

化学反应散射截面 Resummed Nearside-Farside 理论研究

汤家威 武子浩 乔守一 夏侯琤夔*

齐鲁医药学院 药学院, 中国·山东 淄博 255300

摘要: 利用基于 Bondi-Connor-Manz-Römelt (BCMR) 反应势能面得到的散射矩阵元, 模拟 Cl+HCl 化学碰撞反应。研究化学反应参数化散射矩阵元, 分析量子扰度函数分布特点, 选定具有研究价值碰撞模型。对 Cl+HCl ($v_i=1, j_i=5, m_i=0$) \rightarrow ClH ($v_f=1, j_f=5, m_f=0$) + Cl ($E_{total}=0.68\text{eV}$) 微分散射截面散射角分布进行 Resummed NF 研究, 发现 Resummed NF 理论对解析 Cl+HCl 反应机理具有重要意义。

关键词: Resummed NF 理论; 散射矩阵元; 微分散射截面; 散射角分布

Studies on Resummed Near-Farside theory for the Differential Cross Section of Chemical Reactions

Jiawei Tang Zihao Wu Shouyi Qiao Chengkui Xiahou*

Department of pharmacy, Qilu Medical University, Zibo, Shandong, 255300, China

Abstract: Based on the Bondi-Connor-Manz-Römelt (BCMR) reaction potential energy surface, using the parameterized scattering matrix element to simulate the chemical collision reaction. The distribution characteristics of quantum deflection function are obtained by calculating the parameterized scattering matrix element, and the collision model with certain research value is selected. The angular scattering distribution of Cl + HCl ($v_i=1, j_i=5, m_i=0$) \rightarrow ClH ($v_f=1, j_f=5, m_f=0$) + Cl (at $E_{total}=0.68\text{eV}$) was studied by Resummed NF. Through the research, the physical significance of the collision model was clarified, resummed NF theory is feasible to analyze the scattering angle distribution of Cl + HCl (at $E_{total}=0.68\text{eV}$) state to state chemical collision reaction.

Keywords: Resummed NF theory; scattering matrix elements; differential cross section; angular distribution

0 前言

分子动力学是关于基本物理和化学速率过程的分子机制研究。在分子水平上理解系统的动态行为是解释本体系统“宏观”动力学的关键。

20 世纪 70 年代, Kuppermann 和 Schatz 等^[1,2]用量子反应散射理论研究 H+H₂ 和 F+H₂ 等反应的几率, 预言了这类最简单化学反应的反应机理。稍后, Lee (李远哲)^[3] 用分子交叉束实验验证了 Kuppermann 和 Schatz 等人的理论预言。Kuppermann 评论说, 这是第一次在化学动力学史上首先由理论来预言, 然后再由实验观测来证实。

分子反应动力学理论的深入研究对实际应用有很大指导作用, 化学激光的实现正是建立在反应产物能态分布研究的基础之上。分子碰撞理论的研究已有七十多年的历史, 自 1964 年 Pimentel 利用 Polanyi 红外化学发光反应碰撞的研究结果发明了 HCl 化学激光器开始, 涌现出大量的实验使分子碰撞理论的研究更加深入和理论化^[4]。2006 年, Hu 和 Schatz^[5] 发表了一篇关于反应散射量子理论的综述, 讨论了近 20 年来发表的 600 多篇论文。他们指出, 新的理论计算经常导致解释实验现象上的“混乱”; 理论家花了几十年时间来理解最先进的实验所产生的大量数据, 而这些理论在未来仍然面临许多挑战。因此, “争论与困惑”一直在论文著

作中存在。针对散射模型进行量子 and 半经典理论研究可以为碰撞反应物理意义的解释提供理论依据。化学反应散射矩阵 (Scattering matrix) 包含几乎所有的反应动力学信息。

1 Cl + HCl 态 - 态反应研究

1.1 Bondi-Connor-Manz-Römelt (BCMR) 势能面

为了避免计算散射矩阵势能面迭代的问题, 2018 年 Shan^[6] 在研究中提出一种基于海森堡散射矩阵程序 (Heisenberg's scattering matrix programme, HSMP) 的简单、但功能强大的方法, 这就是弱化 (weak) 的 HSMP, wHSMP。化学反应 Cl+HCl 基于 Bondi-Connor-Manz-Römelt (BCMR) 势能面 ($E_{total}=0.68\text{eV}$) 得到的海森堡散射矩阵 S 里面包含 Cl+HCl 几乎所有的反应信息。

1.2 海森堡矩阵程序“弱”版本介绍

首先, 我们使用了下面的参数化散射矩阵。

$$\tilde{S}_J = \left[A \exp(-\alpha J^2) + \frac{a_0}{J - J_0} \right] \theta_{\text{cut}}(J) \exp[i\Phi(J)]$$

这里:

$$\Phi(J) = aJ^2 + bJ + c$$

$$\theta_{\text{cut}}(J) = \frac{1}{2} \left[1 - \tanh \left(\frac{J - J_{\text{cut}}}{C_{\text{cut}}} \right) \right]$$

公式中 J_{cut} 和 C_{cut} 是常量, 分别等于 80 和 20。表 1、表 2 列出其他相关参数。

表 1 参数化的 S 矩阵元素 A, α, a_0, J_0 值

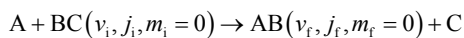
碰撞模型参数	数值
$A \exp(-\alpha J^2) + \frac{a_0}{J - J_0}$	
A	0.07409
α	5.295×10^{-4}
a_0	$-0.282 - 0.0369i$
J_0	$55.03 + 6.285i$

表 2 参数化的 S 矩阵元素的 a, b 和 c 值

碰撞模型参数	数值
$\phi(J) = aJ^2 + bJ + c$	
a	-0.0113
b	$\pi - 0.175$
c	5.217

2 微分散射截面理论研究

2.1 量子分波加和 (partial wave series, PWS) 理论



当反应的初态和终态的螺旋度量子数为零时, 散射振幅可以用勒让德多项式的基集展开。

$$f(\theta_R) = \frac{1}{2ik} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \tilde{S}_J P_J(\cos \theta_R) \quad (1)$$

其中, k 是初始平动波数, J 是总角动量量子数, $P_J(\bullet)$ 是 J 阶的勒让德多项式, \tilde{S}_J 是第 J 个修正的散射矩阵元。另外, θ_R 表示在约质心坐标系的反应散射角。

微分碰撞截面 (DCS) 由下式得出:

$$\sigma(\theta_R) = |f(\theta_R)|^2 \quad (2)$$

通常, PWS 包含许多重要的数值项, 其阶数为 $J_{\text{max}} \approx kR$, 其中 R 是反应半径。

2.2 半经典近侧 - 远侧 (Nearside-Farside, NF) 分析

1975 年, 富勒提出了弹性角散射近-远 (Nearside-Farside, NF) 理论^[7-9], 在 NF 分析中, 为了帮助理解这些信息, 我们可以精确地将全散射振幅分解为两个贡献项, 近场和远场两个方向的子散射振幅之和^[10-12], 这两个子振幅分别对应于在中顺时针和逆时针传播的角分波。

$$f(\theta_R) = f^{(N)}(\theta_R) + f^{(F)}(\theta_R)$$

这里:

$$f^{(N,F)}(\theta_R) = \frac{1}{2ik} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \tilde{S}_J Q_J^{(N,F)}(\cos \theta_R) \quad (3)$$

同时 ($\theta_R \neq 0, \pi$):

$$Q_J^{(N,F)}(\cos \theta_R) = \frac{1}{2} \left[P_J(\cos \theta_R) \pm \frac{2i}{\pi} Q_J(\cos \theta_R) \right] \quad (4)$$

$Q_J(\bullet)$ 是第二类 J 阶的勒让德函数。对应的 N, F DCS ($\theta_R \neq 0, \pi$) 由下式定义:

$$\sigma^{(N,F)}(\theta_R) = |f^{(N,F)}(\theta_R)|^2 \quad (5)$$

图 1 显示了反应的 PWS N 和 F DCS 角分布, 其参数如表 1 和 2 所示。图 1 显示: PWS DCS 角分布以 N 为主导。在较小的角度, 存在由 NF 干涉引起的高频衍射振荡。然而, N 和 F 截面本身也具有振荡。这种行为作为衍射振荡的物理解释是没有意义的 (即使 NF 分解在数学上是精确的)。因此, 下面要引入部分波序列的恢复 (Resummation), 利用 Resummed NF 方法将反应模型没有物理意义的振荡信息剔除出去。

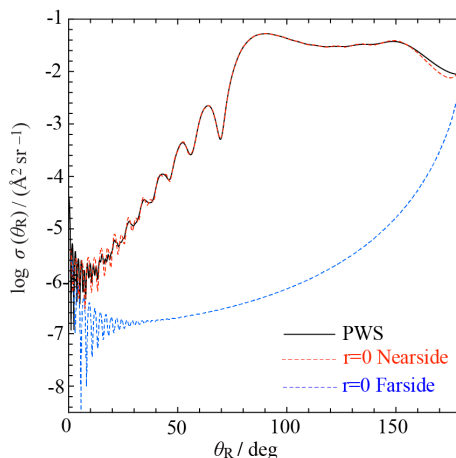


图 1 Cl+HCl 态 - 态反应 $E=0.68\text{eV}$ $\sigma(\theta_R)$ 关于 θ_R 对数分布图

2.3 半经典重加和近侧-远侧 (Resummed Nearside-Farside, Resummed NF) 分析

我们对公式 (1) PWS 先进行重加合, 然后应用 Fuller's NF 分解, 那么我们可以得到:

$$f(\theta_R) = f_r^{(+)}(\alpha, \beta; \theta_R) + f_r^{(-)}(\alpha, \beta; \theta_R), \quad r = 0, 1, 2, \dots \quad (6)$$

其中, N、F PWS 的子振幅为:

$$f_r^{(\pm)}(\alpha, \beta, \theta_R) = \frac{1}{2ik} \frac{1}{(\alpha + \beta \cos \theta_R)^r} \sum_{J=0}^{\infty} a_J^{(r)}(\alpha, \beta) Q_J^{(\pm)}(\cos \theta_R) \quad r = 0, 1, 2, \dots \quad (7)$$

与之对应的 NF PWS DCS 为:

$$\sigma_r^{(\pm)}(\alpha, \beta; \theta_R) = |f_r^{(\pm)}(\alpha, \beta; \theta_R)|^2 \quad r = 0, 1, 2, \dots \quad (8)$$

另外:

$$\sigma(\theta_R) = \left| f_r^{(+)}(\alpha, \beta; \theta_R) + f_r^{(-)}(\alpha, \beta; \theta_R) \right|^2 \quad r = 0, 1, 2, \dots \quad (9)$$

我们对 PWS 进行 Resummation, 然后对恢复的 PWS 应用 Fuller NF 分解。然后, 我们得到公式 (9) Resummed NF 分解的结果。对比图 1, 图 2 中的前向散射角有一些不规则的振荡, 在做重加合 (Resummation) 之后, N、F PWS DCS 振荡就减弱非常明显, 曲线变得平滑, 更简单。研究证明, 作 Resummation $r=1, 2, 3$ 后, Resummed NF 理论整体对其起到了良好效果。我们得到了一个较为清晰的 NF, 并带有物理意义的模型解析, 比没有做 Resummation 的图形 N、F 振荡明显减弱, 更加有利于将整个微分散射截面解释为 N 掌控, 其中振荡结构可以看作是 N 和 F 的相互干涉作用。最大的明显的修复改善无物理意义的振荡清理之处发生在从 $r=0$ 到 $r=3$ 。

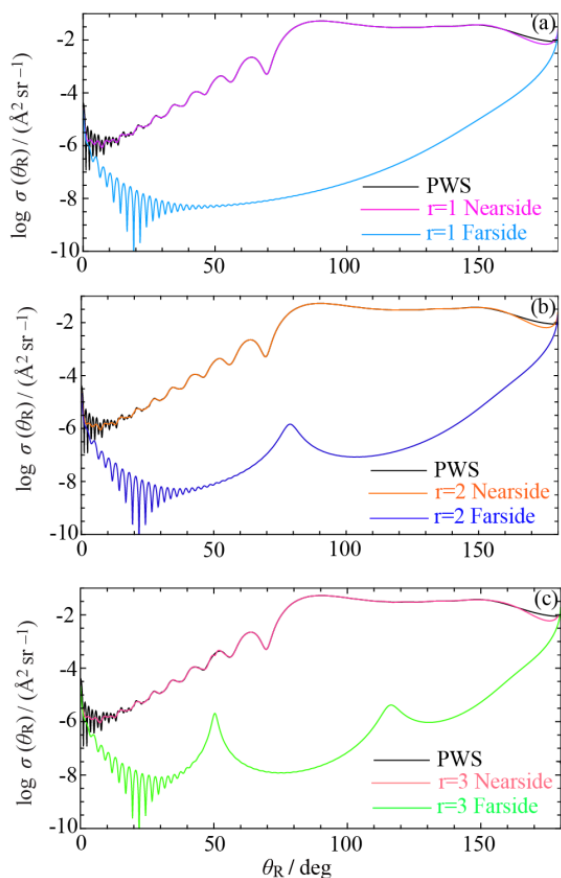


图 2 Cl+HCl 态 - 态反应 $E=0.68\text{eV}$ $r=1, 2, 3\sigma(\theta_R)$ 关于 θ_R 对数分布图

2.4 结论

在本研究中, 针对 $\text{Cl}+\text{HCl} (v_r=1, j_r=5) \rightarrow \text{ClH} (v_r=1, j_r=5) + \text{Cl}$ 反应性散射振荡模型, 应用了 Resummed NF 分析, Resummation $r=1, 2, 3$, 我们能够获得对角分布中的结构的更好的理解。

3 总结与展望

通过 NF 分解前作 Resummation 可以为化学反应的不同截面中的结构提供更有物理意义机理分析。后期我们将向参数化彩虹、佛光散射矩阵中, 加入 2 个或多个散射共振态相关的雷其极点, 通过分析 $\text{Cl}+\text{HCl}$ 参数并构建新的有趣物理模型, 进一步阐明 Resummed NF 理论对化学反应彩虹、佛光机理研究的意义。

参考文献:

- [1] Brouard M, Vallance C. Tutorials in Molecular Reaction Dynamics [J]. RSC Cambridge, UK, 2010.
- [2] Kuppermann A. Potential Energy Surface and Dynamics Calculations (ed. Truhlar D. G.) [J]. Plenum Publishing Corp., 1981:375-420.
- [3] Sparks R K, Hayden C C, Shobatake K, et al. Horizons of Quantum Chemistry (eds. Fukui K, Pullman B) [J]. Boston: D. Reidel Publishing Corp., 1980:91-98.
- [4] 韩克利. 势能面与分子碰撞理论 (第一版) [M]. 长春: 吉林大学出版社, 2009.
- [5] Hu W, Schatz G C. Theories of Reactive Scattering [J]. J. Chem. Phys., 2006(125):132301-132315.
- [6] Shan X, Xiahou C, Connor J N L. Rainbows, Supernumerary Rainbows and Interference Effects in the Angular Scattering of Chemical Reactions: an Investigation Using Heisenberg's S Matrix Programme [J]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2018(20):819-836.
- [7] Ford K W, Wheeler J A. Semiclassical Description of Scattering [J]. Ann. Phys., 1959(7):259-286.
- [8] Yennie D R, Ravenhall D G, Wilson R N. Phase-Shift Calculation of High-Energy Electron Scattering [J]. Phys. Rev., 1954(95):500-512.
- [9] Fuller R C. Qualitative Behavior of Heavy-ion Elastic Scattering Angular Distributions [J]. Phys. Rev. C, 1975(12):1561-1574.
- [10] Connor J N L, McCabe P, Sokolovski D, et al. Nearside-farside Analysis of Angular Scattering in Elastic, Inelastic and Reactive Molecular Collisions [J]. Chem. Phys. Lett., 1993(206):119-122.
- [11] McCabe P, Connor J N L. Nearside-farside Analysis of Differential Cross Sections: Diffraction and Rainbow Scattering in Atom-atom and Atom-molecule Rotationally Inelastic Sudden Collisions [J]. J. Chem. Phys., 1996(104):2297-2311.
- [12] Dobbyn A J, McCabe P, Connor J N L, et al. Nearside-farside Analysis of State Selected Differential Cross Sections for Reactive Molecular Collisions [J]. Phys. Chem. Chem. Phys., 1999(1):1115-1124.

作者简介: 汤家威 (2003-), 男, 中国安徽阜阳人, 在读本科生。

通讯作者: 夏侯琤夔 (1976-), 女, 中国山东淄博人, 博士, 教授, 从事化学碰撞反应理论研究。

基金项目: 2024 年山东省大学生创新创业训练计划项目 (项目编号: S202410825001) 资助。