

DTO 分子反应碰撞的非对称性*

阮文¹⁾²⁾ 罗文浪¹⁾²⁾ 张莉¹⁾ 朱正和^{1)†} 傅依备¹⁾

1) 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065

2) 井冈山大学数理学院, 吉安 343009

(2008 年 4 月 8 日收到, 2008 年 7 月 7 日收到修改稿)

基于 DTO 分子($\tilde{X}^1 A_1$)的氢同位素效应, 得到修正的 Born-Oppenheimer(B-O)理论下多体展式分析势能函数, 用准经典的 Monte-Carlo 轨迹法研究了 $O + DT(O, \rho)$ 的分子反应动力学过程. 结果表明: 在碰撞能量较低时($< 209.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), $O + DT(O, \rho)$ 可以生成寿命络合物 $DTO(\tilde{X}^1 A_1)$, 并且该络合反应是无阈能的, 这一结论与多体项展式理论计算的 DTO 分子势能曲线结果一致. 碰撞能大于 $209.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时, 逐渐出现置换产物 TO 和 DO, 随碰撞能进一步增大, 分子将被完全碰散成 D, T, O 原子. 反应 $O + DT(O, \rho) \rightarrow OD + T$ 和 $O + DT(O, \rho) \rightarrow OT + D$ 是有阈能的反应, 置换产物 TO 和 DO 轨线存在非对称性.

关键词: DTO, 势能函数, 分子反应碰撞, 轨线非对称性

PACC: 3110, 3120, 3130, 3520D

1. 引 言

众所周知, 氘对能源、环保、核材料和军事具有非常重要的意义, 如何从重水中提取氘是当今的一大主要问题. 目前, 从重水中提取氘有多种方法, 如氘水同位素交换^[1-5], 由 D_2 交换分离出 DT, 是通过反应: $D_2(\text{气}) + DTO(\text{蒸气}) \rightarrow DT(\text{气}) + D_2O(\text{蒸汽})$. 长期以来, 人们对水及其同位素分子进行了大量研究, Cheng 等^[6]采用同步加速辐射测定了氢同位素水分子在室温下的吸收光谱; Császár 等^[7]采用 CVRQD 方法获得了 H_2O 和 D_2O 分子的平衡几何结构; Wang 等^[8]研究了 H_2O 分子的势能面及 $OH + D \rightarrow OD + H$ 的交换反应速率常数; Barletta 等^[9]采用 CVRQD 方法获得了 H_2O 及氢同位素水分子的平衡几何结构、正则振动频率及 H_2O 分子的势能面; 我们曾采用密度泛函 B3lyp/6-311 + + g^{**} 方法, 使用多体项展式理论, 结合同位素效应, 得到了 Born-Oppenheimer(B-O) 近似理论下由同位素效应修正的解析势能函数^[10]. 事实上, O 在微量 DT, 以及 D 在微量 OT 存在下的反应过程及机理十分复杂, 有很多问题还未能给出明

确回答. 因此, 进一步开展有关理论研究, 对深入认识这种复杂反应体系机理有积极意义.

密度泛函理论方法(DFT)是研究分子结构及其相作用势、分子微观反应动力学及化学反应过程机理的有效方法. 在这方面进行了很多有益的探索, 建立的计算方法已经应用到 Zr, Co 及 ZrCo 等与氢同位素的反应体系的理论研究^[11, 12], 理论研究结果与实验结果基本一致. 用密度泛函理论方法, 研究分子体系的势能函数, 进而研究反应体系微观分子反应动力学过程, 已经为不少研究者成功应用^[13-19]. 本文在利用密度泛函理论结合同位素效应^[10]和多体项展式理论方法^[20]得到基态 DTO 分子的结构与分子势能函数后, 基于准经典分子反应理论, 研究反应体系微观分子反应动力学过程, 进一步研究 DTO 微观反应过程机理.

2. 同位素效应修正下的 DTO 分子势能函数

本文通过计算同位素分子核的振动能, 修正 B-O 近似下电子能量的方法^[10]来计算 DTO 的力常数. 运用 B3lyp/6-311 + + g^{**} 方法, 在 DTO 平衡键长、键

* 国家自然科学基金联合基金项目(批准号: NSAF10676022)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: ruanwensongyan@126.com

角值两边邻域内选取若干个点,使这些点处于近似谐性振动范围,然后逐一进行单点电子能量和核振动能量计算,用核振动能量修正电子能量获得 DTO 分子的势能值.将势能函数展开成键长和键角的泰勒级

数^[21],用这组修正后的势能值,通过最小二乘法拟合,得到泰勒级数二次项的系数,则可获得 DTO 分子的谐性力常数,计算结果见表 1.

表 1 基态 DTO 的结构与性质参数

平衡几何		离解能 D_e/eV		力常数/a.u					
键长/ \AA		键角($^\circ$)	f_{11}	f_{22}	f_{12}	$f_{\theta 1}$	$f_{\theta 2}$	$f_{\theta\theta}$	
R_1	R_2								
0.962	0.962	105.065	12.306	0.52567	0.53084	-0.0099351	0.020371	0.020539	0.14863

根据原子分子反应静力学原理^[20],DTO(\tilde{X}^1A_1)合理的离解极限为

$$\text{DTO}(\tilde{X}^1A_1) \rightarrow \begin{cases} O(^1D_g) + D(^2S_g) + T(^2S_g), \\ OD(A^2\Sigma^+) + T(^2S_g), \\ OT(A^2\Sigma^+) + D(^2S_g), \\ O(^1D_g) + DT(X^1\Sigma_g^+). \end{cases}$$

故我们考虑 $O(^1D_g)$, OD 和 OT 的激发态 ($A^2\Sigma^+$). 势能函数采用多体项展式理论确定^[20]. 令 R_1, R_2 和 R_3 分别表示 DTO 分子的 DO, TO 和 DT 的键长, 并设基态原子能量为零, 则满足离解极限的多体项展式分析势能函数为

$$\begin{aligned}
 V = & V_0^{(1)}(^1D_g) + V_{DO}^{(2)}(R_1, A^2\Sigma^+) \\
 & + V_{OT}^{(2)}(R_2, A^2\Sigma^+) + V_{DT}^{(2)}(R_3) \\
 & + V_{DO1}^{(3)}(R_1, R_2, R_3),
 \end{aligned}$$

其中 $V_0^{(1)}(^1D_g)$ 为激发态 O 原子的能量, 其值为 1.967 eV ^[22], $R_1 = R_2 = R_{OD}, R_3 = R_{DT}$. 两体项选用 Murrell-Sorbie 势能函数^[16, 18, 20]

$$V = -D_e(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3)\exp(-a_1\rho),$$

式中 $\rho = r - r_e, r, r_e$ 分别为核间距和其平衡距离, D_e 为离解能, a_1, a_2, a_3 为势能函数参数, 两体项参数见表 2. 其势能曲线如图 1, 2. 图中离散点为计算值, 实线为拟合值, 可见两者值符合很好.

表 2 $DT(X^1\Sigma_g^+)$ 和 $OD, OT(A^2\Sigma^+)$ 的离解能及势能函数的系数

	$a_1/\text{\AA}^{-1}$	$a_2/\text{\AA}^{-2}$	$a_3/\text{\AA}^{-3}$	$r_e/\text{\AA}$	D_e/eV
$DT(X^1\Sigma_g^+)$	3.923	3.9067	3.398	0.7414	4.7475
$OD(A^2\Sigma^+)$	5.5667	8.5474	6.9390	1.0124	2.5360
$OT(A^2\Sigma^+)$	5.6436	8.9789	7.1105	1.0124	2.5361

三体项 $V_{DO1}^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$ 一般可写成

$$V_{DO1}^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = PT, \quad (1)$$

(1) 式中的 P 为 (R_1, R_2, R_3) 的多项式. T 为量程函数, 量程函数的一种可能选择为

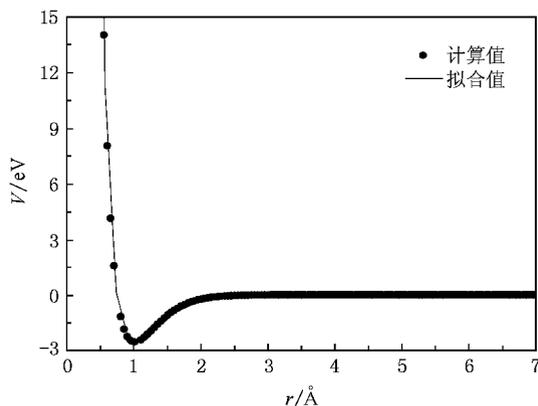


图 1 OD 激发态 ($A^2\Sigma^+$) 的势能曲线

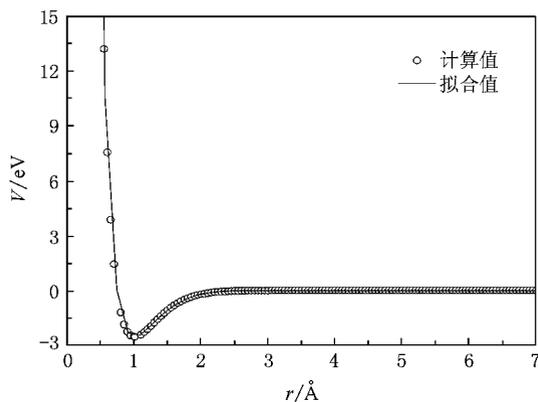


图 2 OT 激发态 ($A^2\Sigma^+$) 的势能曲线

$$T = \Pi[1 - \tanh(\gamma_i S_i/2)], \quad (2)$$

(2) 式中 γ_i 为参数, S_i 为对称内坐标, 当 S_i 趋于无穷大时, T 趋于零, 从而保证当任何一个原子移动无穷远时, $V_{DO1}^{(3)}$ 必为零的条件.

由于三体项需要表示为对称内坐标的函数, 选用 C_{2v} 构型的对称变换矩阵^[23], 以 $R_{1e} = 1.528 \text{ \AA}, R_{2e} = R_{3e} = 0.962 \text{ \AA}$ 为参考点, 则内坐标向对称内坐标的变换如下:

$$\begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{pmatrix},$$

$$\rho_i = R_i - R_i^0 \quad (i = 1, 2, 3), \quad (3)$$

则 (1) 式中 P 和 T 变换为 S_i 的多项式, 其形式如下, 其中 C_i 和 r_i 为三体项参数, 见表 3.

$$\begin{aligned} P &= C_0 + C_1 S_1 + C_2 S_2 + C_3 S_2^2 + C_4 S_3^2 \\ &+ C_5 S_1 S_2 + C_6 S_3^4 + C_7 S_1^2 \\ &+ C_8 S_1 (S_2^2 + S_3^2) + C_9 S_2 S_3^2, \\ T &= [1 - \tanh(\gamma_1 S_1/2)] [1 - \tanh(\gamma_2 S_2/2)] \\ &\times [1 - \tanh(\gamma_3 S_3/2)]. \end{aligned} \quad (4)$$

表 3 DTO 分子三体项分析势能函数的参数

$C_0 = -1.87335$	$C_1 = 1.66980$	$C_2 = 1.35304$	$C_3 = -9.23512$	$C_4 = -5.68742$
$C_5 = 3.78958$	$C_6 = 4.14632$	$C_7 = 0.87668$	$C_8 = -7.90658$	$C_9 = -0.42493$
$\gamma_1 = 1.75$		$\gamma_2 = 1.65$		$\gamma_3 = 2.75$

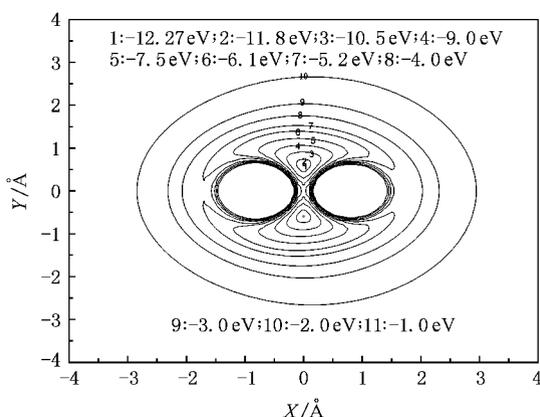


图 3 DTO 分子的旋转等值势能面

DTO 分子的等值势能面如图 3, 把 $R_{DT} = 1.528 \text{ \AA}$ 固定于 X 轴上, O 原子绕 $D-T$ 旋转, 此图再现了 DTO ($\bar{X}^1 A_1$) 的平衡结构的特征. 从等值势能图中可见, 当 O 原子处于键角 $\angle DOT$ 的中心线, 且 $R_{DO} = R_{OT} = 0.962 \text{ \AA}$ 时, 分子的能量最低 (-12.27 eV), 这与 DTO 分子基态的离解能 12.306 eV 及平衡结构特征 $R_{DO} = R_{OT} = 0.962 \text{ \AA}$, $\angle DOT = 105.065^\circ$ 是完全相符的; 存在两个最小点 (即点 1 及其 $X = 0$ 轴对称的点), 均对应于 DTO 分子基态的平衡结构. 另外, 还有两个等价的线性鞍点 ($X \approx \pm 1.80 \text{ \AA}$, $Y = 0.0 \text{ \AA}$, E 约为 -4.60 eV) 位于 DT 的两边. 它表明: 如果 O 原子要从 DT 的两边接近 D 或 T 原子, 则需克服 7.60 eV 的能垒. 以此可以看出 O 原子能比较容易拉长 $D-T$ 键, 再进行内迁移形成 $DTO(C_{2v})$ 分子. 由于存在线性鞍点, 不可能生成线型 $O-D-T$ 或 $O-T-D$ 的稳定产物. 对于生成 $DTO(C_{2v})$ 分子来讲是无阈能的, 但反应具有一定的方向性, 以垂直 $D-T$ 键的方向最为有利. 从两个等价的线性鞍点的位置以及第 7

条等势线的形状可以明显看出 DTO 势能面并不是严格对称的, 这可能是由于氘原子的同位素效应所引起的. 所有这些合理地再现了 DTO 的结构特征.

3. 分子反应动力学计算方法

势能函数确定以后, 由准经典的 Monte-Carlo 轨线法^[19, 20, 24]求解三粒子保守体系的 Hamilton 运动方程. 设三原子体系为 ABC , 其质量分别为 m_A, m_B, m_C , 在直角坐标系下, 它们的坐标分别为 $A(q_1, q_2, q_3)$, $B(q_4, q_5, q_6)$ 和 $C(q_7, q_8, q_9)$. 故三粒子体系的 Hamilton 运动方程有 18 个, 即

$$\begin{cases} \partial H / \partial p_i = \dot{q}_i, \\ \partial H / \partial q_i = -\dot{p}_i, \end{cases} \quad (i = 1, 2, \dots, 9). \quad (5)$$

在质心坐标系下 (5) 式可以分离为质心运动的 Hamilton 函数 H_{CW} 和相对运动的 Hamilton 函数 H_{rel} , 前者包含六个描述质心运动的变量, 后者包含了其余十二个变量. 这样描述粒子相对运动的 Hamilton 方程简化为十二个独立变量的微分方程. 引入广义相对坐标, 经坐标变换, 获得十二个相对运动方程, 即

$$\begin{cases} \partial H_{rel} / \partial P_i = \dot{Q}_i, \\ \partial H_{rel} / \partial Q_i = -\dot{P}_i, \end{cases} \quad (i = 1, 2, \dots, 6). \quad (6)$$

(Q_1, Q_2, Q_3) 表示粒子 C 相对粒子 B 为坐标原点的直角坐标, (Q_4, Q_5, Q_6) 表示粒子 A 相对于分子 BC 的质心为坐标原点的直角坐标, (Q_7, Q_8, Q_9) 表示整个三粒子体系质心的直角坐标. 对应于 Q_j 的共轲动量为 P_j , 上式中 Hamilton 函数 H_{rel} 为

$$\begin{aligned} H_{rel} &= \frac{1}{2\mu_{BC}} \sum_{i=1}^3 P_i^2 + \frac{1}{2\mu_{A,BC}} \sum_{i=4}^6 P_i^2 \\ &+ U(Q_1, Q_2, \dots, Q_6), \end{aligned} \quad (7)$$

其中

$$\frac{1}{\mu_{BC}} = \frac{1}{m_B} + \frac{1}{m_C},$$

$$\frac{1}{\mu_{A,BC}} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B + m_C}.$$

(7)式中, $U(Q_1, Q_2, \dots, Q_6)$ 为分析势能函数, 在实际的势能函数中通常采用以粒子 A, B, C 的相对距离 R_{AB}, R_{BC} 和 R_{CA} 为自变量的显函数, 因此, 必须建立它们之间的关系式, 在质心坐标系中, 经过坐标再变化, 可以建立内坐标 (R_{AB}, R_{BC}, R_{CA}) 表示的势能函数的 Hamilton 运动方程十二个, 粒子相对运动的 Hamilton 函数(7)式变为

$$H_{\text{rel}} = \frac{1}{2\mu_{BC}} \sum_{i=1}^3 P_i^2 + \frac{1}{2\mu_{A,BC}} \sum_{i=4}^6 P_i^2 + V(R_{AB}, R_{BC}, R_{CA}). \quad (8)$$

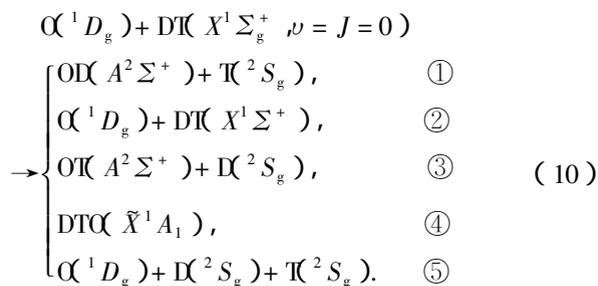
方程(6)中的十二个方程即为质心坐标系中的 ABC 三粒子体系在势能面 $V(R_{AB}, R_{BC}, R_{CA})$ 上运动的运动方程, 通过对这十二个方程进行 Runge-Kutta-Gill 法和 Adams-Moulton 法联合数值求解, 可以确定出 ABC 三粒子体系中碰撞运动的轨线, 从而计算出化学反应的反应截面, 反应阈能、反应活化能以及反应产物的分布和各量子态粒子数分布等信息, 实现从原子分子水平上研究分子反应动力学. 反应截面用下式计算:

$$\sigma_i(E_i, \nu, J) = 2\pi \int_0^{b_{\text{max}}} P(E_i, \nu, J, b) b db = \pi b_{\text{max}}^2 \lim_{N \rightarrow \infty} [N_i(E_i, \nu, J) N(E_i, \nu, J)], \quad (9)$$

式中 N 与 N_i 分别为计算的总轨线与指定生成物的轨线数, b_{max} 为最大碰撞参数, E_i 为初始相对平动能, ν, J 分别为振动和转动量子数. 在计算中 N 取有限值, 其大小由结果所允许误差的范围来确定, 本文实际计算 20000 条轨线. b_{max} 值的确定方法是, 预先给定初始平动能 E_i , 选取一系列碰撞参数进行试算($N_{\text{测算}} = 1000$), 取刚好处于非弹性碰撞和弹性碰撞临界状态时的 b 值即为 b_{max} [25].

4. $\alpha(^1D_g) + \text{DT}(X^1\Sigma_g^+, \nu = J = 0)$ 体系碰撞的结果与分析

对于 $\alpha(^1D_g) + \text{DT}(X^1\Sigma_g^+, \nu = J = 0)$ 体系的碰撞反应产物有 5 个通道, 即



在 O 原子的初始平动能范围为 $E_i = 0.4184 - 1255.20$ kJ/mol 内, $\alpha(^1D_g) + \text{DT}(X^1\Sigma_g^+)$ 反应产物的结果见表 4, 从表 4 可知: 当 O 原子的初始平动能在 $E_i = 0.4184 - 251.04$ kJ/mol 时, $\alpha(^1D_g) + \text{DT}(X^1\Sigma_g^+)$ 反应生成络合物和非弹性散射产物. 当 O 原子的初始平动能在 $E_i \geq 251.04$ kJ/mol 时, $\alpha(^1D_g) + \text{DT}(X^1\Sigma_g^+)$ 反应开始有 OD, $\text{OT}(A^2\Sigma^+)$ 生成. 当 O 原子的初始平动能 $E_i \geq 418.40$ kJ/mol 时, $\alpha(^1D_g) + \text{DT}(X^1\Sigma_g^+)$ 反应产物 O + D + T 开始出现.

我们也可以从 DTO 的解析势能函数分析得出初步的结论. 从 DTO 的旋转图 3 可知, 由于 O 向 DT 分子接近生成 DTO 时, 无论从哪个方向 $\alpha(^1D_g) + \text{DT}(X^1\Sigma_g^+, \nu = J = 0) \rightarrow \text{DT}\alpha(\tilde{X}^1A_1)$ 的反应都是无阈能的放热反应. 所以在较低碰撞能量下, 主要以络合物和非弹性碰撞产物为主.

因为 $\text{DT}(X^1\Sigma_g^+)$ 和 $\text{OD}(A^2\Sigma^+)$ 的键能分别约为 458.063 和 244.686 kJ·mol⁻¹, 因此, 当 O 原子的初始平动能在 $E_i \geq 213.377$ kJ/mol 时, O 原子就可能把 DT 分子的键打断, 与 DT 分子发生交换反应, 生成 OD 或 $\text{OT}(A^2\Sigma^+)$, 因而有①通道或③通道出现. 如果是 O 原子与 HH 碰撞, 则①通道或③通道会对称地出现, 由于 D 与 T 的质量差异, ①通道和③通道出现了不对称性. 这是本文考虑核运动进行修正后的势能函数的结果.

计算还表明反应 $\alpha(^1D_g) + \text{DT}(X^1\Sigma_g^+, \nu = J = 0) \rightarrow \text{OD}(A^2\Sigma^+) + \text{T}(^2S_g)$ 或 $\text{OT}(A^2\Sigma^+) + \text{D}(^2S_g)$ 的吸热约为 2.211 eV = 50.983 kcal/mol, 说明它们是有阈能的吸热反应, 其阈能值大约为 213.50 kJ/mol. 但是, 当相对动能显著增大后, ⑤通道吸热反应轨线增加, 而导致①通道和③通道的轨线数降低. 所以, ①通道和③通道称为表观无阈能反应. 文献 26 指出交换反应 $\alpha(^1D_g) + \text{H}_2(X^1\Sigma_g^+, \nu = J = 0) \rightarrow \text{OH}(A^2\Sigma^+) + \text{H}(^2S_g)$ 在固定 $\text{H}_2(X^1\Sigma_g^+, \nu = J = 0)$ 时, 增大 O 原子的碰撞平动能至 2.5 eV 时也没有发现这个反应的发生. 可见我们的计算结果与文献 26]

的结论具有一致性 ;在很高碰撞能量下 ,O 原子与 D ,T 原子还没来得及重组就很快完全分解 ,则导致

第⑤通道的产物 O + D + T 迅速增多 .

为了确定反应 $\alpha(^1D_g) + D(T(^1\Sigma_g^+, \nu = J = 0))$

表 4 $\alpha(^1D_g) + D(T(^1\Sigma_g^+, \nu = J = 0))$ 产物分布及 b_{\max} 和 σ_r 与初始平动能 E_i 的关系

$E_i/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	通道①	通道②	通道③	通道④	通道⑤	b_{\max}/nm	$\sigma_r\text{①}/\text{nm}^2$	$\sigma_r\text{③}/\text{nm}^2$	$\sigma_r\text{④}/\text{nm}^2$
0.4184		3164		11498		0.4414	0.0000	0.0000	0.4800
4.1840		2979		11997		0.3783	0.0000	0.0000	0.3602
8.3680		3228		12013		0.3581	0.0000	0.0000	0.3175
20.920		4688		11075		0.3312	0.0000	0.0000	0.2421
41.840		9263		7471		0.2285	0.0000	0.0000	0.0732
83.680		15310		3113		0.2225	0.0000	0.0000	0.0263
209.20		19847		77		0.1953	0.0000	0.0000	0.0005
251.04	783	18682	513	7		0.1933	0.0046	0.0030	0.0001
313.80	1931	16863	1201			0.1903	0.0110	0.0068	0.0000
376.56	2704	15978	1313			0.1864	0.0147	0.0072	0.0000
418.40	3711	15088	1196			0.1753	0.0179	0.0058	0.0000
460.24	3956	13944	1180		908	0.1706	0.0167	0.0049	0.0000
502.08	3743	12069	494		3682	0.1659	0.0162	0.0021	0.0000
627.60	2700	12021	201		5064	0.1534	0.0100	0.0007	0.0000
836.80	1373	12058	122		6442	0.1504	0.0049	0.0004	0.0000
1255.20	262	12083	56		7591	0.1403	0.0008	0.0002	0.0000

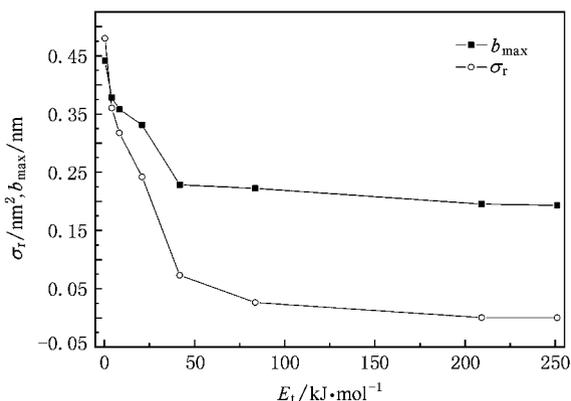


图 4 $\alpha(^1D_g) + D(T(^1\Sigma_g^+, \nu = J = 0)) \rightarrow \text{DTO}$ 的反应截面与初始平动能 E_i 的关系

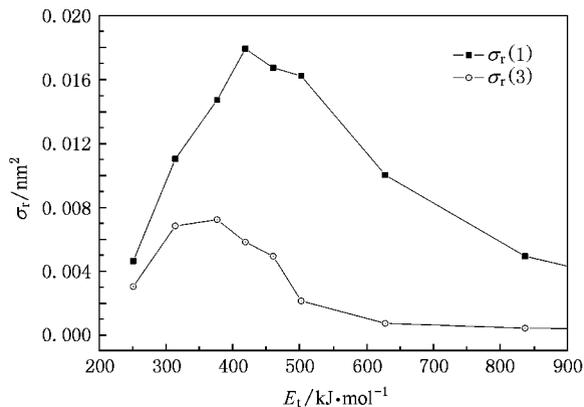


图 5 $\alpha(^1D_g) + D(T(^1\Sigma_g^+, \nu = J = 0)) \rightarrow \text{OD} + \text{T}$ 和 $\text{D} + \text{OT}$ 的反应截面与初始平动能 E_i 的关系

$\rightarrow \text{OD} + \text{T}$, $\text{OT} + \text{D}$ 以及 DTO 的碰撞截面 , 计算了大量 (20000 条) 不同初始状态的碰撞轨线 , 使其具有统计分布的规律 . 计算结果列在表 4 中 , 图 4 和 5 绘出 $\alpha(^1D_g) + D(T(^1\Sigma_g^+, \nu = J = 0)) \rightarrow \text{DTO}$ 和 $\alpha(^1D_g) + D(T(^1\Sigma_g^+, \nu = J = 0)) \rightarrow \text{OD} + \text{T}$ 及 $\text{D} + \text{OT}$ 的反应截面 . 从图 5 和表 4 均可见①通道和③通道两个交换反应是不对称的 .

5. 结论与讨论

利用核振动能量修正电子能量 , 建立体现同位素效应的 DTO 基态势能函数 . 进而用轨线法考察了 $\alpha(^1D_g) + D(T(^1\Sigma_g^+, \nu = J = 0))$ 体系的分子反应动力学过程 . 在计算结果的基础上 , 提出了 $\alpha(^1D_g) + D(T(^1\Sigma_g^+, \nu = J = 0))$ 的反应机理 . 对于重水提氙的研究具有一定的参考意义 .

1. 低能 ($E_i = 0.4184\text{—}251.04 \text{ kJ/mol}$) 碰撞情况下 , $\alpha(^1D_g) + D(T(^1\Sigma_g^+, \nu = J = 0))$ 碰撞反应 , 主要生成 $\text{DTO}(\tilde{X}^1A_1)$ 及非反应碰撞产物 , 不发生 $\text{T}(^2S_g) + \text{OD}(\text{A}^2\Sigma^+)$ 或 $\text{D}(^2S_g) + \text{OT}(\text{A}^2\Sigma^+)$ 交换反应 .

2. 在较高能量 ($E_i \geq 251.04 \text{ kJ/mol}$) 时 , $\alpha(^1D_g) + D(T(^1\Sigma_g^+, \nu = J = 0))$ 反应开始有 OD , $\text{OT}(\text{A}^2\Sigma^+)$ 生成 . 它们是有阈能的吸热反应 , 其阈能值大约为 213.50 kJ/mol . 但是 , 当相对动能显著增大后 , O 原子的初始平动能 $E_i \geq 418.40 \text{ kJ/mol}$, ⑤通道吸热反应

轨线增加,而导致①通道和③通道的轨线数降低.所以,①通道和③通道称为表观无阈能反应.

3. 由于 D 与 T 的质量差异,所以在 DTO 分子

势能面的结构上以及交换反应①通道和③通道的轨线数量和反应截面上出现了不对称的现象.这是本文考虑核运动进行修正后的势能函数的结果.

- [1] Luo Y M , Wang H Y , Liu J 2005 *Atomic Energy Science and Technology* **39** 49 (in Chinese) [罗阳明、王和义、刘俊 2005 原子能科学技术 **39** 49]
- [2] Dan G P , Zeng J H , Ma J G , Wang L X 1999 *Chemical Research and Application* **11** 366 (in Chinese) [但贵萍、曾俊辉、马俊格、王兰新 1999 化学研究与应用 **11** 366]
- [3] Fu Z H , Luo Y M , Wang H Y , Wang C B , Liu J , Han J , Xia X L , Tang L 2004 *Nuclear Techniques* **27** 448 (in Chinese) [傅中华、罗阳明、王和义、王昌斌、刘俊、韩军、夏修龙、汤磊 2004 核技术 **27** 448]
- [4] Lu G D , Jiang G Q , Shen C S 1995 *Fusion Sci. Technol.* **28** 672
- [5] Zhong Z K , Zhang L , Sun Y , Chen Y L , Zhu Z H 2004 *Atomic Energy Science and Technology* **38** 148 (in Chinese) [钟正坤、张莉、孙颖、陈银亮、朱正和 2004 原子能科学技术 **38** 148]
- [6] Cheng B M , Chung C Y , Mohammed Bahou , Lee Y P , Lee L C , Rob van Harrevelt , van Hemert M C 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 224
- [7] Császár A G , Gábor C , Tibor F , Jonathan T , Viktor S , Polyansky O L 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 214305
- [8] Wang W L , Emanuel S , João B 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 074305
- [9] Barletta P , Shirin S V , Zobov N F , Polyansky O L , Tennyson J , Valeev E F , Császár A G 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 204307
- [10] Luo W L , Ruan W , Zhang L , Zhu Z H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4833 (in Chinese) [罗文浪、阮文、张莉、朱正和 2008 物理学报 **57** 4833]
- [11] Luo D L , Jiang G , Zhu Z H , Meng D Q , Xue W D 2001 *Acta Phys. Chim. Sin.* **17** 913 (in Chinese) [罗德礼、蒋刚、朱正和、蒙大桥、薛卫东 2001 物理化学学报 **17** 913]
- [12] Luo D L , Jiang G , Zhu Z H , Meng D Q , Xue W D 2001 *Acta Phys. Chim. Sin.* **17** 626 (in Chinese) [罗德礼、蒋刚、朱正和、蒙大桥、薛卫东 2001 物理化学学报 **17** 626]
- [13] Luo D L , Sun Y , Liu X Y , Jiang G , Meng D L , Zhu Z H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1896 (in Chinese) [罗德礼、孙颖、刘晓亚、蒋刚、蒙大桥、朱正和 2001 物理学报 **50** 1896]
- [14] Wang H Y , Gao T , Yi Y G , Tan M L , Zhu Z H , FU Y B , Wang X L , Sun Y 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 2215 (in Chinese) [王红艳、高涛、易有根、谭明亮、朱正和、傅依备、汪小琳、孙颖 1999 物理学报 **48** 2215]
- [15] Meng D Q , Jiang G , Liu X Y , Luo D L , Zhang W X , Zhu Z H 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1268 (in Chinese) [蒙大桥、蒋刚、刘晓亚、罗德礼、张万箱、朱正和 2001 物理学报 **50** 1268]
- [16] Xue W D , Wang H Y , Zhu Z H , Zhang G F , Zou L X , Chen C A , Sun Y 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2480 (in Chinese) [薛卫东、王红艳、朱正和、张广丰、邹乐西、陈长安、孙颖 2002 物理学报 **51** 2480]
- [17] Li Q , Lu H 2003 *Acta Chem. Sin.* **11** 1881 (in Chinese) [李权、卢红 2003 化学学报 **11** 1881]
- [18] Luo D L , Meng D Q , Zhu Z H 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2438 (in Chinese) [罗德礼、蒙大桥、朱正和 2003 物理学报 **52** 2438]
- [19] Liu X Y , Zhu Z H , Jiang G , Chen H D 2005 *Science in China Series G* **35** 415 (in Chinese) [刘晓亚、朱正和、蒋刚、陈涵德 2005 中国科学 G 辑 **35** 415]
- [20] Zhu Z H , Yu H G 1997 *In Molecular Structure and Potential Energy Function* (Beijing Science Press) (in Chinese) [朱正和、俞华根 1997 分子结构与分子势能函数(北京:科学出版社)]
- [21] Sorbie K S , Murrell J N 1975 *Molecular Physics* **29** 1387
- [22] Moore C E 1971 *Atomic Energy Levels I* (U. S. Government Printing Office , Washington D. C. Reissued) 1971 .
- [23] 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]
- [24] Yu S Q 1983 *Micro-chemical Reaction* (Hefei : Anhui Science and Technology Press) (in Chinese) [俞书勤 1983 微观化学反应(合肥:安徽科学技术出版社)]
- [25] Gao T , Wang H Y , Huang Z , Tan M L , Zhu Z H , Sun Y , Wang X L , Fu Y B 1999 *Chin. J. Atom. Mol. Phys.* **2** 162 (in Chinese) [高涛、王红艳、黄整、谭明亮、朱正和、孙颖、汪小琳、傅依备 1999 原子分子物理学报 **2** 162]
- [26] Yu H G , Chen J Y 1993 *Chin. J. Atom. Mol. Phys.* **4** 2977 (in Chinese) [俞华根、陈极源 1993 原子分子物理学报 **4** 2977]

Asymmetry of molecular reactive collision of the DTO molecules^{*}

Ruan Wen^{1,2)} Luo Wen-Lang^{1,2)} Zhang Li¹⁾ Zhu Zheng-He^{1)†} Fu Yi-Bei¹⁾

1 *Xi Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China*

2 *Xi College of Mathematics and Physics, Jinggangshan University, Ji'an 343009, China*

(Received 8 April 2008 ; revised manuscript received 7 July 2008)

Abstract

Based on the potential energy function which considers the nuclear motion and isotopic effect of DTO ($\tilde{X}^1 A_1$), the atomic and molecular reactive collision for O + DT has been studied by Monte-Carlo quasi-classical trajectory approach. It is shown that the reaction O + DT \rightarrow DTO with a long-lived complex compound has no threshold energy at low collision energy, which agrees with the potential surface. When the collision energy is higher than 209.2 kJ·mol⁻¹, the interchange reactions will start and then increase until DTO molecules are decomposed completely into D, T, O with the collision energy increasing. The interchange reactions O + DT(0,0) \rightarrow OD + T and O + DT(0,0) \rightarrow OT + D have corresponding threshold energies. The trajectories and collision section of interchange reactions show asymmetrical distribution which corresponds to the potential surface.

Keywords : DTO, potential energy function, molecular reactive collision, asymmetrical distribution

PACC : 3110, 3120, 3130, 3520D

^{*} Project supported by the National Natural Science Associated Foundation of China (Grant No. 10676022).

[†] Corresponding author. E-mail : ruanwensongyan@126.com