H+HF(v, j) $\rightarrow$ H+HF(v', j')的传能动力学理论研究

刘琼, 杨东铮, 胡茜茜, 谢代前*

南京大学化学化工学院, 介观化学教育部重点实验室, 理论与计算化学研究所, 南京 210023

*通讯作者, E-mail: dqxie@nju.edu.cn

收稿日期: 2017-10-09; 接受日期: 2017-11-09; 网络版发表日期: 2017-12-25

国家自然科学基金(编号: 21590802, 21733006, 91421315)资助项目

摘要 本文运用非含时量子动力学方法研究了H+HF($v=1, j$) $\rightarrow$ H+HF($v'=0, j'$)传能过程在295~500 K的振动弛豫速率常数. 在此温度范围内, 所有转动分辨的振动弛豫速率常数随着温度升高而单调递增, 速率常数最大的末态转动量子数随着初态转动量子数的增加而增加. 在室温下, 振动态分辨的振动弛豫速率常数与实验值符合较好. 同时, 我们也计算了H+HF($v=1, j$) $\rightarrow$ H+HF($v'=1, j'$)纯转动传能过程在500 K的速率常数, 发现它们整体上比振动弛豫速率常数大了几个数量级, 并且 $\Delta j = -1$ 的速率常数一般大于 $\Delta j = 1$ 的速率常数.

关键词 非弹性碰撞, 速率常数, 化学激光

1 引言

高能化学激光在生产实践、军事国防和能源等众多领域中都具有重要应用. 目前最常用的高能化学激光系统主要包括HF化学激光器和氧碘化学激光器, 其激光产生的原理都与化学反应过程中的能量传递密切相关^[1]. 连续波HF激光器在化学激光器的迅猛发展中起着重要的作用^[2]. 激光器的性能主要取决于激发态分子的生成及其因为振动-平动与振动-转动能量传递过程而消失的相对速率, 因此获知分子的振动弛豫速率常数是发展化学激光的关键之一^[2].

H+HF是化学激光的研究中一个至关重要的化学体系^[3]. 对于HF($v=1$)的振动弛豫速率常数, Quigley等^[4]利用激光诱导荧光(laser induced fluorescence)技术获得的实验值小于 $1.5 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$, Kwok等^[5]用流管测量(flow tube measurements)技术测出的值为 $(1.2 \pm 0.7) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$, 而Heidner等^[6]用激

光诱导荧光技术测得的结果为 $(2.3 \pm 0.7) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$, 可见不同的实验技术和条件获得的速率常数有近两个数量级的差异. 利用高精度的体系势能面和精确的量子动力学计算, 目前已可以定量预测小分子体系的动力学性质.

为了预测实验现象或解释实验结果, 对H+HF体系已有一些量子或准经典轨迹动力学方法的理论研究. 1984年, 基于离心突变近似(centrifugal sudden approximation)方法, Clary等^[7]采用局域转动基函数和经验势能面研究了H+HF($v=1 \rightarrow v=0$)非弹性碰撞过程的积分截面和速率常数, 得到的HF($v=1$)的振动弛豫速率是 $6.32 \times 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$, 比实验值小了2~3个数量级.

Schatz^[8,9]利用准经典轨迹方法研究了H+HF以及D+HF体系反应与非反应的末态产物分布以及反应几率, 发现H原子碰撞HF氟原子端可以得到比碰撞氢原子端更多的产物分布. 2007年, Alexander等^[3]通过非含

引用格式: 刘琼, 杨东铮, 胡茜茜, 谢代前. H+HF(v, j) $\rightarrow$ H+HF(v', j')的传能动力学理论研究. 中国科学: 化学, 2017, 47
Liu Q, Yang D, Hu X, Xie D. Energy transfer dynamics for H+HF(v, j) $\rightarrow$ H+HF(v', j'). *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 225–230, doi: 10.1360/N032017-00159

时动力学方法研究了HF(v = 3, j = 0)与H原子碰撞过程中范德华势阱的共振态对振动弛豫动力学的影响。

近年来, 人们已构建了FH₂体系的多个高精度从头算势能面^[10-16]。2013年, Chen等^[17,18]基于单激发、双激发、三激发以及微扰方法处理的四激发的自旋非限制性的耦合簇UCCSDT(2)₀方法构建了新的FH₂势能面, 即CSZ势能面。该势能面没有使用任何经验性的修正因子, 数据拟合结合了样条插值法和神经网络法, 是目前最高精度的FH₂势能面。为了详细了解H+HF的传能动力学性质, 本文采用CSZ势能面, 通过非含时量子动力学方法预测了H+HF(v = 1)→H+HF(v' = 0)在295~500 K的振动弛豫速率常数和500 K下H+HF(v = 1, j)→H+HF(v' = 1, j')纯转动传能过程的速率常数。

2 理论方法

H+HF体系在物体固定(BF)坐标下的Jacobi坐标变量如图1所示, 其振转哈密顿算符可表示为(采用原子单位)

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{(\hat{J} - \hat{j})^2}{2\mu R^2} \\ & -\frac{1}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hat{j}^2}{2\mu_r r^2} + V(r, R, \theta), \end{aligned} \quad (1)$$

其中 $\hat{J}$ 是体系总角动量算符, $\hat{j}$ 是HF分子的转动角动量算符, μ 是体系约化质量, μ_r 是HF分子的约化质量, $V(r, R, \theta)$ 是体系的势能。

总的散射波函数向基函数展开为

$$\Psi^{JM\epsilon} = \sum_{vjK} F_{vjK}^{J\epsilon}(R) \chi_{vj}(r) P_j^K(\cos\theta) C_{KM}^{J\epsilon}(\Omega), \quad (2)$$

其中 ϵ 为体系的宇称, $F_{vjK}^{J\epsilon}(R)$ 是待定的径向函数, $\chi_{vj}(r)$ 是HF分子的振转本征波函数, $P_j^K(\cos\theta)$ 是归一化的连带勒让德多项式, $C_{KM}^{J\epsilon}(\Omega)$ 是宇称匹配的转动函数^[19]。

$$\begin{aligned} C_{KM}^{J\epsilon} = & \frac{1}{\sqrt{2(1+\delta_{K0})}} \\ & \times [\tilde{D}_{KM}^J(\Omega) + (-1)^{J+K+\epsilon} \tilde{D}_{-KM}^J(\Omega)], \end{aligned} \quad (3)$$

其中 K 是总角动量在 z 轴上的分量。当 $(J+\epsilon)$ 为偶数时, K 从0取到 J ; 当 $(J+\epsilon)$ 为奇数时, K 从1取到 J 。值得注意的是, $K=0$ 时只存在偶宇称。 Ω 代表3个欧拉角, $\tilde{D}_{KM}^J(\Omega)$ 是归一化的转动函数。

图1 H+HF体系的Jacobi坐标系

利用哈密顿算符式(1)和散射波函数的展开式(2)可推导出径向函数满足的耦合方程组为

$$\begin{aligned} & \left[\frac{d^2}{dR^2} + k_{vj}^2 \right] F_{vjK}^{J\epsilon} \\ & = \sum_{v'j'K'} \left(2\mu V_{vjK, v'j'K'}^{J\epsilon} + \frac{1}{R^2} U_{vjK, v'j'K'}^{J\epsilon} \right) F_{v'j'K'}^{J\epsilon}, \end{aligned} \quad (4)$$

其中 v 和 j 分别是HF分子的初态的振动和转动量子数, v' 和 j' 分别是HF分子的末态的振动和转动量子数, $k_{vj} = \sqrt{2\mu E_c}$, $E_c = E - E_{vj}$ 是碰撞能, 为总能量 E 与初态内能 E_{vj} 之差。在BF坐标下离心势能耦合项 $U_{vjK, v'j'K'}^{J\epsilon}$ 表示为

$$\begin{aligned} U_{vjK, v'j'K'}^{J\epsilon} = & \delta_{vv'} \delta_{jj'} \left\{ \delta_{KK'} [J(J+1) + j(j+1) - 2K^2] \right. \\ & \left. - \delta_{K', K+1} \sqrt{1 + \delta_{K,0}} \lambda_{JK}^+ \lambda_{jK}^+ - \delta_{K', K-1} \sqrt{1 + \delta_{K,1}} \lambda_{JK}^- \lambda_{jK}^- \right\}, \end{aligned} \quad (5)$$

其中

$$\begin{aligned} \lambda_{JK}^{\pm} = & \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)}, \\ \lambda_{jK}^{\pm} = & \sqrt{j(j+1) - K(K \pm 1)}. \end{aligned}$$

相互作用势能的耦合矩阵元为

$$V_{vjK, v'j'K'}^{J\epsilon} = \delta_{KK'} \langle \chi_{vj} P_j^K | \Delta V(r, R, \theta) | \chi_{v'j'} P_{j'}^{K'} \rangle, \quad (6)$$

其中 $\Delta V(r, R, \theta) = V(r, R, \theta) - V_{\text{HF}}(r)$, $V_{\text{HF}}(r)$ 是HF分子的势能。

利用Log derivative (LogD)方法^[20,21]求解耦合方程(4), 可以计算出散射矩阵元 $S_{vjK' \leftarrow vjK}^{J\epsilon}(E_c)$, 从而获得态-态反应几率:

$$P_{vj' \leftarrow vj}^{J\epsilon}(E_c) = \frac{1}{(2j+1)} \sum_{\epsilon} \sum_{KK'} \left| S_{vj'K' \leftarrow vjK}^{J\epsilon}(E_c) \right|^2, \quad (7)$$

以及积分截面(ICS):

$$\sigma_{vj' \leftarrow vj}^{J\epsilon}(E_c) = \frac{\pi}{k_{vj}^2} \sum_J (2J+1) P_{vj' \leftarrow vj}^{J\epsilon}(E_c). \quad (8)$$

而速率常数可由式(9)计算:

$$k_{v'j' \leftarrow vj}(T) = \frac{1}{k_B T} \sqrt{\frac{8}{\pi \mu k_B T}} \int_0^\infty \sigma_{v'j' \leftarrow vj}(E_c) e^{-E_c/k_B T} E_c dE_c \quad (9)$$

其中 k_B 为玻尔兹曼常数. 振动态分辨的振动弛豫速率常数为

$$k_{v \leftarrow v'}(T) = \frac{\sum_{j,j'} q_{vj'} k_{v'j' \leftarrow vj}(T)}{\sum_j q_{vj}}, \quad (10)$$

其中 $q_{vj} = (2j+1)e^{-E_{vj}/k_B T}$.

在计算中, 我们选取 HF 的振转能量低于 1.6 eV 的振转态作为基函数, 这样共有 3 个振动态, 每个振动态下转动量子数分别为 23、19、13. 在计算势能耦合矩阵时, 对变量 r 采用了 12 个势能优化的离散变量格点^[22,23], 对变量 θ 使用了 70 个 Gauss-Legendre 积分格点. 总角动量最大取至 $J=120$ 以保证积分截面的收敛性. 在用 LogD 方法求解耦合方程组时, 在区间 $[1.9, 12.0a_0]$ 选取了 73 个网格点, 在 $[1.9, 5.4a_0]$ 、 $[5.4, 9.0a_0]$ 以及 $[9.0, 12.0a_0]$ 的步长分别取为 0.09、0.15 和 $0.3a_0$. 此外, 我们使用包含了 5 个振动态且每个振动态包含 25 个转动态的更大基组测试了态-态反应几率的收敛性. 测试表明, 计算结果在所选取的基组与格点的条件下已经达到收敛.

为了选取式(9)中的积分上限, 计算了温度为 500 K 时 $y = \sigma_{v'j' \leftarrow vj}(E_c) e^{-E_c/k_B T} E_c$ 与碰撞能 E_c 的关系, 如图 2 所示. 由图可见积分上限的碰撞能取为 0.6 eV 即可.

图 2 温度 500 K 下速率常数的被积函数随碰撞能的变化 (网络版彩图)

3 结果与讨论

3.1 振动弛豫过程

本文采用非含时动力学方法计算了 $H+HF(1, j=0 \sim 10) \rightarrow H+HF(0, j'=0 \sim 10)$ 在温度范围 295~500 K 内的速率常数. 图 3~5 分别给出了初态 (1,0)、(1,4)、(1,6) 的振动弛豫速率常数. 从图 3~5 中可以看出, 在该温度范围内所有转动分辨的振动弛豫速率常数随着温度升高而单调递增.

从图 3~5 中还可以看出振动弛豫速率常数与初末

图 3 $H+HF(1,0) \rightarrow H+HF(0,j')$ 的速率常数 (网络版彩图)

图 4 $H+HF(1,4) \rightarrow H+HF(0,j')$ 的速率常数 (网络版彩图)

图5 $\text{H}+\text{HF}(1,6) \rightarrow \text{H}+\text{HF}(0,j')$ 的速率常数(网络版彩图)

态转动量子数的关系. 从图4可见, $(1,4) \rightarrow (0,7)$ 、 $(1,4) \rightarrow (0,5)$ 、 $(1,4) \rightarrow (0,6)$ 的速率常数大于其他末态. 在图5中, $(1,6) \rightarrow (0,8)$ 、 $(1,6) \rightarrow (0,9)$ 、 $(1,6) \rightarrow (0,10)$ 为主要传能通道. 对于所有初态 $(1, j=0 \sim 10)$, 速率常数最大的传能末态 $(0, j')$ 均满足 $j' > j$; 而满足 $j' = j$ 的传能速率常数均较小. 对于特定的HF转动初态, 速率常数最大的末态转动量子数随着初态转动量子数的增加而增加, 这与其他单原子-HF非弹性碰撞体系如He-HF^[24]类似.

我们进一步计算了振动分辨的弛豫速率常数, 如图6所示. 由图可见, 振动弛豫速率常数随温度的增加而增大. 室温下, 计算得到的 $\text{H}+\text{HF}(v=1) \rightarrow \text{H}+\text{HF}(v'=0)$ 的振动弛豫速率常数为 $1.03 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$, 与Heidner等^[6]所得的实验值 $(2.3 \pm 0.7) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$ 较为吻合, 比Kwok等^[5]所得实验值 $(1.2 \pm 0.7) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$ 小一个数量级, 比Quigley等^[4]所得的速率常数上限值 $1.5 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ molecule}^{-1}$ 大一个数量级. 这是由于实验上制备特定的HF振动态较困难, 其反应物浓度的测量误差较大, 造成速率常数的测定会出现较大的偏差.

3.2 转动传能过程

我们计算了500 K下 $\text{H}+\text{HF}(1, j) \rightarrow \text{H}+\text{HF}(1, j')$ 纯转动传能过程的速率常数. 由于转动能级之间能量差远小于振动能级差, 纯转动传能过程可以更快地进行, 其速率常数比振动弛豫速率常数大几个数量级. 对于特

定的HF初态 $(1, j)$, 转动传能到相邻的HF末态 $(1, j \pm 1)$ 速率常数较大. 这样的现象可以由“内能守恒效应”^[25,26]来理解: 分子发生非弹性碰撞之后, 其振转态的能量倾向于与碰撞前振转态的能量相等. 对于初态 $(v=1, j)$, 发生 $v=1 \rightarrow v=0$ 振动猝灭过程的末态 $(v'=0, j')$ 与初态内能之差显著大于发生纯转动传能过程的末态 $(v'=1, j')$, 所以纯转动传能过程比振动弛豫过程快很多. 同理, 在诸多纯转动末态当中, 满足 $j'=j \pm 1$ 的传能末态内能与初态内能最为接近, 其速率常数最大.

图7给出了 $\Delta j = j' - j = \pm 1$ 在温度为500 K下的速率常数. 从图中可以看到, 初态 $(1, 1)$ 转动传能过程 $\Delta j = 1$ 略大于 $\Delta j = -1$ 的速率常数. 而对于其他初态 $X(1, j)$, 均满

图6 $\text{H}+\text{HF}(v=1) \rightarrow \text{H}+\text{HF}(v'=0)$ 在温度295~500 K内的振动弛豫速率常数(网络版彩图)

图7 500 K下 $\text{H}+\text{HF}(1, j) \rightarrow \text{H}+\text{HF}(1, j \pm 1)$ 的速率常数(网络版彩图)

足 $\Delta j = -1$ 的速率常数大于 $\Delta j = 1$ 的速率常数, 并且前者总是后者的两倍左右. 随着转动量子数 j 的增大, 转动传能过程速率常数呈现下降的趋势. 由于“内能守恒效应”, 随着转动量子数的增加, 转动能级之间的能量差逐渐增加, 使得传能过程的发生越来越缓慢.

4 结论

本文采用CSZ势能面, 通过非含时动力学方法计算了 $\text{H}+\text{HF}(v=1)\rightarrow\text{H}+\text{HF}(v'=0)$ 在295~500 K的转动分辨与振动分辨的振动弛豫速率常数. 在该温度范围内, 所

有振动弛豫速率常数都随着温度升高而单调递增. 对给定的初态 (v, j) , 对应速率常数最大的末态 (v', j') 均满足 $j' > j$ 的规律. 计算所得振动分辨的振动弛豫常数与Heidner等^[6]的实验结果较为符合, 而与其他实验和理论结果相差近10倍. 对于 $\text{H}+\text{HF}(v=1, j)\rightarrow\text{H}+\text{HF}(v'=1, j')$ 纯转动传能过程, 由于初末态能量差更小, 速率常数比振动弛豫大了几个数量级, 且随着初态转动量子数的增加, 转动传能速率常数逐渐减小. 除了初态(1,1), 其余初态均满足 $\Delta j = -1$ 的速率常数大于 $\Delta j = 1$ 的速率常数.

参考文献

- 1 Casavecchia P, Alexander MH. *Science*, 2013, 341: 1076–1077
- 2 罗静远. 自然杂志, 1979, 2: 351–354
- 3 Tao L, Alexander MH. *J Chem Phys*, 2007, 127: 114301–114301
- 4 Quigley GP, Wolga GJ. *Chem Phys Lett*, 1974, 27: 276–280
- 5 Kwok MA, Wilkins RL. *J Chem Phys*, 1974, 60: 2189–2190
- 6 Heidner RF, Bott JF. *J Chem Phys*, 1975, 63: 1810–1817
- 7 Clary DC. *Mol Phys*, 1984, 51: 1311–1319
- 8 Schatz GC. *J Chem Phys*, 1987, 86: 6738–6744
- 9 Schatz GC. *J Chem Phys*, 1997, 106: 2277–2285
- 10 Stark K, Werner HJ. *J Chem Phys*, 1996, 104: 6515–6530
- 11 Aquilanti V, Cavalli S, De Fazio D, Volpi A, Aguilar A, Giménez X, Maria Lucas J. *Chem Phys Lett*, 2003, 371: 504–509
- 12 Aquilanti V, Cavalli S, De Fazio D, Volpi A, Aguilar A, Lucas JM. *Chem Phys*, 2005, 308: 237–253
- 13 Hayes M, Gustafsson M, Mebel AM, Skodje RT. *Chem Phys*, 2005, 308: 259–266
- 14 De Fazio D, Aquilanti V, Cavalli S, Aguilar A, Lucas JM. *J Chem Phys*, 2006, 125: 133109–133109
- 15 Xu C, Xie D, Zhang D. *Chin J Chem Phys*, 2006, 19: 96–98
- 16 Fu B, Xu X, Zhang DH. *J Chem Phys*, 2008, 129: 011103–011103
- 17 Wang T, Chen J, Yang T, Xiao C, Sun Z, Huang L, Dai D, Yang X, Zhang DH. *Science*, 2013, 342: 1499–1502
- 18 Chen J, Sun Z, Zhang DH. *J Chem Phys*, 2015, 142: 024303
- 19 Zhang JZH. *Theory and application of quantum molecular dynamics*. Singapore: World Scientific Publishing Company, 1998
- 20 Johnson BR. *J Comp Phys*, 1973, 13: 445–449
- 21 Manolopoulos DE. *J Chem Phys*, 1986, 85: 6425–6429
- 22 Echave J, Clary DC. *Chem Phys Lett*, 1992, 190: 225–230
- 23 Colbert DT, Miller WH. *J Chem Phys*, 1992, 96: 1982–1991
- 24 Yang B, Walker KM, Forrey RC, Stancil PC, Balakrishnan N. *Astron Astrophys*, 2015, 578: A65
- 25 Balakrishnan N, Quémener G, Forrey RC, Hinde RJ, Stancil PC. *J Chem Phys*, 2011, 134: 014301–014301
- 26 dos Santos SF, Balakrishnan N, Lepp S, Quémener G, Forrey RC, Hinde RJ, Stancil PC. *J Chem Phys*, 2011, 134: 214303–214303

Energy transfer dynamics for $\text{H}+\text{HF}(v, j) \rightarrow \text{H}+\text{HF}(v', j')$

Qiong Liu, Dongzheng Yang, Xixi Hu, Daiqian Xie*

Institute of Theoretical and Computational Chemistry, Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China

Abstract: A series of vibrational relaxation rate constants for $\text{H}+\text{HF}(v=1, j) \rightarrow \text{H}+\text{HF}(v'=0, j')$ were calculated by time-independent close coupling approach, based on the CSZ potential energy surface. Within the temperature range from 295 to 500 K, all the rotational-resolved rate constants increase monotonically with temperature, and the rotational quantum number of the dominating final state is larger than the initial rotational quantum number. At room temperature, the vibrational-resolved rate constant is in reasonably agreement with some experimental data. The rate constants for the pure rotational energy transfer process $\text{H}+\text{HF}(v=1, j) \rightarrow \text{H}+\text{HF}(v'=1, j')$ at 500 K were also calculated. They are several magnitudes larger than the ro-vibrational relaxation rates. It was found that the rate constants of $\Delta j = -1$ are approximately twice as large as those of $\Delta j = 1$, except for the (1,1) initial state.

Keywords: inelastic collision, rate constant, chemical laser

doi: [10.1360/N032017-00159](https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N032017-00159)