

多原子分子量子反应动力学的半刚性振转靶模型研究^y

杨茂友, 张少龙, 张恽慈

(山东师范大学物理系, 山东 济南 250014)

摘要: 介绍一种多原子分子反应动力学的量子力学处理方法——半刚性振转靶模型. 这种模型对于精确计算某些多原子分子间的碰撞是十分有用的. 同时还介绍了绝热近似的方法.

关键词: 半刚性振转靶模型; 绝热近似; 多原子分子

中图分类号: O571.5 文献标识码: A

1 引言

多原子分子化学反应的精确计算是分子反应动力学领域的一个主要课题. 处理分子反应散射的全量子方法可分为不含时(TI)方法与含时(TD)方法. 不含时方法导致计算量(正比于 N^3 , N 是体系基函数的个数)非常大, 如此大的计算量限制了该方法的应用, 长期以来, 一直停留在 3 原子反应体系上. 20 世纪 90 年代提出的含时波包法^[1,2], 使得计算量仅正比于 N^α ($1 < \alpha < 2$), 从而使 4 原子反应体系的 6 维计算成为可能. 作为进一步的发展, 本文用半刚性振转靶(SVRT)模型^[3]来处理更多原子分子的反应散射. 它适用于参加反应的分子中有一个键很弱, 而且反应结束后分为两块的多原子分子.

在基本的 SVRT 模型中, 分子裂块内部结构是固定不变的. 但是对一个分子, 反应碰撞过程中从反应物组态变化到生成物组态, 它的内部结构不变是不合理的. 我们用绝热近似对基本的 SVRT 模型进行了修正.

2 SVRT 分子的哈密顿

下面, 我们用字母 T 表示靶分子和它相关的量, 字母 R 表示入射的反应物分子. 在 SVRT 模型中, 靶分子 T 和 R 之间一个一般的反应碰撞可表示为:



其中 $T = B - C$. 在 SVRT 模型中, 我们把靶分子 T

处理为一个半刚性转子, 这个转子由 B 和 C 两个刚性部分组成(见图 1). B 和 C 能沿通过它们质量中心的坐标 r 做一维振动. 除了 B 和 C 的相对运动外, 分子 T 就象一个刚性转子在 3 维空间中运动(当 r 的值确定以后). 忽略其它内部运动而造成的影响, 用绝热修正进行处理.

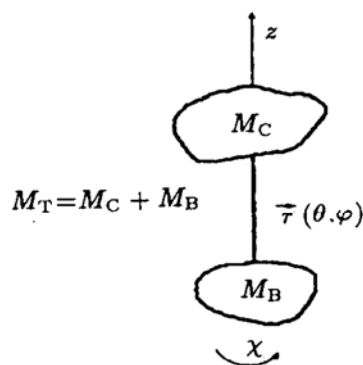


图 1 靶分子的 SVRT 模型

SVRT 模型的哈密顿形式为:

$$\hat{H}_T = \frac{1}{2} \sum_{ij} \hat{\Pi}_i G_{ij} \hat{\Pi}_j - \frac{\hat{L}^2}{2\mu_T} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_T(r), \quad (2)$$

这里第一项是分子 T 的转动能, 第二项是 B 和 C 两部分的相对平动能, $V_T(r)$ 是 B 和 C 的相互作用势, 在体定坐标系中 $i, j = 1, 2, 3$ 相应于 x, y, z 坐标轴, 矩阵 G_{ij} 是坐标 r 的函数且它和角动量算符 $\hat{\Pi}_i$ 对易.

^y 收稿日期: 2002 - 03 - 14; 修改日期: 2002 - 05 - 31

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10174046); 山东省自然科学基金资助项目(Y99A04)

作者简介: 杨茂友(1975-), 男(汉族), 山东商河人, 研究生, 主要从事原子与分子物理的研究.

3 多原子分子-多原子分子反应的 SVRT 模型

3.1 基本的 SVRT 模型

反应物分子 T 和 R 都是一个复杂的多原子分子, 其质量为 M_T 和 M_R . 最简单的处理方法是把这些反应物看为刚性不对称的转子. 整个体系的哈密顿为:

$$\hat{H}_{pp} = -\frac{\eta^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\hat{L}^2}{2\mu R^2} + \hat{H}_T + \hat{H}_R + \hat{V}, \quad (3)$$

其中变量 R 是分子 T 和 R 之间相对质量中心的距离, \hat{L} 是轨道角动量算符, μ 是碰撞体系的约化质量, 第一项为分子 T 和 R 的相对平动能, 第二项是反应体系的转动能, 第三、四项为分子 T 和 R 的内部哈密顿, \hat{V} 是分子 T 和 R 的相互作用势. 相互作用势 \hat{V} 依赖于 7 个内部坐标. 它们是: $(R, r, \theta_T, \chi_T, \theta_R, \chi_R, \phi)$, 其中 $\phi = \varphi_R - \varphi_T$, φ_R 和 φ_T 分别是分子 R 和 T 的欧勒角 $\Omega_R = (\varphi_R, \theta_R, \chi_R)$ 和 $\Omega_T = (\varphi_T, \theta_T, \chi_T)$ 中定义的方位角. (见图 2). 这样方程 (3) 定义的多原子分子-多原子分子反应的 SVRT 动力学模型包含了 7 个自由度.

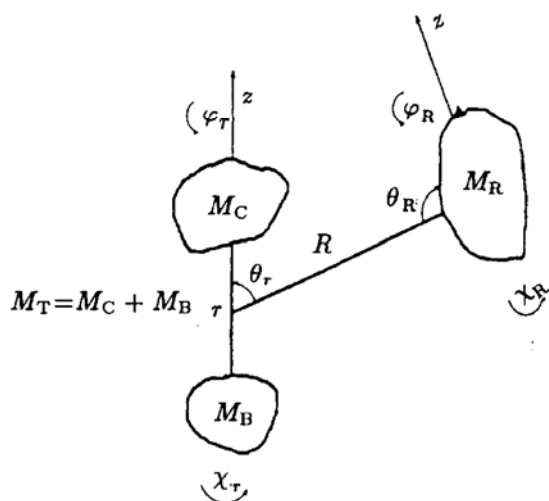


图 2 多原子分子-多原子分子反应的 SVRT 模型

我们解薛定谔方程:

$$i\eta \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = H \Psi(t). \quad (4)$$

选择适当的基函数展开, 就能解出波函数 $\Psi(t)$.

3.2 绝热 SVRT 模型

在实际情况下, 反应过程中分子 T 和 R 的内部结构会改变. 例如, 某个实际的键角可能从母分子 T 的一个初始值变到裂块 B 和 C 的一个最终的值. 在这个意义上, 调节动力学模型内部结构的变化来正确描述反应是必要的. 基本的 SVRT 模型已经是包含了 7 个自由度的耦合方程, 通过包含靶分子的更多的内部自由度能提高计算的精确度, 但由于振动角动量耦合, 靶分子的动能算符更加复杂, 计算量急剧上升, 从而使实际的计算目前无法实现. 应用绝热近似, 既可适当考虑了分子 B 和 C 的内部结构, 又避免了计算中自由度数目的增加.

在推广的 SVRT (Generalized SVRT, GSVRT) 中, 多原子分子-多原子分子反应的一般哈密顿为:

$$\hat{H}_{pp}^g = -\frac{\eta^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\hat{L}^2}{2\mu R^2} + \hat{H}_T^g + \hat{H}_R^g + \hat{V}. \quad (5)$$

方程 (5) 对内部振动波函数求平均获得绝热 SVRT 的体系哈密顿:

$$H_{pp}^a = \langle \Lambda \Phi_K^T \Lambda \Phi_K^R \Lambda | \hat{H}_{pp}^g | \Lambda \Phi_K^T \Lambda \Phi_K^R \Lambda \rangle, \quad (6)$$

其中, 内部振动波函数用绝热振动波函数 $\Phi_K(q_K | r)$ 来描述, 表示 r 一定时, 第 K 个振动模式的内部振动波函数, q_K 为第 K 个模式的内部振动坐标, 通过解绝热振动方程可得绝热振动波函数. 绝热 SVRT 模型通过裂块内部振动来纠正反应坐标 r 的改变, 在反应碰撞过程中, 就能描述裂块 B 和 C 内部结构的变化.

3.3 单原子分子-多原子分子反应的 SVRT 模型

当多原子分子-多原子分子反应中反应分子 R 是一个单原子时, 计算中自由度可以由 7 维减少到 4 维, 我们选它们为 (R, r, θ, χ) (见图 3). 类似地, 在推广的 GSVRT 模型中, 整个单原子分子-多原子分子反应哈密顿取如下形式:

$$\hat{H}_{pp}^g = -\frac{\eta^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\hat{L}^2}{2\mu R^2} + \hat{H}_T + \hat{V}, \quad (7)$$

通过绝热近似修正, SVRT 模型的哈密顿为:

$$H_{pp}^a = \langle \Phi_1 \Lambda \Phi_1 | \hat{H} | \Phi_1 \Lambda \Phi_1 \rangle. \quad (8)$$

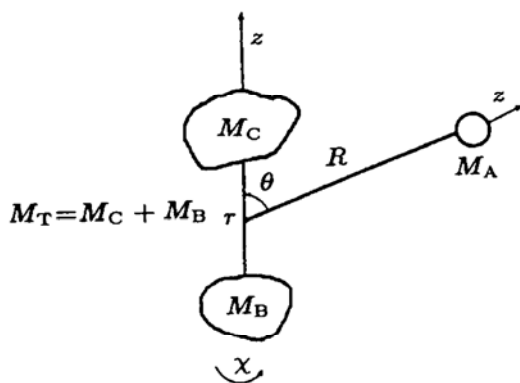


图 3 单原子分子-多原子分子反应的 SVRT 模型

4 展望

用多原子分子的 SVRT 模型能处理某些复杂分子的反应碰撞动力学问题. 计算中仅仅使用了有限个自由度. 既然 SVRT 模型能较好地描述复杂分子

的转动, 那么空间立体动力学效应也能被正确地反映出来, 这对研究大分子反应动力学是至关重要的. 对单原子分子-多原子分子反应, SVRT 模型仅包含 4 个自由度, 当前已进行了严格的数值计算, 如 $H + H_2O$, D_2O 的计算结果^[4]. 经过改善的绝热 SVRT 模型给出了一个更符合实际的描述, 它用纠正反应坐标的变化来描述裂块内部结构的变化, 给出了反应的过渡态和反应势垒更精确的表达.

我们现在购置了几台工作站, 正在进行 $H + CD_4$ 反应体系的动力学计算, 并且初步得出了一些计算结果. 证明了 SVRT 模型在单原子分子-多原子分子反应中的有效性. 同时也为多原子分子-多原子分子反应的研究提供了参考. 待进一步积累经验后, 我们将用 SVRT 模型重点进行多原子分子-多原子分子反应体系的量子动力学计算.

参 考 文 献:

- [1] Zhang Y C etc. Time-dependent Wave Packet Calculation for State-to-state Reaction of $Cl + H_2$ Using the RPD Approach[J]. J Chem Phys, 2001, **115**: 8 455.
- [2] Zhang J Z H. Theory and Application of Quantum Molecular Dynamics [M]. Singapore: World Scientific, 1998.
- [3] Zhang J Z H. The Semirigid Vibrating Rotor Target Model for Quantum Polyatomic Reaction Dynamics[J]. J Chem Phys, 1999, **111**: 3 929.
- [4] Zhang D H. First-principles Theory for the $H + H_2O$, D_2O Reactions [J]. Science, 2000, **290**: 961.

The Study of the SVRT Model of Quantum Polyatomic Reaction^{*}

YANG Maoyou, ZHANG Shaolong, ZHANG Yrui

(Department of Physics, Shandong Normal University, Jinan 250014, China)

Abstract: In this paper, we report the SVRT model of the polyatomic molecule reaction. This model may be powerful for the calculation of some polyatomic molecule collision. By introducing the adiabatic approximation method, the SVRT model may be improved and may describe the polyatomic reaction more reasonably.

Key words: SVRT model; adiabatic approximation ; polyatomic molecule

^{*} Foundation item: National Natural Science Foundation of China(10174046); Natural Science Foundation of Shangong Province(Y99A04)