

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.435

КВАНТОВО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОЛЛИНЕАРНОГО РЕАКЦИОННОГО РАССЕЙНИЯ В РЕАКЦИИ ОБМЕНА $\text{H} + \text{ClH}' \rightarrow \text{HCl} + \text{H}'^{*\diamond}$

© 2010 Д. П. Бабюк, В. В. Нечипорук

Методом волнового пакета решена задача реакционного рассеяния коллинеарной реакции обмена $\text{H} + \text{ClH}' \rightarrow \text{HCl} + \text{H}'$ при равенстве нулю общего момента импульса системы на поверхности потенциальной энергии $BW2$. Получены вероятности реакции в зависимости от энергии рассеяния для различных колебательных состояний молекулы ClH' . Для возбужденных колебательных состояний при реакционном рассеянии наблюдается явление динамического резонанса.

Ключевые слова: квантовая реакционная динамика, волновой пакет, поверхность потенциальной энергии $BW2$, метод расщепления оператора, вероятность реакции.

Введение. Наиболее полное изучение элементарного акта химического превращения невозможно без привлечения квантовой реакционной динамики. К сожалению, вследствие экспоненциального роста вычислительных трудностей при увеличении числа степеней свободы, такое исследование возможно только для реагирующих систем, в которых число взаимодействующих атомов не превышает 4. Однако на сегодня изучены даже не все 3-атомные системы. Одной из них является система, которая в переходном состоянии образует комплекс H_2Cl . Высокой степени точности поверхность потенциальной энергии (ППЭ) для нее была приведена в 2000 году в работе [1]. В этом же году была исследована квантовая динамика на этой ППЭ для реакции отщепления $\text{Cl} + \text{HH}' \rightarrow \text{ClH} + \text{H}'$ [2] и ее изотопного аналога $\text{Cl} + \text{DD}' \rightarrow \text{ClD} + \text{D}'$ [3]. Позже похожие реакции отщепления, в которых фигурирует переходной комплекс H_2Cl , были исследованы квазиклассическим методом на другой ППЭ [4]. Что касается реакций замещения для этой системы, то они пока не изучены. Между тем, закономерности таких реакций также представляют не только теоретический интерес, но и практический. К тому же нами недавно было установлено, что для реакции замещения $\text{H} + \text{ClH}' \rightarrow \text{HCl} + \text{H}'$ применим метод квантовых траекторий [5-6]. Это очень перспективный альтернативный подход в области квантовой динамики реагирующих систем [7-8].

Цель этой работы – провести квантово-динамическое исследование реакции $\text{H} + \text{ClH}' \rightarrow \text{HCl} + \text{H}'$.

Постановка задачи. Будем рассматривать систему, в которой атом водорода движется в направлении атома хлора молекулы хлороводорода, находящейся на произвольном колебательном уровне v . Для упрощения задачи считаем, что столкновение частиц не переводит систему на другие электронные уровни (адиабатическое приближение). Поскольку реакция $\text{H} + \text{ClH}' \rightarrow \text{HCl} + \text{H}'$ является коллинеарно-доминирующей (потенциальный барьер наиболее низок когда частицы подходят под углом 180°), будем рассматривать только случай, когда все 3 ядра системы постоянно находятся на одной линии, а общий момент импульса системы равен нулю ($J=0$).

В этом случае система имеет всего 2 степени свободы. Размерности всех величин, если не оговорено отдельно, будем выражать в атомных единицах (а.е.), следовательно $\hbar = 1$, $m_e = 1$, $e = 1$. Также будем использовать систему координат Якоби (Рис.1), в которой двумя обобщенными координатами являются расстояние r между ядрами в молекуле $\text{H}'\text{Cl}$, и расстояние R от атома H до центра масс молекулы $\text{H}'\text{Cl}$. Гамильтониан такой системы запишется

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}(R, r) = -\frac{1}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{1}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \hat{U}(R, r), \quad (1)$$

* Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича

\diamond Материалы статьи были представлены на Международной конференции "Современные проблемы физической химии и электрохимии растворов", Харьков - 2009.

где $\mu_R = \frac{m_H(m_H + m_{Cl})}{m_H + (m_H + m_{Cl})}$ и $\mu_r = \frac{m_H m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}}$ – приведенные массы системы H+HCl и молекулы HCl, соответственно. Выбор такой системы координат гарантирует в уравнении (1) диагональность оператора кинетической энергии \hat{T} .

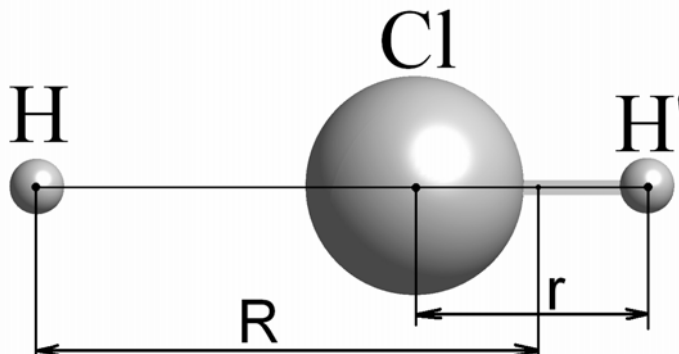


Рис. 1. Система координат Якоби для реагирующей коллинеарной система H + HCl

Потенциальная энергия U в (1) должна описывать линейную систему H–Cl–H. Ее мы получим из ППЭ работы [1]. Эта ППЭ рассчитывалась методом мультиреференсного конфигурационного взаимодействия с использованием полного активного пространства самосогласованного поля (CASSCF/MRCI+ Q). В качестве базиса для атомных орбиталей хлора использовался aug-сс-pV5Z[8s7p5d4f3g], а водорода – aug-сс-pVQZ[5s4p3d2f]. Полученная таким образом ППЭ получила обозначение BW1. Но даже применение такого высокого и диффузного базиса не обеспечивает хорошей сходимости высоты барьера реакции и энергии диссоциации HCl. Поэтому из BW1 путем масштабированной внешней корреляции (SEC) генерировалась улучшенная ППЭ, получившая обозначение BW2. Согласно данному расчёту потенциальный барьер имеет высоту 0.77 эВ и отвечает расстоянию $r_{HCl} = 2.796$ а.е. Для генерирования BW2 был использован Fortran код из [9].

Основной расчетной характеристикой квантово-динамических вычислений по рассеянию является матрица рассеяния или вероятность реакции как функция полной энергии. Для нашей конкретной задачи, формулу для вероятности реакции можно вывести из общих уравнений, приведенных, например, в [10]

$$P(E) = \frac{1}{\mu_r} \int_{-\infty}^{\infty} \text{Im} \left(\varphi_E^*(R, r) \frac{\partial \varphi_E(R, r)}{\partial r} \right) \Big|_{r=r_0} dR. \quad (2)$$

Здесь $\varphi_E(R, r)$ – собственная функция оператора \hat{H} , r_0 – произвольное значение координаты r в области продуктов. Таким образом, задача сводится к решению стационарного уравнения Шредингера с оператором (1). Однако, что касается компьютерной эффективности, то в таком подходе компьютерное время пропорционально N^3 , где N – общее число базисных функций. Поэтому данный подход невозможно применить к системам, включающим более 3 взаимодействующих частиц. Более эффективным направлением, интенсивно используемым с середины 80-ых годов, является метод волнового пакета. Формально он эквивалентен предыдущему методу, но для него компьютерное время пропорционально N^n , где $n < 2$. Кроме того, из результатов интегрирования по времени одного волнового пакета можно получить вероятности реакций не для одной энергии рассеяния, как в стационарном методе, а для всего спектра энергий, включенных в волновой пакет. Суть метода заключается в исследовании поведения начального волнового пакета, локализованного в области реагентов и запускаемого в направлении области реакции. То есть, такой подход заключается в решении нестационарного уравнения Шредингера с Гамильтонианом (1) и произвольным начальным условием в виде волнового

пакета. Затем, путем Фурье-преобразования, из нестационарной волновой функции находят собственную функцию

$$\varphi_E(R, r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi a_E}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(R, r, t) \exp(iEt) dt, \quad (3)$$

где

$$a_E = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_E^*(R, r) \psi(R, r, 0) dR dr \quad (4)$$

Поскольку начальный волновой пакет локализован в области реагентов, то он перекрывается только с асимптотической частью функции $\varphi_E^*(R, r)$, являющейся произведением нормированной по энергии функции свободной частицы и колебательной собственной функции молекулы HCl произвольного уровня ν

$$\varphi_E(R, r) = \sqrt{\frac{\mu_R}{2\pi k}} \exp(ikR) \phi_\nu(r). \quad (5)$$

Собственная функция (5) соответствует энергии $E = k^2 / 2\mu_R + E_\nu$.

Основное динамическое уравнение – нестационарное уравнение Шредингера с Гамильтонианом (1) запишется в виде

$$i \frac{\partial \psi(R, r, t)}{\partial t} = -\frac{1}{2\mu_R} \frac{\partial^2 \psi(R, r, t)}{\partial R^2} - \frac{1}{2\mu_r} \frac{\partial^2 \psi(R, r, t)}{\partial r^2} + U(R, r) \psi(R, r, t) \quad (6)$$

Начальный волновой пакет представим в виде произведения Гауссового распределения вдоль поступательной координаты R и колебательного состояния ν вдоль r

$$\psi_\nu(R, r, t=0) = \sqrt{\frac{2\beta}{\pi}} \exp(-ik_0 x) \exp[-\beta(R - R_0)^2] \phi_\nu(r) \quad (7)$$

Здесь R_0 и β – параметры, задающие положение центра и ширину волнового пакета вдоль R , соответственно, k_0 – среднее значение импульса пакета. Для получения колебательной собственной функции молекулы HCl исследуем ППЭ при больших расстояниях R . Полученная кривая $V(r)$ хорошо аппроксимируется потенциалом Морзе

$$V_M(r) = D_e \{1 - \exp[-\alpha(r - r_e)]\}^2 \quad (8)$$

с параметрами $D_e=0.17066$, $\alpha=1.03$, $r_e=2.41$. Ощутимые отклонения наступают только при $r>4.0$ и $r<1.6$. Это не влияет на собственные функции и энергии для 10 нижних колебательных уровней, что подтверждается сравнением с точными величинами собственных энергий, полученных диагонализацией гамильтониана в базисе Морзе. Поэтому в качестве $\phi_\nu(r)$ в (7) мы использовали собственную функцию потенциала Морзе, а именно

$$\phi_\nu(r) = N_\nu \exp\left(-\frac{\xi}{2}\right) \xi^{j-\nu} L(\xi, 2(j-\nu), \nu). \quad (9)$$

Здесь

$$N_\nu = \sqrt{\frac{2\nu!(j-\nu)\alpha}{\Gamma(2j-\nu+1)}}, \quad j = \frac{\sqrt{2\mu_r D_e}}{\alpha} - \frac{1}{2},$$

$$L(x, \lambda, n) = \frac{\Gamma(\lambda+1+n)}{n!\Gamma(\lambda+1)} {}_1F_1(-n; \lambda+1; x),$$

$$\xi = (2j+1) \exp[-\alpha(r - r_e)],$$

где Γ и ${}_1F_1$ – специальные функции: гамма и вырожденная гипергеометрическая, соответственно.

Выбор начального пакета в форме (7) позволяет получить аналитическое выражение для коэффициента a_E в (4). Подставив (5) и (7) в (4) и произведя интегрирование, получим

$$a_E = \sqrt{\frac{\mu_R}{k\sqrt{2\pi\beta}}} \exp(iR_0(k_0 - k)) \exp\left[-\frac{(k_0 - k)^2}{4\beta}\right] \quad (10)$$

Решение задачи. Формально решение уравнения (6) можно записать как

$$\psi(R, r, t) = \exp(-i\hat{H}t)\psi(R, r, 0) \quad (11)$$

Применим к (11) метод расщепления оператора (split operator – SO) [10]. Согласно ему, экспоненту Гамильтониана представляют приближенно в виде

$$\exp(-i\hat{H}t) \approx \exp(-i\hat{T}t)\exp(-i\hat{U}t) + O(t^2) \quad (12)$$

Это равенство носит приближенный характер вследствие некоммутируемости операторов \hat{T} и \hat{U} . Поэтому в данной схеме не следует использовать большие значения времени t . Чтобы достичь необходимого времени интегрирования t , его надо разбить на n равных интервалов Δt и последовательно применять n раз операцию (12). Точность схемы (12) можно повысить, видоизменив ее, к примеру, следующим образом:

$$\exp(-i\hat{H}\Delta t) \approx \exp\left(-i\hat{T}\frac{\Delta t}{2}\right)\exp(-i\hat{U}\Delta t)\exp\left(-i\hat{T}\frac{\Delta t}{2}\right) + O(\Delta t^3) \quad (13)$$

Явное действие оператора $\exp\left(-i\hat{T}\frac{\Delta t}{2}\right)$ на функцию в координатном представлении невозможно из-за наличия операции дифференцирования в экспоненте. Поэтому необходимо от функции $\psi(R, r, t)$ перейти к импульсному представлению $\Phi(P_R, p_r, t)$, и использовать соотношение

$$\exp\left(-i\hat{T}\frac{\Delta t}{2}\right)\psi(R, r, t) = \exp\left(-i\left(\frac{P_R^2}{2\mu_R} + \frac{p_r^2}{2\mu_r}\right)\frac{\Delta t}{2}\right)\Phi(P_R, p_r, t) \quad (14)$$

После умножения экспоненты от кинетической энергии на функцию в импульсном представлении, полученное произведение переводят в координатное представление, которое умножают согласно схеме (13) на $\exp(-i\hat{U}\Delta t)$. Затем еще раз повторяют операцию (14). Переход к импульсному представлению и обратно осуществляют с помощью прямой и обратной быстрой трансформации Фурье (FFT) [11]. Эта схема расщепления оператора удобна тем, что нет необходимости вычислять отдельно пространственные производные, как в других численных методах решения нестационарного уравнения Шредингера. К тому же она унитарна, т.е. норма сохраняется на любом интервале времени интегрирования.

Область пространства, где потенциальная энергия не сильно превышает энергию волнового пакета, покрывают прямоугольной пространственной сеткой $N_R \times N_r$. Интегрирование следует проводить до того времени, пока в области реакции плотность вероятности станет ничтожно низкой. Это может занять много времени, особенно в случае наличия динамического резонанса [10]. В последнем случае пространственная сетка должна быть огромной, так как части волнового пакета отразятся от границ и вернутся в зону реакции, что исказит реальный результат. Чтобы избежать использования слишком большой сетки, разместим на ее границах мнимый адсорбционный потенциал [10]. Сталкиваясь с ним, волновой пакет будет поглощаться, что сильно экономит компьютерное время. В нашей работе использовался адсорбционный потенциал в виде следующего выражения:

$$V_{ads}(x) = -\frac{iV_0}{1 + \exp(-\sigma(x - x_0))}, \quad (15)$$

где V_0 , x_0 и σ – параметры, подбираемые методом проб и ошибок.

Анализ результатов. В таблице 1 приведены значения всех параметров, используемых в расчетах. На рис.2 представлены контурные диаграммы плотностей вероятностей при разных временах интегрирования. Адсорбционный потенциал здесь не применялся, чтобы показать полную динамику волнового пакета. Как видно из расчёта, уже через время, равное 1250 а.е. (рис.2d), такой волновой пакет полностью разделяется на трансмиссионную и отраженную час-

ти, не оставляя в зоне реакции плотности вероятности. Здесь же видно, как трансмиссионная часть пакета отражается от верхней границы, образуя интерференцию.

Адсорбционный потенциал разместим таким образом, чтобы его полуволна, задаваемая параметром x_0 в (15), находилась примерно на расстоянии 1 а.е. от границ сетки. Это способствует лучшему поглощению набегающему волновому пакету. Расчет вероятности реакции по (2) выполнялся вдоль линии $r_0=4.0$.

Табл. 1. Значения параметров, используемых в расчетах

Параметры волнового пакета	$k_0=10.35$ $\beta=20.0$ $R_0=6.0$
Параметры сетки	$N_R=N_r=105$ $dR=dr=0.07$ $R_{\text{нач}}=r_{\text{нач}}=1.5$ $dt=10.0$
Параметры адсорбционного потенциала	$\sigma = 3.0$ $V_0 = 0.08$ $x_0 = 8.0$

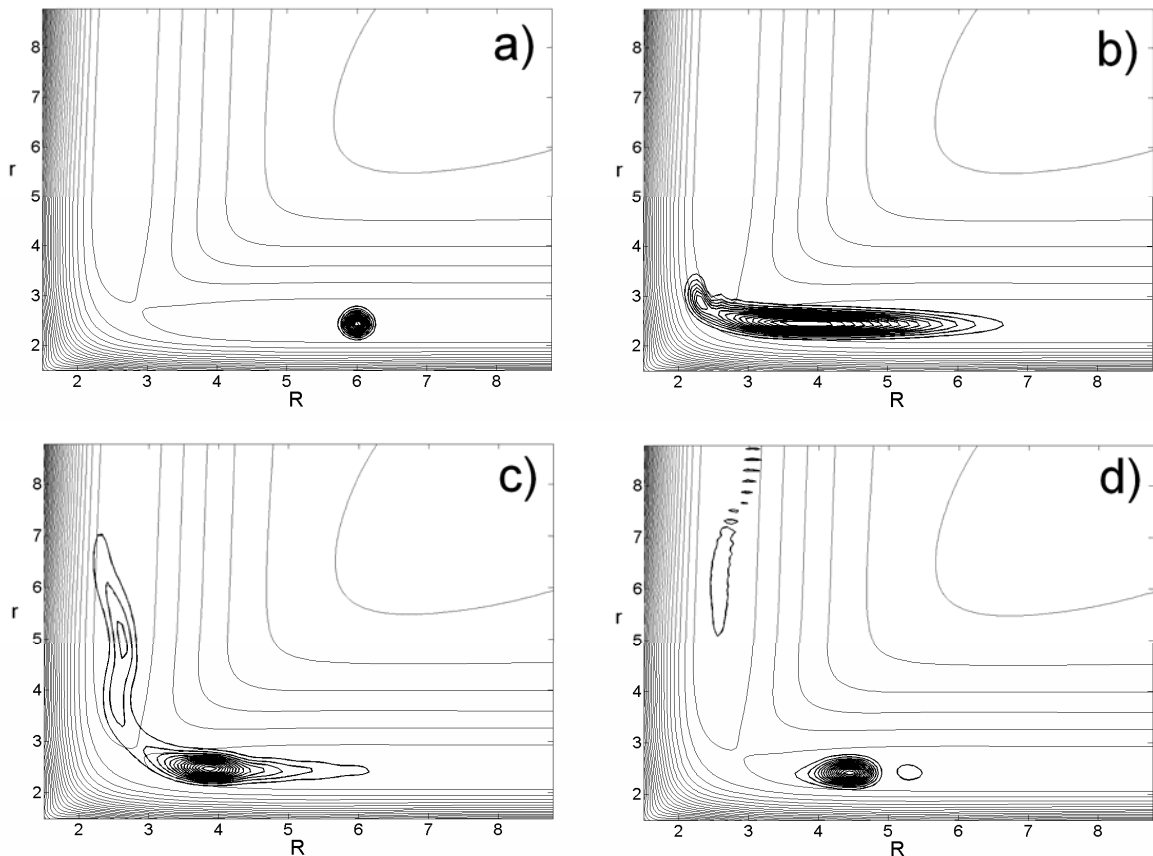


Рис. 2. Плотность вероятности в различное время интегрирования: а) $t=0$; б) $t=500$; в) $t=1000$; д) $t=1250$. Средний импульс начального пакета $k_0=8.0$, колебательное состояние $\nu=0$; остальные параметры соответствуют Табл. 1.

Как упоминалось выше, можно организовать вычисления таким образом, чтобы из динамики одного волнового пакета получить вероятность реакции для широкого диапазона энергий рас-

сеяния. Для этого необходимо выбрать параметры начального волнового пакета так, чтобы его средняя энергия была примерно посередине интересующего диапазона энергий рассеяния, а по ширине он был как можно тоньше. Однако слишком тонкий пакет требует использования мелких сеток. Поэтому, иногда целесообразно провести несколько быстрых интегрирований разных начальных пакетов на грубой пространственной сетке и получить ту же информацию, что и за одно длительное интегрирование на мелкой сетке. При этом тратится меньше общего компьютерного времени, к тому же такую задачу можно распараллелить.

На рис.3 приведены вероятности реакции в зависимости от энергии рассеяния для различных начальных колебательных уровней. Как видно из рисунка, в основном колебательном уровне вероятность плавно растет, достигая значения 0.96 при $E = 1.2$ эВ. Последующее увеличение энергии не приводит к росту вероятности. Для возбужденных колебательных уровней картина качественно меняется.

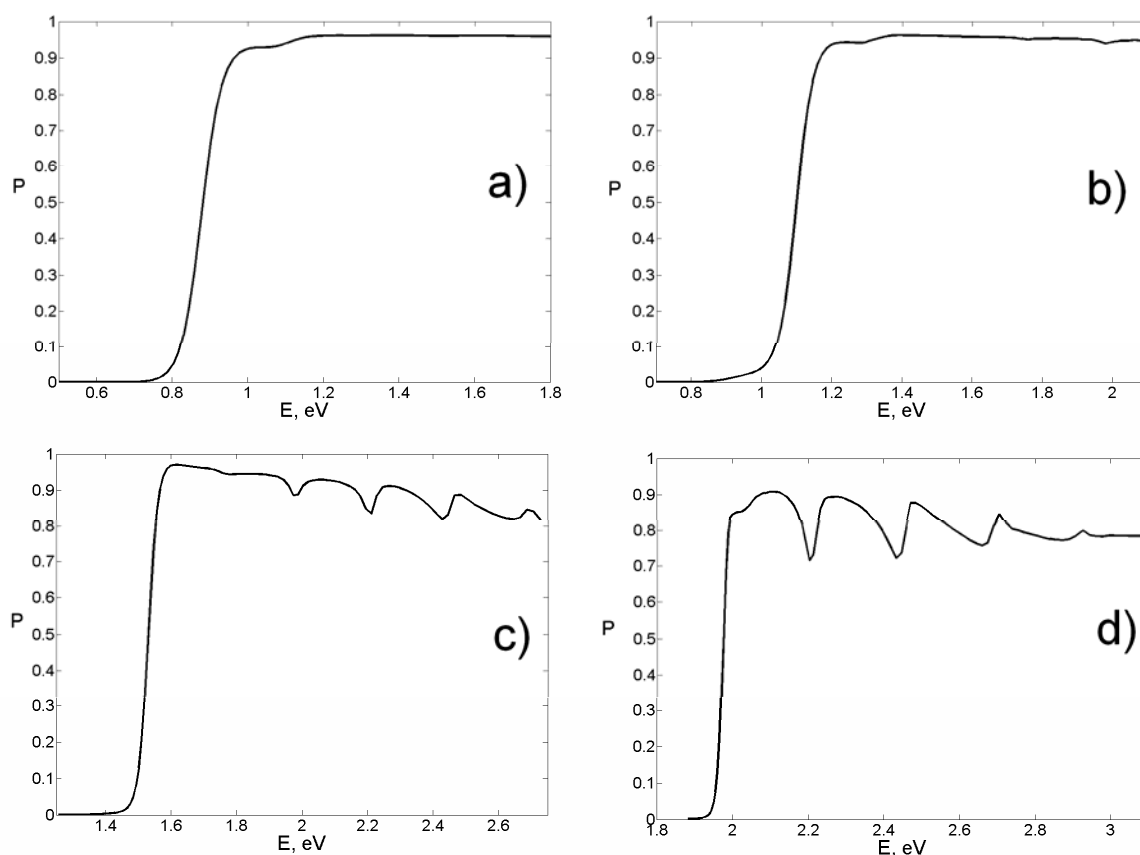


Рис. 3. Плотность вероятности в зависимости от энергии рассеяния для различных колебательных уровней v : а) $v = 0$; б) $v = 1$; в) $v = 3$; д) $v = 5$.

С ростом энергии рассеяния начинают формироваться минимумы и максимумы, причем они тем отчетливее, чем выше колебательный уровень. Это свидетельствует о том, что для этих уровней проявляется динамический резонанс. Если при получении кривых рисунков а) и б) сходимость наблюдается при времени интегрирования 4000 а.е., то для кривых рисунков в) и д) требуется 9000 а.е. времени. Явление динамического резонанса часто проявляется в реакционном рассеянии. Для него необязательно наличие впадин вдоль пути реакции. Например, в случае реакции $\text{H} + \text{H}_2$, резонанс проявляется уже для основного колебательного уровня.

Заключение. В этой работе квантово-механическим путем получены вероятности коллинеарной реакции $\text{H} + \text{SiH}' \rightarrow \text{HSi} + \text{H}'$ в зависимости от энергии рассеяния. Без такой характеристики невозможно точно посчитать эффективное поперечное сечение реакции, а, следовательно, и константу скорости реакции. Однако для вычисления этих параметров необходимы вероятности при всех возможных значениях общего момента импульса. В данной же работе рассмотрен только случай $J=0$. Кроме того, необходим учет неколлинеарности реакции. Поэтому следующим этапом будет изучение рассеяния в этой реакции с учетом угла атаки атома водо-

рода. Така система володає уже тремя степенями свободи и для нее необходимо рассматривать ротационные состояния молекулы HCl даже если общий момент импульса системы равен нулю.

Список литературы

1. Bian W., and Werner H.-J. *J.Chem.Phys.*, **112**, 220. (2000)
2. Yang B.-H., Gao H.-T., Han K.L., and Zhang J.Z.H. *J.Chem.Phys.*, **113**, 1434. (2000)
3. Yang B.-H., Tang B.-Y., Yin H.-M., Han K.-L., and Zhang J.Z.H. *J.Chem.Phys.*, **113**, 7182. (2000)
4. Shuman N.S., Mihok M., Fistik M., and Valentini J.J. *J.Chem.Phys.*, **123**, 074312. (2005)
5. Баб'юк Д.П., Нечипорук В.В. *Вопросы химии и химической технологии*, №3, 137. (2009)
6. Баб'юк Д.П., Нечипорук В.В. *Теоретическая и экспериментальная химия*, **45**, 156. (2009)
7. Babyuk D., and Wyatt R.E. *J.Chem.Phys.*, **124**, 214109. (2006)
8. Wyatt R.E. *Quantum Dynamics with Trajectories*. – New York: Springer, 2005. – 405 p.
9. <http://www.theochem.uni-stuttgart.de/~werner/h2cl/potential/>
10. Zhang J.Z.H. *Theory and application of quantum molecular dynamics*. – Singapore-New Jersey-London-Hong Kong: World Scientific, 1999. – 366 p.
11. Kosloff R. *J.Phys.Chem.*, **92**, 2087 (1988)

Поступила в редакцию 21 марта 2010 г.

Д. П. Баб'юк, В. В. Нечипорук. Квантово-динамічне вивчення колінарного реакційного розсіювання в реакції обміну $H + ClH' \rightarrow HCl + H'$.

Методом хвильового пакета розв'язано задачу реакційного розсіювання колінарної реакції обміну $H + ClH' \rightarrow HCl + H'$ при рівності нулю загального моменту імпульсу системи на поверхні потенціальної енергії BW2. Отримано ймовірності реакції залежно від енергії розсіювання для різних коливних рівнів молекули ClH' . Для збуджених коливних рівнів при реакційному розсіюванні спостерігається явище динамічного резонансу.

Ключові слова: квантова реакційна динаміка, хвильовий пакет, поверхня потенціальної енергії BW2, метод розщеплення оператора, ймовірність реакції.

D. P. Babyuk, V. V. Nechiporuk. Quantum study of collinear reactive scattering in the exchange reaction $H + ClH' \rightarrow HCl + H'$.

Collinear reactive scattering in the exchange reaction $H + ClH' \rightarrow HCl + H'$ with the total angular momentum $J=0$ on potential energy surface BW2 has been studied using the wave packet method. The energy resolved probabilities were obtained for different vibrational states of the ClH' molecule. Dynamical resonance is observed for excited vibrational states.

Key words: quantum reactive dynamics, wave packet, potential energy surface BW2, split operator method, energy resolved probabilities.

Kharkov University Bulletin. 2010. № 895. Chemical Series. Issue 18(41).