

F + H₂ 化学反应中的 Feshbach 共振之研究*

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)

摘要 化学反应共振态研究是化学动力学研究的重要前沿课题,对于理解基元化学反应的机理有重要的意义.本文中介绍了最近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 Feshbach 共振态所引起的,而且这两个 Feshbach 共振态之间在前向散射有明显的量子干涉效应.这项研究工作使得我们对这一重要基元反应中的化学反应共振态研究向前迈进了一大步.

关键词 Feshbach 共振,反应共振,态态反应散射,反应动力学,量子干涉效应

Feshbach resonances in the F + H₂ chemical reaction

YANG Xue-Ming^{1, †} XIE Dai-Qian² ZHANG Dong-Hui¹

(1 State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

(2 Institute of Theoretical and Computational Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract Reaction resonance is a frontier topic in chemical dynamics research, and is also essential to the understanding of mechanisms of elementary chemical reactions. In this short article, we describe an important development in this reaction direction. Experimental evidence of reaction resonances has been detected in a full quantum state resolved reactive scattering study of the F + H₂ reaction. Highly accurate full quantum scattering theoretical modeling shows that the reaction resonance is caused by two Feshbach resonance states. Further studies show that quantum interference is present between the two Feshbach resonance states for the forward scattering product. This study is a significant step forward in our understanding of chemical reaction resonances in the benchmark F + H₂ system.

Keywords Feshbach resonance, reaction resonance, state-to-state reactive scattering, reaction dynamics, quantum interference

化学反应共振态是化学反应中一种奇特的物理现象.在过去的三十多年里,化学反应中的动力学共振问题吸引了物理化学家们广泛的关注^[1-3].有关于反应共振态问题的研究也成为化学学科中一个重要的前沿课题.我们知道,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,不存在量子化的能级结构.但是在某些情况下,沿着反应坐标方向,在反应的过渡态附近存在着非完全束缚的量子态结构,这些反应过渡态附近的量子态

我们通常称之为 Feshbach 共振(Feshbach resonance)或动力学共振(dynamical resonance),或反应共振态(reaction resonance).这样的共振态在许多

* 国家重点基础研究发展规划(批准号:G1999075300)、国家自然科学基金(批准号:20328304, 10574068, 20533060 和 20525313)、中国科学院知识创新工程、中国科学院仪器研制和中国科学院百人计划资助项目

2006-04-11 收到初稿 2006-05-26 修回

† 通讯联系人. Email: xmyang@dicp.ac.cn

反应中存在着. 对于过渡态是深势阱的反应来说这样的共振是很多的, 如 $O(^1D) + H_2$ 这样的反应, 以及离子与分子的化学反应等等. 但是, 由于在这样的反应中共振态太多以及密度太高, 在实验上要研究特定的反应共振态以及他们的特性是非常困难的. 反应共振态不只存在于这些具深势阱的反应中, 在直接的化学反应过程中也是有可能存在的, 其中以 $F + H_2$ 的反应中的共振现象最为著名. $F + H_2$ 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, Schatz 等人利用模型势能面和全量子的动力学计算预测了这一反应中的共振现象^[4,5]. 在 80 年代中期(1985 年), Lee 等人对 $F + H_2$ 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. 在 $F + p - H_2$ 的反应散射实验中, 他们首次发现了这一大家认为是直接反应中的一个奇特现象: HF($\nu = 3$) 产物是前向散射的(图 1)^[6]. 他们认为这一现象可能是由于 $F + H_2$ 化学反应 Feshbach 共振现象所引起的. 但是, 基于 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^[7-9]. 在 2000 年左右, Liu 等人在 $F + HD$ 反应的交叉分子束散射实验中发现了反应截面随能量变化的共振峰^[10], Skodje 等人从理论上验证了这一共振峰是由于 Feshbach 共振所引起的. 但是在 $F + H_2$ 的反应中 Liu 等人在实验上并没有发现类似于 $F + HD$ 反应中的共振峰, 因此 $F + H_2$ 反应的共振现象一直是一个备受关注但是悬而未决的重要科学问题. 这其中所涉及到的相关的科学问题对于我们更加深入地理解化学反应中的动力学共振可以说是至关重要的. 目前在 SW 势能面上的理论分析表明这个台阶是由于络合 $H - F - D$ 的(003)态的共振.

尽管近期对这个体系进行了一些新的实验研究, 但并没有探测到 $F + H_2$ 反应共振的任何迹象. 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($\nu' = 3$) 的延迟出现、自旋-轨道相互作用的影响和共振的归属等. Skodje 等人在 SW 势能面的基础上构建一个新的势能面(SWMHS-PES). 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 $F + H_2$ 反应共振的物理图像一直没有出现.

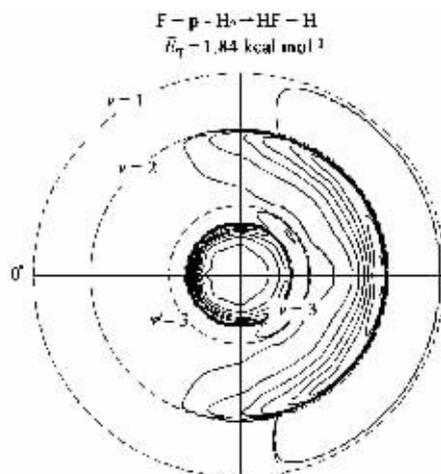


图 1 Lee 等人在 1985 测量得到的振动分辨的 $F + H_2$ 反应散射的微分反应截面图(实验表明 HF($\nu' = 3$) 有明显的前向散射现象, 这是一张许多物理化学教科书经常采用的图片)

几年前, 我们就开始准备对 $F + H_2$ 反应散射的实验研究工作. 首先, 我们为这项研究设计了一套新的、为这一实验而优化的、利用 H 原子里德伯态标识飞行时间谱方法^[11]的交叉分子束研究装置. 这一装置在束源和探测器的设计上作了相当大的改进, 其灵活性、探测效率以及低氢背景都是国际同类仪器中首屈一指的. 这一仪器的研制为我们进行 $F + H_2$ 的反应研究打下一个很好的基础. H 原子里德伯态标识探测方法是一个非常灵敏探测氢原子的方法. 这一方法主要利用四波混频产生的真空紫外激光将氢原子产物从 $n = 1$ 的基态激发到 $n = 2$ 的第一激发态, 然后再用一束紫外激光将处于 $n = 2$ 的氢原子激发到很高的里德伯态上($n \sim 45$). 而处于高里德伯态的氢原子可以像离子一样很容易被场电离探测到. 由于这一激发过程的跃迁概率很大, 而且激发的体积元又很小再加上里德伯态氢原子是中性粒子, 使得这一方法的探测灵敏度和飞渡时间分辨率都非常之高. 在实验的过程中, 我们还发展了一种新的高强度放电的氟原子束源使得我们对 $F + H_2$ 反应在低碰撞能量的微分反应截面的精确实验测量成为可能. 利用这一新的仪器, 我们实验室对 $F + H_2$ 反应进行了全量子态分辨的交叉分子束散射研究. 为此目的构建了高度精确的势能面, 它包含了自旋轨道相互作用并加上了小的经验修正. 我们在该势能面上对 $F + H_2$ 反应进行了全量子散射的理论模拟研究.

利用 H 原子里德伯态标识飞行时间谱方法, 我们测量得到了 $F + H_2$ 反应在 0.52 kcal/mol 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 $H_2(j'=0)$ 分子反应的产物 HF 的振转态. 利用标准的雅克比 (Jacobian) 变换, 我们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, 我们可以得到 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($\nu'=2$) 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 $F(^2P_{3/2}) + H_2$ 反应构建一个精确的势能面. 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^[12]对碰撞能高达 1.5 kcal/mol 的 $F(^2P_{3/2}) + H_2(j=0)$ 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 0.52 kcal/mol 时产物 HF($\nu'=2$) 是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 $F + H_2$ 反应动力学结果与实验结果符合的相当好. 理论分析的结果表明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($\nu'=3$)—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 0.52 kcal/mol 时两个反应共振态对反应都有贡献, 大约 65% 的反应截面来自激发共振态, 而另 35% 是由于基共振态. 更有意思的是两个共振态的干涉使得 HF($\nu'=2$) 的前向散射峰有明显的增强. 因此, 在碰撞能 0.52 kcal/mol 时 HF($\nu'=2$) 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 HF($\nu'=3$)—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

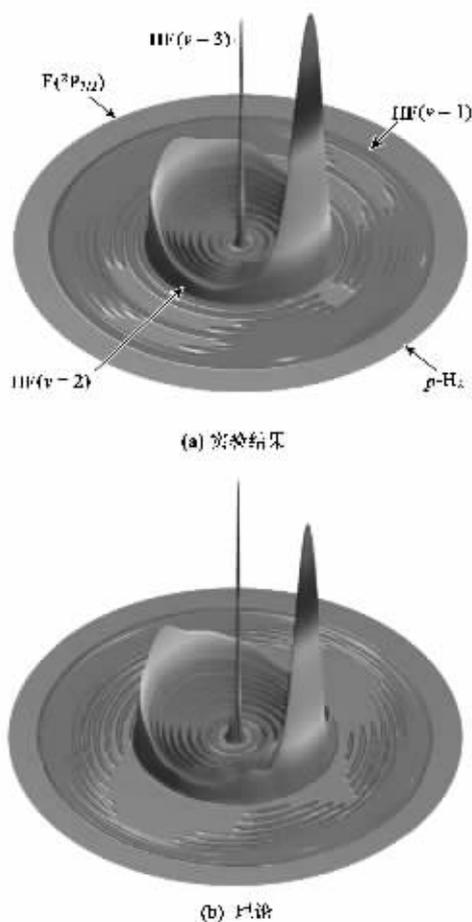


图 2 实验和理论的三维微分截面图 (DCS) 给出了在碰撞能 0.52 kcal/mol 时 $F(^2P_{3/2}) + H_2(j'=0)$ 反应的产物平动能和角分布 (不同的环代表不同的 HF 产物振转态, F 原子束的方向定义为 HF 的前向散射方向)

范德瓦尔斯 (vdW) 势阱^[13]. 基态一维波函数表明这个态主要束缚在振动绝热势阱较深的势阱内, 但有范德瓦尔斯特征, 而激发共振波函数主要是范德瓦尔斯共振. 基共振态的主要特征较类似于在 $F + HD \rightarrow HF + D$ 反应中观测到的共振^[10], 但是由于在 $F - H - H$ 的情况下的范德瓦尔斯特征而有些不同. 由于范德瓦尔斯特征, 这两个共振态可以通过从 HF($\nu'=0$)—H' 范德瓦尔斯态泛频激发. 这些结果表明范德瓦尔斯相互作用能够深刻影响化学反应的动力学行为^[14,17].

上述实验和理论研究给出了 $F + H_2$ 反应共振态动力学非常清晰的物理图像. 这对于我们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 (Science 311, 1440 (2006)), 同期科学杂志上配有介绍这一研究工作的背景文章. 有关这一重要反应

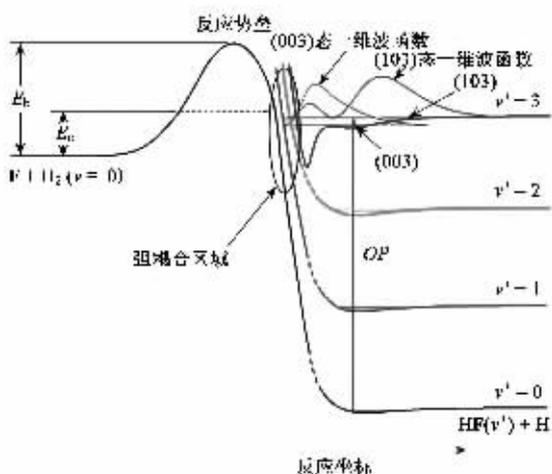


图3 F + H₂ 反应有共振参与的反应机制示意图(图中显示了囚禁在特殊的 HF(ν' = 3) — H' 振动绝热势阱内的两个共振态及其一维波函数 (103) 态是共振态, 而 (003) 态是第一激发共振态, OP 是泛频激发, E₀ 是势垒高度, E_c 是碰撞能)

的动力学研究, 还有许多重要的科学问题值得我们去研究探讨, 如反应物转动对反应共振的影响, F + H₂ 反应非绝热过程中的自旋 - 轨道耦合相互作用影响, 以及 HF(ν' = 3) 前向产物产生的机理等等。

致 谢 在此我们要非常感谢我们的合作者 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] Lee Y T. Science, 1987 236 793
- [2] Liu K. Annu. Rev. Phys. Chem., 2001 52 139
- [3] Fernandez - Alonso F, Zare R N. Annu. Rev. Phys. Chem., 2002 53 67
- [4] Schatz G C, Bowman J M, Kuppermann A. J. Chem. Phys., 1973 58 4023
- [5] Wu S - F, Johnson B R, Levine R D. Mol. Phys., 1973 25 839
- [6] Neumark D M, Wodtke A M, Robinson G N *et al.* Phys. Rev. Lett., 1984 53 226
- [7] Stark K, Werner H - J. J. Chem. Phys., 1996 104 6515
- [8] Aoz F J, Banares L, Herrero V J *et al.* Chem. Phys., 1994, 223 215
- [9] Castillo J - F, Manolopoulos D E, Stark K *et al.* J. Chem. Phys., 1996 104 6531
- [10] Skodje R T, Skouteris D, Manolopoulos D E *et al.* Phys. Rev. Lett., 2000 85 1206
- [11] Schnieder L, Seekamp - Rahn K, Wrede E *et al.* J. Chem. Phys., 1997 107 6175
- [12] Skouteris D, Castillo J F, Manolopoulos D E. Comput. Phys. Commun., 2000 133 128
- [13] Chao S D, Skodje R T. J. Chem. Phys., 2000 113 3487
- [14] Xie T, Wang D, Bowman J M *et al.* J. Chem. Phys., 2002, 116 7461

· 招生招聘 ·



Rensselaer

美国伦斯勒理工学院招生信息

Troy, New York, U. S. A.

June, 2006

JOIN OUR GRADUATE SCHOOL IN PHYSICS

Ph. D. in Department of Physics, Applied Physics, and Astronomy

Areas of research: Terahertz Imaging and spectroscopy, Terascale Electronics, Photonic bandgap structures, nanoelectronic quantum structures, Bio-physics, Origins of Life, Astronomy, Elementary Particles Physics. Teaching, research assistantships, and fellowships are available.

Application: <http://www.rpi.edu/dept/grad-services/>

Information: <http://www.rpi.edu/dept/phys/>

Email: gradphysics@rpi.edu