

Theoretical Study of the Probabilities for the Reaction $H + DBr$ ($v = 0, j = 0$) on the $1^2A'$ Potential Energy Surface

Yuliang Wang*, Hui Li, Dezhi Su, Mingyu Zhou

School of Basic Sciences for Aviation, Naval Aviation University, Yantai Shandong
Email: *yarmiay@163.com

Received: Apr. 25th, 2019; accepted: May 7th, 2019; published: May 14th, 2019

Abstract

Quasi-classical trajectory calculations were carried out for $H + DBr$ ($v = 0, j = 0$) over the collision energy range 0 - 2.0 eV on the $1^2A'$ potential energy surface. The probabilities for both the exchange and abstraction channels of the reaction at total angular momentum $J = 0, 10, 20, 30, 40$ are predicted in this work. The attack angle dependent probabilities of $H + DBr$ at $J = 0$ are calculated. It was found that the influence of attack angle on the distribution of probabilities for both two channels is significant because of the different effective potential barrier heights at different attack angles.

Keywords

$H + DBr$ Reaction, Attack Angle, Reaction Probability, Reaction Dynamics

基于 $1^2A'$ 基态势能面的 $H + DBr$ ($v = 0, j = 0$)反应几率的理论研究

王玉良*, 李 慧, 宿德志, 周鸣宇

海军航空大学航空基础学院, 山东 烟台
Email: *yarmiay@163.com

收稿日期: 2019年4月25日; 录用日期: 2019年5月7日; 发布日期: 2019年5月14日

*通讯作者。

摘要

基于 $1^2A'$ 基态势能面在0~2.0 eV碰撞能量范围内对 $H + DBr (v = 0, j = 0)$ 反应进行了准经典轨线计算。本文预测了总角动量为 $J = 0, 10, 20, 30, 40$ 时的交换和提取反应通道的反应几率。同时角动量为 $J = 0$ 时的攻击角依赖 $H + DBr$ 的反应几率也进行了计算。研究表明由于不同角度攻击角下的有效势垒高度不同, 导致攻击角对两个反应通道的反应几率影响非常显著。

关键词

$H + DBr$ 反应, 攻击角, 反应几率, 反应动力学

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

无论从实验角度或是理论角度来看, 氢原子与氢卤化物分子例如 HF, HCl 和 HBr 的碰撞在理解化学运动学和动力学中均扮演着非常重要的角色。由于 Br 原子包含了大量的电子, 因此 BrH_2 体系势能面的构建要比 FH_2 或者 ClH_2 体系更加困难。最近由于计算机的迅速发展, 人们逐渐开始尝试利用实验和理论方法研究 BrH_2 体系。大多数的实验聚焦在 $H + HBr$ 反应的提取($H + HBr \rightarrow H_2 + Br$)及交换($H^a + H^bBr \rightarrow H^b + H^aBr$)两个通道的反应速率常数。Aker 等人利用相干反斯托克斯拉曼散射光谱(CARS)测定了在碰撞能为 1.6 eV 下提取通道的积分反应截面为 $3 \pm 1 \text{ \AA}^2$, 交换通道的积分反应截面为 $11 \pm 2 \text{ \AA}^2$ [1]。实验还发现产物的量子态分布受势能面和动力学主导。运用适应光技术和准经典轨线(QCT)计算, Zare 及其合作者发现在 $H + HBr$ 提取反应中存在两种反应机制[2]。最近他们利用离子成像方法研究了 $D + DBr$ 反应, 发现了对反应的贡献几乎可以忽略的非绝热通道的存在[3]。理论方面, 基于 H_2Br 体系的不同势能面, 科研工作者们对 $Br + H_2$ 及其逆反应的动力学进行了计算。 H_2Br 体系的从头计算势能面的先驱工作是由 Lynch 等人利用多参考组态相互作用(MRCI)方法完成的[4]。随后, 他们在基态和第一电子激发态势能面上对 $H + HBr$ 反应的速率常数和同位素效应开展了量子散射计算[5]。Kurosaki 和 Takayanagi 利用 MRCI 和完全活性空间自洽场(CASSCF)方法构建了两个全局势能面(分别为 MB1 和 MB2), 均对应 $Br + H_2$ 反应的最低三重态 $1^2A'$ [6] [7], 势能面的数据与实验值吻合的相对较好。最近, 谢代前研究小组利用 MRCI 方法(包含戴维森修正)发展了 H_2Br 体系一个新的势能面, 基于该势能面利用量子含时波包方法计算的速率常数与实验值的吻合程度有较大幅度的提高[8]。近年来, 唐等人利用上述势能面对 $Br + H_2$ 反应开展量子计算, 结果暗示 MB2 势能面能提供更多与实验吻合的数据[9]。通过已有文献发现, 大部分前期工作重点在于利用量子 and 准经典方法处理 $Br + H_2$ 及其逆反应 $H + HBr$ 的动力学性质, 然而目前人们很少关注它的同位素取代反应 $H + DBr$ 。由于该反应极富动力学性质, 因此我们认为需要进行更深入的研究, 例如不同角动量和不同方位攻击角对反应过程的影响还不明确。为了解决该问题并获得更为清晰的物理图像, 我们在 0~2.0 eV 碰撞能范围内利用准经典轨线方法在 MB2 势能面上对 $H + DBr$ 反应进行了详细的动力学计算。

2. 计算理论

本文在 MB2 势能面上利用标准的准经典轨线(QCT)理论对 $H + DBr$ 反应的两个通道进行研究, 其中

提取通道为 $\text{H} + \text{DBr} \rightarrow \text{HD} + \text{Br}$, 交换通道为 $(\text{H} + \text{DBr} \rightarrow \text{D} + \text{HBr})$ 。由于 QCT 理论在大量文献中已详细给出, 并且根据已有研究表明 QCT 方法在处理大部分三原子体系反应是非常有效的, 这里仅给出与本文相关的计算细节。在计算过程中利用数值积分的方法求解哈密顿运动方程, 积分采用四阶 Runge-Kutta-Gill 法和 Hamming 修正的四阶 Adams-Moulton 预测校正法。反应物分子轴的初始取向和振动初相位利用 Monte Carlo 理论随机取样。计算条件如下: 设定反应物分子 DBr 处于基态 ($v = 0, j = 0$), 碰撞能范围为 0~2.0 eV, 能量格点为 0.1 eV, 每个能量点计算 5 万条轨线。初始入射原子与靶分子之间的距离设置为 15 Å, 积分步长为 0.1 fs, 该时间数值足够小以保证能量和角动量的收敛。在角动量 $J = 0$ 和碰撞参数 $b = 0$ 时, 反应几率由 $P^{J=0}(E_{\text{col}}) = N_R/N_T$ 来确定, 其中 N_R 为反应的轨线数目, N_T 为计算的总轨线条数即 5 万。每条轨线的碰撞参数 b 通过 b^2 在 0 到 b_{max}^2 范围内随机选取得到。为了计算不同角动量下的反应几率, 利用 $b = \sqrt{J(J+1)\hbar}/\mu v$ 来确定碰撞参数 b , 其中 μ 和 v 分别表示 H-DBr 分子的约化质量和相对速率。当攻击原子撞击到靶分子时, 如图 1 所示攻击原子轨迹路线与靶分子间连线所夹的角定义为攻击角 θ 。考虑到 Br 原子质量较大, 因此连接点 O 靠近 Br 原子一侧。QCT 方法一个重要的缺陷在于无法处理量子效应, 因此在本文中我们舍弃了最终量子数小于零的那些轨线。

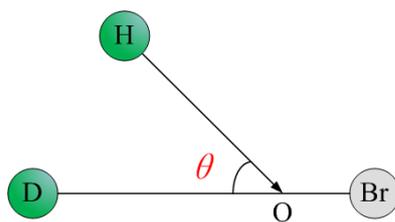


Figure 1. The definition figure of the attack angle
图 1. 攻击角示意图

3. 结果与讨论

本文利用了 MB2 基态势能面 $1^2\text{A}'$ 进行了全部计算。文献[7]中作者利用改进的过渡态理论(TST)计算得到的速率常数与实验值吻合较好。图 2 拟合了有自旋轨道耦合(SOC)和无自旋轨道耦合时共线构型下 $\text{H} + \text{DBr} \rightarrow \text{HD} + \text{Br}$ 的最小反应路径, 其中反应物渐近线的能量设置为零。从图中可以看出, 反应提取通道的势垒高度几乎不受 SOC 效应的影响。考虑 SOC 效应该反应过程放热约 20 kcal/mol, 比不考虑 SOC 效应要略高。在此势能面上没有发现势阱, 当 H 原子共线接近靶分子 DBr 时早期势垒的高度约为 1.53 kcal/mol, 当 H 原子垂直呈 T 构型接近靶分子时势垒高约为 21.12 kcal/mol。更多关于该势能面的拟合过程可参考文献[7]。

为了验证 QCT 方法处理该反应的合理性和准确性, 图 3 计算了该反应物分子处于基态 ($v = j = 0$) 时提取通道的积分反应截面, 结果同时包含了 QCT 统计不确定性所产生的误差值。在图示中将 QCT 计算结果与其它已有的理论数据进行了比较[10][11][12][13]。从图中可以看出, 利用相同的势能面进行的量子计算结果与本文 QCT 计算结果吻合的非常好。重要的是在更低能区, 我们把本文计算结果与量子结果进行了对比。从内图可以看出 QCT 结果仍能与量子结果保持一致, 这暗示了 QCT 无法处理的量子效应例如零点能和隧穿效应在该反应中并不明显。由于该势能面势垒的高度较小, 因此积分截面几乎不存在阈值。积分截面数值在 0.15 eV 碰撞能下迅速增大到 1.39 \AA^2 , 然后在 0.7~2.0 eV 间逐渐减小, 这种行为符合放热反应的特征。Aker 及其合作者们曾利用 CARS 测定了提取反应在碰撞能为 1.6 eV 下的积分截面为 $3 \pm 1 \text{ \AA}^2$, 然而测量过程中的不确定性达到 $\pm 33\% \sim 50\%$ 。我们推断积分截面应低于 2 \AA^2 从而接近本文的计算数值 1.12 \AA^2 , 这需要进一步的实验以及构建新的势能面得到更加准确的积分截面。

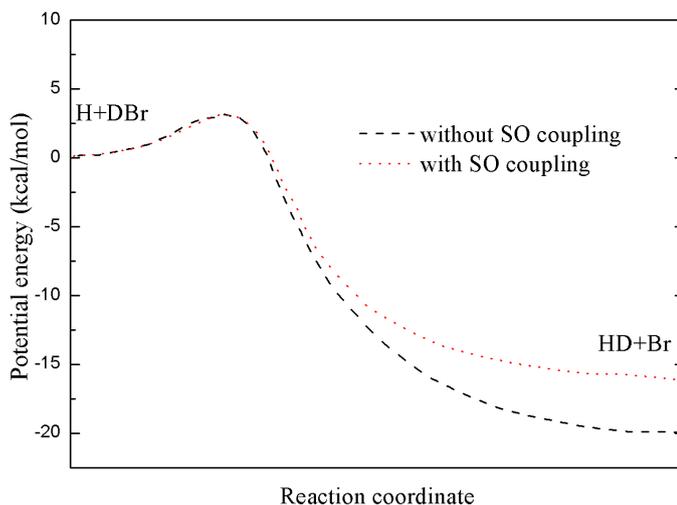


Figure 2. Minimum energy pathways of abstraction for the collinear configuration

图 2. 提取反应共线构型下的最小反应路径

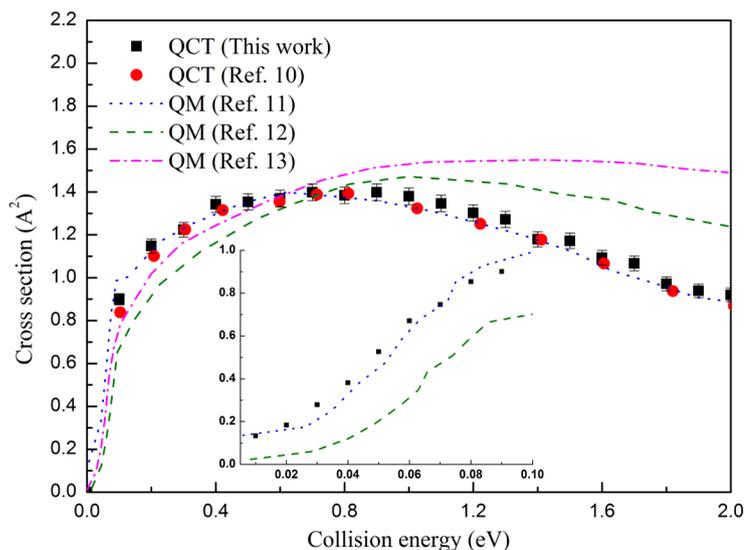


Figure 3. Comparison of integral cross section for abstraction between present work and other theoretical results in the text

图 3. 本文的提取反应积分反应截面现在的成果与其它理论结果对比

图 4 计算了在总角动量 $J = 0, 10, 20, 30, 40$ 以及反应物分子 DBr 处于基态时交换通道 $\text{H} + \text{DBr} \rightarrow \text{D} + \text{HBr}$ 的反应几率。不同角动量下的反应几率呈现相似的趋势即在路线上直线向上然后下坡形成产物 HBr ，这预示了在该反应中直接反应机制占据了主导地位。当 $J = 0$ 时，反应几率存在阈值大约为 0.47 eV ，该数值与势能面交换通道势垒高度 0.51 eV 非常接近。一旦碰撞能越过势垒高度，反应立刻发生并且反应几率逐渐增大到较高的数值，这说明交换通道存在一个更大的接收锥。图 4 同时还显示，当总角动量增大时，能量阈值也逐步的向高能转移，这是由于逐渐增大的离心势垒造成的。

图 5 预测了在总角动量为 $J = 0, 10, 20, 30, 40$ 时提取通道 $\text{H} + \text{DBr} \rightarrow \text{HD} + \text{Br}$ 的反应几率。从图中可以看出，由于势能面对应提取通道的势垒高度非常小约为 0.066 eV ，在低分波时每条曲线均不存在能量阈值。然而当分波数为 $J = 40$ 时，反应几率出现一个较大的能量阈值约为 0.5 eV 。这可能是由于在

高分波情形下，反应体系的有效势垒突然增大，导致反应在低能情况下无法进行反应。只有当能量足够高时，反应物原子才能越过势垒与反应物分子发生碰撞进而反应。

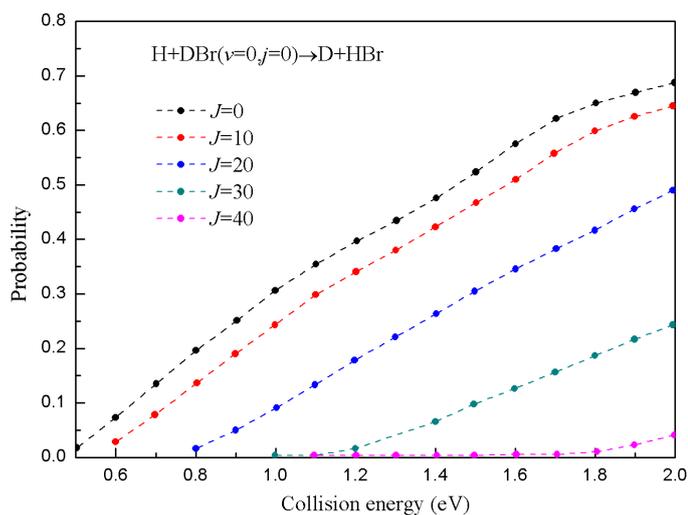


Figure 4. The reaction probabilities for exchange channel at different J values

图 4. 不同角动量数值下交换通道的反应几率

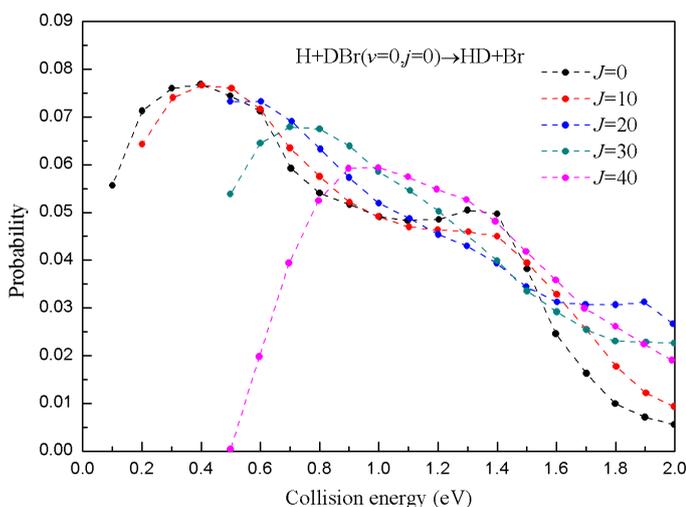


Figure 5. The reaction probabilities for abstraction channel at different J values

图 5. 不同角动量数值下提取通道的反应几率

由于依赖攻击角的反应几率包含了丰富的原子-分子反应的化学立体动力学信息，本文重点研究了攻击角对反应过程的影响。图 6 统计了 $\text{H} + \text{DBr} (v = 0, j = 0) \rightarrow \text{HBr} + \text{D}$ 反应碰撞能和攻击角依赖的反应几率。本文一个重要的发现为反应几率强烈依赖于攻击角。图示很明显可以看出，在低能情况下只有一个很小角度范围内 ($170^\circ \sim 180^\circ$) 的攻击才能使得反应进行。然而在更高碰撞能下，反应可以在 $20^\circ \sim 40^\circ$ 以及 $100^\circ \sim 180^\circ$ 两个攻击角范围内进行。一旦碰撞能越过势垒，在攻击角为 180° 时反应能够很容易地发生。逐渐增大碰撞能时，反应能够发生的攻击角范围逐渐增大。显然， $\text{H}-\text{Br}-\text{D}$ 线性构型是反应能够发生的最优化构型。换言之，反应优先发生在攻击原子 H 直接碰撞靶分子中的 Br 原子情况下。由于在不同攻击角

度下势垒的高度不同，碰撞很难在其它角度范围内进行。反应能够发生的攻击角范围所对应的势垒高度大都低于碰撞能，因此入射原子有足够的能量爬上势垒进而与靶分子进行碰撞纠缠发生反应。

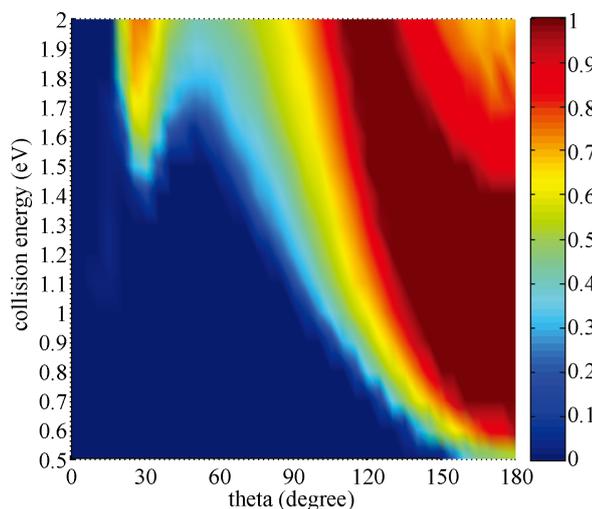


Figure 6. The attack angle dependent probability of exchange channel

图 6. 交换通道攻击角依赖的反应几率

图 7 计算了 $\text{H} + \text{DBr} (v = 0, j = 0) \rightarrow \text{Br} + \text{HD}$ 提取通道碰撞能和攻击角依赖的反应几率。可以看出碰撞能对攻击角范围的影响并不大， $0^\circ \sim 40^\circ$ 是使反应成功进行的攻击角范围。与图 6 相反， H-D-Br 线性构型是提取反应进行的最优化构型。也就是说反应更倾向于攻击原子 H 直接碰撞 DBr 分子中的 D 原子进而形成产物 HD 分子。从图 6 和图 7 可以看出，当攻击角为 30° 时交换通道和提取通道的反应竞争非常明显。在低碰撞能下，由于提取通道势垒较低提取反应占据反应的主导地位。然而一旦能量足够大超过势垒高度，交换反应很快占据了主导地位。碰撞能对两个通道反应几率的影响明显不同，它提高了交换反应的几率而抑制了提取反应的进行。

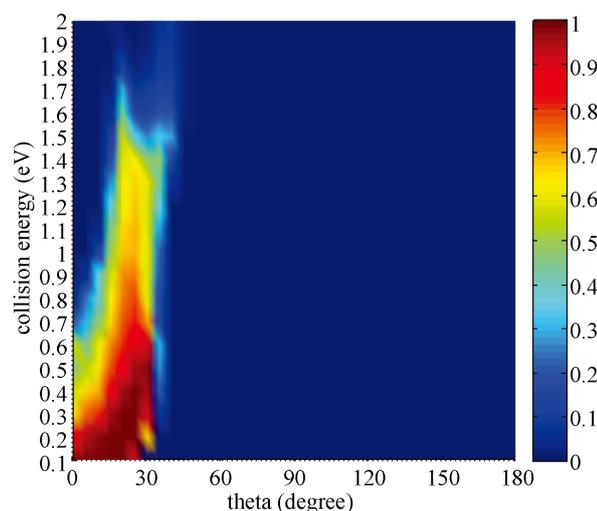


Figure 7. The attack angle dependent probability of abstraction channel

图 7. 提取通道攻击角依赖的反应几率

4. 结论

本文利用准经典轨线理论在基态势能面上对 $\text{H} + \text{DBr}$ ($v = 0, j = 0$) 反应进行了理论计算。由于势能面的势垒较小, 因此反应几乎不存在阈值。在低能情况下, 提取反应占据主导地位, 然而一旦碰撞能越过势垒, 交换反应迅速占据主导地位。随着总角动量的增加, 由于离心势垒的增高, 反应的阈值也随之增大。本文一个重要的发现为不同攻击角下的势垒高度不同, 导致反应几率对攻击角度的依赖非常大。对于交换反应和提取反应而言, H-Br-D 共线构型和 H-D-Br 共线构型分别为反应的最优化构型。

参考文献

- [1] Aker, P.M., Germann, G.J. and Valentini, J.J. (1989) State-to-State Dynamics of $\text{H} + \text{HX}$ Collisions. I. The $\text{H} + \text{HX} \rightarrow \text{H}_2 + \text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) Abstraction Reactions at 1.6 eV Collision Energy. *Journal of Chemical Physics*, **90**, 4795-4808. <https://doi.org/10.1063/1.456574>
- [2] Pomerantz, A.E., Camden, J.P., Chiou, A.S., Ausfelder, F., Chawla, N., Hase, W.L. and Zare, R.N. (2005) Reaction Products with Internal Energy beyond the Kinematic Limit Result from Trajectories Far from the Minimum Energy Path: An Example from $\text{H} + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$. *Journal of American Society*, **127**, 16368-16369. <https://doi.org/10.1021/ja055440a>
- [3] Zhang, J.Y., Jankunas, J., Bartlett, N.C.M., Goldberg, N.T. and Zare, R.N. (2010) Search for Br Production in the $\text{D} + \text{DBr}$ Reaction. *Journal of Chemical Physics*, **132**, 084301. <https://doi.org/10.1063/1.3319717>
- [4] Lynch, G.C., Truhlar, D.G., Brown, F.B. and Zhao, J.G. (1995) 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. *Journal of Chemical Physics*, **99**, 207-225. <https://doi.org/10.1021/j100001a034>
- [5] Mielke, S.L., Tawa, G.J., Truhlar, D.G. and Schwenke, D.W. (1995) Quantum Photochemistry. Accurate Quantum Scattering Calculations for an Electronically Nonadiabatic Reaction. *Chemical Physics Letters*, **234**, 57-63. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(94\)01515-w](https://doi.org/10.1016/0009-2614(94)01515-w)
- [6] Kurosaki, Y. and Takayanagi, T. (2003) Global *ab initio* Potential Energy Surfaces for the Lowest Three Doublet States ($1^2A'$, $2^2A'$, and $1^2A''$) of the BrH_2 System. *Journal of Chemical Physics*, **119**, 7838-7856. <https://doi.org/10.1063/1.1609398>
- [7] Kurosaki, Y. and Takayanagi, T. (2005) A Modified Version of the Analytical Potential Function for the Global *ab initio* Ground-State Potential Energy Surface of the BrH_2 System. *Chemical Physics Letters*, **406**, 121-125. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.02.106>
- [8] Jiang, B., Xie, C.J. and Xie, D.Q. (2011) New *ab initio* Potential Energy Surface for BrH_2 and Rate Constants for the $\text{H} + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$ Abstraction Reaction. *Journal of Chemical Physics*, **134**, Article ID: 114301. <https://doi.org/10.1063/1.3563750>
- [9] Quan, W.L., Song, Q. and Tang, B.Y. (2007) The Effects of the Rotational Excitation on the $\text{Br} + \text{H}_2$ Reaction and Its Dependence on the Potential Energy Surfaces. *Chemical Physics Letters*, **442**, 228-232. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.05.105>
- [10] Zhang, W.Q., Cong, S.L., Zhang, C.H., Xu, X.S. and Chen, M.D. (2009) Theoretical Study of Dynamics for the Abstraction Reaction $\text{H}' + \text{HBr}$ ($v=0, j=0$) $\rightarrow \text{H}'\text{H} + \text{Br}$. *The Journal of Physical Chemistry A*, **113**, 4192-4197. <https://doi.org/10.1021/jp8105716>
- [11] Fu, B.N. and Zhang, D.H. (2007) A Time-Dependent Quantum Dynamical Study of the $\text{H} + \text{HBr}$ Reaction. *The Journal of Physical Chemistry A*, **111**, 9516-9521. <https://doi.org/10.1021/jp073811z>
- [12] Xie, C.J., Jiang, B. and Xie, D.Q. (2011) State-to-State Quantum Dynamics of the $\text{H} + \text{HBr}$ Reaction: Competition between the Abstraction and Exchange Reactions. *Journal of Chemical Physics*, **134**, Article ID: 184303. <https://doi.org/10.1063/1.3589407>
- [13] Zhang, A.J., Zhang, P.Y., Chu, T.S., Han, K.L. and He, G.Z. (2012) Quantum Dynamical Study of the Electronic Nonadiabaticity in the $\text{D} + \text{DBr} \rightarrow \text{Br}(\text{Br}^{\dagger}) + \text{D}_2$ Reaction on New Diabatic Potential Energy Surfaces. *Journal of Chemical Physics*, **137**, Article ID: 194305. <https://doi.org/10.1063/1.4766355>

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2160-7567，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：app@hanspub.org