tan R, Liu X,Hu M 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 073015 (in Chinese) [谭瑞山,刘新

国, 胡梅 2013 物理学报 **68** 073015]

[32] Xu X, Yang Z, Buren B,Chen M 2024 *J. Chem. Phys.* **160** 174308

- [33] Xu X, Huang H, Buren B, Chen M 2025 *Chem. Phys. Lett.* **878** 142246
- [34] Perreault W, Mukherjee N, Zare R 2017 *Science* **358** 356-359
- [35] Wang Y, Huang J, Wang W, Du T, Xie Y, Ma Y, Xiao C, Zhang Z, Zhang D, Yang X 2023 *Science* **379** 191-195
- [36] Balakrishnan N, Jambrina P, Croft J, Guo H, Aoiz F 2024 *Chem. Commun.* **60** 1239-1256
- [37] Sáez-Rábanos V, Verdasco J, Aoiz F, Herrero V 2021 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** 8002-8012
- [38] da Silva H, Kendrick B, Balakrishnan N 2022 *J. Chem. Phys.* **156** 044305
- [39] Ho T, Hollebeek T, Rabitz H, Chao S, Skodje R, Zyubin A, Mebel A 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 4124-4134
- [40] Zyubin A, Mebel A, Chao S, Skodje R 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 320-330
- [41] Lara M, Dayou F, Launay J 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 8359-8370
- [42] Sun Z, Lin X, Lee S, Zhang D 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 4145-4154
- [43] Sun Z, Guo H, Zhang D 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 084112
- [44] Lin Y, Guo H 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 074304
- [45] Fazio D, Aquilanti V, Cavalli S, Aguilar A, Lucas J 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 133109
- [46] Mao Y, Yang Z, Buren B, Chen M 2024 *J. Phys. Chem. A* **128** 420-430
- [47] Jambrina P, Menéndez M, Aoiz F 2018 *Chem. Sci.* **9** 4837-4850
- [48] Jambrina P, Herráez-Aguilar D, Aoiz F, Sneha M, Jankunas J, Zare R 2015 *Nat. Chem.* **7** 661-667

Stereodynamic Control of Reactive Collisions of Cold Molecules: The $S(^1D) + HD$ ($v = 1, j = 2$) $\rightarrow$ SH + D / SD + H Reaction*

LIU Siwen¹⁾ XU Xiaoxi²⁾† CHEN Maodu¹⁾†

1) (Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Electron, and Ion Beams (Ministry of Education), School of Physics, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

2) (Department of Physics, College of Physics, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

Abstract

Stereodynamical control aims to prepare molecules in specific quantum states and spatial alignments to investigate their influence on reaction outcomes, thereby enabling precise regulation of chemical reactions. At present, stereodynamical control of reactive collisions of cold molecules remains to be explored. In this work, using a time-dependent quantum wave packet method, the stereodynamical control of the two product channels of the $S(^1D) + HD$ reaction for different initial alignment angles ($\beta = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$) of the HD ($v = 1, j = 2$) reactant within a low collision energy range of 0.001–0.012 eV is systematically investigated, based on a high-precision potential energy surface. The results reveal that the perpendicular collision configuration ($\beta = 90^\circ$) exhibits the highest reactivity due to its favorable insertion mechanism. Moreover, the reaction always preferentially breaks the H–D bond to form the SH + D channel, with the branching ratio σ_{SD}/σ_{SH} remaining less than 1 under all conditions and increasing slowly with increasing collision energy. The differential cross section analysis reveals distinct angular distributions for the two channels: the SD + H channel displays a forward-backward symmetric “U-shaped” distribution, consistent with the statistical decay of a long-lived intermediate complex, whereas the SH + D channel exhibits a strong forward-scattering preference. Through random phase approximation and interference term decomposition analysis, it is confirmed that the forward scattering in the SH + D channel is dominated by strong constructive forward-angle interference among different partial

waves in the region of very small scattering angles. Finally, the results of the Generalized Deflection Function further indicate that the product scattering is sensitive to changes in reactant alignment, which mainly originates from the variation of interference effects among different J partial waves with the alignment. This work provides a theoretical basis for understanding stereodynamical control and quantum interference in insertion-dominated reactions at low collision energies.

Keywords: cold molecular reactive collisions, $S(^1D)+HD$ reaction, quantum

interference, stereodynamics

* Project supported by the the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12374226).

† Corresponding author.E-mail:xiaoxi_xu@cdut.edu.cn, mdchen@dlut.edu.cn
The first author.E-mail:liusiwen00123@163.com

摘要图:

