

F+CHD₃→HF+CD₃ 反应 C—H 伸缩 振动激发的量子动力学研究*

周勇†

(安徽师范大学物理与电子信息学院, 芜湖 241000)

(2023 年 11 月 21 日收到; 2024 年 3 月 7 日收到修改稿)

对多原子化学反应进行精确的理论模拟研究, 是当前量子动力学领域的重要挑战之一. 本文运用七维的量子含时波包方法, 对反应物振动基态和 C—H 伸缩振动第一激发态的 F+CHD₃ 反应进行动力学研究. 分析了不同振动态条件下的反应概率, 发现当碰撞能低于 0.06 eV 时反应概率曲线均表现出许多剧烈的振荡峰, 支持实验上所推测的动力学共振现象. 当碰撞能介于 0.06—0.3 eV 之间时, 振动激发态反应中 HF 产物通道的反应概率低于振动基态反应, 与实验观测结果一致. 模拟发现: 相比于振动基态的情况, 低能碰撞时 C—H 伸缩振动激发态反应的非含时波函数在过渡态区域更倾向于靠近 D 原子一侧, 并将这一现象归结为振动激发态势能面在大碰撞角区域更显著的能量优势, 解释了伸缩振动激发对 HF 产物通道的抑制作用. 本研究为实验结果的解释提供了重要的理论支持, 有助于更深入地理解多原子反应中振动模式激发对动力学过程的影响.

关键词: 振动激发, 反应概率, 共振现象, 抑制效应**PACS:** 82.20.Bc, 82.20.Kh, 82.20.Wt, 82.20.Xr**DOI:** 10.7498/aps.73.20231832

1 引言

过去几十年中, 气相化学反应的精确理论研究取得了很大的进展. 尤其是随着含时波包方法的发展, 现在已经可以在没有动力学近似的情况下, 对四原子反应进行初始态选择的研究^[1,2]. 理论工作者报道的关于 H+H₂O → H₂+OH 反应^[3] 和 HD+OH → H₂O+D 反应^[4] 微分截面的研究结果, 标志着对四原子反应问题的理论解决已经接近尾声. 目前, 在量子动力学领域的一个主要挑战是发展用于研究包含多于 4 个原子化学反应的精确方法.

作为重要的多原子反应体系, F+CH₄ 反应及其同位素取代反应近年来吸引了来自实验和理论方面的广泛关注^[5-11]. Liu 等^[12] 利用“离子速度成

像”(velocity map ion imaging) 技术获得了 F+CH₄ 反应的配对相关的 (pair-correlated) 态分辨激发函数; 通过研究反应能量阈值附近出现的“台阶”现象, 他们推测该反应中可能存在反应共振现象^[13]. Liu 及其合作者们^[14] 还使用类似的实验技术研究了 F+CHD₃ 反应 HF 通道产物对之间的模式相关性 (mode correlation), 并依据在反应积分截面的低能区域所发现的明显台阶特征, 推测该反应通道也存在反应共振^[15]. 理论研究方面, Troya 等^[16] 将 CH₃ 看作伪原子构造了三维的基态解析势能面, 并基于此势能面的准经典轨线研究复现了实验上测得的 HF 内态分布, 证实了实验中发现的立体反应动力学现象. Espinosa-Garcia 等^[17] 构造了 F(²P)+CH₄ 及其同位素反应的势能面, 并将其用于反应速率常数计算和动力学研究. Czako 等^[18] 构建了 F+CH₄ 体系的全维全域势能面, 在此基础上进行的

* 国家自然科学基金 (批准号: 22373002, 21873004)、安徽省自然科学基金 (批准号: 1708085QB41)、国家教育部国家级一流本科课程项目 (原子物理学) 和安徽省教育厅高等学校省级质量工程项目 (批准号: 2019mooc051) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yong.zhou@mail.ahnu.edu.cn

准经典轨线计算得到了和实验结果吻合的 HF 产物振转分布. Nyman 和 Espinosa-Garcia^[19] 基于三维量子散射模型的计算, 为 F+CH₄ 反应中的共振现象提供了理论证据. Wang 和 Czako^[20] 在四维量子动力学计算得到的总反应概率和积分截面中发现了反应共振的相关特征. Westermann 等^[21] 基于全维的多组态含时 Hartree(MCTDH) 方法计算了 F+CH₄ 反应的过渡态光谱, 发现了反应入口通道范德瓦耳斯 (vdW) 势阱里的反应共振. von Horsten 和 Clary^[22] 对 F+CHD₃ 反应进行的两维量子动力学研究, 计算了两个产物通道末态分辨的反应概率和截面, 并分析了低能碰撞区域处的共振态. Qi 等^[23] 和 Zhao 等^[24] 分别开展了 F+CHD₃ 反应的八维和七维波包动力学计算, 均报道了低碰撞能条件下总反应概率曲线上的快速振荡结构, 并将之归结为反应前的 vdW 势阱. 最近, Zhang 课题组构建了一个新的 F+CH₄ 反应势能面^[25] 并报道了对 F+CHD₃→HF+CD₃ 振转基态反应的六维态-态量子动力学研究结果, 在总的和态分辨的反应概率曲线中观察到显著的振荡结构并将其归结为由 HF 化学键软化所导致的 HF(*v'* = 3)-CD₃ 振动绝热势阱^[26].

Zhang 等^[27] 开展了对 F+CHD₃ 反应中的 C—H 键伸缩振动激发的实验研究. 对于这一早期势垒 (early barrier) 反应, 根据经验推测反应物的振动应该不会和反应坐标有效耦合, 因此对反应产生的影响很小; 然而, 实验中发现 C—H 键的伸缩振动激发反而抑制了 C—H 键的断裂, 即倾向于 DF+CHD₂ 产物通道. Czako 等^[28] 通过对 F+CHD₃ (*v*_{C—H} = 0, 1) 反应准经典轨线的统计分析发现: C—H 键的伸缩振动激发会导致 F 原子在反应鞍点区域倾向于靠近 C—D 键. 虽然这一发现可以在一定程度上解释 C—H 键伸缩振动激发对 C—H 键断裂的抑制作用和实验上所观察到的键选择性现象, 但是对于 F 原子接近 CHD₃ 分子时会偏向于 D 原子一侧的原因, Czako 等^[28] 并未给出更进一步的解释. 此外, 受准经典轨线方法本身的限制, 其仅能对 F+CHD₃ 反应进行比较粗糙的描述, 例如其很难精确捕捉 F+CHD₃ 振动激发态反应中可能存在的量子反应共振现象.

量子理论可以为化学反应动力学过程提供最精确的描述. 然而, 与 H+CH₄, H+CHD₃, H+CD₄ 等被广泛研究的六原子反应体系^[29–33] 相比, 对

F+CHD₃ 反应的量子波包动力学研究更加具有挑战性. 一方面, 入射原子由质量较小的 H 原子变为质量较大的 F 原子, 对于可能发生共振现象的低能碰撞, 波包需要传播的时间要长得多; 其次, 由于 F 原子和 CHD₃ 分子之间存在长程相互作用, 为获得更准确的结果, 需要将初始波包的位置放在很远的位置 (大于 15 Bohr), 这将进一步延长波包的传播时间. 本文采用七维的含时波包方法, 研究了振动基态和 C—H 伸缩振动第一激发态 F+CHD₃ 反应当总角动量 $J_{\text{total}} = 0$ 的情况, 发现低碰撞能情况下反应概率曲线上均出现了暗示反应共振的强烈振荡现象, 重现了实验上观测到的 C—H 键伸缩振动激发对 HF 产物通道的抑制现象, 并基于振动态平均的势能面对反应中的键选择性进行了解释.

2 理论方法

2.1 X+YCZ₃ 型反应的量子含时波包方法

图 1 定义了用于研究 X+YCZ₃→XY+YZ₃ 型反应的八维 Jacobi 坐标系. \mathbf{R} 为从 YCZ₃ 分子的质心到 X 原子的向量, \mathbf{r} 为从 CZ₃ 基团的质心到 Y 原子的向量. s 为 C—Z 键的键长, 在 7D 计算中该键长被固定为反应物 C—Z 键的平衡键长. χ 为 C—Z 键和 CZ₃ 基团的 C_{3v} 对称轴的夹角. 为描述角度坐标和系统的转动, 这里引入了 4 个框架, 分别为空间固定 (space-fixed) 框架、XYCZ₃ 固定框架、YCZ₃ 固定框架和 CZ₃ 固定框架. YCZ₃ 框架的 z 轴沿着向量 \mathbf{r} , 向量 \mathbf{s} 总是在该框架的 $x-z$ 平面上. CZ₃ 固定框架的 z 轴沿着其对称轴, 同时第一个 Z 原子始终在此框架的 $x-z$ 平面中. 定义 \mathbf{R} 和 \mathbf{r} 之间的弯曲角为 θ_1 , \mathbf{r} 和 \mathbf{s} 之间的弯曲角为 θ_2 , YCZ₃ 围绕向量 \mathbf{r} 的扭转角为 φ_1 , CZ₃ 基团围绕其对称轴的扭转角为 φ_2 .

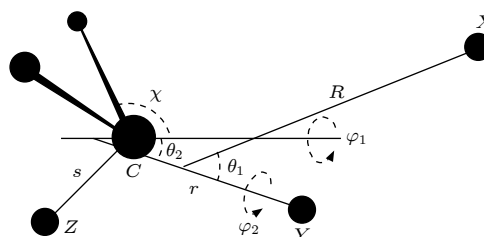


图 1 用于研究 X+YCZ₃ 反应的 8 维 Jacobi 坐标系
Fig. 1. 8D Jacobi coordinate system for X+YCZ₃ reactions.

基于八维模型的 X+YCZ₃ 反应的哈密顿量用上述 Jacobi 坐标表示为^[29,34]

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{1}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{1}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{(\hat{J}_{\text{tot}} - \hat{J})^2}{2\mu_R R^2} \\ & + \frac{\hat{l}^2}{2\mu_r r^2} + \hat{K}_{\text{CZ}}^{\text{vib}} + \hat{K}_{\text{CZ}}^{\text{rot}} \\ & + V(R, r, s, \chi, \theta_1, \varphi_1, \theta_2, \varphi_2), \end{aligned} \quad (1)$$

其中 μ_R 为 X 和 YCZ₃ 的约化质量, μ_r 为 Y 和 CZ₃ 的约化质量. (1) 式中前两项分别为 R 和 r 的动能算符; \hat{J}_{tot} 为体系的总角动量算符, \hat{J} 为 YCZ₃ 的转动角动量算符, \hat{l} 为 Y 相对于 CZ₃ 的轨道角动量算符; $\hat{K}_{\text{CZ}}^{\text{vib}}$ 和 $\hat{K}_{\text{CZ}}^{\text{rot}}$ 分别为 CZ₃ 基团的振动能算符和转动能算符; $V(R, r, s, \chi, \theta_1, \varphi_1, \theta_2, \varphi_2)$ 为势能项.

含时波函数用宇称匹配 (parity-adapted) 的转动基组展开为

$$\begin{aligned} \Psi^{J_{\text{tot}} M \varepsilon} = & \sum_{n, n_r, n_s, n_\chi} \sum_{K J l j k} C_{nn_r n_s n_\chi J l j k}^{J_{\text{tot}} M K \varepsilon}(t) G_n^{n_r}(R) \\ & \times F_{n_r}(r) H_{n_s, n_\chi}(s, \chi) \Phi_{J l j k}^{J_{\text{tot}} M K \varepsilon}(\hat{R}, \hat{r}, \hat{s}), \end{aligned} \quad (2)$$

其中 $C_{nn_r n_\chi J l j k}^{J_{\text{tot}} M K \varepsilon}(t)$ 为含时的展开系数; n, n_r, n_s 和 n_χ 分别为 R, r, s 和 χ 基函数的序号; $G_n^{n_r}$ 是 R 维度上的正弦基函数; $\Phi_{J l j k}^{J_{\text{tot}} M K \varepsilon}(\hat{R}, \hat{r}, \hat{s})$ 为转动基函数. 基函数 $F_{n_r}(r)$ 和 $H_{n_s, n_\chi}(s, \chi)$ 分别通过求解如下参考哈密顿量得到:

$$h_r(r) = -\frac{1}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_r^{\text{ref}}(r) \quad (3)$$

和

$$h_{s, \chi}(s, \chi) = K_{\text{CZ}}^{\text{vib}} + V_{s, \chi}^{\text{ref}}(s, \chi), \quad (4)$$

其中, $V_r^{\text{ref}}(r)$ 和 $V_{s, \chi}^{\text{ref}}(s, \chi)$ 分别为对应的参考势.

对应于某个态 ($J_{\text{tot}}, M, \varepsilon$) 的系统初始波函数写成局域波包 $G^0(R)$ 和对应于 (n_0, J_0, K_0, p_0) 状态下 YCZ₃ 的本征函数 $\psi_{n_0 J_0 K_0 p_0}^{J_{\text{tot}} M \varepsilon}$ 这两部分的直积, 其中 n_0, J_0, K_0, p_0 分别表示初始振动态、总角动量及其在 XYCZ₃ 固定框架 z 轴上的投影和 YCZ₃ 分子的宇称.

本工作使用“分裂算符”方法进行波函数的传播:

$$\Psi(t + \Delta) = e^{-iH_0 \Delta/2} e^{-iU \Delta} e^{-iH_0 \Delta/2} \Psi(t), \quad (5)$$

其中参考哈密顿量 H_0 定义为

$$H_0 = -\frac{1}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + h_r(r) + h_{s, \chi}(s, \chi), \quad (6)$$

而参考势能 U 定义为

$$\begin{aligned} U = & \frac{(\hat{J}_{\text{tot}} - \hat{J})^2}{2\mu_R R^2} + \frac{\hat{l}^2}{2\mu_r r^2} + \hat{K}_{\text{CZ}}^{\text{rot}} \\ & + V(R, r, s, \chi, \theta_1, \varphi_1, \theta_2, \varphi_2) \\ & - V_r^{\text{ref}}(r) - V_{s, \chi}^{\text{ref}}(s, \chi). \end{aligned} \quad (7)$$

对应于某个特定初始态的在整个能量范围内的总反应概率, 可以首先通过对含时波函数进行傅里叶变换得到非含时波函数 ψ_{iE} , 然后在分割面 $r = r_s$ 上对非含时波函数及其一阶导数积分得到:

$$P_i(E) = \frac{\hbar}{\mu_r} \text{Im}(\langle \psi_{iE} | \psi'_{iE} \rangle) |_{r=r_s}. \quad (8)$$

2.2 计算参数

本文使用 2.1 节中所介绍的方法对 F+CHD₃ 反应进行研究. 为了减小计算中所用基组的大小, 对 R 和 r 坐标进行“L 形”的波函数展开. R 坐标的取值范围为 3—21 Bohr, 共使用 302 个正弦基组, 其中在相互作用区域共使用 98 个格点. 对于 r 方向, 反应渐进区和相互作用区分别使用 7 个和 50 个基函数. C—D 键的长度固定为反应物 CHD₃ 分子的平衡键长 (2.06 Bohr); 同时, 使用了 9 个基函数来描述 CD₃ 基团的伞形振动. 约束转动基函数大小的参数分别为 $J_{\text{max}} = 114, l_{\text{max}} = 90, j_{\text{max}} = 24$ 和 $k_{\text{max}} = 24$. 在考虑了 CD₃ 基团的 C_{3V} 对称性的情况下, 展开波函数时共使用了 284927 个转动基函数, 在对转动基函数进行数值积分的过程中共使用了 2394875 个角度格点. 高斯波包的初始中心位于 $R_0 = 18.5$ Bohr, 波包宽度 $\delta = 0.2$ Bohr, 波包中心能量为 $E_0 = 0.2$ eV. 本工作中采用的是 Czako^ó等^[18]构造的全维全域势能面.

3 结果与讨论

图 2 显示了总角动量 $J_{\text{total}} = 0$ 情况下, 反应物振动基态和 C—H 键伸缩振动第一激发态的总反应概率随碰撞能的变化. 由图 2 可知, 无论反应物是处于振动基态还是振动激发态, 反应的能量阈值均非常小. Czako^ó等^[18]在 UCCSD(T)/aVTZ 水平上进行的电子结构计算表明, 该反应的反应能垒很低, 仅为 0.5 kcal/mol 左右. 考虑到该 H 原子抽取反应通道可能存在的隧穿 (tunneling) 效应, 这里看到的低反应能量阈值情况与 Czako^ó等^[18]的计算

结果吻合. 在当前所考虑的碰撞能范围内, 总反应概率的最大值可以达到 15% 左右, 远远高于 $\text{H} + \text{CH}_4$ 及其同位素反应的相关结果 (约 0.3%), 这表明了 F 原子具有更强的反应活性.

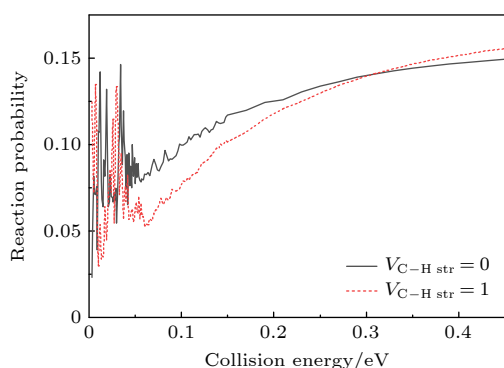


图 2 总角动量 $J_{\text{total}} = 0$ 时, $\text{F} + \text{CHD}_3$ ($v_{\text{C-H str}} = 0, 1$) \rightarrow $\text{HF} + \text{CD}_3$ 反应的总反应概率

Fig. 2. Total reaction probabilities of the $\text{F} + \text{CHD}_3$ ($v_{\text{C-H str}} = 0, 1$) \rightarrow $\text{HF} + \text{CD}_3$ reaction with total angular momentum $J_{\text{total}} = 0$.

对于反应物处于振动基态的情况, 当碰撞能 $E_c < 0.06$ eV 时, 反应概率随碰撞能剧烈变化并形成了许多尖锐的振荡峰. 这一现象与 Liu 等^[26] 基于神经网络势能面所进行的六维量子波包结果吻合得很好, 说明反应过程中确实存在共振现象. 从 $E_c = 0.06$ eV 附近开始, 随着碰撞能量的增大, 反应概率随碰撞能的振荡现象减弱, 同时反应概率缓慢增大. Zhou 等^[15] 在实验中发现, 当碰撞能小于 1.2 kcal/mol (0.052 eV) 时, 反应激发函数曲线中会出现明显的“台阶”特征, 并据此推测反应中可能存在共振现象. 这一点现在也被本工作的理论模拟结果所支持. 此外, 实验结果还显示, 当碰撞能升高至 0.052 eV 附近时激发函数会明显增大, 本工作模拟得到的总反应概率中也发现了类似的现象. 此外, von Horsten 和 Clary^[22] 的二维量子动力学研究也发现: 在低能 ($E_c < 6$ kJ/mol, 合 0.062 eV) 碰撞区域, 共振结构起主导作用; 在 5—6 kJ/mol 的碰撞能附近, 由于 HF ($v' = 3$) 产物通道的打开, 总反应概率也会突然增大并且随着碰撞能的增大而上升. 这些结果也都与本工作的模拟结果一致.

对于反应物 C—H 键伸缩振动第一激发态的情况, 反应概率随碰撞能的变化曲线与基态反应情况类似: 当碰撞能 $E_c < 0.06$ eV 时, 可以看到许多明显的振荡峰; 随着碰撞能的增大, 反应概率逐渐增大. 不同的是, 当碰撞能 E_c 在 0.06—0.3 eV 范围

内时, 振动激发态的反应概率要小于基态反应; 这一现象与 Zhang 等^[27] 的实验结果在定性上吻合得很好. 定量而言, 理论得到的基态反应概率最大仅为激发态反应概率的 1.5 倍左右, 这与实验结果^[27] 测得的反应激发函数比值 (5—10 倍) 差别仍比较大. 为了实现理论与实验之间的一对一比较, 后续有必要进一步地计算振动激发态的反应积分截面.

Zhou 等^[15] 进行的实验研究表明, 对于振动基态反应, 当碰撞能小于 1.2 kcal/mol (合 0.052 eV) 时, 生成的 HF 产物基本上完全处于 $v' = 2$ 振动态. 为从理论上证明这一点, 图 3 给出了低能碰撞情况下产物通道的非含时波函数. 这里采用了与三原子态-态反应研究中“反应物 \rightarrow 产物”坐标变换类似的方法, 以便更清楚地观察产物的振动态特征. 图 3 中竖直方向为产物反应坐标, 其中下方为反应过渡态区域, 上方为产物渐进区; 水平方向对应于 HF 产物坐标. 图 3(a) 显示了振动基态反应、碰撞能 $E_c = 0.018$ eV 的情况. 由图 3(a) 可知, 在产物渐进区域波函数仅能分辨出 2 个节点, 此时波函数对应于 HF 产物伸缩振动的 $v' = 2$ 态, 这一点与实验观察到的结果^[15] 吻合. 在反应过渡态区域波函数沿着水平方向出现了 3 个明显的节点, 说明在该区域 HF 伸缩振动对应于 $v' = 3$ 激发态; Liu 等^[26] 基于神经网络势能面所进行的六维量子波包模拟也发现了类似的现象, 并将过渡态区 HF ($v' = 3$) 态到产物渐进区 HF ($v' = 2$) 态的转变归结为 Feshbach 共振.

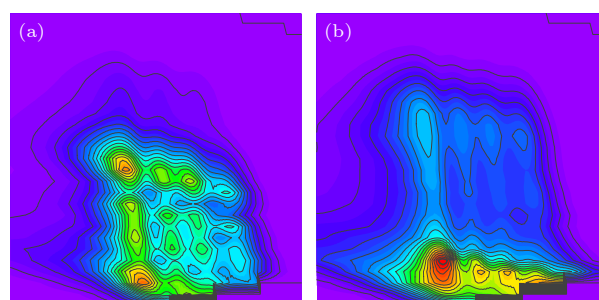


图 3 产物通道的非含时波函数 (a) 振动基态, 碰撞能 $E_c = 0.018$ eV; (b) C—H 键伸缩振动第一激发态, 碰撞能 $E_c = 0.025$ eV; 图中竖直方向和水平方向分别对应散射坐标和 HF 产物坐标

Fig. 3. Time-independent wave function in product channel: (a) Ground vibrational state with collision energy $E_c = 0.018$ eV; (b) the first C—H stretching vibrational excited state with collision energy $E_c = 0.025$ eV. The vertical and horizontal directions correspond to the scattering coordinate and the HF product coordinate, respectively.

量子化学计算结果^[15]表明,对于振动基态反应,当反应碰撞能 $E_c > 1.14$ kcal/mol(0.05 eV), HF($v' = 3$) 产物通道将打开. 我们计算得到这一振动激发态的激发能为 0.369 eV, 这一数值与 Czakó和 Bowman^[35] 使用变分组态相关 (variational configuration interaction) 方法计算得到的结果 2985 cm^{-1} (0.370 eV) 吻合得非常好. 因此,从可资用能量的角度推测,对于 C—H 键伸缩振动第一激发态,即使对于很低的碰撞能,也可能会生成 HF($v' = 3$) 产物. 图 3(b) 显示了 CHD₃ 分子 C—H 键伸缩振动第一激发态、碰撞能 $E_c = 0.025$ eV 时的产物通道非含时波函数. 由图 3(b) 可知,在反应过渡态区域附近,与图 3(a) 中振动基态的情况类似,波函数沿着水平方向也表现为 3 个节点,对应 HF($v' = 3$) 态. 然而,与振动基态情况不同的是,随着产物反应坐标从过渡态区域变化到产物渐进区域,振动激发态反应的产物波函数仍然保留着 3 个节点的特征,对应于 HF($v' = 3$) 产物. 此点与上述基于能量分析的推测结果一致.

为了研究伸缩振动激发抑制 C—H 键断裂的原因,选择两个有代表性的碰撞能,分别为 0.06 eV 和 0.2 eV. 由图 2 可知,当碰撞能 $E_c = 0.06$ eV 时,反应物伸缩振动第一激发态所对应的反应概率明显低于振动基态情况(相对差别~35%);而当 $E_c = 0.2$ eV 时,二者反应概率则非常接近(相对差别约 4%).

采用与之前研究 H+CD₄ 反应^[29] 时类似的做法,图 4 显示了碰撞能 $E_c = 0.06$ eV 时,反应物区域的非含时波函数随反应坐标 R 、入射 F 原子倾

斜角 θ (即图 1 中定义的 θ_1) 变化的情况. 对于反应物处于振动基态的情况(图 4(a)),反应坐标 $R = 9$ Bohr 处的波函数在大倾斜角和小倾斜角区域的分布之间差别不大. 随着趋近于过渡态区域,可发现波函数在大倾斜角区域的分布逐渐增多,即 H 原子逐渐偏离 C—H 键并向 C—D 键靠拢. 类似地, Czakó和 Bowman^[36] 对准经典轨线的统计分析也表明,振动基态情况下入射 F 原子较靠近 C—D 键和较靠近 C—H 键这两种情况的比例大约为 3:1,与 CHD₃ 分子中对应原子数目的比值相近. 图 4(b) 显示了反应物处于 C—H 键伸缩振动第一激发态的情况. 与振动基态情况类似,随着波函数向过渡态区域逐渐靠近,其更加倾向于分布在大倾斜角一端. 不过,与振动基态情况不同的是,当 C—H 伸缩振动模式被激发后,过渡态区域附近的波函数在小倾斜角区域的分布要明显变少;绝大部分波函数分布在大倾斜角区域,并在倾斜角 $\theta = 140^\circ\text{—}160^\circ$ 附近积聚成很高的峰. 这一区别将直接导致 C—H 键伸缩振动激发所对应的 HF 产物生成概率大大减小. 之前 Czakó和 Bowman^[36] 所进行的准经典轨线分析表明: C—H 伸缩振动激发情况下入射 F 原子较靠近 C—D 键和较靠近 C—H 键这两种情况的比例远远高于 D/H 原子数目之比(最高可达 11 左右). 这一点与图 4(b) 中所展示的结果在定性上也是一致的.

图 5 展示了碰撞能 $E_c = 0.2$ eV 时,对应于反应物振动基态和 C—H 键伸缩振动第一激发态的非含时波函数. 对于振动基态的情况(图 5(a)),与低碰撞能结果(图 4(a))类似,反应过渡态处的

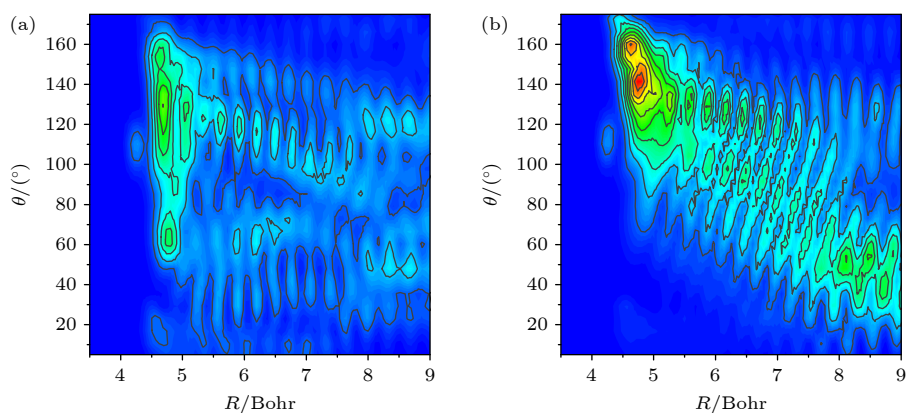


图 4 碰撞能 $E_c = 0.06$ eV 时,反应物区的非含时波函数随反应坐标 R 和入射 F 原子倾斜角 θ 的变化 (a) 振动基态; (b) C—H 键伸缩振动第一激发态

Fig. 4. Time-independent wave functions in the reactant region as a function of reaction coordinate R and the inclination angle θ of incoming F atom at a collision energy of $E_c = 0.06$ eV: (a) Ground vibrational state; (b) the first C—H stretching vibrational state.

波函数同样具有较大的比例分布在小碰撞角区域. 类似地, 对于振动激发的情况 (图 5(b)), 即便是当非常靠近过渡态时, 在小倾斜角区域也仍然分布有较多的波函数, 这一点与图 4(b) 中所示的低碰撞能情况有明显不同. 通过比较图 4(b) 和图 5(b) 可知, 的确可以将 C—H 键伸缩振动激发对 HF 产物通道的抑制作用归结为入射 F 原子相对于 C—H 键的偏离.

为了解释 C—H 键伸缩振动模式被激发时入射 F 原子偏离 C—H 键的原因, 接下来进一步分析不同振动模式下反应的有效势能 (effective potential). 这里借鉴了前人研究 H+H₂O 反应时所采用的分析方法^[37], 将势能对 C—H 键的键长 r 进行平均, 即:

$$\begin{aligned} \bar{U}_{v_1}(Z, \theta) &= \langle U \rangle_{v_1} \\ &= \langle \phi_{v_1}(r) | V(Z, r, \theta) - V^{\text{ref}}(r) | \phi_{v_1}(r) \rangle, \end{aligned} \quad (9)$$

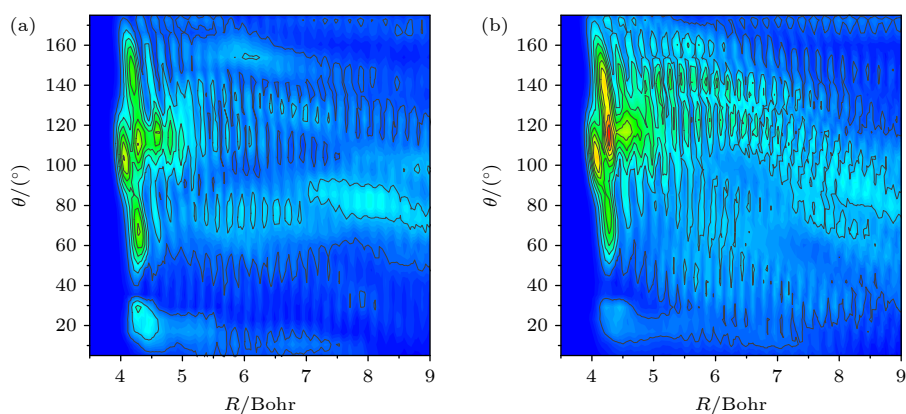


图 5 碰撞能 $E_c = 0.2$ eV 时, 反应物区的非含时波函数随反应坐标 R 和入射 F 原子倾斜角 θ 的变化 (a) 振动基态; (b) C—H 键伸缩振动第一激发态

Fig. 5. Time-independent wave functions in the reactant region as a function of reaction coordinate R and the inclination angle θ of incoming F atom at a collision energy of $E_c = 0.2$ eV: (a) Ground vibrational state; (b) the first C—H stretching vibrational state.

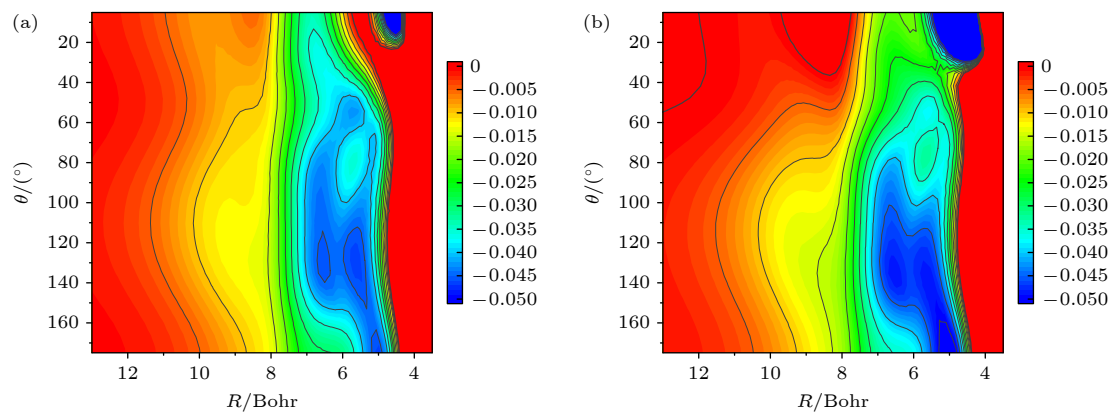


图 6 振动态平均的反应有效势能随反应坐标 R 和入射 F 原子倾斜角 θ 的变化 (a) 振动基态; (b) C—H 键伸缩振动第一激发态

Fig. 6. Averaged effective potential energy over vibrational states as a function of the reaction coordinate R and the inclination angle θ of incoming F atom: (a) Ground vibrational state; (b) the first C—H stretching vibrational excited state.

其中, $\phi_{v_1}(r)$ 是 C—H 键的振动本征函数, $V^{\text{ref}}(r)$ 是 r 方向的参考势. 如图 6 所示, 当反应坐标 R 值较大, 即远离反应过渡态区域时, 反应物振动基态和 C—H 键伸缩振动第一激发态的平均势能之间差别不大. 随着逐渐靠近强相互作用区域, 两个不同振动态对应的势能面均开始向大倾斜角倾斜. 对于振动基态势能面, 小倾斜角和大倾斜角区域之间的差别相对不那么显著; 而当 C—H 键伸缩振动模式被激发之后, 与基态势能面相比, 小倾斜角区域的势能有小幅度的升高, 同时大倾斜角区域的势能则进一步的降低. 从能量优势的角度而言, 振动激发情况下, 波包将更倾向于以类似于“坐滑梯”的方式达到大倾斜角区域, 从而导致了入射 F 原子偏离 C—H 键而向 C—D 键靠近. 这一点同时也印证了 Zhang 等^[27] 之前为解释实验结果所推测的、F 原子与伸缩振动激发的 C—H 键之间相互作用的各向异性改变.

4 结 论

本文采用七维量子含时波包方法研究了反应物振动基态和 C—H 伸缩振动第一激发态的 $F+CHD_3$ 反应动力学. 在总角动量为 0 情况下, 当碰撞能低于 0.06 eV 时振动基态的反应概率曲线上出现许多尖锐的振荡峰, 与前人基于不同减维模型或势能面所得到的理论模拟结果吻合得很好, 支持实验上所推测的动力学共振现象. 当碰撞能低于 0.06 eV 时, 振动激发态的反应概率曲线也表现出类似于振动基态反应的剧烈振荡峰, 暗示此时反应过程中也可能存在动力学共振现象. 计算发现, 对介于 0.06—0.3 eV 之间的碰撞能, 振动激发态反应 HF 产物通道的反应概率低于振动基态反应, 与实验观测结果一致. 与前人的准经典轨线模拟结果类似, 低碰撞能情况下振动激发态反应的非含时波函数在过渡态区域更倾向于分布在大碰撞角附近 (D 原子侧); 而对于高碰撞能情况, 不同振动态下过渡态区域非含时波函数的碰撞角分布之间则差别不大. 对反应有效势能的分析表明, 相对于振动基态的情况, C—H 伸缩振动激发态势能面在大碰撞角区域的能量优势更加明显, 由此导致伸缩振动激发对 HF 产物通道的抑制作用.

参考文献

- [1] Zhang D H, Collins M A, Lee S Y 2000 *Science* **290** 961
- [2] Yang M, Zhang D H, Collins M A, Lee S Y 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 4759
- [3] Zhang D H 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 133102
- [4] Xiao C, Xu X, Liu S, Wang T, Dong W, Yang T, Sun Z, Dai D X, Xu X, Zhang D H, Yang X M 2011 *Science* **333** 440
- [5] Roberto-Neto O, Machado F B C, Ornellas F R 2005 *Chem. Phys.* **315** 27
- [6] Zhou J, Lin J J, Liu K P 2010 *Mol. Phys.* **108** 957
- [7] Czakó G, Bowman J M 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 8306
- [8] Yang J Y, Zhang D, Chen Z, Blauert F, Jiang B, Dai D X, Wu G R, Zhang D H, Yang X M 2015 *J. Chem. Phys.* **143** 044316
- [9] Palma J, Manthe U 2017 *J. Chem. Phys.* **146** 214117
- [10] Ellerbrock R, Manthe U, Palma J 2019 *J. Phys. Chem. A* **123** 7237
- [11] Marjollet A, Inhester L, Welsch R 2022 *J. Chem. Phys.* **156** 044101
- [12] Shiu W C, Lin J J, Liu K P, Wu M, Parker D H 2003 *J. Chem. Phys.* **120** 117
- [13] Shiu W C, Lin J J, Liu K P 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 103201
- [14] Zhou J G, Lin J J, Liu K P 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 8289
- [15] Zhou J G, Lin J J, Liu K P 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 813
- [16] Troya D, Millán J, Baños I, González M 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 5181
- [17] Espinosa-García J, Bravo J L, Rangel C 2007 *J. Phys. Chem. A* **111** 2761
- [18] Czakó G, Shepler B C, Braams B J, Bowman J M 2009 *J. Chem. Phys.* **130** 084301
- [19] Nyman G, Espinosa-García J 2007 *J. Phys. Chem. A* **111** 11943
- [20] Wang D, Czakó G 2013 *J. Phys. Chem. A* **117** 7124
- [21] Westermann T, Eisfeld W, Manthe U 2013 *J. Chem. Phys.* **139** 014309
- [22] von Horsten H F, Clary D C 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 4340
- [23] Qi J, Song H W, Yang M H, Palma J, Manthe U, Guo H 2016 *J. Chem. Phys.* **144** 171101
- [24] Zhao B, Manthe U 2020 *J. Chem. Phys.* **152** 231102
- [25] Chen J, Xu X, Liu S, Zhang D H 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 9090
- [26] Liu S, Chen J, Zhang X R, Zhang D H 2023 *Chem. Sci.* **14** 7973
- [27] Zhang W, Kawamata H, Liu K 2009 *Science* **325** 303
- [28] Czakó G, Shuai Q, Liu K P, Bowman J M 2010 *J. Chem. Phys.* **133** 131101
- [29] Zhang W, Zhou Y, Wu G, Lu Y, Pan H, Fu B, Shuai Q, Liu L, Liu S, Zhang L, Jiang B, Dai D, Lee S Y, Xie Z, Braams B J, Bowman J M, Collins M A, Zhang D H, Yang X 2010 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **107** 12782
- [30] Zhou Y, Fu B N, Wang C R, Collins M A, Zhang D H 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 064323
- [31] Xu X, Chen J, Zhang D H 2014 *Chin. J. Chem. Phys.* **27** 373
- [32] Zhou Y, Zhang D H 2014 *J. Chem. Phys.* **141** 194307
- [33] Li J, Chen J, Zhao Z, Xie D, Zhang D H, Guo H 2015 *J. Chem. Phys.* **142** 204302
- [34] Yang M, Lee S Y, Zhang D H 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 064303
- [35] Czakó G, Bowman J M 2009 *J. Chem. Phys.* **131** 244302
- [36] Czakó G, Bowman J M 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 17534
- [37] Zhang D H, Light J C 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 4544

Quantum dynamics study of C—H stretching vibrational excitation in the $F+CHD_3 \rightarrow HF+CD_3$ reaction*

Zhou Yong[†]

(School of Physics and Electronic Information, Anhui Normal University, Wuhu 241000, China)

(Received 21 November 2023; revised manuscript received 7 March 2024)

Abstract

In recent decades, significant progress has been made in the precise theoretical investigation of gas-phase chemical reactions. Presently, a major challenge in the field of quantum dynamics is to develop the precise methodologies for studying chemical reactions involving more than four atoms. As a typical multi-atomic reaction system, the $F+CH_4$ reaction and its isotopic substitution reactions have attracted widespread attention from both experimental and theoretical perspectives in recent years. Experimental studies on the reaction of $F+CHD_3$ have revealed that the stretching vibration excitation of the C—H bond inhibits the bond dissociation, favoring the formation of $DF+CHD_2$ product channels. In this study, we use a seven-dimensional quantum time-dependent wave packet method to investigate the dynamics of the $F+CHD_3$ reaction in both the reactant vibrational ground state and the first stretching excited state of the C—H bond. In this work, the reaction probabilities under different vibrational conditions are analyzed, showing that when the collision energy is below 0.06 eV, the reaction probability curves exhibit numerous fast-oscillating peaks, supporting the experimentally suggested phenomena of dynamic resonance. In a collision energy range from 0.06 eV to 0.3 eV, the reaction probability for the HF product channel in the vibrational excited state is lower than that in the ground state, which is consistent with experimental observation. Through the analysis of the time-independent wave functions of product channels under low-energy collision conditions, it is found that for reactions involving vibrational ground states, the HF products in the product asymptotic region and the reaction transition state region are in the $v' = 2$ excited state and $v' = 3$ excited state of stretching vibration, respectively, which are consistent with previous experimental observations and six-dimensional quantum wave packet simulations. For reactions involving the first excited state of C—H stretching vibration, the HF products in the product asymptotic region and the reaction transition state region are both in the $v' = 3$ excited state of stretching vibration, which are consistent with the results obtained based on energy analysis. Simulation results indicate that in the case of low-energy collisions, the time-independent wave function for the C—H stretching vibrational excited state tends to be closer to the D atom side in the transition state region. This phenomenon is attributed to the more significant energy advantage of the vibrational excited state potential energy surface in the large collision angle region, explaining the inhibitory effect of stretching vibration excitation on the HF product channel. This study offers important theoretical support for explaining experimental results and contributes to a more in-depth understanding of the influence of vibrational mode excitations on the dynamical processes in poly-atomic reactions.

Keywords: vibrational excitation, reaction probability, resonance phenomenon, inhibitory effect

PACS: 82.20.Bc, 82.20.Kh, 82.20.Wt, 82.20.Xr

DOI: 10.7498/aps.73.20231832

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 22373002, 21873004), the Natural Science Foundation of Anhui Province, China (Grant No. 1708085QB41), the National First-Class Undergraduate Course Project (Atomic Physics) from the Ministry of Education of China, and the Higher Education Provincial Quality Engineering Project from the Department of Education of Anhui Province, China (Grant No. 2019mooc051).

[†] Corresponding author. E-mail: yong.zhou@mail.ahnu.edu.cn

F+CHD₃→HF+CD₃反应C—H伸缩振动激发的量子动力学研究

周勇

Quantum dynamics study of C—H stretching vibrational excitation in the F+CHD₃ → HF+CD₃ reaction

Zhou Yong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 098201 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231832

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231832>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

O⁺+H₂→OH⁺+H反应的动力学研究

Dynamics studies of O⁺ + H₂→ OH⁺ + H reaction

物理学报. 2019, 68(8): 083401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182141>

D + DBr反应的态-态动力学研究

State-to-state dynamics of D + DBr reaction

物理学报. 2020, 69(11): 113401 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200321>

反应量子波包动力学研究

Quantum dynamics studies of the reaction

物理学报. 2022, 71(22): 228201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221155>

采用量子含时波包方法研究H/D+Li₂LiH/LiD+Li反应

H/D + Li₂ LiH/LiD + Li reactions studied by quantum time-dependent wave packet approach

物理学报. 2018, 67(10): 103401 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180324>

基于新CH₂O势能面的反应量子波包动力学

Wave packet quantum dynamics of reaction based on new CH₂O surface

物理学报. 2020, 69(8): 083401 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200132>

含混合气泡液体中声波共振传播的抑制效应

Restraining effect of resonant propagation of acoustic waves in liquids with mixed bubbles

物理学报. 2019, 68(7): 074301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182299>