中国科学 (B 辑)
第 27 卷 第 5 期 SCIENCE IN CHINA (Series B) 1997 年 10 月

低初始振动激发 van der Waals 分子 HeI_2 振动预离解三维含时波包动力学研究*

关大任 赵 显 邓从豪
(山东大学理论化学研究室,济南 250100)
Z. John H. Zhang
(Department of Chemistry, New York University, New York, NY 10003 USA)

摘要 用含时黄金规则波包法,计算了低初始振动激发 HeI_2 分子振动预离解总和分衰变宽度,寿命和速率及它们随初始振动态 υ 的变化. 计算结果与实验外推数据符合得相当好. 计算所需很短的波包总传播时间(不超过 1ps)是由离解碎片在振动去激发绝热势能面($\upsilon-1$)上驻留时间决定的. 较强的终态相互作用的影响是很重要的. 预言并解释了终转动态分布随着 υ 的移动而改变的动力学规律.

关键词 含时黄金规则波包法 振动预离解 HeI_2 van der Waals 分子 总衰变宽度 终转动态分布

弱束缚的 van der Waals(vdW)分子振动预离解对研究分子内传能和单分子反应有重要意义. 一种 XBC vdW 分子的这种反应

$$XBV(m) \rightarrow X + BC(\upsilon_f, j_f)$$

表示处于亚稳态的分子 XBC(m)离解成一个稀有气体原子 X 和一个振动和转动激发的卤素双原子分子 BC. 在实验上,分子先被激发到一个亚稳初始态上. 这是 1 个准束缚态(其寿命长到足以在实验上确定它的振动和转动量子数). 接着一个或几个振动量子能量(大于 van der Waals 束缚能)从激发高频振动模转移到弱 van der Waals 模而导致离解. 过剩振动能转变成离解碎片(BC 分子和 X 原子)的平动能和新生 BC 分子的转动能. 这种研究将提供有关"分子内振动能量再分配"(IVR),"振动预离解"(VP)动力学以及分子内和分子间作用力性质等重要信息. 因此激发出许多理论和实验研究兴趣[1~9]. HeI_2 vdW 分子就是一个从理论和实验两方面来研究态-态反应动力学的范例之一. 但实际上还存在 3 个问题:(1)Gray 等人指出[3]较低振动激发($\upsilon\leqslant5$)HeI_2 分子振动预离解按量子力学衰变模式(称为"动力学隧道"效应)进行. 然而,在高 υ 区域($\upsilon>5$)离解是一个经典允许过程. 此外,Beswick 等的理论研究表明:在 $\upsilon=5$ 附近,离解速率随着 υ 增加而改变的行为有质的变化[1]. 于是低振动激发($\upsilon=5$ 附近)HeI_2 分子是否可能存在两种不同离解机理的疑问有待澄清. (2)已有的理论计算多采

1996-06-23 收稿,1997-01-28 收修改稿
* 国家自然科学基金和国家教育委员会留学回国人员科学研究资助项目

用二维模型[9],难于反映分子实际运动,又由于所用方法的近似性,计算结果精确度较差.(3)缺少离解速率的直接测量结果.迄今尚未见产物的终转动态分布测量报道.因此,很有必要对低振动激发 HeI_2 分子振动预离解做出较为精确的量子力学处理,以揭示其振动预离解动力学基本特性.

近来,含时量子力学对分子反应动力学的应用倍受关注[2,7,8].一个新发展[10]是将相互作用绘景引入含时黄金规则波包计算中,能更加有效地处理 vdW 分子振动预离解[11~13].本文将用这种含时黄金规则波包法,处理总角动量 $J=0$ 的低振动($\upsilon<12$)激发 $HeI_2(B,\upsilon)$分子 $\Delta\upsilon=-1$ 通道振动预离解.这里 HeI_2 分子中的 I_2 已被激发到它的 B 电子态和一个初始振动态 υ.由倾向规则(Propensity Rule)[9]确定 HeI_2 的衰变通道为 $\Delta\upsilon=-1$.

1 理论与计算方法

这个方法细节可参阅文献[11,12].在含时黄金规则波包法中,与特定产物终态 f 有关的分衰变宽度表为

$$\Gamma_f = \lim_{t\to\infty} \pi \left| \langle \Phi_{Ef} \mid \Phi_I(t) \rangle \right|^2, \tag{1}$$

式中,$\mid \Phi_{Ef} >$ 是渐近 HarmitonH_0 的本征态,$\Phi_I(t)$ 定义为

$$\left| \Phi_I(t) \right\rangle = \mathrm{e}^{iH_0^f} \cdot \mathrm{e}^{-iH_f^f} \left| \Phi_c \right\rangle . \tag{2}$$

这里 H_f 是终连续态振动绝热 Harmiton.初始波包为 $\mid \Phi_c = p_c V_{fi} \mid \chi_i \rangle$.其中初始波函数 χ_i 由 H_i 的本征函数近似得出,H_i 是初始准束缚态对应的振动绝热 Harmiton.p_c 是连续态投影算子.V_{fi}是诱导出振动预离解的振动耦合势.总衰变宽度由 $\Gamma = \sum_f \Gamma_f$ 得出,寿命用 $\tau = 1/2\Gamma$ 算出,速率(常称为线宽 FWHM)从 $k = 1/\tau$ 算出.

用广义相互作用绘景劈裂算子法[10,11]做方程(2)中波包的传播:

$$\left| \Phi_I(t+\Delta) \right\rangle = \left| \Phi_I(t) \right\rangle + \mathrm{e}^{iH_0(t+\Delta/2)} [\mathrm{e}^{-i\upsilon_f \Delta} - 1] \mathrm{e}^{-iH_0(t+\Delta/2)} \mid \Phi_I(t) \rangle \tag{3}$$

HeI_2 的激发电子态(B)分子间势能面表为原子-原子对 Morse 势之和

$$V(R,r,\gamma) = V_{\mathrm{HeI}}(R_1) + V_{\mathrm{HeI}}(R_2)$$

I_2 分子的分子内势 V_{I_2}表成 Morse 势.计算中所用势参数均取自文献[3,12].

在 van der Waals 束缚态计算中,展开初始波函数 χ_i 的角度部分用了 30 个 Legendre 多项式,径向部分用了 16 个分布 Gaussian 函数.对应于不同的振动态 υ,得到 5 个 van der Waals 束缚态.本文只考虑 HeI_2 的 van der Waals 基束缚态($n=0$).H_0 的本征函数是归一化的 Legendre 多项式和 Ricatti-Bessel 函数 $j_j(KR)$的乘积,在 $R=L$ 处,加上无限高壁边值条件和 $j_j(KL)$为零得到分立本征值.计算中采用了 120 个径向本征函数和 30 个 Lengendre 多项式作为基函数来展开含时波函数.边界定在 $R=40$a.,Gauss-Legendre 和梯形积分法分别用在角度和径向坐标数值积分中.在时间传播方面,我们发现采用大到1 000a.u.($\Delta t=1\,000$a.u.)的步长已能得到与收敛值基本上不能区分的结果.

2 结果与讨论

2.1 振动预离解总衰变宽度,寿命和速率

由于线宽测量得到的振动预离解速率实际是半宽度(HWHM),所以可直接与我们计算的

总衰变宽度 Γ 进行比较(表 1). 结果表明,计算总衰变宽度比线宽测量外推数据约低 30%. 很低振动激发能级($\upsilon \leqslant 2$)的总衰变宽度非常接近于实验外推数据. 总衰变宽度对 υ 呈现一种高度的非线性行为(图 1),显然是由于 I_2 的振动非谐性引起的. 这和由简单模型导出的"能隙定律"[9](Energy Gap Law)结果相符. 因此,低振动激发 HeI_2 振动预离解在 $\upsilon = 5$ 附近不可能发生离解机理的改变[1,3].

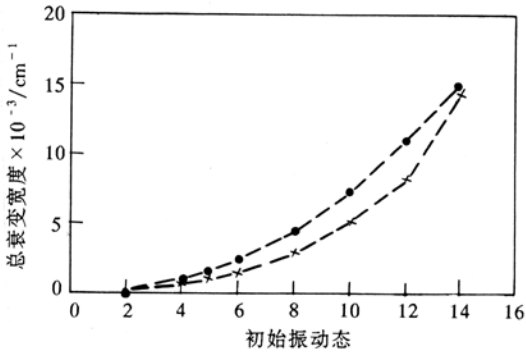


图 1 总角动量 $J=0$ 的 $HeI_2(B, \upsilon, n=0)$ 分子 $\Delta\upsilon = -1$ 振动预离解总衰变宽度和初始振动态的关系

×表示计算结果(表 1),●表示线宽测量外推数据[4]

计算寿命和它对 υ 的依赖与线宽测量和皮秒时间分辨的实时态-态测量外推结果符合得相当好(表 1). 说明计算所采用的简单势能面能反映出 HeI_2 的分子间相互作用本性并基本上重视了它的振动预离解的主要特点. 所预言的寿命较实验外推结果略高,表明计算低估了振动耦合作用. 倘若采用精度更高的势能面,选择适宜的势参数,是可以改进这些计算结果的.

与其他理论计算结果比较[6~8],本文计算速率在大小(表 1)和变化率(速率比)(表 2)两方面与实验外推结果更为相近.

表 1 总角动量 $J=0$ 的 $HeI_2(B, \upsilon, n=0)\Delta\upsilon = -1$ 振动预离解总衰变宽度 $\Gamma(\times 10^{-3}cm^{-1})$,寿命 τ(ps)和速率 $k(\times 10^9 s^{-1})$计算结果与实验结果的比较

υ	计算结果			Levy[b]			Zewail[c]	
	Γ	τ	k	Γ	τ	k	τ	k
2	0.20	13 007	0.08	0.24	11 249	0.09	10 183	0.10
4	0.64	4 133	0.24	0.64	2 653	0.38	2 513	0.40
6	1.47	1 805	0.55	2.37	1 118	0.90	1 103	0.91
8	3.14	845	1.18	4.44	599	1.67	613	1.63
10	5.58	476	2.10	7.29	364	2.75	387	2.58
12	7.80[a]	340	2.94	12.00	221	4.53	266	3.77

a)取自文献[12]

b)从振动预离解速率(实为半宽)线宽测量拟合式[4]:$\Gamma = A\upsilon^2 + B\upsilon^3(cm^{-1})$, $A = 5.55\times10^{-4}$, $B = 1.74\times10^{-6}$,外推得到的

c)从振动预离解速率皮秒时间分辨实时态-态测量拟合式[5]:$1/\tau = A\upsilon^2 + B\upsilon^3(\times 10^9 s^{-1})$, $A = 2.423\times10^9$, $B = 1.594\times10^5$,外推得到的

表 2 $HeI_2(B, \upsilon, n=0)$振动预离解速率 $k(\times 10^9 s^{-1})$和速率比 $k(\upsilon=10)/k(\upsilon=2)$(列在表中最末行的数据)的计算结果与某些可用理论结果的比较

υ	Present	Beswick-Jortner[6]	MRRKM[7]	ARRKM[8]	Levy	Zewail
2	0.08	1.5	n[a]	n	0.09	0.10
4	2.10	1.5	12.8	10.4	2.75	2.58
	2.6	5.0	n	n	3.1	2.6

a)n 为无数据可用

2.2 总衰变宽度随时间的变化

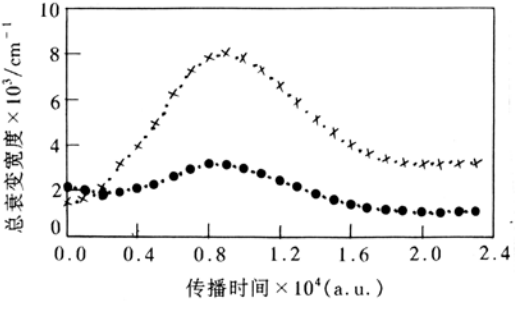


图2 不同传播时间 $HeI_2(B,\upsilon,n=0)$的总衰变宽度

初始振动态为 $\upsilon=5$(标以实圆点和点)和 $\upsilon=8$(标以×和点)

图2给出总衰变宽度随传播时间的改变,结果表明,较高初始振动态需要较长的传播时间. 这是由于振动非谐性,使不同初始振动态 υ 有不同的剩余能量释放. 于是较小能量释放(对应于高初始振动态)将需要传播更长时间. 另外,图2也显示,高初始振动态 υ 有较高的衰变宽度. 从振动耦合势 V_{fi} 与振动本征值 $\varepsilon_{\upsilon f}$ 的平方根成正比,能很好理解这个结果. 由于寿命 $\tau=1/2\Gamma$,这也解释了为什么振动耦合增大,离解寿命会减小.

从图2可知,当总传播时间达到 20 000 a.u.(0.484 ps)时,总衰变宽度都能稳定下来,这要比通常振动预离解寿命(可达数十 ns)短得多. 与直接光离解含时处理类比,可以得到一个普通解释[13]:分子从 υ 到 $\upsilon-1$ 振动势能面的去激发跃迁是瞬时过程. 这个瞬时去激发在 $\upsilon-1$ 热能面上产生一个初始波包,接着按时间传播直到得出总衰变宽度. 所以,总传播时间是离解碎片相互远离之前,驻留在振动去激发绝热势能面 $\upsilon-1$ 上的时间,或终态相互作用持续时间. 这就清楚地解释了为什么离解寿命长达数十万 ps 以上,而计算所用总传播时间却不超过 1 ps(<0.5 ps)的事实.

2.3 转动态分布随传播时间的演变

图3给出 $\upsilon=5$ 时转动态分布随传播时间的演变历史. $T=0$ 时的转动态分布很窄,在 $j=4$ 附近形成窄峰,可以说 $j=4$ 衰变通道控制着初始波包. 这是 Franck-Condon 近似的情况. 当 T 增加时,原峰渐消,分布向高 j 方向移动,有更多较高转动能级受激发. 到 $T=20\,000$ a.u. 时,形成接近于收敛的终转动态分布. 包括一个在 $j_{max}=6$ 时主分布峰,一个伸展于 $j=12\sim18$ 间的分布尾. $j>18$ 时,分布衰减到零. 这样,最初分布在 $j=4$ 附近大部分转动能在不到 0.5 ps 内重新分配到较高能态上,比较初始($T=0$)和终转动态分布的结构可看出,位于 $j=12\sim18$ 间的分布尾应是终态相互作用的反映. 碎片间终态相互作用,对决定终转动态分布的影响是重要的.

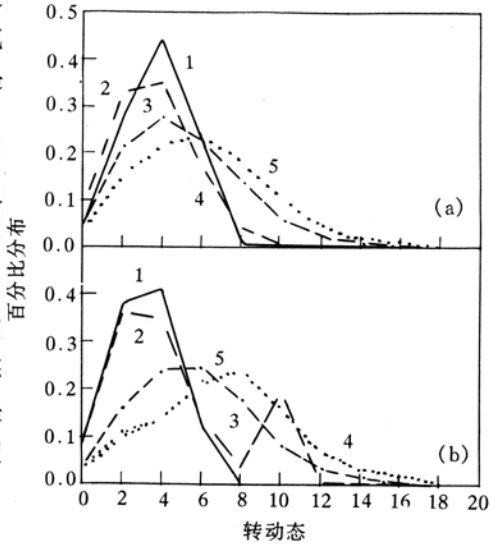


图3 从 $HeI_2(B,\upsilon,n=0)$在不同传播时间相互作用绘景波函数抽出的转动态 j 分布

(a)$\upsilon=2$,(b)$\upsilon=5$;1为 $T=0$ a.u.,2为5 000 a.u.,3为10 000 a.u.,4为20 000 a.u.,5为30 000a.u.

2.4 终转动态分布的移动

图4中画出了 $\upsilon=1,5$ 和 8 时的终转动态分布. 虽然这些转动态分布都有相似的结构,但它们的主分布峰位置随着 υ 增加向低转动能级移动:从 $\upsilon=1$ 的 $j_{max}=8$ 移动到 $\upsilon=12$ 的 $j_{max}=2$,直到 $\upsilon>12$ 时不再改变. 这是由于 I_2 分子振动非谐性,不同初始振动

态，剩余能量释放不同．即可资用于产物平动和转动的总动能 E_{Avail} 将有所不同．据能量守恒定律，$E_{Avail} = \Delta E_\upsilon - \varepsilon_n$．其中 $\Delta E_\upsilon = E_\upsilon - E_{\upsilon-1}$ 是 I_2 分子的振动能量释放．ε_n 为要断裂的 HeI_2 分子的 van der Waals 键能（$n=0$ 时，$\varepsilon_0 = -D_0$）．表 3 给出，释放给产物自由度的可资用能 E_{Avail} 随着 υ 增加而减小．这就清楚地说明了为什么随着 υ 的增加，终转动态分布（主峰位置 j_{max}）会向低转动能级移动的事实．因此，终转动态分布是和释放给产物运动自由度的可资用能数量有关．

另外，图 3 表明 I_2 分子的转动常数 B_υ 随着 υ 增加而减小．使得离解出的 I_2 分子转动能也随 υ 增加而减小，直到基本不变．这也是导致终转动态分布向低转动能级移动的一个次要因素．应该指出 I_2 分子的转动常数 B_υ 很小，分布在它的转动自由度上的能量也是很小的，于是大部分可资用能将转移给产物平动自由度．这些结果支持了这个结论：HeI_2 分子振动预离解基本上应是振动→平动（即 $V \rightarrow T$）能量转移过程．

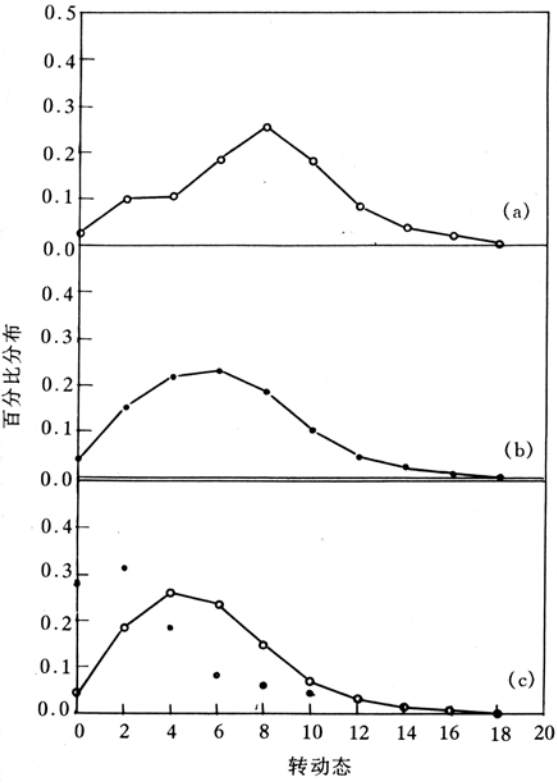


图 4　$HeI_2(B, \upsilon, n=0)\Delta\upsilon = -1$ 振动通道离解碎片 I_2 终转动态分布

初始振动态为(a)$\upsilon=1$，(b)$\upsilon=5$，(c)$\upsilon=8$

最后，与 $HeCl_2(J=0)$ 的 $\Delta\upsilon=-1$ 振动预离解的含时处理[14]结果作一比较是很有意义的．$HeCl_2$ 的终转动态分布具有清晰的双峰结构特征．并与释放给产物平动和转动的可资用能数量无关．由于在振动绝热终态势能面上产生的初始母波包为 Cl_2 分子振动所迫，从母波包本身朝两个不同角度方向，以脉动方式持续脱生出两个子波包．其间量子干涉效应导致了 $HeCl_2$ 转动态分布的双峰结构．我们推测在 HeI_2 情况似乎不发生那种简单的量子干涉效应．

表 3　$HeI_2(B, \upsilon, n=0)$ 分子 $\Delta\upsilon=-1$ 通道振动预离解转移到离解产物平动和转动的可资用能 E_{Avail} 和 I_2 分子转动常数 B_υ 计算结果[a)]

υ	$\Delta E_\upsilon/cm^{-1}$	E_{Avail}/cm^{-1}	$B_\upsilon(\times10^{-2})/cm^{-1}$
2	124.4	106.4	2.85
4	121.0	103.0	2.82
6	117.7	99.7	2.78
8	114.4	96.4	2.74
10	111.1	93.1	2.71
12	107.8	89.8	2.67
14	104.6	86.6	2.63

a)计算 E_{Avail} 所用的 $D_0 = 18\ cm^{-1}$ 取自文献[9]

3　结论

计算的总衰变宽度，寿命和速率，与实验外推数据符合得相当好．且对 υ 成非线性关系．

说明 HeI_2 振动预离解在 $\upsilon=5$ 附近不可能发生离解机理的改变. 含时黄金规则波包计算所需总传播时间(<1 ps). 是由离解碎片在振动去激发绝热势能面($\upsilon-1$)上的驻留时间或终态相互作用持续时间决定的. HeI_2 体系的终态相互作用,对确定终转动态分布有不可忽略的影响. 首次预言并解释了 HeI_2 终转动态分布随着 υ 增加向低转动能级移动的动力学现象. 终转态分布和释放给产物自由度可资用能数量相关.

参 考 文 献

1 Beswick J A, Jortner J. Vibrational predissociation of triatomic van der Waals molecule. J Chem Phys, 1978, 68(5): 2 277～2 297

2 Das S, Tannor D J. Time-dependeut quantum mechanics using picosecond time steps: Application to predissociation of HeI_2. J Chem Phys, 1990, 92: 3 403～3 409

3 Gray S K, Rice S A, Noid D W. The classical mechanics of vibrational predissociation: A model based study of phase space structure and its influence on fragmentation rates. J Chem Phys, 1986, 84: 3 745～3 752

4 Johnson K E, Wharton L, Levy D H. The predissociation lifetime of the van der Waals molecule I_2He. J Chem Phys, 1978, 69: 2 719～2 724

5 Guemann M. Wilbgerg D M, Zewail A H. Real-time dynamics of clusters Ⅱ. I_2X_n($n=1$; X=He, Ne, and H_2), picosecond fragmentation. J Chem Phys, 1992, 97: 8 037～8 047

6 Beswick J A, Jortner J. Perpendicular vibrational predissociation of T-shaped van der Waals molecules. J Chem Phys, 1978, 69: 512～518

7 Zhao M, Rice A. An approximate classical unimolecular reaction rate theory. J Chem Phys, 1992, 96: 6 654～6 665

8 Zhao M, Rice A. Unimolecular fragmentation rate theory revisited: An improved classical theory. J Chem Phys, 1992, 96: 3 542～3 548

9 Beswick J A, Jortner J. Intramolecular dynamics of van der Waals molecules. Adv Chem Phys, 1981, 47: 363～506

10 Zhang J Z H. Multichannel quantum wave packet propagation in the interaction picture: Application to gas-surface scattering. Comput Phys, Commun, 1991, 63: 28～37

11 Zhang D H, Zhang J Z H. Time-dependent treatment of vibrational predissociation within the golden rule approximation. J Chem Phys, 1991, 95: 6 449～6 455

12 Zhang D H, Zhang J Z H. An efficient time-dependent golden rule treatment for three-dimensional vibrational predissociation of HeI_2. J Phys Chem, 1992, 96: 1 575～1 578

13 Zhang D H, Zhang J Z H, Bacic Z. A time-dependeut golden rule wave packet calculation for vibrational predissociation of D_2HF. J Chem Phys, 1992, 97: 927～934

14 Gray S K, Wozny C G. Fragmentation mechanisms from three-dimensional wave packet studies; Vibrational predissociation of $NeCl_2$, $HeCl_2$, NelCl, and HeICl, J Chem Phys, 1991, 94: 2 817～2 832