

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

一种计算 Feshbach 共振态寿命的新方法

路 熙¹ 王华阳² 蔡政亭^{1,*} 冯大诚¹¹ 山东大学理论化学研究所, 济南 250100; ² 鲁东大学物理与电器工程学院, 山东 烟台 264025)

摘要: 在自然碰撞坐标下构建偏分势能面, 利用数值传播方法求解沿反应坐标的核运动方程, 然后用过渡态波函数的相移因子构造反应体系共振态寿命矩阵. 这是一种直接计算化学反应散射共振寿命的量子散射方法. 用此方法计算了 $I+HI(\nu) \rightarrow IH(\nu')+I$ 体系的第一散射共振态寿命, 所得数值与 Neumark 的高分辨率光分离光谱实验的结果相一致.

关键词: 重轻重反应体系; 散射共振态; 寿命矩阵; 偏分势能面; 过渡碰撞络合物

中图分类号: O641

A New Calculation Method on the Lifetime of Feshbach Resonance States

LU Xi¹ WANG Hua-Yang² CAI Zheng-Ting^{1,*} FENG Da-Cheng¹¹Institute of the Theoretical Chemistry, Shandong University, Jinan 250100, P. R. China;²School of Physic and Electronic Engineering, Ludong University, Yantai 264025, Shandong Province, P. R. China)

Abstract: A new calculation method was developed in this paper. With the natural collision coordinate, the core translational equation along the reactive coordinate was solved by the numerical propagation method on the partial potential energy surface. Then the resonance lifetime matrix of reactive system was constructed by the eigen-phase shift of the wave function of transient collision complex. So it was a direct calculation method on the lifetime of scattering resonance states. The lifetime of first scattering resonance state of the $I+HI(\nu) \rightarrow IH(\nu')+I$ reaction has been calculated by our method, which is in good agreement with Neumark's experimental results of the high-resolved-threshold-photodetachment spectroscopy of this reaction.

Key Words: Heavy-light-heavy reaction system; Scattering resonance state; Lifetime matrix; Partial potential energy surface; Transition collision complex

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 等^[2]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^[3]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 的研究组^[4]相继研究了 $F+CH_4$, $F+CD_4$, $F+CHD_3$ 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者的广泛兴趣. Feshbach

Received: November 13, 2006; Revised: December 30, 2006; Published on Web: April 29, 2007.

*Corresponding author. Email: zhtcai@sdu.edu.cn; Tel: +86531-88365746.

国家自然科学基金(20573064)资助项目

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 $P_{m'}(E)$ (或激发函数 $\sigma_{m'}(E)$, E 为入射能)的峰宽 Γ 的倒数进行估算^[5]. 正如Larionov等^[6]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) Γ , 因此也就无法给出精确的寿命值. Larionov等^[6]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. 本文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 $\text{I}+\text{HI}(\nu=0)\rightarrow\text{IH}(\nu'=0)+\text{I}$ 反应进行了实际计算, 取得了比较理想的结果.

1 理论方法简介

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[7]), 即对 $\text{A}+\text{BC}\rightarrow\text{AB}+\text{C}$ 三原子共线反应, 将振动自由度 ρ 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

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

及

$$\omega^2(s)=\frac{1}{\mu}\left.\frac{\partial^2 V(\rho,s)}{\partial \rho^2}\right|_s \quad (3)$$

μ 是体系的折合质量. 这里 $V(\rho, s)$ 无须给出全维势, 而是需要它对 ρ 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

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

其中

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

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

$V_0(s)$ 是反应坐标 s 在最低能量反应途径上对应的能量; $G_{m'}(s)$ 为振动非绝热项, $\varphi_n(s, \rho)$ 为振动本征函数, (3)式的积分对 ρ 进行. (5)式中 $\eta=1+\kappa_n(s)\rho$, 当最低能量反应途径的曲率 $\kappa_n(s)$ 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 $G_{m'}(s)=0$ 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

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

式中, k_n 为能量 E_n 下的谐振子的波数. 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 $X_n(s, E)$, $Y_n(s, E)$ 至 $s=0$, 即碰撞络合物的渐进态, 根据 B-U-U 公式, $\text{A}+\text{BC}(n)\rightarrow\text{AB}(n')+\text{C}$ 反应的散射共振态寿命表达为矩阵形式:

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

式中 $\delta_{m'}$ 为 $\text{A}+\text{BC}(n)\rightarrow\text{AB}(n')+\text{C}$ 态-态反应的本征相移因子. 公式(9)具有普遍意义, 但 $\delta_{m'}$ 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, 在本文的直接计算共振寿命的方法中, 本征相移因子 $\delta_{m'}$ 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, 本文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.

2 结果与讨论

从 $\text{I}+\text{HI}(\nu=0)\rightarrow\text{IH}(\nu'=0)+\text{I}$ 反应体系的偏分势能面曲线簇(见图 1)可以看到, $V_1(s)$ (最低能量反应途径 V_{MEP})上不存在浅洼, 也就是说由此无发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 $\text{I}+\text{HI}(\nu=0)\rightarrow\text{IH}(\nu'=0)+\text{I}$ 反应的第一散射共振态寿命(即由 $\delta_{00}(E)-E$ 曲线计算而得)为 200 fs, 这与

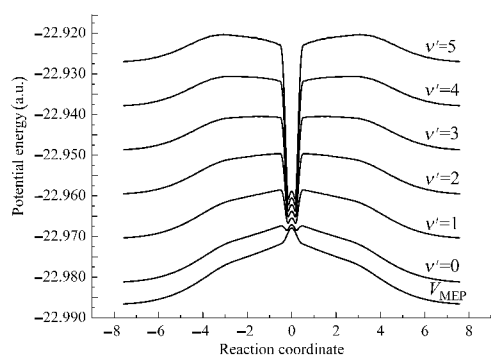


图 1 $I+HI(v) \rightarrow IH(v')+I$ 体系的偏分势能面
Fig.1 The partial potential energy surface of $I+HI(v) \rightarrow IH(v')+I$ system

V_{MEP} is the minimum energy of reaction path.

Neumark 等^[8]的光分离光谱曲线估算值 180 fs 非常接近,与实验数值相比,其相对误差仅为 11%。Zare^[9]曾指出,化学动力学研究者应该重点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。本文提供了一种直接计算化学反应散射共振态寿命的新方法,它反映了化学反应过渡态碰撞络合物的振动动力学特征。

3 结 论

(1) 通过振动与平动自由度之间的耦合得到了

偏分势能面,偏分势能面上出现的动态 Eyring 湖很好地解释了 Feshbach 共振态形成机理。

(2) 在偏分势能面上求解平动运动方程得到过渡态碰撞络合物波函数,用其相移因子构造共振态寿命矩阵,实现了对散射共振态寿命的直接计算。

(3) 对 $I+HI(v=0) \rightarrow IH(v'=0)$ 第一共振态寿命的计算取得了比较好的结果。

References

- 1 Kuppermann, A. Reactive scattering resonances and their physical interpretation: The vibrational structure of the transition state. In: Potential energy surface and dynamics calculations. Truhlar, D. G. Ed. New York: Plenum Publishing Corp., 1981: 375-420
- 2 Skodje, R. T.; Skouteris, D.; Manolopoulos, D. E.; Lee, S. H.; Dong, F.; Liu, K. *J. Chem. Phys.*, **2000**, **112**: 4536
- 3 Schatz, G. C. *Science*, **2000**, **288**: 1599
- 4 Shiu, W.; Lin, J. J.; Liu, K. *Phys. Rev. Lett.*, **2004**, **92**: 103201
- 5 Schatz, G. C.; Kuppermann, A. *J. Chem. Phys.*, **1973**, **59**: 964
- 6 Larionov, A. B.; Effenberger, M. *Phys. Rev. C*, **2002**, **66**: 054604
- 7 Wang, Q.; Cai, Z.; Feng, D. *J. Mol. Struct. -Theochem*, **2006**, **759**: 31
- 8 Waller, I. M.; Kitsopoulos, T. N.; Neumark, D. M. *J. Phys. Chem.*, **1990**, **94**: 2240
- 9 Zare, R. N. *Science*, **2006**, **311**: 1383