

O+DT 体系分子反应动力学的非对称性

朱志艳^①, 朱正和^②, 张莉^②, 李培刚^①, 傅景礼^①

① 浙江理工大学物理系光电材料与器件中心, 杭州 310018;

② 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065

E-mail: peonyzhu@sina.com

2011-09-08 收稿, 2011-12-01 接受

中国工程物理研究院科学技术基金(20030867, 03H377)、浙江省自然科学基金(Y6110314)和国家自然科学基金(11072218)资助

摘要 基于考虑了氢同位素效应的 DTO(\tilde{X}^1A_1)分子的多体展式分析势能函数, 用准经典的 Monte-Carlo 轨迹法研究了 O+DT (0,0)体系的分子反应动力学过程. 结果表明, 在碰撞能较低时(<209.20 kJ/mol), 可以生成寿命 DTO(\tilde{X}^1A_1) 络合物, 并且该络合反应是有阈能反应, 这一结论与用多体项展式理论计算的 DTO 分子势能曲线结果一致. 随碰撞能增加, 逐渐出现置换产物 OT 和 OD, 最终分子被完全碰散成 D, T 和 O 原子, 而且反应 O+DT (0,0)→OT+D, O+DT (0,0)→OD+T 和 O+DT (0,0)→D+T+O 也是有阈能反应. 由于 D 和 T 原子的同位素效应, 置换产物 OD 与 OT 的反应特征存在非对称性.

关键词

DTO
势能函数
分子反应动力学
轨线非对称性
反应截面

在核工业生产过程中, 各种核设施不断产生大量的含氚轻水或重水. 考虑到工作人员的安全和防止天然水源的污染, 必须除去水中的氚. 并且, 氚是军用核技术和聚变能源的重要核材料. 因此, 含氚废水及含氚重水提氚具有重要的军事战略意义. 如何从重水中提取氚已成为当今一大重要研究领域. 目前, 重水提氚的途径有多种, 氘水同位素交换就是一种极具发展潜力的方法^[1-5]. 例如通过反应 $D_2(\text{气}) + \text{DTO}(\text{液}) \rightarrow \text{DT}(\text{气}) + D_2O(\text{液})$, 就可以由 D_2 交换分离出 DT 气体.

长期以来, 人们对水及其同位素分子的交换反应进行了很多研究. 如 Pyper 等人^[6]测定了氢同位素水分子交换反应的平衡常数; Wang 等人^[7]研究了 H_2O 分子的势能面及 $D+OH \rightarrow H+OD$ 的交换反应速率常数; Han 等人^[8,9]研究了 O+ H_2 反应中的非绝热效应, 等等. 但关于 O+DT 体系的分子反应动力学研究还很少有文献报道. 分子的分析势能函数可以为交换反应的反应截面和分子反应动力学过程的研究提供重要的数据基础^[10-14]. 通过分子反应动力学原理研究确定氢同位素交换反应的反应截面, 可以为催化

交换效率研究、传质过程研究和交换工艺设计提供一定的理论依据. 因此, 研究 DTO 分子的分析势能函数和分子反应动力学过程很有必要.

作为研究系列, 我们已经获得了 DTO(\tilde{X}^1A_1)分子的分析势能函数^[15], 可以依此来研究其分子反应动力学从而确定交换反应的反应截面. 本文基于前面研究得到的 DTO(\tilde{X}^1A_1)分子的多体展式分析势能函数, 用准经典的 Monte-Carlo 轨迹法研究了 O+DT (0,0)体系的分子反应动力学过程.

1 理论方法

研究分子反应动力学, 首先需要确定涉及反应的各个分子的分析势能函数. 对于 O+DT 反应的碰撞动力学, 双原子分子 OD, OT 和 DT 的势能函数采用 Murrell-Sorbie 势能函数形式, 三原子分子 DTO 的势能函数采用多体项展式理论确定, 各分子势能函数的研究方法及其具体参数见文献[15].

碰撞反应体系的势能函数确定以后, 由 Monte-Carlo 准经典轨线法^[16]求解给定势能函数下的哈密顿运动方程. 对于三粒子的保守体系, 为了完整地描述

体系在指定时间所处的状态, 必须说明这三个质点的位置和速度, 因此需要9个坐标和9个动量. 设三原子体系ABC, 它们的质量分别为 m_A, m_B, m_C , 在直角坐标系下, 它们的坐标分别为 $A(q_1, q_2, q_3), B(q_4, q_5, q_6)$ 和 $C(q_7, q_8, q_9)$. 因此, 三粒子体系的哈密顿运动方程有18个, 即

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

在质心坐标系中, 式(1)经坐标变换后得到相对运动的12个哈密顿方程:

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

式中哈密顿函数 H_{rel} 为

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

其中 $\frac{1}{\mu_{BC}} = \frac{1}{m_B} + \frac{1}{m_C}$, $\frac{1}{\mu_{A,BC}} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B + m_C}$, $U(Q_1, Q_2, \dots, Q_6)$ 为分析势能函数, 经过坐标再变换, 可以建立以内坐标(R_{AB}, R_{BC}, R_{CA})表示的势能函数的12个哈密顿运动方程. 对此方程进行Runge-Kutta-Gill法和Adms-Moulton法联合数值求解. 反应截面 σ_r 用下面的式子来确定:

$$\begin{aligned} \sigma_r(E_t, V, J) &= 2\pi \int_0^{b_{max}} P(E_t, V, J, b) b db = \pi b_{max}^2 \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_r(E_t, V, J)}{N(E_t, V, J)}, \quad (4) \end{aligned}$$

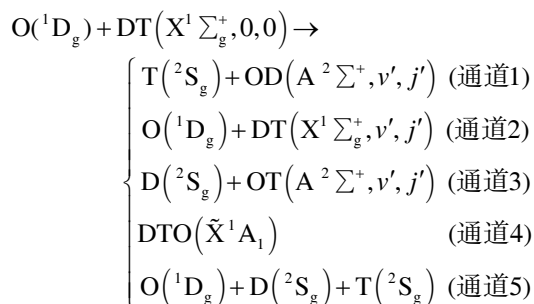
式中 N 与 N_r 分别是计算的总轨线与指定生成物的轨线数, b_{max} 为最大碰撞参数, E_t 为初始相对平动能, V, J 分别为振动和转动量子数. 在计算中 N 取有限值, 其大小由结果所允许误差的范围来确定. 本文实际计算10000条轨线. b_{max} 的确定方法是, 预先给定初始平动能 E_t , 选取一系列碰撞参数进行试算($N_{试算}=1000$), 取刚好处于非弹性碰撞和弹性碰撞临界状态时的 b 值, 该值即为最大碰撞参数 b_{max} ^[16].

2 结果与讨论

2.1 O+DT (0,0)碰撞的轨线计算

O原子碰撞DT分子的初始相对平动能 E_t 选定为3.3472, 8.3680, 25.104, 54.392, 75.312, 121.34, 209.20, 362.52, 418.40, 460.24, 531.80, 627.60和816.08 kJ/mol, DT($X^1\Sigma_g^+$)的初始振动和转动量子数均取零, O到DT分子质心之间的初始距离取1 nm, DT分子初始振动位相及体系的方位均由Monte-Carlo方法随机选取, b^2 在 $0 \sim b_{max}^2$ 之间均匀分布.

$O(^1D_g)$ 与 $DT(X^1\Sigma_g^+, V=0, J=0)$ 碰撞后有如下5种反应通道:



对于不同的初始平动能, 各通道上粒子数的分布情况如表1所示.

表1 O+DT (0,0)碰撞反应不同初始平动能下各通道上粒子数的分布

E_t (kJ/mol)	b_{max} (nm)	通道 1	通道 2	通道 3	通道 4	通道 5	总数
3.3472	0.248	0	8665	0	1129	0	9794
8.3680	0.354	0	6507	0	3295	0	9802
25.104	0.374	0	5176	0	4579	0	9755
54.392	0.386	0	6441	0	3352	0	9793
75.312	0.372	0	6924	0	2959	0	9883
121.34	0.363	0	8921	0	829	0	9750
209.20	0.354	276	9258	406	12	0	9952
362.52	0.346	621	8086	1265	0	0	9972
418.40	0.339	598	7537	1855	0	0	9990
460.24	0.319	582	6936	1963	0	429	9910
531.80	0.230	247	6230	1671	0	1842	9990
627.60	0.216	102	6007	1350	0	2532	9991
816.08	0.212	61	6026	687	0	3221	9995

从表 1 可见, 随初始相对平动能的增加, 反应通道 1, 3, 4 上的粒子数均先增加后减少, 表明 O+DT 碰撞体系的络合反应 $O+DT(0,0) \rightarrow DTO(\tilde{X}^1A_1)$ 为有阈能反应, 这一结论与前文用多体项展式理论计算的 DTO 分子势能曲线结果一致^[15], 并且其交换反应也是有阈能反应. 在初始碰撞平动能较低时 (<75.312 kJ/mol), 通道 4 的粒子数增加快, 利于形成稳定的碰撞络合物 DTO. 当 E_i 大于 209.20 kJ/mol 时, 不能形成 DTO 络合物. 碰撞能大于 121.34 kJ/mol 后, 置换产物 OT 和 OD 先后迅速增加. 随初始碰撞平动能进一步增大, 置换产物 OT 和 OD 数量减少, 最后趋势为分子被完全碰散成 D, T 和 O 原子. 如果是 O 原子与 H_2 的碰撞, 则交换反应通道 1 和 3 会对称地出现. 由于 D 原子与 T 原子的质量差异, 通道 1 和 3 出现了不对称性, 这是因为本文所基于的 $DTO(\tilde{X}^1A_1)$ 势能函数考虑了 D 与 T 的同位素效应.

所计算的轨线可分为两类: 非反应轨线(反应通道 2)和反应轨线(反应通道 1, 3, 4 和 5). 其中, 反应

轨线包括交换反应(反应通道 1, 3)、络合反应(反应通道 4)和完全碰散反应(反应通道 5). 图 1 为碰撞反应轨线的 4 种典型轨线, 它们表示了核间距离随时间的变化. 图 1(a)和(b)描绘了 O+DT(0,0)发生交换反应的轨线, 分别生成稳定的 OD 和 OT 分子. 在碰撞初期, 随着 O 原子向 DT 分子靠近, 原子核间距离 R_{OD} 和 R_{OT} 同时逐渐减小, 形成短寿命的络合物中间体 $D \cdots O \cdots T$, 很快分解得到交换产物 OD 和 OT 分子. 从图中可以看出两个交换反应的反应轨线不完全一致, 这正是所基于的 $DTO(\tilde{X}^1A_1)$ 分子的势能函数^[15]考虑了核运动进行修正后的结果. 图 1(c)描绘了 O+DT(0,0)发生络合反应的轨线, 随着 O 原子向 DT 分子接近, 原子核间距离 R_{OD} 和 R_{OT} 同时逐渐减小, 最终在一定区间作上下振荡, 逃离时间大于 9.8×10^{-12} s, 形成稳定的 DTO 络合物分子. 随着初始平动能继续增大, 当入射 O 原子初始平动能大于 DT 分子的离解能时, 可能使 DT 分子键断开, 最后的趋势是完全碰散成 D, T 和 O 原子(图 1(d)).

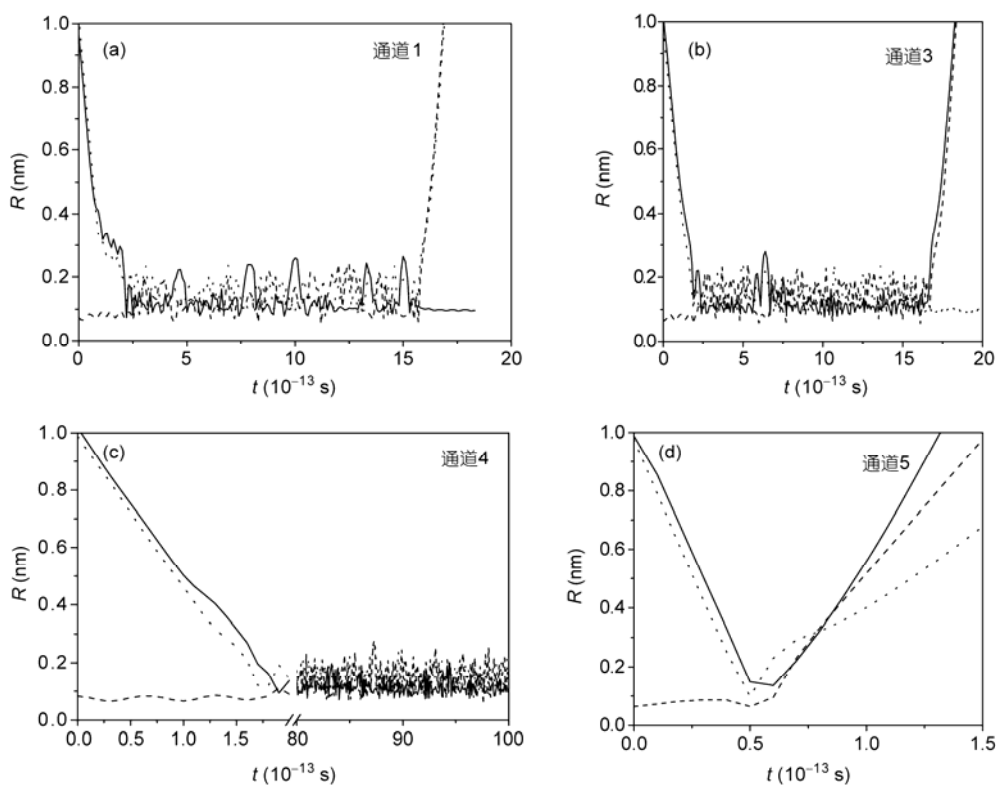


图 1 O+DT(0,0)反应轨迹图

(a) $E_i=121.34$ kJ/mol, $b=0.204464$ nm; (b) $E_i=121.34$ kJ/mol, $b=0.214297$ nm; (c) $E_i=54.392$ kJ/mol, $b=0.163533$ nm; (d) $E_i=627.60$ kJ/mol, $b=0.111441$ nm.
(—: R_{OD} , ---: R_{DT} , ···: R_{OT})

2.2 O+DT (0,0)碰撞反应的截面

为了确定 O+DT (0,0)碰撞反应通道 1, 3 和 4 的反应截面, 计算了大量不同初始状态的碰撞轨线, 使其具有统计分布的规律. 对于给定 E_t, V, J 和 b_{max} , 反应截面可根据(4)式来计算. 在实际计算中, N 不必无穷大, 只要计算到反应概率趋于一个明显常数即可. 本文在确定最大碰撞参数 b_{max} 时, 取 N 为 1000 条; 在确定反应截面 σ_r 时, 取 N 为 10000 条. O+DT (0,0)体系的反应截面 σ_r 计算结果列于表 2.

从表 2 和图 2 可见, 随初始相对平动能的增加, O+DT(0,0)碰撞的反应通道 1, 3 和 4 的最大碰撞参数和反应截面 σ_r 均先增加后减小, 反应截面 σ_r 有一最大值. 因而, 通道 1, 3 和 4 反应过程均表现为有阈能反应, 这与 DTO 分子势能曲线的特征相符^[15]. 并且三

者的阈能依次降低, 这说明在低能区, 更易得到络合物. 随碰撞能量的增加, O 将首先置换出 D 生成 OT, 随平动能继续增加, 将置换出 T 生成 OD. 比较反应通道 1 和 3 的粒子数分布和反应截面, 发现这两个交换反应是不对称的, 这种非对称性是由于 D 和 T 原子的同位素效应所致.

2.3 O+DT (0,0)碰撞反应产物的角度分布

在质心系中, 产物的角度分布可以用微分反应截面表示:

$$q_r(E_t, V, J, \theta) = \pi b_{max}^2 \frac{N_r(E_t, V, J, \theta)}{N(E_t, V, J, \theta) \Delta \theta}, \quad (5)$$

其中 b_{max} 是最大碰撞参数, N_r 是在给定的初始条件 (E_t, V, J) 下, 产物在 $\theta \sim \Delta \theta$ 角度范围内的轨线数, N 为计算

表 2 O+DT (0,0)碰撞的平动能 E_t 对反应截面 σ_r 和最大碰撞参数 b_{max} 的关系

E_t (kJ/mol)	b_{max} (nm)	$\sigma_r(1)$ (10^{-3} nm^2)	$\sigma_r(3)$ (10^{-3} nm^2)	$\sigma_r(4)$ (10^{-3} nm^2)
3.3472	0.248	0.0000	0.0000	22.273
8.3680	0.354	0.0000	0.0000	132.34
25.104	0.374	0.0000	0.0000	206.27
54.392	0.386	0.0000	0.0000	160.22
75.312	0.372	0.0000	0.0000	130.16
121.34	0.363	0.0000	0.0000	35.197
209.20	0.354	10.918	16.061	0.47471
362.52	0.346	23.421	47.710	0.0000
418.40	0.339	21.611	67.039	0.0000
460.24	0.319	18.775	63.325	0.0000
531.80	0.230	4.1090	27.798	0.0000
627.6	0.216	1.3497	19.805	0.0000
816.08	0.212	0.86172	9.7050	0.0000

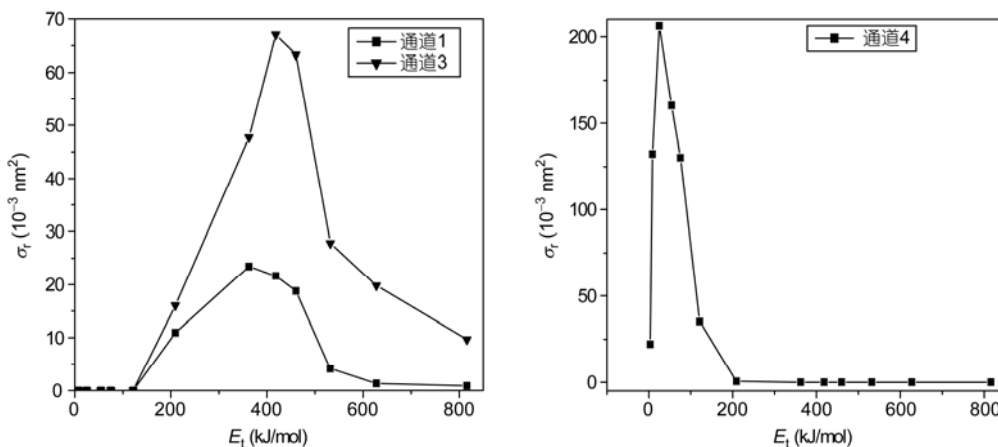


图 2 O+DT (0,0)碰撞反应的 E_t - σ_r 关系曲线

的总轨线数. 计算结果的统计值如图 3 所示.

图 3 为不同初始平动能下, 通道 1~4 上碰撞产物的散射角分布图. 对于非反应碰撞通道 2, 该过程发生的是直接碰撞, 在初始平动能较低时, 产物向后散射大于向前散射, 表现为向后定向散射, 在初始平动能较高时, 产物向前散射大于向后散射, 表现为向前定向散射. 对于络合物通道 4, 在较低的初始平动能时, 表现为向前定向散射. 图中通道 1 和 3 的置换碰撞反应产物散射角分布无固定规律. 因为置换反应碰撞中, 生成了短寿命的络合物中间体, $D\cdots T$ 键在振荡过程中断开, 产物随机散开, 表现为非定向散射. 但两个交换反应的产物散射角度分布存在明显的不对称性.

3 结论

在已获得 $DTO(\tilde{X}^1A_1)$ 分子的多体展式分析势能函数的基础上, 用准经典的 Monte-Carlo 轨迹法研究

了 $O+DT(0,0)$ 碰撞体系的分子反应动力学过程, 得到在不同的初始平动能 E_i 下, 散射粒子在各个反应通道上的分布、散射粒子的经典轨线和散射角分布及各碰撞反应截面. 结果表明: 随碰撞能量的增加, 散射粒子在反应通道 1, 3 和 4 上的粒子数均先增加后减小, 三个反应通道的最大碰撞参数 b_{max} 和反应截面 σ_r 随初始平动能的增加, 均先增加后减小, 这说明 $O+DT$ 碰撞体系的络合反应是一个有阈能反应, 这一结论与用多体项展式理论计算的 DTO 分子势能曲线的结果是一致的, 并且其交换反应也是有阈能反应. 在碰撞初始平动能较低 (<209.20 kJ/mol) 时, 该反应可以生成寿命的 $DTO(\tilde{X}^1A_1)$ 络合物, 随初始平动能的增加, O 将首先置换出 D 得到 OT , 再置换出 T , 最终分子被完全碰散成 D, T 和 O 原子. 对于络合反应通道 4, 在较低的初始平动能时, 表现为向前定向散射. 交换反应通道 1 和 3 的置换碰撞反应产物散射角分布无固定规律.

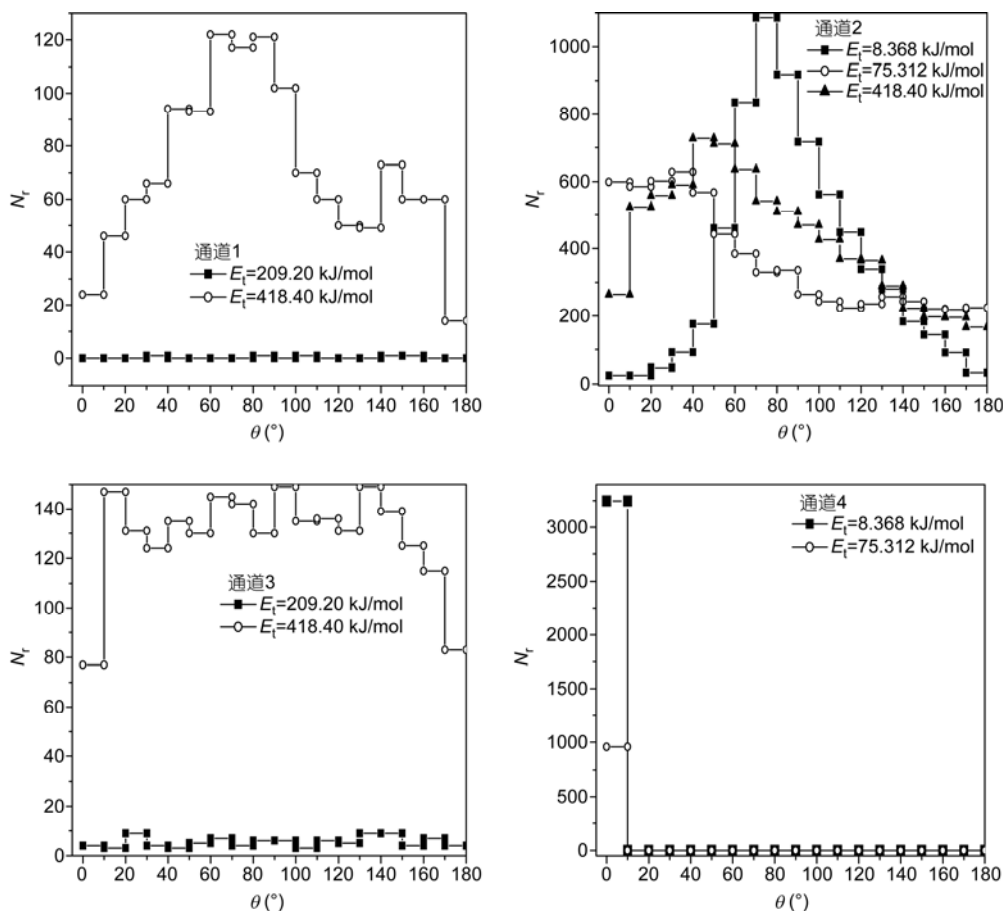


图 3 $O+DT(0,0)$ 碰撞反应产物的散射角度分布

由于D和T原子的同位素效应,交换反应 $O+DT(0,0)\rightarrow D+OT$ 和 $O+DT(0,0)\rightarrow T+OD$ 的粒子数分布、反应轨线及反应截面等动力学反应特征出现了不对称性,这与DTO分子势能曲线的特征相符.

参考文献

- 1 Spagnolo D A, Everatt A E, Seto P W K, et al. Choice of a process design for simultaneous detritiation and upgrading of heavy water for advanced neutron source. *Fusion Technol*, 1988, 14: 501–506
- 2 Lu G D, Jiang G Q, Shen C S. An experiment investigation for hydrogen and deuterium separation by thermal cycling absorption process. *Fusion Sci Technol*, 1995, 28: 672–675
- 3 Alekseev I A, Bondarenko S D, Fedorchenko O A, et al. The CECE experimental industrial plant for reprocessing of tritiated water wastes. *Fusion Sci Technol*, 2002, 41: 1097–1101
- 4 钟正坤, 张莉, 朱正和, 等. 氢-水同位素交换分离因子理论计算. *原子能科学技术*, 2004, 38: 148–151
- 5 罗阳明, 王和义, 刘俊, 等. 氢同位素氘从气相到液相的催化交换实验研究. *原子能科学技术*, 2005, 39: 49–52
- 6 Pyper J W, Chritensen L D. Equilibrium constants of hydrogen-deuterium-tritium self-exchange reactions in water vapor as studied with a molecular-beam quadrupole mass filter. *J Chem Phys*, 1975, 62: 2596–2599
- 7 Wang W L, Santos E, Brandão J. Theoretical rate coefficients for the exchange reaction $OH+D\rightarrow OD+H$. *J Chem Phys*, 2006, 124: 074305–074309
- 8 Chu T S, Zhang X, Han K L. A quantum wave-packet study of intersystem crossing effects in the $O(^3P_{2,1,0}, ^1D_2)+H_2$ reaction. *J Chem Phys*, 2005, 122: 214301–214306
- 9 Chu T S, Zhang Y, Han K L. The time-dependent quantum wave packet approach to the electronically nonadiabatic processes in chemical reactions. *Int Rev Phys Chem*, 2006, 25: 201–235
- 10 蒙大桥, 蒋刚, 刘晓亚, 等. Pu_3 体系的结构与势能函数. *物理学报*, 2001, 50: 1268–1273
- 11 薛卫东, 朱正和, 冉鸣, 等. $U+CO$ 体系的分子反应动力学研究. *物理学报*, 2002, 51: 2503–2508
- 12 罗德礼, 蒙大桥, 朱正和. LiH , LiO 和 $LiOH$ 的分析势能函数与分子反应动力学. *物理学报*, 2003, 52: 2438–2442
- 13 刘晓亚, 朱正和, 蒋刚, 等. 铀与氢气的反应动力学. *中国科学 G辑: 物理学 力学 天文学*, 2005, 35: 415–423
- 14 冯兴, 朱正和, 刘晓亚, 等. SiH_2 体系的分子反应动力学. *物理学报*, 2009, 58: 8217–8223
- 15 朱志艳, 朱正和, 张莉, 等. DTO分子结构与势能函数. *中国科学 G辑: 物理学 力学 天文学*, 2009, 39: 378–381
- 16 高涛, 王红艳, 朱正和, 等. PuO_2 体系的分子反应动力学研究. *原子与分子物理学报*, 1999, 16: 162–170

Asymmetry of molecular reaction dynamics of the O+DT system

ZHU ZhiYan¹, ZHU ZhengHe², ZHANG Li², LI PeiGang¹ & FU JingLi¹

¹Department of Physics, Center for Optoelectronics Materials and Devices, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

²Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China

The atomic and molecular reaction dynamics for $O+DT$ has been studied on the potential energy function of DTO (\tilde{X}^1A_1) by Monte-Carlo quasi-classical trajectory approach. It is shown that the reaction $O+DT\rightarrow DTO$ with a long-lived complex has threshold energy at low collision energy, which agrees with the potential surface. The interchange reactions are increased with the collision energy increasing, until the DTO molecules will decompose into D, T, and O completely, and these reactions have threshold energy too. The trajectories and collision sections of $O+DT(0,0)\rightarrow D+OT$ and $O+DT(0,0)\rightarrow T+OD$ present asymmetrical distribution due to the isotopic effect of deuterium and tritium atom, which corresponds to the potential surface.

DTO, potential function, molecular reaction dynamics, asymmetrical trajectory, reactive section

doi: 10.1360/972011-1779