

文章编号: 1007-4627(2002)02-0165-04

Sr+HF 体系的动力学研究*

刘玉芳, 孟慧艳, 王 永, 朱遵略, 孙金锋

(河南师范大学物理与信息工程学院, 河南 新乡 453002)

摘 要: 应用扩展的 LEPS 势能面, 对处于高碰撞能零振动激发($E_{c.o.1}=54.18$ kJ/mol, $\nu=0, j=0$) 和低碰撞能低振动激发($E_{c.o.1}=7.56$ kJ/mol, $\nu=1, j=0$) 两种初始条件下的 Sr+HF 体系的竞争反应模式、定态分布函数 $P_v(b)$ 以及反应碰撞能对产物 SrF 转动取向的影响进行了准经典轨线计算, 计算结果与实验结果及相关理论符合得很好, 且能给予实验以合理的动力学解释.

关键词: LEPS 势能面; 准经典轨线计算; 竞争反应模式; 转动取向

中图分类号: O643.12 **文献标识码:** A

1 引言

M(Ca, Sr, Ba)+HX(F, Cl, Br, I) 体系是典型的、具有重要理论研究意义的 H+HL 型体系. 对 Sr+HF 体系, 在实验上, Gupta 等^[1] 研究了反应物振动能($\nu=0, 1$) 和平动能对反应的影响, 发现振动能对促进反应更为有效, 并指出反应存在后期势垒; R. N. Zare 工作组^[2] 比较了 Ca+HF 和 Sr+HF 反应的实验结果, 指出两种体系对应的反应模式存在明显的差异: Ca+HF 对应的是间接插入反应模式, 而 Sr+HF 却是直接提取反应和间接插入反应两者相互竞争的反应模式; Man 等^[3] 和 Teule 等^[4] 研究了反应物转动能($j=1, 2, 3$) 对产物振动分布的影响, 得出对不同的 j 值, SrF 的振动保持统计分布不变. 在理论上, 蔡梦秋等^[5] 详细研究了 HF 在不同 ν 值($\nu=0, 1$) 和 j 值($j=1, 2, 3$) 下反应产物 SrF 的振动分布、相对反应截面随碰撞能($E_{c.o.1}$) 改变而表现出的特性, 得出与 Gupta 和 Teule 等相同的结论, 并且指出 HF 转动量子数的增加导致 SrF 振动布居在高振动量子数上的分布.

关于 Sr+HF 反应竞争程度问题, 理论研究尚未见诸报道. 本文应用扩展的 London-Eyring-Polanyi-Sato (LEPS) 势能面, 对 Sr+HF 体系处于高碰撞能零振动激发($E_{c.o.1}=54.18$ kJ/mol, $\nu=0, j=0$) 和低碰撞能低振动激发($E_{c.o.1}=7.56$ kJ/mol, $\nu=1, j=0$) 两种初始条件下对应的竞争反应模式和定态

分布函数 $P_v(b)$ 以及反应碰撞能对 SrF 转动取向的影响进行了准经典轨线(QCT)计算. 研究结果与实验及相关理论研究符合得很好, 且能给予实验以合理的动力学解释.

2 势能面与准经典轨线计算(QCT)

本文采用扩展的 LEPS 势能面^[5, 6]:

$$V(r_1, r_2, r_3) = Q_1 + Q_2 + Q_3 - (J_1^2 + J_2^2 + J_3^2 - J_1 J_2 - J_2 J_3 - J_3 J_1)^{1/2}, \quad (1)$$

其中

$$Q_i = \frac{{}^1E_i(r) + {}^3E_i(r)}{2}, \quad (2)$$

$$J_i = \frac{{}^1E_i(r) - {}^3E_i(r)}{2}, \quad (3)$$

式中 1E_i 为双原子 Morse 函数, 3E_i 为反 Morse 函数:

$${}^1E_i(r) = D\{\exp[-2\beta(r-r_0)] - 2\exp[-\beta(r-r_0)]\}, \quad (4)$$

$${}^3E_i(r) = {}^3D\{\exp[-2\beta(r-r_0)] + 2\exp[-\beta(r-r_0)]\}, \quad (5)$$

$${}^3D_i = \frac{D(1-S_i)}{2(1+S_i)}. \quad (6)$$

收稿日期: 2002-03-11; 修改日期: 2002-04-28

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(1074019); 河南省自然科学基金资助项目(0111050800); 河南省教育厅基金资助项目(2000140005)

作者简介: 刘玉芳(1963-), 男(汉族), 河南灵宝人, 副教授, 从事电子-原子、电子-分子碰撞研究.

根据(1)–(6)式可得此体系的 LEPS 势能面解析式, 其中脚标 ($i = 1, 2, 3$) 分别对应 (SrF, HF, SrH), S_i 为可调 Sato 参数. 采用表 1 的数据所构造的势能面进行 QCT 计算. 为了与实验数据进行比较, 反应初始条件取两组: $E_{c.o.1} = 54.18$ kJ/mol, $\nu = 0, j = 0$; $E_{c.o.1} = 7.56$ kJ/mol, $\nu = 1, j = 0$. 然后对体系的 Hamilton 方程进行数值积分, 积分采用四阶 Runge-Kutta-Gill 法和 Hamming 修正的四阶 Adams-Moulton 预测校正法. 积分精度用能量守恒、角动量守恒以及回路积分法进行检验. 为反映实验的宏观统计性及保证计算的精度, 积分步长选为 0.1 fs, 用 Monte Carlo 方法对 20 000 轨线随机取样.

表 1 Sr+HF 体系的 LEPS 势能面参数*

类型	D_e/eV	$\beta/\text{\AA}^{-1}$	$r_o/\text{\AA}$	S_i
HF	5.869	2.267	0.916 8	0.125
SrF	5.58	1.140	2.075 3	0.26
SrH	1.66	1.268	2.145 6	0.52

* 双原子的 D_e, β, r_o 值取自文献[8].

3 计算结果与讨论

3.1 反应模式

Sr+HF 反应对应的是直接提取反应和间接插入反应两者相互竞争的反应模式. 前者反应特征为在 Sr 靠近 HF 的同时, H 已经与 F 解离, 即 SrF 的生成与 HF 的解离是同时发生的. 这样反应时间较短, 可资用能大部分转化为相对平动能; 后者则是因为 Sr 的插入, HF 共价键才断裂, 从而形成存在较长时间的 H-Sr-F 中间络合物. 这样反应时间较长, 有足够的时间使大部分可资用能转化为振动能和转动能. 我们用三原子的核间距随时间变化 (如图 1 所示) 作为判断依据, 其中图(a)表示直接反应的核间距随时间变化, 图(b)表示间接反应的核间距随时间变化. 对两种初始条件 ($E_{c.o.1} = 54.18$ kJ/mol, $\nu = 0, j = 0$; $E_{c.o.1} = 7.56$ kJ/mol, $\nu = 1, j = 0$) 下的反应分别随机选取 100 条反应轨线进行研究. 结果为: 高碰撞能零振动激发条件下 100 条反应轨线有 64 条为直接反应型, 36 条为间接反应型; 低碰撞能低振动激发条件下 100 条有 16 条为直接反应型, 84 条为间接反应型, 所以高碰撞能零振动

激发条件反应倾向于直接反应; 低碰撞能低振动激发条件下反应倾向于间接反应. 这与 R. N. Zare 根据实验总结出的结论^[2]相一致.

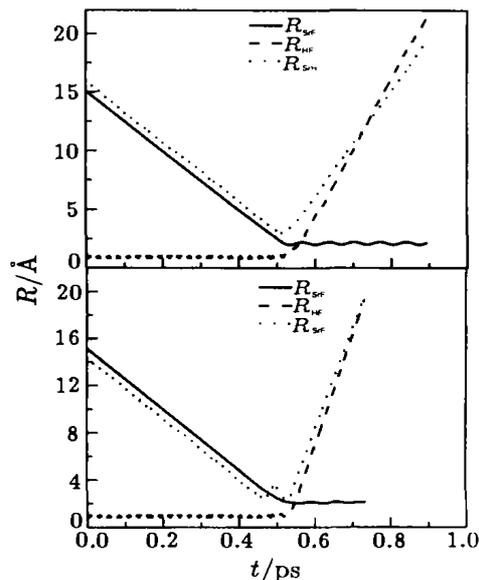


图 1 反应中核间距随时间变化的曲线图

3.2 定态分布函数 $P_\nu(b)$

图 2 表示以 SrF 的振动量子数 ν 和碰撞参数 b 为坐标的定态分布函数 $P_\nu(b)$ 的三维图, 其中图(a)是在高碰撞能零振动激发条件下得到的, 可以看出

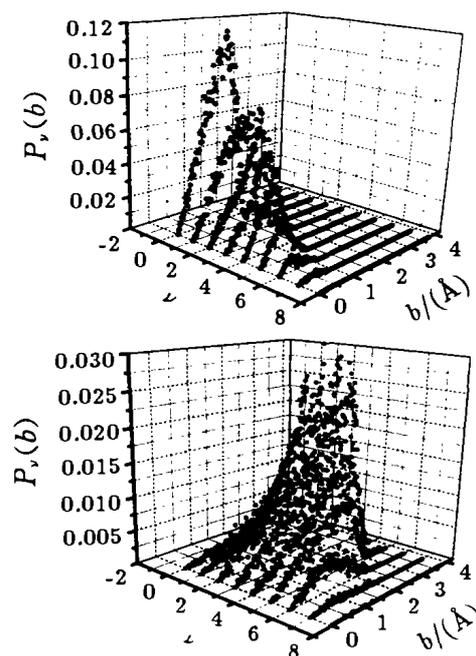


图 2 为定态分布函数 $P_\nu(b)$ 以 SrF 的振动量子数 ν 及碰撞参数 b 为坐标的三维图

$P_\nu(b)$ 随 b 呈高斯分布, 进一步研究表明, 分布范围在 $0-1.90 \text{ \AA}$ 左右. 即在 b 很小时反应数已明显增加, 并且这种趋势随 ν 的增大更为明显, 这是因为此时反应倾向于直接反应, 直接反应对应的是小碰撞参数和大散射偏转角; 图(b)是在低碰撞能低振动激发条件下得到的, 由图可知, 对于 ν 较小时, $P_\nu(b)$ 随 b 几乎呈线性增加, 分布范围在 $0-b_{\max}$ ($b_{\max}=3.76 \text{ \AA}$) 内, 这说明只有 b 值足够大时, 反应数才明显增加, 随 ν 的增大这种趋势更为明显, 这是因为此时的反应倾向于间接反应, 对应的是大碰撞参数和小散射偏转角. 总之, 在两种情况下, 当 ν 值增大时, $P_\nu(b)$ 峰值处对应的 b 值均近似线性减小, 且峰的宽度变宽.

3.3 反应取向

近 20 年来, 人们越来越认识到只有综合考虑反应过程中的标量和矢量才能给出反应过程完整的动力学信息, 并且对 $A+BC \rightarrow AB+C$ 反应过程中的矢量相关做了大量的实验和理论研究. 其中反应物相对速度矢量和产物角动量矢量间的耦合是研究的最多且最重要的两矢量相关之一. Zare^[9] 指出: 产物转动角动量 J' 的分布由 Legendre 多项式 $f(\theta)$ 确定:

$$f(\theta) = \sum_l a_l P_l(J' \cdot K) = \sum_l a_l P_l(\cos\theta),$$

其中

$$\begin{aligned} a_l &= \frac{2l+1}{2} \int_{-1}^1 P_l(J' \cdot Z) f(J' \cdot Z) d(J' \cdot Z) \\ &= \frac{2l+1}{2} \langle P_l(J' \cdot Z) \rangle = \frac{2l+1}{2} \langle P_l(\cos\theta) \rangle, \end{aligned}$$

立体功力学研究最多是前三项, 第一项 $a_0 P_0(\cos\theta)$ 代表各项同性分布, 第二项 $a_1 P_1(\cos\theta)$ 描述产物的转动定向, 第三项 $a_2 P_2(\cos\theta)$ 描述产物的转动取向. 习惯上定义取向 α 为:

$$\begin{aligned} \alpha &\equiv \frac{a_2}{a_0} = \frac{2.5 \langle P_2(\cos\theta) \rangle}{0.5 \langle P_0(\cos\theta) \rangle} \\ &= 5 \langle P_2(\cos\theta) \rangle; (\langle P_0(\cos\theta) \rangle \equiv 1), \end{aligned}$$

上面各式中: $\langle P_2(J' \cdot K) \rangle = \langle P_2(\cos\theta) \rangle = \langle (3\cos^2\theta - 1)/2 \rangle$; θ 是 J' 与反应物相对速度矢量 K 之间的夹角; $\langle P_2(J' \cdot K) \rangle$ 取值范围为 $-0.5-1.0$.

由上可见, 反应取向由 $P_2(J' \cdot K)$ 的平均值所决定, 其中 -0.5 对应的反应取向最强. 对 Sr+HF 体系, 由图 3 可知, 反应取向很强 ($\langle -0.46 \rangle$) 且与

碰撞能有关, 碰撞能越大, 取向越强烈. 这是因为 Sr+HF 体系属于 H+HL 类型体系, 由于质量因子 $\cos^2\beta$ ($\cos^2\beta = (M_{HH} \times M_{HL}) / (M_H \times M_L)$) 太小, 所以反应物的轨道角动量和反应可资用能几乎完全转换成产物的转动角动量和内能, 随着反应相对平动能增大, 产物轨道角动量 (L') 与反应物轨道角动量 (L) 的比值相应地减小, 从而使产物的转动取向更加强烈. 韩克利等^[6] 的研究表明: 对于 $H+HL \rightarrow HH+L$ 类型体系的反应, $\langle P_2(J' \cdot K) \rangle$ 的分布主要取决于体系的质量因子, 取向参数随碰撞能的增加而减小, 取向随碰撞能的增加而增强, 且几乎与势能面的性质无关. 由此可见, 我们对取向的计算结果与韩克利等人的结论一致.

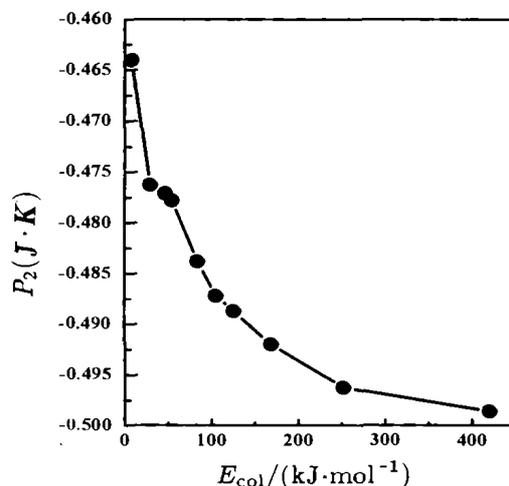


图 3 Sr+HF 反应产物转动取向随碰撞能的变化图

4 结论

研究结果表明: (1) 反应竞争程度不同. 高碰撞能零振动激发条件下, 反应主要以直接反应机理进行; 低碰撞能低振动激发条件下, 反应主要以间接插入反应机理进行. (2) 定态分布函数 $P_\nu(b)$ 不同. 对特定的 ν , 高碰撞能零振动激发时, $P_\nu(b)$ 随 b 呈高斯分布 (范围 $0-1.9 \text{ \AA}$ 左右); 低碰撞能低振动激发且当产物振动量子数 ν 较小时, $P_\nu(b)$ 随 b 几乎呈线性增加. 产物振动量子数较大时随 b 先增后减. (3) Sr+HF \rightarrow SrF+H 反应是 H+HL \rightarrow HH+L 型反应, 在这种质量组合下, 产物 SrF 转动取向很强, 取向随碰撞能增加而增加. 研究结果与相关理论研究符合的很好, 且能给予实验以合理的动力学解释.

参 考 文 献:

- [1] Gupta A, Perry D S, Zare R N. Comparison of Reagent Translation and Vibration on the Dynamics of the Endothermic Reaction $\text{Sr} + \text{HF}$ [J]. *J Chem Phys*, 1980, **72**(11): 6 250.
- [2] Zhong R, Rakestraw D J, McKendrick K G, *et al.* Comparison of the $\text{Ca} + \text{HF}$ (DF) and $\text{Sr} + \text{HF}$ (DF) Reaction Dynamics [J]. *J Chem Phys*, 1988, **89**(10): 6 283.
- [3] Man C K, Ester R C. The Dynamics of the Reaction $\text{Sr} + \text{HF}$ ($\nu=1$) \rightarrow $\text{SrF} + \text{H}$: Effect of rotation [J]. *J Chem Phys*, 1981, **75**(6): 2 779.
- [4] Teule J M, Mes J, Jassen M H M, *et al.* Laser-induced Fluorescence Studies of Excited Sr Reactions, 1. $\text{Sr}(^3P_1) + \text{HF}$ [J]. *J Phys Chem*, 1998, **A102**: 9 482.
- [5] Cai Mengqiu, Li Zhang, Tang Biyu, *et al.* Quasiclassical Calculation of the Chemical Reaction $\text{Sr} + \text{HF}$ [J]. *J Chem Phys*, 2000, **255**: 283.
- [6] Han Keli, He Guozhong, Lou Nanquan. Effect of Location of Energy Barrier on the Product Alignment of Reaction $\text{A} + \text{BC}$ [J]. *J Chem Phys*, 1996, **105**(19): 8 699.
- [7] Torres-Filho A, Pruett J G. State-to-state Reaction Dynamics of $\text{HF}(\nu=2)$ with Ba and Sr [J]. *J Chem Phys*, 1982, **77** (2): 740.
- [8] Huber K P, Herzberg G. *Molecular Spectra and Molecular Structure* [M]. Constants of Diatomic Molecules IV, second ed. New York: Van Nostrand, 1950.
- [9] Zare R N. *Angular Momentum, Understanding Spatial Aspects in Chemistry and Physics* [M]. New York: Wiley, 1988.

Dynamical Study of Competitive Model in Reaction $\text{Sr} + \text{HF} \rightarrow \text{SrF} + \text{H}^*$

LIU Yu-fang, MENG Hui-yan, WANG Yong, ZHU Zun-lue, SUN Jin-feng

(College of Physics & Information Engineering, Henan Normal University, Xixiang 453002, China)

Abstract: The quasiclassical trajectory method based on the extended LEPS potential energy surface has been employed here to investigate the reaction mechanism and features in the reaction $\text{Sr} + \text{HF} \rightarrow \text{SrF} + \text{H}$ at two reactional conditions (collision energy $E_{c.o.1} = 54.18$ kJ/mol, $\nu=0$, $j=0$ and $E_{c.o.1} = 7.56$ kJ/mol, $\nu=1$, $j=0$). The dynamical features in the competitive reaction modes are discussed and the stationary distribution function $P_r(b)$ of the product SrF has already been deduced, and the effect of collision energy on the product SrF rotational alignment is also calculated. The results are in good agreement with the experimental data and give the experimental results a reasonable dynamical interpretation.

Key words: LEPS potential energy surface; quasiclassical trajectory method; competitive mechanism; rotational alignment

* **Foundation item:** National Natural Science Foundation of China (1074019), the Natural Science Foundation of Henan Province (0111050800); the Education Commission of Henan Province (2000140005)