

单位代码	10445
学 号	2007020765
分 类 号	O43

山东师范大学

博 士 学 位 论 文

论 文 题 目：多原子体系反应势能面及动力学

学科专业名称 原子与分子物理

申请人姓名 梁景娟

导 师 姓 名 张庆刚 教授 杨传路 教授

论文提交时间 2012 年 4 月 10 日

独 创 声 明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得_____（注：如没有其他需要特别声明的，本栏可空）或其他教育机构的学位或证书使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：

导师签字：

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权学校可以将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、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。（保密的学位论文在解密后适用本授权书）

学位论文作者签名：

导师签字：

签字日期：20 年 月 日

签字日期：20 年 月

目录

摘要	I
Abstract	VI
第一章 势能面基本理论	1
1.1 势能面的基本概念	1
1.2 势能面的构建	2
1.2.1 Born-Oppenheimer 近似	3
1.2.2 Hartree 近似	4
1.2.3 Hartree-Fock 近似	5
1.2.4 Fock 方程	5
1.2.5 组态相互作用 (Configuration Interaction, CI)	7
1.2.6 多组态自洽场方法 (MCSCF)	8
1.2.7 多参考组态相互作用 (MRCI)	8
1.3 解析势能函数	10
1.3.1 两原子势能函数	10
1.3.2 三原子势能函数	11
1.3.3 拟合方法	12
第二章 准经典轨线的基本理论	13
2.1 分子反应动力学简介	13
2.2 立体动力学的发展	15
2.3 定向和取向的简单描述	16
2.4 产物分子的转动角动量分布的描述	17
2.5 转动极化分布	18
2.6 准经典轨线计算原理简介	19
2.6.1 Monte Carlo 准经典轨线方法的基本思想	19
2.6.2 哈密顿方程初始条件的确立	21
2.6.3 计算结果确定	25
第三章 HeH_2^+ 势能面的构造及动力学性质的研究	27
3.1 $\text{He}+\text{H}_2^+$ 反应势能面的构造及检测	27
3.1.1 引言	27
3.1.2 势能面的构建方法	28
3.1.3 势能面的检测	32
3.2 HeH^++H 反应的准经典轨线研究	33

3.2.1 研究现状及意义	33
3.2.2 势能面的特征	34
3.2.3 反应物振动激发对 $\text{HeH}^+ + \text{H} \rightarrow \text{He} + \text{HH}^+ / \text{HeH}^+ + \text{H}$ 反应的影响	35
3.2.4 $\text{HeH}^+ + \text{H} / \text{HeD}^+ + \text{H} / \text{HeT}^+ + \text{H}$ 反应的同位素效应	46
3.2.5 小结	48
第四章 He_2H^+ 体系从头算势能面及动力学性质的研究	51
4.1 $1^1\text{A}'$ 态势能面的构造	51
4.1.1 引言	51
4.1.2 势能面的构建与拟合	52
4.1.3 准经典轨线计算	59
4.1.4 小节	61
4.2 He_2H^+ 及其同位素取代反应动力学性质的研究	61
4.2.1 引言	61
4.2.2 不同碰撞能对交换反应标量性质的影响	62
4.2.3 振动激发对交换反应矢量性质的影响	69
4.2.4 转动激发对交换反应矢量性质的影响	72
4.2.5 $\text{He}_2\text{H}^+ / \text{He}_2\text{D}^+ / \text{He}_2\text{T}^+$ 反应的同位素效应	75
4.2.6 小结	78
第五章 $\text{H} + \text{HBr} (v=0, j=0)$ 反应的准经典轨线计算	79
5.1 引言	79
5.2 势能面特征	80
5.3 计算细节	81
5.4 碰撞能对交换反应标量和适量性质的影响	81
5.5 提取反应速率常数及积分反应截面的计算	87
5.6 小节	88
第六章 KH 分子 $\text{X}^1\Sigma^+$ 及 $\text{B}^1\Pi$ 态可解析的势能函数及光谱常数	91
6.1 引言	91
6.2 计算细节	91
6.4 结论	99
第七章 总结与展望	101
参考文献	105
攻读博士学位期间发表的学术论文	119
致谢	121

多原子体系反应势能面及动力学

摘要

本文主要包含两方面的内容，一部分是应用 *ab initio* 理论构建了 $\text{He}+\text{H}_2^+$ 和 He_2+H^+ 离子分子反应的从头算势能面并计算了 KH 分子 $X^1\Sigma^+$ 与 $B^1\Pi$ 的解析势能函数。另一部分是利用准经典轨线方法研究了 $\text{He}+\text{H}_2^+$ 、 He_2+H^+ 及 $\text{H}+\text{HBr}$ 反应的标量及矢量性质。文章主体内容共分为六章，前两章介绍构建势能面及进行分子反应动力学的基本理论，后四章详细介绍了本人对 $\text{He}+\text{H}_2^+$ 、 He_2+H^+ 、 H_2Br 及 KH 不同体系所开展的研究工作。

在第三章，我们运用多参考组态相互作用（MRCI）方法及 aug-cc-pV5Z 基组构造了 HeH_2^+ 体系基态（ $1^2A'$ ）从头算势能面。拟合时，我们共选择 8840 个能量点，并且采用多体展式及 Aguado-Paniagua（AP）函数来描述原子间的相互作用，拟合误差为 0.0677 Kcal/mol。大规模从头算前，为选择合适的活性轨道，我们计算了（ $R_{\text{HeH}^+}=2 \text{ bohr}$, $R_{\text{HH}^+}=2 \text{ bohr}$, $\theta=180^\circ$ ）在不同活性空间下的能量。分析发现，当活性轨道数选为某值时，我们再增加轨道数，能量变化可忽略不计，因此我们最终选取该活性轨道进行从头算。为检测新势能面，我们绘出了势能面的等高线图，曲线非常光滑；我们采用准经典轨线方法计算了 $\text{He}+\text{H}_2^+\rightarrow\text{HeH}^++\text{H}$ 反应在碰撞能范围 0-2 eV，反应物分子 $v=0-3$ 四个不同振动态下的积分反应截面，计算结果比其它理论结果更接近实验结果。这些充分说明了我们构建的势能面精确可信，可作为动力学计算的基础。

提取反应 $\text{HeH}^++\text{H}\rightarrow\text{He}+\text{H}_2^+$ 与交换反应 $\text{H}'+\text{HeH}^+\rightarrow\text{H}^++\text{HeH}'$ 都是典型的分子离子反应，两个反应享有同样的反应物，但是却有不同的质量组合。提取反应的质量因子为 0.3994，属于 light-light-heavy (LLH) 模型；交换反应的质量因子为 0.0405，属于 LHL 模型。在以前的研究中，人们已发现平动能对提取反应 $\text{HeH}^++\text{H}\rightarrow\text{He}+\text{H}_2^+$ 的标量和矢量性质都有显著的影响且平动能有利于该反应的进行。但是，反应物的振动激发效应还没有人研究过。因此，我们基于 Ramachandran 等人构建的 HeH_2^+ 体系基态（ $1^1A'$ ）势能面采用准经典轨线方法，研究了反应物 HeH^+ 振动激发对两个反应通道标量及矢量性质的影响。首先，我们计算了当反应物的振动量子数分别为 $v=0, 1, 2$ 时，两个反应通道的反应物的振动能、转动能、平动能所占的比例，揭示了反应物的振动能对产物的能量分配的影响。接下来，我们详尽研究了反应物处于不同振动态时，产物的振动、转动分布。

为了比较产物振动激发对两个通道的作用，我们将反应物处于不同振动态时，产物相同振动态的转动分布进行了对比。最后，我们研究了振动激发对两个反应立体动力学性质的影响，我们计算了反应物不同振动态时的 $PDDCSS (2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_i)$ ， $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_i)$ ， $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_i)$ ， $P(\theta_r)$ 和 $P(\phi_i)$ 分布，发现提取反应 $HeH^+ + H \rightarrow He + H_2^+$ 的散射、取向程度比交换反应 $H' + HeH^+ \rightarrow H^+ + HeH'$ 明显，但反应物的振动激发更有利于交换反应的进行。

我们又研究了 $HeH + H^+ / HeD + H^+ / HeT + H^+$ 提取反应的同位素效应对立体动力学性质的影响。当反应物的质量增加时，反应物的取向、定向及前向散射效应变弱，反应表现出明显的同位素效应。

在第四章中，我们构建了 $HeH^+ (X^1\Sigma^+) + He$ 交换反应势能面。在从头算过程中，我们采用 **d-aug-cc-pV5Z** 基组及 **MRCI** 方法共计算了 16789 个 $1^1A'$ 态点。拟合时，我们采用非线性最小二乘法，拟合 15682 个能量低于 10000cm^{-1} 的点。为了验证势能面的精确度，我们采用多种方法进行检测。我们基于两体项的势能曲线计算了光谱常数并与实验结果进行了对比，理论计算与实验的结果符合很好；计算了 $1^1A'$ 解离极限 $H^+ + He + He$ 与 $H + He^+ + He$ 的能级间隔，结果与现有理论值一致；我们通过势能面计算出了稳定点的几何坐标和能量，并与从头算优化的结果及他人理论计算的结果进行了对比，三者符合得很好；绘出了势能面的等势线图及最小反应路径图，并与 **Panda** 等人绘制的结果进行了比较，结果表明两个势能面的基本特征相似，但是我们提供的反应路径在解离区域更加平滑；我们进一步计算了 $He' + H^+He (v=0, 1, 2, j=0) \rightarrow He'H^+ + He$ 的积分反应截面，结果与量子结果符合很好。以上这些都充分说明了我们构建的势能面的精确、可信。

$He' + H^+He \rightarrow He'H^+ + He$ 是典型的离子分子反应，属于 heavy-light-heavy (HLH) 质量组合。但是关于该反应的动力学研究较少。在该反应的最小反应路径上有一个约为 0.577eV 的势阱，易生成寿命的中间络合物，可是 **Bhattacharya** 等人^[111]并未发现长寿命的中间络合物，取而代之的是发现了由直接反应机制产生的短寿命的中间体。**Bhattacharya** 等人并未对该反应机制进行进一步的探究，因此，在第四章中我们采用准经典轨线方法对 $HeH^+ + He' \rightarrow He + He'H^+$ 交换反应的动力学性质进行了全面地研究。

首先，我们研究了碰撞能对反应的影响：我们计算了 $E_c = 0.05\text{eV}$ 、 0.1eV 、 0.2eV 、 0.3eV 、 0.5eV 时，反应时间；反应物平动能、振动能及转动能占总能量的比例；原子间距随时间变化图；反应物的振动、转动分布。研究发现，反应机制与碰撞能有关：当

碰撞能较小时，反应以间接反应为主，反应时间较长，振动能所占比例较大；当碰撞能增加时，直接反应机制比例增加，间接反应机制比例减小，反应时间减小，平动能所占比例增加。低能时，反应轨线易被势阱所俘，形成长寿命的中间物，反应以间接反应为主；高能时，轨线较难俘获，反应一般为直接反应机制所主导，不存在长寿命的中间体。在计算了产物的振动及转动分布时，我们发现在所研究的碰撞能范围内，产物主要分布在振动基态，很少处于振动激发态。这种现象是由于振动基态与第一激发态的能级间隔较大，分子很难激发造成的。产物最可几转动态为 $j=1$ 。振动、转动相关的积分反应截面都随碰撞能的增加而减小。我们还研究了碰撞能对产物分子散射方向及转动角动量的取向及定向效应的影响。我们发现，产物分子倾向于前向散射，转动角动量 \mathbf{j}' 在与 \mathbf{k} 平行的方向上有明显的取向，似乎分子倾向于在与散射平面平行的平面内转动，且当碰撞能增加时，该趋势减弱。

接下来，我们采用准经典轨线方法研究了振动能、转动能及同位素取代对交换反应立体动力学性质的影响。计算时选取碰撞能为 0.2eV。研究表明 HeH^+ 产物表现为明显的前向散射；产物分子转动角动量 \mathbf{j}' 沿 y 轴方向有明显的取向且定向于 y 轴的正方向。当反应物分子振动能或是转动能增加，或因同位素取代反应物分子质量增加时，前向散射效应增强；产物分子转动角动量 \mathbf{j}' 在与 \mathbf{k} 平行的方向上取向减弱，在与 \mathbf{k} 垂直方向上取向增强；沿 y 轴方向取向及定向效应增强。总体说来，振动能对反应的影响较为显著，转动能对反应的影响不明显。

在第五章，我们研究了碰撞能对 $\text{H}' + \text{HBr} (v=0, j=0) \rightarrow \text{H} + \text{H}'\text{Br}$ 交换反应的影响并计算了 $\text{H} + \text{HBr} (v=0, j=0) \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$ 反应的热速率常数及积分反应截面。

XH_2 ($\text{X}=\text{卤族元素}$) 的 H 提取和交换反应一直以来是理解和发展基础化学的动力学和反应动力学的基础和重要手段。由于 Br 原子比 F、Cl 原子电子数量多，原子质量大，因此想要构建 BrH_2 体系精确的从头算势能面很难。Kurosaki 等人采用 MRCI 方法及 aug-cc-pVTZ 基组构建了 MB3 势能面，此后很多理论计算都基于该势能面展开。但是并没有关于 $\text{H}+\text{HBr}$ 交换反应的立体动力学性质的研究。因此，为了更全面的了解 $\text{H}+\text{HBr}$ 交换反应的特点，我们基于 MB3 势能面进行了准经典轨线计算。

首先，我们计算了碰撞能对该反应标量性质的影响。1. 我们计算了碰撞能在 0.5 - 2.0 eV 范围内的积分反应截面，结果与基于该势能面的量子结果符合的很好。因为该势能面有一个高度约为 0.42 eV 的势垒，因此碰撞能为 0.5eV 时的积分反应截面很接近于零，一旦碰撞能克服愈能的阻碍作用，积分反应截面随碰撞能增加迅速增加，表明交换反应存

在大的acceptance cone。2.我们计算了碰撞能在0.5 -2.0 eV范围内对 $\text{H} + \text{HBr} (v_0 = 0, j_0 = 0)$ 交换反应产物能量分支比的影响,即振动能、转动能、平动能在总能量中所占的比例。当碰撞能增加时,平动能的比例显著减小,转动能的比例明显增大,振动能比例变化不大。尽管平动能比例一直减小,碰撞能始终占据能量中的最大比例,显示了势能面的排斥性。3.我们计算了碰撞能为0.5、0.7、1.0、1.5、2.0eV时,反应的振动分布即产物 H^*Br 不同振动态 v' 的积分反应截面。产物的最可几振动态量子数始终为 $v' = 0$,并且该态相关的积分反应截面随碰撞能增大而减小。为了探究反应机制的特点,我们绘出了碰撞能为0.5, 0.7, 1.0及2.0 eV时,所有反应轨线的 H^*Br , HBr , and H^*H 原子间距随反应时间的变化。我们只发现了直接反应机制,这是由该反应路径上有一个高为12.8Kcal/mol的势垒造成的。

在弄清楚反应机制特点之后,我们研究了碰撞能对立体动力学性质的影响。我们计算了极化微分反应截面 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_i)$, $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_i)$, $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_i)$, 及 $P(\theta_r)$ 和 $P(\phi_r)$ 分布。从 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_i)$ 看出,产物分子主要是后向散射,当碰撞能增加时,向后散射的趋势变弱。正如书中^[101]所描述的,在排斥势能面上,产物分子倾向于后向散射,如果是LHL模型,即使是在吸引型势能面上,产物分子也易表现出后向散射的趋势。所以作为典型的LHL质量组合, $\text{H} + \text{BrH}$ 交换反应的产物 H^*Br 主要表现为后向散射,这与势能面的排斥性质也有关系,且当碰撞能增加时,向后散射的趋势变弱。 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_i)$ 显示产物在沿 y 轴的方向上有明显取向效应,当碰撞能增大时,取向变弱。 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_i)$ 表明产物在沿 $x+z$ 方向上有取向;在 $\theta_i=160^\circ$ 时,反应物转动角动量存在强烈的极化,当碰撞能增大时,极化变弱,分布趋于各向同性。从 $P(\theta_r)$ 分布看出,取向分布关于 \mathbf{k} 呈柱形对称分布,且 \mathbf{j}' 在与 \mathbf{k} 垂直方向取向明显。当碰撞能增加时, \mathbf{j}' 在与 \mathbf{k} 垂直方向取向程度先减小后增加。取向因子 $\langle P_2(\mathbf{j}', \mathbf{k}) \rangle$ 随碰撞能变化趋势一致,与韩克利等人预测的LHL质量组合相一致。从 $P(\phi_r)$ 分布可以看出在产物 H^*Br 倾向于在平行与散射平面 $\mathbf{k}-\mathbf{k}'$ 的平面中转动,且转动角动量沿 y 轴负方向定向。当碰撞能增加时,定向效应变强且产物分子倾向于由“平面外机制”变为“平面内机制”。

在本章最后,我们尝试采用准经典轨线计算了 $\text{H} + \text{HBr} (v_0 = 0, j_0 = 0) \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$ 提取反应的速率常数,并与多组实验及理论结果进行了对比。本次计算结果与基于MB3势能面的含时量子波包计算的结果符合很好。

尽管 KH 分子 $X^1\Sigma^+$ 态在实验和理论方面都得到了广泛研究,但是到目前为止,解析的势能函数尚未发现。与 $X^1\Sigma^+$ 态被广泛关注相比, $B^1\Pi$ 态的有关研究较少。2009 年, Lee 等人第一次在实验测量了振转能级及光谱常数,这些数据可以作为理论计算的参考。目前已有的理论值与实验值相差较大,这些都说明尚有对该态进行精确的理论计算的必要。因此,我们采用多组态相互作用及大基组计算了 $X^1\Sigma^+$ 及 $B^1\Pi$ 态势能曲线。

从头算的过程中,我们计算时分别考虑了 K 原子三组不同电子相关(1、考虑 $3s^23p^64s^1$, 2、考虑 $3p^64s^1$, 3、只包含价电子 $4s^1$)和两组不同的活性空间(1、包含 3d 轨道, 2、不包含 3d 轨道)。为方便进一步研究,势能曲线被拟合成解析的势能函数,函数形式为 Murrel-Sorbie (MS)。为了检测势能函数的质量,我们基于势能函数计算了 $X^1\Sigma^+$ 及 $B^1\Pi$ 振转能级及光谱常数,并与实验值进行了对比,结果与实验值符合很好。为了更加清楚地验证本次计算的势能函数,我们将转动能级 $T(v,J)$, 拟合为 $T(0,J)=A_{00}+A_{01}(J(J+1)-1)+A_{02}(J(J+1)-1)^2$ 形式,从而得到了三个光谱常数。两次计算的 ω_e 相差较大,通过分析可知,实验处理数据方式较为粗糙,结果精确度稍低。为了进一步验证势能函数,我们还计算了 $B^1\Pi$ 态 $v=0$ 与 $X^1\Sigma^+$ 态 $v=0,1$ 之间 P、R、Q 支跃迁频率,并与实验值进行了比较,误差范围仅为 $0.1-0.95\text{cm}^{-1}$ 。

关键词: 从头算势能面, 准经典轨线, 积分反应截面, 立体动力学, 矢量相关

分类号: O 43

Analytical Potential Energy Surface and Dynamics Study of Polyatomic Reaction System

Abstract

This dissertation is composed of two parts. One part is the constructions of potential energy surfaces (PESs) for $\text{He}+\text{H}_2^+$, He_2+H^+ and potential energy function for ground $X^1\Sigma^+$ and excited $B^1\Pi$ states of KH molecule. The other part is the dynamics studies of the $\text{He}+\text{H}_2^+$ reaction, $\text{H}+\text{HBr}$ exchange reaction and He_2+H^+ by the method of quasi-classical trajectory. The essay can be divided into six chapters. The first two chapters are about the basic theories of the construction of PES and the main concepts of the dynamics reactions. And we discuss our researches about HeH_2^+ , He_2H^+ , H_2Br and KH in the last four chapters in detail.

In the third chapter, a new PES for the ground electronic state ($1^2A'$) of the HeH_2^+ has been constructed by fitting 8840 *ab initio* points at the MRCI/aug-cc-pV5Z level of theory, using the many-body expansion method with root-mean-square deviation 0.0677 Kcal/mol. Before the energy grids are calculated, we have calculated the energies of the point of ($R_{\text{HeH}^+}=2$ bohr, $R_{\text{HH}^+}=2$ bohr, $\theta=180^\circ$) using different active orbitals. We find that potential energy changes little, if active orbitals continue increasing after the active orbitals is set to occ, 10, 2. Thus, we choose occ, 10, 2 to define the active orbitals. The total integral reaction cross sections for the reaction of $\text{He}+\text{H}_2^+$ ($v=0-3$) \rightarrow HeH^++H have also been calculated as a function of the collision energy in the range of 0-2 eV using the method of quasi-classical trajectory. The calculated results are closer to the experiment results than those previous results indicating the new PES can be based on for the dynamics researches.

Second, the reactant - vibration - excitation effect on the abstraction reaction of $\text{H}+\text{HeH}^+(v=0, 1, 2, j=0)\rightarrow\text{He}+\text{H}_2^+$ and exchange reaction $\text{H}'+\text{HeH}^+(v=0, 1, 2, j=0)\rightarrow\text{HeH}'^++\text{H}$ are investigated. Both the abstraction reaction $\text{H} + \text{HeH}^+\rightarrow\text{H}_2^++\text{He}$ and exchange reaction $\text{H}+\text{HeH}^+\rightarrow\text{HeH}^++\text{H}$ are typical ion-molecular reactions sharing the same reactants, however they have different reactive mechanisms. The abstraction reaction has

skew angle (β) $\cos^2\beta=0.3994$ in the HH^+He mass weighted coordinate system, which is belonged to light-light-heavy (LLH) model. While the exchange reaction belongs to LHL model. The energy distribution, vibrational and rotational distributions of product H_2^+ and $\text{HeH}^{'+}$ are investigated. Due to different inner reactive mechanisms, the three distributions for the two reactions are much different and vibrational excitation of reactant is more effective to the exchange reaction than abstraction reaction. The influences of reactant vibrational excitation on stereodynamics are also discussed in this paper. The well in the energy path of abstraction reaction do not have obvious influence on the scattering / alignment / orientation degrees of abstraction reaction which are much stronger than those of exchange reaction. Third, the vector correlations in the $\text{H} + \text{HeH}^+ / \text{H} + \text{HeD}^+ / \text{H} + \text{HeT}^+$ reactions are discussed and the remarkable isotopic effect is revealed.

In the fourth chapter, a new PES for the exchange reaction of $\text{HeH}^+ (\text{X}^1\Sigma^+) + \text{He}$ at the lowest singlet state $1^1\text{A}'$ has been built. The APES is expressed as Aguado-Paniagua (AP) function based on the many-body expansion. Using the adaptive nonlinear least-squares algorithm, the APES is fitted from 15682 *ab initio* energy points calculated with the multireference configuration interaction calculation with a large d-aug-cc-pV5Z basis set. We test the accuracy of theoretical level by computing the energy gap between the dissociation limits of the $1^1\text{A}'$ and $1^3\text{A}'$ states of He_2H^+ system. And the value is the same as the result of Baccarelli. The spectroscopic constants based on the PECs for the $\text{HeH}^+(\text{X}^1\Sigma^+)$ and $\text{He}_2^+ (1^2\Sigma_u^+)$ states are in agreement with the available experiment data in the literature, which implies that the present theoretical level is suitable for treating the present system. To intuitively evaluate the characteristics of the present APES, we plot the minimum energy path (MEP) for the $\text{HeH}^+ + \text{He} \rightarrow \text{He} + \text{H}^+\text{He}$ reaction. The new MEP which is very similar to that of Panda *et al* near the well range is smoother in the region close to the asymptote of $\text{HeH}^+ + \text{He}$. We also present some contour diagrams of the APES at different angles and find that the present contour diagrams are similar to those from the APES of Panda except some subtle details. To testify the new APES, we calculate the integral cross sections for $\text{He} + \text{H}^+\text{He} (\nu = 0, 1, 2, j = 0) \rightarrow \text{HeH}^+ + \text{He}$ by means of quasi-classical trajectory and compare them with the previous result in literature and the QCT and TDQM results are in good agreement especially for $\nu = 1$.

$\text{He}' + \text{H}^+\text{He} \rightarrow \text{He}'\text{H}^+ + \text{He}$, which belongs to the heavy-light-heavy (HLH) model, is a typical ion-molecule reaction: the reaction has no threshold and the ICSs decrease rapidly as E_c increases; there is a potential well corresponding to the global minimum of the system in depth of about 0.577 eV along the collinear MEP, which is easy to form the long-lived complex. However, Bhattacharya et al. [111] found that instead of a long-lived complex formation, a short-lived intermediate is formed with features closer to a direct reaction. The further analysis of the inner reactive mechanism to form the intermediate is beyond the scope of their study. In order to explain the inner reactive mechanisms and shed more light on the state-to-state dynamics, we carry out QCT calculations for $\text{He}' + \text{H}^+\text{He} (v = 0, j = 0) \rightarrow \text{He}'\text{H}^+ + \text{He}$ at different E_c s to investigate the inner reaction mechanisms. We calculate the reactive time, energy distribution, vibrational and rotational distributions at different collision energy. And we find that the reaction at $E_c = 0.05$ eV is mainly governed by indirect reactive mechanism and direct reactive mechanism takes more fraction as E_c increases. The long-lived complexes corresponding to He_2H^+ metastable states in the indirect reactive mechanism are formed during trajectories are trapping by effective deep potential well at low E_c . It is very interesting that product $\text{He}'\text{H}^+$ mainly focuses on $v = 0$ at the five E_c which is attributed to large gap between the lowest two vibrational energy levels for $\text{He}'\text{H}^+ (X^1\Sigma^+)$.

The influences of collision energy on stereodynamic qualities are discussed. In general, stereodynamic qualities of the reactions resemble those investigated by Wang et al. in the HLH model on attractive surface. As E_c increases from 0.05 eV to 0.5 eV, the product molecular is mainly forward scattering and rotational angular momentum vectors \mathbf{j}' is not only aligned along the y -axis and but also oriented along the positive direction of y -axis. As the direct reactive mechanism is gradually governed the total reaction with the increment of E_c , the degree of scattering / alignment / orientation product becomes more obvious.

In the end of the chapter, we discuss the influences of vibrational energy, the rotational energy and the isotopic substituted of the reactant molecular on the on vector correlation of exchange reaction. During calculation, the collision energy is chosen at $E_c = 0.2$ eV. The results indicate that vibrational energy has more influence on the product rotational angular momentum than isotopic substituted and rotational energy show little effect on product rotational angular momentum.

In the fifth chapter, we discuss the impact of the collision energy on the exchange reaction $\text{H}' + \text{HBr} (\nu = 0, j = 0) \rightarrow \text{H} + \text{H}'\text{Br}$ and we calculate thermal rate as function of collision energy for the abstract reaction of $\text{H} + \text{HBr} (\nu = 0, j = 0) \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$.

As the Br atom has more electrons and a much heavier mass than F and Cl, the accurate *ab initio* PES for the BrH_2 system is more difficult to develop. Kurosaki and Takayanagi constructed global adiabatic PESs of the lowest three doublet states for the BrH_2 system using multi-reference configuration interaction, including Davidson's correction and aug-cc-pVTZ and the ground PES is called MB3. There were a lot of dynamics researches based on the PES, however, the stereodynamic investigation for the exchange reaction had not been reported, yet. Therefore, in order to understand the reaction process fully, we performed QCT on the MB3 PES.

At first, the influence of collision energy on the scar vector is discussed. The cross sections, computed at the collision energies of 0.5–2.0 eV, are in good agreement with those of the QM calculations based on the same PES, implying that the quantum effects in the integral cross section are not significant. The ICS near 0.5 eV is very low because the exchange reaction has a barrier height of about 0.42 eV. Once E_c exceeds the barrier height of the reaction, the present ICSs monotonically increase with the growth of E_c , revealing a large acceptance cone. The rotational, vibrational, and translational fractions in the total energy and the vibrational distribution for the product molecule are calculated for the exchange reaction. When E_c ranges from 0.5 to 2.0 eV, translational fraction obviously decreases and rotational fraction obviously increases, but vibrational fraction undergoes a slight change. Although decreasing, translational fraction still occupies the largest fraction of the total energy in the considered E_c range, indicating the repulsive character of the PES. The most populated vibrational level for each E_c is $\nu = 0$, and ICS regularly decreases with ν . These findings reveal the diminution of the open rotational state in a given vibrational manifold. The results support the repulsive character of the PES. We plotted the internuclear distances for all the reaction trajectories at the five E_c and found no indirect reaction, which is ascribed to only a barrier along the reaction process.

The alignment and orientation of the product HBr are investigated in detail with stereodynamics. The product is mainly scattered backward, which is related with the repulsive

character of the PES and the LHL model. As E_c increases, the trend of backward scattering becomes weaker. The product molecular shows the preference of alignment along the y-axis and degree of the alignment become weaker with E_c . The product molecular also has tendency to align along $x+z$ and the tendency become weaker with E_c and \mathbf{j}' tends toward an isotropic distribution as a function of θ_r . It is indicating from $P(\theta_r)$ that \mathbf{j}' is distributed with cylindrical symmetry in the product scattering frame and the direction of \mathbf{j}' is preferentially perpendicular to \mathbf{k} direction. The trend increase obviously with E_c , which is also confirmed by the product rotational alignment factor. \mathbf{j}' of product HBr is oriented along the negative direction of y-axis. And the orientation become more obvious with E_c in the energy rang considered in this investigation. Moreover the product also has a preference for left-handed product rotation in planes parallel to the scattering plane ($\mathbf{k}-\mathbf{k}'$).

In the sixth chapter, we produce potential energy curves (PECs) for the ground $X^1\Sigma^+$ and excited $B^1\Pi$ states of KH molecule. Although $X^1\Sigma^+$ of KH has been extensively studied both in experiment and theory, to the best of our knowledge, the analytical potential energy functions of this system from the *ab initio* energies have not been reported yet. Unlike the intense interest in the ground states, $B^1\Pi$ state has received relatively little attention. Lee *et al* observed the $B^1\Pi$ excited state for the first time and obtained some ro-vibrational levels, spectroscopic constants which could be used as reference standard for theoretical calculation. The theoretical results in the literature obviously deviate from the new experimental values, implying that there is still space to perform high level calculations for the state. Therefore, we calculated the PECs for the two states mentioned above using MRCI and large basis set. To investigate the correlation effect of core-valence electrons, we employ five schemes including different correlated electrons and different active spaces. We perform three correlation schemes for K. The first one includes core electrons $3s^23p^6$. The second one includes core electrons $3p^6$ and the last one includes only the valence $4s^1$. Two different (including 3d orbitals or not) sets of active spaces. The PECs are then fitted into Murrell–Sorbie functions. The spectroscopic parameters, ro-vibrational levels and transition frequencies are determined based on the APEFs, and compared with the experimental and theoretical data available at present. It is found that the present molecular properties for $B^1\Pi$, which are better than those

available in the literature, can be reproduced with calculations with the suitable correlated electrons and active space of orbitals.

Key Words: Analytical potential energy surface, quasi-classical trajectory method, integral cross section, stereodynamics, vector correlation

Classification: O43

第一章 势能面基本理论

1.1 势能面的基本概念

在化学领域中,研究者所关心的大多数问题都与能量有关。只有利用势能面提供的能量把问题表述出来,问题才能得到解决。势能面就是以分子的几何坐标为自变量,将分子能量表示成几何坐标的函数。若体系由 n 个原子组成则势能面的维度是 $3n-6$ 。但是在三维图例里,一般只能直接表示能量和两个几何坐标的关系。但是这种三维势能面可以展示大多数人们感兴趣的问题,图 1.1 就是一个势能面模型的示意图。

反应物,产物为分子的稳定结构,它们一般对应于势能面上的极小点。反应物和产物 A 之间有过渡态 A,对应于连接极小点的山谷的最高点。反应路径是连接反应物,过渡态 A 和产物 A 的山谷,如图上的红线所示。反应可以看作是代表点从势能面一遍的“山谷”向另一边“山谷”的移动。鞍点(saddle point)是指两谷连接的部分的顶峰,该峰相应的状态为活化态 (activated state)。为了发生反应,代表点从山谷向上爬,必须要通过活化态。代表点为了能够越过活化态,其初速度必须足够的大,阈能为其所需的最低动能。

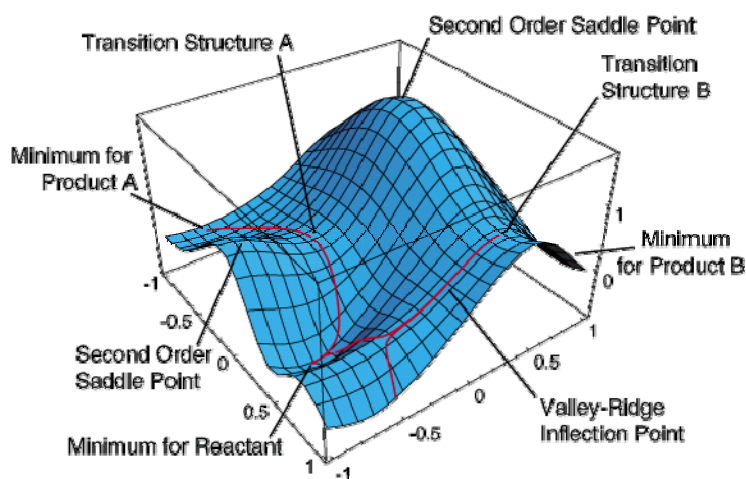


图 1.1 势能面模型

如果确定了势能面上的过渡态,那么通过它的能量差和断面的形状可以计算反应速率。分子在当前稳定结构下的振动频率与极小点附近的形状所对应。比如若将势能面简化为二维,用二次曲线描述其底部形状,图 1.2 即为二维势能曲线。那么振动就相当于一

个谐振子，振动频率就可以在谐振子近似下来计算。分子体系每个可能的电子态都有一个势能面与它相对应，而且势能面之间的能量间隔就对应于电子的跃迁，产生电子谱的性质，比如极化、偶极矩、NMR屏蔽等，都与电场和磁场下的能量响应有关。

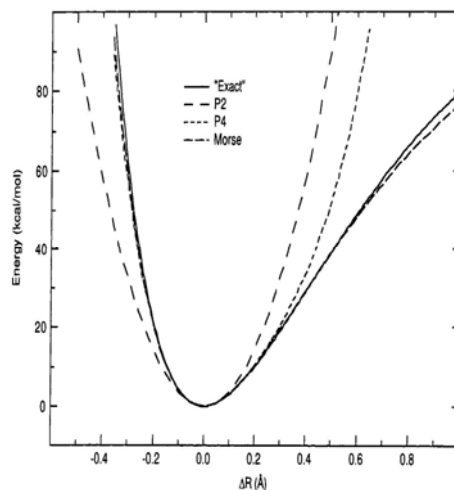


图 1.2 二维势能曲线

1.2 势能面的构建

对于三原子分子体系，势能函数是三维空间的曲面，该函数又称为势能面 (Potential energy surface)。人们构建势能面并基于势能面来计算碰撞动力学研究始于上世纪 30 年代。近年来，由于人们对势能面研究的不断深入和量化水平的快速发展，研究所涉及的体系越来越复杂，从开始的 H_3 体系，一直到现在对团簇的异构化过程的模拟及计算。三原子分子势能面的计算方法不断的得到改进及更新，目前使用的较多的，可以分为三大类：包括完全经验方法、半经验方法和从头计算法。

构造从头算势能面的第一步是计算从头算数据点，数据点的选择区域按照所研究的内容不同而有所不同。对全局势能面而言，选点要遍布各个反应通道；但是对于局部势能面而言，数据点可以在目标区域集中的选择。但是所有的势能面在各关键点附近都必须稠密选点，如反应物、产物、过渡态的附近。计算数据点时，一般来说基组越大、方法越精确越好，但是个别体系也有例外，要根据体系的特征进行选择。如果想要构建比较精确的势能面，通常需要考虑相关能。

从头算方法计算得到的势能面，通常是给出一个数据表格即不同的构型坐标及能量。进行动力学计算时，为了运行方便，通常需要将这个数表转为一个解析的函数，这个过程通常由拟合得到，而这个解析函数就称为势能函数。

为了更好的描述反应的特征,有时会将核构型空间划分为不同的区间,不同的区间选用不同的势能函数形式。这些函数形式可能具有物理意义,也可能没有。函数会包含若干待定的参数,通过拟合过程来确定,从而得到区间的解析函数。然后再将这些分段函数平滑的连接起来,就得到了一个完整的势能面的函数。

一个能正确表示原子间相互作用的势能面要满足下列基本要求:

- 1.能正确的描述出产物或者反应物通道的渐进区行为。
- 2.正确描述体系的对称性质。
- 3.能正确反应势能面在相互作用区域的性质,能与实验或非经验计算的理论数据相符(原则上包含不同渐进通道的短程及长程区域)。
- 4.在没有实验或理论数据的相互作用区域,该势能函数要有合理的物理行为。
- 5.势能函数能光滑地连接相互作用区和渐进区,并能正确的描述它们的关联关系。
- 6.满足拟合精度的前提下,势能函数及其微分项越简单越好。
- 7.重头算数据多时,要收敛到正确的势能面上。
- 8.计算时要清楚哪个区域点最有意义。
- 9.修补的地方尽可能的少。

要构建正确的势能面,必须满足前五条标准。选择能满足这些标准合适的势能函数需要能力、经验及足够的耐心。

1.2.1 Born-Oppenheimer 近似

势能面是建立在 Born-Oppenheimer(B-O)^[2-3]近似的基础上的,由于原子核和核外电子质量相差很大,质子的质量是电子的 1836 倍,因此我们可以把原子核的运动和电子的运动分开来处理。首先让原子核不动,得到一个结构下的能量,当原子核移动到一个位置后,电子迅速达到另外一个分布,处于另外一种能量下,即电子分布的变化要远远比原子核的任何运动都快,这就是 B-O 近似的直观物理图像。B-O 近似在不同电子态的势能面接近或交叉时就变得不合理了。

体系的薛定谔方程为:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.1)$$

$$\hat{H} = \sum_i^{electrons} \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_A^{nuclei} \frac{-\hbar^2}{2m_A} \nabla_A^2 + \sum_i^{electrons} \sum_A^{nuclei} \frac{-e^2 Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i>j}^{electrons} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{A>B}^{nuclei} \frac{e^2 Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (1.2)$$

$$\hat{\mathbf{H}} = \sum_i^{\text{electrons}} \frac{-\nabla_i^2}{2} + \sum_A^{\text{nuclei}} \frac{-\nabla_A^2}{2m_A} + \sum_i^{\text{electrons}} \sum_A^{\text{nuclei}} \frac{-Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i>j}^{\text{electrons}} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A>B}^{\text{nuclei}} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (1.3)$$

$$\begin{aligned} \hbar &= \frac{h}{2\pi} = 1, m_e = 1, e = 1, 4\pi\epsilon_0 = 1 \\ \begin{cases} 1\text{bohr} = a_0 = 0.5292 \text{ \AA} \\ 1\text{Hartree} = E_h = 27.2\text{eV} = 627.5\text{kcal/mol} = 2625.5\text{kJ/mol} \end{cases} \end{aligned} \quad (1.4)$$

在 B-O 近似下, 冻结核的位置(在电子的 Hamilton 量中, 核的动能为零)

$$\hat{\mathbf{H}}_{el} = \sum_i^{\text{electrons}} \frac{-\nabla_i^2}{2} + \sum_i^{\text{electrons}} \sum_A^{\text{nuclei}} \frac{-Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i>j}^{\text{electrons}} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A>B}^{\text{nuclei}} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (1.5)$$

若计算电子波函数和能量

$$\hat{\mathbf{H}}_{el} \Psi_{el} = E \Psi_{el}, \quad E = \frac{\int \Psi_{el}^* \hat{\mathbf{H}}_{el} \Psi_{el} d\tau}{\int \Psi_{el}^* \Psi_{el} d\tau} \quad (1.6)$$

上式中, 相互作用包含核对电子的吸引及核之间的排斥作用, 因此能量 E 与核的位置有关。

$E=0$ 对应于所有粒子(电子和原子核)互相处于无穷远的状态。

若对原子核做经典处理(例如经典的运动轨迹), 则原子核在 B-O 面上的运动,

对原子核做量子力学处理(比如分子振动)

$$\mathbf{F} = m\mathbf{a}, \quad \mathbf{F} = -\partial E / \partial \mathbf{R}_{nuc}, \quad \mathbf{a} = \partial^2 \mathbf{R}_{nuc} / \partial t^2 \quad (1.7)$$

$$\begin{aligned} \Psi_{total} &= \Psi_{el} \Phi_{nuc}, \quad \hat{\mathbf{H}}_{nuc} \Phi_{nuc} = \mathcal{E} \Phi_{nuc} \\ \hat{\mathbf{H}}_{nuc} &= \sum_A^{\text{nuclei}} \frac{-\hbar^2}{2m_A} \nabla^2 + E(\mathbf{R}_{nuc}) \end{aligned} \quad (1.8)$$

1.2.2 Hartree 近似

大多数的原子和分子基本上都是多电子体系, 因此我们要解的薛定谔方程必然是多电子波函数。Hartree 首先提出了解多电子波函数的方法, 他假定多电子波函数写为单电子函数的乘积。

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots) = \phi(r_1)\phi(r_2)\phi(r_3) \cdots \quad (1.9)$$

而单电子处在其它电子和原子核形成的平均势场中。这样, 多电子的薛定谔方程就约化为一组单电子的薛定谔方程。通过对能量变分, 使得体系的能量变得最低, 我们就

可以得到一组近似的单电子波函数,而这些单电子波函数的乘积就是近似的多电子波函数。

1.2.3 Hartree-Fock 近似^[4-5]

在 Hartree 的近似中,把多电子波函数描述成所有单电子波函数的乘积,这不满足 Pauli 不相容原理。为得到反对称化的多电子波函数,Fock 和 Slater 把波函数表示成行列式的形式,使其满足 Hartree 乘积反对称化,称为 Slater 行列式。根据 Pauli 的不相容原理,任何两个电子都不能处于同样的自旋轨道上,如果有两个原子处于同样的自旋轨道上,则在 Slater 行列式为零,因为行列式中有两行矩阵元是完全一样。因此不存在这样的电子状态,且 Slater 行列式满足 Pauli 的不相容原理。

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \cdots & \phi_1(n) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \cdots & \phi_2(n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_n(1) & \phi_n(2) & \cdots & \phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (1.10)$$

$$= |\phi_1 \ \phi_2 \ \cdots \ \phi_n|$$

其中 $\phi(r_i)$ 为空间波函数与自旋函数的乘积。

$$\phi_i(r_i, \sigma_i) = \psi_i(r_i) \eta_i(\sigma_i) \quad (1.11)$$

电子可以是自旋向上的 (α, \uparrow) 或自旋向下的 (β, \downarrow),每个空间轨道与自旋分量形成自旋轨道。因此,在同一空间轨道上至多有两个电子。

1.2.4 Fock 方程

知道了电子的薛定谔方程,根据变分原理,我们就可以把多电子的薛定谔方程变成一组单电子方程。

$$\text{取 Hartree-Fock 波函数} \quad \Psi = |\phi_1 \ \phi_2 \ \cdots \ \phi_n| \quad (1.12)$$

对其变分得

$$E_{\text{var}} = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad (1.13)$$

对波函数求导,使能量最小化

$$\hat{\mathbf{F}}\phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (1.14)$$

$$\text{得到 Fock 方程} \quad \partial E_{\text{var}} / \partial \phi_i = 0 \quad (1.15)$$

我们就得到了含 n 个方程的方程组, 这个方程组中的每一个只含有一个可变函数, 即自旋轨道, 也就是只描写了一个电子, 我们把它称为一个单电子方程, 体系的所有 n 个电子的单电子方程放在一起, 就可以近似描写多电子薛定谔方程描写的体系。这里的算符称为 Fock 算符, ε_i 称为此自旋轨道的能级。这组方程称为 Fock 方程, 是量子化学的基本方程。在这组 Fock 方程中, 每个轨道都要感受到所有原子核和其它电子形成的平均势场, 这样, 多电子波函数约化成一组单电子自旋轨道的 Slater 乘积。但是, 这些单电子自旋轨道是关联在一起的, 相互影响, 它们的影响是通过有效势场来传递的。

$$\text{Fock 算符:} \quad \hat{\mathbf{F}} = \hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{V}}_{\text{NE}} + \hat{\mathbf{J}} - \hat{\mathbf{K}} \quad (1.16)$$

$$\hat{\mathbf{T}} = \frac{-\nabla^2}{2} \quad (1.17)$$

$$\hat{\mathbf{V}}_{\text{ne}} = \sum_A^{\text{nuclei}} \frac{-Z_A}{r_{iA}} \quad (1.18)$$

$$\hat{\mathbf{J}}\phi_i = \left\{ \sum_j^{\text{electrons}} \int \phi_j \frac{1}{r_{ij}} \phi_j d\tau \right\} \phi_i \quad (1.19)$$

$$\hat{\mathbf{K}}\phi_i = \left\{ \delta(\sigma_i, \sigma_j) \sum_j^{\text{electrons}} \int \phi_j \frac{1}{r_{ij}} \phi_i d\tau \right\} \phi_j \quad (1.20)$$

在 Fock 方程中, 所有的性质都反映在 Fock 算符上, 该算符包含四项, 一是动能项, 二是原子核对电子的吸引项, 这两项是单电子算符, 很容易计算准确, 三是电子与电子之间的排斥项, 是一个电子的电子云和其它电子的电子云之间的排斥作用, 这与薛定谔方程是一样的, 完全是一个在平均势能下单电子的薛定谔方程, 这三项组成的算符应该称为 Hartree 算符, 是 Hartree 在没有考虑电子的自旋的情况下, 即用简单的单电子波函数乘积, 没有采用行列式的情况下推导得到的单电子方程。在密度泛函理论中 Kohn-Sham 方程时, 用到的其实就是 Hartree 方程。第四项, 称为交换项, 在多电子的薛定谔方程变分推导出一组单电子方程时, 如果使用了 Slater 行列式来描写多电子波函数, 那么此项必然会出现的, 它来源于在互换两个电子时, 多电子波函数正负号要改变, 这纯粹是量子力学效应, 这一项只有在相同自旋的两个电子之间才有此作用。也就是只有在 α 自旋空间中的电子内部或在 β 自旋空间中的电子内部才存在这种交换相互作用,

不同自旋电子之间是不存在这种相互作用的。

因为 Fock 方程是一组互相耦合的微分方程组,只能通过自洽场方法求解。自洽场方法的步骤是,

先给出所有猜测的轨道 $\phi(r_1)$, 用此 $\phi(r_1)$ 构造一个新的 Fock 算符,

通过解 Fock 方程, 得到一组新的轨道波函数 $\phi(r_1)$,

如果新的轨道 $\phi(r_1)$ 与前一组轨道 $\phi(r_1)$ 不同, 返回第 2 步,

当新的 $\phi(r_1)$ 与前一组轨道 $\phi(r_1)$ 相同, 就达到自洽的程度了。所以这种方法称为自洽场方法(SCF)。

1.2.5 组态相互作用 (Configuration Interaction, CI)

CI 方法^[6]在 HF 方法的基础上加入了电子移动引起的相关作用。该方法使用的波函数为 HF 自旋轨道波函数的线性叠加。

$$\Phi = \sum_k c_k \Phi_k \quad (1.21)$$

将 HF 定义为 Φ_0 , Slater 行列式中有一电子从 i 占据轨道激发到 a 占据轨道为 Φ_i^a , 双重激发的 Slater 行列式为 Φ_{ij}^{ab} , 则波函数可以写为

$$\Phi = c_0 \Phi_0 + \sum_{i=1}^N \sum_{a=N+1}^M c_i^a \Phi_i^a + \sum_{i>j=1}^N \sum_{a>b=N+1}^M c_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} + \dots = \sum_{i,a} c_i^a \Phi_i^a \quad (1.22)$$

N 为电子数, M 为 HF 总轨道数。

当薛定谔方程 $\hat{H}\Phi = E\Phi$, 左乘 Φ_i^a , 得

$$\Phi_i^a \hat{H} \Phi = \Phi_i^a E \Phi \quad (1.23)$$

将 1.21 代入, 得

$$\Phi_i^a \hat{H} \sum_{j,b} c_j^b \Phi_j^b = \Phi_i^a E \sum_{j,b} c_j^b \Phi_j^b \quad (1.24)$$

对上式进行积分

$$\sum_{j,b} \langle \Phi_i^a | \hat{H} | c_j^b \Phi_j^b \rangle c_j^b = E \sum_{j,b} \langle \Phi_i^a | \Phi_j^b \rangle c_j^b = E \sum_{j,b} \delta_{ij} \delta_{ab} c_j^b = E c_i^a \quad (1.25)$$

CI 程序的解决，主要是求本征值 E 及相应的本征波函数 c_i^a 。当没有电子激发时，是 HF 近似；当有一个电子激发时，是 CIS^[7] (Configuration Interaction with Single excitation)。CIS 计算并没有改变基态的能量。当有两个电子激发时，为 CISD^[7,8] (Configuration Interaction with Single and Double excitation)。当包含所有激发时，为 Full CI (Full Configuration Interaction)^[9]。所有可能的激发数可用下式表达^[10] $N_{tot} = \binom{M}{N} = \frac{M!}{N!(M-N)!}$ 。对于较大的 M ，FCI 计算可以给出相当精确的结果。但是，一般情况下，CIS 及 CISD 方法足以给出精确的结果，Full CI 由于计算量大，很少被采用。

1.2.6 多组态自洽场方法 (MCSCF)

多组态自洽场方法可以看作 CI 方法（分子轨道没有变分，但是波函数进行了扩张）与 HF 近似（只有一个行列式，但是分子轨道进行了变分）的结合。同时对两组参数进行优化是较为困难的非线性问题，在实际计算中严重限制了 MCSCF^[11-13] 波函数行列式的数量。较为可行的方法是将 MCSCF 组态分为三个部分，包含非活性轨道，活性轨道，未占据轨道，这被称为完全活性自洽场方法(casscf)^[12,13]。典型说来，内芯轨道作为非活性轨道处理，价电子轨道作为活性轨道处理。因此，完全活性空间包含所有价电子活性轨道相关的组态，保持内芯轨道为双占据，这被称为全价活性空间 (FVCAS^[13] full valence complete active space)。该组态成为参考组态，相应的空间称为参考空间。

在 casscf 波函数方程中，一部分电子相关源于近简并组态的强相互作用，称为非动态相关。与电子间的瞬时排斥相关的能量构成了动态相关能。若精确处理动态相关，需要多参考组态相互作用方法 (MRCI^[14-18])。

1.2.7 多参考组态相互作用 (MRCI)

MRCI 方法是得到计算精确势能面的有效方法。一般的形式为 MRCISD，包含所有的单双电子激发，等价于忽略外部轨道的超过两个电子激发的组态。其波函数形式为^[19]

$$|\psi\rangle = \sum_I C^I |\psi_I\rangle + \sum_s \sum_a C_a^s |\psi_s^a\rangle + \sum_P \sum_{ab} C_{ab}^P |\psi_P^{ab}\rangle. \quad (1.26)$$

在这里， a 与 b 指的是外部轨道，即没有占据的参考组态， I 表示有 N 个电子的内

部轨道空间，S 表示内部有 N-1 个电子态，P 表示有 N-2 个电子态^[19-21]。 $|\psi_I\rangle$ ， $|\psi_s^a\rangle$ ， $|\psi_P^{ab}\rangle$ 分别表示内部组态，单电子外部激发组态，双电子外部激发组态，分别包含 0, 1, 2 外部占据轨道。

因为外部轨道比内部轨道数量多，因此两个电子激发的外组态函数 (CSF's) $|\psi_P^{ab}\rangle$ 数量最多。若将次数设为 N_p ，将外部轨道数量设为 N，那么每次迭代算符的数量正比于 $N_p N^4 + N_p^x N^3$ ^[19]，在这里， $1 < x < 2$ 。两个电子从不同的参考组态激发，会产生大量的参考组态，鉴于此，想进行不收缩的 MRCI 计算比较困难。为了减少计算强度，产生了不同的缩减方案。在混合的内部收缩的 MRCI (ICMRCI)^[17, 19, 22]，内部组态 ψ_{ij}^{kl} 及单激发的组态 ψ_{ij}^{ka} 没有收缩， ψ_{ij}^{ab} 进行了收缩。

使用上面定义的组态基组，总的波函数可以写为

$$|\psi\rangle = \sum_I C^I |\psi_I\rangle + \sum_s \sum_a C_a^s |\psi_s^a\rangle + \sum_{\omega=\pm 1} \sum_{ab} \sum_{t \geq u} C_{ab}^{tu, \omega} |\psi_{tu, \omega}^{ab}\rangle, \quad (1.27)$$

在这里 $C_{ab}^{tu, \omega} = \omega C_{ba}^{tu, \omega}$ ，则内部收缩的双电子组态定义为

$$|\psi_{tu, \omega}^{ab}\rangle = \frac{1}{2} (\hat{E}_{at, bu} + \omega \hat{E}_{bt, au}) |\psi^{ref}\rangle \quad (1.28)$$

当外部单重态时 $\omega=1$ ，外部三重态时， $\omega=-1$ 。 $|\psi^{ref}\rangle$ 是参考态波函数，会由多个组态构成

$$|\psi^{ref}\rangle = \sum_R \alpha^R |\psi_R\rangle. \quad (1.29)$$

内部收缩组态 $|\psi_{tu, \omega}^{ab}\rangle$ 可依据非收缩的双电子外部激发 CSFs $|\psi_P^{ab}\rangle$ 进行，按照如下

$$|\psi_{tu, \omega}^{ab}\rangle = \sum_P \langle \psi_P^{ab} | \psi_{tu, \omega}^{ab} \rangle |\psi_P^{ab}\rangle \quad (1.30)$$

收缩系数为

$$\langle \psi_P^{ab} | \psi_{tu, \omega}^{ab} \rangle = \frac{1}{2} \sum_R \alpha^R \langle \psi_P^{ab} | \hat{E}_{at, bu} + \omega \hat{E}_{bt, au} | \psi_R \rangle, \quad (1.31)$$

表明这些组态由不同的内部态收缩而来。

若将(1.30)归一，可得

$$S_{tu, \omega}^{(w)} = \langle \psi^{ref} | (\hat{E}_{tr, us} + \omega \hat{E}_{ts, ur}) | \psi^{ref} \rangle. \quad (1.32)$$

因此归一的基组可写为

$$|\psi_{D,w}^{ab}\rangle = \sum_{t \geq u} T_{D,tu}^{(w)} |\psi_{tu,w}^{ab}\rangle \quad (1.33)$$

$$T^{(w)} = (S^{(w)})^{-1/2} \quad (1.34)$$

$$|\psi\rangle = \sum_I C^I |\psi_I\rangle + \sum_s \sum_a C_a^s |\psi_s^a\rangle + \sum_{\omega=\pm 1} \sum_{ab} \sum_D C_{ab}^{D,w} |\psi_{D,w}^{ab}\rangle. \quad (1.35)$$

上式与(1.27)相比，D 表示归一的内部收缩 N-2 电子态。哈密顿矩阵可使用 Davidson 的程序归一，主要是基于其余矢量。这适量可以表达为

$$\langle \psi_{D,w}^{ab} | \hat{H} - E | \psi \rangle = \left\{ \frac{1}{2} [G^{D,w} + w(G^{D,w})^+] - EC^{D,w} \right\}_{ab} \quad (1.36)$$

$$\langle \psi_s^a | \hat{H} - E | \psi \rangle = (g^s - EC^s)_a = g^I - EC^I, \quad (1.37)$$

其中 g^s , g^I , $G^{D,w}$ 可以通过有效的 CI^[14, 24] 方法求出。

1.3 解析势能函数

1.3.1 两原子势能函数

MS 函数

两原子的势能函数应用比较广泛的是 Murrell 和 Sorbie^[25] 提出 MS 势能函数，其表达为：

$$V(\rho) = -D_e \left(1 + \sum_{i=1}^n a_i \rho^i \right) \exp(-a_1 \rho) \quad (1.38)$$

其中 $\rho = R_e - R$, R 和 R_e 分别是分子的核间距和平衡核间距, D_e 是两原子分子的离解能, a_i 为参数。MS 函数能够较好的描述吸引支和排斥支的特征。

AP 函数^[26]

该函数为短程项和长程项的和。当核间距趋于无穷大时，双原子势能趋于零；当核间距区域零时，双原子势能趋于无穷大。

$$V_{AB}(R) = V_{short} + V_{long} \quad (1.39)$$

$$\text{其中:} \quad V_{short} = \frac{C_0}{R_{AB}} e^{-\beta_1 R_{AB}} \quad (1.40)$$

$$V_{long} = \sum_{i=1}^M C_i \rho_{AB}^i \quad (1.41)$$

其中 $C_0 \beta_1 > 0$, 加入 Rydberg 函数修正形式

$$\rho_{AB} = R_{AB} e^{-\beta_2 R_{AB}} \quad (1.42)$$

$$V_{AB}(R) = \frac{C_0}{R_{AB}} e^{-\beta_1 R_{AB}} + \sum_{i=1}^M C_i (R_{AB} e^{-\beta_2 R_{AB}})^i \quad \beta_2 > 0 \quad (1.43)$$

1.3.2 三原子势能函数

得到势能面含参数的函数表达式即解析的势能函数是构建势能面的关键所在。目前应用的较为广泛的函数形式为多体项展式形式，多体展式是以分子结构和分子的离解能、光谱数据为基础，用单体项、两体项及多体项之和来表示多原子体系的势能函数。

当分子体系含有 N 个原子时，势能函数的多体展式为：

$$V = \sum V_A^{(1)} + \sum V_{AB}^{(2)}(R_{AB}) + \sum V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{BC}, R_{CA}) + \dots + V_{ABC-N}^{(N)} \quad (1.44)$$

其中， $V_A^{(1)}$ 为单体项之和，表示单个原子或离子的能量，当原子处于基态时 $\sum V_A^{(1)}$ 为零，单体项只会引起势能面的整体平移，而不会影响整个势能面的特征。 $\sum V_{AB}^{(2)}$ 为所有两体项的和， $V_{AB}^{(2)}$ 表示两体项，它是 A 和 B 原子间距的函数，当 $R_{AB} \rightarrow \infty$ 时，两体项 $V_{AB}^{(2)}(R_{AB})$ 趋于零。构建解析势能函数时，我们应根据分子体系的特征选择合适的函数形式。 N 体项 $V^{(N)}$ 的数目随体系原子的数量增加而增加。多体展开方法满足了分子体系离解极限的所有可能出现的情况，具有通用性。

对于三原子的势能函数，理论工作者也提出了很多应用于不同情况的表达式，在此我们主要介绍一下由 Aguado 和 Paniagua^[26]提出的 AP 函数，对于 AP 函数的形式如下所示：

$$V^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = \begin{cases} \sum_{j,k,l=0}^M c_{jkl} \lambda_1^j \lambda_2^k \lambda_3^l & (k=l) \\ \sum_{j,k,l=0}^M c_{jkl} \lambda_1^j (\lambda_2^k \lambda_3^l + \lambda_2^l \lambda_3^k) & (k \neq l) \end{cases} \quad (1.45)$$

其中

$$\lambda_i = R_i \exp(-\omega_i R_i) \quad (1.46)$$

在拟合的过程中一般选择 $M=10$, 在上式中我们限制 $j+k+l \neq j \neq k \neq l$, $j=k+l \leq M$, 和 $k \leq l$, 从而保证三体项在离解极限处为零。式中 c_{jkl} 为线性参数, 表达式三个 ω_i 是非线性参数。对于 ABB 分子体系 (即有两个原子相同的三原子体系) 上式中的两个表达式满足两个相同原子的交换对称性, 所以上面的表达式中只剩下两个非线性参数需要确定。 R_1 、 R_2 和 R_3 表示两个原子之间的距离。当 $M=10$ 时, AP 函数总共有 140 个线性参数和 2 个非线性参数, 需要由拟合得到。

1.3.3 拟合方法

最小二乘法

解析表达式给定后, 就要对势能面进行拟合确定表达式中的参数。一种比较通用的方法是最小二乘法^[27]。最小二乘法, 主要是通过最小化误差的平方和, 来寻找与数据最佳匹配的函数参数。利用最小二乘法可以很简便地求出未知的参数, 使得通过函数求得的数据与实际数据之间差值的平方和最小。

最小二乘法的拟合原理是: 对一组给定数据点 $\{(X_i, Y_i)\} (i=0, 1, \dots, n)$, 在取定的函数类 Φ 中, 求 $p(x) \in \Phi$, 使误差的平方和 ($E^2 = \sum [p(X_i) - Y_i]^2$) 最小。也就是寻求曲线 $y=p(x)$, 使其与给定点 $\{(X_i, Y_i)\} (i=0, 1, \dots, n)$ 的差值的平方和最小。函数 $p(x)$ 是拟合函数也称为最小二乘解, 求解拟合函数 $p(x)$ 的方法称为曲线拟合的最小二乘法。

第二章 准经典轨线的基本理论

“反应动力学”是把基元反应里的原子或原子团组合的置换过程看作是分子结构随时间的变化过程微观速率理论^[28]，用理论计算来跟踪及模拟分子结构随时间的演变，借此弄清楚基元反应速率的本质。分子反应动力学(Molecular reaction dynamics)^[29-30]是化学动力学中的一个分支，是研究化学反应中基元过程的分子机理的有关学科。它通过理论物理的方法计算处于某一量子态的分子单次碰撞后发生化学变化的几率或产物分子的反应速率常数及空间分布或量子态等。以上研究为人们提供了认识、控制和利用化学反应过的理论依据。

分子反应动力学的出现让人们有可能从实验和理论方面认识化学反应的本质及内在的基本规律。自上世纪 90 年代以来，分子反应动力学取得了日新月异的进步，人们对化学反应过程的认识也发生了根本性的变革，认识水平已从宏观转变到微观，从静态转变到动态，从定性转变到定量。

作为一门交叉学科，分子反应动力学的理论研究与物理和化学等近代理论方法的发展联系密切。分子反应动力学所涉及的基元物理化学过程是化学和物理研究者共同探讨的课题，它汲取不同学科的研究方法和研究手段，同时又促进了各个学科的发展。

分子反应动力学的应用前景非常广泛。当代科学的许多重要课题，如新能源的研制与开发，分子催化与分子设计，大气环境的污染处理和防治等为分子反应动力学提供了大范围的应用领域，分子反应动力学为这些项目提供了基本理论支持。

随着分子反应动力学发展的不断深入，人们对分子反应散射理论及实验的研究产生了浓厚的兴趣。分子反应实验方面的研究为化学反应机理的研究提供了信息；反应散射的理论计算，可给予实验结果清楚的物理解释。基于此，分子反应动力学已成为一个十分活跃的研究领域。

2.1 分子反应动力学简介

分子反应动力学对化学反应的研究是从碰撞的观点出发，认为分子间的碰撞是发生化学反应的一个必要条件，这与经典碰撞理论类似。可分为弹性、非弹性与反应性碰撞三大类。主要特征区别如下：不改变碰撞对的内量子态为弹性碰撞；非弹性碰撞过程中

没有发生化学变化，但是碰撞对的内量子态发生改变；反应性碰撞则是有化学变化的。因为弹性与非弹性碰撞统称为非反应性碰撞，因其不包含化学变化。一个反应中可能同时包含这三类碰撞，特定初始条件下，三类碰撞可以分别以一定的几率发生。

分子反应动力学的主要目的就是研究分子的碰撞^[30]及能量交换过程；碰撞中如何破坏旧键及生成新键；产物分子的分离过程等等一系列过程中的动力学性质。在解决这些问题的同时，进一步揭示微观化学反应的内在机理，同时也构成了宏观化学反应的基础，分子反应动力学是微观反应与宏观动力学之间的一条纽带。

从分子动态学的观点考虑，分子间发生了碰撞却不能导致化学反应的原因可能有：(1)碰撞能太低，低于反应的阈能，(2)能量形式的分配不合适（能量的形式包括振动能、平动能、转动能或电子能等），即使已经达到或超过了临界能也不能发生反应，(3)相对平动能过大，导致碰撞的持续时间过短，没有引起足够的核移位，(4)碰撞的方式不合适，(5)轨道对称性不守恒，(6)分子靠近的程度不足。

从化学动力学的观点考虑，反应性碰撞是碰撞中重要的。分子反应动力学的理论研究早已从“模型”阶段进入了“模拟”阶段。基于第一性原理进行的理论计算与实验结果相比，精度在化学精度的范围内。基于较高的精度，理论能为实验进行明确的指导，从而理解化学反应的本质。分子反应动力学方法通常有三种理论模拟的方法：经典方法、半经典方法和量子理论方法。

经典轨线方法^[31-33]是将反应分子中的原子或原子团用代表点表示，轨线就是这些代表点在分子间及分子内的坐标随时间的变化。反应体系的位能设为坐标的函数，则通过求解运动方程便可求得轨线。若给定了体系初始的构型，其反应行为便可以通过经典力学求解得出。经典轨线方法的优点是计算简单，即可计算分子的内能变化，也能够直接评价活化能，这能量在把分子看作刚球的碰撞理论中意义是不明确的。方法的不足之处为，即该理论仍然处于经典力学的框架内，不能处理分子体系的量子效应，如零点运动、隧道贯穿等，而这些效应在基元反应的过程中作用很重要。

准经典轨线方法（Quasi-Classical Trajectory Method, QCT）克服了经典轨线方法在处理量子效应方面的困难。以经典力学为基本的框架，人为引进了若干重要的量子效应^[34-35]。这种解决方法建立在核的地位重要，量子效应可以作为在经典运动基础上的修正的观点之上。QCT方法在理论研究中的应用十分广泛。其优点在于需要的计算资源较少，但可提供的动力学信息却比较精确，因此QCT方法仍具有旺盛的生命力。采用QCT方法，韩克利^[36-37]等人对A+BC三原子反应体系进行了若干研究。他们提

出了瞬时碰撞反应模型；研究了反应体系势能面的性质对反应产物的转动取向的影响；探究了不同的质量组合下碰撞能对产物转动角动量取向的影响。

在处理反应的散射方面，量子理论方法主要包括非含时与含时波包动力学理论，其优势在于它完全基于量子力学的基本原理，可以真实且全面的反映原子核在势能面上的运动，缺点在于这种方法的所需计算量大。

2.2 立体动力学的发展

立体化学动力学是反应动力学的前沿，它是分子反应动力学中一个较新的分支。它的研究主要包括两个方面：化学反应过程中，当反应物互相接近时，反应物对空间方位的选择；在反应前后，反应物和产物矢量之间的相关性^[38]。近几十年来，分子反应动力学在实验技术和理论方法两个方面的发展使立体化学反应动力学研究不断深入，且使其研究范围不断拓宽。第十二届立体动力学国际会议^[39]（The 12th International Symposium of Stereodynamics of Chemical Reactions）于2008年10月在中国大连召开，大会总结和探讨了该领域的发展状况。

在实验方面，立体动力学的研究主要是通过分子束方法、外电场方法及偏振激光选择法等实验技术制备出具有一定方向的反应物。Kramer 和 Bernstein 于1965年首先使用非均匀六极场技术^[40]粗略地对具有极性的对称陀螺分子和类对称陀螺线性分子进行定向。Loesch 和Remscheid^[41]提出了brute force 场技术可以研究 Σ 态的极性分子及非对称陀螺分子。Kastle 最早提出了偏振激光技术，该技术可以有效地制备取向反应物。Zare 等人最早通过偏振激光技术制备了有转动取向的 Na_2 束^[42]， Na_2 束^[43]及 Ca 束^[44]。后来，取向的转动激发分子的立体动力学研究又引入了偏振的红外光与斯塔克效应相结合的技术^[45]。韩克利^[46]等人采用光学方法制备了具有定向和取向的反应物分子。在探测产物的矢量性质方面，Herschbech 等人^[47-49]进行许多开创性的工作，他们主要是利用分子束装置测量产物分子离子的转动角动量矢量的取向。Zare^[50]首次基于偏振化学发光方法观测了产物分子离子的转动角动量的取向，并探究了电子激发态产物的取向与垂直或平行跃迁的化学发光的偏振度之间的联系。鉴于偏振化学方法只适于研究有伴随化学发光的体系的且信号较弱、分辨率较差的局限性，Engelke 与 Meiwe-Broer^[51]发展了激光光谱探测技术，并采用激光诱导荧光技术观察了 $\text{Ca}^+ + \text{F}_2 / \text{Ca}^+ + \text{HF}$ 反应产物分子离子的转动取向。韩克利工作组^[52]利用偏振的激光诱导技术观测了 $\text{Sr} + \text{RBr} (\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7)$

的反应产物分子SrBr的转动角动量的取向，并观测到R中原子数的增大会减弱产物分子的转动的取向。共振增强多光子电离技术与核萃取技术以及偏振多普勒激光技术的结合^[53]推动了研究者们对反应中矢量相关性质的测量。

各个研究小组在理论计算方面提出了多种模型，如 Noda 和 Zare^[54]首先提出了用来研究重+重轻 重重+轻(H+HL→HH+L)质量组合的动力学极限的CPR (constant product recoil) 模型。Hartree 和 Simons 等人^[55]基于CPR 模型提出了CPOAM(constant product orbital-angular- momentum)模型，并且详细讨论了质量组合为H+HL反应的产物转动角动量取向。McClelland和Herschbach^[56]利用DIPR(direct interact with product repulsion)方法研究了反应产物的转动定向和取向。李润君与韩克利等人^[57-58]利用“瞬时碰撞模型”解释三原子体系中产物的转动角动量的取向问题，并给出反应转动物角动量与产物转动角动量及轨道角动量的关系 $\mathbf{j}' = \mathbf{L} \sin^2 \beta + \mathbf{j} \cos^2 \beta + \mathbf{J}_1 m_B / m_{AB}$ 。理论上，人们更感兴趣的是反应物矢量及产物矢量的相关、产物分子的矢量，其结果可以用极化微分反应截面(PDDCs)的概念(由Shafer 等人^[59]提出)来描述。

立体动力学性质可以用量子力学的方法或者准经典轨线的方法进行计算。由于量子力学方法计算冗繁，尤其是电子结构较为复杂的体系，计算量很大；但准经典轨线方法计算量相对较少，且提供的动力学信息较为精确可靠。立体动力学研究主要是通过QCT方法进行。

2.3 定向和取向的简单描述

立体动力学研究矢量相关主要涉及到两个基本的概念：定向及取向。首先我们给出定性的描述^[63-64]。

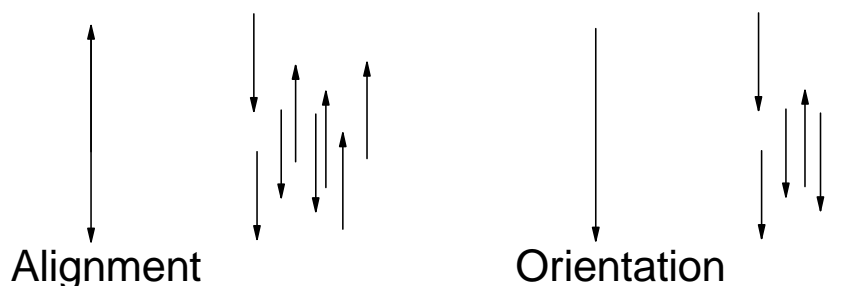


图 2.1 取向和定向的示意图

图 2.1 为取向和定向的示意图，矢量用箭头表示，矢量的正方向为箭头所指的方向。从图 2.1 的左半部分表示取向，箭头方向趋于指向纸的顶端和底端，。从图 2.1 的右半部分表示定向，该矢量有一个指向底端的净指向，即该矢量的大部分是指向某一个集中的方向。若将箭头表示为转动的角动量矢量 \mathbf{j} ，则 \mathbf{j} 的取向分布表示 \mathbf{j} 垂直或平行于某个特定的方向，但是不能具体的分别出是平行的还是反平行的情况。定向分布则说明 \mathbf{j} 在空间中有指向某一个特定的方向的趋势。

2.4 产物分子的转动角动量分布的描述

在有关立体动力学的方面，本次工作主要研究的是产物分子的转动角动量矢量的分布。如果想要研究矢量方向是如何分布，我们一般会在实验室坐标系中选取一个参考方向，如光解研究或激光激发中光的传播方向或偏振的方向或分子束实验中的方向，即对称轴 Z 。我们也一般选取 Z 轴作为参考轴来描述角动量的分布情况。

图 2.1 是矢量分布的两种极端的情况，一般的化学反应中大都介于这两者程度之间。图 2.2 为几种常见的形式，如果角动量矢量有平行于 Z 轴方向的趋势，则 \mathbf{j} 是正定向分布。若角动量矢量有反平行 Z 轴方向的趋势，则 \mathbf{j} 是负定向分布。以上两种情况，角动量都为正取向分布。若角动量矢量垂直对称轴，则为负取向分布。

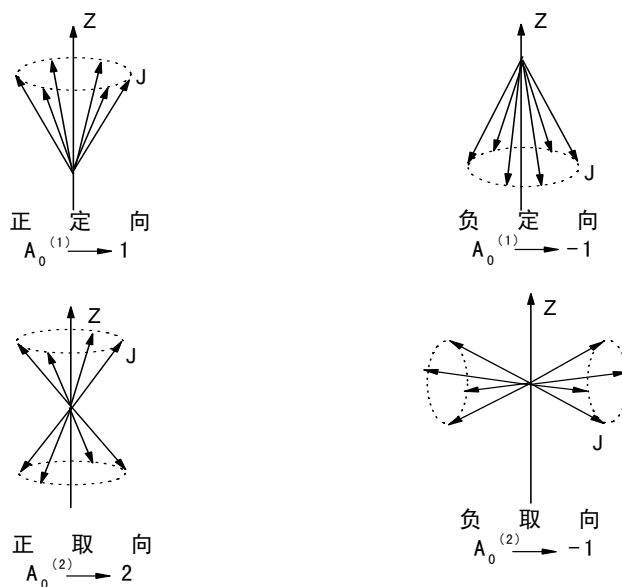


图 2.2

体系的角动量矢量关于 Z 轴成对称分布，所以 \mathbf{j} 的指向可以用一个角度来确定，则我们可以用 Legendre 多项式来展开描述矢量方向的函数。以产物分子的转动角动量矢量

\mathbf{j} 为例，它的分布函数

$$f(\mathbf{j}' \cdot \mathbf{Z}) = \sum_l a_l P_l(\mathbf{j}' \cdot \mathbf{Z}), \quad l=0, 1, 2, 3, 4 \dots \quad (2.1)$$

分别表示转动的单、二、四、六、八极分布（分别对应 $l=0, 1, 2, 3, 4$ ）。 θ 表示 \mathbf{Z} 与 \mathbf{j}' 间夹角，则

$$\mathbf{j}' \cdot \mathbf{Z} = \cos \theta \quad (2.2)$$

因而

$$P_1(\mathbf{j}' \cdot \mathbf{Z}) = P_1(\cos \theta) = \cos \theta \quad (2.3)$$

$$P_2(\mathbf{j}' \cdot \mathbf{Z}) = P_2(\cos \theta) = 0.5(3 \cos^2 \theta - 1) \quad (2.4)$$

一阶定向与二阶取向的系数可表示为：

$$A_0^{(1)} = \langle P_1(\mathbf{j}' \cdot \mathbf{Z}) \rangle = \langle \cos \theta \rangle \quad (2.5)$$

$$A_0^{(2)} = 2 \langle P_2(\mathbf{j}' \cdot \mathbf{Z}) \rangle = \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad (2.6)$$

$\langle P_1(\mathbf{j}' \cdot \mathbf{Z}) \rangle$ 是 $P_1(\mathbf{j}' \cdot \mathbf{Z})$ 对于整个 \mathbf{j}' 分布的平均。

如果角动量矢量 \mathbf{j} 平行于 \mathbf{Z} 轴的正方向，那么 $P_1(\mathbf{j}' \cdot \mathbf{Z})=1$ ，且 $P_2(\mathbf{j}' \cdot \mathbf{Z})=1$ 。若反平行， $P_1(\mathbf{j}' \cdot \mathbf{Z})=-1$ ，而 $P_2(\mathbf{j}' \cdot \mathbf{Z})=-1$ 。因此当角动量 \mathbf{j} 平行或反平行于 \mathbf{Z} 轴时，参数 $A_0^{(2)}=2$ ，而定向参数 $A_0^{(1)}$ 会发生改变，从+1 到-1。当定向参数 $A_0^{(1)}=0$ ，取向参数 $A_0^{(2)}=-1$ 时，角动量 \mathbf{j} 垂直于 \mathbf{Z} 轴。当定向和取向参数的取值都为零时，角动量 \mathbf{j} 关于 \mathbf{Z} 轴分布是各向同性的。当然这里讨论的取向、定向参数情况是表示中的极限情况。在立体动力学中研究最多的是前三项，第一项可以设为 1，表示各项同性分布，第二项用来定义产物转动角动量的定向，第三项用来表示产物转动角动量的取向。

2.5 转动极化分布

图 2.3 为计算中所选用的坐标系。 $\mathbf{X-Z}$ 平面是散射平面（包含 \mathbf{k} 和 \mathbf{k}' ），反应物的相对速度 \mathbf{k} 平行于 \mathbf{Z} 轴， θ_r and ϕ_r 分别是转动角动量矢量的极角和方位角。

描述 $\mathbf{k-j}$ 相关的 $P(\theta_r)$ 分布可以用 Legendre 多项式来表示

$$P(\theta_r) = \frac{1}{2} \sum_k (2k+1) a_0^{(k)} P_k(\cos \theta_r) \quad (2.7)$$

$$\text{这里} \quad a_0^{(k)} = \int_0^\pi P(\theta_r) P_k(\cos \theta_r) \sin \theta_r d\theta_r = \langle P_k(\cos \theta_r) \rangle \quad (2.8)$$

展开系数的奇数项被叫做定向系数，偶数项是取向系数。

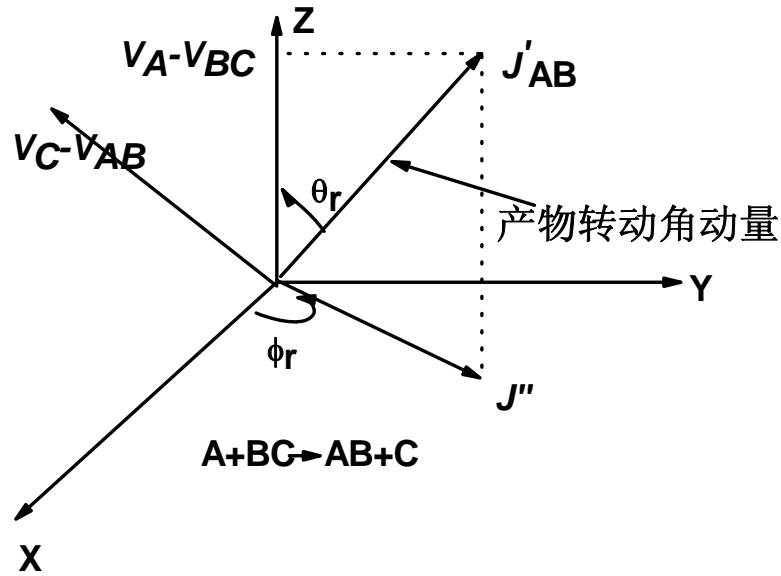


图 2.3 计算中的坐标系

二面角的分布函数 $P(\phi_r)$ 表示 $\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{j}$ 相关，可以用傅里叶级数的函数来表示：

$$P(\phi_r) = \frac{1}{2\pi} (1 + \sum_{\text{even}, n \geq 2} a_n \cos n\phi_r) + \sum_{\text{odd}, n \geq 1} b_n \sin n\phi_r \quad (2.9)$$

这里

$$a_n = 2 \langle \cos n\phi_r \rangle \quad (2.10)$$

$$b_n = 2 \langle \sin n\phi_r \rangle \quad (2.11)$$

我们计算时，为加快收敛， $P(\phi_r)$ 取到 $n=24$ 。

2.6 准经典轨线计算原理简介

2.6.1 Monte Carlo 准经典轨线方法的基本思想

准经典轨线方法是以经典的散射理论为基础的分子反应动态学的计算方法，利用 Monte Carlo 方法来随机选择初始坐标以模拟相空间中符合统计分布代表点的抽样。对于已选定的体系，在反应渐近区给定反应物的初始转动量子态及振动量子态，通过对一条轨线的计算，来判断该轨线是非弹性散射轨线还是反应轨线；通过对产物坐标和动量的数据分析，判定产物最终的量子态。我们用转动、振动量子数来描述反应物和产物的能态，这种方法称为准经典轨线方法^[60-61]。

Monte Carlo 准经典轨线方法主要的特点：

(1)在给定的初始条件下，求解核的运动方程可以得到势能面上各个核的运动的经典轨线。

(2)根据经典力学的观点，反应的体系中各个原子核是在势能面上的运动，满足经典 Hamilton 运动方程。

(3)用量子力学来描述轨线的初始及末分子的内能态。

(4)对具有代表性的轨线进行抽样，因为不可能计算每个特定反应的全部轨线。

需要 9 个坐标变量和 9 个共轭动量变量来描述 A+BC 反应的三原子体系的运动。体系的哈密顿运动方程为：

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i \quad (2.12)$$

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i, \quad i=1, 2, \dots, 9 \quad (2.13)$$

$$H = \frac{1}{2m_A} \sum_{i=1}^3 p_i^2 + \frac{1}{2m_B} \sum_{i=4}^6 p_i^2 + \frac{1}{2m_C} \sum_{i=7}^9 p_i^2 + U(r_{A-B} + r_{B-C} + r_{A-C}) \quad (2.14)$$

其中 r_{A-B} , r_{A-C} , r_{B-C} 分别是 AB, AC, BC 的原子间距，是 q_i 的函数。由于没有外场，体系质心运动保持不变，所以动量是守恒的，因此可以只考虑原子间的运动，这样独立变量就剩余 12 个，它们的哈密顿方程为：

$$\frac{\partial H_{rel}}{\partial P_i} = \dot{Q}_i, \quad (2.15)$$

$$\frac{\partial H}{\partial Q_i} = -\dot{P}_i \quad (2.16)$$

$$H_{rel} = \frac{1}{2\mu_{BC}} \sum_{j=1}^3 P_j^2 + \frac{1}{2\mu_{A-BC}} \sum_{j=4}^6 P_j^2 + U(r_{A-B} + r_{B-C} + r_{A-C}) \quad (2.17)$$

$$\text{其中} \quad \mu_{BC} = \frac{m_B m_C}{m_B + m_C}, \quad \mu_{A-BC} = \frac{m_A (m_B + m_C)}{m_A + m_B + m_C} \quad (2.18)$$

哈密顿方程^[60-62]具体的形式是：

$$\dot{Q}_j = \frac{1}{\mu_{BC}} P_j \quad (j=1, 2, 3) \quad (2.19)$$

$$\dot{Q}_j = \frac{1}{\mu_{A-BC}} P_j \quad (j=4, 5, 6) \quad (2.20)$$

$$-\dot{P}_j = \left(\frac{\mu_{BC}^2}{m_B^2} \frac{1}{r_{AB}} \frac{\partial U}{\partial r_{AB}} + \frac{1}{r_{BC}} \frac{\partial U}{\partial r_{BC}} + \frac{\mu_{BC}^2}{m_C^2} \frac{1}{r_{AC}} \frac{\partial U}{\partial r_{AC}} \right) Q_j + \left(\frac{\mu_{BC}}{m_B} \frac{1}{r_{AB}} \frac{\partial U}{\partial r_{AB}} - \frac{\mu_{BC}}{m_C} \frac{1}{r_{AC}} \frac{\partial U}{\partial r_{AC}} \right) Q_{j+3} \quad (j=1, 2, 3) \quad (2.21)$$

$$-\dot{P}_j = \left(\frac{\mu_{BC}}{m_B} \frac{1}{r_{AB}} \frac{\partial U}{\partial r_{AB}} + \frac{\mu_{BC}}{m_C} \frac{1}{r_{AC}} \frac{\partial U}{\partial r_{AC}} \right) Q_{j-3} + \left(\frac{1}{r_{AB}} \frac{\partial U}{\partial r_{AB}} + \frac{1}{r_{AC}} \frac{\partial U}{\partial r_{AC}} \right) Q_j \quad (j=4, 5, 6) \quad (2.22)$$

在给定了初始条件后，即对这十二个微分方程进行积分，然后再对计算结果选用辛算法或者 Runge-Kutta 法进行分析。

2.6.2 哈密顿方程初始条件的确立

下面介绍如何给定运动的初始条件。如图2.4所示，我们选取的是笛卡尔坐标系。坐标原点取在BC分子质心，取A与BC之间的初始相对速度 V_{rel} 矢量平行于Z轴； K_X 垂直于 α 平面。 $t=0$ 时，A原子的位移矢量有如下的取向，令初始碰撞时刻，最初原子A位于YZ平面内z方向处，即方位取向角取向 $\varphi > \frac{\pi}{2}$ ，极角 $\theta > \frac{\pi}{2}$ 。

指定了BC分子的初始内能态 (v, j) 和碰撞能 E_C 之后，初始条件依照如下六个参数决定于 $\{Q_j, P_j (j=1, 2, \dots, 6)\}$ （表2.1所示）：

b	碰撞的参数，其值小于等于最大碰撞参数值 b_{\max}
θ	BC 分子轴极角
Φ	BC 分子轴方位角
η	BC 分子初始角动量与 K_x 的夹角
r_0	BC 分子的初始核间距
ζ	BC 分子的初始振动相位（定义 BC 振动至内转折点时 $\zeta = 0$ ，至外转折点时 $\zeta = \pi$ ，且 ζ 随时间 t 线性变化）

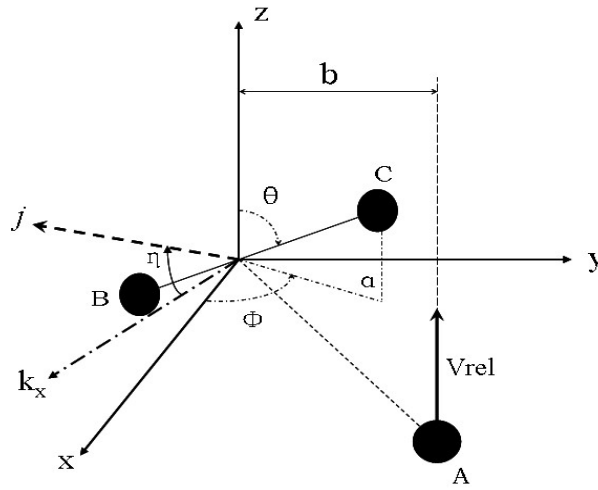


图 2.4 原子与分子碰撞反应的坐标系示意

推导后得到的初始条件表达式为：

$$Q_1^0 = r_0 \sin \theta \cos \varphi \quad (2.23)$$

$$Q_2^0 = r_0 \sin \theta \sin \varphi \quad (2.24)$$

$$Q_3^0 = r_0 \cos \theta \quad (2.25)$$

$$Q_4^0 = 0 \quad (2.26)$$

$$Q_5^0 = b \quad (2.27)$$

$$Q_6^0 = -(\rho^2 - b^2)^{1/2} \quad (2.28)$$

$$P_1^0 = -\frac{[j(j+1)]^{1/2} \hbar}{r_{\pm}} (\sin \varphi \cos \eta + \cos \theta \cos \varphi \sin \eta) \quad (2.29)$$

$$P_2^0 = \frac{[j(j+1)]^{1/2} \hbar}{r_{\pm}} (\cos \varphi \cos \eta - \cos \theta \sin \varphi \sin \eta) \quad (2.30)$$

$$P_3^0 = \frac{[j(j+1)]^{1/2} \hbar}{r_{\pm}} (\sin \theta \sin \eta) \quad (2.31)$$

$$P_4^0 = 0 \quad (2.32)$$

$$P_5^0 = 0 \quad (2.33)$$

$$P_6^0 = (2\mu_{A,BC} E_{\text{col}})^{1/2} \quad (2.34)$$

在这里, r_- 和 r_+ 分别表示BC分子的最小和最大核间距, 分别对应BC振动内、外转折点。 ρ 为A到BC分子质心的距离, (θ, φ) 描述了 r_0 的初始方位, 可以表示为

$$\rho = \rho^0 + \frac{\zeta}{2\pi} \mu_{\text{col}} \tau(v, j) \quad (2.35)$$

其中, ρ^0 为碰撞壳半径, ρ^0 必须足够大, 使得可以忽略A与BC的相互作用, τ 为BC(v, j) 振动周期。在计算中, 为了确定与BC振转相关的 P_1^0 , P_2^0 , P_3^0 , 需将初始核间距离 r_0 限定在 r_- 和 r_+ 之间。在这里简单介绍一下 P_1^0 , P_2^0 , P_3^0 的计算方法。依照参考矢量 \mathbf{k} 的定义, 有

$$\mathbf{k} = \mathbf{q}^0 \times \hat{\mathbf{z}} = q_2^0 \hat{\mathbf{x}} + q_1^0 \hat{\mathbf{y}} \quad (2.36)$$

$$\eta = (\mathbf{J}_r, \mathbf{k}) \quad (2.37)$$

$$\text{则} \quad \mathbf{p}^0 \cdot \mathbf{k} = q_2^0 p_1^0 + q_1^0 p_2^0 = \frac{J_r}{r_{\pm}} [(q_1^0)^2 + (q_2^0)^2]^{1/2} \cos \eta \quad (2.38)$$

取 $r_0 = r_+$ 或 r_- , 故BC的初始动量 \mathbf{p}^0 只有角动量成分, 即

$$\mathbf{q}^0 \cdot \mathbf{J}_r = 0 \quad (2.39)$$

$$\mathbf{J}_r^2 = j(j+1)\hbar^2 = (\mathbf{r}_{\pm} \cdot \mathbf{p}^0)^{1/2} \quad (2.40)$$

根据以上各式, 可以推得 P_1^0 , P_2^0 , P_3^0 。

在确定初始条件时, 要涉及BC的 (v, j) 态内能, $E_{v,j}$ 振动转折点 r_{\pm} 及振动周期 $\tau(v, j)$ 。在束缚态分子的半经典理论中 $E_{v,j}$ 需要满足(Bohr—Sommerfeld)方程量子化条件

$$\frac{1}{2}J_v - \pi\hbar(v + \frac{1}{2}) = 0, \quad (2.41)$$

$$\text{其中} \quad J_v = 2 \int_{r_-}^{r_+} \left\{ 2\mu_{BC} [E_{v,j} - U_{BC}(r) - \frac{j(j+1)\hbar^2}{2\mu_{BC}r^2}] \right\}^{1/2} dr, \quad (2.42)$$

$$r_{\pm} \text{ 则满足方程 } E_{v,j} - U_{BC}(r_{\pm}) - \frac{j(j+1)\hbar^2}{2\mu_{BC}r^2} = 0, \quad (2.43)$$

$$\text{而 } \frac{1}{2}\tau(v, j) = \frac{\partial J_v}{\partial E_{v,j}} = \mu_{BC} \int_{r_-}^{r_+} \left\{ 2\mu_{BC} [E_{v,j} - U_{BC}(r) - \frac{j(j+1)\hbar^2}{2\mu_{BC}r^2}] \right\}^{-1/2} dr \quad (2.44)$$

可以用Newton-Raphson迭代法求解方程。令

$$x = E_{v,j}, \quad (2.45)$$

$$g(x) = \frac{1}{2}J_v(x) - \pi\hbar(v + \frac{1}{2}) = 0, \quad (2.46)$$

$$\text{则} \quad g'(x) = \frac{1}{4}\tau(v, j) \neq 0 \quad (2.47)。$$

设 x_i 为 $E_{v,j}$ 的第一次接近值，则第 $(i+1)$ 次近似值为

$$x_{i+1} = x_i - \frac{g(x_i)}{g'(x_i)}, \quad (2.48)$$

反复迭代直至 $|x_{i+1} - x_i| \leq \delta$ (δ 为一指定的任意小正数)。在得到 $E_{v,j}$ 同时即可得到 $\tau(v, j)$ 。

r_{\pm} 也可按照相同的程序求得。

式子中积分可以分别按照第二、一类Chebyshev积分法则近似求得。令

$$y = \frac{2r - (r_+ + r_-)}{r_+ - r_-}, \quad (2.49)$$

$$f(y) = \left\{ \frac{2\mu_{BC} \left[E_{v,j} - U_{BC}(r(y)) - \frac{j(j+1)\hbar^2}{2\mu_{BC}r(y)^2} \right]}{1 - y^2} \right\}^{1/2}. \quad (2.50)$$

$$2 \int_{r_-}^{r_+} \left\{ 2\mu_{BC} [E_{v,j} - U_{BC}(r) - \frac{j(j+1)\hbar^2}{2\mu_{BC}r^2}] \right\}^{1/2} dr = \int_{-1}^1 f(y)(1 - y^2)^{1/2} dy \cdot \frac{1}{2}[r_+ - r_-] \quad (2.51)$$

$$\text{和} \quad \int_{r_-}^{r_+} \left\{ 2\mu_{BC} [E_{v,j} - U_{BC}(r) - \frac{j(j+1)\hbar^2}{2\mu_{BC}r^2}] \right\}^{-1/2} dr \quad (2.52)$$

$$= \int_{-1}^1 \frac{dy}{f(y)(1-y^2)^{1/2}} \cdot \frac{1}{2} [r_+ - r_-] \quad (2.53)$$

$$\int_{-1}^1 f(y)(1-y^2)^{1/2} dy \approx \sum_{i=1}^k w_i f(y_i) \quad (2.54)$$

$$\text{其中 } w_i = \frac{\pi}{k+1} \sin^2 \frac{i\pi}{k+1}, \quad y_i = \cos \frac{i\pi}{k+1} \quad (2.55)$$

$$\int_{-1}^1 \frac{dy}{f(y)(1-y^2)^{1/2}} \approx \sum_{i=1}^k w_i \frac{1}{f(y_i)} \quad (2.56)$$

其中 $w_i = \frac{\pi}{k}$, $y_i = \cos \frac{(2i-1)\pi}{2k}$ 。在上面式中, $k=15$ 已足够了。

计算时需要事先估计 $E_{v,j}$ 的值, 而 r_{\pm} 一般设估计值为 R_2^0 。为了确定在 r_+ 和 r_- 的值, 我们用Morse函数表示振动势能, 找出满足以下方程的R值。假定分子处于量子力学的转动振动能态。它的转动振动能为

$$E_{v,j} = \frac{j(j+1)}{2\mu_{BC}R^2} \hbar^2 + D\{1 - \exp[-\beta(R - R_e)]\}^2 \quad (2.57)$$

式中 D 、 β 、 R_e 是BC分子的Morse参数, v 、 j 是振动、转动量子数。

轨线的初始态是由 E_C , b , v , j , r_0 , θ , ϕ , η 和 ζ 九个变量的初始值来确定。一般要先指定 E_C , v 和 j 的值, 利用 MonteCarlo 方法来随机选择 b , r_0 , θ , ϕ , η 和 ζ 各量。利用 MonteCarlo 方法大量的随机选择变量目的是为了使变量的初值分布更接近于统计分布的情况, 以便在尽量少的取样情况下, 得到符合要求的精度的计算结果。鉴于变量的性质不一样, 随机选择的权重也不一样。例如方位角 θ 和 η 可以在 $0 \sim \pi$ 之间均匀分布的选择, 而碰撞参数对反应截面的贡献则是平方的关系, 碰撞参数就是要在 $0 \leq b^2 \leq b_{\max}^2$ 之间均匀分布的选择, 所以在这里 MonteCarlo 平均方法是对初始的变量有权重的随机选择 (weighed random selection or pseudo random selection)。

2.6.3 计算结果确定

在实际计算过程中, 会涉及到两个问题: 积分步长的选择和碰撞壳半径的选择。积分步长会涉及到计算的精度及耗时问题: 步长小, 计算结果精确但是耗时多; 步长大, 耗时少但结果不够精确, 因此需要选择一个合适的数值, 使得计算既足够精确且耗时不多。

碰撞壳半径的选择与轨迹终止的条件有关，三原子的体系，当任意两个原子的间距大于碰撞壳的半径时，轨迹就终止了。一般说来，碰撞壳的半径较大时，产物判断起来比较准确，但此时计算耗时较长；若碰撞壳半径过小时，容易对产物判断造成错误，因此要选择一个合适的碰撞壳半径值，即能满足产物判断精确且耗时不长。

由上述可知，碰撞轨迹的起点是随机的取定，所以每次碰撞的结果不同。为了得到更加可靠的结果，对于 BC 分子的初始内能态 (v, j) 和固定的碰撞能 E_C ，需要对不同碰撞的结果进行多次统计平均，即要求计算多条的轨线。

第三章 HeH_2^+ 势能面的构造及动力学性质的研究

3.1 $\text{He}+\text{H}_2^+$ 反应势能面的构造及检测

3.1.1 引言

近几十年来, 关于 $\text{He}+\text{H}_2^+\rightarrow\text{HeH}^++\text{H}$ 离子分子化学反应理论和实验^[65-84]研究较多。1970 年, Edminton^[68]使用 Hartree-Fock(HF)方法及 Gaussian-type orbital(GTO's)构造了线性 HeHH^+ 与 HHeH^+ 的最早的从头算势能面。随后, Brown 和 Hayes^[69]解释了振动能比平动能更有利于反应进行的原因。1975 年, Kuntz 和 Whittenand^[71-73]与 Sathyamurthy 和 Raff^[74-75]分别采用 diatomics-in-molecules (DIM) 半经验方法及 3D 样条插值(spline interpolation)方法拟合了 Brown 和 Edward^[69]提供的从头算数据, 结果表明了拟合方法的不同对于构建的势能面的特征影响显著。1979 年, Mclaughlin 和 Thompson^[77]使用 CI 方法计算了 596 个从头算点, 并构建了从头算势能面, 均方根误差小于 50meV。Mclaughlin 和 Thompson 的从头算数据被 Joseh 与 Sathyamurthy^[78]及 Aguado 和 Paniagua^[79]拟合为两种不同的函数形式。2000 年, Palmieri^[80-81]等在 cc-pV5Z 基组及多参考组态相互作用方法(MRCI)从头算水平上对 $\text{He}+\text{H}_2^+\rightarrow\text{HeH}^++\text{H}$ 反应构建了全局势能面 (PPA PES)。Tang^[82]等采用 PFI-PESICO 方法研究了不同平动能对 $\text{He}+\text{H}_2^+$ ($v=0-2, 4, 6; j=1$) 质子跃迁截面的影响; 并且基于 PPA 势能面对 $\text{He}+\text{H}_2^+\rightarrow\text{HeH}^++\text{H}$ 反应进行了准经典轨线计算, 结果表明当碰撞能高于 2eV 时, 理论值与实验结果符合的很好。但是当碰撞能接近阈值时, 准经典计算值与实验值相比, 明显偏小。基于 PPA 势能面, 楚天舒^[84]采用含时量子波包法 (TDQM) 计算了 $\text{He}+\text{H}_2^+\rightarrow\text{HeH}^++\text{H}$ 反应几率及反应截面, 并发现当能量变化时, 总散射截面出现小的振荡。Tang^[83]等用含时量子散射法对 $\text{He}+\text{HD}^+$ ($v=0-3, j_0=1$) 反应进行了研究, 结果表明当转动角动量 j 确定时, 当能量变化时, 反应几率表现出共振现象。2009 年, C.N. Ramachandran^[85]等人基于 PPA PES 势能面的重头算构型, 采用 full configuration interaction (FCI) 方法及 cc-pVQZ 基组对 PPA 势能面进行了修正; 拟合时采用多体展开方法及 AP 势能函数, 均方根误差为 0.138Kcal/mol。2008 年, 许文武^[86]等人使用 MRCI 方法 (包含 Davidson correction) 与 aug-cc-pV5Z 基组构建了新的势能面 (XL PES), 计算过程中分别对二体采用多体展开, 三体项采用神经网络方法进行

行拟合,拟合误差为 0.095Kcal/mol。且基于该势能面,许文武等人进行了准经典轨线计算,结果与 Tang^[82]实验结果基本一致,但在阈能附近,偏差较为明显。另外,在 XL PES 构建过程中,只选择了七个活性轨道,该势能面还有进一步提升的空间。因此,借助构建 XL 势能面的经验,我们选择更为合理的占据轨道进行从头计算,期待构建更为精确的势能面,同时探究不同活性轨道对势能面特征的影响。

3.1.2 势能面的构建方法

本文采用 MOLPRO2006.1 量化软件包^[14]中的 MRCI^[88-89]计算方法及 aug-cc-pV5Z^[90]基组,共计算了 8840 个能量点。计算时采用的内坐标选点: H_2^+ 间的距离为 r , He 原子到 H^+ 距离为 R , r 、 R 的夹角为 θ 。 R , r 键长范围为 $1 a_0$ 到 $20 a_0$, 角度间隔为 $\Delta\theta = 20^\circ$ ($80^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$)。对称性选为 C_s 。在计算过程中,为选择合适的活性轨道,我们计算了点($R_{HeH^+}=2 \text{ bohr}$, $R_{HH^+}=2 \text{ bohr}$, $\theta=180^\circ$)在不同活性空间下的能量。结果见表 3.1。在从头算过程中,采用 OCC m_1, m_2 ,^[14]来定义占据轨道,其中 m_1, m_2 分别表示 A' , A'' 两个不可约表示的占据轨道数。从表 3.1 可以看出, m_1, m_2 分别选为 10, 2 时,再增加轨道数,能量变化很小。因此最终选取 m_1, m_2 分别为 10, 2 进行从头算。

表 3.1 不同占据轨道时, ($R_{HeH^+}=2 \text{ bohr}$, $R_{HH^+}=2 \text{ bohr}$, $\theta=180^\circ$) 点的 MRCI 能量

$m_1 \backslash m_2$	1	2	3	4
6	-3.51803893	-3.51804045	-3.51804069	-3.51804081
7	-3.51803927	-3.51804097	-3.51804202	-3.51804211
8	-3.51804185	-3.51804319	-3.51804327	-3.51804332
9	-3.51804237	-3.51804354	-3.51804361	-3.51804364
10	-3.51804304	-3.51804382	-3.51804387	-3.51804390
11	-3.51804313	-3.51804386	-3.51804394	不收敛
12	-3.51804326	-3.51804394	不收敛	不收敛

拟合方法采用的是多体展开法,在此方法中三原子体系 ABC 的势能函数定义为:

$$V_{ABC}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC}) = V_A^{(1)} + V_B^{(1)} + V_C^{(1)} + V_{AB}^{(2)}(R_{AB}) + V_{AC}^{(2)}(R_{AC}) + V_{BC}^{(2)}(R_{BC}) + V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC}) \quad (3.1)$$

数值上标 1, 2, 3 分别指的是势能函数的单体, 两体, 三体项。

单体项为零。两体项的表达式如下:

$$V_{AB}^{(2)}(R) = \frac{C_0}{R_{AB}} e^{-\beta_1^{(2)} R_{AB}} + \sum_{i=1}^M C_i (R_{AB} e^{-\beta_2^{(2)} R_{AB}})^i \quad (3.2)$$

$V_{BC}^{(2)}$, $V_{AC}^{(2)}$ 表达形式类似, M 选为 10。

三体项可写为多项式形式:

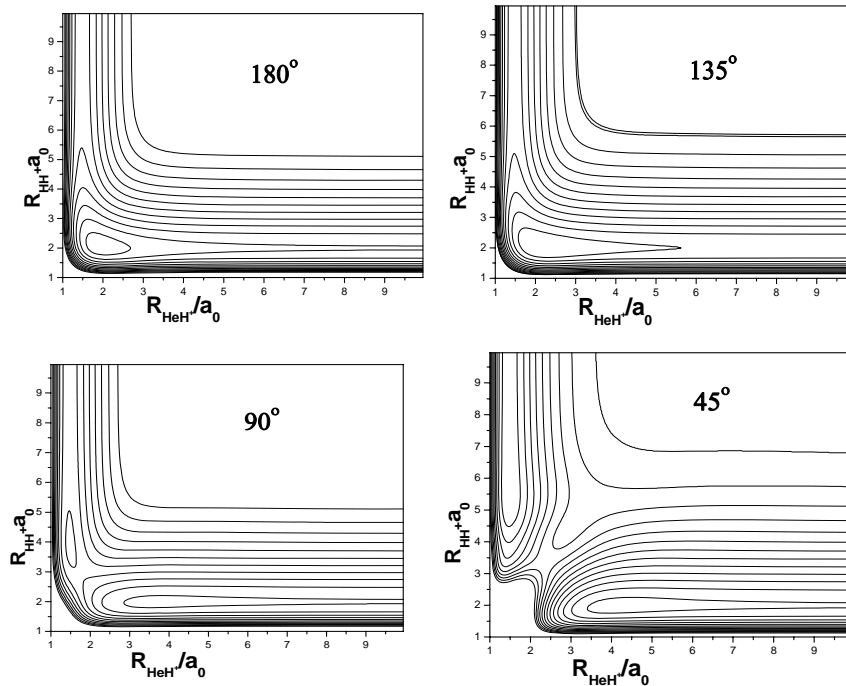
$$V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC}) = \sum_{ijk} d_{ijk} \rho_{AB}^i \rho_{AC}^j \rho_{BC}^k \quad (3.3)$$

其中 $\rho_{AB} = R_{AB} e^{-\beta_{AB}^{(3)} R_{AB}}$, ρ_{BC} , ρ_{AC} 表达式类似, i, j, k 满足

$$i + j + k \neq i \neq j \neq k, i + j + k \leq M \quad (3.4)$$

本文主要对 XL 势能面的三体项进行了修正, 沿用了 XL 势能面的两体项数据^[86]。

为了方便观察势能面的特征, 文章给出了新势能面在 $(R_{\text{HeH}^+}, R_{\text{H}_2^+})$ 空间、键角 $\theta = 180^\circ, 135^\circ, 90^\circ$, 与 45° 时的等高线图, 见图 3.1。在线性反应途径中存在一个势阱, 反应要经过一个较为稳定的三原子线性中间态 HeH_2^+ 。当 $\theta = 90^\circ$ 时, 还有一个小浅井, 在 $\theta = 45^\circ$ 时有一个势垒, 但二者对 $\text{He} + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{HeH}^+ + \text{H}$ 反应没有实质性的影响。



(能量单位 Kcal/mol, 长度单位 bohr)

图 3.1 $\theta = 180^\circ, 135^\circ, 90^\circ, 45^\circ$ 时 $\text{He} + \text{H}_2^+$ 反应势能面等高线图

表 3.2 详细给出了 PPA, XL 及新势能面的均方根误差 (rms), 反应物 (reactants)、

产物(products)、线性中间态(linear intermediate)及解离(D_e)时的能量, 势阱的深度(well depth)及平衡键长(equilibrium distances)。从数据可以看出, 修正后势能面的均方根误差为 0.0677 Kcal/mol, 低于 XL 势能面的 0.095 Kcal/mol, 也低于 PPA 势能面的 0.75 Kcal/mol。三个势能面的反应物、产物、线性中间态能量基本一致, 新势能面阱深比 PPA 及 XL 势能面稍深, HeH_2^+ 复合体的平衡键长与 PPA 及 XL 势能面基本一致。表 3.3 列出了新势能面三体项的系数。

表 3.2 新势能面与 XL 势能面及 PPA 势能面对比, 表中未标注能量单位均为 hartree

	PPA	XL	present
rms error (Kcal/mol)	0.75	0.095	0.0677
D_e of He-H- H^+ (hartree)	-3.40316	- 3.40353	-3.403196
Energy of reactant	-3.505776	- 3.505927	-3.505819
Energy of linear intermediate	-3.518181	- 3.518591	-3.518285
energy for products	-3.478190	- 3.478230	-3.478216
well depth (Kcal/mol)	7.78	7.75	7.82
equilibrium distances of HeH_2^+ (bohr)	$R_{\text{HeH}}=1.934$	$R_{\text{HeH}}=1.932$	$R_{\text{HeH}}=1.930$
	$R_{\text{HH}}=2.075$	$R_{\text{HH}}=2.075$	$R_{\text{HH}}=2.0753$

表 3.3 三体项 d_{ijk} 系数 (M=9) $\beta_{AB}=0.9604321378$, $\beta_{BC}=0.9472485519$

ijk	coefficients	ijk	coefficients	ijk	coefficients	ijk	coefficients
110	1.143399954	101	1.681970480	061	-84779.74945	332	-80864.98682
111	-3.816732649	210	12.09431415	323	89215.47628	422	161326.2074
201	-11.57974871	021	-48.75985269	242	-126952.0281	431	-169173.9818
211	576.8511334	121	-613.3727130	413	-130766.5969	143	323459.7511
220	-288.4137861	202	-306.4754328	440	-10919.00816	404	-22518.81813
310	56.66183909	301	-59.76572215	521	6074.364536	512	-107239.1413
031	855.6318397	221	-6237.172203	152	27648.02638	530	52149.16379
212	1209.073358	311	-970.8348277	503	-4071.291262	053	-117781.9430
131	9211.476442	320	618.6587902	611	-26668.08235	161	-218335.0564
302	1765.218468	032	1818.681848	620	6664.280331	602	88734.40907
410	-789.5780001	401	1697.866847	062	75803.10212	710	17613.57921
041	-7314.204469	222	-11722.82938	701	-106788.2675	071	110073.0292
321	8927.583997	312	-1483.252733	333	97229.23884	432	-457418.9022
132	33802.56285	330	-12058.93283	423	-123592.5320	243	321762.5249
303	-17171.65471	411	-1860.786105	441	139694.5119	414	443039.5334
141	-56640.49695	420	5754.469316	522	286936.6151	252	-114132.2143
402	400.1090226	042	-1183.190136	531	100838.9060	513	-101772.4010
510	3294.036559	501	-14487.46413	153	-367661.6563	540	-68620.94498
051	3616.36301	322	-46013.23038	504	-39069.18711	054	60273.49366
232	99632.25773	331	-84076.3048	621	-104042.8562	612	33997.68337
313	56048.79297	421	43120.82815	162	101930.1036	630	-1174.483114
412	24069.51612	142	-81545.34121	603	23463.60417	063	67173.01872
430	-16090.94625	403	29090.75605	711	61082.30193	171	87553.46139
043	61796.20086	511	2583.479246	720	-4200.989176	702	-85492.70410
151	166775.2786	520	-13927.92190	072	-66972.35473	810	-13047.74439
502	-28355.28555	052	-23941.51301	801	74355.43747	081	-57163.62476
610	-9589.461078	601	57636.33864				

3.1.3 势能面的检测

计算时采用的准经典轨线程序为六阶辛算法^[33,34,100]，由大连化物所的韩克利研究小组提供的。我们计算了反应物转动基态 ($j=0$) 时，不同振动量子态 ($v=0-3$) 的积分反应截面。碰撞能范围选为 0-2.0 eV，间隔为 0.1 eV。每个能量点计算了 10000 条轨线，每次运行轨线的起点位于 He 原子到 H_2^+ 分子质心距离为 2.5nm，积分步长为 0.1 fs。反应几率 N_r/N 为反应轨线数与总轨线数的比值。反应截面定义为 $\sigma_r = \pi b_{\max}^2 (N_r/N)$ 。图 3.2 绘制了 XL 及新势能面在不同碰撞能时的积分反应截面，并与实验结果进行了比较。

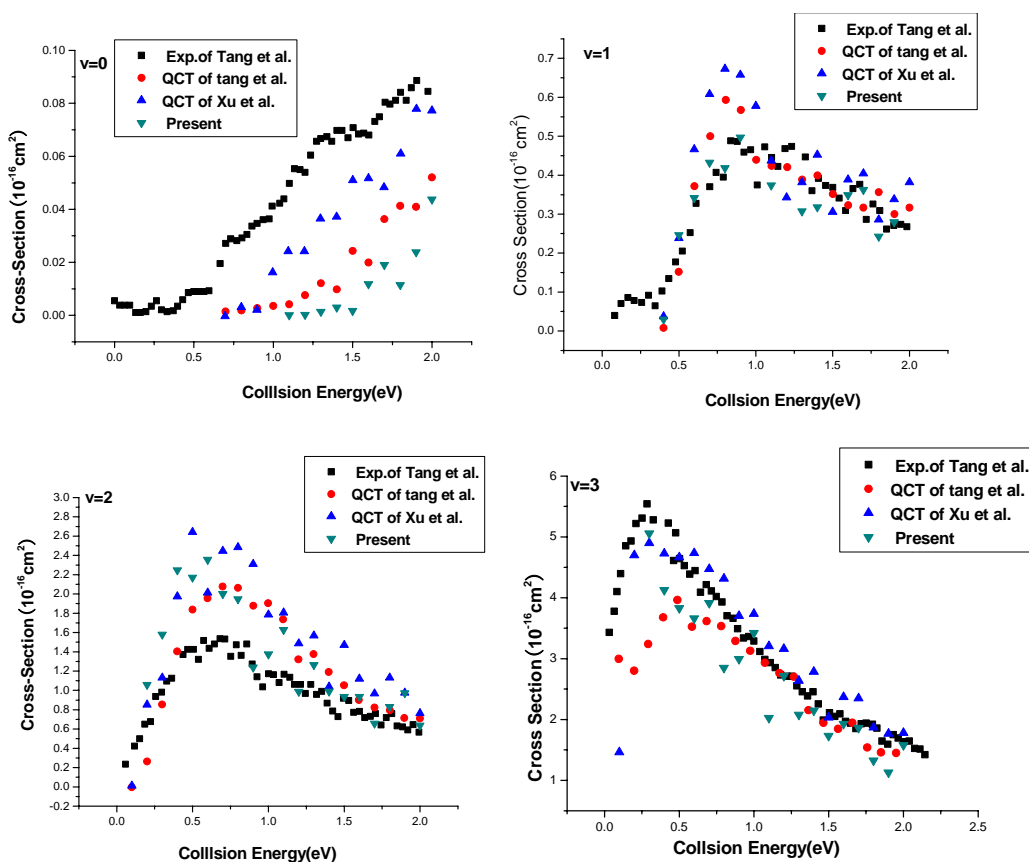


图 3.2 基于 XL 及新势能面的准经典轨线计算结果与 Tang 实验结果及 QCT 结果对比

从图中可以清楚地看到当振动量子数的增大时，反应截面明显增加；振动能比平动能更有助于反应的进行；反应截面随碰撞能变化过程中出现了明显的振荡。 $v=0$ 时，实验结果比准经典计算结果要高。因为在低能时，反应轨线较少，所以取样偏差 $\sigma = \sqrt{(N - N_r)/NN_r} \times 100\%$ 在低能时较大，准经典计算结果相对来说误差较大。 $v=1$ 时，新势能面的计算结果与实验值吻合得很好。从结果中可以看出，碰撞能 E_T 高于 1eV 时，反应截面随能量变化出现小的振荡。 $v=2$ 时， E_T 低于 1eV 时，理论比实验结果稍高，

E_T 高于 1eV 时, 本次计算与实验结果吻合较好。 $v=3$ 时, 计算结果与实验结果基本一致。

相比于 XL 势能面, 新势能面的准经典计算结果在 $v=1$ 与 $v=2$ 时与实验结果吻合较好, 而在 $v=0$ 时, 与实验结果偏差较大。整体说来, XL 准经典计算值比新势能面计算结果稍高, 而新势能面准经典轨线结果与实验值更为接近。 HeH_2^+ 势能面在相互作用区存在一个势阱, 势阱的位置及深度对动力学结果存在影响。从表 3.2 可以看出, XL 势能面的势阱井比新势能面的要深, 因此 XL 势能面准经典轨线结果比新势能面计算结果偏高。从头算所采用 OCC,10,2 提高了计算精度。

3.2 $\text{HeH}^+ + \text{H}$ 反应的准经典轨线研究

3.2.1 研究现状及意义

作为典型的离子分子反应, $\text{He} + \text{H}_2^+$ 反应在物理学的各个分支中被广泛的应用, 深入探讨这个反应体系具有重要的意义, 它可以为我们研究更为复杂的反应提供技术支持。

近年来, 由于从头算水平的提高, HeH_2^+ 体系势能面也不断的完善, 关于反应 $\text{He} + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{HeH}^+ + \text{H}$ 的分子反应动力学的研究也取得了相应的进步^[93-98]。但是, 对于逆反应 $\text{H} + \text{HeH}^+ \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{He}$ 的研究, 人们却鲜有涉及。在 2009 年, Ramachandran 等^[85] 借鉴 PPA PES 的构型, 采用全组态相互作用方法 (FCI) 和 cc-pVQZ 基组, 重新构建了一个势能面。从头算过程中, 分为八个区域选择从头算的数据点 (1). HeH_2^+ 复合物区域选择 60 个重头算点; (2). 插入机制复合物 HHeH^+ 区域选择 105 个重头算点; (3) 和 (4). 入口和出口区域各选点 35; (5). T-shape HHeH^+ 解离区域选点 29; (6) $\text{He} + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{HeH}^+ + \text{H}$ 反应路径选点 245; (7) 三体相互作用区域选点 755, 该区域采用超球坐标系选点, 特别留意了两体长程相互作用与三体短程相互作用对势能面贡献; (8) 247 任意点。拟合时采用多体展开方法及 A P 函数, 均方根误差为 6MeV。该势能面从头算水平高、拟合过程精确, 可以作为动力学计算的基础。所以, 我们选择此势能面研究同位素取代效应及振动激发对交换反应 $\text{H}' + \text{HeH}^+ \rightarrow \text{HeH}'^+ + \text{H}$ 及提取反应 $\text{HeH}^+ + \text{H} \rightarrow \text{He} + \text{H}_2^+$ 的影响。

提取反应 $\text{HeH}^+ + \text{H} \rightarrow \text{He} + \text{H}_2^+$ 与交换反应 $\text{H}' + \text{HeH}^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{HeH}'$ 都是典型的分子离子反应, 两个反应享有同样的反应物, 但是却有不同质量组合。提取反应的质量因子为 0.3994, 属于 light-light-heavy (LLH) 模型; 交换反应的质量因子为 0.0405, 属于 LHL 模型。

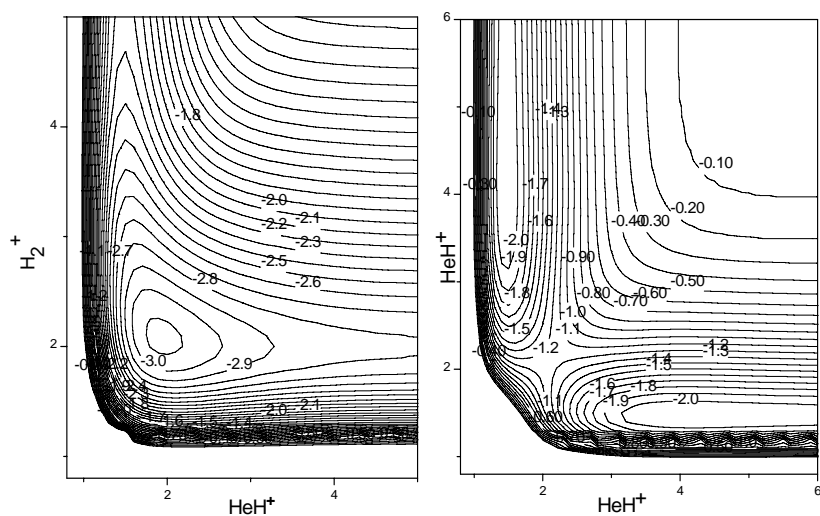
在以前的研究中^[99],平动能对提取反应的进行有促进作用,平动能对反应的标量和矢量性质都用显著的影响。但是,还没有人研究过反应物的振动激发效应。因此,我们基于Ramachandran等人构建的势能面进行准经典轨线计算,研究反应物 HeH^+ 振动激发对两个反应的影响。

3.2.2 势能面的特征

表 3.4 列出了 Ramachandran 等人优化的两体及三体平衡构型的键长及解离能。图 3.3 展示线性 HeHH^+ 及 HHeH^+ 的等势线图。从图中可以看出,为了更清楚的展示两个反应的特点,图 3.5 给出了两个反应的线性最小反应路径。从路径可以看出,提取反应为放热反应,反应路径上有一个势阱,阱深相对产物 H_2^+ 为 0.34 eV,此处对应 HeH_2^+ 复合物区域。交换反应线性路径上存在一个势垒,路径上 HHeH^+ 复合物区域能量相对 $\text{H} + \text{He} + \text{H}^+$ 为-2.11 eV,与表 3.4 中所示结果一致。

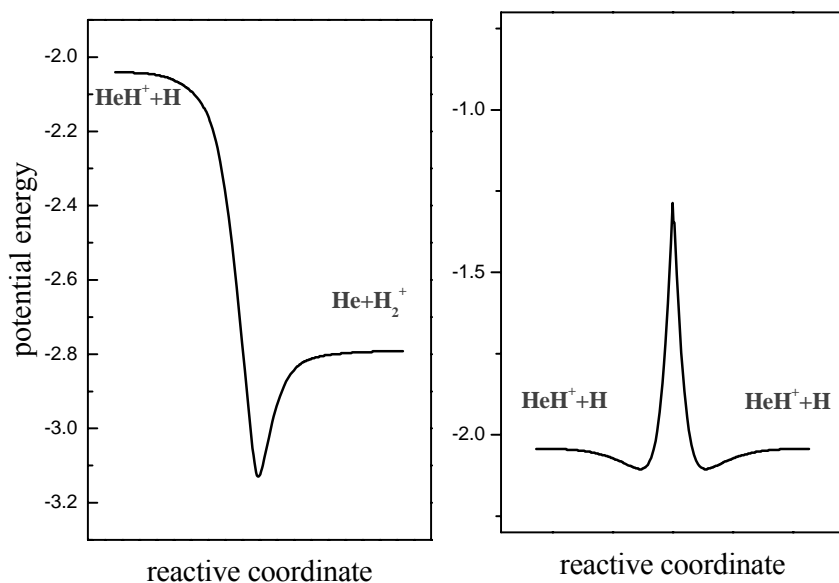
表 3.4优化平衡构型的键长及解离能,能量零点为 $\text{H} + \text{H}^+ + \text{He}$ 解离极限

Reaction systems	Re (atomic unit)	De (eV)
H_2^+	1.9976	2.791
HeH^+	1.4639	2.043
HeH_2^+ (Intermediate) ^[10]	$\text{RHH}^+=2.0756$	3.130
	$\text{RHeH}^+=1.9330$	
HHeH^+ (Insertion complex) ^[10]	$\text{RHH}^+=4.1305$	2.110
	$\text{RHeH}^+=1.4594$	



(a)

(b)

 图 3.3 (a)线性HeHH⁺及(b)线性HHeH⁺的等高线图


(a)

(b)

图 3.4 (a)提取反应线性反应路径 (b)交换反应线性反应路径

振动激发对HeH⁺ + H → He + HH⁺/HeH⁺ + H反应的影响

3.2.3 反应物振动激发对 HeH⁺ + H → He + HH⁺/HeH⁺ + H 反应的影响

本节考虑反应物 HeH⁺ 的振动激发对 H + HeH⁺ ($v=0-2, j=0$) → H₂⁺ + He/HeH⁺ + H 的反应矢量及标量性质产生的影响。计算过程中, 积分的精度用轨线始末态的能量守恒、角

动量守恒以及回路积分的方法进行检验；反应物分子轴的初始极角和方位角利用 Monte Carlo 理论随机取样；积分步长取为 0.1fs；对于每个碰撞能量点均计算了 100,000 条轨线；每个反应中的碰撞壳半径(H 与 HeH^+ 质心之间的距离)均取为 25.0 \AA 。

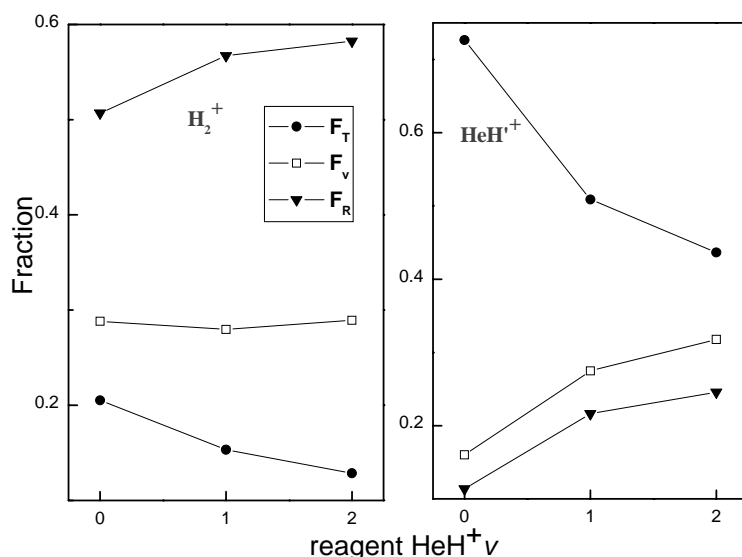


图 3.5 H_2^+ 及 HeH^+ 的能量分布

图 3.5 描绘的是提取反应 $\text{H} + \text{HeH}^+(v=0, 1, 2, j=0) \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{He}$ 产物 H_2^+ 与交换反应 $\text{H}' + \text{HeH}^+(v=0, 1, 2, j=0) \rightarrow \text{HeH}^+ + \text{H}$ 产物 HeH^+ 的能量分布随反应物 HeH^+ 振动量子数的变化，即转动能、振动能、平动能在总能量中所占比例，分别用 F_R , F_v , 及 F_T 表示。产物 H_2^+ 能量分布中最显著的特点是 F_R 所占比例很大，并且该比例随反应物振动量子数 v 增大而变大。这说明 H_2^+ 振动态下含有大量的转动态，而且转动态上有大量产物粒子布局。随反应物振动态能量变大，产物 F_v 变化不大，平动能比例 F_T 减少。交换反应产物 HeH^+ 的能量分布与提取反应明显不同，平动能在总能量中所占的比例最大。随反应物振动态能量增加，平动能比例降低，振动能和转动能比例以相近的增长速率变大。

图 3.6 给出的是两个反应产物的振动分布，即产物 H_2^+ 及 HeH^+ 的 ICS 随其振动量子数的变化。从该分布可以看出：1. H_2^+ 比 HeH^+ 的 ICS 要大很多，这是由两个反应的特征决定。提取反应是放热反应，产物比反应物稳定，反应路径上没有势垒，只有一个较浅势阱；交换反应有一个较高势垒，所以提取反应比交换反应更容易实现，2.当反应物振动能增加时，提取反应产物 H_2^+ 的 ICS 减少，交换反应的产物 HeH^+ 的 ICS 增加，这说明反应物的振动激发更有利于交换反应的进行。3.反应物振动激发对两个反应的最可几振动态的影响也不一样。当反应物处于振动基态及第一激发态时，提取反应产物

H_2^+ 的最可几振动态为 $v'=0$ ；当反应物处于第二振动激发态时， H_2^+ 的最可几振动态为 $v'=1$ 。对于交换反应，产物 HeH^+ 的最可几分布振动态为 $v'=0, 1, 2$ ；与反应物所处的振动态相同。

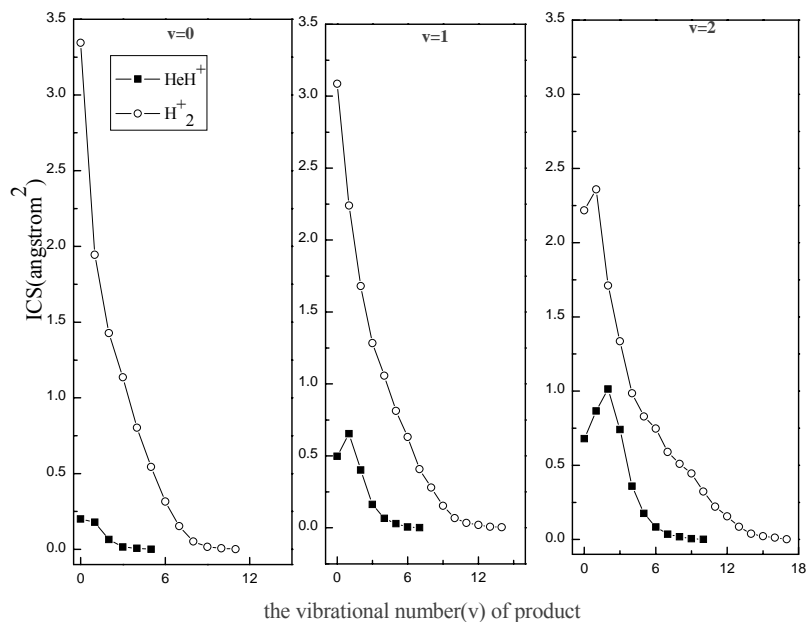


图 3.6 产物 H_2^+ 及 HeH^+ 的振动分布

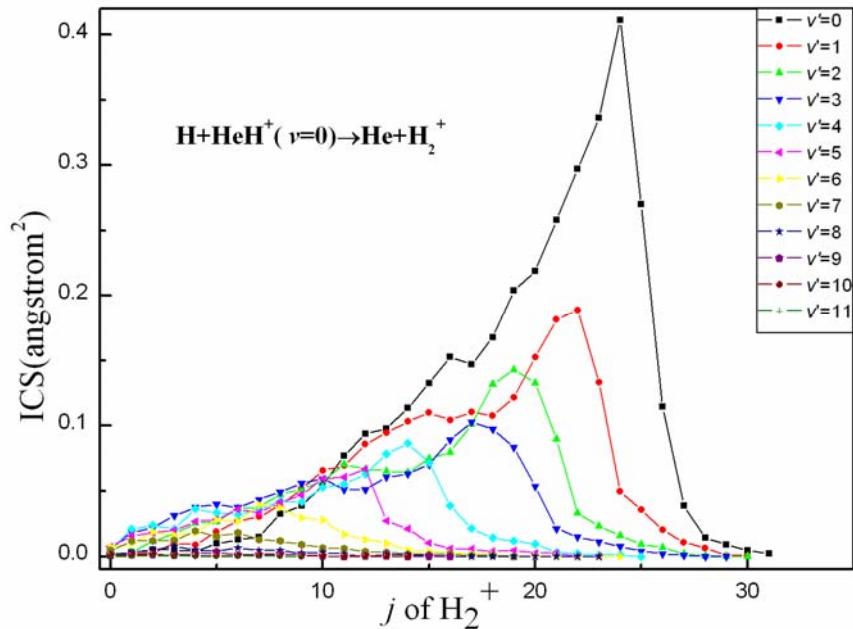


图 3.7.(a) 反应物振动基态时，产物 H_2^+ 的转动分布

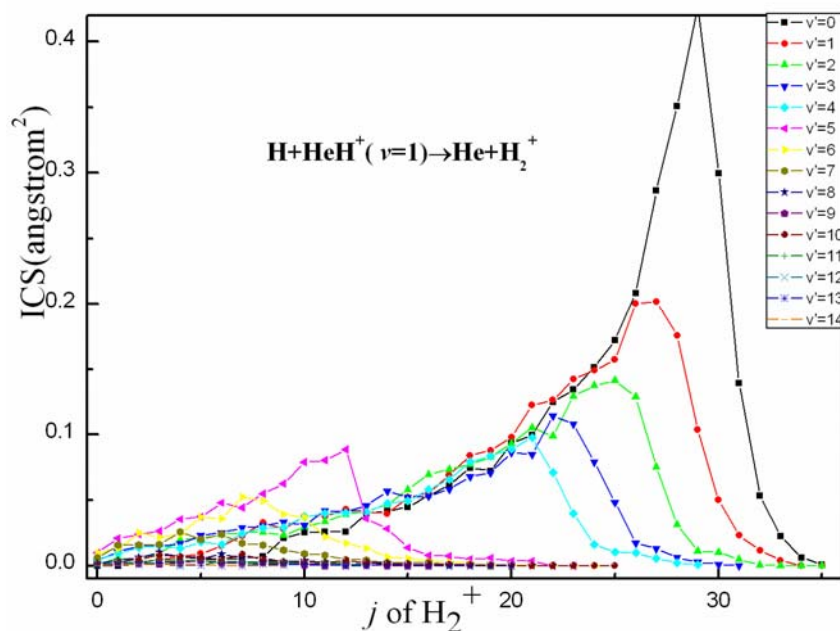
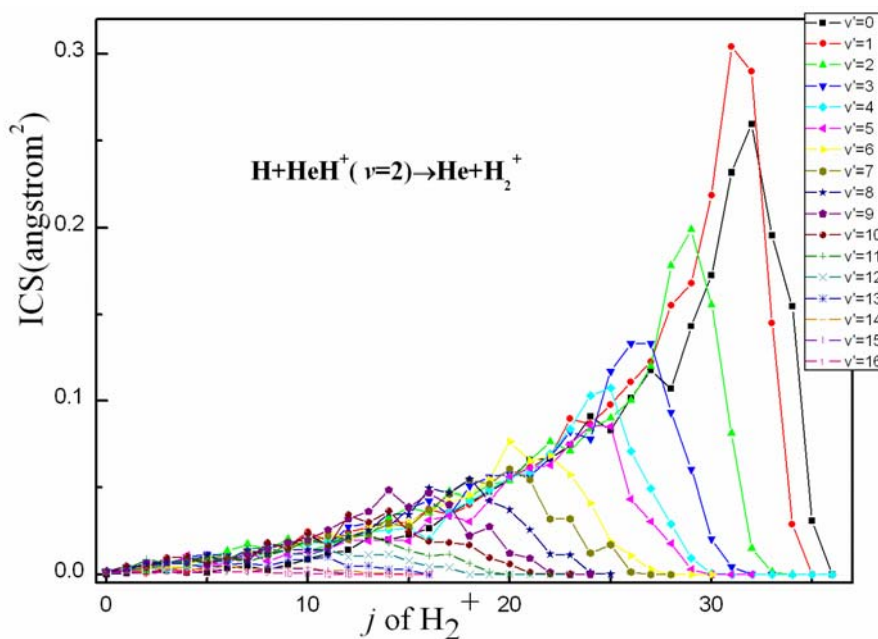

 图 3.7.(b) 反应物振动 $v=1$ 时, 产物 H_2^+ 的转动分布

 图 3.7.(c) 反应物振动 $v=2$ 时, 产物 H_2^+ 的转动分布

图 3.7. (a)-(c) 描绘的是反应物 HeH^+ 处于不同振动态时, 提取反应产物 H_2^+ 的转动分布, 即产物 H_2^+ 的 ICS 随其转动量子数的变化。首先让我们来看(a)图, 当反应物 $v=0$ 时, 产物 H_2^+ 不同振动态下的转动分布呈现山峰形状, 最高峰出现在 $v'=0$, 所对应转动量子数为 $j'=25$ 。当 v' 增大时, 最可几转动态量子数及其所对应的峰值逐渐减小; 当 v' 增大到最高振动态 $v'=11$, 整个转动分布接近直线, 即峰几乎消失。当反应物 $v=1$ 时, 见图 (b), 产物的转动分布也有相似特征, 产物转动分布的最大峰值出现在 $v'=0$, 所对应转动

量子数为 $j'=30$; 最高振动态 $v'=14$ 。当反应物 $v=2$ 时, 产物转动分布最高峰值出现在 $v'=1$, 这与产物振动分布峰值出现在 $v'=1$ 相一致, 所对应转动量子数为 $j'=31$, 最高振动态 $v'=16$ 。以上三图所示的产物 H_2^+ 的转动分布有一个特征: 每个产物振动态下的转动分布的最可几转动态所对应的转动量子数, 即最高峰值随对应的转动量子数 j' 很大, 尤其是产物处于较低振动态时, 这说明产物分子 H_2^+ 处于较高的转动激发态, 这也是产物 H_2^+ 转动能占总能量比例较高的原因。

图 3.8. (a)-(c) 描绘的是反应物 HeH^+ 处于不同振动态时 $v=0, 1, 2$, 产物 HeH^+ 的转动分布, 即产物 HeH^+ 的 ICS 随其转动量子数的变化。首先让我们一起来看图(a), 当反应物 $v=0$ 时, 产物 HeH^+ 不同振动态下的转动分布呈现山峰形状, 最高峰出现在 $v'=0$, 所对应转动量子数为 $j'=8$ 。当 v' 增大时, 最可几转动量子数及其所对应峰值逐渐减小, 产物最高转动量子数也减小; 当 v' 增大到最高振动态 $v'=5$, 整个转动分布接近直线。当反应物 $v=1$ 时, 见图(b), 产物的转动分布也有相似特征, 产物转动分布的最大峰值出现在 $v'=1$, 所对应转动量子数为 $j'=10$, 最高振动态 $v'=8$ 。当反应物 $v=2$ 时, 产物转动分布最高峰值出现在 $v'=2$, 所对应转动量子数为 $j'=23$, 最高振动态 $v'=9$ 。

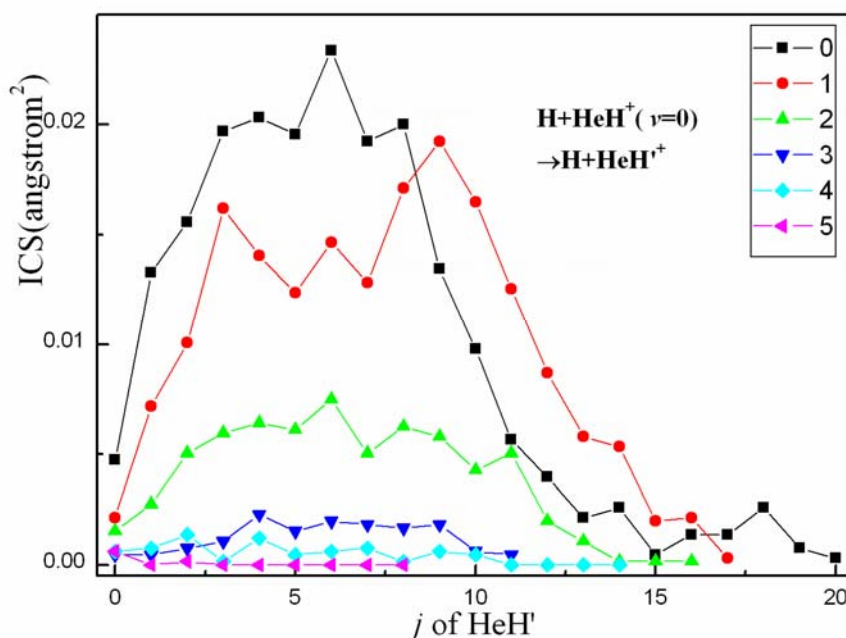
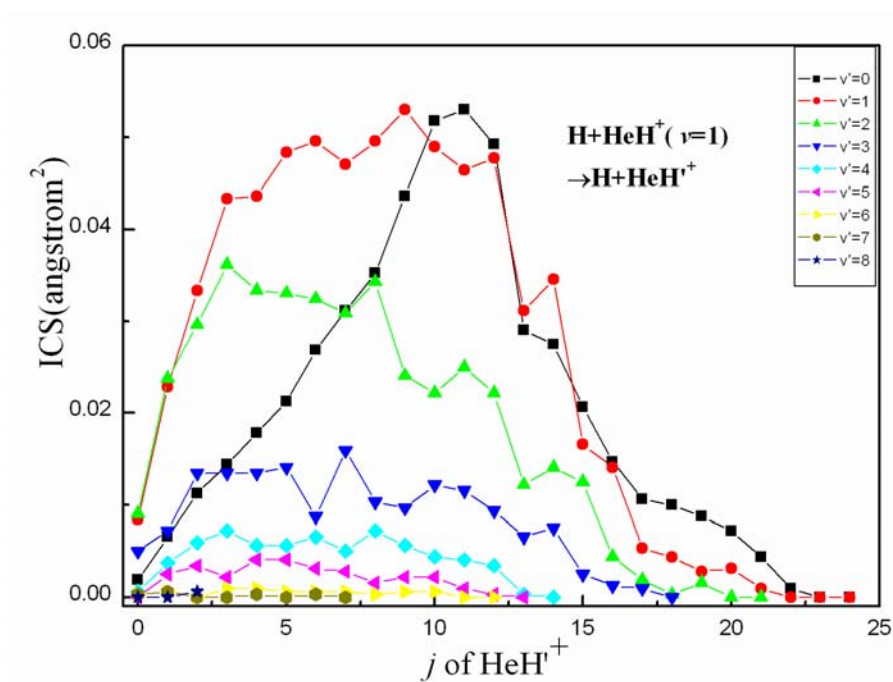
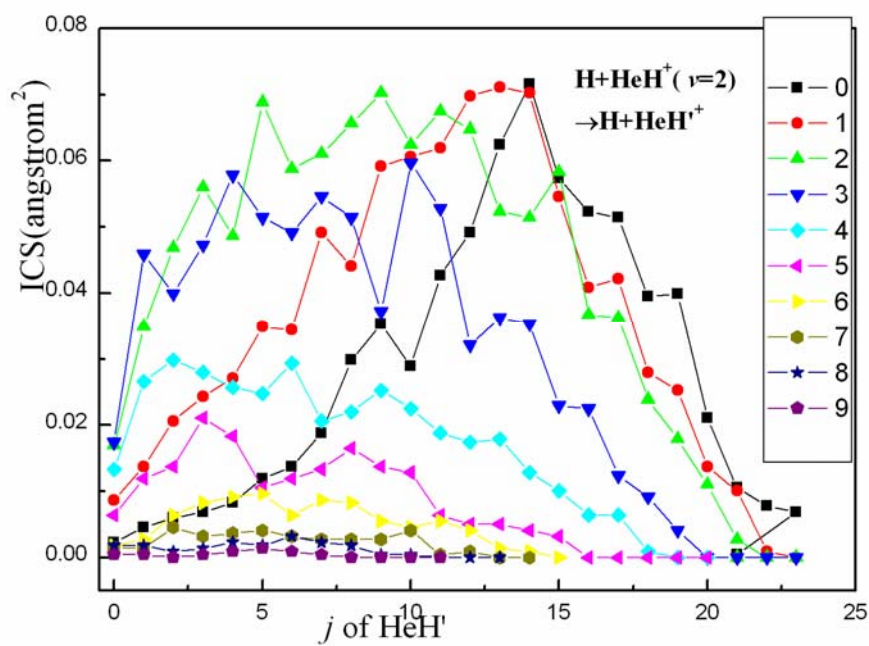
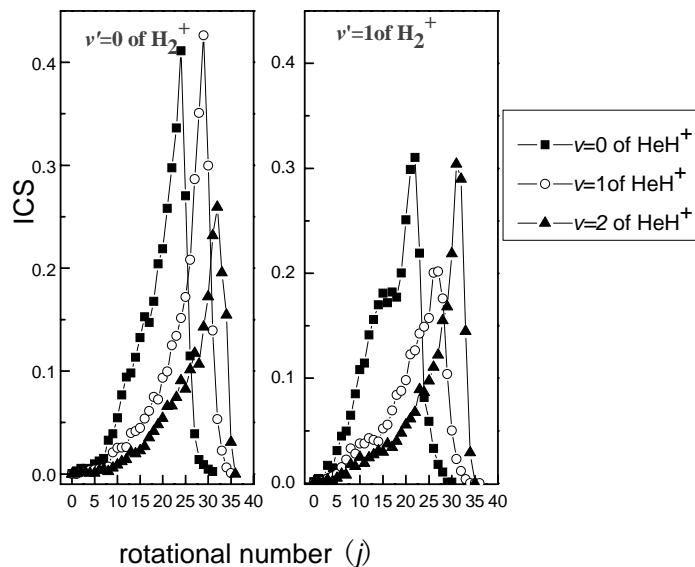
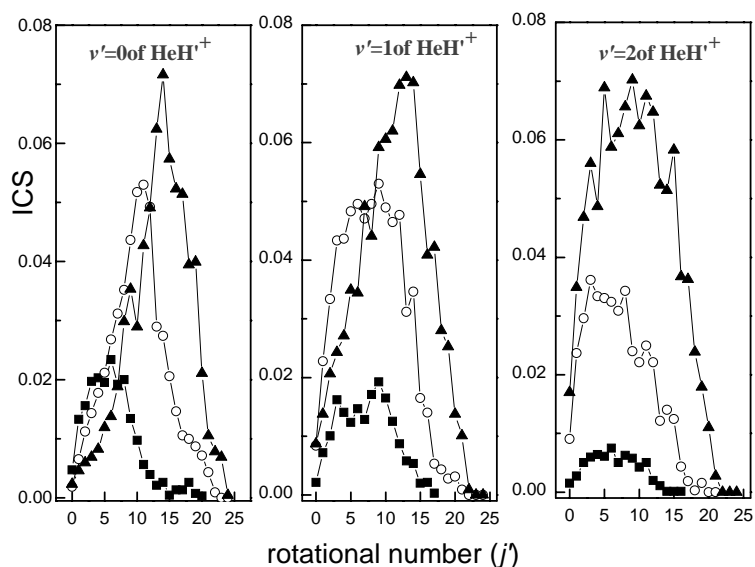


图 3.8.(a) 反应物振动基态时, 产物 HeH^+ 的转动分布


 图 3.8.(b) 反应物第一振动激发态时，产物 HeH^+ 的转动分布

 图 3.8.(c) 反应物 $v=2$ 时，产物 HeH^+ 的转动分布


 图 3.9.(a) 反应物不同振动态对产物 H_2^+ 转动分布(振动态 $v'=0$ 与 $v'=1$)的影响

 图 3.9.(b) 反应物不同振动态对产物 HeH^+ 转动分布(振动态 $v'=0, 1, 2$)的影响

为了清楚地展现反应物的振动激发对产物转动分布的影响,我们将反应物处于不同振动态 $v=0, 1, 2$ 时,产物相同振动态下的转动分布绘制在同一图中。提取反应我们只选取产物 $\text{H}_2^+ v'=0$ 与 $v'=1$ 进行研究,交换反应我们选取产物 $\text{HeH}^+ v'=0, 1, 2$ 进行研究。从图 3.9.(a)看出,当 $v'=0$ 时,当反应物振动量子数的增加时,产物 H_2^+ 同一转动量子数 j' (小于最可几转动量子数即峰值所对应的转动量子数)所对应的 ICS 而减小,从这里可以看出为何当反应物振动量子数增加时,振动态相关的 ICS 减小。当 j' 大于最可几转动量子数时,ICS 随反应物振动量子数的增加而增加,但是大于最可几转动量子数的 j' 数量较少,对振动态相关的 ICS 的影响较小。产物最可几转动量子数的值却随反应物振

动量子数的增加而增加，即峰值位置后移，因此当反应物振动量子数增加时，产物 H_2^+ 转动能在总能量中所占比例增加。当 $v'=1$ 时，产物 H_2^+ 转动分布与 $v'=0$ 时类似，只是反应物 $v=2$ 的转动分布的峰值比 $v=1$ 的峰值高，这与反应物 $v=2$ 时，振动分布峰值出现在 $v'=1$ 相符合。图 3.9.(b) 交换反应 HeH^+ 转动分布的峰值即峰值所对应转动量子数，都随反应物振动能增加而增大。

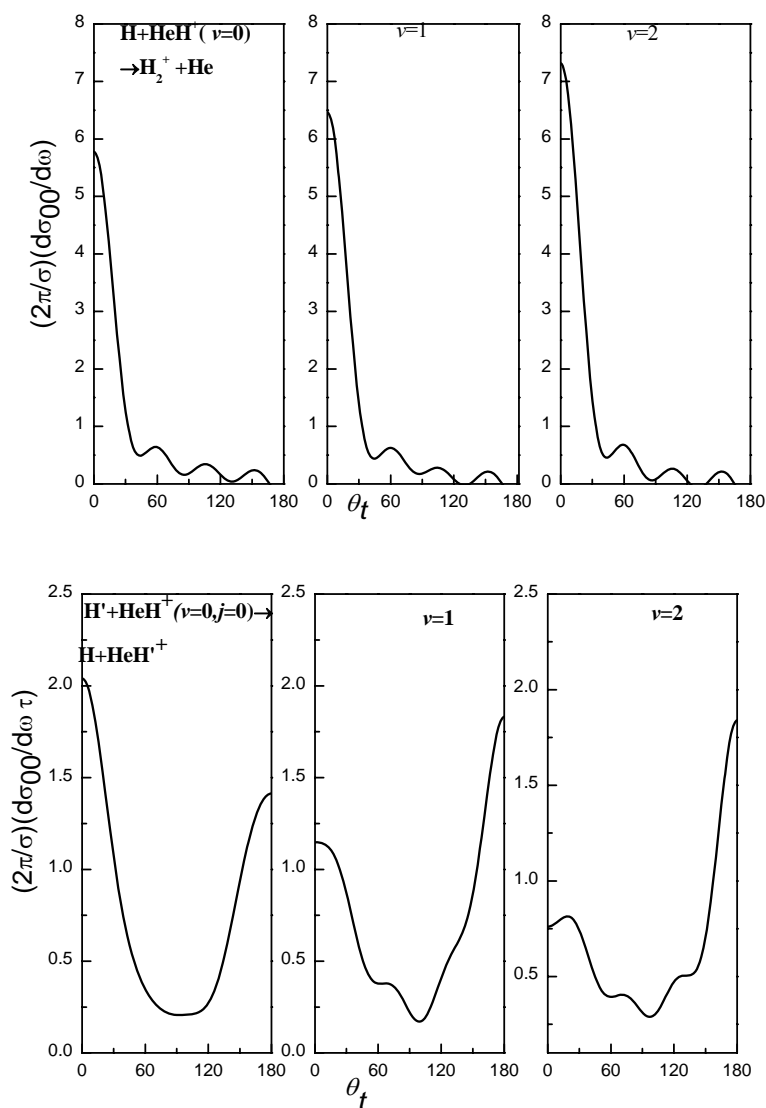


图 3.10 两个反应的 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_t)$ 分布

图 3.10-3.12 给出了三个极化微分反应截面 PDDCS $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_t)$, $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_t)$ 主要描述了 $\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{j}'$ 三矢量相关。 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_t)$ 它只与 $\mathbf{k}-\mathbf{k}'$ 的矢量相关或者说只描述产物的散射方向，而与 \mathbf{j}' 的定向和取向没有联系。无论是实验物理学家还是理论物理学家，都对产物分子的散射方向很感兴趣，他们能通过各种手段观测

或者精确模拟产物分子的散射方向并相互比较。就立体动力学而言，我们可以通过研究产物分子的微分反应截面来探索其散射方向。 $(k,q)=(0,0)$ 时，极化微分反应截面与产物分子定向取向无关，即为通常意义的微分反应截面。提取反应产物 H_2^+ 主要是前向散射，且当反应物的振动量子数增加时，前向散射的趋势增加。王明良所研究的 LLH 模型在吸引势能面上也出现了明显的前向散射。交换反应产物 HeH^+ 出现前向和后向散射，当反应物的振动量子数增加时，前向散射趋势的减弱，后向散射趋势增加。对于 LHL 模型，产物有后向散射趋势^[101]。可见，不同的质量因子对反应物的散射方向有影响。与 HeH^+ 相比， H_2^+ 的前向散射程度强很多。

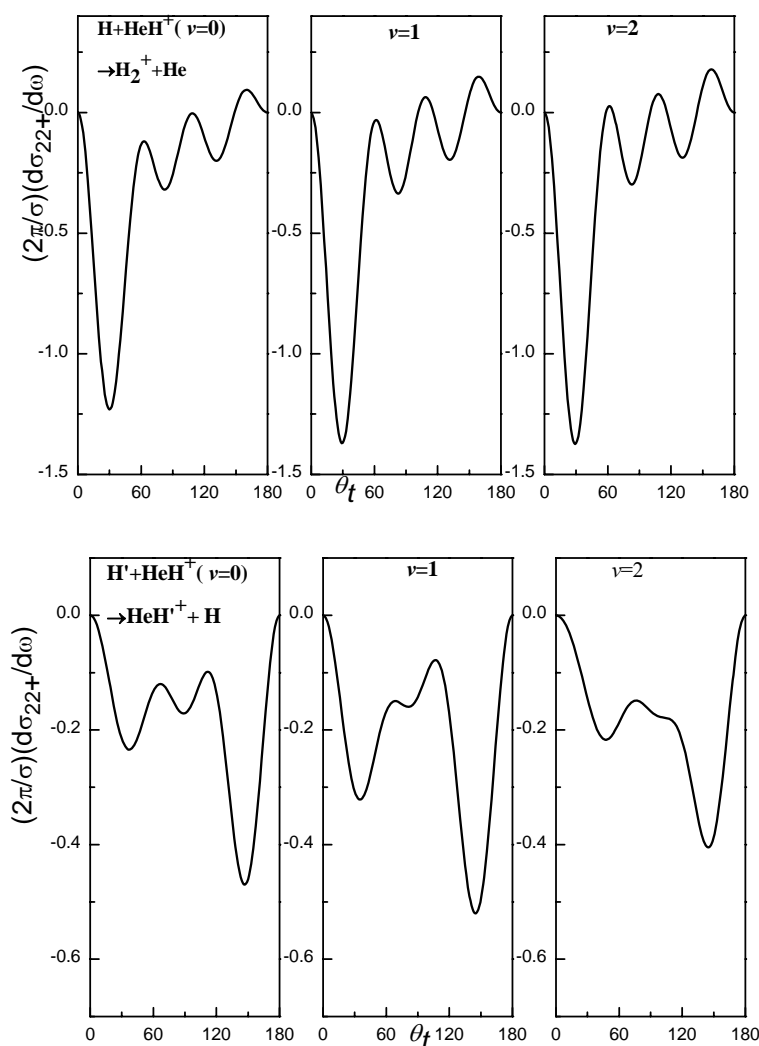


图 3.11 两个反应的 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_t)$ 分布

对于 $q \neq 0$ 的 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_t)$ 和 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_t)$ 分布在前向和后向散射的极限情形下，两者的值恒为 0；在远离前向和后向散射的极限时，两者的值不为 0。图 3.11

给出了两个反应的 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_i)$ 分布。两个反应的分布都为负，这说明了产物取向主要沿 y 轴。提取反应产物 H_2^+ 最强极化出现在 $\theta_i = 30^\circ$ ，当振动量子数从 $v=0$ 增加到 $v=1$ 时，该处极化明显增强。交换反应产物 HeH^+ 最强极化出现在 $\theta_i = 150^\circ$ ，当振动量子数从 $v=0$ 增加到 $v=1$ 时，该处极化增强；当振动量子数从 $v=1$ 增加到 $v=2$ 时，该处极化减弱。产物 H_2^+ 的转动取向程度与 HeH^+ 强。

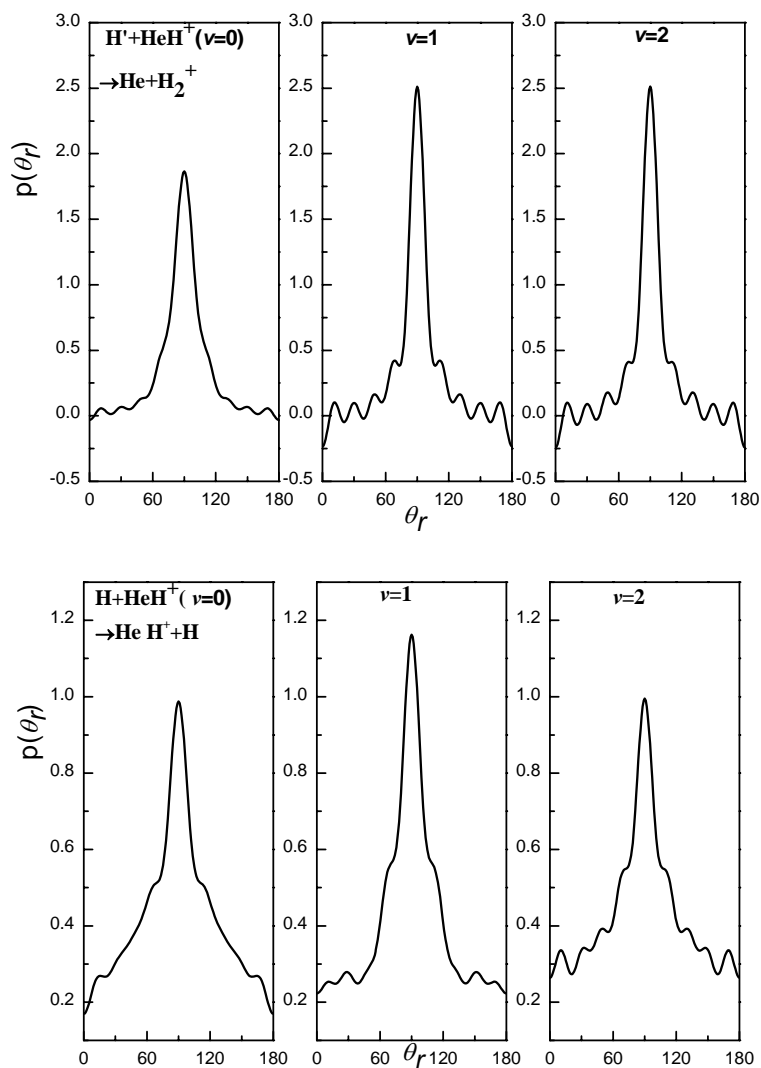


图 3.12 两个反应的 $P(\theta_r)$ 分布

图 3.12 描述了两个反应的 $P(\theta_r)$ 分布。 $P(\theta_r)$ 分布函数描述的是反应物的相对速度 \mathbf{k} 和产物的转动角动量 \mathbf{j}' 之间的矢量相关。由图可知， $P(\theta_r)$ 在 $\theta_r = 90^\circ$ 时都出现峰值且呈现轴对称分布，这意味着产物 H_2^+ 的转动角动量在垂直于反应物相对速度 \mathbf{k} 的方向上有强烈的取向分布。反应物振动量子数 $v=1$ 时，产物 H_2^+ 的 $P(\theta_r)$ 的峰值比反应物振动量子数 $v=0$ 时强。

子数 $v=0$ 时的峰值高, 说明产物分子的取向程度随着振动能的增强而增强。但是反应物 $v=1$ 的峰值与 $v=2$ 的峰值类似, 说明振动能继续增加时, H_2^+ 的取向程度保持不变。对交换反应来说, 反应物振动量子数从 $v=0$ 增加到 $v=1$ 时, 产物 HeH^+ 取向程度增强; 当 v 从 1 增加到 2 时, HeH^+ 取向程度减弱。同样, H_2^+ 的转动取向程度比 HeH^+ 强。

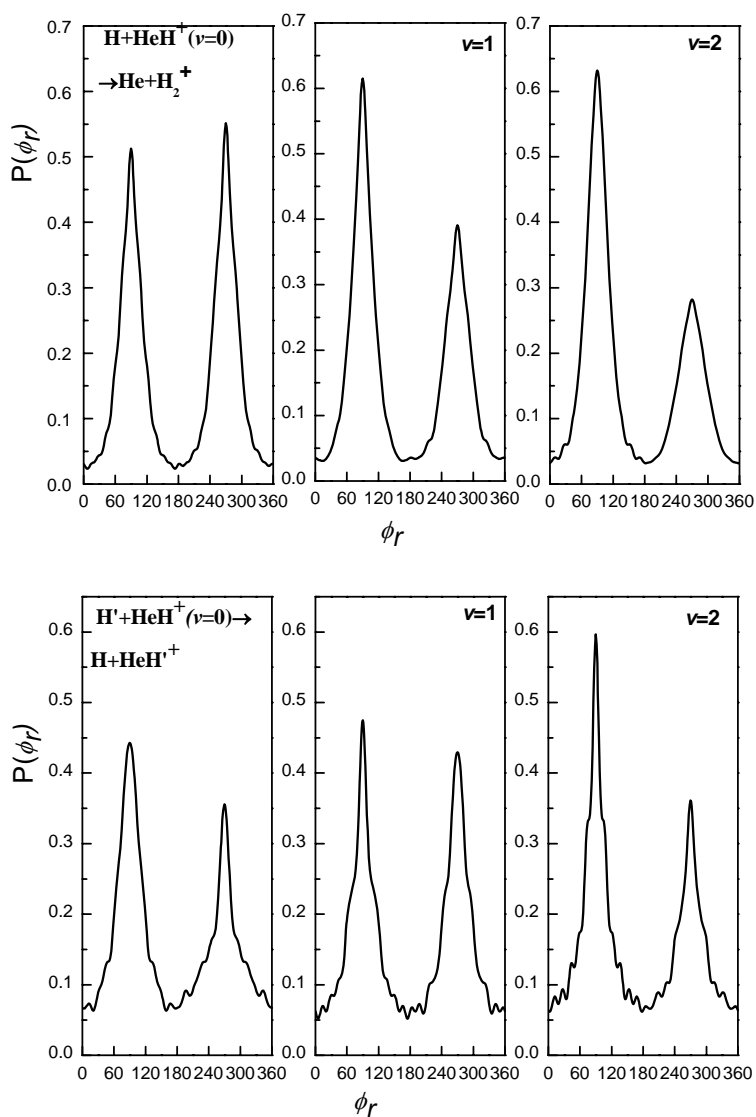


图 3.13 两个反应的 $P(\phi_r)$ 分布

$P(\phi_r)$ 分布函数, 如图 3.13 所示, 描述的是反应物相对速度矢量 \mathbf{k} 、产物的相对速度矢量 \mathbf{k}' 与产物的转动角动量 \mathbf{j}' 之间的相关。 $P(\phi_r)$ 不关于 $\phi_r=180^\circ$ 对称, 这说明了产物转动角动量的强烈极化现象。依据文献^[57,58], 对于 $\text{A}+\text{BC}\rightarrow\text{AB}+\text{C}$ 反应, 产物分子的转动角动量 \mathbf{j}' 表示为: $\mathbf{j}' = L \sin^2 \beta + J \cos^2 \beta + \mathbf{J}_1 m_B / m_{AB}$, \mathbf{j}' 表示反应物转动角动量,

L 是反应物轨道角动量, 质量因子 $\cos^2 \beta = m_A m_B / m_{AB} m_{BC}$, $J_1 = \sqrt{\mu_{BC} R} (r_{AB} \times r_{CB})$ (r_{AB} 和 r_{CB} 是 B 原子分别指向 A 原子和 C 原子的单位矢量, R 指排斥能, μ_{BC} 是 BC 分子的约化质量), m_{AB} 表示 A 和 B 原子的总质量, m_A 表示 A 原子质量。在化学键断裂与重新形成的过程中, $L \sin^2 \beta + J \cos^2 \beta$ 项是对称的, 但由于 $J_1 m_B / m_{AB}$ 中排斥能的作用, 导致了产物分子离子的定向效应。两个反应的 $P(\phi_r)$ 分布都在 $\phi_r = 90^\circ$ 和 $\phi_r = 270^\circ$ 处各有一个峰, 这说明产物 H_2^+ / HeH^+ 转动角动量在 y 轴上有取向效应; 两个峰值不等, 说明产物不仅取向且存在定向。当 $v=0$ 时, 提取反应产物 H_2^+ 的 $P(\phi_r)$ 在 $\phi_r = 270^\circ$ 处的峰要比 $\phi_r = 90^\circ$ 处的峰高, 这说明产物分子的转动角动量定向于 y 轴负方向。当 $v=1$ 及 $v=2$ 时, $P(\phi_r)$ 在 $\phi_r = 90^\circ$ 处的峰要比 $\phi_r = 270^\circ$ 处的峰高, 说明此时产物分子的转动角动量定向于 y 轴正方向。交换反应产物 HeH^+ 定向于 y 轴正方向, 且定向程度随振动能增加而增强。当 $v=2$ 时, $P(\phi_r)$ 函数的峰值尖锐, 说明 HeH^+ 产物分子倾向于在平行于散射平面内的转动, 即遵循“平面内”反应机理。

一般说来, 势垒容易引起较强的转动取向/定向, 势阱易导致较弱的转动取向/定向。在提取反应 $H + HeH^+(v=0, 1, 2, j=0) \rightarrow H_2^+ + He$ 的路径上有一个相对于产物 H_2^+ 约为 0.34 eV 的势阱。但是势阱对 H_2^+ 的转动取向/定向程度没有实质影响, 因为该反应放热 0.75 eV 且碰撞能为 1.5 eV。因此, 产物 H_2^+ 表现出较强的转动取向/定向。

3.2.4 $HeH^+ + H / HeD^+ + H / HeT^+ + H$ 反应的同位素效应

同位素效应对动力学性质影响很大。虽然基于相同的势能面上, 同位素取代会导致反应的有效势垒的变化、反应的质量组合类型的偏离和反应物相对速度的不同等等, 这些对于反应的标量、矢量性质有很大的影响。要想全面地了解一个反应的特点, 同位素效应是一个非常重要的方面, 下面我们将讨论 $H + HeH^+ \rightarrow H_2^+ + He$ 反应的同位素效应。

准经典轨线计算时, 选择反应物分子的初始振转量子数分别为 $v=0$ 和 $j=0$, 碰撞能为 1.5 eV, 对每个反应计算 100,000 条轨线, 积分步长为 0.1 fs, 每个反应中的碰撞壳半径 (H 与 HeH^+ 质心之间的距离) 均取为 25.0 埃, $HeH^+ + H / HeD^+ + H / HeT^+ + H$ 三个反应的最大碰撞参数 b_{max} 分别为 3.12/2.94/2.692。

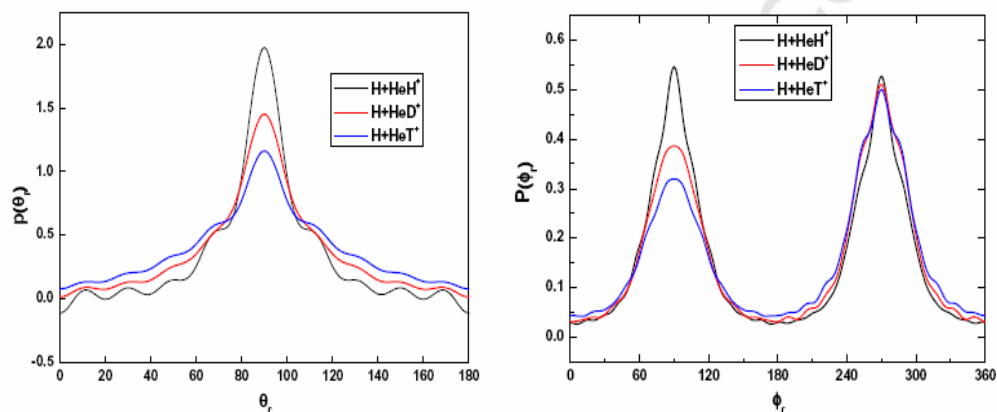
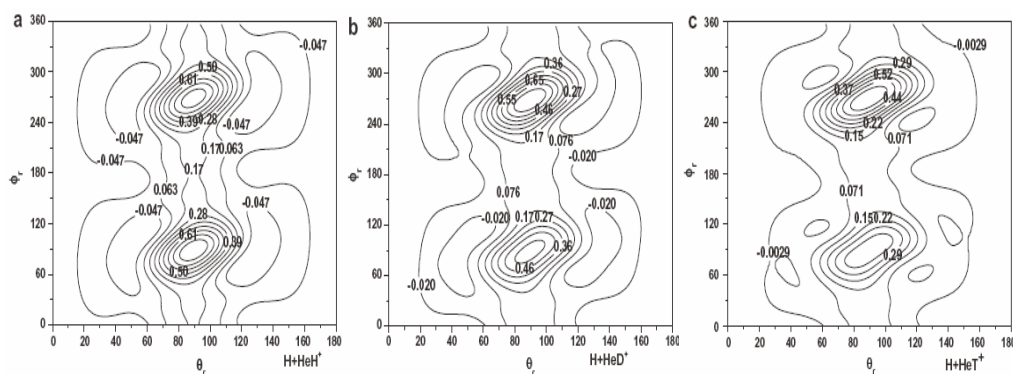

 图 3.14 $P(\theta_r)$ 及 $P(\phi_r)$ 分布

图3.14给出了三个同位素反应的 $P(\theta_r)$ 及 $P(\phi_r)$ 分布。从 $P(\theta_r)$ 分布看出，产物的转动角动量 j' 在垂直于反应物相对速度 k 的方向上有强烈的取向分布。当反应物分子质量增加时， j' 在垂直于反应物相对速度 k 的方向上取向分布变弱。 $P(\theta_r)$ 分布有质量因子及势能面的性质有关。在这里，势能面性质相同，很明显，质量因子不同引起了三个反应的 $P(\theta_r)$ 的不同。HeH⁺+H/ HeD⁺+H/ HeT⁺+H 的质量因子分别为 0.399/0.222/152 0.143，可见质量因子越小， j' 在垂直于反应物相对速度 k 的方向上取向分布越弱。这与分子的平均转动角动量取向因子 $\langle P_2(j' \cdot k) \rangle$ 的值相一致，其值分别为 -0.368/-0.294/-0.226。质量因子越小，取向越不明显。从 $P(\phi_r)$ 分布可见，此处质量因子越小，产物分子离子沿 y 轴的取向趋势越弱，因其 $\phi_r = 90^\circ$ 和 $\phi_r = 270^\circ$ 处峰值减弱。正因为 $\phi_r = 90^\circ$ 和 $\phi_r = 270^\circ$ 两处峰值下降程度不一样， $\phi_r = 90^\circ$ 峰值下降程度大，所以质量因子减小时，产物定向 y 轴负方向趋势增强。


 图3.15 $P(\theta_r, \phi_r)$ 分布，图(a)-(c)表示 HeH⁺+H/ HeD⁺+H/ HeT⁺+H

将 $P(\theta_r)$ 及 $P(\phi_r)$ 两个图结合起来, 得到产物的 $P(\theta_r, \phi_r)$ 空间分布, 如图 3.15 所示。从图中可以看到, $\theta_r = 90^\circ$, $\phi_r = 90^\circ$ 和 $\phi_r = 270^\circ$ 明显存在两个峰值。质量因子减小时, 峰值减小。

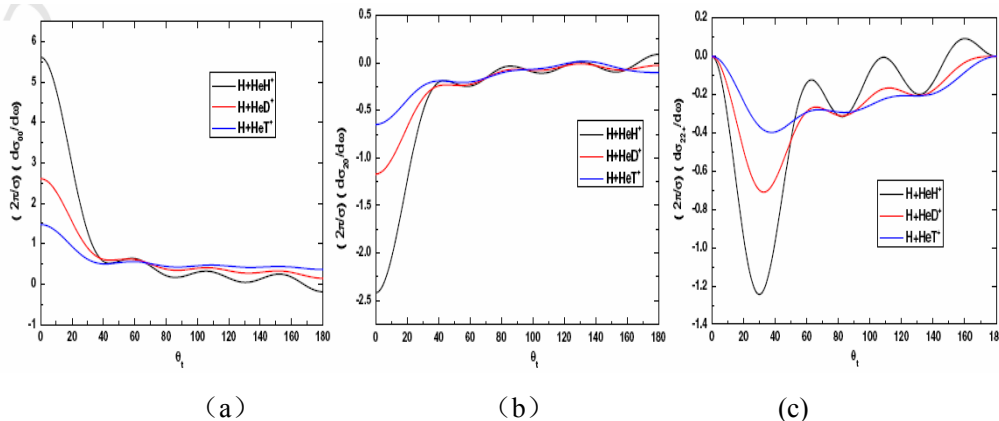


图 3.15 极化微分反应截面, 图(a)-(c)表示 $(k, q) = (0, 0), (2, 0), (2, 2+)$

极化微分散射截面 $PDDCS(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_t)$ 只与散射角 θ_t 有关, 它反映了 $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$ 相关, 或者说反映了产物的角分布情况。从图 3.15(a)中可以看到, 在三个反应产物分子均表现为前向散射, 而且当质量因子减小时, 前向散射的程度是减弱。 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_t)$ 不仅与 θ_t 有关, 还是 $\langle 3\cos^2 \theta_r - 1 \rangle$ 函数, 从图 3.15(b)可以看到, 它与 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_t)$ 呈现出相反的分布趋势, 说明 $\langle 3\cos^2 \theta_r - 1 \rangle$ 是负值, 表明产物分子的转动角动量 \mathbf{j}' 在垂直于 \mathbf{k} 的方向上有强烈的取向。对 $q \neq 0$ 的 PDDCS, 在 $\theta_t = 0$ 和 π 时值为零, 因为在散射角的极端处, $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$ 散射平面是不确定的, 因此 PDDCS 必须为零。在偏离 $\theta_t = 0$ 和 π 的角分布提供了关于 ϕ_t 分布的信息。在这些散射角度处, PDDCS 的值不等于零, 说明 $P(\theta_r, \phi_r)$ 分布是各项异性的。 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_t)$ 的值与 $\langle \sin^2 \theta_r \cos 2\phi_r \rangle$ 有关, 值为负, 表明产物存在沿 y 轴取向趋势; 值为正, 表明产物有沿 x 轴取向趋势。且绝对值越大, 取向程度越强。从图 15(c)中可以看出, 质量因子减小时, 产物取向于 y 轴的程度是减弱的。

3.2.5 小结

当 $\text{HeH}^+ + \text{H}$ 反应被同位素 D/T 替代后, 反应越来越偏离 HLL 模型, 接近 LLL 模型根据

王明良^[37]等人在研究不同质量组合的 $A+BC \rightarrow AB+C$ 反应在不同类型的势能面上的结果，HLL模型在吸引势能面上会出现较强的转动取向，而LLL模型的取向较弱。因此，当反应被同位素替代后，反应的转动取向变弱。

第四章 He_2H^+ 体系从头算势能面及动力学性质的研究

4.1 $1^1\text{A}'$ 态势能面的构造

4.1.1 引言

众所周知,稀有气体二聚物(X_2)依靠内部微弱的范德瓦尔斯相互作用束缚在一起^[102-105]。 He_2 二聚物的范德瓦尔斯作用力最弱,束缚能只有 0.957meV ^[103]。但是,如果二聚物被质子化时,体系就会变得比较稳定。亚当斯^[106]等人使用afterglow技术,在 H_2 与 X_2^+ 的反应中发现了 XH^+ 与 X_2H^+ 。

Poshusta^[107]等人对 He_2H^+ 进行了键价计算,发现了线性对称稳定构型 $[\text{He-H-He}]^+$,平衡键长为 1.7Bohr ,频率为 1400 cm^{-1} 。Poshusta与Siems^[108]对该体系计算了键价构型相互作用,得到线性对称稳定构型,其平衡键长为 1.764Bohr 。Milleur等人^[109]进行了SCFLCAO-MO计算,发现 $[\text{He-H-He}]^+$ 平衡键长为 1.75Bohr ,阱深相对 HeH^++He 为 0.5757eV ,并给出了该体系在线性和几个非线性构型下的势能面。Dykstra^[110]进行了self consistent electron pair (SCEP) 及 double substituted coupled cluster (CCD)计算,确定了稳定构型为 $[\text{He-H-He}]^+$ 及其平衡键长分别为 1.746 及 1.747bohr 。Baccarelli等人^[111]采用multireference single and double excitations with configuration interaction (MRD-CI) 方法及cc-PVTZ基组对质子化的稀有气体团簇进行了研究,来检测通过线性及非线性方式将 H^+ 注入到团簇的作用机制。结果表明,讲质子对称插入 He_2 二聚物中可得到最强的 He_2H^+ 束缚态构型。该平衡构型的平衡键长及解离能为 $r_e=1.75\text{Bohr}$, $D_e=0.52\text{eV}$ 。Filippone及Gianturco^[112]对 HeH_2^+ 进行了经典分子动力学研究,证实了 HeH_2^+ 复合物对称线性构型为稳定构型。Kim及Lee^[113]采用second-及fourth-order Møller-Plesset perturbation theory (MP2, MP4)与coupled cluster with single and double excitations with perturbative triple excitations [CCSD(T)] 方法, 6-311++G(d,p),(3df,3pd) 及 aug-cc-PVxZ(x)D,T,Q基组对 HeH_2^+ 进行了系统研究。该表格详细列出了对稳定构型的平衡键长及解离能采用不同方法计算的结果。

如上所述,大部分的理论研究主要集中在对该体系平衡键长及解离能的计算。Dykstra等^[110]在稳定构型周围计算了若干构型的势能, Lee与Secrest^[114] 将这些构型拟合

成了解析的势能函数(APEF), 并且计算了 HeH_2^+ 及 HeD_2^+ 总角动量 $j = 0, 1, 2$ rotation-vibratio能级。当 $j=0$, He_2H^+ 与 He_2D^+ 分别发现五条rotation-vibratio能级。遗憾的是该势能函数只在最小值附近区域是精确的。Baccarelli等人^[111]计算了 $[\text{He-H-He}]^+$ 与 $[\text{He-He-H}]^+$ 线性构型及 $[\text{He-HHe}]^+$ C_{2v} 构型下的势能面, 其结果表明, 第一激发态的解离极限比基态高出10.98eV。该工作并未给出解析的势能函数。Kim及Lee^[113]对该体系进行了较为系统的研究, 但是重头算构型依然主要集中在基态稳定构型附近。Panda and Sathyamurthy^[115]采用内坐标对基态 $[\text{He-H-He}]^+$ 构型进行重头算。两个HeH键长范围1–10.0 a_0 , 间隔为0.2 a_0 ; 夹角 $\angle\text{HeHHe}$ 范围0–180°, 间隔为30°。计算过程采用coupled cluster with single and double excitations with perturbative triple excitations [CCSD(T)]及d-aug-cc-PVTZ基组。将重头算结果拟合成AP函数, 均方根误差为0.25 kcal/mol。计算的平衡键长及解离能为1.75 a_0 及0.578 eV。基于该势能面, Panda and Sathyamurthy^[115]采用time-dependent quantum-mechanical wave packet (TDQM) approach研究了 $j=0$ 时的束缚态, 结果 He_2D^+ 找到十四条束缚能级。Bhattacharya and Panda^[116]基于该势能面采用TDQM方法对质子转移反应 $\text{He} + \text{H}^+\text{He} \rightarrow \text{HeH}^+ + \text{He}$ 在碰撞能为0–0.5eV范围内进行了研究。发现反应几率存在明显的震荡特征; 当 $j=0$ 时, 反应物的振转激发对反应几率影响不明显; 积分反应截面(ICS)也表现出震荡特征。

综上所述, 关于 HeH_2^+ 体系的研究主要围绕标量性质展开, 至今未见有关其立体动力学性质的研究。为了更全面地了解该体系的反应动力学性质, 我们欲对该体系进行准经典轨线计算。因为未找到合适的解析的势能函数, 我们首先采用构造了一个全局的重头算势能面。

4.1.2 势能面的构建与拟合

与量子化学中其它单参考组态的方法相比, 多参考组态相互作用方法(MRCI)波函数可以计算电子相关, 能够给出平衡性较好的全局势能面。MRCI配合合适的基函数能够给出高精度的从头算结果。本次从头算采用MRCI+Q/d-aug-cc-pV5Z方法。在计算过程中, 首先采用complete-active-space self-consistent-field (CASSCF)方法优化分子轨道。分子对称性为 C_s 。采用图4.1所示 $[\text{H--HeHe}]^+$ 及 $[\text{He--HHe}]^+$ 两组雅克比坐标系, 共计算了16789从头算能量点。雅克比坐标定义如下: $\text{He}_2(\text{HeH}^+)$ 间距离为 r , $\text{H}^+(\text{He})$ 到 $\text{He}_2(\text{HeH}^+)$ 分子质心的距离为 R 。 r 与 R 二者之间的夹角为 θ 。 R 取值范围从0.0–10.0 Å, r 取值范围从

0.5-10.0 Å, θ 取值间隔为 $\Delta\theta=10^\circ$ ($0^\circ \leq \theta \leq 90^\circ$)。计算全部采用Molpro 量化软件包。

两体项势能曲线 $\text{HeH}^+(X^1\Sigma^+)$, $\text{He}_2(X^1\Sigma^+)$, 通过三体计算得到, 即将另一原子放置在较远距离处。

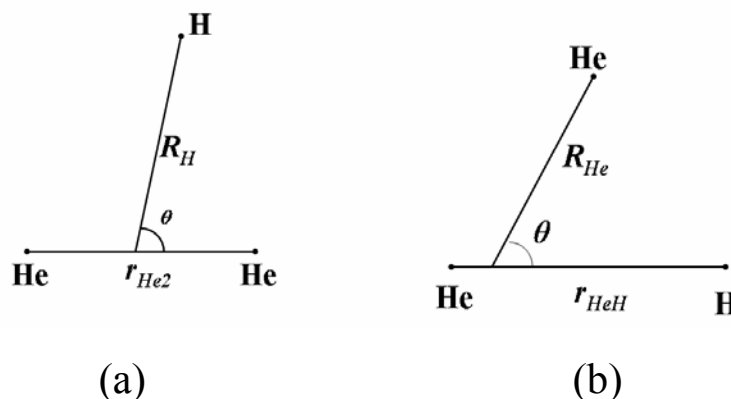


图 4.1 构造 He_2H^+ 势能面 $1^1\text{A}'$ 态的坐标系, (a) $[\text{H--HeHe}]^+$ (b) $[\text{He--HHe}]^+$

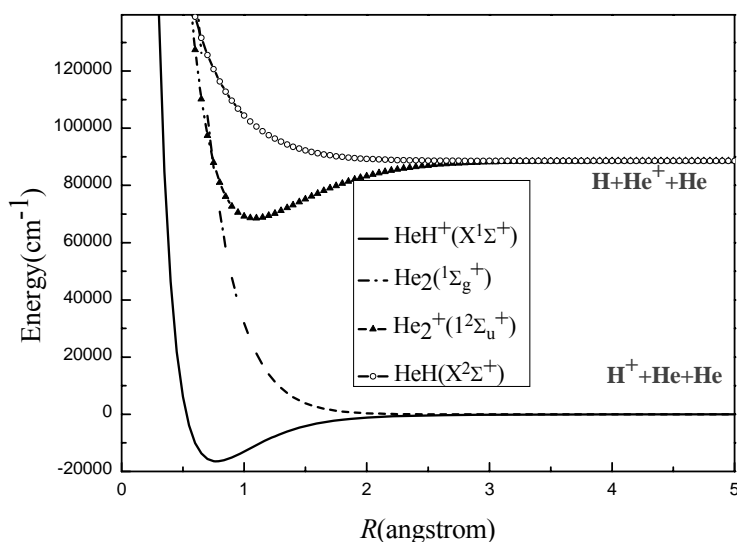


图 4.2 He_2H^+ $1^1\text{A}'$ 及 $1^3\text{A}'$ 态两体项势能曲线

图 4.2 给出了 He_2H^+ 体系 $1^1\text{A}'$ 及 $1^3\text{A}'$ 态的两体项的势能曲线。为了检测从头算水平, 我们计算了 $\text{H}^++\text{He}+\text{He}$ 与 $\text{H}+\text{He}^++\text{He}$ 解离极限的能量间隔。 $1^1\text{A}'$ 解离极限为 $\text{H}^++\text{He}+\text{He}$, 是全局势能面的能量零点。因为 $\text{HeH}^+(X^1\Sigma^+)$, $\text{He}_2(X^1\Sigma_g^+)$ 是利用三体项计算出来的, 所以两条势能曲线解离极限均为 $\text{H}^++\text{He}+\text{He}$ 。 $1^3\text{A}'$ 态的两体项为 $\text{He}_2^+(X^2\Sigma_u^+)$ 与 $\text{HeH}(X^2\Sigma^+)$, 其解离极限为 $\text{H}+\text{He}^++\text{He}$, 比 $\text{H}^++\text{He}+\text{He}$ 能量高出 10.9816 eV。该值与 Baccarelli 等人^[111] 计算结果 10.98 eV 很接近。 $\text{HeH}^+(X^1\Sigma^+)$ 与 $\text{He}_2^+(X^2\Sigma_u^+)$ 为稳定束缚态, 存在吸引势阱, 阱深分别为 16456.7, 2003.7 cm^{-1} 。 $\text{HeH}(X^2\Sigma^+)$ 与 $\text{He}_2(X^1\Sigma_g^+)$ 为排斥态, 没有势阱。基于势能曲线 $\text{HeH}^+(X^1\Sigma^+)$ 和 $\text{He}_2^+(X^2\Sigma_u^+)$, 我们计算了光谱常数, 并于实验值进行了比

较，结果列于表 4.1。从表中可以看出：计算所得的光谱常数与实验值符合得很好。所以此次采用的计算水平满足所需精度。

 表 4.1 $\text{HeH}^+(\text{X}^1\Sigma^+)$ and $\text{He}_2^+(\text{X}^2\Sigma_u^+)$ 势能曲线的光谱常数

	$R_e/\text{\AA}$	D_0/eV	w_e/cm^{-1}	$w_e x_e/\text{cm}^{-1}$	B_e/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}
$\text{HeH}^+(\text{PEC})$	0.7744	1.8454	3215.9	149.7	34.8	2.5
$\text{HeH}^+(\text{Expt.})$	0.7743	1.8458	3228.4	157.7	34.9	
$\text{He}_2^+(\text{PEC})$	1.0835	2.3538	1687.4	39.3	7.2	0.2
$\text{He}_2^+(\text{Expt.})$	1.0808	2.365	1698.5	35.3	7.2	0.2

两体项拟合采用多体展开法。其表达式如下：

$$V^{(2)}(R) = \frac{C_0}{R} e^{-\beta_1^{(2)} R} + \sum_{i=1}^N C_i (\text{Re}^{-\beta_2^{(2)} R})^i \quad (4.1)$$

R 表示相应两原子之间的核间距。表 4.2 详细列出了两体项 $\text{HeH}^+(\text{X}^1\Sigma^+)$, $\text{He}_2(\text{X}^1\Sigma^+)$ 参数。

为了评价拟合的质量，我们引入了方均根误差（RMS），RMS 函数表达式为：

$$\text{RMS} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (V_{\text{APEF}} - V_{\text{ab initio}})^2} \quad (4.2)$$

其中 V_{APEF} , $V_{\text{ab initio}}$ 分别为拟合值和从头计算的值。 $\text{HeH}^+(\text{X}^1\Sigma^+)$, $\text{He}_2(\text{X}^1\Sigma^+)$ 均方根误差分别为 8.871 cm^{-1} 及 0.0627 cm^{-1} ，远远小于化学精度（ 349.755 cm^{-1} ）的要求。

表4.2 两体项的拟合参数

	$\text{HeH}^+(\text{X}^1\Sigma^+)$	$\text{He}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$	$\text{HeH}(\text{X}^2\Sigma^+)$	$\text{He}_2^+(\text{X}^1\Sigma_u^+)$
C_0	$8.35175560500 \times 10^4$	$1.86286376880 \times 10^5$	$-4.08988841500 \times 10^4$	$2.93779951760 \times 10^5$
C_1	$-4.19504306000 \times 10^4$	$-2.707496200000 \times 10^2$	$3.06006157600 \times 10^5$	$-7.25595484000 \times 10^3$
C_2	$-1.98729091600 \times 10^5$	$-4.093033804000 \times 10^4$	$9.84582087300 \times 10^5$	$5.19089762320 \times 10^5$
C_3	$-2.21950425458 \times 10^7$	$5.47023084900 \times 10^4$	$9.04908329500 \times 10^5$	$-2.53183115834 \times 10^7$
C_4	$2.20750867885 \times 10^8$	$-1.61386108509 \times 10^6$	$-2.83112652500 \times 10^6$	$3.49400549314 \times 10^8$
C_5	$-8.78297381707 \times 10^8$	$8.46131887067 \times 10^6$	$-2.33907876900 \times 10^7$	$-3.16433402366 \times 10^9$
C_6	$-2.43422564543 \times 10^9$	$-3.26199074585 \times 10^7$	$9.96538479700 \times 10^7$	$1.87112698001 \times 10^{10}$
C_7	$1.63301245203 \times 10^{10}$	$5.56213559227 \times 10^7$	$-4.08988841500 \times 10^4$	$-6.91666674999 \times 10^{10}$
C_8	$7.75082387243 \times 10^{10}$	$-2.15049976293 \times 10^7$	$3.06006157600 \times 10^5$	$2.93779951760 \times 10^5$
C_9	$-4.34210104806 \times 10^{11}$	$-5.613507351119 \times 10^7$	$9.84582087300 \times 10^5$	$-7.25595484000 \times 10^3$
β_1	1.84572	1.29279	1.73656	3.04824
β_2	2.05312	9.9236×10^{-1}	1.26494	1.44946
RMS	8.9	6×10^{-2}	1×10^{-2}	2.1

表4.3 三体项的拟合参数

Parameters		Parameters	
C_{101}	$-5.35121750353501 \times 10^2$	C_{214}	$2.71452552956220 \times 10^9$
C_{201}	$3.28617943503140 \times 10^4$	C_{314}	$-2.16667763423571 \times 10^{10}$
C_{301}	$-1.12483113360358 \times 10^6$	C_{414}	$3.69999389810604 \times 10^9$
C_{401}	$2.04840776380003 \times 10^7$	C_{514}	$2.36815528673289 \times 10^{10}$
C_{501}	$-2.16711111325239 \times 10^8$	C_{015}	$1.24623835308508 \times 10^9$
C_{601}	$1.38560791301460 \times 10^9$	C_{115}	$3.68711122492178 \times 10^9$
C_{701}	$-5.28781217151568 \times 10^9$	C_{215}	$-3.27783570373903 \times 10^9$
C_{801}	$1.10696655008377 \times 10^{10}$	C_{315}	$9.89282536578390 \times 10^{10}$
C_{901}	$-9.75114681569611 \times 10^9$	C_{415}	$-7.68924565021487 \times 10^{10}$
C_{102}	$7.84426349304762 \times 10^3$	C_{016}	$-1.06050557247808 \times 10^{10}$
C_{202}	$7.31303404465814 \times 10^4$	C_{116}	$-1.87594409637152 \times 10^{10}$
C_{302}	$1.17197512561154 \times 10^6$	C_{216}	$-4.56317481719734 \times 10^{10}$
C_{402}	$-3.39216214492222 \times 10^7$	C_{316}	$-9.64791130724237 \times 10^{10}$
C_{502}	$2.39691155519236 \times 10^8$	C_{017}	$5.66813331453921 \times 10^{10}$
C_{602}	$-7.17858619146655 \times 10^8$	C_{117}	$7.14404351825793 \times 10^{10}$
C_{702}	$1.07975641907989 \times 10^9$	C_{217}	$1.08064462273149 \times 10^{11}$
C_{802}	$-1.53429222909560 \times 10^9$	C_{018}	$-1.74107581830691 \times 10^{11}$
C_{103}	$-5.46083208543142 \times 10^5$	C_{118}	$-1.22544017132032 \times 10^{11}$
C_{203}	$-6.29175221494776 \times 10^6$	C_{019}	$2.33129737106671 \times 10^{11}$
C_{303}	$5.53318823215149 \times 10^7$	C_{022}	$4.62771346182186 \times 10^6$
C_{403}	$-5.19070044641548 \times 10^7$	C_{122}	$2.90570422684934 \times 10^7$
C_{503}	$-7.99781700773112 \times 10^8$	C_{222}	$4.85798427961332 \times 10^5$
C_{603}	$1.66424429692910 \times 10^9$	C_{322}	$-7.62946399871970 \times 10^8$
C_{703}	$4.24951602811928 \times 10^9$	C_{422}	$3.29516534451159 \times 10^{10}$
C_{104}	$2.40444786084893 \times 10^7$	C_{522}	$-1.77322204297173 \times 10^{11}$
C_{204}	$7.84042885117773 \times 10^7$	C_{622}	$3.76532475335530 \times 10^{11}$
C_{304}	$-7.37579498017292 \times 10^8$	C_{023}	$-9.69851597782681 \times 10^7$
C_{404}	$2.16166440857222 \times 10^9$	C_{123}	$-4.06306597202469 \times 10^8$
C_{504}	$5.01107871505345 \times 10^8$	C_{223}	$1.60445654069702 \times 10^8$
C_{604}	$-1.68034952137731 \times 10^{10}$	C_{323}	$-5.01417721484615 \times 10^{10}$
C_{105}	$-5.13359582189974 \times 10^8$	C_{423}	$2.21863413759134 \times 10^{11}$
C_{205}	$-4.11765868287220 \times 10^8$	C_{523}	$-5.94284646816630 \times 10^{11}$
C_{305}	$3.32504582675711 \times 10^9$	C_{024}	$1.29380215321202 \times 10^9$
C_{405}	$-9.80155445867044 \times 10^9$	C_{124}	$2.97567165921994 \times 10^9$
C_{505}	$2.55877146877275 \times 10^{10}$	C_{224}	$4.65385383322541 \times 10^{10}$
C_{106}	$5.94002322076791 \times 10^9$	C_{324}	$-1.64484676699189 \times 10^{10}$
C_{206}	$1.08746664965409 \times 10^9$	C_{424}	$3.43238175800175 \times 10^{11}$
C_{306}	$-5.77505205320425 \times 10^9$	C_{025}	$-1.02955034140102 \times 10^{10}$
C_{406}	$-7.91270067990900 \times 10^9$	C_{125}	$-3.41757145636049 \times 10^{10}$
C_{107}	$-3.83743599307181 \times 10^{10}$	C_{225}	$-2.08374271870376 \times 10^{11}$
C_{207}	$-1.47919149704034 \times 10^9$	C_{325}	$-1.76041713787384 \times 10^{11}$
C_{307}	$1.31922358483792 \times 10^{10}$	C_{026}	$5.21579769946465 \times 10^{10}$

C_{108}	$1.30153439277771 \times 10^{11}$	C_{126}	$1.89256871734959 \times 10^{11}$
C_{208}	$-1.88102179692621 \times 10^9$	C_{226}	$3.87640339333992 \times 10^{11}$
C_{109}	$-1.80254168762017 \times 10^{11}$	C_{027}	$-1.60115693001129 \times 10^{11}$
C_{011}	$2.13899739512949 \times 10^3$	C_{127}	$-3.52509195113751 \times 10^{11}$
C_{111}	$3.69479017839820 \times 10^3$	C_{028}	$2.17326758527727 \times 10^{11}$
C_{211}	$1.97026990979761 \times 10^6$	C_{033}	$1.22594463119201 \times 10^9$
C_{311}	$-5.02571209894476 \times 10^7$	C_{133}	$5.64388510665447 \times 10^9$
C_{411}	$6.40157556417387 \times 10^8$	C_{233}	$6.88363437609671 \times 10^{10}$
C_{511}	$-4.64258465185492 \times 10^9$	C_{333}	$-2.70291652748028 \times 10^{11}$
C_{611}	$2.04545059777325 \times 10^{10}$	C_{433}	$1.28063600245237 \times 10^{12}$
C_{711}	$-5.04360661808058 \times 10^{10}$	C_{034}	$-1.10235559617309 \times 10^{10}$
C_{811}	$5.43903676918581 \times 10^{10}$	C_{134}	$-7.49960714002205 \times 10^{10}$
C_{012}	$-1.11178726040729 \times 10^5$	C_{234}	$-5.92061522545592 \times 10^9$
C_{112}	$-2.42845412571529 \times 10^6$	C_{334}	$-1.20291677389001 \times 10^{12}$
C_{212}	$2.04156674410823 \times 10^7$	C_{035}	$6.90720441188013 \times 10^{10}$
C_{312}	$-1.61938318939904 \times 10^8$	C_{135}	$2.70116285904241 \times 10^{11}$
C_{412}	$1.10637894356075 \times 10^9$	C_{235}	$8.51049846727253 \times 10^{11}$
C_{512}	$-1.05260511201838 \times 10^{10}$	C_{036}	$-2.42561307522911 \times 10^{11}$
C_{612}	$-5.35121750353501 \times 10^2$	C_{136}	$-7.05018862019081 \times 10^{11}$
C_{712}	$3.28617943503140 \times 10^4$	C_{037}	$3.97021946933194 \times 10^{11}$
C_{013}	$-1.12483113360358 \times 10^6$	C_{044}	$7.44624656123110 \times 10^{10}$
C_{113}	$2.04840776380003 \times 10^7$	C_{144}	$1.96470339525854 \times 10^{11}$
C_{213}	$-2.16711111325239 \times 10^8$	C_{244}	$1.35274535659102 \times 10^{12}$
C_{313}	$1.38560791301460 \times 10^9$	C_{045}	$-2.44030982793770 \times 10^{11}$
C_{413}	$-5.28781217151568 \times 10^9$	C_{145}	$-9.39526401619774 \times 10^{11}$
C_{513}	$1.10696655008377 \times 10^{10}$	C_{046}	$4.76122026471474 \times 10^{11}$
C_{613}	$-9.75114681569611 \times 10^9$	C_{055}	$4.90677317884771 \times 10^{11}$
C_{014}	$7.84426349304762 \times 10^3$	ω_{HeHe}	1.27717611719528
C_{114}	$7.31303404465814 \times 10^4$	ω_{HeH^+}	2.07852638236767

对于三体项的拟合,我们采用的是Aguado和 Paniagua^[26]提出的AP函数,AP函数的具体形式如4-3所示。我们采用最小二乘法^[27]进行拟合。一共拟合了15682个能量点。表4.3给出了全部的拟合参数。拟合均方根误差为0.049 Kcal/mol,比Panda等人计算的87.4 cm⁻¹小。为了进一步检测势能面的精确性,我们通过势能面预测了52个能量在10000-18466cm⁻¹未用来拟合的能量点,并与原从头算数据进行了对比,二者的差值见图4.3。从图中可以看出,最大的差值也小于30 cm⁻¹,说明我们拟合过程是精确可靠的。

$$V^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = \begin{cases} \sum_{j,k,l=0}^M c_{jkl} \lambda_1^j \lambda_2^k \lambda_3^l & (k=l) \\ \sum_{j,k,l=0}^M c_{jkl} \lambda_1^j (\lambda_2^k \lambda_3^l + \lambda_2^l \lambda_3^k) & (k \neq l) \end{cases} \quad (4.3)$$

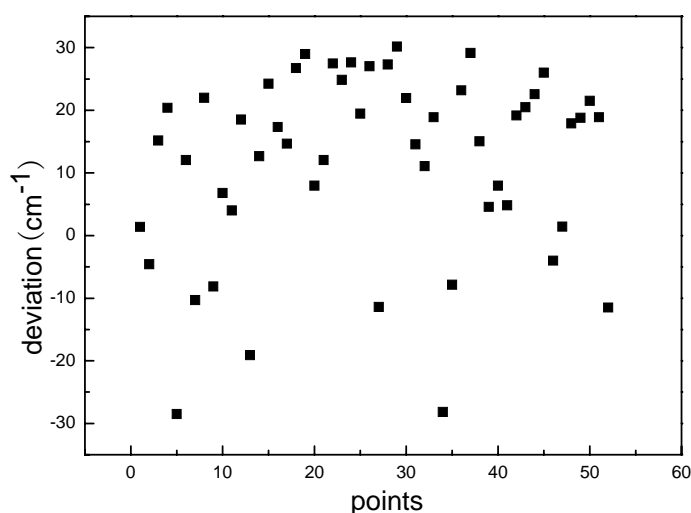


图 4.3 重头算与预测值间的偏差

 表4.4 He₂H⁺1¹A'态平衡键长和解离能

	$R_e(a_0)$	$D_e(\text{eV})$	Frequency(w_e)
Baccarelli (MRDCI) ⁹	0.926	0.52	
Kim (CCSD(T)) ¹¹	0.925	0.574	
Panda (CCSD(T)) ¹²	0.926	0.578	
Present(PES)	0.925	0.577	
Present (<i>Ab initio</i>)	0.925	0.580	952.54, 952.54, 1139.30, 1550.17

表 4.4 列出了 1¹A'态不同计算方法下的平衡键长和解离能（相对于 1¹A'态解离限 HeH⁺ + He）。Present(PES)所示数值是在基于新势能面通过搜索线性极小值所得到，而 Present (*Ab initio*)是从头算优化的结果。这两种方法所得平衡键长结果一致，解离能有 0.003eV 的差别。与以前工作相比，Present(PES)所示平衡键长与 Kim 等人采用 CCSD(T) 计算的结果一致，比 Baccarelli 等人及 Panda 等人计算的低 0.001 Å，解离能比 Panda 等人计算的结果稍低，比 Kim 等人计算结果略高。

图 4.4 给出了本次工作计算的 HeH⁺+He→He⁺+HHe 线性最小反应路径，并与 Panda 等人给出的结果做了对比。该交换反应经过一深为 0.577 eV 的势阱（阱底所对应全局最低点，即表 4.4 所示的平衡键长点），生成最终产物。与 Panda 等人所画路径相比，本

次计算路径在解离区域更光滑。

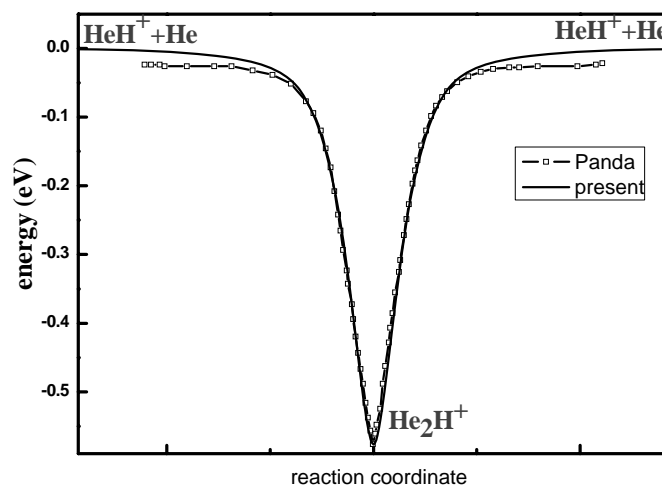


图 4.4 $\text{HeH}^+ + \text{He} \rightarrow \text{He} + \text{HHe}^+$ 线性最小反应路径

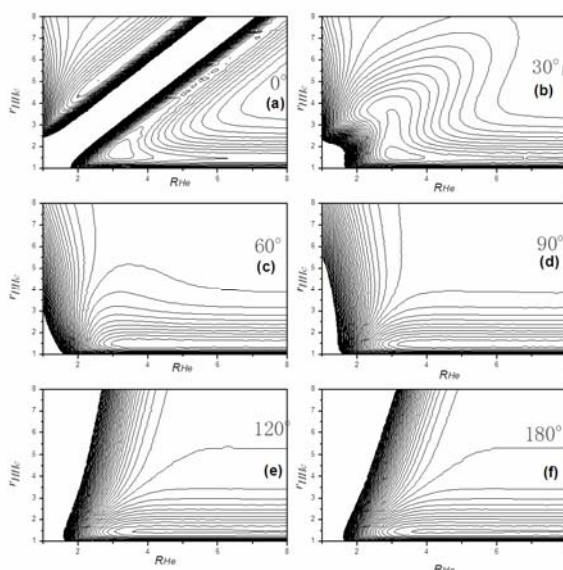


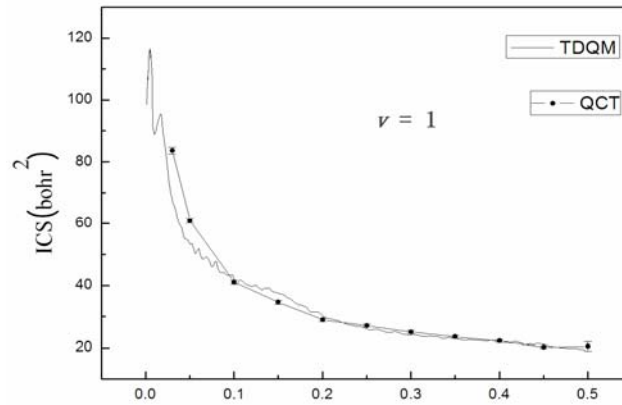
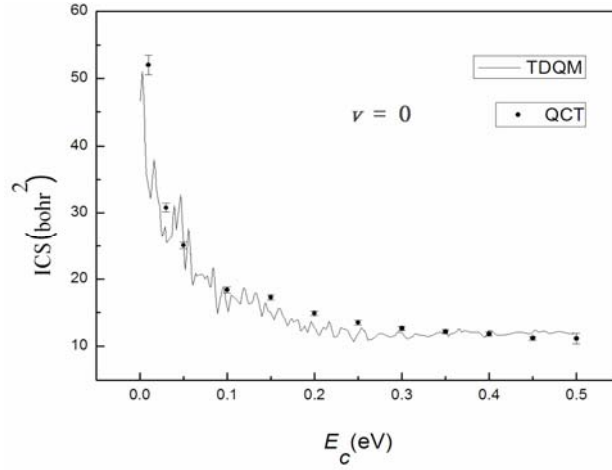
图 4.5 $1^1\text{A}'$ 态势能面等高线图

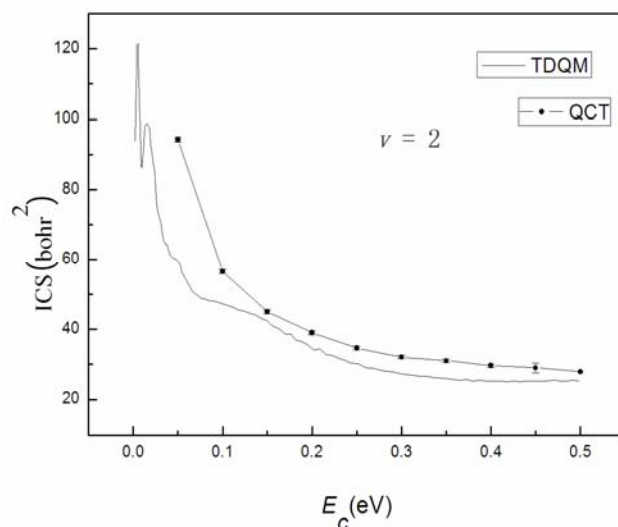
图 4.5 给出了 $[\text{H}--\text{HeHe}]^+$ 雅克比坐标系下（见图 4.1 (b)） $\theta=0^\circ, 30^\circ, 60^\circ, 90^\circ, 120^\circ, 180^\circ$ 时的势能面等高线图。能量零点选为 $\text{HeH}^+ + \text{He}$ ，能量间隔 0.2 eV。当 $\theta=0^\circ$ 时，存在一个势阱，即为势能面的平衡极小点。

4.1.3 准经典轨线计算

为了进一步检测势能面的性质，我们采用准经典算方法，计算了不同碰撞能情况下 $\text{HeH}^+ + \text{He} \rightarrow \text{He} + \text{HHe}^+$ 反应转动量子数 $j=0$ 、振动量子数 $v=0-2$ 的积分反应截面(ICS)。碰

撞能(E_c)范围为 0.05-0.5eV, 间隔为 0.05eV。 $v=0$ 时, 增加了 $E_c=0.01\text{eV}$, 及 $E_c=0.03\text{eV}$ 的能量点。 $v=1$ 时, 增加了 $E_c=0.03\text{eV}$ 。为了保证体系的能量守恒, 得到收敛的计算结果, 轨线的积分步长取 0.1fs, 每条轨线的碰撞参数 b 在 $0-b_{\max}$ 之间随机选择, 每个碰撞能分别计算了 10000 条轨线, 为保证在碰撞伊始, 体系的势能为零, 初始时, He 到 HeH^+ 质量中心距离为 10\AA 。




 图4.6 $1^1A'$ 态不同振动态积分散射截面

反应几率为 $P = N_r/N$, 是反应轨线条数与总轨线条数的比, 反应截面定义为

$$\sigma_r = \pi b_{\max}^2 (N_r/N), \text{ 取样误差为 } \varepsilon = \sqrt{\frac{N - N_r}{NN_r}} \times 100\%, \text{ 反应截面误差 } \sigma_{r\varepsilon} = \varepsilon \sigma_r, \text{ 其中。}$$

零点能修正是按照 Gillbert^[16]等人的理论, 将低于振动零点的轨线全部删掉。ICS 计算结果及 $\sigma_{r\varepsilon}$ 结果展示在图 4.6。

从积分反应截面结果可以得出, 该交换反应没有阈能, 反应截面随碰撞能的增大而减小, 这说明该反应是放热。在低能时反应截面较大, 碰撞能增加时, 反应截面迅速减小; 能量较高时, 反应截面变化较慢。这与反应路径上存在一个较深的势阱有关。在相同碰撞能情况下, 当振动能增加时, 相应的 ICS 也增大。说明反应物分子的振动能对反应进行有促进作用。在采用准经典轨线方法计算的结果中, 我们没有发现类似与量子含时波包方法计算结果中的震荡。

当 $v=0, 1$ 时, 目前 QCT 结果与 Baccarelli 等人 TDQM 结果符合非常好。当 $v=2$ 时, 目前 QCT 结果仅在碰撞能为 0.05eV 时与 TDQM 结果有偏差; 当碰撞能高于 0.1eV, QCT 结果与 TDQM 结果符合情况变好。 $v=2$ 在低能时, 差别较大的原因可能是由于势能面特征不同或截面计算方法不同造成的。要想做一个精确的检测, 需要基于两个势能面采用同一种方法计算截面进行比较。可惜, 本人并没有 Baccarelli 等人所用势能面。期待使用更为精确的量子波包法研究该体系, 从而可以得到更精确的理论结果。另一方面, 低

能时误差较大，也与此时反应截面误差较大有关。低能时，反应轨线数较少，取样误差较大，反应截面误差也较大。当然，该因素与势能面及动力学计算方法相比，所起作用有限。

4.1.4 小节

与以前势能面相比，新势能面在从重头算水平、拟合及势能面特征，都有一定程度的改进。动力学计算结果与前人所算结果符合得也很好。新势能面可以作为动力学研究的支持。

4.2 He_2H^+ 及其同位素取代反应动力学性质的研究

4.2.1 引言

近些年来，关于离子分子反应的实验及理论研究的报道很多。因为离子分子反应在低能时即可反应，是普遍发生在等离子体、电荷转移、电离层及星际云层间的反应。而其中，有氢或氦原子参与的反应更是处于研究中的前沿，因为氢和氦在宇宙中含量丰富，元素质量小，研究起来相对简单。但是迄今为止，有关 He_2H^+ 体系动力学性质的研究较少^[111]。 $\text{He}' + \text{H}^+\text{He} \rightarrow \text{He}'\text{H}^+ + \text{He}$ 是典型的离子分子反应，属于 HLH 质量组合。在该反应的最小反应路径上有一个约为 0.577eV 的势阱，易生成寿命的中间络合物，可是 Bhattacharya 等人^[111]并未发现长寿命的中间络合物，取而代之的是发现了由直接反应机制产生的短寿命的中间体。Bhattacharya 等人并未对该反应机制进行进一步的探究。因此，在本章我们基于从头算 He_2H^+ 体系基态全局势能面采用准经典轨线方法对 $\text{HeH}^+ + \text{He}' \rightarrow \text{He} + \text{He}'\text{H}^+$ 交换反应的标量及立体动力学性质进行了研究。

在这一节中我们将讨论碰撞能、产物振动激发、转动激发、同位素效应对反应标量及矢量性质的影响，及反应的机制随碰撞能的变化进行探究。 He 到产物 HeH^+ 分子的碰撞距离为 10Å，积分步长 0.1fs，总轨线 100,000 条。按照 Gillbert^[117]等人的理论考虑了零点能修正。因计算细节与上章相同，我们不再详细介绍。

4.2.2 不同碰撞能对交换反应标量性质的影响

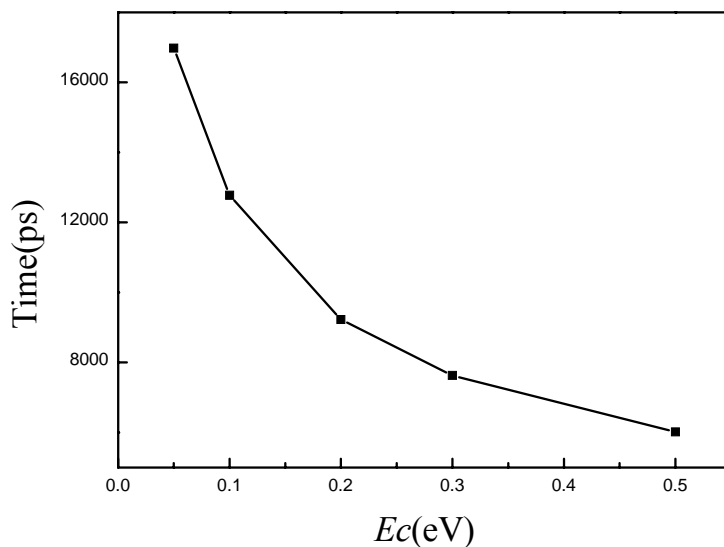
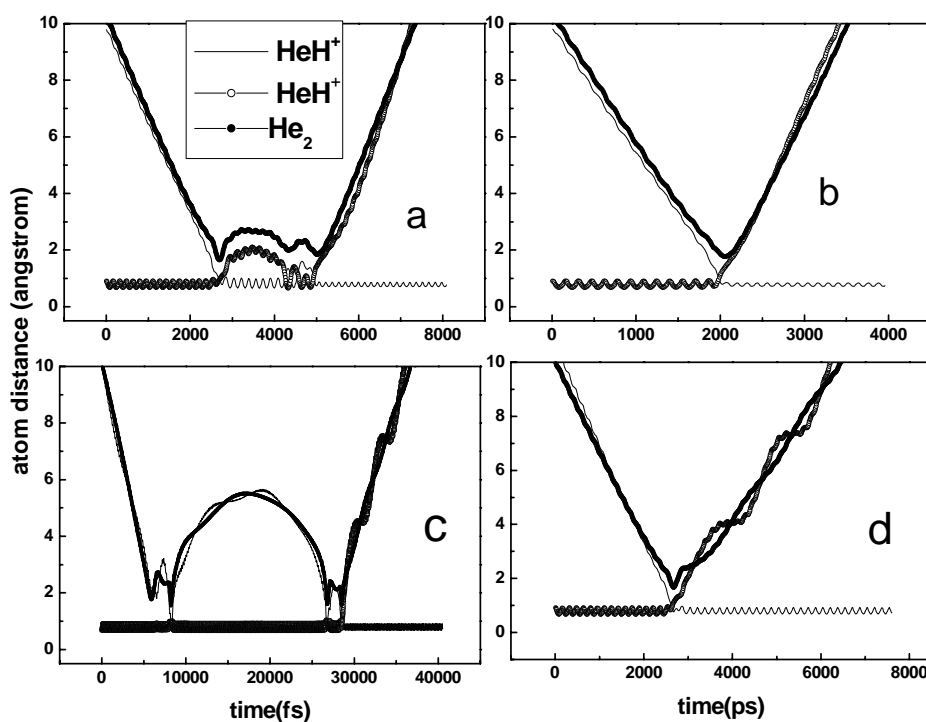


图 4.7 不同碰撞能时反应的平均反应时间

图 4.7 绘出了五个碰撞能时 ($E_c = 0.05$ eV、 0.1 eV、 0.2 eV、 0.3 eV、 0.5 eV)，反应的平均时间。当碰撞能增加时，反应时间迅速减小。 $E_c = 0.50$ eV 的反应时间比 $E_c = 0.05$ eV 的反应时间少很多。这说明当碰撞能增加时，反应的机制发生变化。而 $E_c = 0.05$ eV 与 $E_c = 0.50$ eV 的反应的机制有较大差异。


 图 4.8 HeH^+ , HeH^+ 与 HeHe 键长随反应时间演化图

为了对反应机制进行探究，我们绘出了五个碰撞能下所有的反应轨线所对应的 $\text{He}'\text{H}^+$, HeH^+ , and $\text{He}'\text{He}$ 键长随时间演化图。在图 4.8 中给出了四种典型的类型。图 4.8 (a) 中, He' 与 HeH^+ 发生多次碰撞, 才生成产物 $\text{He}'\text{H}^+$, 这是间接反应机制。如图 4.8 (b) 和 (d) 所示, He' 与 HeH^+ 发生碰撞, 生成产物 $\text{He}'\text{H}^+$, 产物很快与 He 分开, 这是直接反应机制。像图 (c) 这种情况, 反应时间特别长, He' 原子与 HeH^+ 作用时, 被弹出较远距离, 然后又被弹回来, 生成产物 $\text{He}'\text{H}^+$ 。反应物离子分子 HeH^+ 间距一直在范围内波动, 似乎是出现了共振现象。而这一现象发生机率较少, 而且只在碰撞能较低时 (主要集中在 $E_c = 0.05 \text{ eV}$) 出现。通过轨线统计, 我们得出两点结论: 1. 间接反应机制所用时间比直接反应机制长, 前者时间一般超过 8000fs , 后者时间一般少于 8000fs , 低于 8000fs 的间接反应轨线较少, 超过 8000fs 的直接反应轨线较少。2. $E_c = 0.05 \text{ eV}$ 时, 反应主要为间接反应机制, $E_c = 0.5 \text{ eV}$ 时, 反应主要是直接反应机制; 且当碰撞能增加时, 直接反应机制所占比例增加。因此, $E_c = 0.05 \text{ eV}$ 时反应所需时间比 $E_c = 0.5 \text{ eV}$ 所需时间长且反应时间随碰撞能增加迅速减小。低能时, 间接反应轨线被有效势阱所俘, 形成长寿命复合物, 对应于 He_2H^+ 稳定中间态; 高能时, 轨线较难俘获, 反应一般为直接反应机制所主导, 不存在 He_2H^+ 稳定中间态。

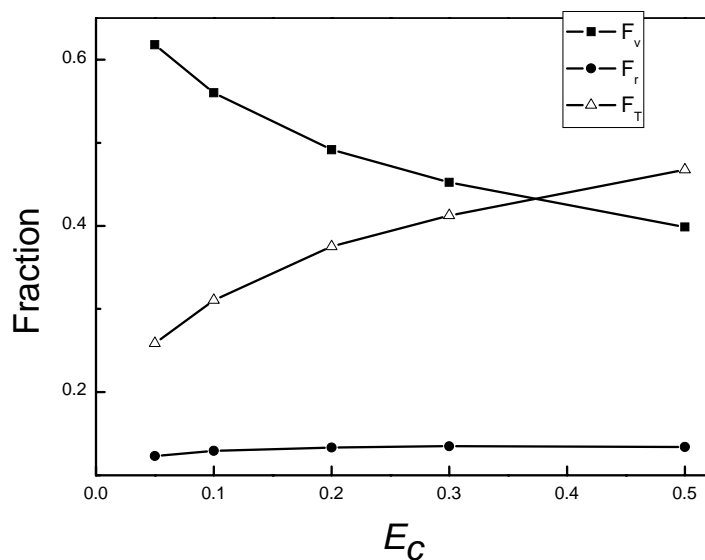


图 4.9 能量分布: 不同碰撞能时, 产物转动能 F_r 、振动能 F_v 、平动能 F_T 所占比例。

图 4.9 给出了能量分布, 即产物转动能、振动能、平动能在总能量中所占的比例, 分别用 F_r , F_v , F_T 表示。当碰撞能为 0.05eV 时, 反应以间接反应机制为主, 振动能所占比例远大于平动能及转动能所占比例。当反应物的碰撞能增加时, 直接反应机制逐渐起主导作用, 反应时间减少, 产物振动能所占比例减小, 反应物平动能所占比例增加,

转动能所占比例略有增加。

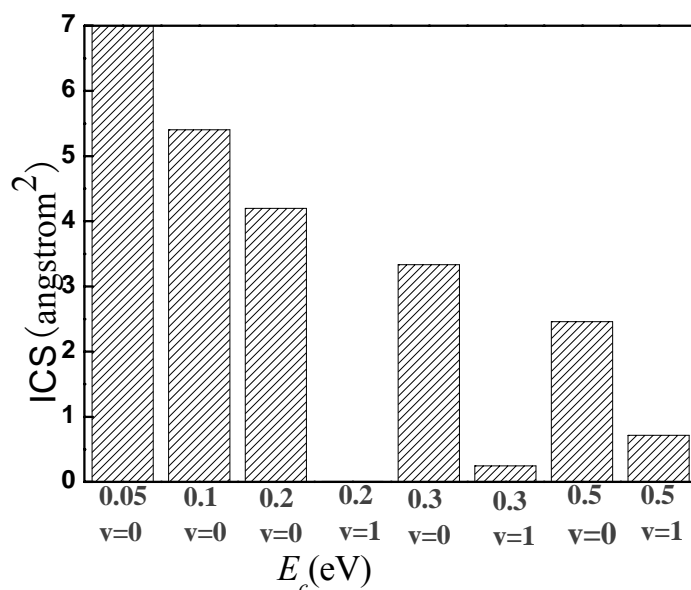


图 4.10 不同碰撞能时，反应物 He'H^+ 的振动分布

图 4.10 给出了不同碰撞能时反应的振动分布即积分反应截面随振动量子数的变化。该分布有两个显著的特征，最显著的特征是产物 He'H^+ 的振动态主要集中在 $v'=0$ 。只有当碰撞能 E_c 高于 0.2eV 时，产物才以很小的几率出现在第一振动激发态。为了探究产物振动分布如此集中的原因，我们计算了 $\text{He'H}^+ (X^1\Sigma^+)$ 的振动能级，发现该分子离子 $v'=0$ 及 $v'=1$ 的能量分别为 1574 cm^{-1} 及 4485 cm^{-1} 。可见两个能级间隔较大，因此反应物分子离子被激发到振动激发态的几率较小。第二个特征是当碰撞能增加时， $v'=0$ 相关的积分反应截面减小而 $v'=1$ 相关的积分反应截面增加， $v'=0$ 相关的积分反应截面减小与反应物的振动能在总能量所占比例 F_v 减小相一致，而 $v'=1$ 相关的积分反应截面增加与碰撞能增加时，产物离子分子更容易被激发有关。这表明当碰撞能增加时， $v'=0$ 下转动能级减小，而 $v'=1$ 下转动能级增加。

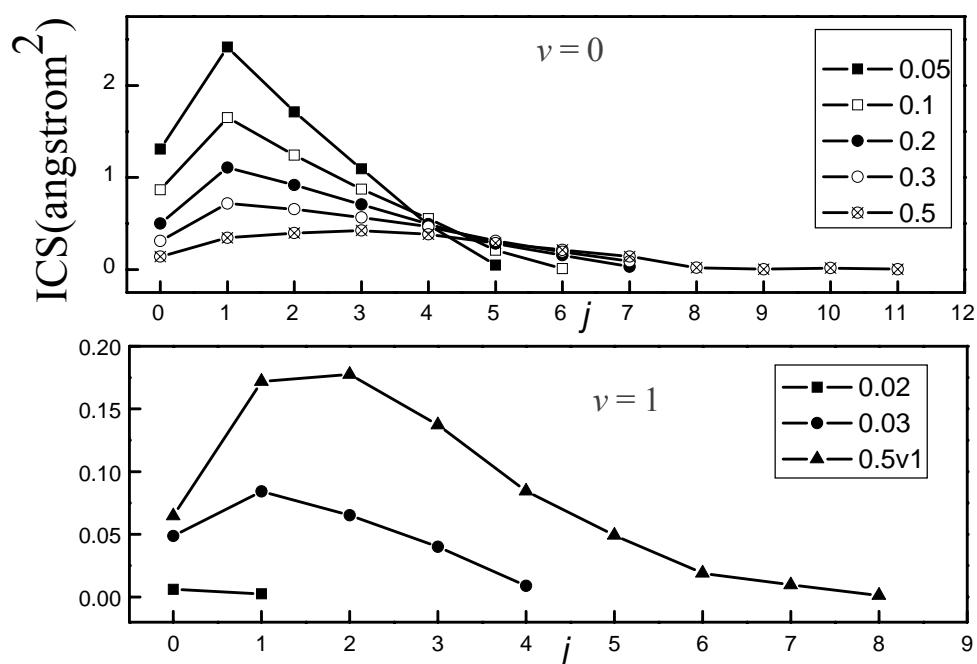

 图 4.11 不同碰撞能时，反应物 HeH^+ 的转动分布既转动量子数的积分反应截面

图 4.11 展示不同碰撞能时，反应物 HeH^+ 的转动分布即积分反应截面随转动量子数的变化。从图中可见，五个反应除了 $E_c=0.5\text{eV}$ 时，反应物分子离子 $v'=0$ 下转动态最可几分布为 $j'=1$ ，当碰撞能增加时，最可几分布的积分反应截面逐渐减小。但是反应物的最高转动态的量子数却逐渐增加即振动态下的转动能级数增加。反应物分子离子 $v'=1$ 的最可几转动态的反应截面及转动态数量都随碰撞能增加而增加。

 表 4.8 不同碰撞能的取向参数 $\langle P_2(\mathbf{j}' \cdot \mathbf{k}) \rangle$ 的影响

E_c	$\langle P_2(\mathbf{j}' \cdot \mathbf{k}) \rangle$
0.05	-0.3578
0.1	-0.3453
0.2	-0.3373
0.3	-0.3317
0.5	-0.3138

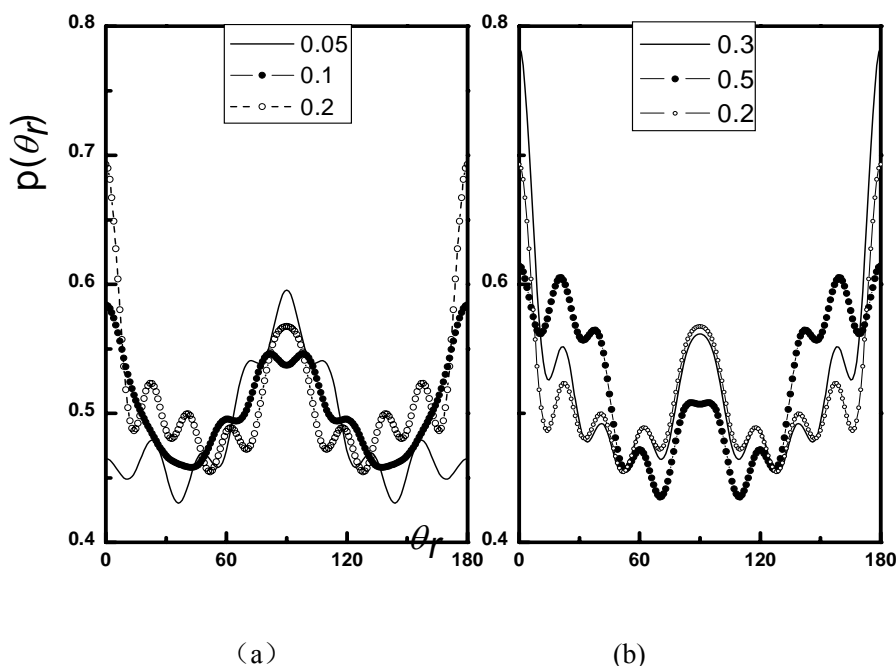


图 4.12 五个碰撞能的 $P(\theta_r)$ 分布 横坐标 $\theta_r(\text{degree})$, 纵坐标 $P(\theta_r)$

图 4.12 描述了反应物分子 HeH^+ 处于振转基态 ($v=0, j=0$) 五个碰撞能下产物 HeH^+ 的 $P(\theta_r)$ 分布。产物 HeH^+ 的 $P(\theta_r)$ 分布描述了 \mathbf{k} - \mathbf{j} 的两矢量相关, 从图中可以看到, 这五个碰撞能的 $P(\theta_r)$ 呈现多峰值分布, 分布关于 $\theta_r=90^\circ$ 对称。当 $\theta_r=0^\circ$ 及 180° 时峰值最大, 说明产物分子转动角动量 \mathbf{j}' 在与 \mathbf{k} 平行的方向上取向明显, 即反应物倾向于在与 \mathbf{k} 垂直的平面内转动; 且当碰撞能增加时, 取向更明显。当 $\theta_r=90^\circ$ 时, 五个碰撞能的 $P(\theta_r)$ 分布出现第二峰值。当碰撞能增加时, 峰值依次降低, 说明 \mathbf{j}' 在 \mathbf{k} 垂直的方向上取向变弱。 $E_c=0.1\text{eV}$ 时, 在 $\theta_r=90^\circ$ 附近的存在明显的 V 型劈裂, 即在 $\theta_r=76^\circ$ 及 106° 附近出现两个峰值, 在 $\theta_r=90^\circ$ 时出现峰谷。这说明产物转动角动量矢量 \mathbf{j}' 在与反应物相对速度矢量 \mathbf{k} 成 76° 及 106° 的方向上有强烈的取向分布。当 $E_c=0.1\text{eV}$ 时在 $\theta_r=90^\circ$ 附近有峰值尖锐, 而 $E_c=0.2-0.5\text{eV}$ 时, 在 $\theta_r=90^\circ$ 附近有峰值较宽; 表明前者在 \mathbf{j}' 在 \mathbf{k} 垂直的方向上取向明显而后者 \mathbf{j}' 在与 \mathbf{k} 成 $70-110^\circ$ 附近, 取向程度相似。

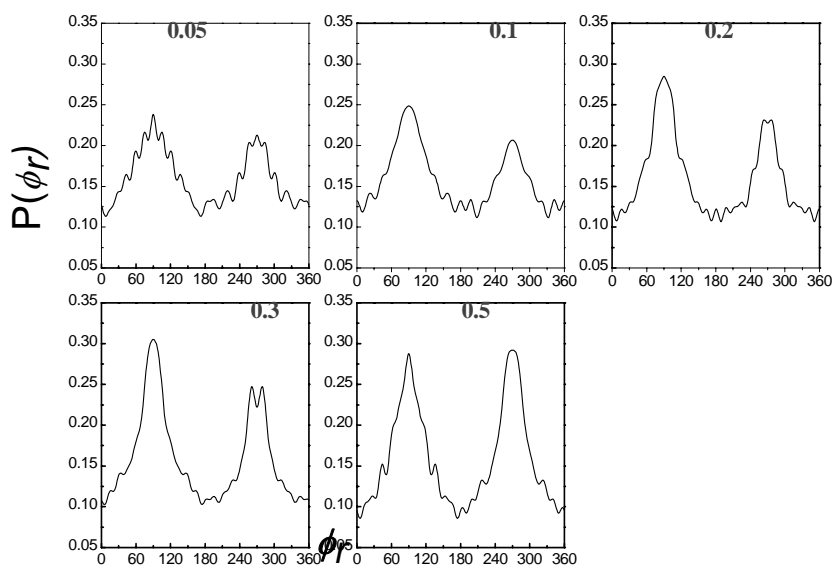


图 4.13 五个碰撞能的 $P(\phi_r)$ 分布 横坐标 $\phi_r(\text{degree})$, 纵坐标 $P(\phi_r)$

图 4.13 描述了 $\mathbf{k}-\mathbf{k}'\mathbf{j}'$ 相关的 $P(\phi_r)$ 分布, 它关于 $\mathbf{k}-\mathbf{k}$ 散射平面是不对称的, $P(\phi_r)$ 分布是不对称即产物的定向效应是由反应分子离子 HeH^+ 与原子之间的排斥能引起的。 $P(\phi_r)$ 在 $\phi_r=90^\circ$ 和 270° 分别存在一个峰值, 且两个峰值不等, 说明了在质心坐标系下产物转动角动量矢量 \mathbf{j}' 不但沿 y 轴方向取向, 而且存在定向。在本次工作所研究的碰撞能范围内, 除 $E_c=0.5\text{eV}$ 的两个峰值接近 (两个峰值基本相等, 说明产物没有明显的定向效应), 其余都是 $\phi_r=90^\circ$ 的峰值大于 $\phi_r=270^\circ$ 的峰值, 说明了产物分子 HeH^+ 定向于 y 轴正方向。并且碰撞能增加时, 两峰值依次增加, 说明产物分子沿 y 轴取向效应增强。当 $E_c=0.05\text{eV}$ 时, 两个峰是尖锐的, 表明此时反应主要是由平面内机理控制的, 产物分子在平行于散射平面的平面内转动。当 $E_c=0.3\text{eV}$ 时, 存在 V 型劈裂。表明产物分子倾向于散射平面外转动。

图 4.14 给出了极化微分反应截面 $\text{PDDCS}(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_i)$, 只与 $\mathbf{k}-\mathbf{k}$ 矢量相关或者说只描述产物的散射方向, 而与 \mathbf{j}' 的定向和取向没有联系。当 $E_c=0.05\text{eV}$ 时, 反应表现为前向和后向散射, 当碰撞能增加时, 向前散射的趋势明显增大, 后向散射趋势逐渐降低。当 $E_c=0.5\text{eV}$ 时, 反应表现为强烈的前向散射。这与低高能时反应机理变化有关。如前面所述, 当 E_c 就低时, 反应物分子不易通过势井, 间接反应机制其主要作用, 导致产物分子散射方向不明显。当 E_c 增加时, 直接反应机制其主导作用, 导致产物分子

有明显的散射方向。

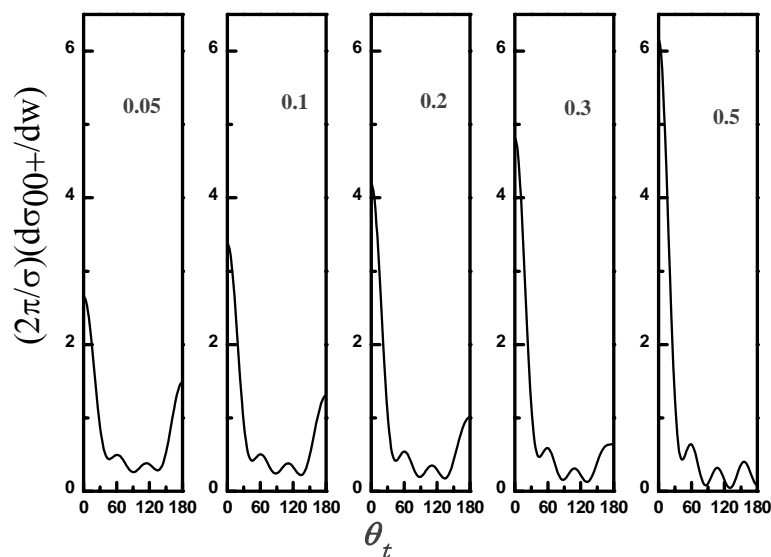


图 4.14 $(k, q)=(0, 0)$ 极化微分反应截面

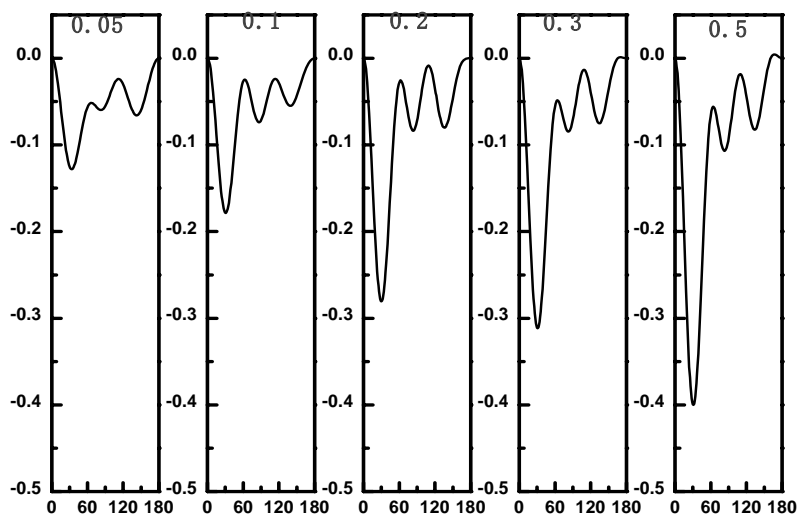


图 4.15 $(k, q)=(2, 2+)$ 极化微分反应截面

图 4.15 及 4.16 分别展示了 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_t)$ 和 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_t)$ 分布。在前向和后向散射的极限情形下, 对于 $q \neq 0$ 的极化微分反应截面, 两者的值恒为 0; 在远离前向和后向散射的极限时, 两者的值不为 0。如图 4.15 所示, 五个碰撞能的 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_t)$ 分布为负值, 这意味了产物在沿 y 轴的方向上有明显取向效应; 另外分别在 $\theta_t = 30^\circ, 90^\circ, 130^\circ$ 附近存在峰值, 说明此处反应物转动角动量存在强烈的极化。

最强极化出现在 $\theta_t = 30^\circ$ ，当碰撞能增加时，该处极化明显增强，产物分子沿 y 轴取向效应增强。

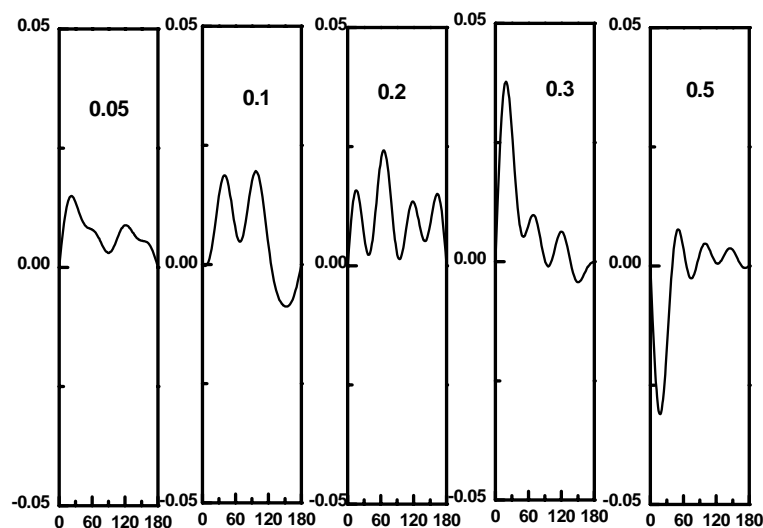


图 4.16 $(k,q)=(2,1-)$ 极化微分反应截面

如图 4.16 所示，这五个碰撞能的 $\text{PDDCS}(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_t)$ 的分布。如果分布数值为正，表明转动角动量在散射的过程中沿着 $x+z$ 方向取向。如果分布数值为负，取向沿 $x-z$ 方向。在 $E_c = 0.05\text{eV}$, 0.1 , 0.2 , 0.3eV 时其值正，说明产物的转动角动量在散射的过程中沿着 $x+z$ 方向取向，且当碰撞能增加时，取向变得明显。当 $E_c = 0.5\text{eV}$ 时为负说明产物转动角动量有沿 $x-z$ 方向取向的趋势。整体说来这五个碰撞能的截面分布数值很小，表明产物转动角动量在这些方向是趋于各向同性的。

4.3 振动激发对交换反应矢量性质的影响

基于我们新构建的从头算势能面，研究了反应物分子离子振动激发对交换反应 $\text{HeH}^+ + \text{He}' \rightarrow \text{He} + \text{He}'\text{H}^+$ 立体动力学性质的影响。计算时，我们选择碰撞能为 0.2eV ；积分步长为 0.1 fs ，运行轨线 10,000 条；反应中 He' 原子与 HeH^+ 分子质心之间的距离取为 10.0 \AA ，同样按照 Gillbert^[117]等人的理论考虑了零点能修正。

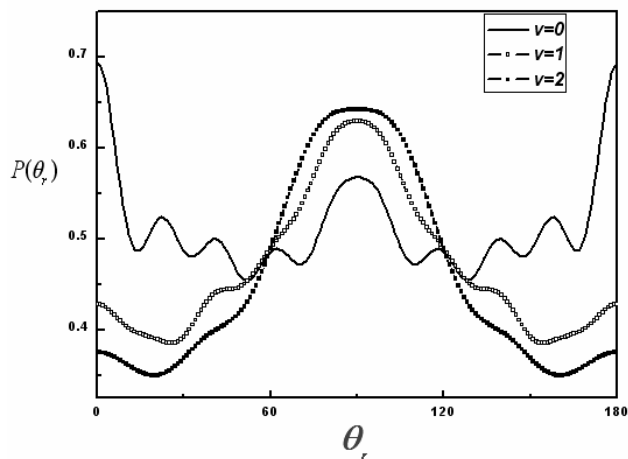
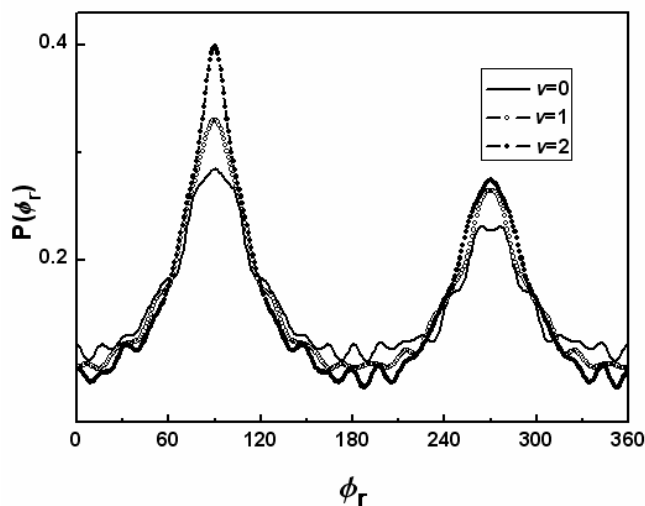

 图 4.17 $\text{He}' + \text{HeH}^+$ ($v=0-2, j=0$) 的 $P(\theta_r)$ 分布

 图 4.18 $\text{He}' + \text{HeH}^+$ ($v=0-2, j=0$) 的 $P(\phi_r)$ 极角分布

图4.17所描述的是 $\text{He}' + \text{HeH}^+$ ($v=0-2, j=0$) 的 \mathbf{k} 和 \mathbf{j}' 两矢量相关的函数 $P(\theta_r)$ 的分布。从图中可以看出, $P(\theta_r)$ 关于 90° 呈现出轴对称分布。当反应物分子离子处于振动基态 $v=0$ 时, $P(\theta_r)$ 呈现多峰值分布, 在 $\theta_r=0^\circ$ 及 180° 处有极大值, 在 $\theta_r=90^\circ$ 处存在第二峰值。当反应物处于振动激发态 $v=1-2$ 时, $\theta_r=0^\circ$ 、 180° 处峰值消失, $\theta_r=90^\circ$ 处峰值变大。峰值越大则说明取向效应越强, 峰值越小则表示取向效应越弱, 因此当反应物分子振动能增加时, 产物分子转动角动量 \mathbf{j}' 在与 \mathbf{k} 平行的方向上取向减弱, 在与 \mathbf{k} 垂直方向上取向增强。反应物分子离子 HeH^+ 的振动激发对 \mathbf{j}' 的取向产生了较大影响。图 4.18 描述了 $\text{He}' + \text{HeH}^+$ ($v=0-2, j=0$) 反应的 $P(\phi_r)$ 的分布。对于三个反应的 $P(\phi_r)$ 分布, 产物分子转动角动量 \mathbf{j}' 定向于 y 轴的正方向并且随着反应物振动能级的增加定向效应增强。

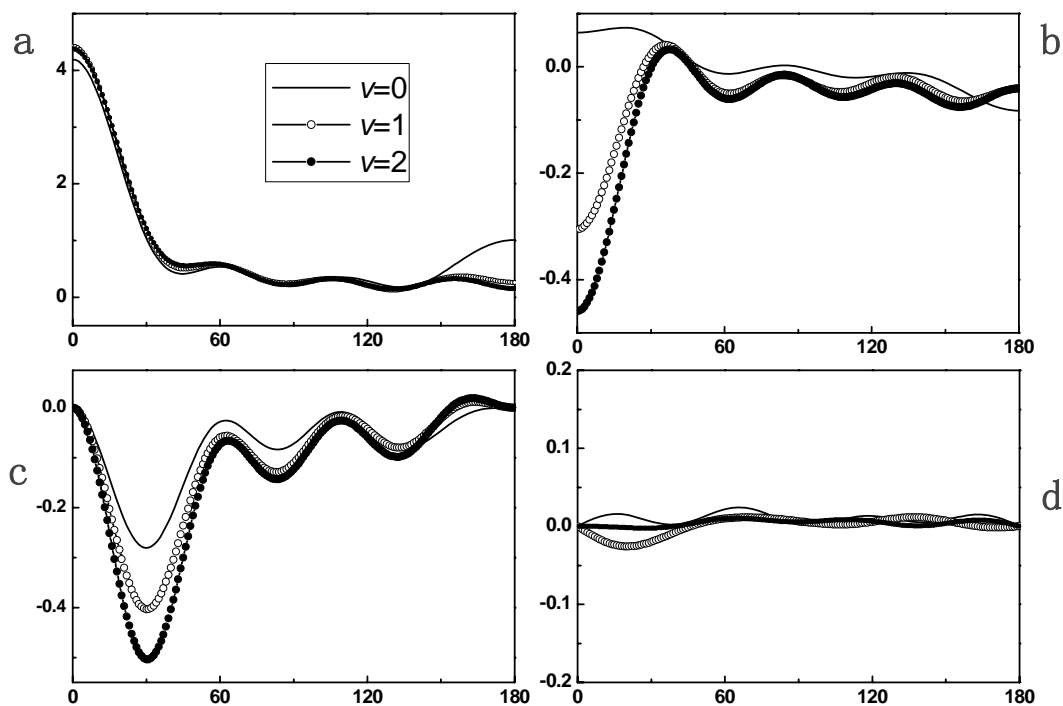


图 4.19 反应物振动激发对极化微分反应截面的影响, 图(a-d)分别表示 $(k, q \pm) = (0, 0), (2, 0), (2, 2+)$ 和 $(2, 1-)$

图 4.19 描述了碰撞能 $E_c = 0.2\text{eV}$ 时 $\text{He}^+ + \text{HeH}^+(v=0-2, j=0)$ 反应产物 HeH^+ 离子分子四个极化微分反应截面。极化微分反应截面 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_t)$, 对应于通常的微分反应截面, 描述了 $\mathbf{k}-\mathbf{k}'$ 的矢量相关或者说是产物的散射方向。图 4.19 (a) 清楚的表明 HeH^+ 产物表现为明显的前向散射, 且前向散射效应随反应物振动能的增加略微增强。当产物分子离子处于振动基态时, 有后向散射效应但当反应分子离子振动增强时, 后向散射消失。 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_t)$, 其值即为二阶 Legendre 动量的期望值, 从图 4.19 (b) 中容易看出, $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_t)$ 与对应的 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_t)$ 都呈现相反分布趋势, 显示产物转动角动量 \mathbf{j} 关于 \mathbf{k} 具有垂直取向。很明显, 反应物振动能增加时, 产物取向效应增强。由图 4.19 (c) 和 (d) 中可以看出, 产物 HeH^+ 的极化微分反应截面 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_t)$ 和 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_t)$ 在极端前向和后向散射的值为零。这是因为在这些受限制的散射角, $\mathbf{k}-\mathbf{k}'$ 散射平面无法确定, 而远离这些极端前向和后向散射的散射角的 $q \neq 0$ 的极化微分散射截面反映了产物的侧向和后向散射的各向异性。如图 4.19 (c) 所示, $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_t)$ 分布在大多数散射角都是负值, 表示了产物沿 y 轴方向有明显的取向, 且这是因为 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_t)$ 正比于 $\langle \sin^2 \theta_r \cos 2\phi_r \rangle^{[35-37]}$, 从该图

中也可以明显看出 HeH^+ 转动角动量 j 在 $\theta_r = 30^\circ$ 存在强烈极化, 且振动能增加时极化增强。如图 4.19 (d) 所示, $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_i)$ 趋于各向同性。 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_i)$ 与 $\langle -\sin 2\theta_r \cos \phi_r \rangle$ 有关, 当其值为负, 表示产物取向于 $\bar{x} + \bar{z}$ 的方向; 值为正表明产物有沿 $\bar{x} - \bar{z}$ 的取向的趋势。当反应物处于振动基态时, 产物转动角动量 j 沿 $\bar{x} - \bar{z}$ 取向的趋势; HeH^+ 处于振动第一激发态时, j 取向于 $\bar{x} + \bar{z}$ 的方向; HeH^+ 振动能继续增加, j 趋于各向同性。

反应物振动激发对交换反应的矢量性质影响明显, 产物分子离子的定向及取向效应都明显增强。

4.4 转动激发对交换反应矢量性质的影响

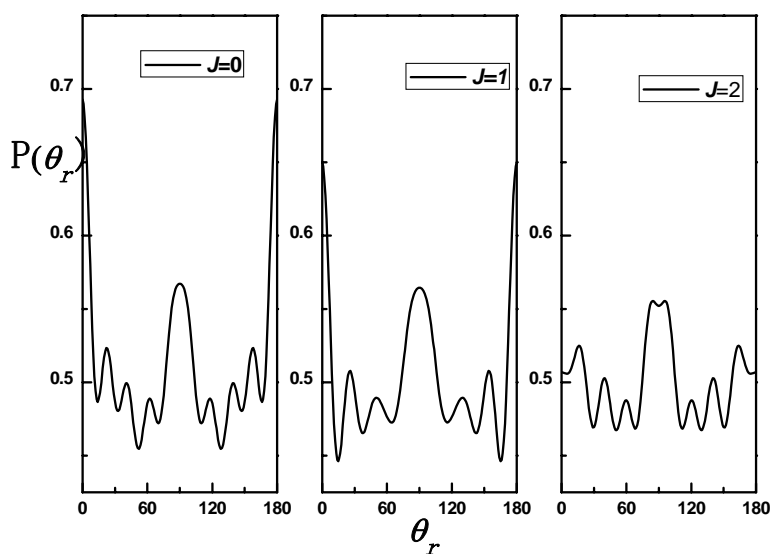


图 4.20 $k-j'$ 两矢量相关的 $P(\theta_r)$ 分布

图 4.20 是同一碰撞能($E_c = 0.2\text{eV}$)时, 反应物分子的转动激发($j=0,1,2$) 对 $P(\theta_r)$ 分布的影响。从图中可以看出 $P(\theta_r)$ 在 $\theta_r = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$ 出现峰值。当 j 从 0 增加到 2 时, $P(\theta_r)$ 在 $\theta_r = 0^\circ, 180^\circ$ 的峰值逐渐减小的, 这说明反应物的转动激发不利于产物取向平行于 k 轴的方向; $P(\theta_r)$ 在 $\theta_r = 90^\circ$ 的峰值稍微减小, 说明反应物的转动激发对产物取向垂直于 k 轴的方向影响不是很明显。

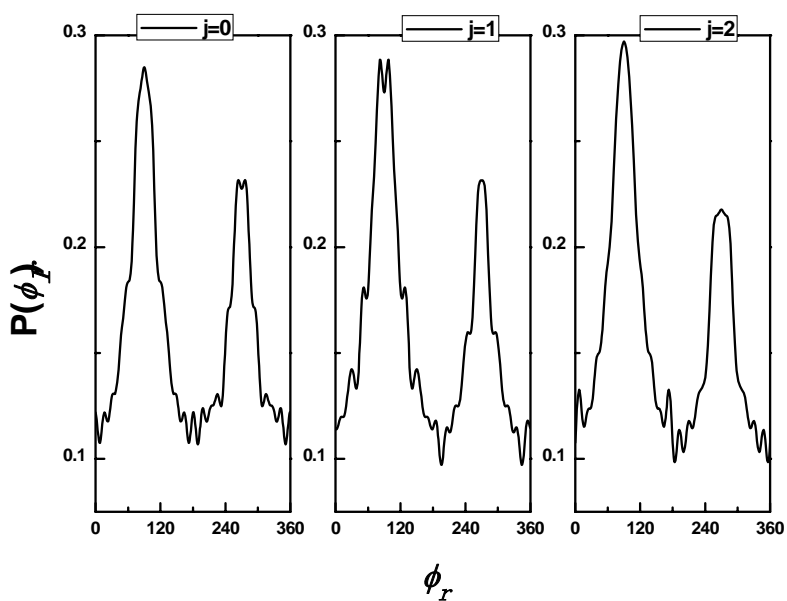
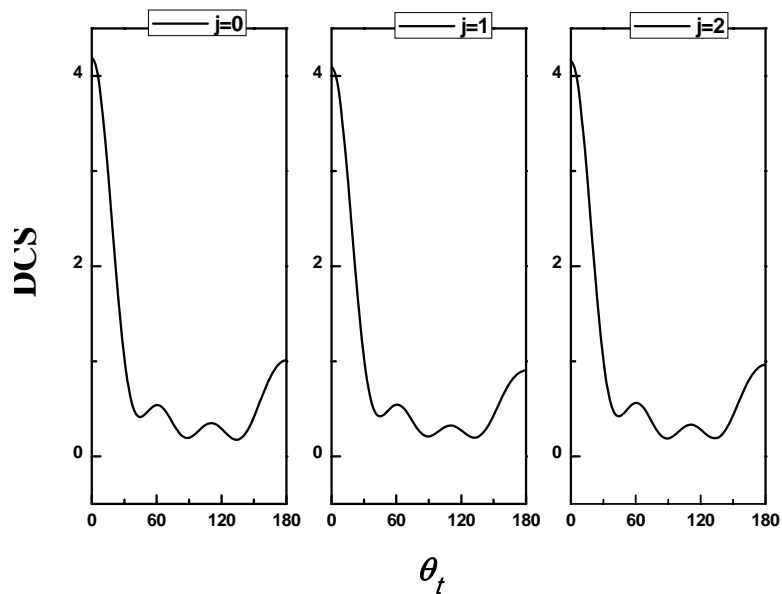

 图 4.21 j' 相应于 $k-k'$ 平面的极角分布

图 4.21 给出的是反应物分子的转动激发对 $P(\phi_r)$ 影响。从图中可以看到，产物均定向于 y 轴的正方向，而且反应物的转动激发对 $P(\phi_r)$ 的分布影响不明显，当反应物振动能增加时，定向效应略微增加。


 图 4.22 $(k,q)=(0,0)$ 极化微分反应截面

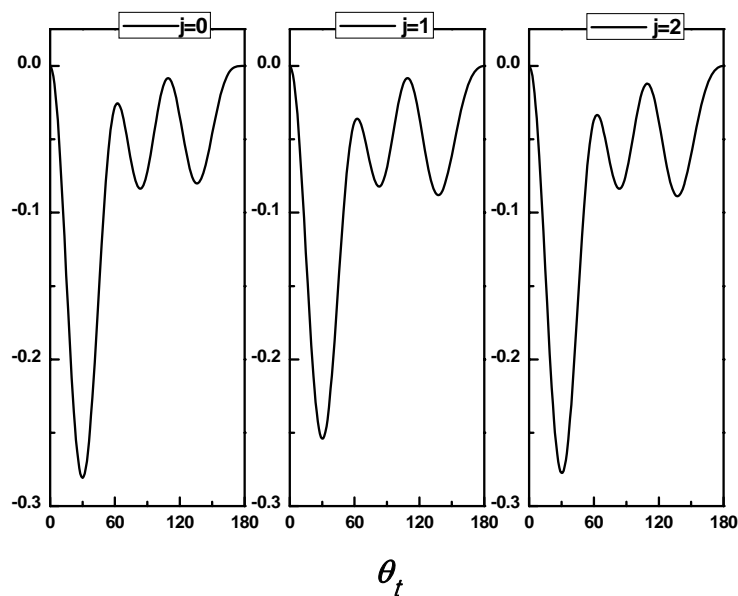
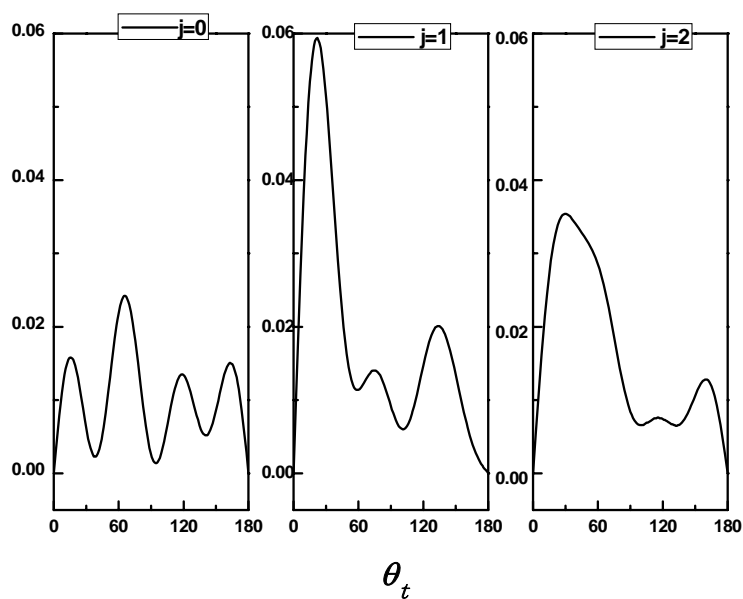

 图 4.23 $(k,q)=(2,2+)$ 极化微分反应截面

 图 4.24 $(k,q)=(2,1-)$ 极化微分反应截面

图 4.22-4.24 分别展示了转动激发对极化微分反应截面 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_t)$ 、 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_t)$ 及 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_t)$ 的影响。从图 4.22 所示的 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_t)$ 分布中可见产物分子离子转动角动量 j 主要是明显的前向散射，且转动激发对散射方向影响很小。从图 4.23 所示的 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_t)$ 可见， j 取向于 y 轴，且在 $\theta_t = 30^\circ$ 处有强烈极化。从图 4.24 所示 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_t)$ 可以看到表明产物非常弱地取向于 $\bar{x} - \bar{z}$ 方

向。反应物转动激发对反应的取向影响不明显。

4.5 $\text{He}_2\text{H}^+/\text{He}_2\text{D}^+/\text{He}_2\text{T}^+$ 反应的同位素效应

在相同的势能面上，当反应被同位素取代之后，动力学性质有很大的不同。主要是因为同位素取代会导致反应的有效势垒的变化、反应物相对速度的不同和反应的质量组合类型的偏离等等，这些对于反应的标量性质和矢量性质有很大的影响。要想全面地研究一个反应，同位素效应是一个非常重要的方面，在这一节我们将讨论同位素替代对该反应的影响。

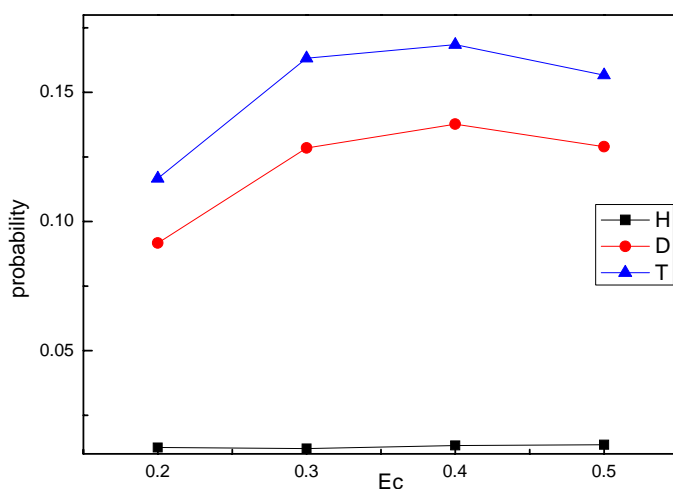


图 4.26 同位素效应对反应几率的影响

图 4.26 描绘了同位素效应对积分反应截面的影响。从图中可以看出，相同碰撞能下，当反应物质量增加时，反应几率增加。可见质量因子对反应几率的影响很大。Lin 等人在研究 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}(\text{D})\text{Cl}$ 反应时，将动力学中的这种不同归因于较轻的原子在两个重原子之间的振动不同^[118]。对于 $\text{He} + \text{H}^+\text{He}/\text{He} + \text{D}^+\text{He}/\text{He} + \text{T}^+\text{He}$ 反应几率的不同也可以用 ZPE(zero-point energies)来解释。也就是说 D 比 H 重在势阱底相同力场下， $\text{He}\dots\text{H}^+\text{He}$ 的振动频率和 ZPE 要分别高于 $\text{He}\dots\text{D}^+\text{He}$ 的振动频率和 ZPE。所以，与 $\text{He}\dots\text{H}^+\text{He}$ 反应体系相比， $\text{He}\dots\text{D}^+\text{He}$ 的有效势垒要低，很自然地得到，在相同的碰撞能下 $\text{He}\dots\text{H}^+\text{He}$ 的反应几率小于 $\text{He}\dots\text{D}^+\text{He}$ 的反应几率，同样 $\text{He}\dots\text{D}^+\text{He}$ 小于 $\text{He}\dots\text{T}^+\text{He}$ 。

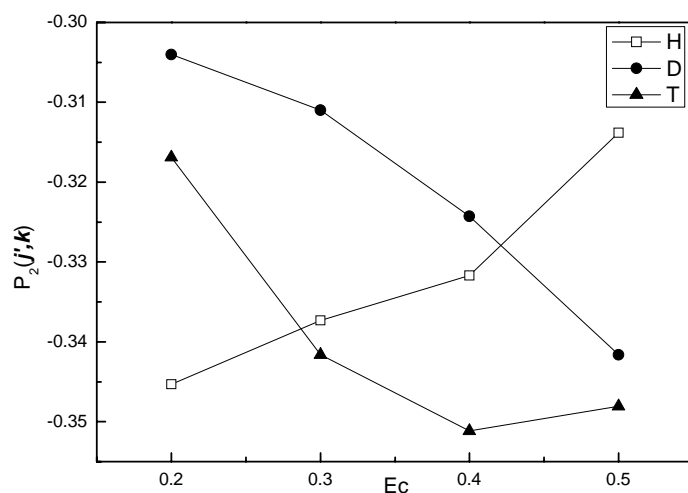


图 4.26 同位素效应对产物分子的转动角动量取向因子的影响

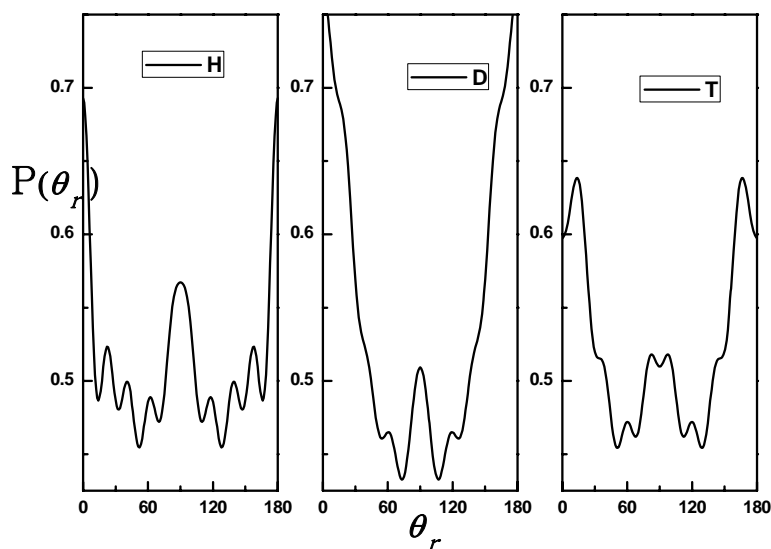

 图 4.27 $P(\theta_r)$ 分布

图 4.27 描述了碰撞能为 0.2eV 时, $\text{He}+\text{H}^+\text{He}$ 、 $\text{He}+\text{D}^+\text{He}$ 及 $\text{He}+\text{T}^+\text{He}$ 反应的 $P(\theta_r)$ 的分布。从图中可以看出, 产物转动角动量矢量 \mathbf{j}' 在平行及垂直于反应物相对速度矢量 \mathbf{k} 的方向上有明显的取向分布。随反应物分子离子质量的增加, 沿 \mathbf{k} 方向的取向效应先增加后减弱, 而垂直 \mathbf{k} 方向的取向效应逐渐变弱。 $\text{He}+\text{T}^+\text{He}$ 反应的 \mathbf{j}' 在与 \mathbf{k} 方向成 20 度的方向取向明显。 $\text{A}+\text{BC} \rightarrow \text{AB}+\text{C}$ 反应, 势能面特征及质量因子 ($\cos^2 \beta = m_A m_C / (m_A + m_B)(m_B + m_C)$) 对 $P(\theta_r)$ 的分布影响很大。在这里, 三个反应的势能面一样, 所以不同的分布可归因于质量因子的不同。

描述反应产物极化的一个最简单的方式是利用质心坐标系中的产物转动角动量

取向参数 $\langle P_2(\mathbf{j}' \cdot \mathbf{k}) \rangle$ ，如图 4.27 所示，在碰撞能为 0.2eV 时，取向参数表明取向按照 $\text{He}+\text{H}^+\text{He}$ 、 $\text{He}+\text{T}^+\text{He}$ 、 $\text{He}+\text{D}^+\text{He}$ 的顺序依次减弱，显然这与 $P(\theta_r)$ 分布所示不一致。这与 $\langle P_2(\mathbf{j}' \cdot \mathbf{k}) \rangle$ 为取向平均值有关，并不能具体描述 θ_r 的取向。

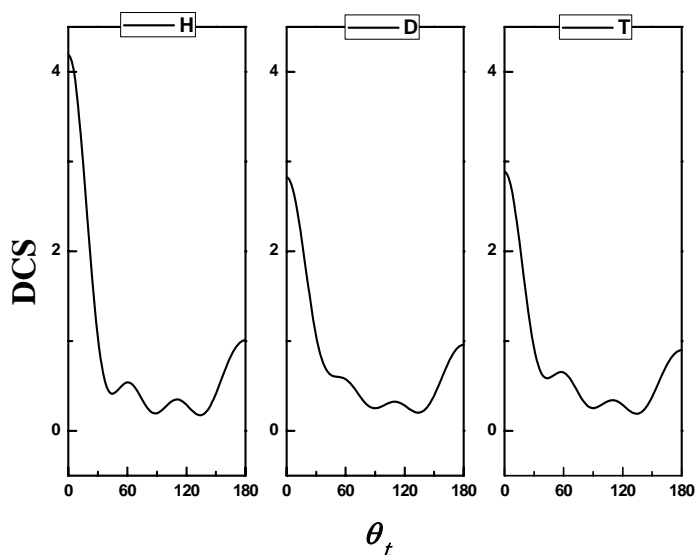


图 4.28 $(k,q)=(0,0)$ 极化微分反应截面

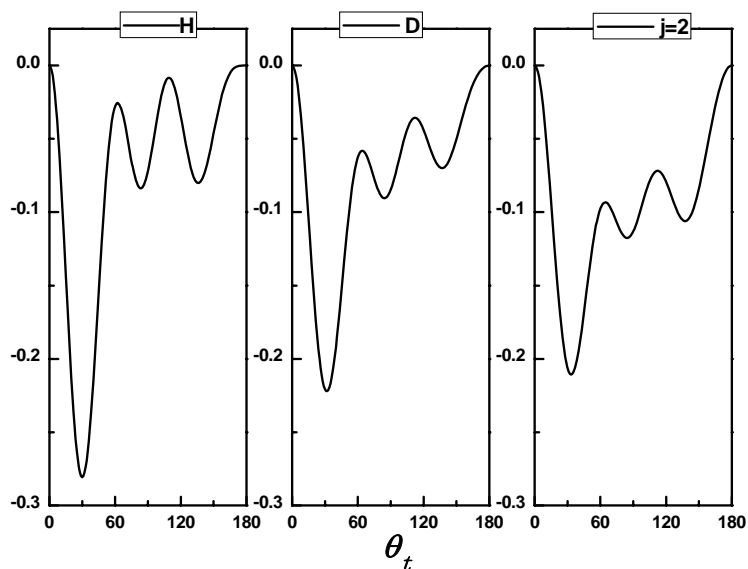


图 4.29 $(k,q)=(2,2+)$ 极化微分反应截面

极化微分反应截面 (PDDCSs) 描述了 $\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{j}'$ 三矢量相关以及产物分子的散射方向。在计算过程中， $\text{He}+\text{H}_2^+/\text{HD}^+$ 反应的碰撞能均选取为 1.0eV。从图 4.28 所示的

$(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_i)$ 三个反应表现出强烈的前向散射和较为明显的后向散射。当反应物质量增加时, 前向散射效应变弱。从图 4.29 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_i)$ 看出产物在沿 y 轴的方向上有明显取向效应且在 $\theta_i = 30^\circ$ 附近存在一个的强烈产物极化。当反应物被同位素替代时, 极化变弱。

4.6 本章小结

采用高的从头算水平, 我们构造了 He_2H^+ ($1^3\text{A}'$) 势能面。基于该势能面, 我们采用准经典轨线方法, 讨论了碰撞能、产物振转激发及同位素替代对 $\text{He} + \text{H}^+\text{He} \rightarrow \text{HeH}^+ + \text{He}$ 反应动力学性质的影响。发现在低碰撞能时, 反应主要是间接反应机制, 当碰撞能增加时, 直接反应机制比例增强, 相应的反应时间减小。碰撞能和反应分子离子振动能对反应立体动力学性质影响较大, 转动能对产物矢量性质影响较弱。我们还研究了 $\text{He} + \text{H}^+\text{He}$ 反应中的 H 原子被 D 原子或者 T 原子取代后的反应几率和矢量性质, 发现了显著的同位素效应。

第五章 H + HBr ($\nu=0, j=0$)反应的准经典轨线计算

5.1 引言

XH₂(X=卤族元素)的H提取和交换反应一直以来是理解和发展基础化学的动力学和反应动力学的基础和重要手段。自从19世纪末期Bodenstein¹¹⁹开展基础工作以来, 这些反应就是理论和实验研究热点问题。近几十年来, 有关FH₂和ClH₂及其同位素反应的实验及理论研究不断涌现¹²⁰⁻¹²⁵, 许多有趣的结论不断发现。例如F+H₂及F+HD反应中的费尔巴赫共振态的发现¹²²⁻¹²³, F+H₂ → HF($\nu=3$) + H 中的slow-down机制¹²⁴, F+D₂¹²¹及Cl+H₂¹²⁵反应中的非绝热效应。不同于FH₂及ClH₂体系, BrH₂体系的研究主要集中在H+HBr提取反应及交换反应热速率常数的测量及同位素效应¹²⁶⁻¹³²。Aker等人¹³³⁻¹³⁴测量了在碰撞能为1.6eV时的积分反应截面及产物时转动及振动分布, 提取反应的积分反应截面为 $3 \pm 1 \text{ \AA}^2$, 交换反应的积分反应截面为 $11 \pm 1 \text{ \AA}^2$ 。Zare等人¹³⁵测量了H + HBr ($\nu=2, j$) → H₂ + Br在碰撞能为53Kcal/mol时的转动分布并且观察到了高转动激发态的H₂分子。基于London – Lyring – Polanyi – Sato¹³⁶势能面, Zare等人进行了准经典轨线计算, 发现了提取反应存在间接反应机制, 在该机制下反应在过渡态是弯曲构型, 势垒比过渡态为线性构型的势垒高, 并得出结论反应在高碰撞能的情况下不需要沿最小反应路径。另外, Sims等人¹³⁷研究了振动能对逆反应H₂ + Br → H + HBr的加强效应, Nesbitt¹³⁸等人研究了H₂($\nu=1$) + Br(²P_{1/2})有效的变为H₂($\nu=2$) + Br(²P_{3/2})的非绝热反应。Zare等人¹³⁹采用ion image方法研究了D+DBr的非绝热反应通道。尽管考虑了Br原子的旋轨耦合, 实验中并未发现Br(²P_{1/2}), Zare等人建议更多的实验和理论计算来探究非绝热跃迁对该反应的影响。

由于Br原子比F、Cl原子有更多的电子, 且原子质量更大, 因此想要构建BrH₂体系精确的重头算势能面很难。1995年, Lynch等¹⁴⁰采用多参考组态相互作用方法(MRCI)计算了104个重头算点, 构建了第一个BrH₂重头算势能面, 其函数形式e-LEPS。基于该势能面, Skodje 等采用improved canonical variational transition -state(ICVT)及ICVT/LAG方法计算了H₂ + Br → H + HBr提取反应的热速率常数。该反应及D或M同位素反应的速率常数比实验值小。Lynch等¹⁴⁰预计若提取反应势垒降低0.15 - 0.6kcal/mol, 速率常数结果会与实验值符合的更好些。另外, 交换反应的结果与实验值也相差较大, 说明交换反应势垒11.9kcal/mol也应该降低些。在2003年, Kurosaki等¹⁴¹采用多参考组态相互作用方法

包含戴维德修正(MRCI+Q)及aug-cc-pVTZ构建了1A', 2A', 1A''势能面。在从头算的过程中, Kurosaki等在 H_2+Br 区域考虑了旋轨耦合, 基态势能面定义为MB1, 提取反应势垒为1.28Kcal/mol, 基于该势能面采用ICVT/LAG方法计算的速率常数太大, 说明该势垒高度太低。两年后, Kurosaki等人¹⁴²修正了MB1势能面, 将提取反应的势垒修正为1.53 Kcal/mol。为了修正 H_2+Br 区域T-构型的任意势阱, Kurosaki等人改进了MB2势能面, 得到了MB3势能面。张东辉等人¹⁴³基于MB3势能面采用含时量子波包方法研究了交换反应和提取反应的过程。他们发现, 一旦碰撞能超过交换反应的势垒, 交换反应迅速成为主要反应的主要过程, 主要是因为交换反应acceptance cone比提取反应大很多。基于MB3势能面, 张等人¹⁴⁴采用准经典轨线方法(QCT)研究了提取反应矢量和标量性质。通过QCT方法计算的积分反应截面与张等人¹⁴³计算的结果符合很好, 提取反应产物 H_2 的转动分布与Zare¹³⁵实验测量结果符合较好。唐等人¹⁴⁵⁻¹⁴⁷基于这三个势能面对 $H_2 + Br \rightarrow H + HBr$ 反应进行了量子计算, 发现MB3势能面比其余两个要精确。MB3势能面可以作为动力学反应的支持。2011年蒋等人¹⁴⁸采用三维cubic spline差分方法计算了该体系基态势能面。他们计算了 $H' + BrH$ ($v=0, J=0$)提取和交换反应的概率及初态相关的速率常数, 速率常数与实验值符合得很好。最近, 谢等人¹⁴⁹基于新势能面计算了交换反应及提取反应的积分反应截面, 微分反应截面, 反应几率和产物的态分布。发现, 碰撞能为1.6eV的提取反应的积分反应截面比实验值小, 同时产物的转动态分布比实验值高。为了更全面的了解反应的特点, 我们基于MB3势能面进行了准经典轨线计算来研究立体动力学的适量相关。另外, 我们也研究了反应物平动能对标量性质例如积分反应截面、反应物的能量分支比、振动能分布的影响。

5.2 势能面特征

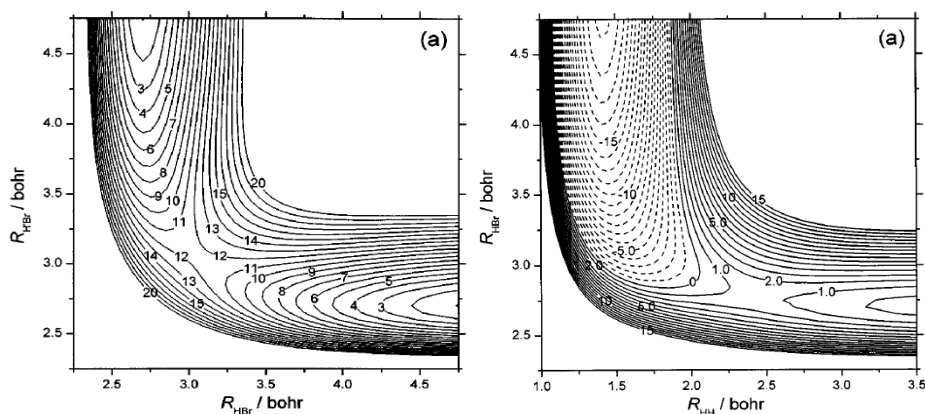


图 5.0 线性BrHH与线性HBrH的等高线图

本次计算所选用的势能面就是 Kurosaki 等人用多体展开方法构建的 MB3 势能面，函数形式 AP。对于 $\text{H} + \text{HBr} (v=0, j=0) \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$ 提取反应路径上存在 1.53Kcal/mol 的势垒，HHBr 线性构型。 $\text{H} + \text{HBr} (v=0, j=0) \rightarrow \text{HBr}_2 + \text{H}$ 的势垒高度为 11.7Kcal/mol，HBrH 线性构型。

5.3 计算细节

计算细节本次计算，轨线数选为 100,000 条，为了保证总能量及总角动量的守恒，积分步长选 0.1fs。反应物分子原子间距的初始的二面角及极角是通过蒙特卡洛方法随机选择。H 原子到 HBr 分子距离为 12 Å。

5.4 碰撞能对交换反应标量和适量性质的影响

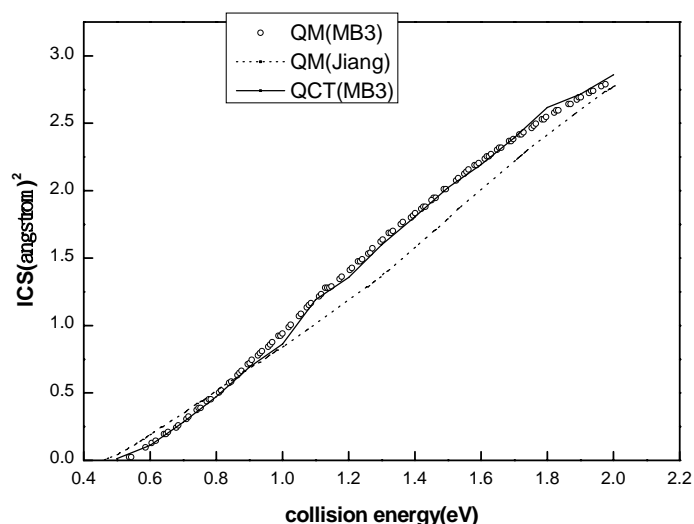


图5.1碰撞能对 $\text{H} + \text{HBr} (v=0, j=0)$ 交换反应积分反应截面的影响

图5.1碰撞能对 $\text{H} + \text{HBr} (v=0, j=0) \rightarrow \text{H} + \text{H}'\text{Br}$ 交换反应积分反应截面的影响。碰撞能选为0.5-2.0eV，间隔为0.1eV。在该图中，我们将本次准经典轨线计算的结果（QCT（MB3））与张东辉¹⁴³等人基于MB3势能面采用量子方法计算的结果（QM（MB3））及谢¹⁴⁹等人基于蒋势能面采用量子方法计算的结果（QM（Jiang））进行了对比。QCT结果与QM（MB3）结果符合很好，说明量子效应对交换反应积分反应截面的影响不是很显著，张文芹¹⁴⁴等人通过准经典轨线计算的提取反应的积分反应截面与张东辉³⁷等人量子结果符合的也很好，说明量子效应对提取反应积分反应截面的影响不是很显著。QM

(Jiang) 比QM (MB3) 结果稍低, 很明显这是由于不同势能面的性质造成的。我们注意到碰撞能为0.5eV时的积分反应截面很接近于零, 这是由于交换反应存在0.42eV的势垒, 因此存在愈能。一旦碰撞能克服阈能的阻碍作用, 积分反应截面随碰撞能增加迅速增加, 表明交换反应存在大的acceptance cone。

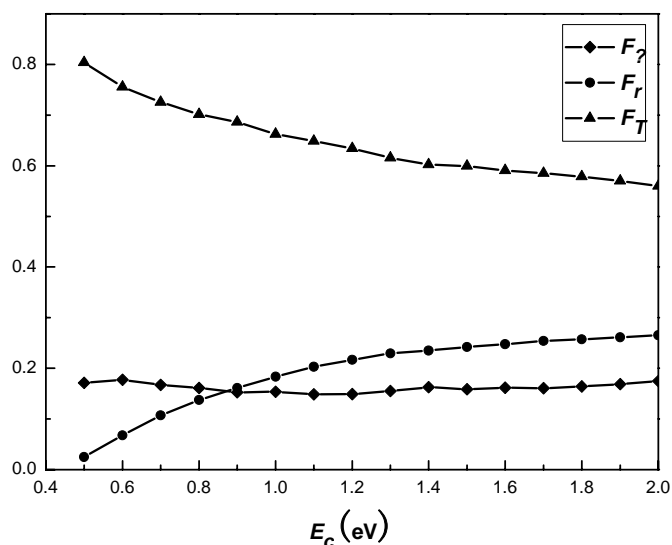


图 5.2 碰撞能对 H + HBr ($v=0, j=0$) 交换反应能量分支比的影响

图5.2给出了碰撞能对H + HBr ($v=0, j=0$) 交换反应能量分支比的影响, 即振动能、转动能、平动能在总能量中所占的比例, 分别用 $\langle F_v \rangle$ 、 $\langle F_r \rangle$ 、 $\langle F_T \rangle$ 表示。在碰撞能0.5-2.0eV 范围内, $\langle F_T \rangle$ 显著减小, $\langle F_r \rangle$ 明显增大, $\langle F_v \rangle$ 变化不大大。尽管 $\langle F_T \rangle$ 一直减小, $\langle F_T \rangle$ 在考虑的碰撞能范围内始终占据能量中的最大比例, 显示了势能面的排斥性。当碰撞能增大时, 产物H'Br转动激发增强, 这与 $L + HL \rightarrow LH + L$ 质量组合的运动限制有关。从瞬时反应碰撞模型^[57, 58]可以很容易看出 j' 随碰撞能增加而增大。在该模型下, 产物分子转动角动量 j' 可表示为

$$j' = L \sin^2 \beta + j \cos^2 \beta + J_1 m_A / m_{AB} \quad (5.1)$$

$$J_1 = (\mu_{BC} R)^{1/2} (r_{AB} \times r_{CB}) \quad (5.2)$$

L 反应物轨道角动量, $\cos^2 \beta$ 为质量因子, 当碰撞能增加时, L 变大, 因此 j' 增加。与 $\langle F_r \rangle$ 及 $\langle F_T \rangle$ 相比, $\langle F_v \rangle$ 变化不大。但是图 5.3 所示的振动分布的积分反应截面却随振动能的增加而增加, 这说明当碰撞能增加时, 总的积分反应截面增加。

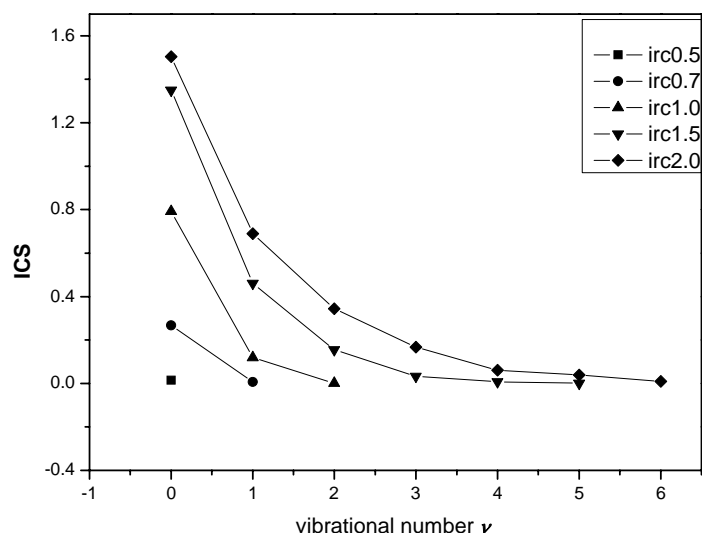
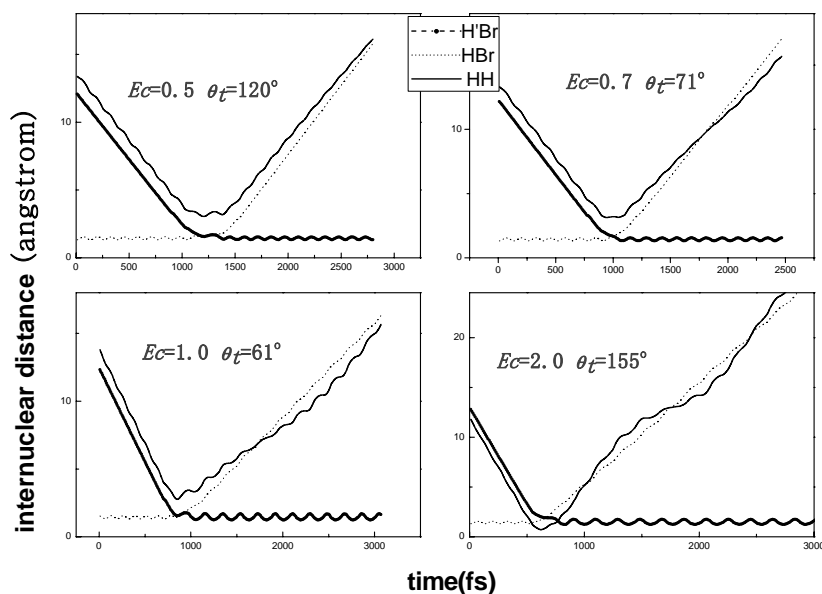

 图 5.3 碰撞能对 $\text{H} + \text{HBr} (\nu=0, j=0)$ 振动分布的影响

图 5.3 给出了碰撞能为 0.5、0.7、1.0、1.5、2.0 eV 时，反应 $\text{H}' + \text{BrH} (\nu=0, j=0)$ 的振动分布即产物 $\text{H}'\text{Br}$ 不同振动态 ν' 的积分反应截面。如图所示，当碰撞能增大时，产物最高振动态量子数增大，振动态相关的积分反应截面也增大，说明总的积分反应截面增大。但是，最可几振动态量子数始终为 $\nu'=0$ ，并且该态相关的积分反应截面随碰撞能增大而减小，表明振动态的相关的转动态数目减小。


 图 5.4 $\text{H} + \text{HBr} (\nu=0, j=0)$ 反应原子间距随反应时间的变化

为了探究反应机制的特点，我们绘出了碰撞能为 0.5, 0.7, 1.0 及 2.0 eV 时，所有反应轨线的 $\text{H}'\text{Br}$, HBr , and $\text{H}'\text{H}$ 原子间距随反应时间的变化。我们只发现了直接反应机制。我们任意找出了四条反应轨线绘在图 5.4。

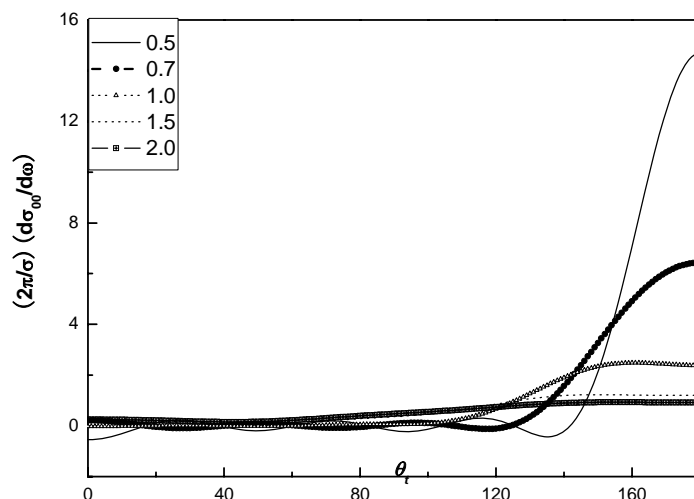
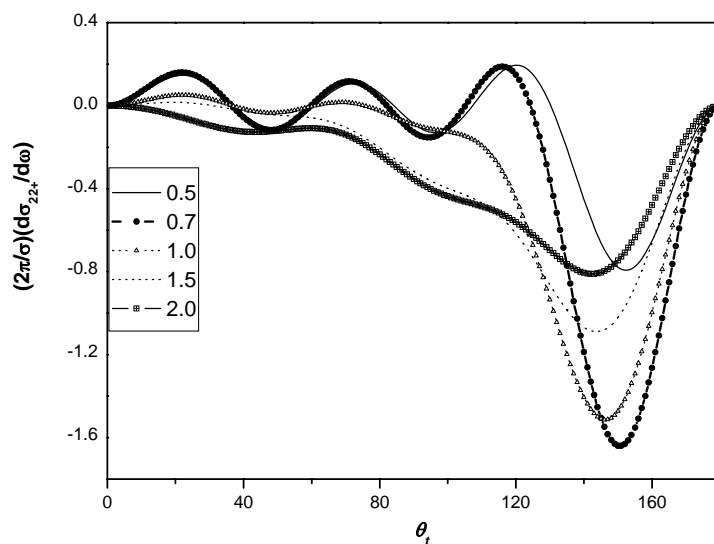

 图 5.5 PDDCSs $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega)$

图5.5绘出了极化微分反应截面PDDCSs $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega)$ ，只简单描述 $\mathbf{k}-\mathbf{k}$ 相关或者是产品的散射方向，与产物转动角动量 \mathbf{j}' 的定向和取向无关。很明显，产物分子主要是后向散射，弱的侧向和前向散射。正如书中^[101]所描述的，排斥势能面上产物分子倾向于后向散射，如果是LHL模型，即使是吸引型势能面上，产物分子也易表现出后向散射。所以作为典型的LHL质量组合， $\text{H}^+ + \text{BrH}$ 交换反应的产物 H^+Br 主要表现为后向散射，这与势能面的排斥性质也有关系；且当碰撞能增加时，向后散射的趋势变弱。


 图 5.6 PDDCSs $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega)$

如图 5.6 所示，五个碰撞能的 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega)$ 分布主要为负值，这说明产物在沿 y 轴的方向上有明显取向效应；另外五个分布分别在 θ_t 在 140° – 150° 范围内存在峰值，说明此处反应物转动角动量存在强烈的极化。当碰撞能从 0.5 增加到 0.7 eV 时，峰值增强，

且在碰撞能为 0.7eV 极化达到最大。当碰撞能继续增大时,极化变弱。当碰撞能高于 0.7eV 时,分布值都小于 0,说明产物分子转动角动量没有 x 轴极化的趋势。

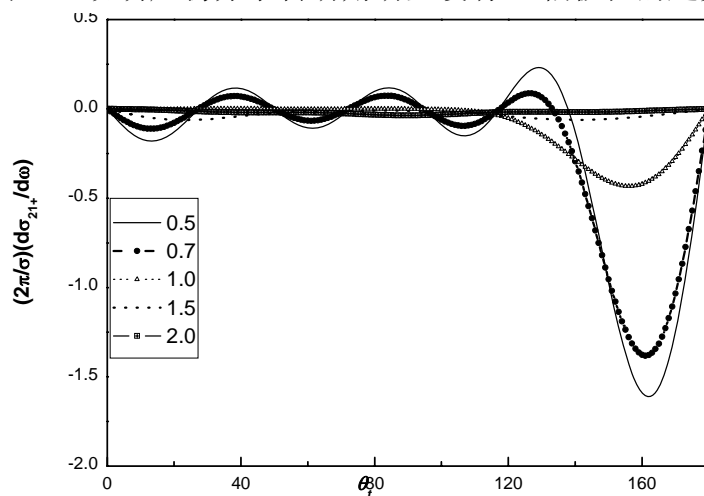


图 5.7 PDDCSs $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21+}/d\omega)$

如图 5.7 所示, $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21+}/d\omega)$ 分布主要为负值,这意味了产物在沿 $x+z$ 方向上有取向;在 θ_t 在 160° 时存在峰值,说明此处反应物转动角动量存在强烈的极化。当碰撞能为 0.5eV 时,极化最强,当碰撞能增大时,极化变弱。当碰撞能增加到 2eV 时,分布趋于各向同性。说明产物分子转动角动量没有 x 轴极化的趋势。当碰撞能低于 0.7eV 时, $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21+}/d\omega)$ 在 0 附近上下波动,说明产物分子转动角动量有沿 $x+z$ (小于 0) 及 $x-z$ (大于 0) 极化的趋势。

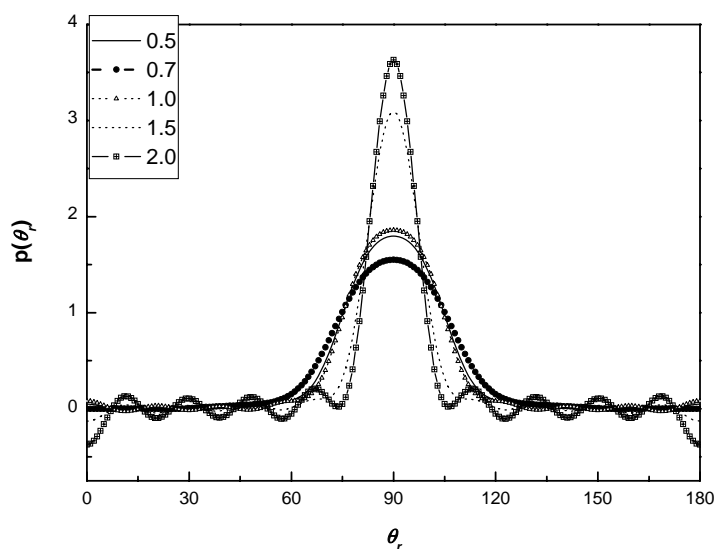


图 5.8 $P(\theta_r)$ 分布

图 5.8 及图 5.9 分别给出了 $P(\theta_r)$ 及取向因子 $\langle P_2(j',k) \rangle$ 。从图中看出, $P(\theta_r)$ 分布关于 $\theta_r = 90^\circ$ 对称且在 $\theta_r = 90^\circ$ 存在峰值, 说明取向分布关于 k 呈柱形对称分布, 且 j' 在与 k 垂直方向取向明显。当碰撞能为 0.7 eV 时, 峰值最低, 碰撞能继续增加时, 峰值变大, 当碰撞能为 2.0 eV 时, 峰值最大。说明当碰撞能增大时, j' 在与 k 垂直方向取向程度先增加后减小。这与图 5.9 所示取向因子 $\langle P_2(j',K) \rangle$ 随碰撞能变化趋势一致。这与韩克立^[35]等人预测的 LHL 质量组合相一致。

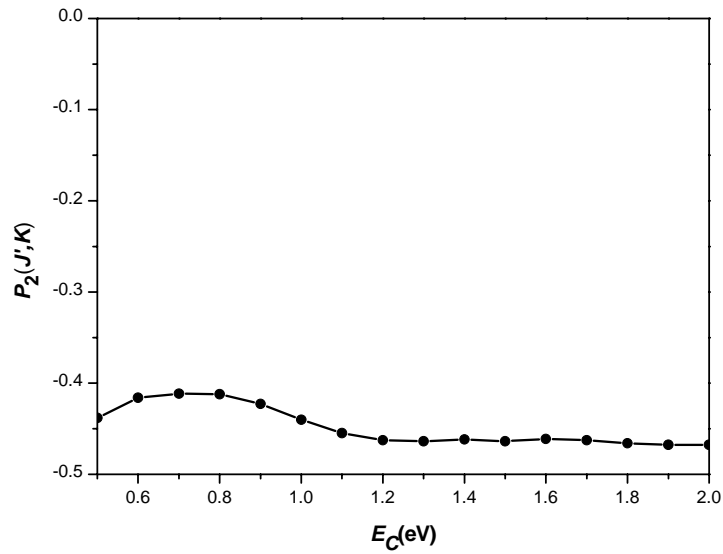


图 5.9 HBr 取向因子 $\langle P_2(j',k) \rangle$

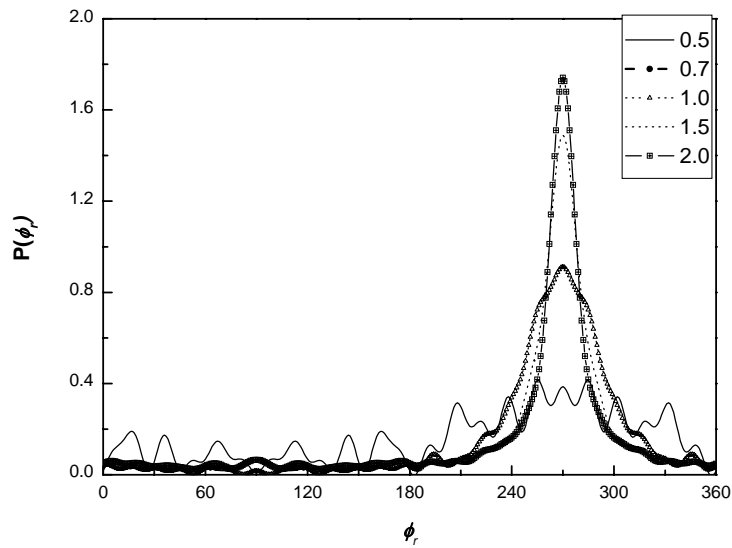


图 5.10 $P(\phi_r)$ 分布

图 5.10 给出 $P(\phi_r)$ 分布, 从图中可以看出 $P(\phi_r)$ 分布在 $\phi_r=270^\circ$ 存在一个明显峰值, 暗示产物 HBr 倾向于在平行于散射平面 $\mathbf{k}-\mathbf{k}'$ 的平面中转动, 且转动角动量沿 y 轴负方向定向。当碰撞能增加时, 峰变得高且窄, 说明定向效应变强且产物分子倾向于由平面外机制变为平面内机制。

5.5 提取反应速率常数及积分反应截面的计算

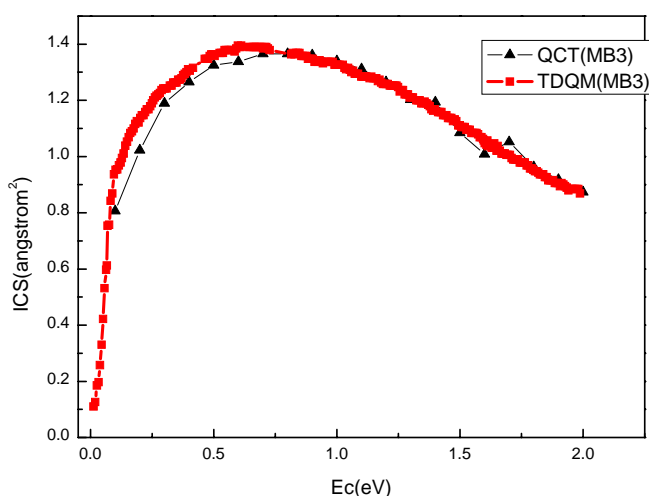


图5.12 H + HBr ($v=0, j=0$) 提取反应积分反应截面随碰撞能的变化

图5.12给出了 $\text{H} + \text{HBr} (v=0, j=0) \rightarrow \text{HH}^+ + \text{Br}$ 提取反应积分反应截面随碰撞能的变化。碰撞能选为 0.1-2.0 eV, 间隔为 0.1 eV。从图中可以看出本次准经典轨线计算的结果 (QCT(MB3)) 与张东辉¹⁴³等人基于 MB3 势能面采用量子方法计算的结果 (QM(MB3)) 符合很好。反应不存在阈能。积分反应截面随碰撞能增加先迅速增加而后减小。

采用准经典轨线方法计算了 $\text{H} + \text{HBr} (v=0, j=0) \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$ 反应的热速率常数。准经典轨线方法计算过程中, 总轨线数选为 10000 条, H 到 HBr 分子的间距选为 12 Å。

$$k_{v0j0} = \left(\frac{8}{\pi \mu k_b T} \right)^{\frac{1}{2}} (k_b T)^{-1} \int_0^{\infty} E e^{\frac{-E}{k_b T}} \sigma_{v0j0} dE = \left(\frac{8}{\pi \mu k_b T} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{(k_b T)^2}{k_b T} \sigma_{v0j0} \quad (5.3)$$

$$k(T) = \frac{\sum_{v_0 j_0} (2j_0 + 1) k_{v_0 j_0} e^{\frac{-E_{v_0 j_0}}{k_b T}}}{\sum_{v_0 j_0} (2j_0 + 1) e^{\frac{-E_{v_0 j_0}}{k_b T}}} \quad (5.4)$$

其中 $k = (\frac{2\mu E}{\hbar})^{\frac{1}{2}}$, E 为碰撞能, $\sigma_{v_0 j_0}$ 为积分反应截面, k_b 为玻尔兹曼常数, $E_{v_0 j_0}$ 为 HBr 分子的振转能。

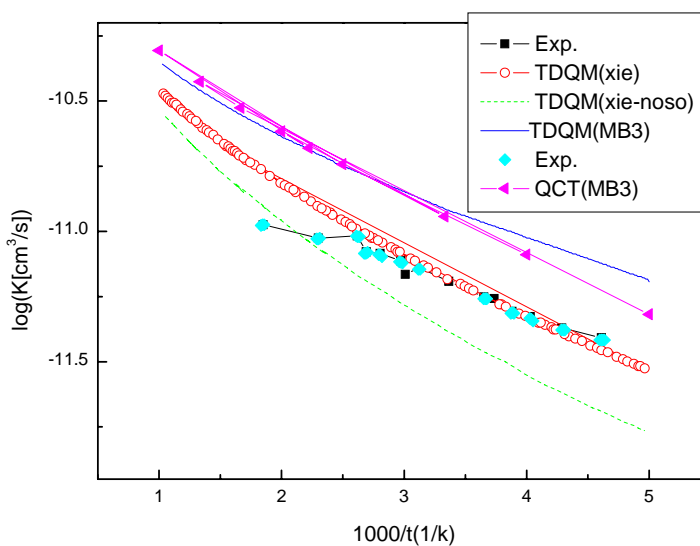


图 5.11 $\text{H} + \text{HBr} (v=0, j=0) \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$ 提取反应的速率常数

图 5.11 列出了我们采用准经典轨线计算的 $\text{H} + \text{HBr} (v=0, j=0) \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$ 提取反应的速率常数, 并与多组实验及理论结果进行了对比。从图中可以看出, 基于 MB3 势能面的含时量子波包计算的结果 (TDQM (MB3)) 与准经典轨线计算结果符合很好, 但是在低温下二者差距稍大, 这与计算方法的局限性有关。

5.6 小节

在本节中, 我们研究了碰撞能对 $\text{H}' + \text{BrH} (v=0, j=0) \rightarrow \text{H}'\text{Br} + \text{H}$ 交换反应的影响。当碰撞能增加时, 尽管产物平动能所占比例减少, 平动能始终占据能量中大部分比例, 振动能的比例变化不大, 且最可几振动态为 $v=0$, 显示了势能面的排斥性质。由于在反应路径上存在大约 0.42 eV 势垒, 反应存在阈值, 且反应基本上是直接反应机制。反应

表现为后向散射，与 LHL 模型及势能面排斥特征相符。且反应物分子 H^*Br 转动角动量取向与定向随碰撞能变化趋势明显。

第六章 KH 分子 $X^1\Sigma^+$ 及 $B^1\Pi$ 态可解析的势能函数及光谱常数

6.1 引言

很早以来, K 的氢化物就是实验和理论研究的热点问题。Yang 等人¹⁵⁰使用 $X^1\Sigma^+$ ($v'' = 4$) and $A^1\Sigma^+$ ($v'' = 26$) Rydberg-klein-Ree (RKR)势能曲线得到光谱常数。Giroud 等人¹⁵¹将 $X^1\Sigma^+$ RKR 势能曲线扩展到 $v'' = 14$ 。Hussein¹⁵²等人将 $X^1\Sigma^+$ 态势能曲线扩展到 $v'' = 23$ 。Zemke¹⁵³等人构建了 KH 分子 $X^1\Sigma^+$ 势能曲线, 并得到基态解离能为 $D_e=14772.7\pm0.6$ 。Jeung 等人¹⁵⁴发现价电子相关轻微减轻内层电子-价电子相关作用, 而内层电子-价电子相关作用对 KH 分子基态光谱作用明显。García¹⁵⁵等人采用 iterative difference dedicates configuration interaction(IDDCI)方法, 以 CAS-MP2 计算水平上计算了 $KH\Sigma^+$ 态最低的三条势能曲线, 所算光谱常数与实验值误差仅 0.1eV。Lee 等¹⁵⁶计算了 KH 分子 $^1\Sigma^+$ and $^3\Sigma^+$ 态势能曲线, 其中 K 原子解离到 4s-6p 态, 他发现这其中的大多数态势能曲线存在波动。Khelifi 等人¹⁵⁷采用全价相互作用方法研究了 KH 分子 $^1\Sigma^+$ 与 $^3\Sigma^+$ 态以 $[K(4s,4p,5s,3d,5p,4d,6s,\text{and }4f)+H(1s)]$ 为解离极限绝热及非绝热势能曲线, 他们计算了这些态的光谱常数, 其中 $B^1\Pi$ 共计算了 7 条振动能级。

如上所述, 尽管 KH 分子 $X^1\Sigma^+$ 态在实验和理论方面都得到了广泛研究, 但是到目前为止, 解析的势能函数 (APEF) 尚未发现。与 $X^1\Sigma^+$ 态被广泛关注相比, $B^1\Pi$ 态的有关研究较少。2009 年, Lee 等人¹⁵⁸第一次在实验测量了振转能级及光谱常数, 这些数据可以作为理论计算的参考。目前已有的理论值与实验值相差较大, 这些都说明尚有对该态进行精确的理论计算的空间。因此, 我们采用多组态相互作用及大基组计算了 $X^1\Sigma^+$ 及 $B^1\Pi$ 态势能曲线。计算过程中, 我们注意考虑了内层电子-价电子相关及活性空间效应。为方便进一步研究, 势能曲线被拟合成解析的势能函数。为了检测势能函数的质量, 我们基于势能函数计算了振转能级及光谱常数, 并于实验值进行了对比。

6.2 计算细节

本次计算, 我们先进了多态平均的 (MCSCF)方法, 然后采用 MRCI 方法进行从头算。基组为 K 采用 ECP10MDF¹⁵⁹, 说明 $1s^22s^22p^6$ 电子当作赝势处理, 基组(11s11p5d3f)只包含 $3s^23p^64s^1$ 电子作用。H 基组采用 aug-cc-pVQZ。计算过程中采用 Cs 对称性。

由于内层电子-价电子相关作用对包含碱金属及碱金属类似的两原子分子及团簇的光谱常数及解离能影响显著，因此在这些体系中考虑内层电子-价电子相关很关键。因此，为了获得高精度的重头算能量及研究不同的电子相关作用对 KH 分子性质的影响，我们计算时分别考虑了 K 原子三组不同电子相关：1.考虑 $3s^23p^64s^1$ ，2.包含 $3p^6$ ，3.只包含价电子 $4s^1$ 和两组不同的活性空间 1.包含 3d 轨道，2.不包含 3d 轨道。详细的计算方案见表 6.1。

表 6.1 计算方案

Scheme	Correlate electrons.	Closed orbitals	Active orbitals	uncontracted configurations
1	10	0,0,0,0	5,2,2,0	70055168
2	8	1,0,0,0	6,3,3,0	75300796
3	8	1,0,0,0	4,2,2,0	5505740
4	2(only valence)	2,1,1,0	5,2,2,0	2687
5	2(only valence)	2,1,1,0	3,1,1,0	2687

每条势能曲线包含 200 个重头算点，KH 分子间距从 1.2 Å 到 11.15 Å，间隔为 0.05 Å。势能函数选为 Murrel–Sorbie (MS)形式，表示如下

$$V(\rho) = -D_e \left(1 + \sum_{i=1}^n a_i \rho^i \right) \exp(-a_1 \rho) \quad (6.1)$$

其中 $\rho = R - R_e$ ， R_e 为平衡键长， R 为原子核之间的距离， D_e 为离解能， a_i 为拟合的参数。

为了检验拟合的解析势能函数是否能够精确地描述分子的势能曲线的特征，我们基于解析势能函数，计算了均方根误差。其具体形式为：

$$\text{RMS} = \sqrt{\frac{1}{M} \sum_{i=1}^M (V_{\text{MS}}(i) - V_{\text{ab-initio}}(i))^2} \quad (6.2)$$

其中 M 为势能曲线能量点的个数， V_{MS} 为势能函数输出的能量， $V_{\text{ab-initio}}$ 为通过从头算得到的能量。

解析势能函数与分子光谱常数的关系为：

$$B_e = \frac{h}{8\pi c \mu R_e^2} \quad (6.3)$$

$$\omega_e = \sqrt{\frac{f_2}{4\pi^2 \mu c^2}} \quad (6.4)$$

$$\alpha_e = -\frac{6B_e^2}{\omega_e} \left(1 + \frac{f_3 R_e}{3f_2}\right) \quad (6.5)$$

$$\omega_e \chi_e = \frac{Be}{8} \left[-\frac{f_4 R_e^2}{f_2} + 15 \left(1 + \frac{\omega_e \alpha_e}{6B_e^2}\right)^2 \right] \quad (6.6)$$

$$b_1 = \frac{R_e f_3}{3f_2}, \quad b_2 = \frac{R_e b_1 f_4}{4f_3}, \quad b_3 = \frac{R_e b_2 f_5}{5f_4}, \quad b_4 = \frac{R_e b_3 f_6}{6f_5} \quad (6.7)$$

$$\beta_e = -\frac{12B_e^4}{\omega_e^3} \left(\frac{19}{2} + 9b_1 + \frac{9b_1^2}{2} - 4b_2 \right) \quad (6.8)$$

$$\omega_e y_e = \frac{B_e^2}{2\omega_e} \left(10b_4 - 35b_1 b_3 - \frac{17b_2^2}{2} + \frac{225b_1^2 b_2}{4} - \frac{705b_1^4}{32} \right) \quad (6.9)$$

$$\gamma_e = \frac{6B_e^3}{\omega_e^2} \left(5 + 10b_1 - 3b_2 + 5b_3 - 13b_1 b_2 + \frac{15(b_1^2 + b_1^3)}{2} \right) \quad (6.10)$$

其中 f_2, f_3, f_4, f_5, f_6 分别为二次、三次、四次、五次、六次力常数, B_e 定义为转动常数, α_e 代表振转耦合常数, ω_e 是谐振频率, $\omega_e \chi_e$ 是一次非谐振频率, $\omega_e y_e$ 是二次非谐振频率, β_e 是一次离心畸变常数, γ_e 是二次转动常数。

振转能级则是通过解束缚态及准束缚态的薛定谔方程得到, 计算过程可通过 Le Roy's level 程序实现。

6.3 结果与讨论

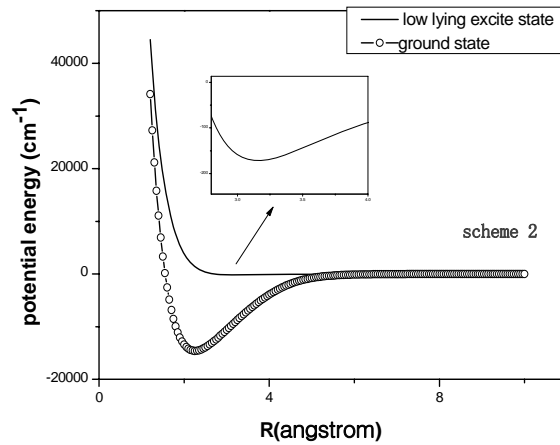


图 6.1 KH 分子 $X^1\Sigma^+$ 与 $B^1\Pi$ 势能曲线 (方案 2)

如图 6.1 所示, 从 $X^1\Sigma^+$ 到 $B^1\Pi$ 态, 解离能快速减小, 相应的势阱也迅速减小, $B^1\Pi$ 态势阱很浅, 只有将曲线局部放大, 才可将势阱看清。我们采用非线性方法将势能曲线拟合为 MS 函数, 拟合的参数及均方根误差见表 6.1-6.2。从表中看出, 均方根误差很小, 说明我们提供的 APEFs 可以作为研究光谱常数的基础。为了定量解析 $X^1\Sigma^+$ 和 $B^1\Pi$ 的特征, 我们基于 APEFs 计算了光谱常数及振转能级, 并将其分别列于表 6.3-6.6 中。

 表 6.1 KH 分子 $X^1\Sigma^+$ 态 MS 函数参数(a_i in \AA^i)

$X^1\Sigma^+$	Scheme 1	Scheme 2	Scheme 3	Scheme 4	Scheme 5
a_1	1.2951	1.6133	1.7649	1.6172	1.5642
a_2	-0.0833	0.3474	0.6510	0.4334	0.3561
a_3	0.1096	0.1331	0.2578	0.1676	0.1590
a_4	-0.1480	-0.0253	-0.0194	0.0459	0.0182
a_5	-0.0703	-0.0764	-0.1334	-0.0558	-0.0631
a_6	0.0747	-0.0018	-0.0089	-0.0385	-0.0184
a_7	-0.0203	0.0133	0.0261	0.0232	0.0157
a_8	0.0023	-0.0029	-0.0057	-0.0038	-0.0028
a_9	-9.0×10^{-5}	0.0002	0.0003	0.0002	0.0002
RMS	18.2	21.1	16.5	24.9	12.3

 表 6.2 KH 分子 $B^1\Pi$ 态 MS 函数参数(a_i in \AA^i)

$B^1\Pi$	Scheme 1	Scheme 2	Scheme 3	Scheme 4	Scheme 5
a_1	2.3171	2.6723	2.4193	1.4304	1.0263
a_2	0.4487	1.2039	0.8033	-0.9336	-1.4587
a_3	0.2338	0.7220	0.6829	0.7802	1.3871
a_4	0.1330	0.5032	0.5065	-0.2988	-0.7391
a_5	0.1198	0.1665	0.1881	0.1112	0.2026
a_6	0.0691	0.0157	0.0281	-0.0375	-0.0140
a_7	-0.0046	0.0024	-0.0071	0.0112	-0.0050
a_8	-0.0060	0.0051	-0.0014	-0.0018	0.0011
a_9	0.0011	0.0016	0.0008	0.0001	-6×10^{-5}
RMS	1.0	1.5	3.6	0.3	2.3

表 6.3 给出了我们采用五种不同的活性空间及内层-价电子相关组合计算得到的光谱常数。我们通过 Scheme 2 (考虑 $3p^64s^1$ 电子相关及活性轨道包含 3d) 计算的解离能 D_e 为 14589.5 cm^{-1} , 在所有理论计算结果中最接近实验值 14772.7 cm^{-1} 。通过 Scheme 2 及 Scheme 3 (考虑 $3p^64s^1$ 电子相关及活性轨道不包含 3d), 我们计算的平衡键长 R_e 约为 2.25

Å, 而通过 Scheme 4(价电子+3d 活性轨道)及 Scheme 5(仅价电子相关), 我们计算的 R_e 约为 2.23 Å, 均与实验值 2.2401 Å 吻合较好, 比前人所给出的数值更接近实验值。使用 Scheme 2 及 Scheme 3, 我们得到 B_e 数值 3.3783 cm^{-1} , 使用 Scheme 1($3s^23p^64s^1+3d$ 活性轨道), 我们得到 B_e 数值 3.4558, 均与实验值 3.41895。使用 Scheme 1, 我们计算的 ω_e 为 982.7 cm^{-1} , 与 García 等人计算的结果很接近, 该值最接近实验值。但是我们通过 schemes 2,3 计算的非谐振频率 $\omega_e x_s$ 比 García 等人计算结果要好很多。我们使用 scheme 2, 3 计算的 α_e 与实验结果符合很好。目前, 我们尚未发现其他理论计算的 α_e 结果。整体说来, 我们通过 scheme 2, 3 计算的光谱常数比其它方案及其他理论结果要好。

 表 6.3 KH 分子 $X^1\Sigma^+$ 光谱常数

	$D_e(\text{cm}^{-1})$	$R_e(\text{Å})$	$B_e(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$\omega_e x_e(\text{cm}^{-1})$	$\alpha_e(\text{Å})$
Scheme 1	15267.1	2.2284	3.4558	982.7	13.7	0.093
Scheme 2	14589.5	2.2536	3.3783	977.3	16.3	0.091
Scheme 3	15242.1	2.2537	3.3783	973.7	15.6	0.094
Scheme 4	14529.0	2.3329	3.1523	933.8	17.2	0.086
Scheme 5	14505.8	2.3324	3.1537	929.2	16.8	0.087
^b Hussein(Expt.)	^a 14772.7	2.2401	3.41895	986.65	15.8446	0.094394
^c García	15808.34	2.265		987.3	14.79	
^d Jeung	12905.0	2.27		994		
^e Khelifi et al	14365.0	2.2173				
^f Lee	15066	2.38				

^aReference 150, ^bReference 152, ^cReference 155, ^dReference 154, ^eReference 157, ^fReference 156.

为了进一步验证这些计算方案, 我们进一步计算了 $X^1\Sigma^+$ 态的振动能级。计算结果与 Hussein 等人实验结果都列在表 6.4 中。为了定量的估测理论计算结果与实验数据的差值, 我们计算了不同方案的振动能级与实验结果的均方根误差及 percent 误差。我们通过 Scheme 2 计算的振动能级与实验值间的均方根误差及 percent 误差是最小的, 说明 Scheme 2(考虑 $3p^64s^1$ 电子相关及活性轨道包含 3d) 可以提供最好的计算水平。我们通过 Scheme 1(考虑 $3s^23p^64s^1$ 电子相关及活性轨道包含 3d) 计算的误差比 Scheme 2, 3 要大。Scheme 1 与 Scheme 2 相比, 只是多考虑了 $3s^2$ 电子, 说明包含 $3s^2$ 电子参与激发构成组态空间过多强调了内层-价电子相关作用。Scheme 4, 5 的误差明显比 Scheme 2, 3 大, 说明仅考虑价电子不能充分的描述电子间的相互作用。

表 6.4 KH 分子 $X^1\Sigma^+$ 振动能级

V	Scheme 1	Scheme 2	Scheme 3	Scheme 4	Scheme 5	Hussein ^a
0	489.1	485.1	483.8	462.7	460.7	490.0799
1	1445.6	1430.8	1428.0	1363.1	1357.4	1445.9460
2	2377.3	2346.4	2345.1	2231.9	2223.4	2372.0117
3	3285.4	3233.2	3237.0	3071.0	3060.5	3268.9001
4	4170.6	4092.2	4105.2	3882.2	3870.3	4137.1550
5	5033.1	4924.5	4950.5	4666.9	4654.3	4977.3077
6	5872.9	5730.5	5773.5	5426.5	5413.6	5789.8479
7	6689.8	6510.6	6574.3	6162.1	6149.2	6575.1859
8	7483.3	7265.0	7352.8	6874.4	6861.6	7333.6301
9	8252.5	7993.6	8108.5	7563.8	7551.1	8065.3740
10	8996.7	8696.0	8840.8	8230.5	8218.1	8770.4781
11	9714.7	9371.6	9548.6	8874.6	8862.1	9448.8363
12	10405.0	10019.6	10230.9	9495.7	9483.1	10100.1221
13	11066.2	10639.0	10886.2	10093.3	10080.2	10723.7138
14	11696.1	11228.3	11512.6	10666.4	10652.7	11318.5972
15	12292.6	11785.9	12108.3	11214.2	11199.5	11883.2384
16	12852.7	12309.6	12670.5	11735.1	11719.2	12415.4080
17	13372.7	12796.7	13196.1	12227.4	12209.9	12911.9331
18	13848.0	13243.6	13681.1	12688.8	12669.4	13368.3517
19	14271.8	13645.5	14120.2	13116.3	13094.7	13778.4686
20	14634.1	13995.7	14505.8	13506.0	13482.0	14133.8621
21		14283.7	14826.6	13852.7	13825.5	14423.4918
22		14491.0	15062.3	14148.1	14116.9	14633.7253
23		14595.0	15182.8	14379.1	14340.9	14749.3488
24			15232.8	14520.6	14463.9	
RMS	282.9	89.5	192.4	512.3	527.9	
Percent error	0.03~3.5%	0.79~1.09%	0.01~2.9%	0.22~10.2%	2.80~6.5%	

^aReference 152

表 6.5 KH 分子 $B^1\Pi$ 光谱常数

	D_e	R_e	B_e	ω_e	$\omega_e x_e$	α_e
Scheme 1	259.2	3.0468	1.8659	199.1	39.4	0.4
Scheme 2	171.4	3.1598	1.7475	167.6	47.3	0.4
Scheme 3	198.1	3.1505	1.7544	170.4	47.3	0.4
Scheme 4	95.1	3.4305	1.5193	113.3	42.0	0.5
Scheme 5	95.8	3.4221	1.5264	115.5	45.6	0.5
^a Ross et al	293.1	3.146		155.3		
^b Khelifi et al.	801	2.8258		246.4		
^c Expt.	185	3.345		107.4		

表 6.5 给出了 KH 分子 $B^1\Pi$ 光谱常数。我们通过五种方案计算出的 D_e 在 95.1~259.2 cm^{-1} 范围内。通过 scheme 2 及 scheme 3, 我们分别得出 D_e 为 171.4 及 198.1 cm^{-1} , 与实验值 185 cm^{-1} 符合的很好, 比 Ross¹⁶⁰ 计算的 293.1 及 Khelifi 801 cm^{-1} 要好很多。我们使用 scheme 2, 3 计算的 R_e 与 Ross 计算的结果很接近, 比 Khelifi 计算的结果更接近实验值。但是, 我们通过 scheme 4, 5 计算的 R_e 与实验值非常接近, 仅相差 0.077 Å。实验给出的 $B^1\Pi$ 光谱常数有限, 我们只找到了 ω_e 。我们通过 scheme 2 及 scheme 3 计算的 ω_e 分别为 167 及 170 cm^{-1} 与实验值 107.4 相差较大。Ross 及 Khelifi 计算的结果分别为 155 及 246 cm^{-1} , 同样与实验值差别较大。但是我们通过 scheme 4 及 scheme 5 计算的结果分别为 113 及 115 cm^{-1} , 与实验值符合较好。但是, 这并不能说明 scheme 4, 5 比 scheme 2, 3 更适合描述 $B^1\Pi$ 特征。在下文, 我们通过 $B^1\Pi$ 振动能级 (基于势能函数计算得到) 拟合出 ω_e , 结果与实验结果非常接近。

基于 APEFs, 我们计算了 $B^1\Pi$ 态振转能级, 并与实验值进行了对比。结果见表 6.6。从图中可以看出, 通过 scheme 2, 3 计算的能级与实验值之间的均方根误差分别为 226, 372 比通过其他方案得到的误差最小。但是这两个均方根误差数值较大, 这是由于这些振转能级是以 $X^1\Sigma^+$ 态最低点为零能量点, 计算时需要 $E(v, J)$ 加上 $X^1\Sigma^+$ 与 $B^1\Pi$ 的能级间隔得到。计算得到的能级间隔与实验值之间的差距 (差距一般较大) 导致了较大的均方根误差。

为了更加清楚的验证本次计算的 APEFs, 我们将转动能级 $T(v, J)$ ($J=1-7$), 拟合为 $T(0, J) = A_{00} + A_{01}(J(J+1)-1) + A_{02}(J(J+1)-1)^2$ 形式, 从而得到三个 Dunham-type 系数。通过三个系数, 我们计算出 ω_e 及 D_0 , 实验所得 B_e , ω_e 及 D_0 就是通过该中方法得到。结果详见表 6.7。从表中可以看出: 在这里, 我们通过 scheme 2 及 scheme 3 得到的 ω_e , D_0 与实验结果非常接近, 通过 scheme 4 及 scheme 5 得到的结果比实验结果小很多。但是此处的 ω_e 与表 6.5 中给出的结果相差较远, 很明显这是由于两次计算方法不同导致的。如果按照实验方法, 基于 scheme 2 及 scheme 3 得到的振转能级, 我们可以拟合出与实验值非常接近的光谱常数。为了进一步验证 APEFs, 我们使用 scheme 2, 3 计算了 $B^1\Pi$ 态 $v=0$ 与 $X^1\Sigma^+$ 态 $v=0, 1$ 之间 P、R、Q 支跃迁频率, 并于实验值¹⁵⁸ 进行了比较。结果见表 6.8。为了排除 $X^1\Sigma^+$ 与 $B^1\Pi$ 的能级间隔的影响, 更好地检测振转态跃迁频率, 我们把实验值 $J=1$ 作为基准。真如我们预料, 我们计算的结果与实验值之间的误差很小, 误差范围仅为在 0.1 到 0.95 cm^{-1} 。从这里可以看出, 通过 scheme 2, 3 均可以很好地描述

$B^1\Pi$ 态的光谱性质。如果考虑到两种方案对 $X^1\Sigma^+$ 态光谱性质的影响, 无疑 scheme 2 是最好的选择。从这里也可以看出, 增加活性轨道 3d 对 KH 分子光谱性质的影响远比内层-价电子相关效应的影响小。

表 6.6 KH 分子 $B^1\Pi$ 振转能级

Scheme1		Scheme2		Scheme3		Scheme4		Scheme5		Expt ^a .
J	E(0,J)	T(0,J)	E(0,J)	T(0,J)	E(0,J)	T(0,J)	E(0,J)	T(0,J)	E(0,J)	T(0,J) ^a
0	89.21	28108.03	71.80	27456.38	72.64	28054.89	50.42	25960.97	46.57	25939.11
1	92.50	28111.32	74.74	27459.31	75.61	28057.86	52.65	25963.20	48.94	25941.48
2	99.071	28117.89	80.59	27465.16	81.53	28063.78	57.07	25967.62	53.64	25946.17
3	108.87	28127.69	89.29	27473.87	90.34	28072.58	63.61	25974.16	60.57	25953.11
4	121.84	28140.66	100.77	27485.34	101.95	28084.20	72.14	25982.69	69.61	25962.14
5	137.88	28156.70	114.89	27499.46	116.24	28098.49	82.43	25992.98	80.51	25973.04
6	156.89	28175.70	131.48	27516.05	133.04	28115.29	94.09	26004.64	92.88	25985.41
7	178.69	28197.51	150.27	27534.85	152.12	28134.37	105.99	26016.53	105.82	25998.36
8	203.09	28221.91	170.87	27555.45	173.13	28155.38		--		
9	229.80	28248.62	192.42	27576.99	195.55	28177.80		--		
10	258.39	28277.21			218.39	28200.64				
11	288.03	28306.85			239.43	28221.68				
12	317.55	28336.37								
RMS		430.01		226.20		372.73		1730.83		1751.12
J	E(1,J)	T(1,J)	E(1,J)	T(1,J)			E(1,J)	T(1,J)	E(1,J)	T(1,J)
0	203.87	28222.69	150.20	27534.77	155.37	28137.62	88.72	25999.27	88.52	25981.05
1	206.13	28224.95	151.97	27536.54	157.32	28139.56	89.75	26000.29	89.72	25982.25
2	210.59	28229.41	155.44	27540.02	161.16	28143.41	91.90	26002.24	92.03	25984.57
3	217.17	28235.98	160.48	27545.06	166.84	28149.08	94.35	26004.89	95.30	25987.84
4	225.71	28244.53	166.83	27551.40	174.20	28156.44	97.38	26007.93	99.26	25991.79
	235.97	28254.80			183.05	28165.30	50.42	25960.97		
	247.68	28266.49			193.12	28175.37				
	260.27	28279.09			203.91	28186.16				
					E(2,J)	T(2,J)				
					193.77	28176.01				
					195.87	28178.11				
					198.65	28180.90				

^areference 158.

$E(v,J)$ $B^1\Pi$ 振转能级($B^1\Pi$ 能量最低点为能量零点)

$T(v,J)$ $B^1\Pi$ 振转能级($X^1\Sigma^+$ 能量最低点为能量零点)

表 6.7 KH 分子 $B^1\Pi$ Dunham-type 系数

	Scheme 1	Scheme 2	Scheme 3	Scheme 4	Scheme 5	Expt. ^a
A_{00}	28109.668	27457.824	28056.360	25961.921	25940.169	27682.657
$A_{01}=B_e$	1.64913	1.47480	1.49045	1.15540	1.21570	1.5322
$A_{02}=D_{rot}$	-0.00094	-0.00135	-0.00131	-0.00292	-0.00284	-0.001203
$\omega_e=\text{sqrt}(4B_e^3/D_{rot})$	138.2	97.5	100.5	46.0	50.3	109.1
D_0	190.1	122.7	147.9	72.1	70.7	131.4

^areference 158

表 6.8 $B^1\Pi(v,J)$ 与 $X^1\Sigma^+v$ (作为下标)态间 P, R and Q 跃迁频率 (cm^{-1})

	$Q(0,J)_0$			$P(0,J)_0$			$R(0,J)_0$		
J	Scheme2	Scheme3	Exp. ^a	Scheme2	Scheme3	Exp.	Scheme2	Scheme3	Expt.
1	27187.30	27187.30	27187.30	27173.87	27173.87	27173.87	27194.08	27194.08	27194.08
2	27179.82	27179.89	27179.95	27159.73	27159.81	27159.64	27193.26	27193.33	27193.43
3	27168.54	27168.72	27168.71	27141.81	27142.0	27141.87	27188.64	27188.81	27188.97
4	27153.38	27153.71	27153.80	27120.03	27120.36	27120.21	27180.13	27180.45	27180.76
5	27134.25	27134.76	27134.87	27094.28	27094.81	27094.53	27167.62	27168.12	27168.51
6	27110.97	27111.72	27111.88	27064.41	27065.18	27064.87	27150.95	27151.68	27152.24
7	27083.31	27084.36	27084.62	27030.19	27031.27	27030.74	27129.87	27130.91	27131.68
RMS	0.67	0.13		0.30	0.27		0.95	0.41	

	$Q(0,J)_1$			$P(0,J)_1$			$R(0,J)_1$		
J	Scheme2	Scheme3	Exp.	Scheme2	Scheme3	Exp.	Scheme2	Scheme3	Exp.
1	26231.64	26231.64	26231.64	26218.60	26218.60	26218.60	26238.24	26238.24	26238.24
2	26224.51	26224.58	26224.65	26204.99	26205.07	26204.97	26237.60	26237.67	26237.71
3	26213.76	26213.94	26214.04	26187.77	26187.96	26187.69	26233.33	26233.50	26233.63
4	26199.31	26199.64	26199.70	26166.87	26167.21	26166.89	26225.34	26225.67	26225.93
5	26181.05	26181.58	26181.57	26142.18	26142.72	26142.37	26213.54	26214.05	26214.38
6	26158.82	26159.59	26159.76	26113.54	26114.320	26113.85	26197.75	26198.49	26198.97
7	26132.40	26133.47	26133.62	26080.73	26081.82	26081.36	26177.73	26178.78	26179.37
RMS	0.64	0.10		0.28	0.33		0.88	0.33	

^areference 158

6.4 结论

在本章中我们选择不同的电子相关及活性空间计算了 $X^1\Sigma^+$ 与 $B^1\Pi$ 态势能函数。基于这些势能函数, 我们计算了两个态的光谱常数及振转能级, 并与实验结果进行了比较。考虑 $3p^6 4s^1$ 电子相关及活性轨道包含 $3d$ 计算出的势能函数可以很好的描述 $X^1\Sigma^+$ 与 $B^1\Pi$ 态分子的性质。我们还通过拟合 $B^1\Pi$ 态转动能级得到 Dunham-type 系数, 并计算出谐振频率, 结果与实验值符合得很好, 但是该方法计算的结果与使用势能函数微分计算

出的结果差距较大。与后种计算方法相比, Dunham-type 系数方法比较粗糙, 所以通过该种方法得到的实验结果精确度稍低。所以, 我们期待更为精确的实验结果来检测我们的势能函数。

第七章 总结与展望

本文基于 *ab initio* 理论构建了 $\text{He}+\text{H}_2^+$ 和 He_2+H^+ 离子分子反应的从头算势能面及 KH 分子 $X^1\Sigma^+$ 及 $B^1\Pi$ 势能函数；利用准经典轨线方法研究了不同初始条件下， $\text{He}+\text{H}_2^+$ 、 $\text{He}+\text{HeH}^+$ 及 $\text{H}+\text{HBr}$ 反应的动力学性质。

构造 HeH_2^+ 体系基态 ($1^1A'$) 从头算势能面时，我们运用多参考组态相互作用 (MRCI) 方法及 aug-cc-pV5Z 基组计算了 8840 个从头算点。我们采用多体展开法及 AP 函数进行拟合，拟合误差为 0.0677 Kcal/mol。为检测势能面的可靠性我们采用准经典轨线方法计算了 $\text{He}+\text{H}_2^+ \rightarrow \text{HeH}^++\text{H}$ 反应在碰撞能为 0-2 eV，反应物分子处于 $v=0-3$ 四个不同振动态下的积分反应截面，并与实验及量子结果进行了对比。我们计算的结果比其它理论结果更接近实验结果，这充分说明了我们构建的势能面精确可信，可作为动力学计算的基础。在本次工作中，我们在如何选择合适的活性轨道这一问题进行了多次尝试，我们计算了 ($R_{\text{HeH}^+}=2 \text{ bohr}, R_{\text{HH}^+}=2 \text{ bohr}, \theta=180^\circ$) 在不同活性空间下的能量。分析发现，当活性轨道数选为某值时，再增加轨道数，能量变化可忽略不计。最终选取该活性轨道进行大规模的从头算。

构建 $\text{HeH}^+(X^1\Sigma^+)+\text{He}$ 交换反应势能面时，我们采用 d-aug-cc-pV5Z 基组及 MRCI 方法共计算了 16789 个 $1^1A'$ 态点。我们采用非线性最小二乘法拟合了 15682 个能量低于 10000cm^{-1} 的点。拟合的均方根误差为 17.1 cm^{-1} ，远小于 Panda 等人的误差值。为检测拟合的准确度，我们通过势能面输出了多个能量高于 10000cm^{-1} 点的能量，并计算了与原从头算能量的差值，这些差值都在 30 cm^{-1} 之内。在这次工作中，我们采用多种方法验证了势能面的精确度：我们基于两体项的势能曲线计算了光谱常数并与实验结果进行了对比；计算了 $1^1A'$ 解离极限 $\text{H}^++\text{He}+\text{He}$ 与 $\text{H}+\text{He}^++\text{He}$ 的能级间隔；我们通过势能面计算出了稳定点与从头算优化的结果及其他理论结果进行了对比；绘出了势能面的等势线图及最小反应路径图，并与 Panda 等人绘制的结果进行了比较，我们提供的反应路径在解离区域更加平滑；我们进一步计算了 $\text{He}' + \text{H}^+\text{He} (v=0, 1, 2, j=0) \rightarrow \text{He}'\text{H}^+ + \text{He}$ 的积分反应截面，并与量子结果进行了对比。结果发现，我们提供的结果与实验或量子结果都符合很好，充分说明了我们构建的势能面的精确性。

在对 KH 分子从头算时，我们采用多态平均的 MCSCF 方法优化波函数，然后采用

MRCI 方法进行能量计算。基组 K 采用 ECP10MDF, H 采用 aug-cc-pVQZ 基组。计算过程中, 我们着重考虑了 K 原子三组不同电子相关: 1. 考虑 $3s^23p^64s^1$, 2. 考虑 $3p^64s^1$, 3. 只包含价电子 $4s^1$ 和两组不同的活性空间 1. 包含 3d 轨道, 2. 不包含 3d 轨道对从头算能量的影响。势能曲线被拟合解析的势能 Murrell-Sorbie 函数。我们基于势能函数计算了 $X^1\Sigma^+$ 及 $B^1\Pi$ 振转能级及光谱常数, 并与实验值进行了对比。对于 $B^1\Pi$ 态, 我们采用 Dunham-type 系数方法将转动能级 $T(v, J)$ ($J=1-7$) 进行拟合, 从而得到了光谱常数 ω_e 。两次计算的 ω_e 相差较大, 通过分析得知, 实验结果精确度稍低。为了进一步验证势能函数, 我们还计算了 $B^1\Pi$ 态 $v=0$ 与 $X^1\Sigma^+$ 态 $v=0, 1$ 之间 P、R、Q 支跃迁频率, 与实验值相比, 误差范围仅为 $0.1-0.95\text{cm}^{-1}$ 。

基于 Ramachandran 等人构建的 HeH_2^+ 基态势能面, 我们采用准经典轨线方法, 首先研究了反应物 HeH^+ 振动激发对交换反应 $\text{H}'+\text{HeH}^+\rightarrow\text{H}+\text{HeH}'$ 的及提取反应 $\text{HeH}^++\text{H}\rightarrow\text{He}+\text{H}_2^+$ 两个反应通道动力学性质的影响, 我们计算了当反应物的振动量子数分别为 $v=0, 1, 2$ 时, 两个反应通道的反应物的振动能、转动能、平动能在总能量中的比例, 反应物的振动、转动分布, $\text{PDDCS } (2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_t)$, $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_t)$, $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_t)$, $P(\theta_r)$ 和 $P(\phi_t)$ 分布。结果表明, 提取反应产物 H_2^+ 表现出比 HeH^+ 更明显的转动取向/定向效应。虽然提取反应 $\text{H}+\text{HeH}^+(v=0, 1, 2, j=0)\rightarrow\text{H}_2^++\text{He}$ 的路径上有一个相对于产物 H_2^+ 约为 0.34eV 的势阱且势阱易导致较弱的转动取向/定向, 但是该势阱并没有显著影响到 H_2^+ 的转动取向/定向程度, 因为该反应放热 0.75eV 且碰撞能为 1.5eV , 产物分子很容易克服势阱的作用。反应物的振动激发对交换反应 $\text{H}'+\text{HeH}^+\rightarrow\text{H}'+\text{HeH}'$ 的影响比提取反应 $\text{HeH}^++\text{H}\rightarrow\text{He}+\text{H}_2^+$ 显著。然后, 我们研究了 $\text{HeH}+\text{H}^+/\text{HeD}+\text{H}^+/\text{HeT}+\text{H}^+$ 的同位素效替代对提取反应立体动力学性质的影响, 反应表现出明显的同位素效应。

$\text{He}' + \text{H}^+\text{He} \rightarrow \text{He}'\text{H}^+ + \text{He}$ 是典型的离子分子反应, 属于 HLH 质量组合。在该反应的最小反应路径上有一个约为 0.577eV 的势阱, 易生成寿命的络合物。我们详尽研究了反应物的碰撞能、振动能、转动能及同位素取代对交换反应 $\text{He} + \text{H}^+\text{He} \rightarrow \text{HeH}^+ + \text{He}$ 的影响。首先, 我们研究了碰撞能为 $E_c = 0.05\text{eV}$ 、 0.1eV 、 0.2eV 、 0.3eV 、 0.5eV 的动力学性质。我们发现, 反应机制与碰撞能有关: 当碰撞能较小时, 反应以间接反应为主, 反应时间较长; 当碰撞能增加时, 直接反应机制比例增加, 间接反应机制比例减小, 反应时间减小; 反应物的振转分布的积分反应截面也随碰撞能的增加而减小, 产物 $\text{He}'\text{H}^+$

的振动态主要是在 $v=0$ ，只有当碰撞能 E_c 高于 0.2eV 时，产物才以很小的几率出现在第一振动激发态，这主要是因为两个态的能级间隔较大，导致反应物分子离子较难激发造成的；反应物分子离子转动态最可几分布为 $j=1$ ，当碰撞能增加时，最可几分布的积分反应截面逐渐减小；产物分子表现为强烈的前向散射，转动角动量 j' 在与 k 平行的方向上及 y 轴的方向上取向明显，反应物分子倾向于在与 k 垂直的平面内转动；当碰撞能增加时，前向散射及取向及定向效应增强。接下来，我们研究了振动能、转动能及同位素取代对交换反应立体动力学性质的影响。计算时选取碰撞能为 0.2eV。研究表明 He^+H^+ 产物表现为明显的前向散射；产物分子转动角动量 j' 沿 y 轴方向有明显的取向且定向于 y 轴的正方向，当反应物分子振动能或是转动能或被同位素取代后反应物分子质量增加时，前向散射效应增强；产物分子转动角动量 j' 在与 k 平行的方向上取向减弱，在与 k 垂直方向上取向增强；沿 y 轴方向取向及定向效应增强。总体说来，碰撞能、振动能对反应的影响较为显著，转动能对反应的影响不明显。

关于 H_2Br 体系，基于 Kurosaki 等人构建的 MB3 势能面，我们研究了碰撞能对 $\text{H} + \text{HBr} (v=0, j=0) \rightarrow \text{H} + \text{H}^+\text{Br}$ 交换反应的影响并计算了 $\text{H} + \text{HBr} (v=0, j=0) \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$ 反应的热速率常数及积分反应截面。关于对交换反应，首先，我们研究了碰撞能对标量性质的影响，通过计算碰撞能在 0.5 - 2.0 eV 范围内的积分反应截面、能量分支比、产物 H^+Br 的振动分布，我们发现碰撞能为 0.5eV 时的积分反应截面很接近于零，一旦碰撞能克服俞能的阻碍作用，积分反应截面随碰撞能增加迅速增大；当碰撞能增加时，平动能的比例显著减小，转动能的比例明显增大，振动能的比例变化不太大。尽管平动能比例一直减小，碰撞能始终占据能量中的最大比例，显示了势能面的排斥性；反应 $\text{H}^+ + \text{BrH} (v_0=0, j_0=0)$ 的最可几振动态量子数始终为 $v'=0$ ，并且该态相关的积分反应截面随碰撞能增大而减小；通过绘制的 H^+Br , HBr , and H^+H 原子间距随反应时间的变化。我们只发现了直接反应机制，这是与该反应的路径上有一个高为 12.8Kcal/mol 的势垒有关。接着，我们研究了反应的立体动力学性质。当碰撞能增加时，反应物分子的后向散射效应及转动角动量 j' 沿 y 轴的取向效应变弱。

本文所开展工作的不足为 (1) 在势能面的构建过程中，限于计算资源，从头计算的取点还不够广泛，主要特征已经复现出来，但有些细节还需改进。(2) 我们现在采用的动力学方法是准经典轨线方法，与量子方法还相比，对量子效应的反应不够充分，以后可采用量子方法来研究体系的动力学性质。(3) 立体的动力学性质涉及部分碰撞能量区域和振动态，还需要更大范围的研究方能全面理解这个离子分子反应的机理。

参考文献

- [1] H. B. Schlegel, Exploring Potential Energy Surfaces for Chemical Reactions: An Overview of Practical Methods[J], J. Comput. Chem. **2003**(24), 1514-1527.
- [2] A. C. Hurley, Introduction to the Electron Theory of Small Molecules [M], (Aca-demic Press: London, 1976).
- [3] M. Born and J. R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln [J], Ann. Phys. 1927, **389**(20), 457-484.
- [4] C. C. J. Roothaan, New Developments in Molecular Orbital [J], Rev. Mod. Phys. 1951, **23** (2), 69-89.
- [5] J. A. Pople and D. L. Beveridge, Approximate Molecular Orbital Theory [M], (McGraw-Hill, New York, 1970).
- [6] C. D. Sherrill and H. F. Schaefer, The Configuration Interaction Method: Advances in Highly Correlated Approaches [J], Adv. Quant. Chem.1999 **34** (3), 143-269.
- [7] T. Helgaker, P. Jorgensen, and J. Olsen, Molecular Electronic-Structure Theory [M], (Wiley, Chichester, 2000).
- [8] G. Jolicard, C. Leforestier, and E. J. Austin, Resonance states using the optical potential model. Study of Feshbach resonances and broad shape resonances [J], J. Chem. Phys.1987, **88** (2), 1026-1032.
- [9] J. L. Jackson and R. E. Wyatt, Fast determination of resonance states in atomic collisions [J], Chem. Phys. Lett 1970, **4**(10), 643-645.
- [10] F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry [M] (John Wiley Sons, 2007).
- [11] A. C. Wahl and G. Das, Methods of Electronic Structure Theory [M], (Plenum Press, New York, 1977).
- [12] B. O. Roos, in Ab Initio Methods in Quantum Chemistry [M], edited by K. Law- ley (Wiley, New York, 1987), p. 399.
- [13] B. O. Roos, P. R. Taylor, and P. E. M. Siegbahn, A complete active space SCF method (CASSCF) using a density matrix formulated super-CI approach [J], Chem. Phys. **48**(2), 157-173 (1980).

- [14] H. J. Werner, P. J. Knowles, An efficient internally contracted multiconfiguration–reference configuration interaction method [J], J. Chem. Phys. 1988, **89**(9), 5803-5814.
- [15] H. J. Werner, in *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry*, edited by K. Lawley (Wiley, New York, 1987), p. 1.
- [16] P. E. M. Siegbahn, The externally contracted CI method applied to N₂ [J], Int. J. Quantum Chem. **23**(6), 1869-1889 (1983).
- [17] P. E. M. Siegbahn, Direct configuration interaction with a reference state composed of many reference configurations [J], Int. J. Quantum. Chem. **18**(5), 1229 (1977).
- [18] J. H. van Lenthe, J. G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt, and F. B. van Duijneveldt, in *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry* [M], edited by K. Lawley (Wiley, New York, 1987), p. 521.
- [19] H. Szichman and M. Baer, Quantum mechanical treatment of the H₂ + OH \rightleftharpoons H + H reactions. Calculations of cross sections and rate constants [J], Chem. Phys. Lett. **242**(3), 285-290 (1995).
- [20] N. Moiseyev, Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics [J], Mol. Phys. **37**(6), 1621-1630 (1979).
- [21] O. Atabek and R. Lefebvre, Multichannel Siegert quantization with complex rotated coordinates: Application to molecular resonances [J], Phys. Rev. **22**(5), 1817 (1980).
- [22] H. J. Werner and E. A. Reinsch, The self - consistent electron pairs method for multiconfiguration reference state functions [J], J. Chem. Phys. **76**, 3144-3157 (1982).
- [23] H. J. Werner, P. J. Knowles, An efficient internally contracted multiconfiguration –reference configuration interaction method [J], J. Chem. Phys. 1988, **89**(9), 803-5814.
- [24] B. O. Roos, A new method for large-scale CI calculations [J], Chem. Phys. Lett. **15**(2), 153-159 (1972).
- [25] J. N. Murrell, Sorbie, K. S. New analytic form for the potential energy curves of stable diatomic states [J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1974, **70** (2), 1552-1556.

- [26] A. Aguado, M. Paniagua, A new function form to obtain analytical potentials of triatomic molecules [J]. Journal of Chemical Physics, 1992, **96**(2): 1265 -1275.
- [27] NL2SOL An Adaptive Nonlinear Least-Squares Algorithm [EB/OL] .
- [28] 笛野高著; 谭辉玲等译, 基元反应动力学[M], 重庆: 重庆出版社, 1989 69
- [29] 马建军, 采用准经典轨线方法研究碰撞反应的内能态分布和标量相关性[D]大连: 大连理工大学, 2004
- [30] 列文, 伯恩斯坦著; 陶愉生译, 分子反应动力学[M], 北京: 科学出版社, 1986: 5.
- [31] W. H. Miller, Classical *S* Matrix for rotational excitation; Quenching of quantum effects in molecular collisions [J], J. Chem. Phys. 1971, **54**(12), 5386-5397.
- [32] J. D. Doll, Semiclassical theory of atom-solid surface collisions: Elastic scattering [J], Chem. Phys. 1974, **3**(2), 257-264.
- [33] D. G. Truhlar, T. Muckermanin, Physics of atoms and moleculars [M], Plenum, New York, 1979.
- [34] J. D. Doll, Semiclassical theory of atom-solid-surface collisions: Application to He-LiF diffraction [J], J. Chem. Phys. 1974, **61**(3), 954-957.
- [35] K. L. Han, G. Z. He, N. Q. Lou, Effect of location of energy barrier on the product alignment of reaction A+BC [J], J. Chem. Phys, 1996, **105**(19), 8699-8704.
- [36] M. L. Wang, K. L. Han, G. Z. He, N. Q. Lou, Product rotational polarization in photo-initiated bimolecular reactions A+BC: Dependence on the character of the potential energy surface for different mass combinations [J], J. Phys Chem. A. 1998, **102**(50), 10204-10210.
- [37] M. L. Wang, K. L. Han, G. Z. He, Product rotational polarization in the photoinitiated bimolecular reaction $A + BC \rightarrow AB + C$ on attractive, mixed and repulsive surfaces [J], J. Chem. Phys. 1998, **109**(13), 5446-5454.
- [38] 韩克利, 何国钟, 楼南泉, 立体化学反应动态学[J], 化学物理学报, 1998, **11**(6), 525-529.
- [39] The 12th International Symposium of Stereodynamics of Chemical Reactions. **2008**.10,Dalian China.
- [40] K. H. Kramer, R. B. Bernstein, Focusing and Orientation of Symmetric-Top

- Molecules with the Electric Six-Pole Field [J], J. Chem. Phys. 1965, **42**(2), 767-770.
- [41] J. Loesch, Z. Rernscheid, Brute force in molecular reaction dynamics: A novel technique for measuring static effects [J], J. Chem. Phys. 1990, **93**(7), 4779-4790.
- [42] R. E. Drullinger, R. N. Zare, Optical Pumping of Molecules[J], J. Chem. Phys. 1969, **51** (12), 5532-5542.
- [43] D. L. Feldman, R.K. Lengel, R.N. Zare, Multiphoton ionization: a method for characterizing molecular beams and beam reaction products [J], Chem. Phys. Lett. 1977, **52** (3), 413-417.
- [44] C. T. Rettner, R. N. Zare, Effect of atomic reagent approach geometry on reactivity: Reactions of aligned $\text{Ca}(^1\text{P}_1)$ with HCl , Cl_2 , and CCl_4 [J], J. Chem. Phys. 1982, **77** (5), 2416-2429.
- [45] M. Hoffmeister, R. Schleysing, H. J. Loesch, Molecular beam study of steric effects in the reaction potassium + hydrogen fluoride ($v = 1, j = 2$) .fwdarw. potassium fluoride + hydrogen atom[J], J. Phys. Chem.1987, **91**(21), 5441-5445
- [46] K. L. Han, Optical preparation of oriented and aligned reagents [J], Phys.Rev.A.1997, **56** (6), 4992-4995.
- [47] D. S. Y. Hus, N. D. Weinstein, D. R. Herschbach, Rotational polarization of reaction products analysis of electric deflection profiles [J], Mol. Phys. 1975, **29** (1), 257-278.
- [48] D. S. Y. Hus, G. M. McClelland, D. R. Herschbach, Molecular beam kinetics: Angle-angular momentum correlation in reactive scattering [J], J. Chem. Phys. 1974, **61**(11), 4927-4928.
- [49] D. R. Herschbach, S. M. Lin, R. Grice, P. Brumer, S. A. Rice, R. A. Marcus, D. S. Y. Hsu, W. H. Miller, J. N. L. Connor, R. B. Bernstein, R. A. LaBudde, P. J. Kuntz, D. L. Bunker, R. M. Harris, A. Ben-Shaul, J. C. Polanyi, J. L. Schreiber, J. J. Sloan, R. D. Levine, M. Menzinger, D. J. Wren, D. S. Perry, C. Woodrow Wilson, General discussion[J], Faraday Discuss. Chem. Soc. 1973, **55**(10), 113.
- [50] C. D. Jonah, R. N. Zara, C. Ottinger, Crossed-Beam Chemiluminescence Studies of Some Group Ila Metal Oxides[J], J. Chem.Phys. 1972, **56**(1), 263-275.

- [51] F. Engelke, K. H. Meiwes-Broer, Rotational polarization of product molecules: Crossed laser-molecular-beam studies of $\text{Ca}^* + \text{HF}$ and $\text{Ca} + \text{F}_2$ [J], Chem. Phys. Lett. 1984, **108**(2), 132-137.
- [52] R. J. Li, K. L. Han, F. E. Li, et al., Rotational alignment of product molecules from the reactions $\text{Sr} + \text{CH}_3\text{Br}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ by means of PLIF[J], Chem. Phys. Lett. 1994, **220**(3-5), 281-285.
- [53] W. R. Simpsom, A. J. Orr-Ewing, S. A. Kandel, Core extraction for measuring state-to-state differential cross sections of bimolecular reactions[J], J. Chem. Phys. 1995, **103**(17), 7299-7312.
- [54] C. Noda, R. N. Zare, Dynamics of kinematically constrained bimolecular reactions having constant product recoil energy[J], J. Chem. Phys. 1987, **86**(7), 3968-3977.
- [55] W. S. Hartree, J. P. Simons, Angular momentum disposal and product rotational alignment in kinematically constrained reactions[J]. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1990, **86**(1), 17-20.
- [56] G. M. McClell, D. R. Herschbach, Impulsive model for angular momentum polarization in chemical reactions[J], J. Phys. Chem. 1987, **91**(21), 5509-5515.
- [57] 韩克利, 何国钟, 楼南泉. 瞬时碰撞反应模型[J], 化学物理学报. 1989, **2** (5), 323-333.
- [58] 李润君, 韩克利, 李芙曹 吕日昌; 何国钟; 楼南泉等. 用瞬时碰撞模型处理化学反应产物的转动取向[J], 化学物理学报. 1993, **6**(1), 1-5.
- [59] K. L. Han, X. G. Zheng, B. F. Sun, G. Z. He, R. Q. Zhang, Chemical reaction dynamics of barium atom with alkyl bromides [J], Chem. Phys. Lett. 1991, **181**(5), 474-478.
- [60] 郑锡光, 原子与分子碰撞反应的准经典轨线运算[D]. 中科院大连化物所, 1991.
- [61] 马志红, 几个典型微观反应体系的准经典轨线计算[D], 大连: 大连理工大学, 2007.
- [62] 韩克利, 孙本繁. 势能面与分子碰撞理论[M], 长春: 吉林大学出版社 2009.
- [63] 李文亮, $\text{H} + \text{H}_2$ 及其同位素取代反应的动力学理论研究[D], 烟台: 鲁东大学 2008.
- [64] 许文武, 三原子体系反应的从头算及动力学研究[D], 济南: 山东师范大学 2009.
- [65] W. A. Chupka, M. E. Russel, Photoionization study of ion-molecule reactions in

- p mixtures of Hydrogen and rare gases [J], J. Chem. Phys. 1968,
- 49**
- (12) 5426-5437.
- [66] T. S. Chu, Y. Zhang, K. L. Han, The time-dependent quantum wave packet approach to the electronically nonadiabatic processes in chemical reactions [J], Int. Rev. Phys. Chem. 2006, **25**(1-2), 201-235.
- [67] W. A. Chupka, Ion-Molecule Reactions, Plenum, New York, 1972, Vol. 1, Chap. 3, p. 72.
- [68] C. Edminton, J. Doolittle, K. Murphy, K. C. Tang, W. Wilson, Hydrogen bonding of H_2^+ to the He atom: Energy surface for linear HeH_2^+ [J], J. Chem. Phys. 1970, **52**(7), 3419-3424
- [69] P. J. Brown, E. F. Hayes, Nonempirical LCAO–MO–SCF study of the energy surface for linear HeH_2^+ [J], J. Chem. Phys. 1971, **55**(2), 922-926.
- [70] P. J. Kuntz, Use of the method of diatomics-in-molecules in fitting *ab initio* potential surfaces: the system HeH_2^+ [J], Chem. phys. Lett. 1972, **16**(3), 581-583.
- [71] P. J. Kuntz, W. N. Whitton, Trajectory calculations for the reaction $\text{H}_2^+ + \text{He} \rightarrow \text{H} + \text{HeH}^+$ [J], Chem. phys. Lett. 1975, **34**(2), 340-342.
- [72] W. N. Whitton, P. J. Kuntz, Trajectory calculation of the effectiveness of reagent vibration in the $\text{H}_2^+ + \text{He} \rightarrow \text{HeH}^+ + \text{H}$ or $\text{He} + \text{H} + \text{H}^+$ reactions [J], J. Chem. Phys. 1976, **64**(9), 3624-3633.
- [73] N. Sathyamurthy, L. M. Raff, Quasiclassical trajectory studies using 3D spline interpolation of *ab initio* surfaces [J], J. Chem. Phys. 1975, **63**(1), 464-473.
- [74] N. Sathyamurthy, G. E. Kellerhals, L. M. Raff, Quantum mechanical scattering studies using 2D cubic spline interpolation of a potential-energy surface [J], J. Chem. Phys. 1976, **64**(5), 2259-2261.
- [75] N. Sathyamurthy, R. Rangarajan, L. M. Raff, Reactive scattering calculations on a splinefitted *ab initio* surface: The $\text{He} + \text{H}_2^+ (v=0,1,2) \rightarrow \text{HeH}^+ + \text{H}$ reaction [J], J. Chem. Phys. 1976, **64**(11), 4606-4611.
- [76] D. R. Mclaughlin, D. L. Thompson, Ground- and lower excited-state discrete *ab initio* electronic potential-energy surfaces for doublet HeH_2^+ [J], J. Chem. Phys. 1979, **70**(6), 2748-2769.
- [77] T. Joseph, N. Sathyamurthy, Dynamics of the endothermic reaction $\text{He} + \text{H}_2^+$

- HeH⁺+H on an accurate *ab initio* potential-energy surface [J], J. Chem. Phys. 1987, **86**(2), 704-714.
- [78] A. Aguado, M. Paniagua, A new functional form to obtain analytical potentials of triatomic molecules [J], J. Chem. Phys. 1992, **96**(2), 1265-1275.
- [79] P. Palmieri, C. Puzzarini, V. Aquilanti, G. Capecchi, S. Cavalli, D. De Fazio, A. Aguilar, X. Gimenez, J. M. Lucas, *Ab initio* dynamics of the He + H₂⁺ → HeH⁺ + H reaction: potential energy surface and quantum mechanical cross-sections [J], Mol. Phys. 2000, **98**(21), 1835- 1849
- [80] V. Aquilanti, G. Capecchi, S. Cavalli, D. De Fazio, P. Palmieri, C. Puzzarini, A. Aguilar, X. Gimenez, J. M. Lucas, The He + H₂⁺ reaction: a dynamical test on potential energy surfaces for a system exhibiting a pronounced resonance pattern [J], Chem. Phys. Lett. 2000, **318**(6), 619-628.
- [81] T. S. Chu, R. F. Lu, K. L. Han, X. N. Tang, H. F. Xu, C. Y. Ng, A time-dependent wave-packet quantum scattering study of the reaction H₂⁺ (v=0-2,4,6;j=1)+He→HeH⁺+H [J], J. Chem. Phys. 2005, **122** (24), 244322.
- [82] X. N. Tang, H. Xu, T. Zhang, C. Chang, C. Y. Ng, Y. Chiu, R. A. Dressler, D.J. Levandier, A pulsed-field ionization photoelectron secondary ion coincidence study of the H₂⁺ (X, v⁺=0-15, N⁺=1)+He proton transfer reaction [J], J. Chem. Phys. 2005, **122**(16), 164301.
- [83] X. N. Tang, Cassidy Houchins, K. C. Lau, C. Y. Ng, Rainer A. Dressler, Y. H. Chiu, T. S. Chu, K. L. Han, A time-dependent wave packet quantum scattering study of the reaction HD⁺(v=0-3;j₀=1)+He→HeH⁺(HeD⁺)+D(H) [J], J. Chem. Phys. 2007, **127**(16), 164318.
- [84] T. S. Chu, K. L. Han, Effect of Coriolis coupling in chemical reaction dynamics [J], Phys. Chem. Chem. Phys. 2008, **10**, 2431-2441.
- [85] C.N. Ramachandran, D. De Fazio, S. Cavallia, F. Tarantellia, and V. Aquilanti. Revisiting the potential energy surface for the He+ H₂⁺ → HeH⁺ + H reaction at the full configuration interaction level [J]. Chem. Phys. Lett., 2009, **469** (1-3), 26-30.
- [86] W.W. Xu, X. G. Liu, S. X. Luan, Q. G. Zhang, P. Y. Zhang, An *ab initio* potential

- energy surface of the $\text{He}+\text{H}_2^+\rightarrow\text{HeH}^++\text{H}$ reaction, Chem. Phys. Lett. 2008, **464**(1-3), 92-96.
- [87] H. J. Werner, P. J. Knowles, An efficient internally contracted multiconfiguration-reference configuration interaction method [J], J. Chem. Phys. 1988, **89**(9), 5803-5814.
- [88] D. E. Woon, T. H. Dunning, Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon [J], J. Chem. Phys. 1993, **98**(2), 1358-1371.
- [89] T. H. Dunning, Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen [J], J. Chem. Phys. 1989, **90**(2), 1007-1023.
- [90] R. A. Kendall, T. H. Dunning, R. J. Harrison, Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions [J], J. Chem. Phys. 1992, **96**(9), 6796-6806.
- [91] A. Aguado, M. Paniagua, A new functional form to obtain analytical potentials of triatomic molecules [J], J. Chem. Phys. 1992, **96**(2), 1265-1275.
- [92] A. Aguado, C. Tablero, M. Paniagua, Global fit of ab initio potential energy surfaces: I. triatomic systems [J], Computer Physics Communications, 1998, **108**(2), 259-266.
- [93] W. W. Xu, X. G. Liu, S. X. Luan, Q. G. Zhang. Theoretical study of the stereodynamics of the reactions of $\text{He} + \text{H}_2^+/\text{HD}^+$ [J]. Chem. Phys., 2009, **355**(1), 21-24.
- [94] W. W. Xu, X. G. Liu, Q. G. Zhang. Theoretical study of the stereodynamics of the $\text{He} + \text{H}_2^+\rightarrow\text{HeH}^++\text{H}$ reaction [J]. Mol. Phys. 2008, **106**(14), 1787-1792.
- [95] W. W. Xu, X. G. Liu, S. X. Luan, S. S. Sun, Q. G. Zhang. Theoretical study of the stereodynamics of the $\text{He}+\text{HD}^+$ reaction [J]. Chin. Phys. B., 2009, **18**(1), 339-343.
- [96] X. G. Liu, H. Kong, W. W. Xu, J. J. Liang, F. J. Zong and Q. G. Zhang. Vector correlation in the $\text{He}+\text{H}_2^+\rightarrow\text{HeH}^++\text{H}$ reaction: A quasi-classical trajectory study on two potential energy surfaces [J]. J. Mol. Struct-Theochem., 2009, **908**, 117.
- [97] 孔浩, 刘新国, 许文武, 张庆刚. 反应物振动激发对反应 $\text{He}+\text{H}_2^+\rightarrow\text{HeH}^++\text{H}$ 影响的准经典轨线研究[J].物理化学学报, 2009, **25**(5), 935-940.
- [98] 孔浩, 刘新国, 许文武, 梁景娟, 张庆刚. $\text{He}+\text{H}_2^+$ 及其同位素取代反应的立体

- 动力学研究[J]. 物理学报, 2009, **58**(10), 6926-6931.
- [99] J. J. Lv, X.G. Liu, J. J. Liang, H.Z. Sun, Theoretical study of the stereo-dynamics of the $\text{H} + \text{HeH}^+(\nu = 0, j = 0) \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{He}$ reaction[J], Canadian Journal of Physics, 2010, **88**(12), 899-904.
- [100] X. Zhang, K. L. Han, High-order symplectic integration in quasi-classical trajectory simulation: Case study for $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2$ [J], Int. J. Quantum Chem. 2006, **106**(9), 1815-1819.
- [101] 俞书勤. 微观化学反应[M]. 安徽: 安徽科学技术出版社, 1985.
- [102] R. E.Grisenti, W. Schollkopf, J. P.Toennies, G. C. Hegerfeldt, T. Kohler, Stoll, Determination of the Bond Length and Binding Energy of the Helium Dimer by Diffraction from a Transmission Grating[J], M. Phys. Rev. Lett. 2000, **85**(11), 2284-2287.
- [103] K. T.Tang, J. P. Toennies, C. L Yiu., Accurate Analytical He-He van der Waals Potential Based on Perturbation Theory[J], Phys. Rev. Lett. 1997, **74** (9), 1546-1549.
- [104] S. M. Cybulski, R. R. Toczytowski, Ground state potential energy curves for He_2 , Ne_2 , Ar_2 , He-Ne , He-Ar , and Ne-Ar : A coupled-cluster study[J], J. Chem. Phys. 1999, **111**(23), 10520-10529.
- [105] F. Tao, Ab initio calculation of the interaction potential for the krypton dimer: The use of bond function basis sets [J], J. Chem. Phys. 1999, **111**(6), 2407-2414.
- [106] N. G. Adams, D. K. Bohme, E. E. Ferguson, Reactions of He_2^+ , Ne_2^+ , Ar_2^+ , and Rare - Gas Hydride Ions with Hydrogen at 200°K [J], J. Chem. Phys. 1970, **52**(10), 5101-5106.
- [107] R. D. Poshusta, J. A. Haugen, D. F. Zetik, *Ab Initio* Predictions for Very Small Ions [J], J. Chem. Phys. 1969, **51**(8), 3343-3351.
- [108] R. D. Poshusta, Siems W. F., Ab Initio Calculations on He_2H^+ [J], J. Chem. Phys. 1971, **55**(4), 1995-1997.
- [109] M. B. Milleur, R. L. Matcha, E. F. Hayes, Theoretical studies of hydrogen - rare gas complexes: He_nH and He_nH^+ clusters, J. Chem. Phys. 1974, **60**(2), 674-680.
- [110] C. E. Dykstra, The strong hydrogen bond in HeHHe^+ and its weak counterpart in HeH_3^+ J. Mol. Struct. 1983, **103**, 131-138.

- [111] I. Baccarelli, F. A. Gianturco, F. J. Schneider, Stability and Fragmentation of Protonated Helium Dimers from ab Initio Calculations of Their Potential Energy Surfaces [J], *J. Phys. Chem. A* 1997, **101**(34), 6054-6062.
- [112] F. Filippone, F. A. Gianturco, *Eur. Lett.* Charged chromophoric units in protonated rare-gas clusters: A dynamical simulation [J], 1998, **44**(5), 585.
- [113] S. T. Kim, J. S. Lee, Ab initio study of He_2H^+ and Ne_2H^+ : Accurate structure and energetics [J], *J. Chem. Phys.* 1999, **110**, 4413-4419.
- [114] J. S. Lee, D. Secrest, A calculation of the rotation-vibration states of He_2H^+ [J], *J. Chem. Phys.* 1986, **85**(11), 6565-6576.
- [115] A. N. Panda and N. Sathyamurthy, Bound and Quasibound States of He_2H^+ and He_2D^+ [J], *J. Phys. Chem. A*, 2003, **107**(37), 7125-7131.
- [116] S. Bhattacharya and A. N. Panda Time-dependent quantum dynamics of the $\text{He} + \text{H} + \text{He}$ reaction [J], *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 2009, **42**(8), 085201.
- [117] M. Gilibert, X. Giménez, F. Huarte-Larrañaga, M. González, A. Aguilar, I. Last, and M. Baer, Accurate 3 dimensional quantum dynamical study of the $\text{Ne} + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{NeH}^+ + \text{H}$ reaction [J], *J. Chem. Phys.* 1999, **110** (13), 6278-6288.
- [118] Lin S Y, Han K L, J. Zhang Z H Accurate quantum-mechanical calculation for $\text{O}(^1\text{D}) + \text{DCl}$ reaction [J], *Chem. Phys. Lett.* 2000, **324**(1-3), 122-126.
- [119] M. Bodenstein, *Z. Phys. Chem.* **29**, 295 (1899).
- [120] D. Skouteris, D. E. Manolopoulos, W. Bian, H.-J. Werner, L. H. Lai, and K. Liu, van der Waals Interactions in the $\text{Cl} + \text{HD}$ Reaction [J], *Science* 1999, **286** (5446), 1713-1716.
- [121] L. Che, Z. Ren, X. Wang, W. Dong, D. Dai, X. Wang, D. H. Zhang, X. Yang, G. Li, H.-J. Werner, F. Lique, and M. H. Alexander, Breakdown of the Born-Oppenheimer Approximation in the $\text{F} + \text{O-D}_2 \rightarrow \text{DF} + \text{D}$ Reaction [J], *Science* 2007, **317**, 1061.
- [122] M. Qiu, Z. Ren, L. Che, D. Dai, S. A. Harich, X. Wang, X. Yang, C. Xu, D. Q. Xie, M. Gusatafsson, R. T. Skodje, Z. Sun, and D. H. Zhang, Observation of Feshbach resonances in the $\text{F} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{H}$ reaction [J], *Science* 2006, **311**(5776), 1440.
- [123] Z. Ren, L. Che, M. Qiu, X. Wang, W. Dong, D. Dai, X. Wang, X. Yang, Z. Sun, B. Fu, S.-Y. Lee, X. Xu, and D. H. Zhang, Probing the resonance potential in the F atom

- p>reaction with hydrogen deuteride with spectroscopic accuracy [J], Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2008,
- 105**
- (35), 12662.
- [124] X. Wang, W. Dong, M. Qiu, Z. Ren, L. Che, D. Dai, X. Wang, X. Yang, Z. Sun, B. Fu, S.-Y. Lee, X. Xu, and D. H. Zhang, HF($v' = 3$) forward scattering in the $F + H_2$ reaction: Shape resonance and slow-down mechanism[J] Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2008, **105**(17), 6227-6231.
- [125] X. Wang, W. Dong, C. Xiao, L. Che, Z. Ren, D. Dai, X. Wang, P. Casavecchia, X. Yang, B. Jiang, D. Q. Xie, Z. Sun, S.-Y. Lee, D. H. Zhang, H.-J. Werner, and M. H. Alexander, The Extent of Non-Born-Oppenheimer Coupling in the Reaction of $Cl(^2P)$ with para- H_2 [J], Science, 2008, **322**(24), 573-576.
- [126] R. K. Talukdar, F. R. Warren, G. L. Vaghijiani, and A. R. Ravishankara, Kinetics of the reaction of $H(^2S)$ with HBr [J] Int. J. Chem. Kinet, 1992, **24**(11), 973-982.
- [127] P. W. Seakins and M. J. Pilling, Time-resolved study of $H+HBr \rightarrow Br+H_2$ and reanalysis of rate data for the H_2+Br reaction over the temperature range 214-1700 K [J] J. Phys. Chem, 1991, **95**(24), 9878-9881.
- [128] J. L. Jourdain, G. L. Bras, and J. Combourieu, EPR determination of absolute rate constants for the reactions of H and OH radicals with hydrogen bromide [J], Chem. Phys. Lett, 1981, **78**(3), 483-487.
- [129] T. J. Mitchell, A. C. Gonzalez, and S.W. Benson, Very Low Pressure Reactor Study of the $H + HBr \leftrightarrow H_2 + Br$ Reaction, J. Phys. Chem. 1995, **99**(46), 16960-16966.
- [130] D. Husain and N. K. H. Slater, Kinetic study of the reactions of hydrogen and deuterium atoms with HBr and DBr by time-resolved resonance fluorescence [J], J. Chem. Soc., Faraday Trans, 1980, **76** (2), 276-285.
- [131] H. Umemoto, Y. Wada, S. Tsunashima, T. Takayanagi, and S. Sato, The reaction of $H+HBr$ and its isotopic variants [J], Chem. Phys, 1990, **143**(2), 333-338.
- [132] A. C. Gonzalez, A. Tempelmann, D. J. Arseneau, D. G. Fleming, M. Senba, J. R. Kempton, and J. J. Pan, Muonium reaction kinetics with the hydrogen halide gases [J], J. Chem. Phys. 1992, **97**(9), 6309-6322.
- [133] P. M. Aker, G. J. Germann, and J. J. Valentini, State - to - state dynamics of $H+HX$ collisions. I. The $H+HX \rightarrow H_2+X$ ($X=Cl, Br, I$) abstraction reactions at 1.6 eV collision

- energy [J], J. Chem. Phys. 1989, **90**(9) 4809-4819.
- [134] C. L. Xiao, X. Xu, S. Liu, T. Wang, W. R. Dong, T. G. Yang, Z. G. Sun, D. X. Dai, X. Xu, D. H. Zhang, X. M. Yang, Experimental and theoretical differential cross sections for a four-atom reaction: $\text{HD} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{D}$ [J], Science, 2011, **333**(6041), 440-442
- [135] A. E. Pomerantz, J. P. Camden, A. S. Chiou, F. Ausfelder, N. Chawla, W.L. Hase, R. N. Zare, Reaction Products with Internal Energy beyond the Kinematic Limit Result from Trajectories Far from the Minimum Energy Path: An Example from $\text{H} + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$ [J], J. Am. Chem. Soc., 2005, **127** (47), 16368-16369.
- [136] P. M. Aker and J. J. Valentini, Isr. J. Chem. **30**, 157 (1990).
- [137] L. B. Sims, L. R. Dosser, P. S. Wilson, Vibrational rate enhancement in the $\text{X}(=\text{Cl}, \text{Br}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{HX} + \text{H}$ reactions [J], Chem. Phys. Lett, 1975, **32**(1), 150-152 .
- [138] D.J.Nesbitt, S.R.Leone, $\text{Br}^*(^2\text{P}^{1/2}) + \text{H}_2(\text{v}=0, 1)$: Lasers studies of the competition between reactive pathways and inelastic energy transfer channels [J], J. Chem. Phys, 1980, **73**(12), 6182 -6190.
- [139] J.Y. Zhang, J. Jankunas, N. C.-M. Bartlett, N. T. Goldberg, R. N. Zare, Search for Br^* production in the $\text{D} + \text{DBr}$ reaction [J], J. Chem. Phys, 2010, **132**(8), 084301-08437.
- [140] G. C. Lynch, D. G. Truhlar, F. B. Brown, J.-G. Zhao, A New Potential Energy Surface for H_2Br and Its Use To Calculate Branching Ratios and Kinetic Isotope Effects for the $\text{H} + \text{HBr}$ Reaction [J], J. Phys. Chem, 1995, **99**(1), 207-215.
- [141] Y. Kurosaki, T. Takayanagi, Global ab initio potential energy surfaces for the lowest three doublet states ($1^1\text{A}'$, $2^1\text{A}'$, and $1^1\text{A}''$) of the BrH_2 system [J], J. Chem. Phys, 2003, **119** (15), 7838-7856.
- [142] Y. Kurosaki, T. Takayanagi, A modified version of the analytical potential function for the global ab initio ground-state potential energy surface of the BrH_2 system [J], Chem. Phys. Lett, 2005, **406**(1-3), 121-125.
- [143] B. Fu and D. H. Zhang, A Time-Dependent Quantum Dynamical Study of the $\text{H} + \text{HBr}$ Reaction [J], J. Phys. Chem. A 2007, **111** (38), 9516-9521.
- [144] W. Zhang, S. Cong, C. Zhang, X. Xu, and M. Chen, Theoretical Study of Dynamics for the Abstraction Reaction $\text{H} + \text{HBr}(\text{v}=0, \text{j}=0) \rightarrow \text{HH} + \text{Br}$ [J] J. Phys. Chem. A 2009 **113**(16), 4192-4197.

- [145] W. L. Quan, Q. Song, and B. Y. Tang, Quantum scattering calculation for Br + H₂ reaction on a new ab initio potential energy surface [J], Chem. Phys. Lett. 2007, **437**(4-6), 165-169.
- [146] W. L. Quan, P. Y. Tang, and B. Y. Tang, Quantum scattering calculation for reaction Br + H₂ on two potential energy surfaces [J], Int. J. Quantum Chem. **107**(3), 657 (2007).
- [147] W. L. Quan, Q. Song, and B. Y. Tang, The effects of the rotational excitation on the Br + H₂ reaction and its dependence on the potential energy surfaces [J], Chem. Phys. Lett. 2007, **442**(4-6), 228-232.
- [148] B. Jiang, C.J. Xie, and D.Q. Xie, New ab initio potential energy surface for BrH₂ and rate constants for the H + HBr → H₂ + Br abstraction reaction [J], J. Chem. Phys. 2011, **134**(11), 114301.
- [149] C. J. Xie, B. Jiang, and D.Q. Xie, State-to-state quantum dynamics of the H + HBr reaction: Competition between the abstraction and exchange reactions [J], J. Chem. Phys. 2011, **134**(18), 184303.
- [150] S. Yang, Y. K. Hsieh, K. K. Verma, and W. C. Stwalley, The RKR potential energy curves for the X¹Σ⁺ and A¹Σ⁺ states of KH [J], J. Mol. Spectrosc. 1980, **83**(2), 304-310.
- [151] M. Giroud and O. Nedelec, Spectroscopy of the NaH, NaD, KH, and KD X¹Σ⁺ ground state by laser excited fluorescence in a high frequency discharge [J], J. Chem. Phys. **73**(9), 4151(1980).
- [152] K. Hussein, C. Effantin, J. d'Incan, J. Verges, and R. F. Barrow, The X¹Σ⁺ ground state of KH near the dissociation limit[J], Chem. Phys. Lett. 1986, **124**(2), 105-109.
- [153] W. T. Zemke and W. C. Stwalley, Accurate dissociation energies for the X ¹Σ⁺ states of KH and CsH [J], Chem. Phys. Lett. 1988, **143**(1), 84-90.
- [154] G. H. Jeung, J. P. Daudey, and J. P. Malrieu, Inclusion of core-valence correlation effects in pseudopotential calculations. II. K₂ and KH lowest Σ⁺ potential curves from valence-correlated wavefunctions [J], J. Phys. B: At. Mol. Phys. 1983, **16**(5), 699-714.
- [155] V. M. García, R. Caballol, and J. P. Malrieu, Treatment of core-valence correlation effects through difference-dedicated configuration interaction: Application to the

- lowest electronic states of K, Rb, KH, RbH, and K₂[J], J. Chem. Phys. 1998, **109** (2), 504-512.
- [156] H. S. Lee, Y. S. Lee, and G.-H. Jeung, Singlet and triplet Σ^+ excited states of NaH and KH: undulating potential energy curves [J], Chem. Phys. Lett. **325** (1), 46-52 (2000).
- [157] N. Khelifi, B. Oujia, and F. X. Gadea, Ab initio adiabatic and diabatic energies and dipole moments of the KH molecule [J], J. Chem. Phys. 2002, **116** (7), 2879-2888.
- [158] A. Y. Lee and W. T. Luh, Spectroscopic study of the B¹Π state of ³⁹KH [J], J. Chem. Phys. 2009, **131** (16), 164304.
- [159] I. S. Lim, P. Schwerdtfeger, B. Metz, and H. Stoll, Density-functional theory-symmetry-adapted intermolecular perturbation theory with density fitting: A new efficient method to study intermolecular interaction energies[J], J. Chem. Phys. 2005, **122** (10), 104103.
- [160] A. Ross, B. Bussery, G. H. Jeung, M.C. B. Montabonel, and M. A. Frecon, J. Chim. Phys. **84** (1987) 745.

攻读博士学位期间发表的学术论文

1. **Jing Juan Liang**(梁景娟), Chuan-Lu Yang(杨传路), Lizhi Wang(王立志), Qing gang Zhang(张庆刚), A new analytical potential energy surfaces for the He_2H^+ singlet states [Journal of chemical physics 2012,**136**(9),094307]
2. **Jing Juan Liang**(梁景娟), Chuan Lu Yang(杨传路), Li zhi Wang(王立志), Qing gang Zhang(张庆刚), Collision energy effect on the $\text{H}' + \text{BrH} (v = 0, j = 0) \rightarrow \text{H}'\text{Br} + \text{H}$ reaction: A quasi-classical trajectory study Chemical Physics [2011,**392**(1), 180-184]
3. **Jing Juan Liang** (梁景娟), Xin Guo Liu (刘新国), Wen Wu Xu(许文武), Hao Kong (孔 浩), Qing Gang Zhang (张庆刚), Isotopic effect on stereodynamics of the reactions of $\text{H}+\text{HeH}^+/\text{H}+\text{HeD}^+/\text{H}+\text{HeT}$ Journal of Molecular Structure: THEOCHEM [2010, **942**, 93-97]
4. **Jing Juan Liang**(梁景娟), Chuan Lu Yang(杨传路), Li Zhi Wang(王立志), Qing Gang Zhang(张庆刚), The Analytical Potential Energy Function and Spectroscopy Parameters for $\text{B}^1\Pi$ States of KH Chinese Optics Letters[2011, **9**(12), 120201]
5. 梁景娟, 刘新国, 许文武, 孔浩, 张庆刚, $\text{He}+\text{H}_2^+ \rightarrow \text{HeH}^+ + \text{H}$ 反应的从头算势能面原子与分子物理学报 [2010, **27**(2), 233-238]
6. Juan Juan Lv(吕娟娟), Xin Guo Liu(刘新国), **Jing Juan Liang**(梁景娟), Hai-Zhu Sun(孙海竹), Theoretical study of the stereo-dynamics of the $\text{H} + \text{HeH}^+(v = 0, j = 0) \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{He}$ reaction, Canadian Journal of Physics, [2010,**88**(12), 899-904]
7. Li Zhi Wang(王立志), Chuan Lu Yang(杨传路), **Jing Juan Liang**(梁景娟), Xiao Jing(肖静), Qing Gang Zhang (张庆刚), Isotopic effects on stereodynamics for $\text{Ca}+\text{HCl}/\text{Ca}+\text{DCl}/\text{Ca}+\text{TCl}$ reactions, Chinese Journal of Chemical Physics,[2011, **24** (6),686-690]
8. Xin Guo Liu (刘新国), Hao Kong (孔 浩), Wen Wu Xu(许文武), **Jing Juan Liang** (梁景娟), Qing Gang Zhang (张庆刚), Vector correlation in the $\text{He}+\text{H}_2^+ \rightarrow \text{HeH}^+ + \text{H}$ reaction: a quasi-classical trajectory study on two potential energy surfaces, Journal of Molecular Structure: THEOCHEM [908, 117-121(2009)].
9. 孔浩, 刘新国, 许文武, 梁景娟, 张庆刚, $\text{He}+\text{H}_2^+$ 及其同位素取代反应的立体

动力学研究, 物理学报 [2009, **58**(10), 6926-6931].

致谢

五年来，许多人在学习和生活中给了我无微不至的关怀和帮助，使我能够安心地学习和工作，并顺利地完成我的毕业论文，圆满的结束我的学业。

首先衷心的感谢我的导师张庆刚教授。感谢张老师在工作和学习中对我的培养、关心和帮助。张老师高尚的情操、无私的奉献精神、渊博的知识、高尚的人格魅力、高瞻远瞩的智慧都使我受益终生。

其次，感谢杨传路教授和刘新国教授，两位老师在我的科研道路上给予了我精心的指导，无私的帮助。科研工作中每一点可喜的收获，都凝结着老师们的心血。二位老师诲人不倦的精神，对科学事业孜孜不倦的探索精神，严谨的学风，宽广的胸怀、高尚的人格都让我受益匪浅。

再次，感谢王传奎教授和满宝元教授在我从研究生向博士生过渡时期给予我的指引和帮助。

感谢原子与分子学科点的孟庆田老师、王敦友老师、张少龙老师、段莉莉老师、张延惠老师、张秋菊老师、赵晶老师、赵珂老师等在生活和学习方面给我的无私的、热心的帮助，他们的鼓励是我前进的动力。

在平时工作学习中，王立志老师及孟现美老师，同学赵娟、苗泉，师弟陈家武、谭瑞山，尹吉庆、郑斌、蒋国辉，师妹孙淑臻、胡梅、白易灵、田密、李红、李娟给了我很大的帮助。肖斌老师为我们的论文工作提供了良好的后勤保证，在此向他们衷心的感谢。

感谢我在鲁东大学时，给予我帮助及支持的各位老师和同学。

感谢我的父母、妹妹、妹夫及舍友、朋友对我的支持和鼓励，感谢他们对我的一贯关怀和帮助。

最后向百忙之中审阅此文的各位老师致以崇高的敬意。