

F+H₂ 化学反应中的动力学共振以及氢分子转动的影响

杨学明^① 谢代前^② 张东辉^①

(^① 中国科学院大连化学物理研究所分子反应动力学国家重点实验室, 大连 116023; ^② 南京大学化学化工学院理论与计算化学研究所, 南京 210093. E-mail: xmyang@dicp.ac.cn, dqxie@nju.edu.cn, zhangdh@dicp.ac.cn)

摘要 化学反应共振态是长期以来备受关注的化学反应动力学研究课题, 对于理解基元化学反应的机理有着重要的意义. 本文介绍了最近我们在这一研究方向的重大进展. 通过对 F+H₂ 化学反应的全量子态分辨的分子束反应散射实验研究, 观测到了 F+H₂ 中反应中明显的反应共振现象. 通过高精度的全量子散射动力学研究, 发现这一共振现象是由两个动力学共振态所引起的, 而且这两个动力学共振态之间在前向散射有明显的量子干涉效应. 这项研究工作使得对这一重要基元反应中的化学反应共振态的研究向前迈进了一大步. 此外, 还进一步在实验和理论上研究了氢分子转动对动力学共振的影响, 并且观测到了 F+H₂ (*j* = 1) 反应的动力学共振现象.

关键词 费希巴赫(Feshbach)共振 反应共振 态态反应散射 反应动力学 量子干涉效应

反应过渡态是调控化学反应过程的基础, 也是研究反应动力学以及反应微观机理的关键. 在一般有势垒的化学反应过程中, 过渡态沿反应坐标方向有一个能量极大值, 因而不可能存在量子化的能级结构. 但是, 在垂直于反应坐标方向, 任何化学反应都有其量子化的过渡态结构. 在有势垒的反应中我们称他们为势垒型的量子过渡态(或量子化瓶颈态, quantized bottleneck state), 这些过渡态在化学反应的宏观和微观机理的研究中都是至关重要的 [1-3]. 化学反应共振态则与这些势垒型量子过渡态有非常明显的差别. 在某些特定的状态下, 反应的过渡态区域在沿着反应坐标方向存在着非完全束缚的量子态结构. 这些非完全束缚的量子态我们通常称之为动力学共振(dynamical resonance), 或反应共振态(reaction resonance), 或费希巴赫共振(Feshbach resonance). 动力学共振是化学反应中一种特殊的量子过渡态, 对反应的机理和反应的速率、产物的分支比及量子态分布等都有着重要的影响, 也是化学领域长期以来备受瞩目的研究课题. 但是, 在实验上要探测特定的反应共振态以及它们的特性是实验物理化学研究的一项巨大的挑战. 而 F+H₂ 反应则是化学反应共振研究最为经典的例子. F+H₂ 反应对于化学激光研究是一个至关重要的化学反应, 由此反应产生的 HF 振动布居的反转是强 HF 化学激光的来源.

早在 20 世纪 70 年代初, Schatz 和 Levine 等人 [4,5] 利用基于线性模型势能面的量子动力学计算预测了这一反应中的共振现象. 在 20 世纪 80 年代中期, Lee 研究组 [6] 对 F+H₂ 反应首次进行了产物振动量子态分辨的交叉分子束散射研究, 这是交叉分子反应研究的一个里程碑实验, 在当时引起了相当大的轰动. 在 F + *p*-H₂ 的反应散射实验中, 他们首次探测到了 HF(*v* = 3) 前向散射的产物(图 1), 认为这一现象可能是由于 F+H₂ 反应的动力学共振所引起的. 但是, 基于 20 世纪 90 年代发展的高精度第一原理计算势能面的全量子经典散射理论研究并没有支持这一当时引起极大关注的结论 [7,8]. 2000 年, Skodje 等人 [9] 在 F+HD 反应的交叉分子束散射实验中发现了一个反应截面随能量变化的共振峰, 从理论上验证了这一共振峰是由于络合物 H-F-D 的(003) 反应共振态所引起的. 但是在 F+H₂ 的反应中 Liu 等人实验上并没有发现类似于 F+HD 反应中的共振峰, 因此 F+H₂ 反应共振现象的存在与否一直并没有得到定论.

近年来, 实验动力学家们对这个体系进行了一些新的实验研究, 但并没有探测到 F+H₂ 反应共振的任何新迹象 [10,11]. 理论上, SW 势能面存在的一些问题也慢慢地被发现了, 如产物 HF(*v* = 3) 的延迟出现、自旋-轨道相互作用的影响等. Skodje 研究组 [12] 在 SW 势能面的基础上构建了一个新的势能面(SWMHS-

2007-02-13 收稿, 2007-03-08 接受

中国科学院百人计划、仪器研制项目和国际合作创新伙伴计划, 国家自然科学基金(批准号: 20328304, 10574068, 20533060 和 20525313) 以及国家重点基础研究发展计划资助项目

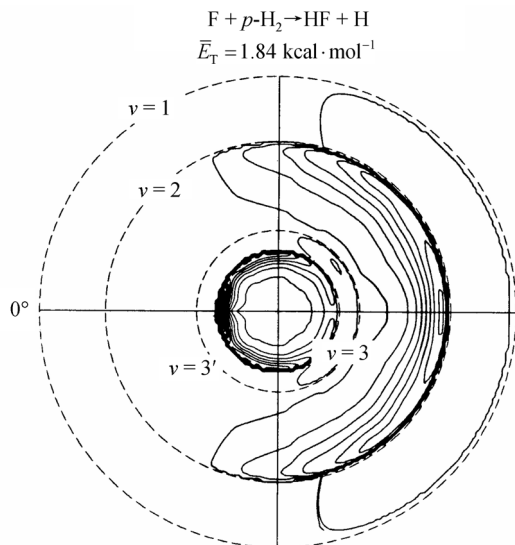


图1 Lee等人在1984年测量得到的振动分辨的F+H₂反应散射的微分反应截面图

实验表明 HF($v=3$)有明显的前向散射现象. 这是一张许多物理化学教科书经常采用的图片

PES). 但是在低碰撞能区域, SWMHS 势能面上的反应共振图像与在 SW 势能面上的有非常大的差异. 总之, 一个清晰的 F+H₂ 反应共振的物理图像一直没有出现.

最近, 我们利用自己研制的交叉分子束仪器测量得到了 F+H₂ 反应在 0.52 kcal/mol (1 cal = 4.1868 J) 碰撞能下产物 H 原子各个实验室测量角度的飞行时间谱. 这些飞行时间谱的主要结构可以清晰地被归属为基态 F(²P_{3/2}) 原子与 H₂($j=0$) 分子反应的产物 HF 的振转态. 利用标准的雅克比坐标变换, 可以将飞行时间谱转换到质心坐标系得到产物平动能分布. 在转换的过程中, 我们考虑了不同实验室角度和不同速度的产物 H 原子的探测效率. 通过模拟每个实验室角度测量得到的产物平动能分布, 可以得到 HF 产物的振转态在不同散射方向的相对布居. 然后通过多项式拟合上述结果, 在质心坐标系中确定产物 HF 的量子态分布, 并且从这些分布可以确定出完全振转态分辨的微分截面(DCS)(如图2(a)). 在 0.52 kcal/mol 的碰撞能下, 这个实验观测到的一个最有趣的结果是产物 HF($v=2$) 的前向散射峰(沿 F 原子束方向), 这在以前类似的实验中从未被观测到过, 也从未达到过这样的测量精度. 因为实验上很难达到这样低的碰撞能, 也很难测量该反应的微分截面. 前向散射产物很可能是由反应共振所引起的, 因准束缚的反应共振态有可能导致反应的时间延迟而产生前

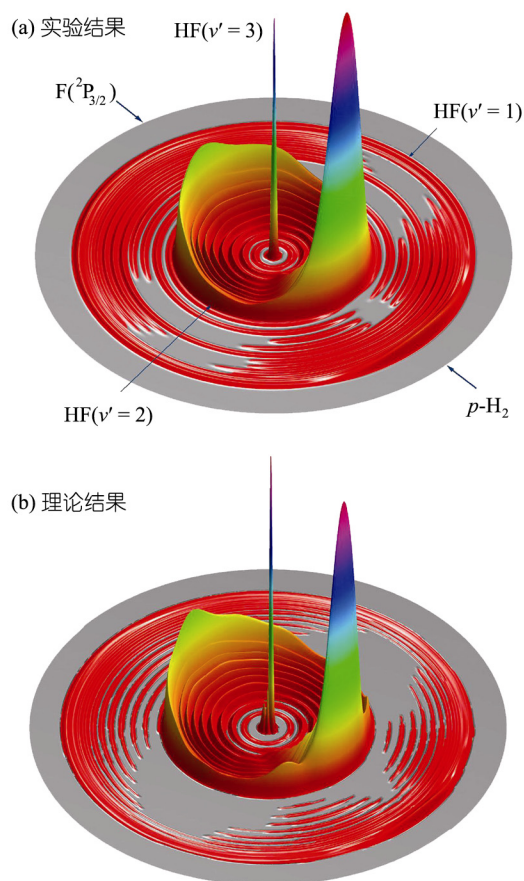


图2 实验和理论的三维微分截面图

图中给出了在碰撞能为 0.52 kcal/mol 时 F(²P_{3/2})+H₂($j=0$) 反应的产物平动能和角分布. 不同的环代表不同的 HF 产物的振转态. F 原子束的方向定义为 HF 的前向散射方向

向散射.

为了解释这些实验结果, 我们利用高精度的第一原理计算方法, 针对 F(²P_{3/2}) + H₂ 反应构建了一个精确的势能面. 计算得到的反应静态势垒高为 2.33 kcal/mol. 在这个势能面的基础上, 利用 ABC 计算程序^[13]对碰撞能高达 1.5 kcal/mol 的 F(²P_{3/2})+H₂($j=0$) 反应进行了完全收敛的量子散射计算. 计算结果也表明在碰撞能为 0.52 kcal/mol 时, 产物 HF($v=2$) 有显著前向散射的现象. 理论和实验的微分散射界面结果几乎是完全相同的(如图2(b)), 说明新的势能面给出的 F+H₂ 反应动力学的结果与实验结果符合得相当好. 理论分析的结果表明在这一碰撞能量范围内存在着两个 Feshbach 共振态, 其中基共振态是束缚在 HF($v=3$)-H 振动绝热势阱内的 (003) 态, 而激发的共振态则可以被归属为 (103) 态. 理论分析结果表明

在碰撞能为 0.52 kcal/mol 时两个反应的共振态对反应都有贡献. 更有意思的是两个共振态通道之间的量子干涉效应使得 $\text{HF}(v'=2)$ 的前向散射峰有着明显的增强. 因此, 在碰撞能为 0.52 kcal/mol 时, $\text{HF}(v'=2)$ 的前向散射的窄峰直接与两个反应共振通道间的量子干涉有关.

图 3 描述了有共振的化学反应机制. 在新的势能面上的 $\text{HF}(v'=3)\text{--H}$ 振动绝热势是很特殊的, 紧邻反应能垒有一个深的振动绝热势阱和一个浅的范德瓦尔斯势阱. 基态一维波函数表明这个态主要束缚在振动绝热势较深的势阱内, 但有很强的范德瓦尔斯特征; 而激发共振波函数主要是范德瓦尔斯共振.

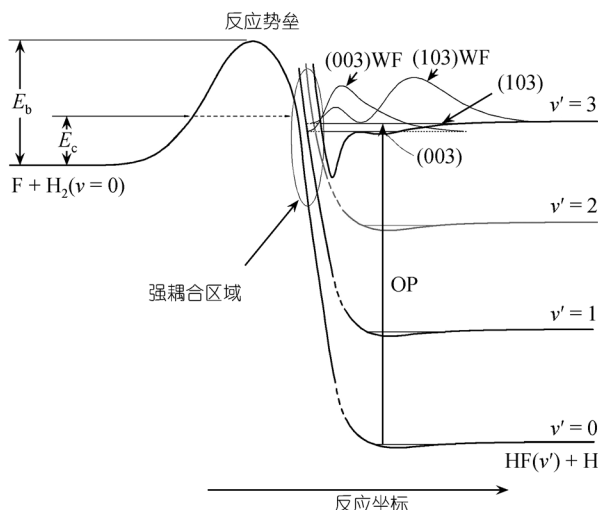


图 3 $\text{F}+\text{H}_2$ 反应有共振参与的反应机制示意图

图中显示了囚禁在特殊的 $\text{HF}(v'=3)\text{--H}$ 振动绝热势阱内的两个共振态及其一维波函数. (003)态是基共振态, 而(103)态是第一激发共振态. OP 是泛频激发, E_b 是势垒高度, E_c 是碰撞能. (003)WF: (003)态一维波函数, (103)WF: (103)态一维波函数

上述实验和理论研究给出了 $\text{F}+\text{H}_2$ 反应共振态动力学的非常清晰的物理图像, 解决了国际上 30 多年来化学研究中一个悬而未决的难题, 并将化学反应机理的研究推向前所未有的深度和精度. 这对于深刻理解化学反应共振态的机理有着非常重要的意义. 本文中介绍的主要结果发表于 2006 年的《科学》杂志上^[14], 同期《科学》杂志发表了美国斯坦福大学 R.N.Zare 教授撰写的介绍这项研究工作的背景文章^[15].

最近, 我们对 H_2 的转动激发对 $\text{F}+\text{H}_2$ 反应共振的影响进行了进一步的实验和理论研究. 由于仲氢 ($p\text{-H}_2, j=0, 2, 4, 6, \dots$) 和正氢 ($o\text{-H}_2, j=1, 3, 5, \dots$) 具有不同核自旋特性, 这两种氢分子在分子束里无法转

换. 利用这一特性, 我们制备了纯的仲氢气体. 在分子束里, 仲氢独处于 $j=0$ 的转动态, 而一般氢分子则同时有 $j=0$ 和 $j=1$ 态, $j=0$ 和 $j=1$ 态布居的比例是 1:3. 通过 $\text{F}+p\text{-H}_2$ 和 $\text{F}+o\text{-H}_2$ 反应在同样实验条件下的比较性交叉分子束实验, 就可以通过原始实验数据的加减法得到 $\text{F}+\text{H}_2(j=0)$ 和 $\text{F}+\text{H}_2(j=1)$ 的 H 原子产物的飞行时间谱. 将这些在不同角度测量的飞行时间谱转换到质心坐标系的产物平动能谱, 可以得到产物的三维微分散射截面图.

我们在两个不同的碰撞能量(0.56 和 0.19 kcal/mol)下, 测量了 $\text{F}+\text{H}_2(j=1)$ 反应的微分反应截面. 图 4 表示的是 $\text{F}+\text{H}_2(j=1)$ 反应在这两个碰撞能量下的三维微分散射截面图. 图中的结果表明 $\text{F}+\text{H}_2(j=1)$ 反应在 0.56 kcal/mol 碰撞能下, 前向散射的产物完全消失, 所有的产物都是后向散射的. 这与 $\text{F}+\text{H}_2(j=0)$ 反应在同一碰撞能下的结果有非常大的不同. $\text{F}+\text{H}_2(j=0)$ 反应在这一碰撞能下有一个相当大的前向散射峰. 这一结果表明, $\text{F}+\text{H}_2(j=1)$ 反应在 0.56 kcal/mol 碰撞能下可能没有反应共振现象. 但是, 在 0.19 kcal/mol 的碰撞能下, $\text{F}+\text{H}_2(j=1)$ 反应的微分截面出现了一个明显的前向散射峰. 这与 $\text{F}+\text{H}_2(j=0)$ 反应在 0.52 kcal/mol 碰撞能量下的情形非常相似. 更有意思的是这一前向散射峰的大小是随反应碰撞能量的变化而变化的, 而且在 0.19 kcal/mol 碰撞能出现一个极大值(图 5).

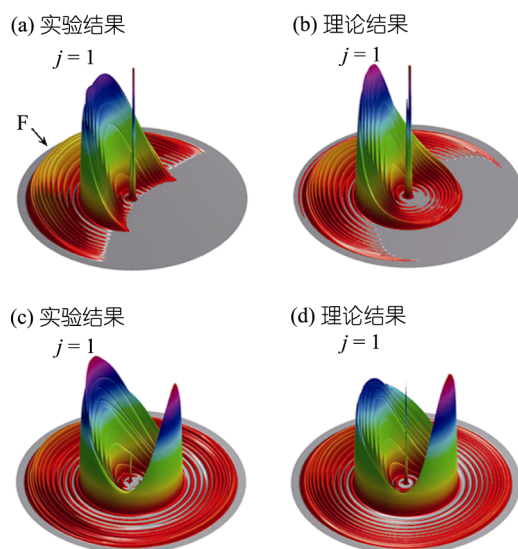


图 4 $\text{F}(^2\text{P}_{3/2})+\text{H}_2(j=1)$ 反应在 0.56 kcal/mol (a,b) 和 0.19 kcal/mol (c,d) 的碰撞能下实验和理论的三维微分散射截面图. 不同的环代表不同的 HF 产物振转态. F 原子束的方向定义为 HF 的前向散射方向

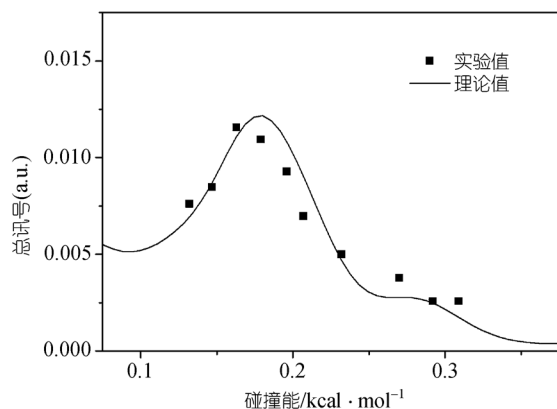


图5 $F(^2P_{3/2})+H_2(j=1)$ 反应的前向散射微分截面随碰撞能的变化
在0.19 kcal/mol处, 前向散射微分截面出现一个峰值

通过基于新势能面的详细的动力学研究表明 $F+H_2(j=1)$ 反应在0.19 kcal/mol附近的前向散射现象是由于 $F+H_2(j=1)$ 反应的动力学共振所引起的。进一步的理论分析说明产生反应共振的一个主要条件是 $F+H_2(j=1)$ 反应体系的总能量需要与 $F+H_2$ 反应共振态相共振。因此, $F+H_2(j=1)$ 反应由于 $H_2(j=1)$ 分子已经有了 $j=1$ 的转动能, 只能在较低的碰撞能下才能产生动力学共振^[16]。这一结果澄清了分子转动对 $F+H_2$ 反应共振的影响, 并真正从实验上观测到了 $F+H_2(j=1)$ 反应的动力学共振现象。这对于我们理解化学反应共振态的机理有相当重要的意义。事实上, $F+H_2$ 反应体系还有许多有意义的研究工作值得去做, 如F原子的激发态反应的非绝热效应、同位素效应对动力学共振的影响等等。从某种意义上来说, $F+H_2$ 反应给了我们一个很好的反应系统, 使得我们能够研究基元化学反应中许多非常有趣的动力学现象。

致谢 作者非常感谢合作者邱明辉, 任泽峰, 车丽, 戴东旭, 王秀岩, Steve Harich, 许传秀, 孙志刚, Magnus Gustafsson 以及 Rex T. Skodje, 没有他们的努力, 这些工作是无法完成的。

参 考 文 献

- 1 Dai D, Wang C C, Harich S A, et al. Interference of quantized transition-state pathways in the $H+D_2 \rightarrow D+HD$ chemical reaction. *Science*, 2003, 300(5626): 1730—1733[DOI]

- 2 Harich S A, Dai D, Wang C C, et al. Forward scattering due to slow-down of the intermediate in the $H+HD \rightarrow D+H_2$ reaction. *Nature*, 2002, 419(6904): 281—284[DOI]
- 3 Skodje R T, Yang X. The observation of quantum bottleneck states. *Int Rev Phys Chem*, 2004, 23(2): 253—287[DOI]
- 4 Schatz G C, Bowman J M, Kuppermann A. Large quantum effects in the collinear $F+H_2 \rightarrow FH+H$ reaction. *J Chem Phys*, 1973, 58(9): 4023—4025
- 5 Wu S -F, Johnson B R, Levine R D. Quantum mechanical computational studies of chemical reactions: III. Collinear $A+BC$ reaction with some model potential energy surfaces. *Mol Phys*, 1973, 25(4): 839—856
- 6 Neumark D M, Wodtke A M, Robinson G N, et al. Experimental investigation of resonances in reactive scattering: The $F+H_2$ reaction. *Phys Rev Lett*, 1984, 53(3): 226—229[DOI]
- 7 Aoiz F J, Banares L, Herrero V J, et al. Classical dynamics for the $F+H_2 \rightarrow HF+H$ reaction on a new ab initio potential energy surface. A direct comparison with experiment. *Chem Phys Lett*, 1994, 223(3): 215—226[DOI]
- 8 Castillo J F, Manolopoulos D E, Stark K, et al. Quantum mechanical angular distributions for the $F+H_2$ reaction. *J Chem Phys*, 1996, 104(17): 6531—6546[DOI]
- 9 Skodje R T, Skouteris D, Manolopoulos D E, et al. Resonance-mediated chemical reaction: $F+HD \rightarrow HF+D$. *Phys Rev Lett*, 2000, 85: 1206—1209[DOI]
- 10 Rusin L Y, Sevryuk M B, Toennies J P. Comparison of experimental time-of-flight spectra of the HF products from the $F+H_2$ reaction with exact quantum mechanical calculations. *J Chem Phys*, 2005, 122(13): 134314[DOI]
- 11 Nizkorodov S A, Harper W W, Chapman W B, et al. Energy-dependent cross sections and nonadiabatic reaction dynamics in $F(^2P_{3/2}, ^2P_{1/2}) + n-H_2 \rightarrow HF(v,J) + H$. *J Chem Phys*, 1999, 111(18): 8404—8416[DOI]
- 12 Hayes M, Gustafsson M, Mebel A M, et al. An improved potential energy surface for the $F+H_2$ reaction. *Chem Phys*, 2005, 308(3): 259—266[DOI]
- 13 Skouteris D, Castillo J F, Manolopoulos D E. ABC: a quantum reactive scattering program. *Comput Phys Commun*, 2000, 133(1): 128—135[DOI]
- 14 Qiu M, Ren Z, Che L, et al. Observation of feshbach resonances in the $F+H_2 \rightarrow HF+H$ reaction. *Science*, 2006, 311(5766): 1440—1443[DOI]
- 15 Zare R N. Enhanced: Resonances in reaction dynamics. *Science*, 2006, 311(5766): 1383—1385[DOI]
- 16 Ren Z, Che L, Qiu M, et al. Detecting feshbach resonances in $F+H_2(j=1)$ reaction: Effect of single quantum H_2 -rotation. *J Chem Phys*, 2006, 125(15): 151102[DOI]