

## 原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的科研成果。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本声明的法律责任由本人承担。

论文作者签名： 路路 日期： 2008.5.26

## 关于学位论文使用授权的声明

本人完全了解山东大学有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留或向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅；本人授权山东大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文和汇编本学位论文。

(保密论文在解密后应遵守此规定)

论文作者签名： 路路、导师签名： 李双亭 日期： 2008.5.26

## 中文摘要

近些年来, 散射共振态的研究一直是化学动力学研究的一个重要的前沿课题。散射共振态在大多数化学反应中起决定性的作用, 它控制了化学反应的分支比, 产物的能量分布和角分布等重要的特征性质。对于探索各类化学反应的详细机理, 提高反应体系中不同能量形式(平动能, 转动能, 振动能和电子激发能等等)的利用率, 以及如何控制化学反应的方向及速率等各类研究, 均需要对化学中的散射共振态进行详细的考察和分析。化学反应的散射共振态是一种综合的量子效应, 主要包含量子化学理论和反应散射理论两方面的综合研究。其中, 化学反应的各类势能面是研究散射共振态的最基本也是最重要的工具, 通过对势能面的计算和分析, 可以获得散射共振态的各类特征性质, 如共振能, 共振宽度或共振寿命等等。最近对于散射共振态的实验研究的飞速发展, 更是大大地推动了理论化学家对于散射共振态的研究。其中, Neumark 等人的光分离光谱研究和 K.P. Liu 等人的交叉分子束实验更是取得了重大的成就, 对此学科的发展意义非凡。而对于散射共振态的理论研究还有很多问题尚未解决。

本论文对原子与多原子反应体系的散射共振态做了动力学的理论研究。文中介绍了散射共振态研究的历史背景, 共振态的不同类型, 以及目前对散射共振态的实验研究和理论研究的发展现状。而后, 关注了该领域发展的最新动态, 以及对散射共振态研究的发展前景。然后详细介绍了目前研究散射共振态的理论方法。理论研究主要包括势能面的构建和量子反应散射理论对散射共振态的计算。然后介绍了偏分势能面的理论基础和构建方法, 如何利用偏分势能面研究化学反应的散射共振态。

其中还介绍了一种新的计算共振态寿命的方法, 即对反应体系过渡态寿命矩阵的构建, 以使我们可以对共振态的寿命等重要特性进行直接计算。在第一节中我们详细讨论了构建寿命矩阵的理论依据, 并与实验上和理论上常用的共振态寿命的计算方法进行比较。而后, 我们针对  $Br + HBr(v) \rightarrow BrH(v') + Br$  重—轻—重的对称性体系, 在构建的偏分势能面的基础上, 利用该理论方法, 进行的相应的动力学研究, 取得了许多散射共振态的特征数据, 并且很好地解释了实验中散射

共振态的研究结果。通过构建这些体系的偏分势能面，详细讨论了散射共振态寿命等重要特性，并将计算结果与文献报道的数据对照分析，对这类体系散射实验现象给出了较好的理论解释。

关键词：原子与多原子反应体系，散射共振态，偏分势能面，量子反应散射，散射共振态寿命矩阵。

## ABSTRACT

In recent years, the research on the scattering resonance state is always the important frontier work in the chemical dynamics research area. The scattering resonance state shows definitive application in most chemical reactions because it controls some key properties of the reaction system, *i.e.*, the ratio of the products, the distribution of the energy and the space of the products. It is necessary to study and analyze the scattering resonance states in detail for exploring the detailed mechanism of the chemical reactions, increasing the ratio of the utilization of all kinds of the energy forms (translational energy, rotational energy, vibrational energy and electric excited energy, *etc.*) and how to control the direction and the velocity of the chemical reaction.

The scattering resonance state in the chemical reactions is an integrative quantum effect and mainly involves the synthetical research of the quantum chemistry theory and the reactive scattering theory. Above all, the potential energy surface (PES) of the chemical reaction is the most important tool for the research on the scattering resonance states. By the calculation and the analysis of the PES, we can obtain much information about the scattering resonance states, such as, the resonance energy, the resonance width and the lifetime of the resonance.

In most recent years, the rapid developments of the experimental research on the scattering resonance states accelerated the theoretical research work consumedly. The most remarkable achievements are the high-resolution threshold photodetachment spectroscopy results of the D M Neumark *et al.* and the crossed molecular beams experiments performed by Kopin Liu. They made the extraordinary contributions in the dynamic research area. But there are still lots of unsolved problems of the theoretical research on the scattering resonance states.

In this dissertation, the scattering resonance states in several heavy-light-heavy reactive systems are analyzed with the dynamic theory. The main contents are introduced as follows.

A new method to calculate the lifetime of the resonance states is developed in this paper. With the PPES of target reactions, the lifetime matrix of the reactive system in the transition region is constructed; so as to we can calculate some characters of the scattering resonance states, such as, the resonance lifetime directly. In section 1, the theoretical basis for the construction of the lifetime matrix is discussed in detail, and the common calculational methods in the experimental aspect and the theoretical aspect are compared with each other. Depending on the construction of the PPES, the relevant dynamic research on the four HBrH system,  $Br + HBr(v) \rightarrow BrH(v') + Br$  is performed with this theoretical method. And we obtained some characteristic data that well explained the achievement of the experimental research on the scattering resonance states.

Keywords: the reactive system of single and mass atoms, the scattering resonance state, the partial potential energy surface, quantum reactive scattering, the lifetime matrix of the scattering resonance state

## 第一章 绪论

在散射共振态的理论研究中，势能面是至关重要的辅助工具。化学反应中的各种特性，比如反应的趋向和难易程度，反应路径的过渡态性质，反应的分支比，以及产物的空间分布和角分布等等，均可由势能面通过相关量子散射计算得到。最初的势能面[1]均是由半经验方法得到的，而到目前为止，已经有较多的简单反应体系的 *ab initio* 势能面[2]为大家所公认。但是，对于四原子以上的反应体系或者包含重原子（如 I, Br 等）的三原子反应体系[3]，若要直接由 *ab initio* 方法来建立完全势能面（Complete potential energy surface）还是很困难的。所以目前绝大多数的 *ab initio* 势能面都包含相当的近似，比如绝热近似或者减少某些维度（比如转动自由度）等等[4, 5]。

采用 Born-Oppenheimer 近似，体系的核运动方程可表示为[6]

$$[\hat{T}_n + U_n^{(c)}(\vec{R}) - E]\Psi(\vec{R}) = -\sum_m C_{nm}(\vec{R})\Psi_m(\vec{R}) \quad (1)$$

其中， $\hat{T}_n$  为核动能算符， $U_n(\vec{R}) = U_n^{(c)}(\vec{R}) + C_{nm}(\vec{R})$ ， $\vec{R}$  为全体核坐标的集合， $\Psi_n(\vec{R})$  为核波函数， $C_{nm}(\vec{R})$  为  $n$  与  $m$  电子态之间的耦合系数。显然，当不计电子态之间的耦合（即假定反应体系发生在单一势能面上，通常为电子基态）时，(1) 式可简化为

$$(\hat{T}_n + U(\vec{R}) - E)\Psi(\vec{R}) = 0 \quad (2)$$

$U(\vec{R})$ （因为  $n=0$ ，不再写下标）即通常所说的（电子）基态势能面，在给定总能量  $E$  的基础上求解 (2) 式（需要选定合适的坐标系），得到散射波函数  $\Psi(\vec{R})$ ，反应散射体系的全部信息都包含在  $\Psi(\vec{R})$  中，通过渐近态分析，便可计算反应几率、截面、速度常数及产物的态分布和空间分布等化学反应的若干特征性质。

势能面  $U(\vec{R})$  是反应体系全体核构型的函数，可称其为完全势能面，是在固定核构型下，求解反应体系的电子运动 Schrödinger 方程 (Eq.3) 而获得。

$$\hat{H}_c \Phi_n(\vec{r}, \vec{R}) = U_n(\vec{R}) \Phi_n(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3)$$

其中  $\hat{H}_c = \hat{T}_c + V(\vec{r}, \vec{R})$ ,  $\vec{r}$  为电子坐标的集合,  $V(\vec{r}, \vec{R})$  包括电子-电子, 电子-核及核-核间作用势。当反应体系中原子核的数目大于 3 时, (3) 式的精确求解非常困难。然而, 对于分析动力学问题的某些特殊方面, 不一定需要考虑全体核坐标, 可能只需要某些感兴趣的核坐标或反应体系的某些自由度, 就能够把问题讨论清楚, 因此很多相关的近似方法[7, 8]得以建立。

由于化学反应中散射共振态的形成只与反应坐标(对应于沿反应路径的平动模式)和振动坐标(对应于与反应坐标垂直的各激发等级的振动模式)有关, 而与其它自由度(如转动模式等)关系不大, 所以我们将振动自由度耦合到反应坐标上, 并将由此方法建立的势能面称作偏分势能面(Partial potential energy surface)[9]。而后, 我们在偏分势能面的基础上, 求解反应体系的 Schrödinger 方程, 构建了散射共振态的寿命矩阵[10], 并对散射共振态的相关性质作了动力学的研究。

散射共振态在化学反应中具有极其重要的意义, 它控制着反应的分支比和产物的空间分布和量子态分布等重要的动力学量。而共振寿命则是衡量散射共振态稳定性的主要物理量之一。对于共振态寿命的研究目前已经发展了许多理论计算方法和实验测量手段, 成为分子反应动力学领域的新的知识增长点。

### 1. 1 共振态寿命的实验测量

早在 1980 年代, Y. T. Lee 等人[11]就通过对  $F + H_2(v) \rightarrow F + H_2(v')$  反应的交叉分子束研究, 得到反应截面随碰撞能的振荡曲线, 并由此验证 Kuppermann, Schatz 等人的理论计算结果。而后, Kendrick 等人[12]观测到  $H + D_2 \rightarrow HD + D$  反应体系在碰撞能为 0.94eV 左右存在一个宽的共振态, 并给出了该体系的积分散射截面(图 1)。

Kopin Liu 等人[13]用类似方法对  $F + HD \rightarrow FH + D$  反应进行了研究, 并通过其积分散射截面结果(图 2a), 观测到了该反应存在散射共振态的实验证据, 并将其与 Stark-Werner 势能面(SW-PES)的计算结果(图 2b)相比较, 使散射共振态在化学反应中是否存在的问题终于有了确切的答案。

而后, Kopin Liu 等人[14]发展了该实验方法, 利用他们精良的分子束装置, 得到了许多新的反应体系的微分散射截面和积分散射截面, 特别是对  $F + CH_4$  反应体系[15]的测量, 得到了过渡态各伸缩振动的结构特征, 为进一步研究该类反应体系的散射共振态提供了有效的实验证据。但是, 由于他们的研究体系, 如  $H + D_2$ ,  $F + H_2$  等, 反应过程中生成的是较宽的共振态, 其共振寿命非常短, 通过对反应截面的分析估计其共振寿命值大约为  $5 \sim 10 fs$  左右, 所以上述实验研究的共振态研究并没有给出共振寿命的计算结果。而在实验上, 第一个可靠的共振态寿命的数据来自于 Neumark 等人[16]的  $IHI^-$  光分离光谱。他们通过前驱负离子 ( $IHI^-$ ) 的高分辨阈值光分离光谱来研究  $I + HI(v=0) \rightarrow IH(v'=0) + I$  反应的散射共振态, 并由非对称伸缩振动 ( $v_3'=0$ ) 对应的谱峰宽度推算出该反应性共振态的寿命范围是  $120 \sim 180 fs$ 。

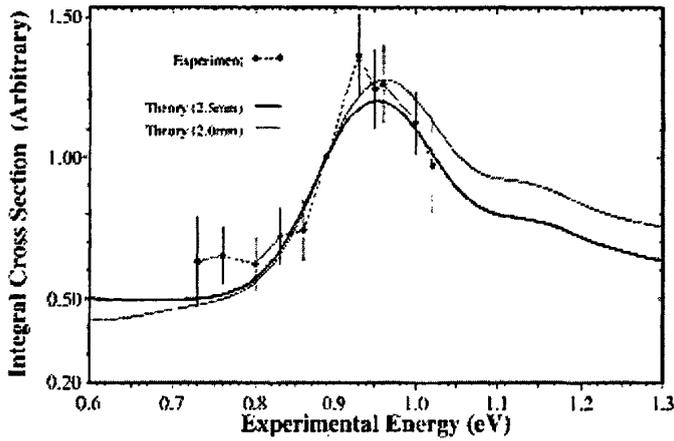
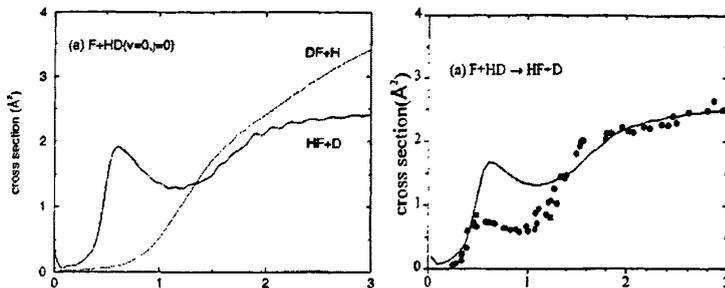


图 1  $H + D_2 \rightarrow HD + D$  反应体系的积分散射截面

引自文献[12] Kendrick, B.K., et al., *Phys. Rev. Lett.* 2000, 84: 4325-4328.



(a) Kopin Liu 实验结果

(b) SW-PES 计算结果

 图 2  $F + HD \rightarrow FH + D$  反应体系的积分散射截面

 引自文献[13] Skodje, R.T., *et al.*, *J. Chem. Phys.*, 2000, 112(10): 4536-4552.

另外, Zewail[17]由于创立“飞秒化学”而获得了 Nobel 化学奖。他们利用该实验技术研究了大量反应(包括物理,化学甚至生物化学反应)的过渡态的性质,确定了各类反应体系的过渡态的时间尺度。虽然 Zewail 等人是从反应的过渡态进行研究,并未涉及共振态的概念,但是他们的研究成果为散射共振态的研究提供了非常重要的信息。

## 1. 2 共振态寿命的理论计算

1973 年, Kuppermann 等人[18]用量子散射理论对共线的  $H + H_2$  反应体系的计算中发现,其鞍点区域的对称性伸缩振动的振动周期大于  $1.66 \times 10^{-14}$  sec,因此推断一定有较长寿命的状态生成,预言了化学反应中散射共振态的存在。随后,由他们创建的紧耦合微分方程(Closed-Coupled Differential Equation, CCDE)方法应用于许多原子-双原子气相反应(如  $H + H_2$ ,  $F + H_2$ ,  $X + HX$  等)的量子散射计算,由反应几率峰的宽度来估算共振态的寿命。例如,在超球坐标下计算了  $I + HI(v=0) \rightarrow IH(v'=0) + I$  反应[19]的几率随碰撞能的变化曲线(图 3),由图 3 我们可以看到第一振动峰非常尖锐,表明该共振态的寿命很长。

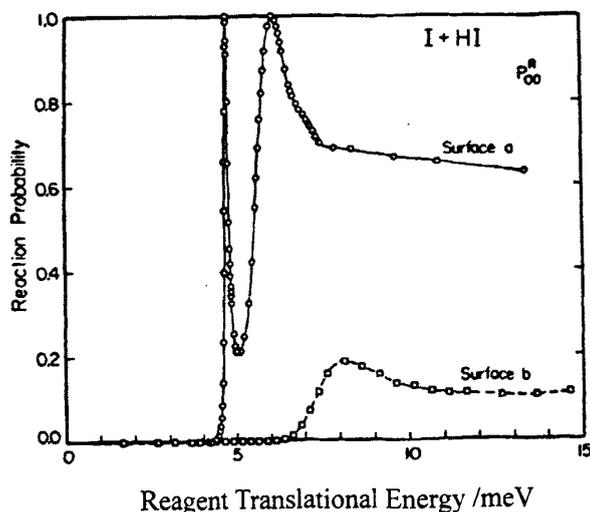


图 3 在两个相似的势能面 (a 和 b) 上得到的共线交换反应  $I + HI(v=0) \rightarrow IH(v'=0) + I$  的反应几率  $P_{00}^R$  随初始平动能的变化曲线

引自文献[19] J A Kaye, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 1981, 77: 573-579.

Miller 等人[20]在 Kohn 变分法的基础上发展了散射矩阵变分法 (Scattering Matrix Variational method), 通过对散射矩阵元  $S_{n_1 n_2}^{\alpha_1 \alpha_2}$  的变分操作

$$S_{n_1 n_2}^{\alpha_1 \alpha_2}(\tilde{\Psi}) = \text{ext} \left\{ C_{n_1 n_2}^{\alpha_1 \alpha_2} + \frac{i}{\hbar} \langle \tilde{\Psi}_{\alpha_2 n_2} | H - E | \tilde{\Psi}_{\alpha_1 n_1} \rangle \right\} \quad (1)$$

得到了若干气相碰撞态-态反应的几率、反应截面等重要动力学信息。随后 John Z H Zhang 等人[21]将该方法程序化, 并计算了  $H + H_2$ ,  $D + H_2$  和  $F + H_2$  等若干反应体系的散射矩阵, 在学术界受到了高度的评价。同时, 蔡政亭等人[22,23]将该方法应用到  $M + I_2 \rightarrow M^+ + I_2^-$  ( $M = Na, K, Cs$ ) 等离子对生成反应, 分析了该类反应的多电子态势能面 (图 4) 的交叉机理[24], 得到许多重要的动力学信息。

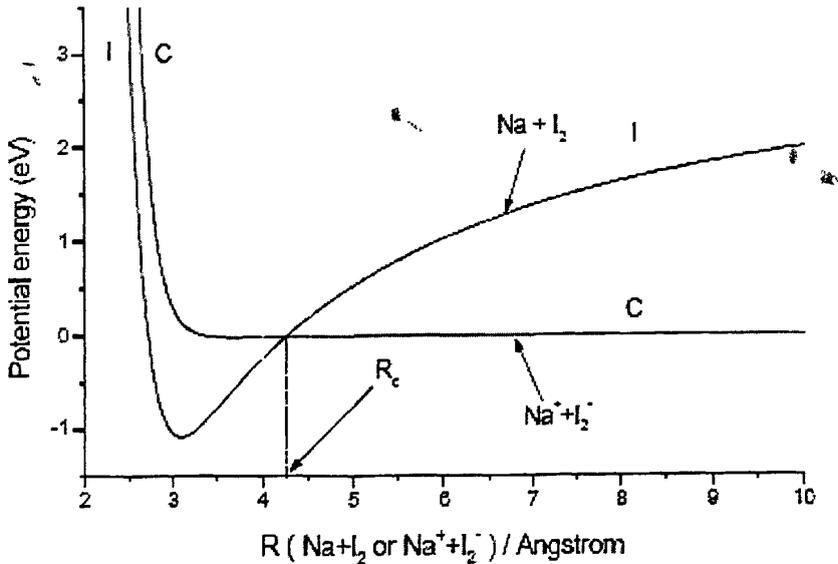


图 4  $Na + I_2$  反应体系中中性态和离子态的势能曲线

引自文献[24] Z T Cai, *et al.*, *J. Chin. Chem. Soc.*, 2003, 50: 703-706.

邓从豪等人[25]在 Miller 的 S 矩阵变分法的基础上, 提出了排列通道线性组合-散射波函数方法 (Linear Combination of Arrangement Channel-Scattering

Wavefunction, LCAC-SW), 该方法类似于用原子轨道线性组合来表示分子轨道的方法 (LCAO-MO), 用散射体系的反应性和非反应性排列通道的线性组合来表示散射体系的波函数, 即

$$\Psi = u_{0\alpha n}(r_\alpha)\varphi_{\alpha n}(R_\alpha) + \sum_{\substack{\alpha'n' \\ l' \neq 0, \alpha' = a, b, b}} C_{\alpha'n'l'} u_{\alpha'n'l'}(r_{\alpha'})\varphi_{\alpha'n'}(R_{\alpha'}) \quad (2)$$

由于该方法中避免了繁琐的变分过程, 从而大大简化了计算。而后在若干 *ab initio* 势能面上利用 LCAC-SW 方法研究了  $H + H_2$ ,  $F + H_2$  等体系, 得到了较好的动力学计算结果。该方法也曾推广至离子对生成反应的两电子态势能面耦合的体系, 图 5 是我们用 LCAC-SW 方法计算的  $Na + I_2 \rightarrow Na^+ + I_2^-$  离子对生成几率的结果[26], 表明在电子传输过程(将电子看作一个一个质量非常轻的粒子, 则该反应也属于重-轻-重反应体系)中也存在共振态。

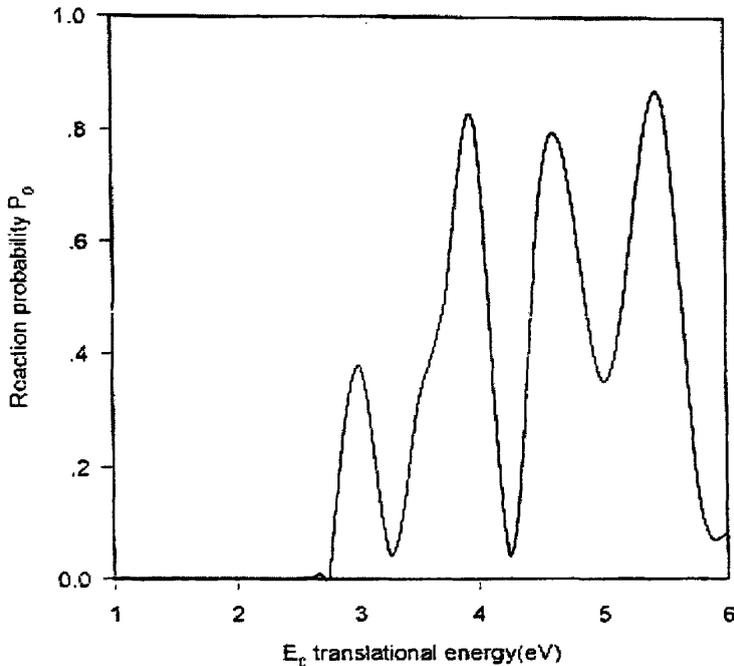


图 5  $Na + I_2 \rightarrow Na^+ + I_2^-$  体系反应几率  $P_0$  随初始平动能的变化曲线

引自文献[26] W Y Ma, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, 304: 117-120.

以上理论计算方法都是非含时的量子散射计算, 目前较完善的含时方法是 John Z H Zhang 等人[27]提出的含时波包传播法 (Time-dependent wave packet propagation, TDWPP)。此方法的出发点是求解含时 Schrödinger 方程

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi \quad (3)$$

在选定初始波包  $\Psi(0)$  后, 利用相关公式进行传播, 到达设定的边界后便得到终态波包, 而后经过 Fourier 变换, 得到稳态波函数, 最后可由下式计算选态反应几率

$$P_{v_0, l_0}(E) = \frac{\hbar^2}{\mu_r} I_m \left| \langle \Psi_{v_0, l_0, E}^+ \left| \delta(r - r_0) \frac{\partial}{\partial r} \right| \Psi_{v_0, l_0, E}^+ \right\rangle \right| \quad (4)$$

Zhang 等人用此方法计算了许多体系的选态反应截面, 对于这些反应体系的反应机理给出了合理的量子散射理论的解释。许多其他研究组也用此方法作了相关计算, 比如 K L Han 等人[28]利用该方法研究了  $Cl + D_2$  反应, 分别在 G3 势能面[29]和 BW2 势能面[30]上进行了 TDWPP 计算, 给出了反应几率(图 6)和散射截面等诸多信息, 验证了该计算模型的可行性和准确性。

目前, TDWPP 方法已经被推广至四原子以上的反应体系, 并且对于态-态几率和态-态反应截面的计算也都取得了较好的成果。TDWPP 方法已经成为分子反应动力学的重要发展方向, 前景值得期待。

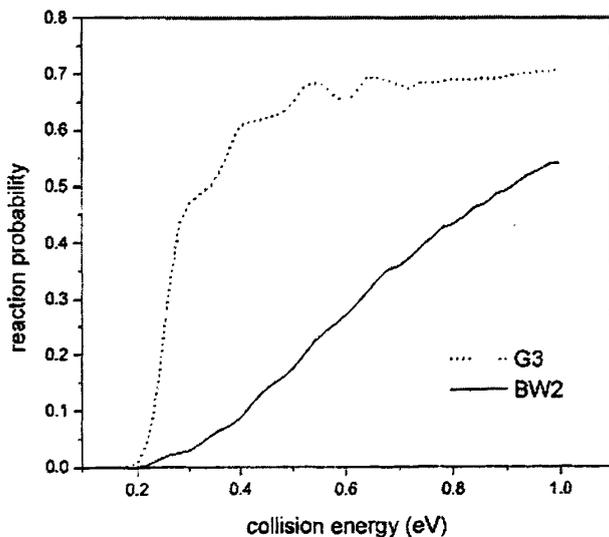


图 6  $Cl + D_2$  反应基态总反应几率随碰撞能的变化曲线

(实线是 BW2 势能面的结果, 虚线是 G3 的结果)

引自文献[28] B H Yang, et al., *J. Chem. Phys.*, 2000, 113: 1434-1440.

上述方法都给出了散射共振态合理的理论解释和计算结果,但是这些方法都是通过反应几率~碰撞能曲线或是反应截面~碰撞能曲线的峰宽来估算共振态寿命,而不是对共振态寿命进行“直接”的计算。

### 1.3 共振态寿命的直接计算方法

动力学共振或 Feshbach 共振是化学反应动力学中最诱人的现象之一[1]。这里,“共振”一词是指化学反应过程中生成的暂稳态或准束缚态,也称散射共振态。散射共振态控制着化学反应的分支比,产物的空间分布和量子态分布等,研究散射共振态可以有效地提高各种能量形式(指平动,振动,转动等)的利用率,因此成为化学反应动力学的前沿课题之一。2000年, Liu[31]等用转动束源-交叉分子束装置测量了  $F + HD$  和  $H + D_2$  等原子+双原子分子反应的激发函数(即积分截面随碰撞能变化的曲线),证明了这些反应中存在共振现象确凿无疑, Schatz[32]称之为近20年来分子反应动力学领域中最重大的进展之一。此后 Liu[33]的研究组相继研究了  $F + CH_2$ ,  $F + CD_2$ ,  $F + CHD_2$  多原子分子反应中的共振,大大丰富了化学反应性共振的研究内容和范围,引起了化学反应动力学理论计算和实验测量研究的广泛兴趣。Feshbach 共振最重要的力学量是共振寿命。

迄今为止,计算共振寿命的方法大都是间接的方法,即由反应几率~碰撞能曲线  $P_{mn}(E)$  (或激发函数  $\sigma_{mn}(E)$ ) 的峰宽  $\Gamma$  的倒数进行估算[34]。正如 Larionov[35]评论的那样:用  $1/\Gamma$  来估算共振态寿命时,对于较宽的共振(相当于短寿命),可以给出平均寿命的近似值,但对于窄的共振(相当于长寿命)往往很难精确地测量(或计算)  $\Gamma$ ,因此也就无法给出精确的寿命值。Larionov[35]等由 Boltzmann-Uehling-Uhlenbeck(B-U-U)公式给出了一个适合于核-核散射共振态寿命的计算方案,这是对共振态寿命进行直接计算的方法,但核-核散射只涉及到平动自由度,并不适合化学反应中的 Feshbach 共振。我们提出了一种直接计算化学反应散射共振态寿命的新方法,并对存在长寿命散射共振态的  $I + HI(v=0) \rightarrow IH(v'=0) + I$  [36]反应进行了实际计算,取得了比较理想的结果。

该方法建立在偏分势能面的基础上(关于偏分势能面的概念及计算细节参见文献[36]),即对  $A + BC \rightarrow AB + C$  三原子共线反应,将振动自由度  $\rho$  耦合到平动

坐标  $s$  上, 得到偏分势能面

$$V(s) = V_1(s) + \varepsilon_n(s) \quad (1)$$

其中

$$\varepsilon_n(s) = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \omega(s) \quad (2)$$

及

$$\omega^2(s) = \frac{1}{\mu} \frac{\partial^2 V(\rho; s)}{\partial \rho^2} \Big|_s \quad (3)$$

这里  $V(\rho; s)$  无须给出全维势, 而是需要它对  $\rho$  的二阶导数; 因此,  $V(s)$  可用合适的基组进行 *ab initio* 计算。在  $V(s)$  的基础上求解反应体系沿反应坐标的平动运动方程

$$\hat{H}_s \xi_n(s) = \sum_{n'} G_{nn'}(s) \xi_{n'}(s) \quad (4)$$

其中

$$\hat{H}_s = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \eta^{-1} \frac{\partial}{\partial s} \eta^{-1} \frac{\partial}{\partial s} \right) - E + V_0(s) + \varepsilon_n(s) \quad (5)$$

$V_0(s)$  为  $s$  在最低能量反应路径上对应的能量,

$$G_{nn'}(s) = \left\langle \varphi_n(s; \rho) \left| -\frac{\hbar^2}{2\mu} \eta^{-1} \frac{\partial}{\partial \rho} \eta \frac{\partial}{\partial \rho} \right| \varphi_{n'}(s; \rho) \right\rangle_{\rho} \quad (6)$$

$G_{nn'}(s)$  为振动非绝热项,  $\varphi_n(s; \rho)$  为振动本征函数, (3) 式的积分对  $\rho$  进行。

(2) 式中  $\eta = 1 + \kappa(s)\rho$ , 当最低能量反应途径的曲率  $\kappa(s)$  很小时, 可取  $\eta = 1$ ; 当在过渡区域振动能级间隔较宽时, 可取振动绝热模型, 即  $G_{nn'}(s) = 0$  是一个好的近似。

$\xi_n(s)$  包括实部  $X_n(s)$  和虚部  $Y_n(s)$ , 其初值由入射能量  $E$  来确定, 即

$$\begin{cases} X_n(s) = \sin(k_n s + \delta_n(s; E)) \\ Y_n(s) = \cos(k_n s + \delta_n(s; E)) \end{cases} \quad \text{开通道} \quad (7)$$

及

$$\begin{cases} X_n(s) = e^{k_n s} \\ Y_n(s) = e^{-k_n s} \end{cases} \quad \text{闭通道} \quad (8)$$

由于  $\varepsilon_n(s)$  是一条很难解析表达的曲线, 因此方程 (1) 只能采用数值传播方法来求解, 经过数值传播  $X_n(s, E)$ ,  $Y(s, E)$  至  $s=0$ , 即碰撞络合物的渐进态, 根据 B-U-U 公式,  $A + BC(n) \rightarrow AB(n') + C$  反应的散射共振态寿命表达为矩阵形式:

$$\tau_{res} = \hbar \frac{d}{dE} \begin{pmatrix} \delta_{00} & \delta_{01} & \cdots & \delta_{0n} \\ \delta_{10} & \delta_{11} & \cdots & \delta_{1n} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \delta_{n0} & \delta_{n1} & \cdots & \delta_{nn'} \end{pmatrix} \quad (9)$$

式中  $\delta_{mm'}$  为  $A + BC(n) \rightarrow AB(n') + C$  态-态反应的本征相移因子。公式 (5) 具有普遍意义, 但  $\delta_{mm'}$  包含有直接贡献和对共振的贡献两部分详细讨论见文献[1]。需要强调的是, 在我们直接计算共振寿命的方法中, 本征相移因子  $\delta_{mm'}$  是由过渡态碰撞络合物的渐进态波函数求得的, 而不是来自产物的渐进态波函数。传统上, 先由产物渐进态波函数计算反应几率 (或激发函数), 再由几率峰 (或激发函数) 峰宽的倒数来估算共振态寿命。但散射共振态是暂稳态或准束缚态, 也就是过渡态碰撞络合物的本征态。显然, 我们提出的直接计算共振寿命的方法, 更加符合化学反应碰撞过程生成暂稳态的物理事实。

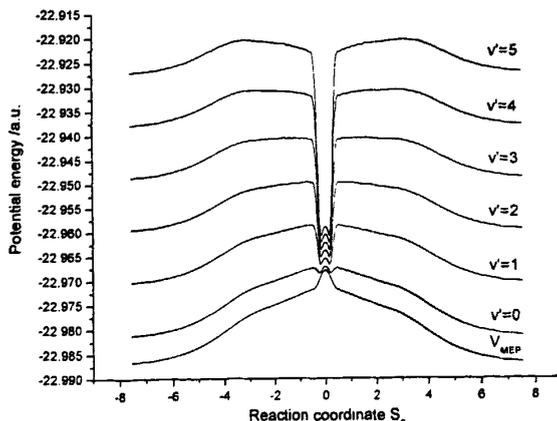


图 7  $I + HI(v) \rightarrow IH(v') + I$  体系的偏势势能面[36]

从  $I + HI(v=0) \rightarrow IH(v'=0) + I$  反应体系的偏分势能面曲线簇 (见图 7) 可以看到,  $V_1(s)$  (最低能量反应途径  $V_{mep}$ ) 上不存在浅阱, 也就是说由此无法判断散射共振态的生成, 但从  $V(s) = V_1(s) + \varepsilon_n(s)$  曲线簇来看, 当  $n > 0$  时, 则在  $s = 0$  附近 (即势能面的强相互作用区或过渡区) 都出现了阱, 文献上称为动力学 Eyring 湖 (dynamic “Eyring Lake”)[1], 而正是这些动态 Eyring 湖俘获了体系而生成暂稳态或散射共振态。由 (9) 式计算了  $I + HI(v=0) \rightarrow IH(v'=0) + I$  反应的第一散射共振态寿命 (既由  $\delta_{00}(E) \sim E$  曲线计算而得) 为 200fs, 这与 Neumark[37] 的光分离光谱曲线估算值 180fs 非常接近, 与实验数值相比, 其实际相对误差仅为 11%。Zare[38] 曾说, 化学动力学家应该重点地关注化学反应中的共振, 找到更合适的理论和实验研究方法, 以便更深刻细致地弄清化学反应中究竟发生了什么。因此, 我们提出了一种直接由过渡态波函数构建共振态的寿命矩阵的方法, 其主要过程是采用自然碰撞坐标, 在偏分势能面上求解散射体系沿反应坐标的 Schrödinger 方程, 由过渡态波函数的相移因子随初始碰撞能的变化率来构建寿命矩阵, 这是一种散射共振态寿命的直接计算方法, 它反映了化学反应过渡态碰撞络合物的振动动力学特征。

## 参考文献

- [1] Kuppermann A., *Reactive scattering resonances and their physical interpretation: The vibrational structure of the transition state*, in “Potential Energy Surface and Dynamics Calculations” [M], Ed. by D.G. Truhlar, Plenum Publishing Corp., 1981, New York, P. 375-420.
- [2] Althorpe S C, Clary D C, Quantum scattering calculations on chemical reactions [J], *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2003, 54: 493-529.
- [3] Bowman J M, Schatz G C, Theoretical studies of polyatomic bimolecular reaction dynamics [J], *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1995, 46: 169-195.
- [4] Nyman G, Clary D C, Vibrational and rotational effects in the  $Cl+HOD \rightarrow HCl+OD$  reaction [J], *J. Chem. Phys.*, 1994, 100: 3556-3567.
- [5] Clary D C, Nyman G, Hernandez R, Mode selective chemistry in the reactions of

- OH with HBr and HCl [J], *J. Chem. Phys.*, 1994, 101: 3704-3714.
- [6] 笛野高之 (著), 谭辉玲, 罗渝然, 林培琰 (译), 基元反应动力学 [M], 重庆大学出版社, 1985 年.
- [7] Levine, R.D.; Wu, S.-F. Resonances in reactive collisions: Computational study of the H+H<sub>2</sub> collision [J], *Chem. Phys. Lett.* 1971, 11(5): 557-561.
- [8] LeRoy R J, Bernstein R B, Shape resonances and rotationally predissociating levels: The atomic collision time-delay functions and quasibound level properties of H<sub>2</sub> [J], *J. Chem. Phys.*, 1971, 54: 5114-5126.
- [9] Sun X M, Wang H Y, Cai Z T, Feng D C, Bian W S, Partial potential energy surface and its applications in reactive resonances [J], *J. Theor. Comp. Chem.*, 2004, 3: 543-553.
- [10] Wang H Y, Sun X M, Cai Z T, Feng D C, Direct method for the calculation of the lifetime of the reactive scattering resonance states, unpublished.
- [11] Lee Y T, Shen Y R, Studies with crossed laser and molecular beams, *Phys. Today*, 1980, 33: 52-60.
- [12] Kendrick, B.K.; Jayasinghe, L.; Moser, S.; Auzinsh, M.; Shafer-Ray, N. Observation of Predicted Resonance Structure in the  $H + D_2 \rightarrow HD(v'=0, j'=7) + D$  Reaction at a Collision Energy of 0.94 eV [J], *Phys. Rev. Lett.* 2000, 84: 4325-4328.
- [13] Skodje, R.T.; Skouteris, D.; Manolopoulos, D.E.; Lee, S.-H.; Dong, F.; Liu, K.P.; Observation of a transition state resonance in the integral cross section of the F + HD reaction [J], *J. Chem. Phys.*, 2000, 112(10): 4536-4552.
- [14] Lin, J.J.; Zhou, J.; Shiu, W.; Liu, K.P., State-Specific Correlation of Coincident Product Pairs in the F + CD<sub>4</sub> Reaction [J], *Science*, 2003, 300: 966-969.
- [15] Shiu, W.; Lin, J.J.; Liu, K.P.; Wu, M.; Parker, D.H., Imaging the pair-correlated excitation function: The F + CH<sub>4</sub> → HF(v<sup>f</sup>) + CH<sub>3</sub>(v=0) reaction [J], *J. Chem. Phys.* 2004, 120(1): 117-122.
- [16] Waller, I. M.; Kitsopoulos, T. N.; Neumark, D. M. Threshold photodetachment spectroscopy of the iodine atom + hydrogen iodide transition-state region [J], *J.*

- Phys. Chem.* 1990, 94(6): 2240-2241.
- [17] Zewail, A.H. Femtochemistry: Recent Progress in Studies of Dynamics and Control of Reactions and Their Transition States [J], *J. Phys. Chem.* 1996, 100(25): 12701-12724.
- [18] Schatz G C, Kuppermann A, Role of direct and resonant (compound state) processes and of their interferences in the quantum dynamics of the collinear H+H<sub>2</sub> exchange reactions, *J. Chem. Phys.*, 1973, 59: 964-965.
- [19] Kaye J A, Kuppermann A, Collinear quantum mechanical probabilities for the I+HI→IH+I reaction using hyperspherical coordinates, *Chem. Phys. Lett.*, 1981, 77: 573-579.
- [20] Miller W H. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1990, 41: 245-281.
- [21] Zhang J.Z.H, Miller, W.H. *J. Chem. Phys.*, 1988, 88: 4549-4555.
- [22] Deng, C.H.; Cai, Z.T.; Feng, D.C., *Chin.J.Chem.Phys.(in Chinese)* 1990.3: 291-296.
- [23] Feng, D.C.; Cai, Z.T.; Deng, C.H.; *Acta Chin.Sin. (in Chinese)*, 1998, 56: 956-960.
- [24] Cai, Z.T.; Ma, W.Y.; Sun, X.M.; et al., *J.Chin.Chem.Soc.*, 2003, 50: 703-706.
- [25] Deng, C.H.; Feng, D.C.; Cai, Z.T.; *Science in China(series B)*, 1994, 37: 330-335.
- [26] Ma, W.Y.; Cai, Z.T.; Deng, C.H., *Chem.Phys.Lett.*, 1999, 304: 117-120.
- [27] Zhang D H, Zhang J Z H. "Time- dependent quantum dynamics for gas-phase and gas-surface reactions", in "*Dynamics of molecules and chemical reactions*" [M]. Ed. by R.E. Waytt, , John, Z.H. Zhang, Marcel Dekker Inc., New York. 1996. 231-272.
- [28] Yang B H, Gao H T, Han K L, Time-dependent quantum dynamics study of the Cl+H<sub>2</sub> reaction, *J.Chem.Phys.*, 2000, 113: 1434-1440.
- [29] Allison T C, Lynch G C, Truhlar D G, Gordon M S, *J. Phys. Chem.*, 1996. 100: 13575.
- [30] Bian W S, Werner H J, Global *ab initio* potential energy surfaces for the ClH<sub>2</sub> reactive system, *J. Chem. Phys.* 2000, 112: 220-229.
- [31] Skodje R.T., Skouteris D. Manolopoulos D.E., Lee S.H., Dong F., Liu K., *J. Chem. Phys.*, 2000, 112: 4536

- [32] Schatz G.C., *Science*, 2000,288:1599
- [33] Shiu W., Lin J.J., Liu K., *Phys. Rev. Lett.*, 2004,92:103201
- [34] Schatz G.C., kuppermann A., *J.Chem.Phys.*, 1973,59:964
- [35] Larionov A.B., Effenberger M., *Phys. Rev.C*, 2002,66,054604
- [36] H. Wang, X Lu, X. Sun, Z. Cai, D. Feng. New calculation method on the lifetime of the reactive scattering resonance states, *Chem. Phys. Lett.*, 2007, 443, 369.
- [37] Waller I.M., Kitsopoulos T. N., Neumark D.M., *J. Phys. Chem.*, 1990,94, 2240
- [38] Zare R.N., *Science*, 2006,311,1383

## 第二章 理论部分

### 2.1 共振态简介

在散射共振态的理论研究中,势能面是至关重要的辅助工具。化学反应中的各种特性,比如反应的趋向和难易程度,反应路径的过渡态性质,反应的分支比,以及产物的空间分布和角分布等等,均可由势能面通过相关量子散射计算得到。最初的势能面[1]均是由半经验方法得到的,而到目前为止,已经有较多的简单反应体系的 *ab initio* 势能面[2]为大家所公认。但是,对于四原子以上的反应体系或者包含重原子(如 I, Br 等)的三原子反应体系[3],若要直接由 *ab initio* 方法来建立完全势能面(Complete potential energy surface)还是很困难的。所以目前绝大多数 *ab initio* 势能面都包含相当的近似,比如绝热近似或者减少某些维度(比如转动自由度)等等[4, 5]。

采用 Born-Oppenheimer 近似,体系的核运动方程可表示为[6]

$$[\hat{T}_n + U_n^{(c)}(\vec{R}) - E]\Psi(\vec{R}) = -\sum_m C_{nm}(\vec{R})\Psi_m(\vec{R}) \quad (1)$$

其中,  $\hat{T}_n$  为核动能算符,  $U_n(\vec{R}) = U_n^{(c)}(\vec{R}) + C_{nm}(\vec{R})$ ,  $\vec{R}$  为全体核坐标的集合,  $\Psi_n(\vec{R})$  为核波函数,  $C_{nm}(\vec{R})$  为  $n$  与  $m$  电子态之间的耦合系数。显然,当不计电子态之间的耦合(即假定反应体系发生在单一势能面上,通常为电子基态)时,(1)式可简化为

$$(\hat{T}_n + U(\vec{R}) - E)\Psi(\vec{R}) = 0 \quad (2)$$

$U(\vec{R})$  (因为  $n=0$ , 不再写下标) 即通常所说的(电子)基态势能面,在给定的总能量  $E$  的基础上求解(2)式(需要选定合适的坐标系),得到散射波函数  $\Psi(\vec{R})$ , 反应散射体系的全部信息都包含在  $\Psi(\vec{R})$  中,通过渐近态分析,便可计算反应几率、截面、速度常数及产物的态分布和空间分布等化学反应的若干特征性质。

势能面  $U(\vec{R})$  是反应体系全体核构型的函数,可称其为完全势能面,是在固

定核构型下，求解反应体系的电子运动 Schrödinger 方程 (Eq.3) 而获得。

$$\hat{H}_e \Phi_n(\vec{r}, \vec{R}) = U_n(\vec{R}) \Phi_n(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3)$$

其中  $\hat{H}_e = \hat{T}_e + V(\vec{r}, \vec{R})$ ， $\vec{r}$  为电子坐标的集合， $V(\vec{r}, \vec{R})$  包括电子-电子，电子-核及核-核间作用势。当反应体系中原子核的数目大于 3 时，(3) 式的精确求解非常困难。然而，对于分析动力学问题的某些特殊方面，不一定需要考虑全体核坐标，可能只需要某些感兴趣的核坐标或反应体系的某些自由度，就能够把问题讨论清楚，因此很多相关的近似方法[7, 8]得以建立。

受迫振动的运动方程在经典力学[9]中表示为

$$X'' + \omega_0^2 X = h \sin(\omega_1 t) \quad (4)$$

其中， $\omega_0$  为该受迫振子的固有角频率， $\omega_1$  为外加场的角频率， $h$  为外加场的振幅。

(4) 式的通解为

$$X(t) = A \sin(\omega_0 t + \varphi) + \frac{h}{\omega_0^2 - \omega_1^2} \sin(\omega_1 t) \quad (5)$$

当  $\omega_1 = \omega_0$  时，(5) 式可以转化为：

$$X(t) = A \sin(\omega_0 t + \varphi) + \frac{ht}{2\omega_0} \cos(\omega_0 t) \quad (6)$$

由上式我们可以看出，当外场角频率与振子的固有角频率相等时，受迫振子的振幅随时间  $t$  的增加而单调增加，就形成了所谓的共振现象。

而在量子力学[10]中，一维势散射的 Schrödinger 方程为

$$\begin{cases} X''(r) + \left( \kappa^2 - \frac{2\mu V_0}{\hbar^2} \right) X(r) = 0 & r < a, \quad X(0) = 0 \\ X''(r) + \kappa^2 X(r) = 0 & r > a \end{cases} \quad (7)$$

该方程组的解用几率幅表示为：

$$A^2 = \frac{1}{\sin^2(Ka) + \frac{K^2}{\kappa^2} \cos^2(Ka)}, \quad \kappa > K_0 \quad (8)$$

式中

$$K_0 = \sqrt{\frac{2\mu v_0}{\hbar^2}}, K = \sqrt{\kappa^2 - K_0^2}, \kappa = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2\mu E} \quad (9)$$

通过上式我们可以看出, 当  $Ka = n\pi$  时, 几率振幅达到极大值, 而当

$$Ka = \left(n + \frac{1}{2}\right)\pi \quad (n=1,2,3\cdots)$$

时, 几率振幅为极小值, 因此, 称  $Ka = n\pi$  时的状态

为散射共振态。由 (6) 式可知, 散射共振态的生成与碰撞能  $E$  及散射势  $V_0$  都存在着密切的关系。

上世纪五十年代, 物理学家首先开展了对共振态的实验研究工作。他们将一类寿命极短的强子称为共振态, 并且在实验中发现当入射粒子能量取某一确定值时, 散射或反应的截面突然增大, 截面随能量的变化曲线和力学中的共振曲线完全类似。用量子力学可以证明, 这种共振现象的出现是由于在该能量附近, 入射粒子与原子核结合成为一个亚稳复合核, 该类粒子被称作共振态。在该研究领域, Luis W Alvarez 作出了杰出的贡献, 并因此获得了 1968 年的 Nobel 物理学奖。他们[11-13]通过氢泡室技术和相关数据分析方法发现并分析了许多共振态及其特性。Alvarez 关于共振态的发现大大促进了粒子物理学的发展, 使得人们对物质的微观世界的认识提高到了一个新阶段。

在早期的散射共振态研究[14-16]中, 主要研究的对象是非反应性的散射共振态, 反应体系经由碰撞过程生成暂稳态 (metestate state), 或称作准束缚态 (quasi-bound state), 即表示在这样的态上几率极大, 也就表明此处生成了散射共振态。后来准束缚态的概念也被推广到反应性散射态的研究。有散射共振态生成的化学反应过程, 其反应几率随碰撞能的变化是振荡的, 而非单调增加或减少。也就是说, 反应过程中的散射共振态只有在某些特定的碰撞能之下才会出现。目前已经有大量的理论[17-19]及实验[20-22]研究成果证明了这一点。散射共振态的精细研究为如何提高反应体系能量的利用率提供了理论指导。

关于  $A + BC \rightarrow AB + C$  的三原子共线反应, 在数学上实际上应该是一个二维度问题。如果采用 Marcus 建立的自然碰撞坐标[23], 其反应体系的 Hamiltonian 可表示为:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \eta^{-1} \frac{\partial}{\partial s} \eta^{-1} \frac{\partial}{\partial s} + \eta^{-1} \frac{\partial}{\partial \rho} \eta \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + V_1(s) + V_2(\rho; s) \quad (10)$$

其中,  $s$  是反应坐标 (描述沿反应坐标平动模式),  $\rho$  是振动坐标 (描述垂直于反应坐标  $s$  的振动模式)。因此 (7) 式中将势函数划分为平动势  $V_1(s)$  及振动势  $V_2(\rho; s)$ 。对大多数的势函数, 例如 LEPS(London-Eyring-Polanyi-Sato) 势能面等[24, 25], 这样的划分容易进行。

在讨论散射共振态的生成机理时, 将由反应体系被势能面中沿反应坐标方向存在的势阱所俘获时形成的共振称为 Shape 共振[26] (在 Shape 共振的情形下, 几率极大被解释为反应体系被势阱所俘获的结果), 比如  $F + H_2^+$ ,  $He + H_2^+$ ,  $O + HCl$  等体系, 由于势能面在反应坐标方向存在势阱, 所以该类反应的散射共振态的生成机理可以简单的解释为体系被该势阱所俘获而导致的; 而在多维度问题 (包括共线反应) 中, 在反应坐标方向上不存在势阱的情况下, 也会有共振态的生成, 这种共振态被称为动力学共振 (或称 Feshbach 共振[27]), 是由沿反应坐标的平动与垂直于反应坐标的振动等自由度之间的耦合所致。对于多电子态参与的非绝热反应, 还包括与电子态之间的耦合, 这种耦合往往导致瞬间的势阱, 从而也有可能形成共振态。例如: Levine, Wyatt 等[28]对  $H + H_2$ ,  $F + H_2$  体系共振态生成机理的解释, 即: 在共线反应 (两个自由度的反应) 中, 由于平动自由度与振动自由度之间的耦合, 生成了瞬态的势阱 (称作 dynamic Eyring lake), 正是由这些势阱俘获反应体系而生成准束缚态。

下面对 Feshbach 共振的形成给予定量分析。设  $x$  和  $y$  分别是一个“外部”和一组“内部”自由度, 当  $|x| \rightarrow \infty$  时是反应物或者产物分离。设动能算符具有以下形式

$$\hat{T}(x, y) = \hat{T}_e(x) + \hat{T}_i(y; x) \quad (11)$$

$\hat{T}_e(x)$  是对  $x$  的二阶微分算符,  $\hat{T}_i(y; x)$  仅含对  $y$  的微分, 但  $x$  是相关联的参数。绝热的内态本征函数和本征值由下式确定

$$[\hat{T}_i(y; x) + V(x, y)]\phi_n(y; x) = \varepsilon_n(x)\phi_n(y; x) \quad (12)$$

这里  $V(x, y)$  为势能函数,  $x$  是随机的常数。当  $x$  为常数, 在  $y$  的子空间范围内  $V(x, y)$  具有极小值, 则由方程 (12) 决定的束缚态有一无限分立的正交基

组。其中  $n$  是分立基组中  $\phi_n$  的量子数。

Schrödinger 方程

$$\hat{H}(x, y)\psi(x, y) = [\hat{T}_e(x) + \hat{T}_i(y; x) + V(x, y)]\psi(x, y) = E\psi(x, y) \quad (13)$$

解  $\psi(x, y)$  按下式展开

$$\psi(x, y) = \sum_n g_n(x)\phi_n(y; x) \quad (14)$$

矩阵元为  $g_n(x)$  的列矢  $g(x)$ ，由下面关于标量  $x$  的矢矩阵的二阶微分方程得到

$$\hat{T}_e(x)g(x) + W^{(1)}(x)g'(x) + W^{(2)}g(x) = E(x)g(x) \quad (15)$$

这里  $W^{(1)}(x)$  和  $W^{(2)}(x)$  是密切相关的矩阵，其矩阵元分别是  $\langle n | (\partial / \partial x) | n' \rangle$  和  $\langle n | (\partial^2 / \partial x^2) | n' \rangle$ ；而  $E(x)$  是对角元素为  $E - \varepsilon_n(x)$  的对角矩阵； $g'(x)$  是  $g(x)$  关于  $x$  的导函数。设  $g_+(x)$  代表  $g(x)$  中渐近分离时（至少是反应物分离或者产物分离的组态空间之一）的总能量  $E$  对应的  $\phi_n(y; x)$  的部分，而  $g_-(x)$  则表示相互接近的区域的部分。用分区表示：

$$g(x) = \begin{pmatrix} g_+(x) \\ g_-(x) \end{pmatrix} \quad W^{(i)}(x) = \begin{pmatrix} W_{++}^{(i)} & W_{+-}^{(i)} \\ W_{-+}^{(i)} & W_{--}^{(i)} \end{pmatrix} \quad i = 1, 2 \quad E(x) = \begin{pmatrix} E_+(x) & 0_{+-} \\ 0_{-+} & E_-(x) \end{pmatrix} \quad (16)$$

(12) 式可以重写为：

$$\hat{T}_e(x)g_+(x) + W_{++}^{(1)}(x)g_+'(x) + W_{++}^{(2)}(x)g_+(x) - E_+(x)g_+(x)$$

$$= -W_{+-}^{(1)}(x)g_-'(x) - W_{+-}^{(2)}(x)g_-(x)$$

$$\hat{T}_e(x)g_-(x) + W_{--}^{(1)}(x)g_-'(x) + W_{--}^{(2)}(x)g_-(x) - E_-(x)g_-(x)$$

$$= -W_{-+}^{(1)}(x)g_+'(x) - W_{-+}^{(2)}(x)g_+(x)$$

关于  $g_+(x)$  和  $g_-(x)$  的方程是非齐次且右边是相互共轭的。去掉这些项，就可以得到本征值--本征函数方程

$$\hat{T}_e(x)G_-(x) + W_{--}^{(1)}(x)G_-'(x) + [W_{--}^{(2)}(x) + E_-(x)]G_-(x) = EG_-(x) \quad (17)$$

这里  $G(x)$  近似等于  $g(x)$ ，如果  $\varepsilon_n(x)$  作为  $x$  的函数有一最小值，则方程(17)有束缚态本征函数  $G_-(x)$ （在反应物或产物渐近分离的区域将消失）和本征能量

$E$ , 或者存在长寿命的虚拟态。体系的动力学共振和比总能量小的束缚态和虚拟态的  $E$  值相联系。换句话说, 能量可以从外部自由度  $x$  流到内部自由度  $y$  ( $y$  尽管接近关闭, 但局部是开放的) 的本征态  $\phi_n(y; x)$ 。如果矩阵  $W_{\rightarrow}^{(1)}(x)$  和  $W_{\rightarrow}^{(2)}(x)$  的矩阵元小, 则体系会在方程 (17) 的本征态  $G_-(x)$  上徘徊较长时间。导致一段时间共振称为紧通道共振。而且, 如果  $W_{\rightarrow}^{(1)}(x)$  和  $W_{\rightarrow}^{(2)}(x)$  的非对角元素小时, 共振态的能量将与非耦合束缚态方程(Eq. 18)的本征值近似相等

$$\hat{T}_v(x)G_{n-}(x) + [W_{\rightarrow}^{(1)}(x)]_{nn} G_{n-}'(x) + \{[W_{\rightarrow}^{(2)}(x)]_{nn} + \varepsilon_{n-}(x)\}G_{n-}(x) = EG_{n-}(x) \quad (18)$$

如果  $W_{\rightarrow}^{(1)}(x)$  和  $W_{\rightarrow}^{(2)}(x)$  的对角元都很小时, 则 (18) 式简化成体系在有效势  $\varepsilon_{n-}(x)$  上运动的一维本征值方程,

$$\hat{T}_v(x)G_{n-}(x) + \varepsilon_{n-}(x)G_{n-}(x) = EG_{n-}(x) \quad (19)$$

这时可认为体系在自由度  $y$  的  $\phi_n(y; x)$  态上被俘获。情形似 Born-Oppenheimer 近似中发生在电子与原子核分离自由度的情况, 其中,  $y$  类似于电子坐标, 而  $x$  类似原子坐标。  $x$  和  $y$  的选取对部分或者全部满足这些条件有密切关系。如一给定体系理论上或者实验上存在强烈的共振现象, 则可能至少存在一组坐标使得  $W_{\rightarrow}^{(1)}(x)$  和  $W_{\rightarrow}^{(2)}(x)$  较小。方程 (18) 支持束缚态 (或者虚拟态) 的存在。

上述分析表明在反应坐标上没有能量“浅洼”时也会存在共振现象 Feshbach 共振。还有一种观点: 某些化学反应碰撞过程中会出现“动态势阱”, 它区别于反应势能面上的固有势阱。前者对应复合态的生成 (表现为反应几率由峰跌入谷) 且与碰撞能有关; 后者对应长寿命络合物的生产且与碰撞能无关。反应势能面不存在固有势阱的体系 ( $H + H_2$ ,  $I + HI$ ,  $F + H_2$  等等) 几率的振荡行为与动态势阱有关, 而动态势阱的形成与碰撞体系的态间 (反应物或者产物的平动-内态; 反应物-产物的平动或内态) 的干涉效应有关。

在自然碰撞坐标中, 反应物或产物的平动态是反应坐标的函数, 而内态 (转动和振动) 是内坐标的函数, 它们之间的干涉效应导致的所谓“动态势阱”是总能量被内坐标“截留”的本质原因。

## 2.2 偏分势能面的构建

我们在研究反应体系散射共振态时,可以不考虑体系核坐标和电子坐标的所有维度,即不必构建完全势能面。偏分势能面[29]是一个散射共振态研究的有效工具,它合理地保留了我们感兴趣的自由度及其之间的耦合效应,并有效地减少了计算量。由于偏分势能面的理论分析及其与完全势能面,减维势能面之间的区别,在孙孝敏博士的论文中已经论述,在此,我们只介绍重-轻-重反应体系的相关问题。

如  $M + HM \rightarrow MH + M$  ( $M = F, Cl, Br, I, O$ ) 的对称性重-轻-重体系[30], 其重要特点之一是具有共线型过渡态  $[M \cdots H \cdots M]$ , 因此势能面可取两个核坐标变量, 这是一种合理的简化。例如 Jacobi 坐标  $(R, r)$ , 其中  $r$  为双原子分子  $HM$  核间距,  $R$  为原子  $M$  到双原子分子  $HM$  质心间的距离; 或自然碰撞坐标  $(s, \rho)$ ,  $s$  为反应坐标,  $\rho$  为振动坐标, 等等。

在自然碰撞坐标下,  $M + HM$  碰撞体系的核运动 Hamiltonian 写作[25]:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \eta^{-1} \frac{\partial}{\partial s} \eta^{-1} \frac{\partial}{\partial s} + \eta^{-1} \frac{\partial}{\partial \rho} \eta \frac{\partial}{\partial \rho} \right] + V(s, \rho) \quad (20)$$

其中,  $\eta = 1 + \kappa(s)\rho^2$ ,  $\kappa(s)$  为反应路径的曲率,  $V(s, \rho)$  为势能面, 可写作:

$$V(s, \rho) = V_1(s) + V_2(\rho; s) \quad (21)$$

(21)式中  $V_1(s)$  为沿反应坐标的势能, 即最低能量反应途径, 可由 *ab initio* 进行计算;  $V_2(\rho; s)$  为沿反应坐标各点的振动势, 因此这里的反应坐标  $s$  为参数。

将  $V_2(\rho; s)$  作 Taylor 展开

$$V_2(\rho; s) \approx V_2^0(s) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V(\rho; s)}{\partial \rho^2} \Big|_s \rho^2 + \dots \quad (22)$$

取二级近似, 将  $V_2^0(s)$  合并到  $V_1(s)$ , (22)式中的第二项显然为谐振子势, 若

存在一个正交归一化集合  $\{\phi_n(\rho; s)\}$ ，且满足方程

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V(\rho; s)}{\partial \rho^2} \right] \rho^2 \phi_n(\rho; s) = \varepsilon_n(s) \phi_n(\rho; s) \quad (23)$$

则 Hamiltonian 算子(20)的本征函数  $\Psi(s, \rho)$  即散射体系的波函数可用集合  $\{\phi_n(\rho; s)\}$  作展开，即

$$\Psi(s, \rho) = \sum_n \xi_n(s) \phi_n(\rho; s) \quad (24)$$

并满足

$$\hat{H}\Psi(s, \rho) = E\Psi(s, \rho) \quad (25)$$

其中  $E$  为总能量。

将(24)式代入到(25)式，以  $\phi_n^*(\rho; s)$  左乘，对振动坐标  $\rho$  积分并利用(23)式，考虑到  $\{\phi_n(\rho; s)\}$  的正交归一化性质，于是得到

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \eta^{-1} \frac{\partial}{\partial s} \eta^{-1} \frac{\partial}{\partial s} \right) \xi_n(s) = [E - V_1(s) - V_2^0(s) - \varepsilon_n(s)] \xi_n(s) \quad (26)$$

数值传播法求解(26)式为构造反应散射共振态的寿命矩阵奠定了基础。

$\varepsilon_n(s)$  为偏分势能面中的谐振子项，由(22)，(23)式可知

$$\varepsilon_n(s) = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega(s) \quad (27)$$

$$\omega^2(s) = \frac{1}{\mu} \frac{\partial^2 V(\rho; s)}{\partial \rho^2} \Big|_s \quad (28)$$

$\omega(s)$  为沿反应坐标各点的振动角频率， $\omega(s)$  曲线的计算精度是构造偏分势能面成败的关键。至此，偏分势能面表达为

$$V(s) = V_1(s) + V_2^0(s) + \varepsilon_n(s) \quad (29)$$

显然  $V(s)$  包括了平动-振动自由度之间的耦合效应。

由上述的推导来看，用我们所构建的偏分势能面中既包含了振动，又包含了平动，同时又没有做减维的近似，PPES 无疑会成为一种有效的处理工具。尽管此前 S.H.Lin, S.M.Lin[31]曾经提出过类似的理论，并做出相应的示意图：

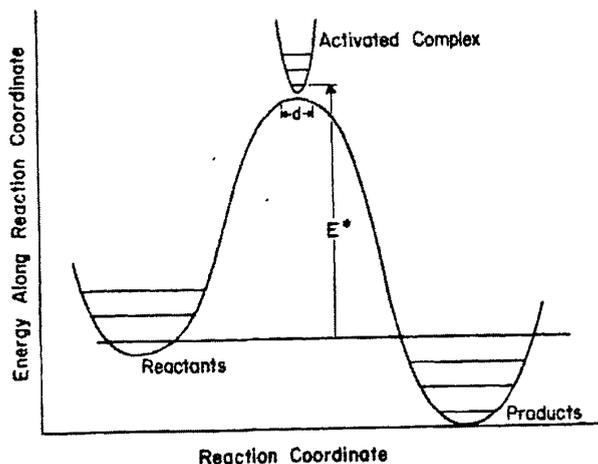


Fig. 4.1 Section through multidimensional potential surface along the reaction coordinate.

图 1 多维势能面沿反应坐标的片断

在图 1 中，反应物，过渡态活化络合物，产物三处，均标出了抛物线状能级示意图，其意义等同于公式 (29)，即平动-振动的耦合。然后他的示意图并不能很完善，很清晰地说明散射共振态的形成和存在。原因旨在与他并为做出真正的平动-振动的耦合的结果，所以他无法在图中详细地展示出来。

根据我们的 PPES 理论的构建原理，上图应进行修改，其中谐振子的抛物线轨迹及能级表示均需修改，我们得到下图 2：

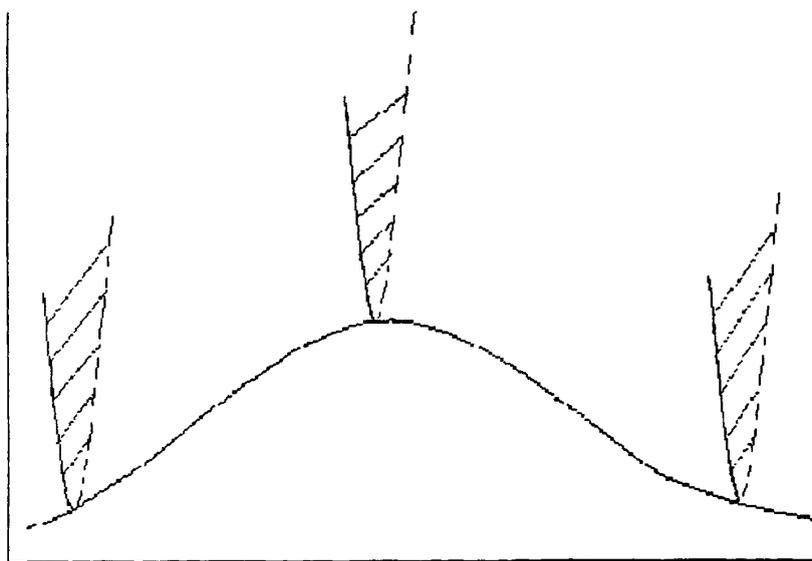


图 2 修正过的 S.SH.Lin 的全维势能面片断

其中，能级和抛物线部分需斜线表示，这样更能显示出振动是正交与平动

的，而且振动是在势能面上的地反应路径 ( $V_{mep}$ ) 上发生的。

该体系 Hamilton 算符中的势能项为：

$$V(s, \rho_1, \rho_2) = V_1(s) + V_2(\rho_1, \rho_2; s) \quad (30)$$

对两个振动模式皆采用谐振子近似

$$V_2(\rho_1, \rho_2; s) \approx \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 V_2(\rho_1, \rho_2; s)}{\partial \rho_1^2} \Big|_s (\rho_1 - \rho_1^0)^2 + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 V_2(\rho_1, \rho_2; s)}{\partial \rho_2^2} \Big|_s (\rho_2 - \rho_2^0)^2 \quad (31)$$

则体系的振动方程可以表示为

$$\hat{T}_{\rho} \phi_{n_1, n_2}(\rho_1, \rho_2; s) = \varepsilon_{n_1, n_2}(s) \phi_{n_1, n_2}(\rho_1, \rho_2; s) \quad (32)$$

其中，

$$\hat{T}_{\rho} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \eta^{-1} \frac{\partial}{\partial \rho_1} \eta \frac{\partial}{\partial \rho_1} + \eta^{-1} \frac{\partial}{\partial \rho_2} \eta \frac{\partial}{\partial \rho_2} \right) + V_2(\rho_1, \rho_2; s) \quad (33)$$

$$\phi_{n_1, n_2}(\rho_1, \rho_2; s) = \phi_{n_1}(\rho_1; s) \phi_{n_2}(\rho_2; s) \quad (34)$$

$$\varepsilon_{n_1, n_2}(s) = \varepsilon_{n_1}(s) + \varepsilon_{n_2}(s) \quad (35)$$

通过将体系总的波函数展开为平动波函数和振动波函数的直积和

$$\Psi(s, \rho_1, \rho_2) = \sum_{n_1, n_2} \xi_{n_1, n_2}(s) \phi_n(\rho_1, \rho_2; s) \quad (36)$$

体系的 Schrödinger 方程

$$\hat{H}\Psi(s, \rho_1, \rho_2) = E\Psi(s, \rho_1, \rho_2) \quad (37)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \eta^{-1} \frac{\partial}{\partial s} \eta^{-1} \frac{\partial}{\partial s} \right) + V_1(s) + \hat{T}_{\rho} \quad (38)$$

可以转化为：

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left( \eta^{-1} \frac{\partial}{\partial s} \eta^{-1} \frac{\partial}{\partial s} \right) + V_1(s) + \varepsilon_{n_1, n_2}(s) \right] \xi_{n_1, n_2}(s) = E \xi_{n_1, n_2}(s) \quad (39)$$

即体系的平动方程。其中  $V(s) = V_1(s) + \varepsilon_{n_1, n_2}(s)$  是反应体系沿反应坐标  $s$  运动的势函数，也就是该体系的偏分势能面。

将图中具有相同激发函数的能级连接起来，便得到了我们的偏分势能面：

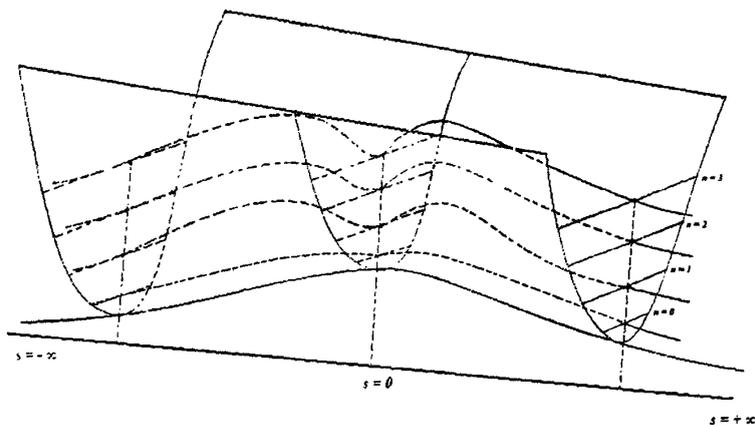


图3 PPES 在全维势能面上的片断示意图

这样便能清晰的在图3的势能面上看到阱,也就能进一步的确定散射共振态的生成。很显然,在PPES上,我们能够在避免忽略掉更多振动模式的前提下,得到一个更为简单更为直接的图像。并且是能直接反应散射共振态形成过程和原理的。

### 2.3 在偏分势能面上研究散射共振态

目前,对于散射共振态的理论研究和实验研究[32]都已经取得了令人瞩目的成就,散射共振态的生成机理也逐渐为大家所认可。然而,对于散射共振态寿命的定量计算方法还需要很大的改进。虽然散射共振态具有很高的局域性,但其本身(即:波函数)却是连续谱,所以如果要深入考查散射共振态的各种特性,则必须从求解散射体系的Schrödinger方程入手。但迄今为止,文献报道中有关散射共振态寿命的理论计算,大多基于反应几率~碰撞能曲线,换言之,是一种间接的计算方法或估算法,而非直接计算散射共振态寿命。反应几率曲线是由产物渐近态(波函数)而不是由过渡态所构建,而散射共振态是一种暂稳态,直接地与反应过渡态相关联,或者说,散射共振态由体系势能面强相互作用区的结构特性所决定,所以散射共振态寿命的直接计算理所当然应该由过渡态(也是一种渐近态)波函数来构建。这就意味着,若要直接计算散射共振态寿命,就要首先获得反应体系的过渡态波函数。

我们在前文建立的偏势势能面[29]的基础上,采用自然碰撞坐标[23],用数值传播方法求解散射体系的 Schrödinger 方程,然后利用波函数的相移因子随碰撞能的变化率来构建散射共振态的寿命矩阵。这是一种散射共振态寿命的直接计算方法。

方程(26)是在偏势势能面基础上建立的沿反应坐标的核运动 Schrödinger 方程,一般情形下不能得到解析解,只能采用数值解法。 $\xi_n(s)$ 是在指定总能量下通过解方程(26)而获得的,因此可写作 $\xi_n(E;s)$ ,这里 $E$ 作为参数。若将 $\xi_n(E;s)$ 表示为

$$\xi_n(E;s) = \frac{1}{\sqrt{k_{0 \rightarrow n}}} [X_n(E;s) + iY_n(E;s)] \quad (40)$$

其中波数 $k_{0 \rightarrow n}$ 为

$$k_{0 \rightarrow n} = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2\mu(E - V_1(s) - V_2^0(s) - \varepsilon_n(s))} \quad (41)$$

则 $\xi_n(E;s)$ 的实部 $X_n(E;s)$ 和虚部 $Y_n(E;s)$ 将分别满足方程(26),它们的边值条件为

$$\xi_n(E;s) \stackrel{s \rightarrow -\infty}{=} \frac{1}{\sqrt{k_{0 \rightarrow n}}} e^{i(k_{0 \rightarrow n}s + \delta_n(E))} \quad (42)$$

及开通道

$$\xi_n(E;s) \stackrel{s \rightarrow +\infty}{=} \frac{1}{\sqrt{k_{0 \rightarrow n}}} e^{ik_{0 \rightarrow n}s} \quad (43)$$

闭通道

$$\xi_n(E;s) \stackrel{s \rightarrow +\infty}{=} \frac{1}{\sqrt{k_{0 \rightarrow n}}} e^{-ik_{0 \rightarrow n}s} \quad (44)$$

用数值传播方法求解方程(26)可以得到在不同入射总能量 $E$ 下 $X_n(E;s)$ 和 $Y_n(E;s)$ 随 $s$ 的变化曲线。我们在这里强调的是 $s \rightarrow 0$  (即过渡态或势能面强相互作用区域)时的解,即 $X_n(E;s=0)$ 及 $Y_n(E;s=0)$ ,并由此得到了 $\delta_n(E) \sim E$ 曲线即相移因子随入射总能量 $E$ 的变化。这是反应体系的过渡态活化络合物(波函数)的相移因子对入射总能量的依赖关系,因此可以表征散射共振态。散射共振态寿

命矩阵为

$$\tau_{res} = \hbar \left. \frac{d\delta_n(E)}{dE} \right|_{E_{res}} \quad (45)$$

(45)式代表为由  $n$  态（反应物态）到  $n$  态（产物态）过程中形成的散射共振态的寿命，其中  $E_{res}$  为共振能，即使反应几率达到极大值时的能量。一般情况下，反应物初态为  $n$ ，产物态为  $n'$ ， $\tau_{res}$  可表示为更普遍的形式

$$\tau_{res} = \hbar \frac{d}{dE} \begin{pmatrix} \delta_{00} & \delta_{01} & \cdots & \delta_{0m} \\ \delta_{10} & \delta_{11} & \cdots & \delta_{1m} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \delta_{m0} & \delta_{m1} & \cdots & \delta_{mm} \end{pmatrix} \quad (46)$$

略去态间耦合时，(46)式只保留对角元，因此只需要求解  $m$  个独立的方程，形式皆为(26)式，但强调不同的态之间耦合时，(26)式是耦合的方程组，形如

$$\left\{ \eta^{-1} \frac{d}{ds} \eta^{-1} \frac{d}{ds} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E - V_1(s) - V_2^0(s) - \varepsilon_n(s)] \right\} \xi_n(s) = \sum_n U_{nm}(s) \xi_m(s) \quad (47)$$

其中

$$U_{nm}(s) = \frac{2\mu}{\hbar^2} \left\langle \phi_n(\rho; s) \left| \eta \frac{d}{d\rho} \eta^{-1} \frac{d}{d\rho} \right| \phi_m(\rho; s) \right\rangle \quad (48)$$

积分是对振动坐标  $\rho$  进行的。

在对散射共振态进行计算时，若入射总能量不是很高，尤其是当只对第一共振能感兴趣时，(26)式是一个很好的近似。

由以上的介绍可知，(26)式很好地描述了沿反应坐标的核运动；采用数值传播方法可以得到沿反应坐标各点的波函数  $X(E; s)$  和  $Y(E; s)$ ，由  $X(E; s=0)$  和  $Y(E; s=0)$  的相移因子对能量的导数获得了散射共振态寿命矩阵，这就给出了散射共振态寿命的直接计算方法，而不是由反应几率（由传播到  $s \rightarrow +\infty$  的渐近态波函数构造散射矩阵）随入射总能量的变化曲线的几率峰来估算散射共振态的寿命。

长期以来，化学反应中的散射共振态[1-3]一直是动力学领域的前沿研究课题。上世纪末，化学反应中是否存在共振态的问题终于有了确定的答案[4]，这

是对化学反应的微观机理认知的一次质的飞跃。关于散射共振态的研究已经取得了令人瞩目的成就，无论是实验研究中发展的各种测量手段[5-22]，还是理论研究领域的势能面构建[23-30]和量子散射理论[33-35]，都对散射共振态作出了比较系统的分析和各种动力学性质的计算结果，对我们进一步研究散射共振态提供了大量的参考依据。

但是，目前对于散射共振态的理论研究方法依然存在许多不足之处，比如在态-态反应中各共振态对应谱峰的指认和共振态性质（如共振寿命等）的定量计算等等。特别是对于共振寿命的计算，大多数的理论方法都是由产物渐进态的性质，即反应几率来进行估算。但由于散射共振态是一种暂稳态，具有高度的局域性，它的性质应主要由反应的强相互作用区域（即过渡态区域）所决定，因此由产物区的性质来对其进行计算是不合理的，这只能算是对共振寿命的估算方法。所以如果要“直接”地计算散射共振态寿命，首先要获得反应体系在强相互作用区域的波函数。

我们采用自然碰撞坐标[23-25]，在前文建立的偏分势能面[26-28]上用数值传播方法求解沿反应坐标的核运动方程，得到体系的过渡态波函数，然后用过渡态波函数的相移因子对碰撞能的导数构造反应体系的共振态寿命矩阵。这是一种散射共振态寿命的直接计算方法，不同于由反应几率~碰撞能曲线或积分截面~碰撞能曲线（即激发函数）来估算共振态寿命的方法。

重-轻-重反应是一个轻原子在两个重原子（或原子集团）之间交换过程的一类反应的统称[3]。这类反应由于其独特的性质而备受动力学研究的关注。由于绝热近似的应用而使对该类体系的处理变得简单，动力学理论研究中新建立的反应坐标体系或某类势能面基本都以此类反应作为样板反应进行研究（除  $H_3$  体系外）；而且该类反应中形成的散射共振态一般都具有较长的寿命，因此类如  $X + HX$  的反应也首先在 Neumark 等人[5-8]的光分离光谱实验中“直接”测量到过渡态活化络合物的光谱，并由此估算了散射共振态的寿命。在过去的工作中，我们自己建立共振态寿命矩阵计算了  $I + HI(v) \rightarrow IH(v') + I$  [35] 这个重-轻-重反应体系的散射共振态寿命，并取得了与文献报道相一致的结果。

参考文献

- [1] Kuppermann A., *Reactive scattering resonances and their physical interpretation: The vibrational structure of the transition state*, in “Potential Energy Surface and Dynamics Calculations” [M], Ed. by D.G. Truhlar, Plenum Publishing Corp., 1981, New York, P. 375-420.
- [2] Althorpe S C, Clary D C, Quantum scattering calculations on chemical reactions [J], *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2003, 54: 493-529.
- [3] Bowman J M, Schatz G C, Theoretical studies of polyatomic bimolecular reaction dynamics [J], *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1995, 46: 169-195.
- [4] Nyman G, Clary D C, Vibrational and rotational effects in the  $\text{Cl}+\text{HOD}\rightarrow\text{HCl}+\text{OD}$  reaction [J], *J. Chem. Phys.*, 1994, 100: 3556-3567.
- [5] Clary D C, Nyman G, Hernandez R, Mode selective chemistry in the reactions of OH with HBr and HCl [J], *J. Chem. Phys.*, 1994, 101: 3704-3714.
- [6] 笛野高之 (著), 谭辉玲, 罗渝然, 林培琰 (译), 基元反应动力学 [M], 重庆大学出版社, 1985 年.
- [7] Levine, R.D.; Wu. S.-F. Resonances in reactive collisions: Computational study of the  $\text{H}+\text{H}_2$  collision [J], *Chem. Phys. Lett.* 1971, 11(5): 557-561.
- [8] LeRoy R J, Bernstein R B, Shape resonances and rotationally predissociating levels: The atomic collision time-delay functions and quasibound level properties of  $\text{H}_2$  [J], *J. Chem. Phys.*, 1971, 54: 5114-5126.
- [9] 秦家桦, 经典力学[M], 中国科学技术出版社, 合肥, 1993.
- [10] 曾谨言, 量子力学导论[M], 北京大学出版社, 北京, 1998.
- [11] Alvarez L W, Crawford F S, Stevenson M L, Elastic scattering of 1.6-Mev gamma rays from H, Li, C, and Al nuclei [J], *Phys. Rev.*, 1958, 112: 1267-1273.
- [12] Maglic B C, Alvarez L W, Rosenfeld A H, Stevenson M L, Evidence for a  $T=0$  three-pion resonance [J], *Phys. Rev. Lett.*, 1961, 7: 178-182.
- [13] Kalbfleisch G R, Alvarez L W, Angela B G, Dahl O I, Eberhard P, *et al.*, Observation of a nonstrange meson of mass 959MeV [J], *Phys. Rev. Lett.*, 1964, 12: 527-530.

- [14]Levine R D, Quasi-bound states in molecular collisions [J], *Acc. Chem. Res.*, 1970, 3: 273-280.
- [15]Micha D A, Compound-State Resonances in Atom-diatomic-molecule Collisions [J], *Phys. Rev.* 1967, 162: 88-97.
- [16]Levine R D, Nonreactive Molecular Encounters [J], *J. Chem. Phys.* 1967, 46(1): 331-345.
- [17]Zhang D H, Zhang J Z H. "Time- dependent quantum dynamics for gas-phase and gas-surface reactions", in "Dynamics of molecules and chemical reactions" [M]. Ed. by R.E. Waytt, John, Z.H. Zhang, Marcel Dekker Inc., New York. 1996, 231-272.
- [18]Schatz G C, Kuppermann A, Dynamical Resonances in Collinear, Coplanar, and Three-Dimensional Quantum Mechanical Reactive Scattering [J], *Phys. Rev. Lett.*, 1975, 35(19): 1266-1269.
- [19]Cai Z T, Kang C M, Qi C S, Feng D C, Energy resonance and inverse population of the product vibrational states for the reaction  $F+H_2(v=0)\rightarrow HF(v')+H$ , LCAC-SW theoretical quantum scattering study [J], *Chin. J. Chem.*, 2001, 19: 1033-1036.
- [20]Skodje R T, Skouteris D, Manolopoulos D E, Lee S H, Dong F, Liu K P, Observation of a transition state resonance in the integral cross section of the F + HD reaction [J], *J. Chem. Phys.*, 2000, 112(10): 4536-4552.
- [21]Neumark D M, Spectroscopy of reactive potential energy surfaces [J], *Phys. Chem. Comm.*, 2002, 5: 76-81.
- [22]Lin J J, Zhou J, Shiu W, Liu K P, State-Specific Correlation of Coincident Product Pairs in the F + CD<sub>4</sub> Reaction [J], *Science*, 2003, 300: 966-969.
- [23]Marcus R A, On the analytical mechanics of chemical reactions. Quantum mechanics of linear collisions [J], *J. Chem. Phys.*, 1966, 45: 4493-4499.
- [24]Sato S, On a new method of drawing the potential energy surface [J], *J. Chem. Phys.*, 1955, 23: 592-593.
- [25]Sato S, Potential energy surface of the system of three atoms [J], *J. Chem. Phys.*, 1955. 23: 2465-2466.

- [26] Mead C A, The geometric phase in molecular systems [J], *Rev. Mod. Phys.*, 1992, 64: 51-85.
- [27] Feshbach H, Unified theory of nuclear reactions [J], *Ann. Phys. NY*, 1958. 5: 357-390.
- [28] Feshbach H, A unified theory of nuclear reactions II [J], *Ann. Phys. NY*, 1962, 19: 287-313.
- [29] Sun X M, Wang H Y, Cai Z T, Feng D C, Bian W S, Partial potential energy surface and its applications in reactive resonances [J], *J. Theor. Comp. Chem.*, 2004, 3: 543-553.
- [30] Skodje R T, The adiabatic theory of heavy-light-heavy chemical reactions [J], *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1993, 44: 145-172.
- [31] S.H.Lin, S.M.Lin, Basic Chemical Kinetics, A Wiley-Interscience Publication. 1980. P124.
- [32] 王华阳, 孙孝敏, 蔡政亭, 冯大诚, 化学反应散射共振态的实验检测与理论模拟[J], 化学进展, 2006, 第 18 卷, 第 1 期, 1-6.
- [33] Sun X M, Wang H Y, Cai Z T, Feng D C, Bian W S, Theoretical study on the scattering resonance states for  $I+HI(v=0)\rightarrow IH(v'=0)+I$  system [J], *Chem. J. Chin. Uni.*, 2004, 25: 1702-1705.
- [34] Sun X M, Wang H Y, Cai Z T, Feng D C, Bian W S, Partial potential energy surface and its applications (I): conception, method of construction and several examples [J], *Acta Chimica Sinica*, 2005, 63: 372-375.
- [35] Wang H Y, Sun X M, Cai Z T, Feng D C, The partial potential energy surface and scattering resonance state of the  $Br + HBr(v) \rightarrow BrH(v') + Br$  state-to-state reaction [J], *J. Theor. Comp. Chem.*, 2006, accepted.

### 第三章 应用部分

#### 3.1 原子与多原子反应复杂体系偏分势能面的构建

偏分势能面 (Partial Potential Energy Surface, PPES) 作为散射共振态理论研究的有效工具[1], 它合理地保留了对散射共振态形成有关系的自由度及其之间的耦合, 忽略转动及其它与共振态无关的自由度, 大大地减少了计算量, 并从理论的角度用 ab initio 的方法比较精确地研究了若干三原子体系的散射共振态的重要特性 (如: 共振寿命等)。

在构建偏分势能面的过程中, 对于振动进行了绝热近似 (处理各振动激发态的时候忽略各态之间的耦合, 忽略非谐项的影响等), 从而将势能表示为只与反应坐标  $s$  有关的函数。然后将振动自由度沿反应坐标耦合到反应的最低能量反应路径 (MEP) 上, 即得到该体系的偏分势能面。

与三原子共线反应体系明显的不同在于, 当体系的振动自由度数目增加时, 对散射共振态形成有贡献的振动模式不再是只有一个, 而是需要考虑到  $f = 3N - 7$  ( $N$  为原子数) 个振动模式与反应坐标之间的耦合效应。对于  $N$  原子的碰撞体系, 其简正振动坐标为:

$$\vec{\rho} = (\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_f) \quad (f = 3N - 7) \quad (1)$$

在自然碰撞坐标系中, 体系的 Hamilton 算符可表示为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \eta^{-1} \frac{\partial}{\partial s} \eta^{-1} \frac{\partial}{\partial s} + \sum_{i=1}^f \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \eta^{-1} \frac{\partial}{\partial \rho_i} \eta \frac{\partial}{\partial \rho_i} \right] + V_1(s) + V_2(\vec{\rho}; s) \quad (2)$$

在谐振子模型下,  $V_2(\vec{\rho}; s)$  可作如下展开

$$V_2(\vec{\rho}; s) \approx \sum_{i=1}^f \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 V_2(\rho; s)}{\partial \rho_i^2} \Big|_s (\rho_i - \rho_i^0)^2 \quad (3)$$

从而体系的振动波函数可以表示为各振动模式波函数的直积

$$\phi_{n_1 n_2 \dots n_f}(\vec{\rho}; s) = \phi_{n_1}(\rho_1; s) \phi_{n_2}(\rho_2; s) \dots \phi_{n_f}(\rho_f; s) \quad (4)$$

则体系的振动方程可以转化为  $f$  个方程组成的方程组

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \eta^{-1} \frac{\partial}{\partial \rho_i} \eta \frac{\partial}{\partial \rho_i} + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 V_2(\rho; s)}{\partial \rho_i^2} \Big|_s (\rho_i - \rho_i^0)^2 \right] \phi_{n_i}(\rho_i; s) = \varepsilon_{n_i}(s) \phi_{n_i}(\rho_i; s)$$

$$i = 1, 2, 3, \dots, f \quad (5)$$

其中, 本征值  $\varepsilon_{n_i}(s)$  对应于偏分势能面中的谐振子项

$$\varepsilon_{n_i}(s) = \left( n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i(s) \quad i = 1, 2, 3, \dots, f \quad (6)$$

反应体系总的波函数可以用下面形式展开

$$\Psi(s, \vec{\rho}) = \sum_{n_1 n_2 \dots n_f} \xi_{n_1 n_2 \dots n_f}(s) \phi_{n_1 n_2 \dots n_f}(\vec{\rho}; s) \quad (7)$$

则体系的 Schrödinger 方程

$$\hat{H}\Psi(s, \vec{\rho}) = E\Psi(s, \vec{\rho}) \quad (8)$$

可经出下式的积分变换

$$\begin{aligned} & \left\langle \phi_{n_1} \phi_{n_2} \dots \phi_{n_f} \Big| \hat{H} \Big| \sum_{n_1 n_2 \dots n_f} \xi_{n_1 n_2 \dots n_f}(s) \phi_{n_1 n_2 \dots n_f}(\vec{\rho}; s) \right\rangle \\ &= E \left\langle \phi_{n_1} \phi_{n_2} \dots \phi_{n_f} \Big| \sum_{n_1 n_2 \dots n_f} \xi_{n_1 n_2 \dots n_f}(s) \phi_{n_1 n_2 \dots n_f}(\vec{\rho}; s) \right\rangle \end{aligned} \quad (9)$$

得到

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \eta^{-1} \frac{\partial}{\partial s} \eta^{-1} \frac{\partial}{\partial s} + V_1(s) + \varepsilon_{n_1 n_2 \dots n_f}(s) \right] \xi_{n_1 n_2 \dots n_f}(s) = E \xi_{n_1 n_2 \dots n_f}(s) \quad (10)$$

这里, 振动模式的本征能可以表示为各振动自由度能量的加和

$$\varepsilon_{n_1 n_2 \dots n_f}(s) = \left( n_1 + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_1(s) + \left( n_2 + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_2(s) + \dots + \left( n_f + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_f(s) \quad (11)$$

$\omega_i(s)$  由下式计算

$$\omega_i^2(s) = \frac{1}{\mu} \frac{\partial^2 V(\vec{\rho}; s)}{\partial \rho_i^2} \Big|_s \quad (i = 1, 2, 3, \dots, f) \quad (12)$$

通过上述推导过程, 我们可以得到反应体系沿反应坐标  $s$  运动的势函数即偏分势能面  $V(s)$ , 可以表示为

$$V(s) = V_1(s) + \varepsilon_{n_1 n_2 \dots n_f}(s) \quad (13)$$

从(12)式开始,我们就可以先计算 $\omega_i(s)$ ,然后通过(13)式得到偏分势能面,即一个曲线簇。由这个偏分势能面我们可以很便利地计算体系的散射共振态的寿命等性质。

### 3. 1. 1 HO+CH<sub>4</sub>体系

CH<sub>4</sub>是自然界中温室效应来源的主要气体之一。OH + CH<sub>4</sub> → H<sub>2</sub>O + CH<sub>3</sub>是消除CH<sub>4</sub>的主要反应,对环境科学研究有重要意义,因而受到较多的实验和理论研究者的关注。D C Clary 等人[2]总结了前面的实验和理论研究成果,并利用相关的近似方法计算了该反应的反应几率和速率常数等重要特征,然后利用散射截面讨论了该反应共振态的基本性质。

我们采用相同的 *ab initio* 方法 (UMP2/6-311++G\*\*) 对 HO + CH<sub>4</sub> → H<sub>2</sub>O + CH<sub>3</sub> 反应进行了偏分势能面的构建和共振态性质的相关研究。在之前的理论研究中,将-OH和-CH<sub>3</sub>分别看作是一个赝原子(pseudoatom),则体系可以近似地处理为XHY三原子碰撞反应体系。该反应过程的过渡态结构(图1)与Cl + CH<sub>4</sub>反应比较类似,但C1, H5和O6三原子并不共线,因此该过渡态的对称性要稍差一些。同样,该过渡态唯一的虚频对应于H5原子转移过程的非对称伸缩振动模式,其余振动模式皆对应正的频率。

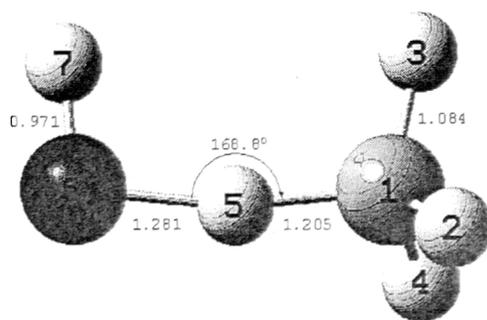


图1 HO+CH<sub>4</sub>→H<sub>2</sub>O+CH<sub>3</sub>反应过程的过渡态结构图[3]

图1给出了HO+CH<sub>4</sub>→H<sub>2</sub>O+CH<sub>3</sub>反应的过渡碰撞络合物的几何构型图。可以看到,其中H-O核间距为0.971Å,不同于反应物H-O核距(0.9708Å)也不同于产物(0.96Å),因此,Clary等将HO视为一个赝原子是不可取的,不仅不可视为球形粒子甚至不可视为恒定长度的两原子分子片断。同样的分析适于

$\text{CH}_3$ ，在反应物  $\text{CH}_4$ ，过渡碰撞络合物  $[\text{HO}\dots\text{H}-\text{CH}_3]^\ddagger$  及产物  $\text{CH}_3$  中质原子模型也是非常粗糙的近似。由以上分析可以看出，在构造势能面时，反应体系的全部自由度都必须予以考虑。可以预见，对于反应动力学性质的计算，尤其是散射共振态的研究，将多原子分子反应取质原子模型将会引入大的误差，甚至得到完全不可信的结果。

振动编号	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7
简正模	-2061.2164	32.2958	280.2144	353.2556	744.5564	939.2531	1200.9008
FR	F9	F10	F11	F12	F13	F14	F15
1325.2958	1462.89	1518.6372	1542.3268	3173.6481	3312.9238	3318.8698	3843.0734

表 1  $\text{HO}+\text{CH}_4\rightarrow\text{H}_2\text{O}+\text{CH}_3$  反应过渡态处的振动频率

应该指出， $\epsilon_n(s)$  曲线簇是由反应体系的 14 个简正振动自由度所做贡献的总和，各个自由度的贡献大小不等，就  $s=0$  的能级而言，贡献最大的几个简正模为：F15, F14, F13, F12 (见表 1)。其中，简正模 F15 是 O6 和 H7 原子间的键伸缩振动；F14 是 H2 和 H4 以 C1 为中心的摆动；F13 是 H2, H3, 和 H4 原子相对于 C1 的不对称伸缩振动；F12 是 H2, H3, 和 H4 原子相对于 C1 的对称伸缩振动 (如图 1)。若采用质原子反应模型，这样的一些信息是得不到的。

而后，我们对该反应过程进行了内禀反应坐标 (IRC) 分析，对反应路径上各点作高水平的能量校正，并对体系各振动模式随反应坐标的变化规律进行跟踪分析。最后，通过各垂直反应坐标的振动模式向平动自由度的耦合构建了该反应过程的偏分势能面 (图 2)。

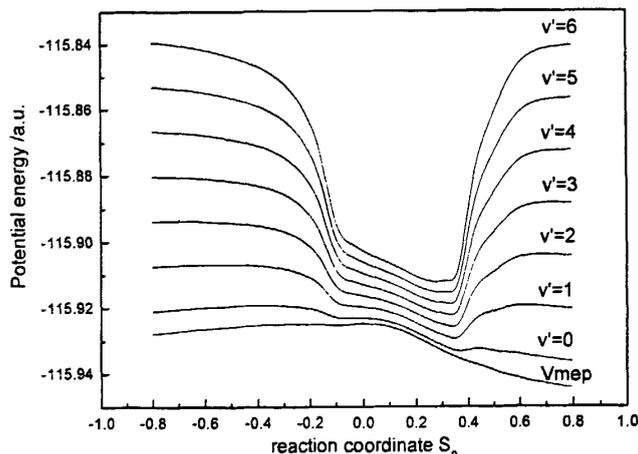


图 2  $\text{HO}+\text{CH}_4\rightarrow\text{H}_2\text{O}+\text{CH}_3$  反应体系的偏分势能面[3]

由图 2 看到, 在  $V_{\text{mec}}(s)$  上并未发现浅阱, 意味着该反应不生成长寿命中间态, 但从偏分势能面  $V_{\text{mec}}(s) + \epsilon_n(s)$  来看, 沿  $s$  变化时, 在  $s=0$  附近的区域出现浅洼, 文献上称之为动态 Eyring 湖 (dynamic Eyring Lake)。这些浅洼将体系俘获而形成暂稳态或散射共振态, 这类共振属于动力学共振或 Feshbach 共振。在  $s=0$  处的振动能级是过渡碰撞络合物的振动能级, 振动能级的间隔可用于估算散射共振态寿命。原子处于某一能态时, 具有一定的寿命, 根据微观粒子的 Heisenberg 测不准原理, 在态的能量值就是一个  $\Delta E_i$  的测不准能量, 其寿命亦有一  $\Delta t$  测不准量, 二者的乘积同样具有如下的形式关系。

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$$

因为根据相对论可知

$$E = mc^2 = (p^2 c^2 + m_0^2 \cdot c^4)^{\frac{1}{2}}$$

$E$  为总能量,  $m$  为总质量,  $p$  为动量,  $m_0$  为静质量,  $c$  是光速  
则

$$\begin{aligned} dE &= \frac{1}{2} (p^2 c^2 + m_0^2 \cdot c^4)^{-\frac{1}{2}} \cdot 2c^2 p dp \\ &= \frac{c^2 p dp}{E} \equiv \frac{p dp}{m} = v dp \end{aligned}$$

故

$$\Delta E = v \Delta p$$

上式两端各乘以  $\Delta t$  得

$$\Delta E \cdot \Delta t = \Delta p \cdot v \cdot \Delta t = \Delta p \cdot \Delta q \geq \hbar$$

该式说明电子处在某能级时, 实际的能量有一不确定的范围在同类大量原子中, 停留在相同能级上的电子有的停留时间短, 有的停留时间长, 可以用一个平均寿命来表示。根据测不准关系  $\Delta t$  长的  $\Delta E$  小, 即平均寿命长的能级宽度小, 反之平均寿命  $\Delta t$  短的的能级宽度  $\Delta E$  大。

对于能级  $E_i - E_j$  之间的跃迁, 相应的频率就不是  $\nu_0 = (E_i - E_j) / h$ , 而是包括了  $\nu_0$  的一个频率范围。因  $\Delta E_i$  只能确定到  $\hbar \cdot \frac{1}{\Delta t_i}$ 。此式更加明确地指出了  $\Delta E_i$  的不

确定范围。寿命  $\Delta t_i = \frac{1}{A_i}$ ,  $A_i$  称爱因斯坦跃迁几率, 所以则跃迁的频率可以写成

$$\nu_{ij} = \nu_0 + \delta\nu$$

$$\delta\nu = \frac{\Delta E_i - \Delta E_j}{h}$$

$\delta\nu$  按上述的讨论可当作谱线的自然宽度  $\Delta\nu_N$

$$\Delta\nu_N = \left(\frac{1}{\Delta t_i} + \frac{1}{\Delta t_j}\right) / 2\pi$$

两能级的寿命对自然宽度均有贡献, 因此相应的能量不确定量应增加, 即

$$\Delta E = \Delta E_i - \Delta E_j$$

AAS 法中共振线很重要, 将上式用于共振辐射中可使公式简化, 原子在基态的寿命是很长的, 或是说具有无限的寿命, 与之对应的  $\Delta t_i$  为无穷,

$$\text{则 } \frac{1}{\Delta t_i} + \frac{1}{\Delta t_j} = \frac{1}{\Delta t_j}$$

$$\text{因而 } \Delta\nu_N = \left(\frac{1}{\Delta t_i}\right) / 2\pi \text{ 或是 } A_{ij} / 2\pi$$

由此可以看出  $\Delta\nu_N$  具有与  $A_{ij}$  相同的数量级, 大约为  $10^8 / s$ 。由测不准关系与  $\Delta E \cdot \Delta t \sim \hbar$ , 估算出第一共振态寿命为 120fs, 介于  $H+H_2 \rightarrow H_2+H$  ( $\Delta\tau$  为 5~10fs) 与  $I+HI \rightarrow IH+I$  ( $\Delta\tau$  为 180fs) 之间, 即该体系的共振态是一个相对非常稳定的暂稳态。其具有较长寿命原因可能是由于体系中较大的重轻原子 (原子集团) 的质量比增强了 H 原子的隧道效应造成的。这一点在 D C Clary 等人[2]的文献中已经证实。

### 3. 1. 2 $F+CH_4$ 体系

对于  $F+CH_4 \rightarrow FH+CH_3$  反应体系, Q Wang 等人 [4] 在 UMP2/6-311+G(2df,2dp) 计算水平下优化了该反应过程的过渡态结构, 如图 3:

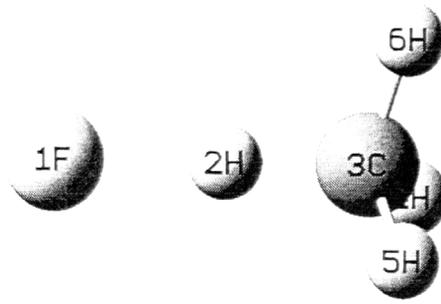


图3  $F + CH_4 \rightarrow FH + CH_3$  的过渡态构型

并作了反应路径上的结构及振动频率分析，对各点的能量在 QCISD(T)/6-311+G(2df,2dp)水平下加以校正。而后通过各振动模式向反应坐标的耦合构建了该反应体系的偏分势能面（图4）。

随后，Wang 等人又在偏分势阱面的基础上，对该体系的共振态生成机理及共振寿命等性质作了计算分析。结果表明，该反应体系中的共振态属于 Feshbach 共振，其共振寿命通过测不准原理估算约为  $70 fs$ 。并对 K Liu 等人[5]的分子束实验结果给出了较合理的理论解释。

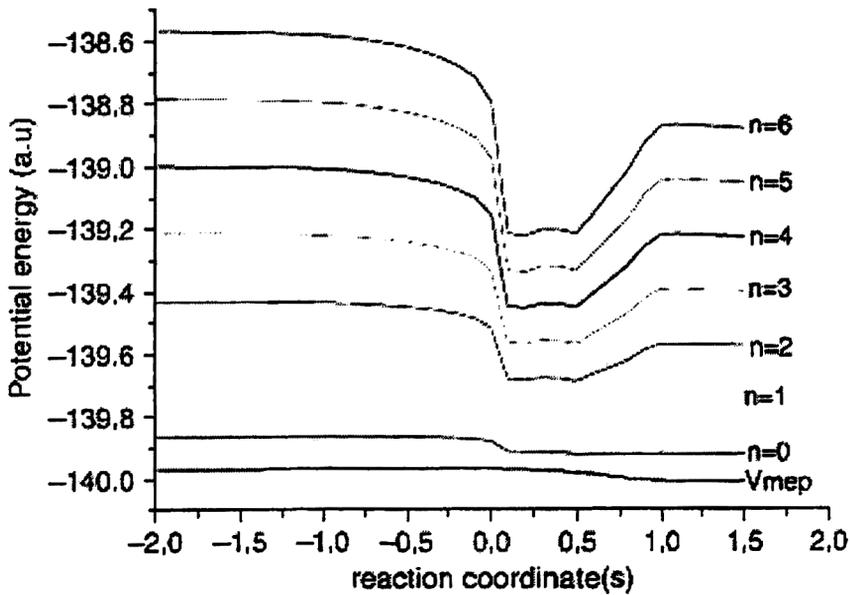


图4  $F + CH_4 \rightarrow FH + CH_3$  反应体系的偏分势能面

引自文献[4] Q Wang, et al., J. Mol. Stru. (THEOCHEM), 2006, 759: 31-34.

### 3. 1. 3 $Cl+CH_4$ 体系

对  $Cl + CH_4 \rightarrow ClH + CH_3$  反应体系，我们同样在 MP2/6-311g\*\* 计算水平下优化了该过渡态的结构（图 5）。其中，C1, H5 和 Cl6 三个原子是共线的，所以该结构是一个具有较高对称性的体系。通过振动分析我们确认了该体系唯一的

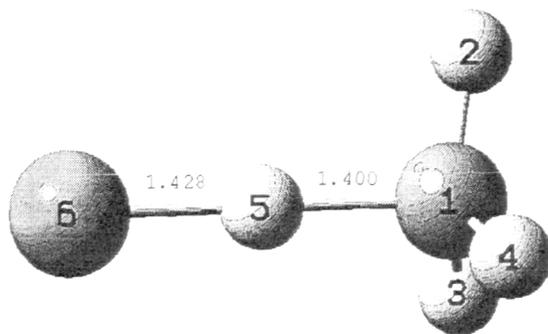


图 5  $Cl + CH_4 \rightarrow ClH + CH_3$  反应体系的过渡态结构

虚频（对应于 H5 原子交换过程的非对称性伸缩振动模式）。该过渡态的构型中各参数（包括键长，键角和二面角）都与 H G Yu 等人[6]用 *ab initio* 方法得到的构型基本一致。

我们利用 G03 程序通过 IRC 计算确定了该反应过程的最低能量反应路径（MEP），在对体系各振动模式沿反应坐标跟踪分析后，构建了该反应体系的偏分势能面（图 6）。

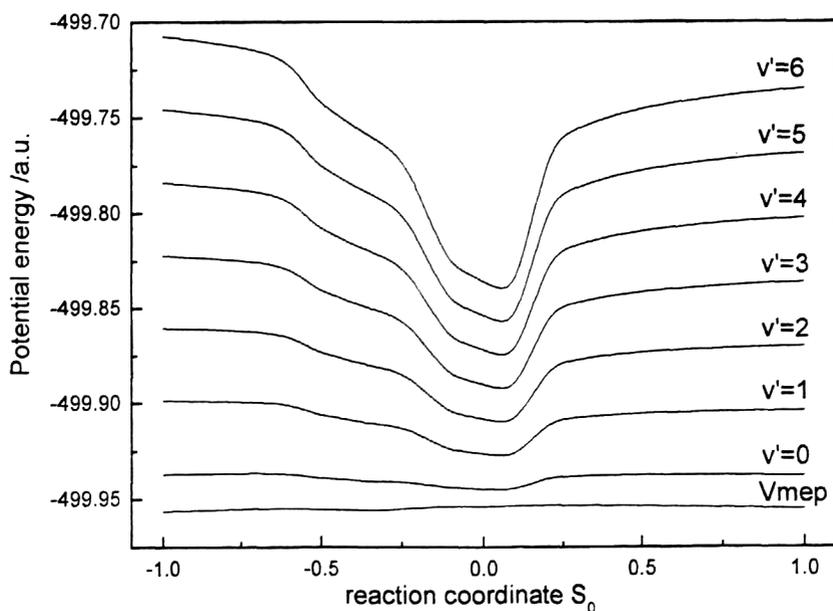


图 6  $Cl + CH_4 \rightarrow ClH + CH_3$  体系的偏分势能面

由图 6 我们可以看出, 各个振动能级与反应坐标耦合得到的曲线中, 从第一振动激发 ( $v'=1$ ) 曲线开始就有较为显著的势阱生成, 而在较高能级的曲线上则存在相对很深的势阱。该势阱也属于动力学势阱, 因此体系由该势阱俘获而生成的共振态成为 Feshbach 共振。这些较深的势阱表明, 该反应体系在强相互作用区域有较为稳定的共振态生成, 这一点可由 Kopin Liu 等人[7]的分子束实验得到的微分散射截面中尖锐的谱峰证实。另外在 H G Yu 等人[8]计算得到的态-态反应几率曲线中第一共振峰也比较尖锐, Yu 等人认为这主要是由于该体系中 H 原子显著的隧道效应 (tunneling effect) 造成的。

从该势能面曲线的形状来看, 比较接近于  $Cl + HCl$  等对称三原子反应体系的偏分势能面, 这说明该体系是一个比较典型的重-轻-重反应体系。虽然 Cl 原子要比  $-CH_3$  重些, 但是由于  $-CH_3$  的空间效应等因素的影响而使两者对 H 原子的亲和能力变得比较接近。我们同样对该共振态的寿命进行了估算, 结果约为  $75.0 fs$ , 与  $F + CH_4$  体系的结果很接近, 但比  $Cl + HCl$  体系的共振态的估算值要大的多, 这表明该体系中 H 原子的隧道效应要比  $Cl + HCl$  等体系强。

### 3. 2 多原子体系同位素偏分势能面的构建和研究

对于同位素而言, 其最低反映途径虽然相同, 但是在计算频率时却各有所异。其原因在于同位素间的质量不同, 而至频率计算时所需的折合质量也不相同, 导致频率不一。其理论如下, 多维势能面 ( $V$ ) 对某一平衡驻点  $\bar{x}_0$  作 Taylor 展开并近似到第二阶 (以下  $x$  及  $\bar{x}_0$  不作说明均为矢量),  $t$  为转置。

$$V(x) \approx V(x_0) + \left(\frac{dV}{dx}\right)'(x - x_0) + \frac{1}{2}(x - x_0)' \left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)(x - x_0) \quad (A1)$$

由于  $\bar{x}_0$  为驻点, 其一阶导数为 0。把  $V(x_0)$  设为能量零点, 有

$$V(\Delta x) = \frac{1}{2} \Delta x' F \Delta x \quad (A2)$$

$F$  为  $3N \times 3N$  矩阵, 是  $V$  对所有坐标的二阶导数矩阵。 $N$  个原子的分子的核运动方程为

$$\left\{ -\sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{1}{2} \Delta x' F \Delta x \right\} \Psi = E \Psi \quad (\text{A3})$$

作质量权重坐标变换, 把  $\Delta x \rightarrow y$  ( $x, y$  均为有  $3N$  个分量的矢量)

$$y_i = \sqrt{m_i} \Delta x_i$$

$$\frac{\partial^2}{\partial y_i^2} = \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2}$$

$$G_{ij} = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} \quad (\text{A4})$$

$$\left\{ -\sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{1}{2} y' (FG) y \right\} \Psi = E \Psi$$

把  $FG$  作  $U$  变换使之对角化, 即得到  $FG$  的本征值为  $\varepsilon_i$ , 本征矢为  $q_i$ 。在此坐标下, 动能算符仍对角。

$$q = UY \quad (\text{A5})$$

$$-\sum_{i=1}^{3N} \left\{ \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \frac{1}{2} q' (UFGU' q) \right\} \Psi = E \Psi$$

$$-\sum_{i=1}^{3N} \left\{ \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \frac{1}{2} \varepsilon_i q_i^2 \right\} \Psi = E \Psi$$

$$\sum_{i=1}^{3N} \{h_i\} \Psi = E \Psi \quad (\text{A6})$$

$q$  坐标即正则振动坐标。在此坐标下,  $3N$  维的 Schrödinger 方程分解为  $3N$  个一维 Schrödinger 方程, 均为一维谐振子, 每一个  $q_i$  即为质量权重的振动正则坐标, 其对应的本征值  $\varepsilon_i$  对应的振动频率

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\varepsilon_i} \quad (\text{A7})$$

当上述过程在直角坐标中进行, 将会有  $FG$  矩阵的 6 个本征值为零 (线性分子为 5 个), 对应平动和转动。实际计算中当然不会是真正的零, 有 3 个非常接近于零, 通常小于  $0.01 \text{cm}^{-1}$ , 这是因为数值计算的偏差。剩下的三个差不多  $10\text{-}50 \text{cm}^{-1}$ , 对应与整个分子的转动。这是因为几何构型不能真正优化到使导数

真正为零，也是因为数值计算的偏差。一般地说，构型的优化到梯度的均方根小于  $10^{-4}$ - $10^{-5}$ ，对应的能量是  $-10^{-6}$  a.u. 就算收敛了，此时转动有上述大小的振动频率。

如果有真正的振动频率在上述“转动频率”的数量级上，就会引起振动频率的不准确性。为此，就需要在力常数矩阵对角化前把平动和振动自由度去掉，它们可以被投影掉。例如在下列描述  $x$  方向的平动归一化矢量

$$t_x' = \frac{1}{\sqrt{N}} \{1, 0, 0, 1, 0, 0, 1 \dots 0\} \quad (\text{A8})$$

$t_x$  为列矢量， $t_x'$  为其转置。

$$T_x = I - t_x t_x' \quad (\text{A9})$$

投影算符  $T_x$  矩阵可去除对应于  $x$  方向的平动。实际上的投影算符为

$$P = I - t_x t_x' - t_y t_y' - t_z t_z' - r_a r_a' - r_b r_b' - r_c r_c' \quad (\text{A10})$$

其中  $r$  矢量是转动惯量对应的主轴 (14 式所示矩阵的本征矢) 作为矩阵乘积  $P'FP$  就可以去除力常数矩阵  $F$  中的三个平动和三个转动。

很明显，公式  $G_j = \frac{1}{\sqrt{m_j}}$  中标明的折合质量对于同位素的计算有着明显的

区别。频率的互异，致使偏分势能面的构建出现差异。而由 PPES 所得的关于共振态的信息也因此大不相同。这与 S.H.Lin, S.M.Lin[9] 等人所提出的，共振态的出现和存在，主要是取决于原子的振动及其激发振动的存在的理论是相符合的。

### 3. 2. 1 $\text{HO} + \text{CD}_4 \rightarrow \text{HOD} + \text{CD}_3$ 反应的偏分势能面

尽管  $\text{HO} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HOH} + \text{CH}_3$  作为一个典型的反应已为人所熟知[10]，理论上已有许多人利用 *ab initio* 的方法[11-14]对其进行了研究。但是对于其同位素的反应  $\text{HO} + \text{CD}_4 \rightarrow \text{HOD} + \text{CD}_3$  却是直到最近才被刘国平等人在实验上发现其散射共振态的存在[15]。他们在反应产物 HOD 和  $\text{CD}_3$  中发现了强烈的振动模型。当基态  $\text{CD}_3$  ( $v=0$ ) 生成时，另一个相应的产物 HOD 中有超过 90% 的振动为拉伸振动的激发。虽然观察到的产物 HOD 中的高振动激发与先前的理论相同，但是它却和反应  $\text{HO} + \text{CD}_2$  的结果很相似[16-18]。

刘国平等[19]利用交叉分子束对  $\text{HO}+\text{CD}_4\rightarrow\text{HOD}+\text{CD}_3$  反应进行了散射共振态的研究，他们在  $v=0$  和  $v=2$  的激发态下找到了散射共振态，并做出下图：

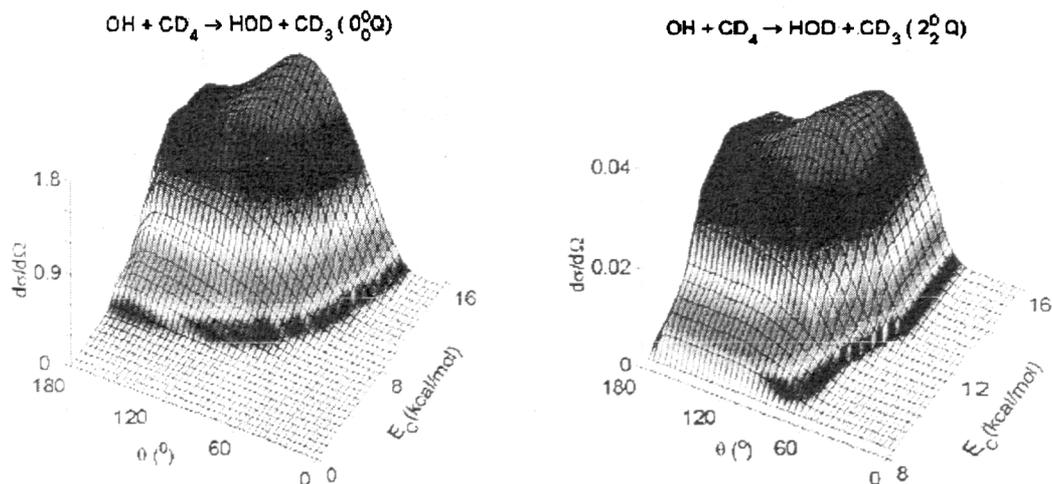


图 7 三维坐标下得到的  $v=0$  和  $v=2$  的散射角，碰撞能的分布图

我们利用 G 03 程序，ab intion 方法，在考虑同位素效应后，做出  $\text{HO}+\text{CD}_4\rightarrow\text{HOD}+\text{CD}_3$  反应体系的偏分势能面 (PPES)，如下图：

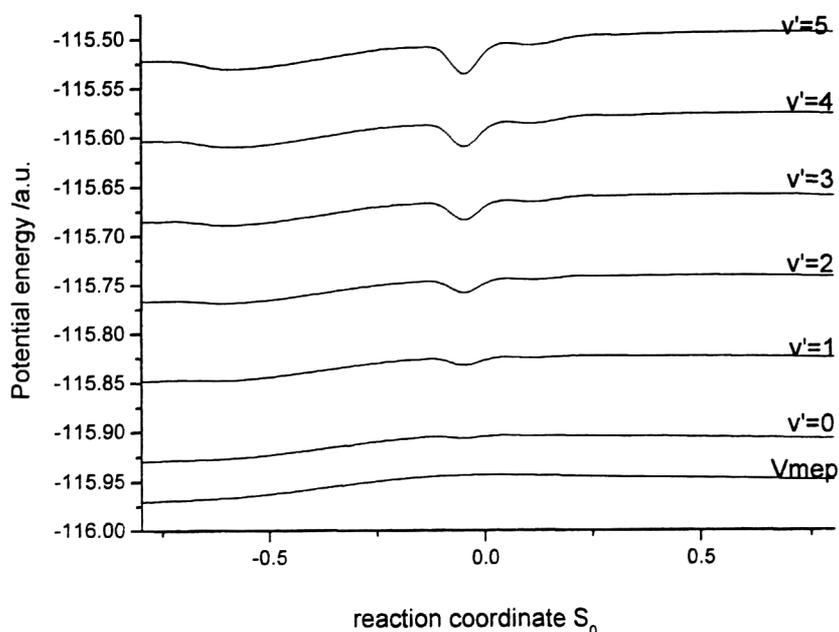


图 8  $\text{HO}+\text{CD}_4\rightarrow\text{HOD}+\text{CD}_3$  反应的偏分势能面

我们看到，在 PPES 上  $v'=0$  和  $v'=2$  两条势能线上都存在浅凹，即反应过程中如有激发态到达  $v'=0$  和  $v'=2$ ，那么就会因浅阱的存在而被俘获，从而形成一种暂稳态短时间内滞留。从 PPES 的图中，我们很容易也很确信的得到了与刘国

平实验相结果一致的结论。故此，对于同位素的预测，PPES 也起到了很好的作用。另外相比于  $\text{HO}+\text{CH}_4\rightarrow\text{HOH}+\text{CH}_3$  的偏分势能面 (PPES)，当能级越高时，在 PPES 上看来同位素所形成的阱明显要比前者深，即在高能级时同位素形成共振态更加容易一些。考虑到 PPES 的构建原理，这里面的根本原因在于同位素在高能级时振动更加强烈，这也确实符合刘等人在实验中的观测。

### 3. 2. 2 $\text{FD}+\text{CD}_3\rightarrow\text{F}+\text{CD}_4$ 反应的偏分势能面

对于  $\text{F}+\text{CD}_4\rightarrow\text{FD}+\text{CD}_3$  反应，利用第一原理的计算不但解决了其激发的问题，而且从根本上阐明了化学反应的本质[20]。刘等人[21]利用交叉分子束观测到了它们的在反应中的散射共振。他们观测到在产物生成 FD 和  $\text{CD}_3$  时，将会捕捉到红外激发信号，既有散射共振产生；同时他们对  $\text{CD}_3$  的伞式结构和 FD 的振动模式进行分析，认为这两者的振动是反应中散射共振产生的主要原因。

我们在此利用 *ab initio* 方法 (mp2/6-311g\*\*), 考虑同位素效应后, 构建了  $\text{FD}+\text{CD}_3\rightarrow\text{F}+\text{CD}_4$  反应的偏分势能面:

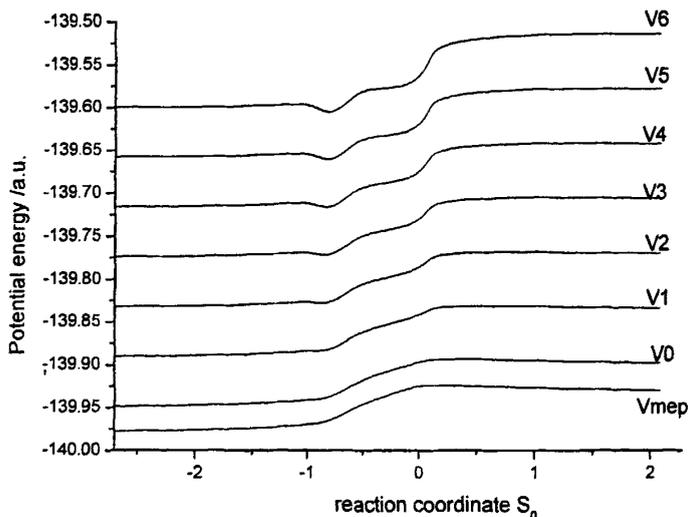


图 9  $\text{FD}+\text{CD}_3\rightarrow\text{F}+\text{CD}_4$  反应的偏分势能面

与上述 Q Wang 构建的  $\text{F}+\text{CD}_4\rightarrow\text{FD}+\text{CD}_3$  的 PPES 相比，反应物和产物的能量刚好相反，即此反应为能垒很高的反应。在此反应中，散射共振态是否存在，存在的花其寿命如何？由 PPES 中可以看到，在过渡络合物  $s=0$  处，很难看到浅

凹的存在，几次反应中很难出现散射共振的情况，由此也可推推段，此反应是很难进行的。

### 3. 2. 3 $Cl+CD_4 \rightarrow ClD+CD_3$ 反应的偏分势能面

在继 Kandel, Zare[22]等人对  $Cl+CD_4 \rightarrow ClD+CD_3$  反应进行了光分离光谱的实验后，刘国平[23-24]等人又利用交叉分子束实验对进行了测定。在反应物  $CD_4$  处于  $v=0, v=1, v=2$  激发态时，他们均测到反应中的散射共振态。

下图为我们利用 *ab initio* 方法考虑同位素效应后，在 G 03 (mp2/6-311g\*\*) 程序中得到的  $Cl+CD_4 \rightarrow ClH+CD_3$  反应的偏分势能面。

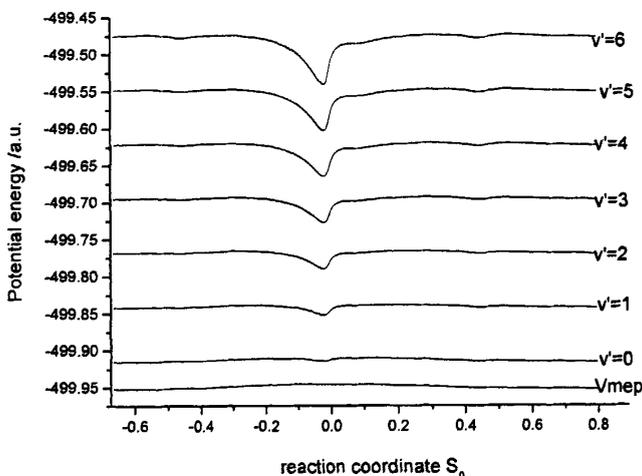


图 10  $Cl+CD_4 \rightarrow ClH+CD_3$  反应的偏分势能面

从 PPES 中我们看出，在各激发态上的势阱都比较的明显，也说明了在反应中过度态激发后容易被俘获，从而形成多个暂稳态。这与 Zare, 刘等人所能观测到多个激发态下的散射共振态的事实是相符合的。

### 3. 3 $Br+HBr(v=0) \rightarrow BrH(v'=0)+Br$ 反应寿命矩阵的构建

2000 年以来，Liu K[25]小组用精细交叉分子束技术测量  $F+H_2, H+HD, F+CH_4$  等体系的激发函数（即积分截面随平动能变化的曲线）揭示了这些反应中确凿无

疑存在共振现象以来,得到了 Schatz[26], Zare[27]等人的高度评价,他们认为化学反应共振态的实验检测是近几十年来化学反应动力学领域的重大进展之一,同时也指出,化学反应性共振现象的研究能够更深入更本质地弄清化学反应过程的全部细节,而不仅仅是化学反应的初态和末态,当然这就必须对化学反应的过渡态有较深刻细致的研究。Zare 指出,完成这一任务需要理论化学家和实验化学家的共同努力。

$\text{Br} + \text{HBr} \rightarrow \text{BrH} + \text{Br}$  是对成性重—轻—重(卤原子+卤化氢分子)交换反应中最简单的一个,这类反应是化学反应的样板体系之一,它的共振行为引起了实验和理论化学家的关注。著名的实验研究是由 Neumark 小组实现的,他们测量了  $\text{FHF}^-$ (称为  $\text{F} + \text{HF} \rightarrow [\text{FHF}] \rightarrow \text{FH} + \text{F}$  反应过渡态活化络合物  $[\text{FHF}]$  的前驱负离子)的高分辨阈值光分离光谱,由最强的谱峰对应的频率估算出  $\text{F} + \text{HF} (\nu=0) \rightarrow \text{FH} (\nu'=0) + \text{F}$  反应的共振态寿命改为 15fs,此值比  $\text{H} + \text{H}_2 (\nu=0) \rightarrow \text{H}_2 (\nu'=0) + \text{H}$ (共振寿命约为 5~10fs)长,而比  $\text{I} + \text{HI} (\nu=0) \rightarrow \text{IH} (\nu'=0) + \text{I}$ (共振寿命约为 180fs)短。对化学反应散射共振寿命的估算方法,实验上有两种,其一是用光交叉分子束测量激发函数,由其峰宽的倒数来估算寿命(例如 Liu K 小组等),另一种方法是 Neumark 小组的光分离光谱法,由谱峰对应的频率来估算寿命。而在理论上计算共振寿命,却是计算反应几率(或反应截面)随平动能变化的曲线,由几率(或反应截面)峰宽的倒数来估算寿命。最初定义化学反应性共振态时,也是由反应几率随碰撞能的振荡(而非单调)行为而做出的[30]。正如 A.B.Larionov[31]所指出的由几率峰或激发函数峰宽的倒数来估算共振寿命存在两方面的缺点:其一当峰宽很窄时,峰宽不易量准,因此带来共振寿命估算的误差(例如  $\text{I} + \text{HI} \rightarrow \text{IH} + \text{I}$  体系,反应几率峰非常尖锐);其二是对宽的共振,可以给出宽能量范围内的较好的平均共振寿命,但共振能则不是唯一值(例如  $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$  体系,反应几率峰很宽也很平坦,但实验观测的激发函数峰则较尖锐[2000 Liu H+D2])。在我们看来,由计算反应几率峰宽的倒数来估算共振寿命最主要的缺点是

(1) 仅是一种间接的估算方法,而不是直接的从理论上计算共振寿命。

(2) 反应几率是由产物渐近态波函数进行计算的,而散射共振态是化学反应的暂稳态或准束缚态,产物渐近态是稳定态不符合散射共振的概念。。

我们采用 *ab initio* 方法（在 MP2 水平上，对 H 采用 6-311++G\*\* 基组，I 采用 SDD 基组，考虑了旋-轨耦合等相对论效应），在自然碰撞坐标下

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \eta^{-1} \frac{\partial}{\partial s} \eta^{-1} \frac{\partial}{\partial s} + \eta^{-1} \frac{\partial}{\partial \rho} \eta \frac{\partial}{\partial \rho} \right] + V(s, \rho) \quad (5)$$

将体系的各级振动能耦合到沿反应坐标的平动能上

$$V(s) = V(s) + \varepsilon_n(s) \quad (6)$$

从而建立了  $Br + HBr(v=0) \rightarrow BrH(v'=0) + Br$  反应体系的偏分势能面（图 7）。

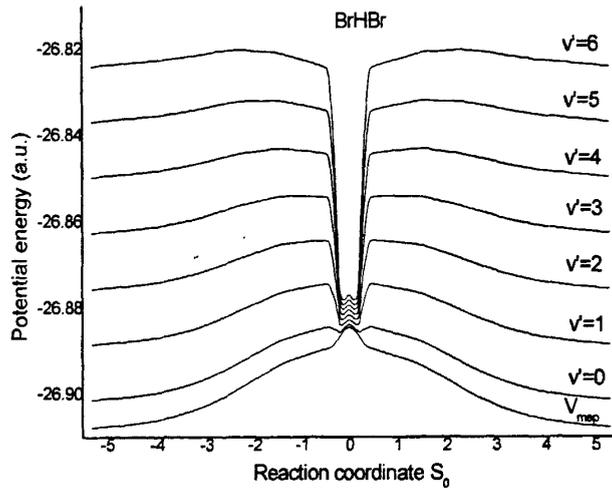


图 11  $Br + HBr$  反应体系的偏分势能面

体系的 Schrödinger 方程  $\hat{H}\Psi(s, \rho) = E\Psi(s, \rho)$  可表示为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial s^2} \xi_n(s) - [E - V(s)] \xi_n(s) = 0 \quad (7)$$

其中平动波函数  $\xi_n(s)$  作为该方程的解，可以表示为复数的形式，

$$\xi_n(E; s) = \frac{1}{\sqrt{k_{0 \rightarrow n}}} [X_n(E; s) + iY_n(E; s)] \quad (8)$$

可以通过指定总能量  $E$  下方程(7)获得。也就是说，波函数  $\xi_n(E; s)$  的实部  $X_n(E; s)$  和虚部  $Y_n(E; s)$  将分别满足方程(7)。

因此，我们用数值传播方法求解方程(7)，可以得到不同入射总能量  $E$  下  $X_n(E; s)$  和  $Y_n(E; s)$  随  $s$  的变化曲线（图 8）。由于构建寿命矩阵只跟过渡态（或势

能面强相互作用区域)的波函数有关,因此我们强调的是  $s \rightarrow 0$  时的解,即  $X_n(E; s=0)$  及  $Y_n(E; s=0)$ , 并由

$$\delta_n(E) = \arctan \frac{Y_n(E; s=0)}{X_n(E; s=0)} \quad (9)$$

按照上述步骤,我们将  $v'=0$  的偏分势能曲线的数据代入方程(7)中进行计算,降阶后变为微分方程组如下:

$$\begin{cases} \frac{dy_i}{dx} = f_i(x, y_1, y_2, \dots, y_n) \\ y_i(x_0) = y_{i0}, \\ x > x_0, y_i \in C^1(a, \infty) \end{cases} \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (10)$$

然后根据定步长四阶龙格-库塔 (Runge-Kutta) 法求解上述方程组 (10),

$$\begin{aligned} Y &= (y_1^{k+1}, \dots, y_N^{k+1}) \\ &= Y^{(k)} + \frac{1}{6}(K^{(1)} + 2K^{(2)} + 2K^{(3)} + K^{(4)}) \end{aligned} \quad (11)$$

其中,

$$\begin{aligned} K^{(1)} &= hF(x_k, Y^{(k)}) \\ K^{(2)} &= hF(x_k + \frac{1}{2}h, Y^{(k)} + \frac{1}{2}K^{(1)}) \\ K^{(3)} &= hF(x_k + \frac{1}{2}h, Y^{(k)} + \frac{1}{2}K^{(2)}) \\ K^{(4)} &= hF(x_k + h, Y^{(k)} + K^{(3)}) \end{aligned}$$

$$F(x, y) = (f_1(x, Y), \dots, f_N(x, Y))^T$$

$$Y = (y_1, y_2, \dots, y_N)^T$$

得到相移因子随入射总能量  $E$  的变化曲线 (即:  $\delta_n(E) \sim E$  曲线):

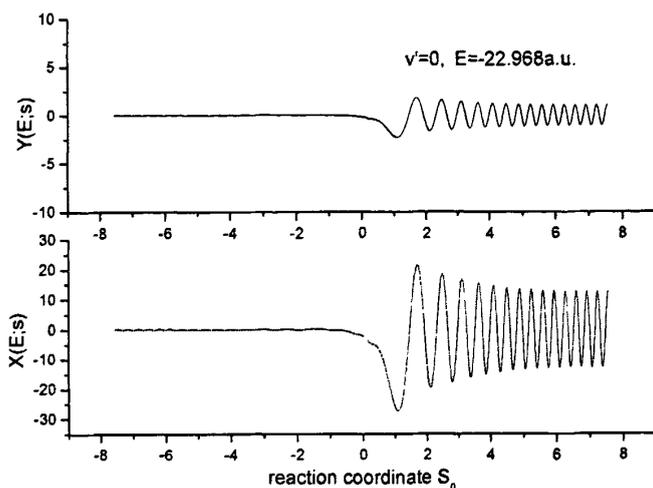


图 12 某特定能量下,  $X_n(E; s)$  和  $Y_n(E; s)$  随  $s$  的变化曲线

而后由共振寿命与相移之间的关系

$$\tau_{res} = \hbar \left. \frac{d\delta_n(E)}{dE} \right|_{E_{res}} \quad (10)$$

来构建反应体系的态-态寿命矩阵。当不考虑态态之间的耦合时, 其矩阵就变成一个对角矩阵, 只需要解  $n$  个独立的方程。由于实验中所测得的第一共振谱峰主要为反应通道  $0 \rightarrow 0$ , 即由振动基态到振动基态的反应通道的结果, 所以我们主要以  $v'=0$  的 PPES 曲线来计算散射共振态寿命。将图 12 中的数据代入(10)式, 计算得到  $\tau_{res} = 140 fs$ 。

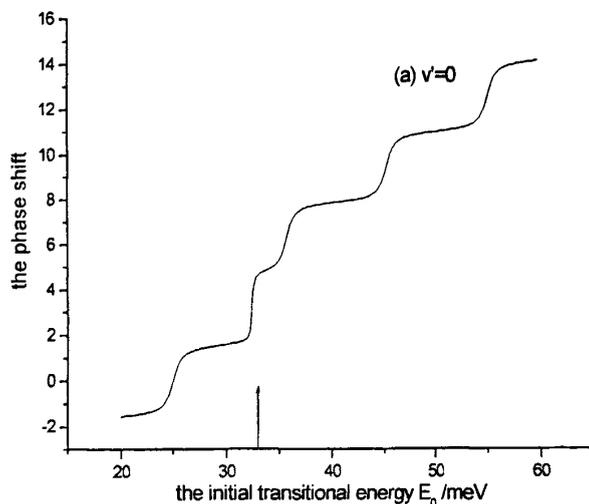


图 13 态-态反应中, 相移因子  $\delta_n(E; s=0)$  随反应物初始平动能  $E$  的变化曲线

(箭头指示的位置是曲线斜率最大的, 即生成散射共振态的位置)

由于在该计算过程当中, 引入了两个比较重要的近似, 一个是振动绝热近似(即不考虑各振动激发态之间的耦合效应), 另一个是反应路径的小曲率近似(由于该反应各势能曲线沿反应路径方向曲率较小, 所以可以近似地认为  $\kappa(s) = 0$ )。所以对共振态寿命的计算结果可能存在一定的偏差, 但是我们可以确定该反应的共振态寿命大概在  $140\text{ fs}$  左右, 属于长寿命的散射共振态。该计算结果与 Neumark 等人的实验数据  $95\text{ fs}$  比较吻合, 这说明利用该方法来计算这类体系的散射共振态寿命是可行的。

偏分势能面是研究反应散射共振态形成机理的方法, 从  $\text{Br} + \text{HBr} \rightarrow \text{BrH} + \text{Br}$  的 PPES 可以看出,  $V_{\text{mep}}$  最低反应途径上不存在浅洼, 似乎属于直接型短寿命过渡态的反应。但由  $V_{\text{mep}}$  无法解释该反应生成约  $95\text{ fs}$  共振态的实验事实。从我们的 PPES 上可以看到, 当  $n \geq 0$ ,  $V(s)$  的各曲线沿  $s$  变化时在强相互作用区出现动态 Eyring 湖, 正是这些 Eyring 湖俘获了体系而行散射共振态或准束缚态, 动态 Eyring 湖的深度和宽度决定了散射共振态的寿命。PPES 的组成部分  $\epsilon_n(s)$  是体系的振动能级, 在  $s=0$  附近  $\epsilon_n(s)$  代表了碰撞络合物的振动能级, 这在全维势能面或  $V_{\text{mep}}$  上都得不到反映, 但从 PPES 上却都能清晰的反映体系在强相互作用区的振动动力学, 这正是化学反应动力学研究的重要目标之一。我们发展的直接计算散射共振态寿命的方法具有普适性, 对化学反应或核散射过程都适合。

此外应改强调, 由计算反应几率或碰撞截面的半宽来计算共振寿命, 存在某些缺点。其一, 计算几率或截面是依据  $s \rightarrow \infty$  的产物渐近态, 但反应散射共振态是准束缚态, 理应从  $s \rightarrow 0$  的过渡碰撞络合物的态函数来计算其寿命。另一个缺点是由几率或截面峰估算共振寿命时, 对于宽的共振是一个好的近似, 但对于窄的共振则会产生大的误差, 而用我们提出的直接计算的方法对宽的或窄的共振均适合。例如,  $\text{I} + \text{HI} \rightarrow \text{IH} + \text{I}$  的散射共振态是窄的, 我们的计算结果为  $140\text{ fs}$ , Neumark 的光分离光谱实验结果为  $95\text{ fs}$ 。二者吻合较好, 但由计算几率丰的半宽来估算则准确性较差。而对  $\text{H} + \text{DH}$  或  $\text{F} + \text{HD}$  共振峰较宽, 用我们的方法计算和用计算几率峰宽来估算都能较好的符合分子束实验结果。

### 3.4 振动能级的非谐性的校正

由理论部分可以看出，我们在构建偏分势能面时，采取了谐振子近似。从公式(22)可以看出，我们在做过泰勒展开后，忽略掉了式中二阶项以后的各项，从而简化了计算。然而，谐振子模型毕竟是一种理想化的振动模型。其振动激发的能级是等间隔的，这对于精确的量子化学计算是不可靠的。因此，我们对反应体系的过渡态的部分的振动模型必须进行一些非谐性的校正。对于非谐的校正，在计算中我们一般采取两种方法，即科利奥里振-转耦合和非谐振子模型。

#### 3.4.1 科利奥里耦合

科氏加速度是1982年由科利奥里发现的，因而命名为科利奥里加速度，简称科氏加速度。可是加速度在自然现象中是有所表现的。对于科氏加速，可以理解如下。半径为 $r$ 的圆盘绕中心 $O$ 以匀角速度 $\omega_e = \omega$ 逆时针转动。圆盘边缘有一动点 $M$ ，以相对速度 $v_r = \omega r$ 沿边缘作匀速圆周运动，如图14所示。取圆盘为动参考系，动点 $M$ 的牵连速度 $v_e = \omega r$ ，方向如图。由点的速度合成定理知，点 $M$ 的绝对速度为

$$v_a = v_e + v_r = 2\omega r$$

$v_a$ 与 $v_e$ 同方向。容易看出，点 $M$ 的绝对运动是沿圆周逆时针方向以速度为 $2\omega r$ 的匀速圆周运动。

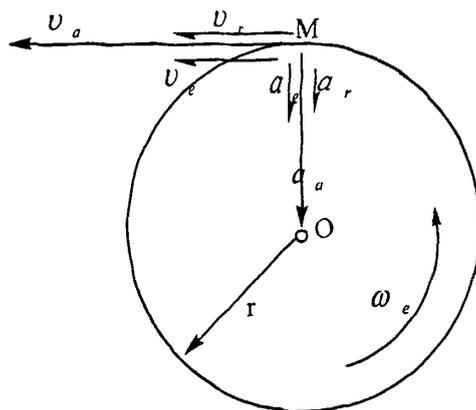


图14 科氏加速的圆周运动示意图

显然点的绝对加速度指向圆心 O，大小为

$$a_a = \frac{v^2}{r} = 4\omega^2 r$$

点的相对运动亦为圆周运动，相对加速度指向圆心 O，大小为

$$a_r = \frac{v^2}{r} = \omega^2 r$$

点的牵连加速度是圆盘上与点 M 重合一点的加速度，方向也指向圆心，大小为

$$a_e = \omega^2 r$$

可见， $a_a \neq a_e + a_r$

这表明当牵连运动是转动时，平动的加速度合成定理是不成立的。

下面的推导牵连运动是定轴转动时点加速度合成定理。为便于推导先分析动参考系为定轴转动时，其单位矢量  $i'$ 、 $j'$ 、 $k'$  对时间的导数。

设动参考系  $O'x'y'z'$  以角速度绕定轴转动，角速度矢为  $\omega_e$ 。不失一般性，可把定轴取为定坐标轴的  $z$  轴，如图 15 所示。

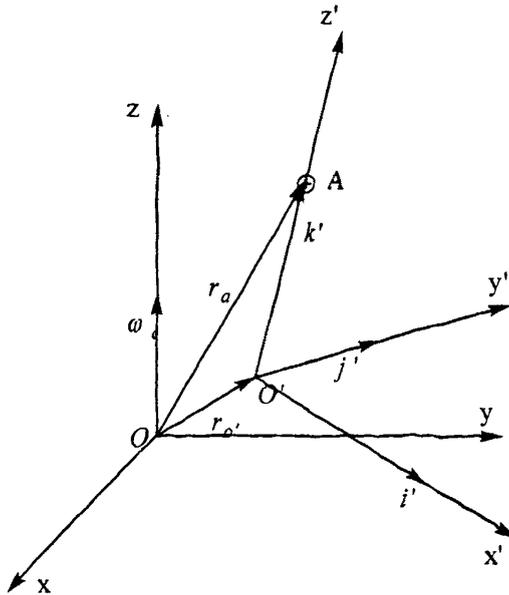


图 15

先分析  $k'$  对时间的导数。设  $k'$  的矢端点 A 的矢径为  $r_A$ ，则点 A 的速度既等

于矢径  $r_A$  对时间的一阶导数，又可用角速度  $\omega_e$  和矢径  $r_A$  的矢积表示，即

$$v_A = \frac{dr_A}{dt} = \omega_e \times r_A$$

由图 15，有

$$r_A = r_{O'} + k'$$

其中  $r_{O'}$  为动系原点  $O'$  的矢量，将上式代入前式，得

$$\frac{dr_{O'}}{dt} + \frac{dk'}{dt} = \omega_e \times (r_{O'} + k')$$

由于动系原点  $O'$  的速度为

$$v_{O'} = \frac{dr_{O'}}{dt} = \omega_e \times r_{O'}$$

代入前式，得

$$\frac{dk'}{dt} = \omega_e \times k'$$

$i'$ 、 $j'$  的导数与上式相似，合写为

$$\left. \begin{aligned} \frac{di'}{dt} &= \omega_e \times i' \\ \frac{dj'}{dt} &= \omega_e \times j' \\ \frac{dk'}{dt} &= \omega_e \times k' \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

动系无论作何种运动，点的速度合成定理及其对于时间的一阶导数式都是成立的，即

$$\frac{dv_a}{dt} = \frac{dv_e}{dt} + \frac{dv_r}{dt} \quad (2)$$

其中  $\frac{dv_e}{dt}$  为绝对加速度  $a_e$ 。然而当动参考系为转动时，上式后两项不再是牵连加速度  $a_e$  和相对加速度  $a_r$  了。

先看后一项  $\frac{dv_r}{dt}$

$$\frac{dv_r}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{dx'}{dt} i' + \frac{dy'}{dt} j' + \frac{dz'}{dt} k' \right)$$

由于动系转动，单位矢量  $i'$ 、 $j'$ 、 $k'$  大小虽不改变，但方向有变化，故上式对时间的导数应为

$$\frac{dv_r}{dt} = \frac{d^2x'}{dt^2} i' + \frac{d^2y'}{dt^2} j' + \frac{d^2z'}{dt^2} k' + \frac{dx'}{dt} \frac{di'}{dt} + \frac{dy'}{dt} \frac{dj'}{dt} + \frac{dz'}{dt} \frac{dk'}{dt}$$

上式前三项为相对加速度，是在动系内观察， $i'$ 、 $j'$ 、 $k'$  大小方向都不变时相对

速度对时间的一次导数，可称为局部导数。为区别于  $\frac{dv_r}{dt}$ ，局部导数记为  $\frac{\tilde{d}v_r}{dt}$ 。

再将式 (1) 代入上式后三项，可得

$$\frac{dv_r}{dt} = \frac{\tilde{d}v_r}{dt} + \frac{dx'}{dt} (\omega_e \times i') + \frac{dy'}{dt} (\omega_e \times j') + \frac{dz'}{dt} (\omega_e \times k')$$

相对速度的局部导数  $\frac{\tilde{d}v_r}{dt}$  就是相对加速度  $a_r$ 。将上式后三项中  $\omega_e$  提出括号之外，

有

$$\begin{aligned} \frac{dv_r}{dt} &= \frac{\tilde{d}v_r}{dt} + \omega_e \times \left( \frac{dx'}{dt} i' + \frac{dy'}{dt} j' + \frac{dz'}{dt} k' \right) \\ &= a_r + \omega_e \times v_r \end{aligned} \quad (3)$$

可见，动系转动时，相对速度的导数  $\frac{dv_r}{dt}$  不等于相对加速度  $a_r$ ，有一个与牵连角速度  $\omega_e$  和相对速度  $v_r$  有关的附加项  $\omega_e \times v_r$ 。

再看式的前一项  $\frac{dv_e}{dt}$ 。牵连速度  $v_e$  为动系上与动点相重合一点的速度。设动点 M 的矢径为  $r$ ，如图所示 16。当动系统绕 z 轴以角速度  $\omega_e$  转动时，牵连速度为

$$v_e = \omega_e \times r$$

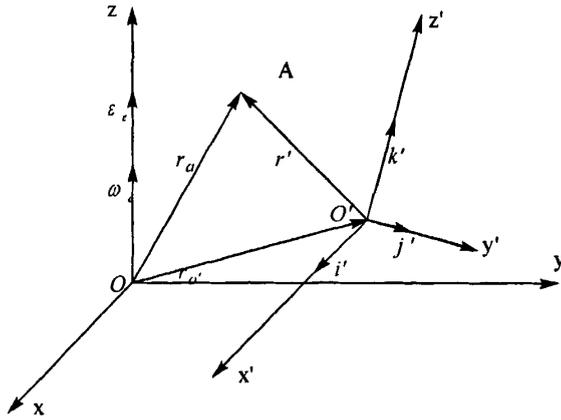


图 16

上式对时间取一次导数，得

$$\frac{dv_e}{dt} = \frac{d\omega_e}{dt} \times r + \omega_e \times \frac{dr}{dt}$$

式中  $\frac{d\omega_e}{dt} = \varepsilon_e$  为动系绕  $z$  轴转动的角加速度。动系上不断与动点  $M$  重合一

点的矢径  $r$  的一阶导数  $\frac{dr}{dt}$  为绝对速度，即  $\frac{dr}{dt} = v_a = v_e + v_r$ ，代入上式，有

$$\frac{dv_e}{dt} = \varepsilon_e \times r + \omega_e \times (v_e + v_r)$$

其中  $\varepsilon_e \times r + \omega_e \times v_e = a_e$ ，为动系转动时动系上与动点重合点的加速度，即牵连加速度。于是得

$$\frac{dv_e}{dt} = a_e + \omega_e \times v_r$$

(4)

可见，动系转动时，牵连速度的导数  $\frac{dv_e}{dt}$  又不等于牵连加速度  $a_e$ ，又多出一个与式 (3) 中相同的附加项  $\omega_e \times v_r$ 。

将式 (3) 和式 (4) 代入式 (2)，得

$$a_a = a_e + a_r + 2\omega_e \times v_r$$

令

$$a_k = 2\omega_e \times v_r \tag{6}$$

$a_k$  称为科氏加速度，等于动系角速度矢与点的相对速度矢的矢积的两倍。

于是，有

$$a_a = a_e + a_r + a_k \tag{7}$$

上式表示牵连运动为转动时点的加速度合成定理：当动系为定轴转动时，动点在某瞬时的绝对加速度等于该瞬时它的牵连加速度、相对加速度与科氏加速度的矢量和。

### 3. 4. 2 谐振子模型

我们知道，谐振子可用抛物线形的势能面来描述（如图中 1 线）。势能和回复力随着振子偏离平衡位置的距离的增大而无限增大。但是，十分清楚，在实际分子中，当两个原子彼此距离很远时，吸引力是零，相应地，势能具有常数值。

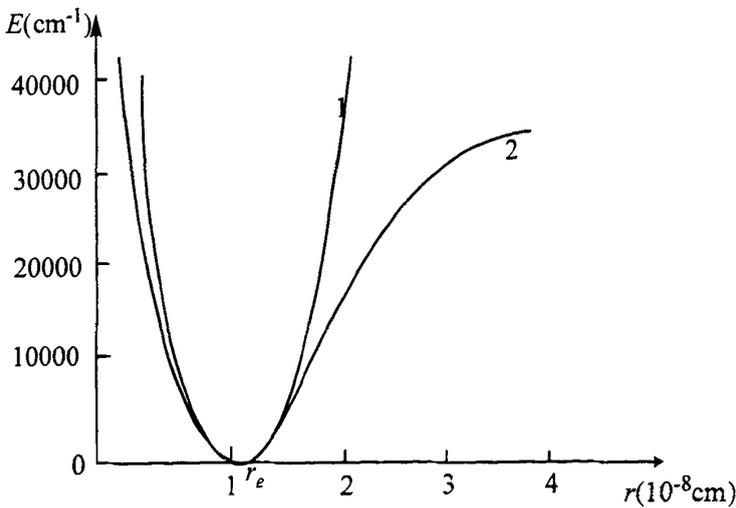


图 17 分子的势能曲线

（图中线 1 对应的是谐振动的抛物线，线 2 则是非谐振子的势能线，其为三次的抛物线，在极小值处他们有很好的近似）

因此，分子的势能曲线具有上图 17 中线 2 的形状。次曲线的极小值对应于平衡位置。在平衡位置附近，此曲线可以近似的用抛物线代表（线 1）；谐振子模型之所以能很好地再现振动光谱的主要特征，其原因就在于此。

我们可以在谐振子的二次函数中加上一个三次项，来作为分子的实际势能函

数的一级近似，并把他写成

$$U = f(r - r_e)^2 - g(r - r_e)^3$$

式中系数  $g$  比  $f$  小很多。的确，即使用这个函数也不能代表整个势能曲线，但是无论如何，当  $(r - r_e)$  的数值不太大时，它总是能给出好得多近似。要得到更好的近似，就必须在上式中加上  $(r - r_e)$  的四次项和更高次项。上图 17 中的线 2 势能影响下运动的质点，称为谐振子。

由图 17 中线 2 可以十分清楚地看出，粒子在平衡位置右边花费的时间将比在左边花费的时间多。所以，虽然运动仍然是严格的周期运动，此运动已不再是纯正弦形了，即不再像具有任何振幅的谐振子的运动那样了。详细的计算表明，非谐振子的运动可以表示成基频振动与泛频振动的叠加（傅里叶级数）：

$$x = x_{01} \sin 2\pi\nu_{\text{振}}t + x_{02}(3 + \cos 2\pi 2\nu_{\text{振}}t) + x_{03} \sin 2\pi 3\nu_{\text{振}}t + \dots$$

式中  $x_{01}, x_{02}, x_{03}$  分别是基频，第一泛频和第二泛频的振幅。只要非谐性很小，（即  $g \ll f$ ），我们有  $x_{02} \ll x_{01}$ ， $x_{03} \ll x_{02}$ 。但是， $x_{02}$  和  $x_{03}$  分别与  $x_{01}$  的平方和立方成正比，这就是说，随着振幅的增大，泛频迅速的变得较为重要。由于势能曲线是不对称的，相对于时间而言的振子平均位置就不再是平衡位置 ( $x=0$ )，而是  $x = 3x_{02}$ 。当振子的非谐性很小时 ( $g \ll f$ )，波动方程的各个本征值（即非谐振子的各个能值）由下式给出：

$$E_\nu = hc\omega_e(\nu + \frac{1}{2}) - hc\omega_e x_e(\nu + \frac{1}{2})^2 + hc\omega_e y_e(\nu + \frac{1}{2})^3 + \dots$$

相应地，各个项值由下式给出：

$$G_\nu = \omega_e(\nu + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e(\nu + \frac{1}{2})^2 + \omega_e y_e(\nu + \frac{1}{2})^3 + \dots$$

### 3. 4. 3 $H+H_2O \rightarrow H_2+OH$ 不对称性反应的非谐性校正

利用科利奥里耦合原理，我们对  $H + H_2O \rightarrow H_2 + OH$  不对称性反应进行了非谐性的校正。我们首先利用 G03 程序在 ump2/6-311++g\*\* 水平下优化了

$H + H_2O \rightarrow H_2 + OH$  反应路径的过渡态构型 (图 18), 该过渡态构型是一个平面结构, 与之前文献报道的过渡态构型[28]比较类似。为了验证该过渡态我们对其作了振动频率分析, 计算结果表明, 该构型下只存在一个虚频, 可将其归属于氢交换过程的非对称性伸缩振动。其余 5 个振动模式的频率皆为正值。

我们将各个振动频率值随反应坐标的变化规律绘于图 18, 图 18 中各振动频率分别对应于: H3 原子交换过程的非对称性伸缩振动 (F1), H3 原子垂直于分子所在平面的摆动 (F2), H3 原子在分子平面内垂直于 F1 方向的摆动 (F3), H2 和 H3 原子相对于 O1 原子的面内剪式振动 (F4), H3 和 H4 原子的键伸缩振动 (F5), O1 和 H2 原子的键伸缩振动 (F6)。由图中我们可以看到对应于反应路径的非对称伸缩振动 F1 在整个反应过程中几乎都为虚频, 而且在过渡态区域频率值非常的大; 而且对应于  $H_2O$  的剪式振动模式 F4, 在反应物区域 (即  $H + H_2O$ ) 比较强烈, 而在产物渐近区域 (即  $H_2 + OH$ ) 则逐渐减弱, 这可以充分地说明该过渡态构型和反应路径的正确性。

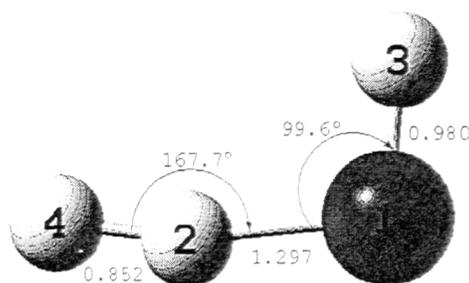


图 18  $H + H_2O \rightarrow H_2 + OH$  过渡态构型示意图

然后通过 IRC 计算得到了最低能量反应路径的各点的分子构型, 并对这些构型点用 QCISD(T)方法进行能量校正。而后通过对各振动模式的计算分析, 将各振动自由度耦合到反应坐标上, 建立了该体系的偏分势能面 (图 19):

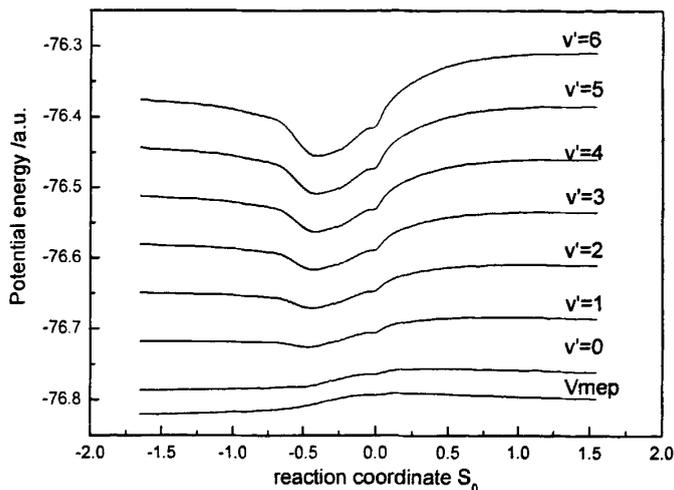


图 19  $H + H_2O \rightarrow H_2 + OH$  反应的偏分势能面

由图 19 我们可以看出，该反应体系在过渡态区域只形成很浅的势阱，说明该反应过程中几乎没有共振态的生成，应该属于快速反应过程。这一点在许多的实验和理论研究中都已证实，特别是 Neumark 等人[29]在他们的高分辨光谱实验中并没有找到该反应过渡态区域存在窄的谱峰的证据，而根据他们测量所得的宽的谱峰说明该体系的共振态是短寿命的。而且该反应体系  $HO + H_2$  与  $F + H_2$  是一类等电子体 (isoelectronic system)，其反应性质应该具有较大的相似性，也可以确定该体系与  $F + H_2$  体系一样，也应该是共振态寿命很短的反应。而且由于反应体系在最低能量反应路径上并没有形成势阱，所以在该势能面中形成的共振态应该属于 Feshbach 共振态（在反应路径上形成的共振态称为 Shape 共振），其对应的势阱属于动力学势阱 (dynamic Eyring lake)。

然后我们利用 Guassion 03 程序对过渡态进行非谐性的校正，利用其中的 anharmonic 命令。在振转-耦合的校正中，程序得到如下计算结果：

Vibro-Rotational Analysis at the Harmonic level

Asymmetric Top with CS Symmetry

Inertia Moments (amu-Ang**2) Ia:	0.88755	Ib:	5.60523	Ic:	6.49277
Rotational Constants (cm-1) a:	18.99353	b:	3.00748	c:	2.59637
Rotational Constants (GHz) a:	569.41176	b:	90.16209	c:	77.83716

For representation A`

X Translation

Y Translation

Z Rotation

5 Vibrations with frequencies:

-2290.49 3840.65 2217.93 1143.35 644.55

For representation A"

Z Translation

X Rotation

Y Rotation

1 Vibrations with frequencies:

611.53

5 Coriolis couplings larger than  $.100D-02$  along the X axis

Modes: 6 1 Coupling:-0.77139D+00

Modes: 6 2 Coupling: 0.12907D-01

Modes: 6 3 Coupling: 0.60930D+00

Modes: 6 4 Coupling:-0.18074D+00

Modes: 6 5 Coupling:-0.29515D-01

5 Coriolis couplings larger than  $.100D-02$  along the Y axis

Modes: 6 1 Coupling: 0.29934D+00

Modes: 6 2 Coupling: 0.14018D+00

Modes: 6 3 Coupling: 0.16449D+00

Modes: 6 4 Coupling:-0.59667D+00

Modes: 6 5 Coupling:-0.71251D+00

10 Coriolis couplings larger than  $.100D-02$  along the Z axis

Modes: 2 1 Coupling: 0.59033D-01

Modes: 3 1 Coupling: 0.27282D+00

Modes: 3 2 Coupling:-0.29050D-01

Modes: 4 1 Coupling:-0.65754D+00

Modes: 4 2 Coupling:-0.71749D+00

Modes: 4 3 Coupling: 0.15581D+00

Modes: 5 1 Coupling:-0.45740D+00

Modes: 5 2 Coupling: 0.58745D+00

Modes: 5 3 Coupling: 0.61576D+00

Modes: 5 4 Coupling: 0.12777D+00

Quartic Centrifugal Distortion Constants Tau Prime

	cm -1	MHz
TauP aaaa	-0.3450457795D-01	-0.1034421223D+04
TauP bbba	-0.9116574466D-02	-0.2733080268D+03
TauP bbbb	-0.1129017212D-03	-0.3384708451D+01
TauP ccaa	-0.8840508996D-03	-0.2650317922D+02
TauP ccbb	-0.9014425938D-04	-0.2702456909D+01
TauP cccc	-0.8370328035D-04	-0.2509361216D+01

I r Representation for Asymmetric Top: lz < lx < ly

Asymmetric Top Reduction

Asymmetric Top Parameter Kappa : -0.9498552993

Asymmetric Top Parameter Sigma : 78.7691469583

Constants in the Asymmetrically reduced Hamiltonian

	cm-1	MHz
DELTA J :	0.000024576	0.736758708
DELTA K :	0.006152603	184.450407568
DELTA JK :	0.002448966	73.418139598
delta J :	0.000001825	0.054709202
delta K :	0.001107568	33.204046045

Effective Rotational Constants

(Include Terms due to Quartic Centrifugal Distortion Constants)

	Be in cm-1	B(A) in cm-1	B(A) IN MHz
a	18.993531905	18.993527826	569411.63931
b	3.007483509	3.007646203	90166.96478
c	2.596368072	2.596209457	77832.40147

Nielsen Centrifugal Distortion Constants

	cm-1	MHz
DJ	0.000024066	0.721472588
DJK	0.002452025	73.509856320
DK	0.006150054	184.373976966
dJ	0.000001825	0.054709202
R5	-0.000513620	-15.397948370
R6	-0.000000255	-0.007643060

Constants in the Symmetrically Reduced Hamiltonian

	cm-1	MHz
D J :	0.000017545	0.525990614
D J K :	0.002491148	74.682748166
D K :	0.006117451	183.396567094
d 1 :	-0.000001825	-0.054709202
d 2 :	-0.000003515	-0.105384047

很明显，在科利奥里耦合计算过程中，对振-转运动的组合力进行了分析。在笛卡尔坐标系下，将 3N-6 个自由度的振动模式向 3 个坐标轴进行投影，共得到 20 个大于  $10^{-2}$  的振动分量。

根据非谐振子模型的原理，经过 Guassion 03 程序的计算，得到如下结果：

```

.....
: QUADRATIC FORCE CONSTANTS IN NORMAL MODES :
:
: F1 = Frequency [cm-1] :
: k = Force Const.[ attoJ * amu(-1) * ang(-2) ] :
: K = Force Const.[ Hartrees * amu(-1) * bohr(-2) ] :
:.....

```

l	J	F1(l,J)	k(l,J)	K(l,J)	
1	1	2290.49345	-3.09107	-0.19854	Imaginary Frequency
2	2	3840.65297	8.69081	0.55822	
3	3	2217.93314	2.89832	0.18616	
4	4	1143.35376	0.77021	0.04947	
5	5	644.55212	0.24477	0.01572	
6	6	611.52734	0.22033	0.01415	

```

.....
:          CUBIC FORCE CONSTANTS IN NORMAL MODES          :
:                                                                 :
: FI = Reduced values [cm-1] (default input)           :
: k  = Cubic Force Const.[AttoJ*amu(-3/2)*Ang(-3)]    :
: K  = Cubic Force Const.[Hartree*amu(-3/2)*Bohr(-3)]; :
.....

```

I	J	K	FI(I,J,K)	k(I,J,K)	K(I,J,K)	
1	1	1	-4074.57619	-45.32240	-1.54048	Imag.Red.Val.
2	1	1	-26.58881	0.38297	0.01302	
2	2	1	19.24855	0.35901	0.01220	Imag.Red.Val.
2	2	2	-2544.30546	-61.44885	-2.08860	
3	1	1	-3183.86560	34.84937	1.18451	
3	2	1	4.42477	0.06271	0.00213	Imag.Red.Val.
3	2	2	-15.02096	-0.27569	-0.00937	
3	3	1	-2689.63920	-28.96969	-0.98466	Imag.Red.Val.
3	3	2	-17.03613	-0.23761	-0.00808	
3	3	3	2776.47877	29.42754	1.00022	
4	1	1	-72.60818	0.57061	0.01939	
4	2	1	78.97048	0.80364	0.02732	Imag.Red.Val.
4	2	2	1.15776	0.01526	0.00052	
4	3	1	-193.43818	-1.49592	-0.05085	Imag.Red.Val.
4	3	2	10.70969	0.10725	0.00365	
4	3	3	445.15906	3.38759	0.11514	
4	4	1	722.54758	4.01189	0.13636	Imag.Red.Val.
4	4	2	507.45763	3.64855	0.12401	
4	4	3	-555.98242	-3.03776	-0.10325	
4	4	4	-197.81081	-0.77599	-0.02638	
5	1	1	-276.45320	1.63124	0.05544	
5	2	1	-79.73685	-0.60925	-0.02071	Imag.Red.Val.
5	2	2	14.47605	0.14323	0.00487	
5	3	1	-16.23413	-0.09426	-0.00320	Imag.Red.Val.
5	3	2	-6.60009	-0.04962	-0.00169	
5	3	3	416.48614	2.37966	0.08088	
5	4	1	83.59530	0.34850	0.01185	Imag.Red.Val.
5	4	2	-631.16561	-3.40724	-0.11581	
5	4	3	-652.54863	-2.67697	-0.09099	
5	4	4	95.00931	0.27984	0.00951	
5	5	1	167.25745	0.52353	0.01779	Imag.Red.Val.
5	5	2	767.46929	3.11070	0.10573	

5	5	3	-1131.81841	-3.48615	-0.11849	
5	5	4	-12.73709	-0.02817	-0.00096	
5	5	5	137.51011	0.22833	0.00776	
6	6	1	584.36806	1.73542	0.05899	Imag.Red.Val.
6	6	2	56.18468	0.21606	0.00734	
6	6	3	-2234.02485	-6.52852	-0.22190	
6	6	4	-23.75216	-0.04984	-0.00169	
6	6	5	41.54471	0.06545	0.00222	

40 3rd derivatives larger than 0.371D-04 over 56

```

.....
:
: QUARTIC FORCE CONSTANTS IN NORMAL MODES :
:
: FI = Reduced values [cm-1] (default input) :
: k = Quartic Force Const.[AttoJ*amu(-2)*Ang(-4)] :
: K = Quartic Force Const.[Hartree*amu(-2)*Bohr(-4)]:
.....

```

I	J	K	L	FI(I,J,K,L)	k(I,J,K,L)	K(I,J,K,L)	
1	1	1	1	2903.48361	266.19577	4.78790	
2	1	1	1	13.66001	1.62170	0.02917	Imag.Red.Val.
2	2	1	1	13.82830	-2.12582	-0.03824	
2	2	2	1	-23.78884	-4.73554	-0.08518	Imag.Red.Val.
2	2	2	2	1547.63518	398.93523	7.17540	
3	1	1	1	-1363.49709	-123.01149	-2.21253	Imag.Red.Val.
3	2	1	1	24.98450	-2.91877	-0.05250	
3	2	2	1	4.35992	0.65955	0.01186	Imag.Red.Val.
3	2	2	2	14.23403	2.78826	0.05015	
3	3	1	1	-1316.43982	116.86977	2.10206	
3	3	2	1	24.83043	2.85446	0.05134	Imag.Red.Val.
3	3	2	2	-2.94640	-0.43860	-0.00789	
3	3	3	1	-1561.58744	-136.41973	-2.45370	Imag.Red.Val.
3	3	3	2	-23.95196	-2.70950	-0.04873	
3	3	3	3	1798.69447	154.62438	2.78113	
4	1	1	1	64.43549	4.17381	0.07507	Imag.Red.Val.
4	2	1	1	-57.69756	4.83953	0.08705	
4	2	2	1	-41.62263	-4.52078	-0.08131	Imag.Red.Val.
4	2	2	2	-0.57498	-0.08087	-0.00145	
4	3	1	1	73.44016	-4.68113	-0.08420	
4	3	2	2	-14.19176	-1.51680	-0.02728	
4	3	3	1	-80.24966	-5.03350	-0.09053	Imag.Red.Val.

4	3	3	2	-5.59453	-0.45439	-0.00817	
4	3	3	3	412.58058	25.46510	0.45802	
4	4	1	1	43.95476	-2.01159	-0.03618	
4	4	2	1	-84.92125	-5.03255	-0.09052	Imag.Red.Val.
4	4	2	2	-523.10837	-40.14219	-0.72201	
4	4	3	1	249.55828	11.23867	0.20214	Imag.Red.Val.
4	4	3	2	18.16889	1.05952	0.01906	
4	4	3	3	-399.62911	-17.70964	-0.31853	
4	4	4	1	-84.65296	-2.73717	-0.04923	Imag.Red.Val.
4	4	4	2	67.23029	2.81489	0.05063	
4	4	4	3	-73.63239	-2.34281	-0.04214	
4	4	4	4	372.41573	8.50771	0.15302	
5	1	1	1	964.54869	46.91054	0.84375	Imag.Red.Val.
5	2	1	1	43.57176	-2.74403	-0.04936	
5	2	2	1	47.07310	3.83880	0.06905	Imag.Red.Val.
5	2	2	2	-10.53237	-1.11221	-0.02000	
5	3	1	1	374.56683	-17.92608	-0.32243	
5	3	2	2	15.77747	1.26610	0.02277	
5	3	3	1	-44.37911	-2.08999	-0.03759	Imag.Red.Val.
5	3	3	2	-4.72339	-0.28804	-0.00518	
5	3	3	3	656.11636	30.40579	0.54689	
5	4	1	1	651.43257	-22.38420	-0.40261	
5	4	2	2	595.21100	34.29407	0.61683	
5	4	3	3	-896.04912	-29.81421	-0.53625	
5	4	4	1	-55.90358	-1.35718	-0.02441	Imag.Red.Val.
5	4	4	2	-18.82153	-0.59169	-0.01064	
5	4	4	3	-146.10261	-3.49032	-0.06278	
5	4	4	4	34.88333	0.59833	0.01076	
5	5	1	1	1583.01045	-40.84083	-0.73458	
5	5	2	1	-17.14552	-0.57280	-0.01030	Imag.Red.Val.
5	5	2	2	-682.39879	-29.52059	-0.53097	
5	5	3	1	1481.32305	37.60713	0.67642	Imag.Red.Val.
5	5	3	2	10.42641	0.34276	0.00617	
5	5	3	3	-1727.56789	-43.15839	-0.77626	
5	5	4	1	71.85407	1.30975	0.02356	Imag.Red.Val.
5	5	4	2	8.86605	0.20927	0.00376	
5	5	4	3	-265.10151	-4.75509	-0.08553	
5	5	4	4	971.68402	12.51375	0.22508	
5	5	5	1	-122.07341	-1.67069	-0.03005	Imag.Red.Val.
5	5	5	2	-13.72524	-0.24324	-0.00437	
5	5	5	3	-293.49744	-3.95266	-0.07109	
5	5	5	4	576.08288	5.57040	0.10019	
5	5	5	5	2377.23770	17.25887	0.31042	
6	6	1	1	2146.58497	-52.54322	-0.94506	

6	6	2	1	-22.61628	-0.71685	-0.01289	Imag.Red.Val.
6	6	2	2	-45.20216	-1.85526	-0.03337	
6	6	3	1	2174.11851	52.36746	0.94190	Imag.Red.Val.
6	6	3	2	25.38941	0.79190	0.01424	
6	6	3	3	-2869.41651	-68.01138	-1.22328	
6	6	4	1	-13.18287	-0.22798	-0.00410	Imag.Red.Val.
6	6	4	2	3.21935	0.07209	0.00130	
6	6	4	3	-189.86116	-3.23102	-0.05811	
6	6	4	4	409.40429	5.00233	0.08997	
6	6	5	1	-53.14801	-0.69011	-0.01241	Imag.Red.Val.
6	6	5	2	-1.81865	-0.03058	-0.00055	
6	6	5	3	-184.52665	-2.35777	-0.04241	
6	6	5	4	669.92545	6.14590	0.11054	
6	6	5	5	1236.60733	8.51784	0.15321	
6	6	6	6	7766.88408	50.75774	0.91295	

通过上述计算过程可知,结果中给出了能量的3次项,和4次项的计算结果,也就是得到了(1)式中的三阶四阶校正项。这样,我们便可根据科利奥里耦合谐振子模型对HHOH的过渡态进行非谐性的校正。

通过上述计算后,我们得到Vibr.Rot.E0,即为 $v=0$ 的振-转耦合下的科氏力得到的非谐校正能。根据这些Corioli的计算,我们可得到如下结果:

Harmonic ZPE	(cm-1) =	3083.76294
Sum(Xij)	(cm-1) =	-14.61985
3rd der.Anh.E0	(cm-1) =	-192.92851
4th der.Anh.E0	(cm-1) =	171.24037
Vibr.Rot.E0	(cm-1) =	-9.87311
Anharmonic ZPE	(cm-1) =	3037.58183

其中, Anharmonic ZPE (cm-1) = 3037.58183 便是我们想要得到的非谐校正能。其中, Sum(Xij), 3rd der.Anh.E0, Vibr.Rot.E0 三者能量之和便是(1)式中三阶的能量校正。根据非谐谐振子模型的可知,在经过校正后,能级能量将有所降低,由上述结果也可看出, Harmonic ZPE(3083.76294 cm-1)确实小于 Anharmonic ZPE (3037.58183 cm-1)。

我们利用 G03 程序通过 IRC 计算确定该反应过程的最低能量反应路径(MEP)。在对过渡态进行非谐校正后,构建的反应体系的偏分势能面(图20):

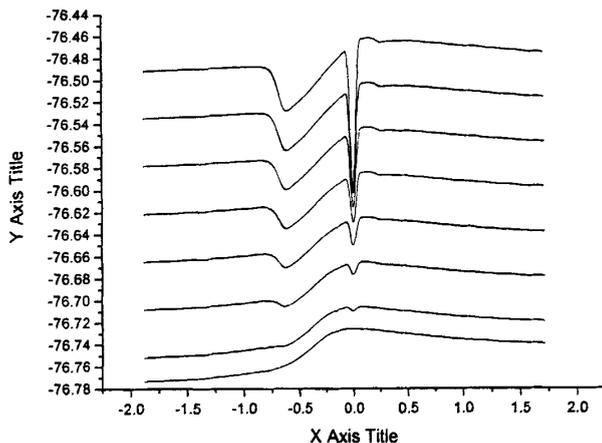


图 20  $H + H_2O \rightarrow H_2 + OH$  反应非谐校正后的 PPES

通过对图 20 中过渡区域的分析，我们可以看出，随着振动能级的升高，各能级间间距越来越窄，直至有所重合。此结果与非谐振子模型计算下的结果是相一致的。也就是说，如此计算的结果将更为精确。通过，图 20 的 PPES 看来，在考虑非谐后，激发态的能量都有所下降，势阱也随之加深。然后，很可惜的是，由于并非在整个  $V_{mep}$  上进行非谐校正，故无法延反应坐标  $s$  用数值传播法求解二阶微分方程，从而也就无法构建共振寿命矩阵。因此，我们只能估算一下过渡络合物的寿命。

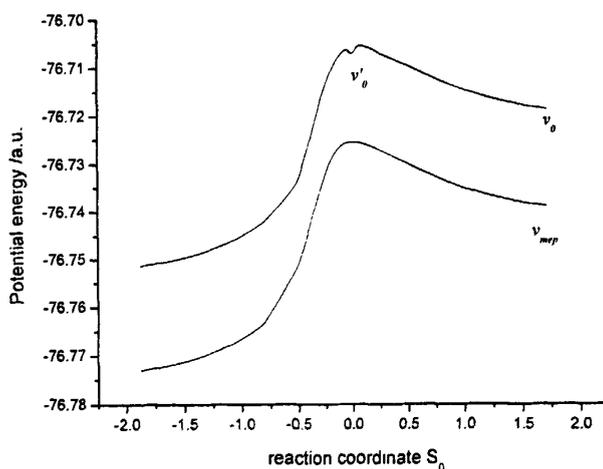


图 21  $H + H_2O \rightarrow H_2 + OH$  反应在  $v=0$  振动基态处的非谐校正

由图 21 中我们可以看到，在对  $v=0$  的基态振动进行比较时，虚线频率为非谐校正的频率，它的数值要小于谐振子的能量，同时形成的凹也要比谐振子状态下要深；也就是说，在考虑非谐后，散射共振态在其激发能级上的形成会容易一些，同时滞留时间要长一些，即考虑非谐校正后，所计算的共振态的寿命将会更加准确。根据测不准原理  $\Delta E \cdot \Delta \tau \sim \hbar$ ，我们可以估算出此反应的寿命约为 1.75fs，即该反应体系在过渡态区域只形成很浅的势阱，说明该反应过程中几乎没有共振态的生成，应该属于快速反应过程。

这一点在许多的实验和理论研究中都已证实，特别是 Neumark 等人[30]在他们的高分辨光谱实验中并没有找到该反应过渡态区域存在窄的谱峰的证据，而根据他们测量所得的宽的谱峰说明该体系的共振态是短寿命的。而且该反应体系  $HO + H_2$  与  $F + H_2$  是一类等电子体 (isoelectronic system)，其反应性质应该具有较大的相似性，也可以确定该体系与  $F + H_2$  体系一样，也应该是共振态寿命很短的反应。而且由于反应体系在最低能量反应路径上并没有形成势阱，所以在该势能面中形成的共振态应该属于 Feshbach 共振态（在反应路径上形成的共振态称为 Shape 共振），其对应的势阱属于动力学势阱 (dynamic Eyring lake)。

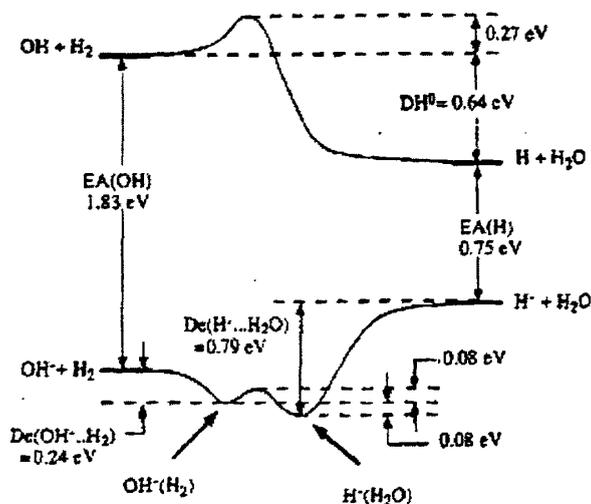


图 22  $H + H_2O \rightarrow H_2 + OH$  反应体系及负离子体系的反应路径示意图

引自文献[29] E de Beer, et al., J. Phys. Chem., 1995, 99: 13627-13636.

在较高激发态的曲线上，我们可以看到，在过渡态的左侧（即反应的入口一

侧)就生成了较深的势阱,说明该体系被激发到较高的激发态时,在未达到过渡态区域时就已经形成一个比较稳定的中间体 $[H \cdots HOH]$ ,这应该是高能量反应条件下该反应体系跃过势垒所需时间延长的主要原因。这些曲线的形状跟 Neumark 等人[29]给出的负离子体系的反应路径示意图(图 22)非常类似。这说明相同构型下,负离子态的 $H^-(H_2O)$ 存在形式比较稳定,是一个稳定的中间体,而中性态的 $[H \cdots HOH]$ 是一个暂稳态,只有在较高的激发态才能生成。

但对于 $I + HI(v) \rightarrow IH(v') + I$ 对称性体系,如图 23 所示:



图 23  $I + HI(v) \rightarrow IH(v') + I$  反应的过渡态的结构

根据自由度的计算公式,共线状态下自由度为 $3N-6$ ,故其自由度为 3。也就是存在三种振动模式,分别如下所示:

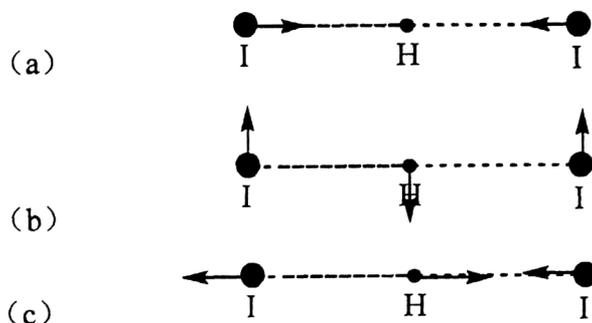


图 24 IHI 的三种振动模式

(c) 为 H 在两 I 原子的间的振动,为反对称地振动,频率为一虚频,(b) 为 H 在两 I 原子间的垂直的上下摆动,其频率为为  $378.232\text{cm}^{-1}$ , (a) 为两 I 原子的对称性拉伸运动  $160.522\text{cm}^{-1}$ 。如上三种振动模式,利用科利奥里原理进行非谐性校正。那么根据科利奥里原理,须将它作为转动的动参考系来处理。然而三种振动中,(a)、(c) 为平动振动,只有 (b) 的振动模式有可能引起两 I 原子的键长形变,因而导致振动的非谐性。我们对 (b) 振动模式采取振-转耦合的力分析,求得科氏加速度 $a_k$ 后显示为一极小值,其级数小于  $10^{-8}$ 。分析原因为,尽管 H 的上下摆动有可能会将两 I 原子的距离拉近,但是实际上,由于 I 原子的质

量远远大于 H 原子，H 的摆动实际上只能是在很小的范围内的摆动，完全没有能力对 I 的振动产生影响，故不可用科利奥里原理来对其进行非谐的校正。如上所述，利用科氏力的校正不免显得有些牵强。

另外，我们还知道，只有瞬间点偶极具有改变的简正振动，在红外光谱中才是光效的；而拉曼光谱中光效的简正振动必须伴随着极化率的改变。在 IHI 中，(a) 振动没有电偶极矩的变化，因而红外非光效；而 (b) 和 (c) 频率所对应的振动都产生电偶极矩的变化，故而红外光效。另一方面，分子的极化率随键长的伸缩而改变，(a) 振动中键长同时伸长或缩短，从而极化率发生变化，由此判断出该振动在拉曼效应中是光效的；(b) 频率对应的振动仅使键角弯曲而不使键长发生变化，极化率变化极低，是拉曼非光效；(c) 频率对应的振动使一个键长拉伸，一个键长缩短，极化率改变相互抵消，所以也是拉曼非光效。所以对于这种体系只需利用非谐振子模型进行校正(c)频率即可。

## 参考文献

- [1] Sun X M, Wang H Y, Cai Z T, Feng D C, Bian W S, Partial potential energy surface and its applications in reactive resonances [J], *J. Theor. Comp. Chem.*, 2004, 3: 543-553.
- [2] Nyman G, Clary D C, Quantum scattering calculations on the  $\text{OH}+\text{CH}_4\rightarrow\text{H}_2\text{O}+\text{CH}_3$  reaction [J], *J. Chem. Phys.*, 1994, 101: 5756-5771.
- [3] X Lu, H. Wang, Z. Cai, D. Feng, Theoretical study on partial potential surface and scattering resonance state of the asymmetrical H exchanging  $\text{X}+\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{XH}+\text{OH}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{F}, \text{H}$ ) reactive system, *J Theo. Comp.Chem.*, 2007, 6, 575.
- [4] Wang Q, Cai Z Y, Feng D C, Reactive resonance and formation mechanism of the  $\text{F}+\text{CH}_4\rightarrow\text{HF}+\text{CH}_3$  reaction [J], *J. Mol. Stru. (THEOCHEM)*, 2006, 759: 31-34.
- [5] Shiu W, Lin J J, Liu K, Imaging the pair-correlated excitation function: The  $\text{F}+\text{CH}_4\rightarrow\text{HF}(v')+\text{CH}_3(v=0)$  reaction [J], *J. Chem. Phys.*, 2004, 120: 117-122.
- [6] Yu H G, Nyman G, Reaction dynamics of chlorine atom with methane: Dual-level

- ab initio* analytic potential energy surface and isotope effects, *J. Chem. Phys.*, 1999, 111: 6693-6704.
- [7] Zhou J, Lin J J, Zhang B, Liu K, On the Cl reactivity and the effect of bend excitation in the Cl+CH<sub>4</sub>/CD<sub>4</sub> reactions [J], *J. Phys. Chem. A*, 2004, 108: 7832-7836.
- [8] Yu H G, Nyman G, A four dimensional quantum scattering study of the Cl+CH<sub>4</sub>→HCl+CH<sub>3</sub> reaction via spectral transform iteration [J], *J. Chem. Phys.*, 1999, 110: 7233-7244.
- [9] S.H.Lin, S.M.Lin, Basic Chemical Kinetics, A Wiley-Interscience Publication. 1980. P124-128.
- [10] Torres, A. *Chem. Phys.* **2005**, 310, 213.
- [11] Espinosa-Garcia, J.; Corchado, J. C. *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 5731
- [12] Masgrau, L.; Gonzalez-Lafont, A.; Lluch, J. M. *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 2154; *Theor. Chem. Acc.* **2002**, 108, 38.
- [13] Jursic, B. S. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, 92, 3467.
- [14] Bravo-Perez, G.; Alvarez-Idaboy, J. R.; Jimenez, A. G.; Cruz-Torres, A. *Chem. Phys.* **2005**, 310, 213.
- [15] Zhang, B.; Shiu, W.; Lin, J. J.; Liu, K. *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 131102. (Part 1 of this series).
- [16] Strazisar, B. R.; Lin, C.; Davis, H. F. *Science* **2000**, 290, 958
- [17] Zhang, D. H.; Collins, M. A.; Lee, S.-Y. *Science* **2000**, 290, 961.
- [18] Castillo, J. F. *Chem. Phys. Chem.* **2002**, 3, 320
- [19] B. Zhang, W. Shiu, K. Liu, *J. Phys. Chem. A* 2005, 109, 8983-8988
- [20] K. Liu, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **52**, 139 (2001)
- [21] J.J. Lin, J. Zhou, W. Shiu, K. Liu, *Science*, 2003, 300
- [22] Kandel, S. A.; Zare, R. N. *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 9719.
- [23] Duncan, W. T.; Truong, T. N. *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 9642.
- [24] Espinosa-Garcia, J.; Corchado, J. C. *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 3517.
- [25] Corchado, J. C.; Truhlar, D. G.; Espinosa-Garcia, J. *J. Chem. Phys.* **2000**, 112,

- [26] S. H. Lee, F. Dong, K. P. Liu, *J. Chem. Phys.* **116**, 7839 (2002).
- [27] J. Zhou, J. J. Lin, K.P.Liu, *J. Chem. Phys.* **119**, 8289 (2003).
- [28] Bettens R P A, Collins M A, Jordan M J T, Zhang D H, Ab initio potential energy surface for the reactions between  $\text{H}_2\text{O}$  and H [J], *J. Chem. Phys.*, 2000, 112: 10162-10172.
- [29] Beer E, Kim E H, Neumark D M, Gunion R F, Lineberger W C, Transition state spectroscopy of the  $\text{OH} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}$  reaction via photodetachment of  $\text{H}_3\text{O}^+$  and  $\text{D}_3\text{O}^+$  [J], *J. Phys. Chem.*, 1995, 99: 13627-13636.

## 致 谢

首先感谢我的导师蔡政亭教授,在我读硕士研究生期间给予我莫大的帮助和关怀。学业上,他知识渊博,执教严谨,循循善诱,使我在该研究领域的学习打下了良好的基础。生活上,他关怀备至,亦师亦友,闲谈中不乏教诲之辞,使我得以形成成熟的生活观和人生观。蔡老师这种教书之中兼则育人的古朴教风,当今学生终生难以忘却。

感谢冯大诚教授,他教授的量子化学使我受益匪浅,为我整个硕士期间的公式推导打下了坚实的基础。冯老师思维缜密,诲人不倦,渊博的知识和一丝不苟的科研态度,将是我人生之鉴。另外,冯老师为人耿直,在个人生活上也留给我深刻的印象。

对理论化学研究所的刘成卜教授,步宇翔教授,武剑教授等老师表示深深地感谢。平日里总是劳烦各位老师指导学生推导公式,解答疑难。每每忆起诸位老师认真的态度,学生总是感激不尽。

在此,特别感谢王建武教授,贾炯老师,两位老师于工作、教学、为人之中认真、严谨、平易近人的态度与作风,乃是我在山大七年所不能忘记的。非常感谢两位老师一直以来对我的帮助。

在研究生就读期间,我的女友刘骞,给予我的帮助是无微不至的,从学习中的关怀到受挫时的鼓励,这些都是不可替代的,我非常地感激。另外,在读硕过程中还得到了孙孝敏,王化阳,丁云桥等前辈的无私帮助;在毕业论文写作过程中王强,岳红等同学也提供了工作支持和有益的建议;另外,由于李睿,戚玉华,孙香婷,赵强等各位同学的友谊形成了友好的学习氛围和工作环境,也令我受益匪浅,在此一并向各位表示感谢。诚祝各位工作顺利,学习进步。

最后,向含辛茹苦养育我的父母道一声“谢谢!您们辛苦了!”。您们给与我的不仅仅是物质上的支持,更多的是您们言传身教所给与我的为人处世的原则和良好的家庭氛围。祝愿您们永远健康!

作者: 路熙

2008年5月18日

## 攻读硕士学位期间发表论文

1. X Lu, H. Wang; Z.Cai, D. Feng. Theoretical Study on the Partial Potential Energy Surface and Formation Mechanism of the Reactive Resonance State of  $\text{HO}+\text{CH}_4\rightarrow\text{H}_2\text{O}+\text{CH}_3$  System, *Int. J Quan. Chem.*, 2008, 108, 334.
2. X Lu, Huayang Wang, Zhengting Cai, Dacheng Feng, Theoretical study on partial potential surface and scattering resonance state of the asymmetrical H exchanging  $\text{X}+\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{XH}+\text{OH}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{F}, \text{H}$ ) reactive system, *Journal of Theoretical and Computational Chemistry*, 2007, 6, 575.
3. H.Wang, X Lu, X. Sun, Z. Cai, D. Feng. New calculation method on the lifetime of the reactive scattering resonance states, *Chem. Phys. Lett.*, 2007, 443, 369.
4. X Lu, Huayang Wang, Zhengting Cai, Dacheng Feng, Theoretical Research on the Scattering Resonance States of the Reaction  $I + \text{HI}(v) \rightarrow \text{IH}(v') + I$ , *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2007, 23(6): 929-931.
5. X Lu, Huayang Wang, Zhengting Cai, Dacheng Feng, Theoretical Study on the Partial Potential Energy Surface and Resonance State for  $\text{HO}+\text{CH}_4\rightarrow\text{H}_2\text{O}+\text{CH}_3$  System, *Chemical Journal Of Chinese Universitys*, 2007, 28, 10.