

© 2013 Мотовиліна Я.М., Баб'юк Д.П.

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича

**КОЛІНЕАРНА КВАНТОВА ДИНАМІКА ТРЬОХАТОМНИХ СИСТЕМ
ЗА УЧАСТЮ АТОМІВ ГІДРОГЕНУ, ХЛОРУ ТА ФТОРУ**

У рамках квантового підходу досліджено колінеарну хімічну динаміку реакцій $H + FCl \rightarrow F + HCl$, $H + ClF \rightarrow Cl + HF$, $F + HCl \rightarrow H + FCl$, $F + ClH \rightarrow Cl + FH$, $Cl + HF \rightarrow H + ClF$, $Cl + FH \rightarrow F + ClH$ для різних значень початкового коливального стану. Розрахунки проводились методом хвильового пакета із застосуванням розщепленого оператора. Ймовірність реакції знайдено із нестационарної хвильової функції шляхом трансформації Фур'є. Побудовано та описано графічні залежності ймовірностей проходження реакції залежно від енергії зіткнень.

Ключові слова: квантова реакційна динаміка, ймовірність реакції, поверхня потенціальної енергії, неколінеарна система, координати Якобі.

Вступ

Перша неемпірична поверхня потенціальної енергії (ППЕ) для реакції $F + HCl \rightarrow Cl + HF$ одержана Сайосом [1]. Ця ППЕ побудована на 3400 неемпіричних точках і обчислюється з використанням необмеженого методу спроектованого спіну в другому і четвертому порядках теорії збурень Моллер-Плессета. Було встановлено, що названа реакція має висоту бар'єра 4,0 ккал/моль. На цій ППЕ квазі-класичним методом [2] розраховано реакційну динаміку й залежність ймовірності цієї реакції від енергії [3]. Після цього Дескевичем створено глобальну, повномірну, неемпіричну ППЕ [4]. Вона розраховувалась методом мультиреференсної конфігураційної взаємодії з поправкою Девідсона екстарополяцією повного базисного набору aug-ccpVnZ ($n = 2, 3, 4$). ППЕ виявляє значний мультиреференсний характер в області перехідного стану, який має місце при 3,8 ккал/моль по відношенню до реагентів $F + HCl$. Він характеризується істотним згином під кутом $123,5^\circ$ для перехідного стану F-H-Cl.

Перша теоретична ймовірність реакції з використанням цієї ППЕ була розрахована Хайесом квазі-класичним методом та квантовим стаціонарним методом у гіперсферичних координатах [5]. Обчислена ймовірність реакції значною мірою залежала від початкового обертового стану молекули HCl і відображала суттєве підвищення ймовірності при обертовому збудженні молекули. Використовуючи цю ж ППЕ, Сан [6] розрахував методом хвильового пакета залежність коливально-обертового збудження реагентів на реакційність $F + HCl / DCl$ при нульовому загальному моменті імпульсу. Він виявив, що

для реакцій $F + HCl$ і $F + DCl$, обертові збудження гідрохлориду значно підвищують ймовірність реакції. Лише зовсім недавно розрахунки методом дійсного хвильового пакета для реакції $F + HCl$ на тій же ППЕ були проведені ДеФазіо та Петроголо [7]. Основною метою цих розрахунків, здійснених у координатах Якобі для реагентів, було обчислити загальну ймовірність реакції в залежності від енергії зіткнення. Виявлено, що обертове збудження HCl збільшує ймовірність реакції, що добре узгоджується з попередніми результатами. Встановлено, що повна ймовірність реакції для початкового стану HCl ($v = 0, j = 0$) була ідентична до результатів Сана [6].

На даний момент часу детальним дослідженням підлягала лише реакція $F + HCl \rightarrow Cl + HF$. Неколінеарна динаміка цієї реакції описана Булутом [8] на основі ППЕ розрахованої Дескевичем у 2006 році [4]. Тому метою роботи було дослідження колінеарної квантової динаміки реакцій $F + ClH \rightarrow Cl + FH$, $Cl + HF \rightarrow F + HCl$ та $Cl + FH \rightarrow F + ClH$, $H + FCl \rightarrow Cl + HF$ та $H + FCl \rightarrow F + HCl$.

Постановка задачі

ППЕ, що використовувалась для розрахунків, була завантажена в електронному вигляді із сайту розробників [9] у форматі фортран. Її для зручності застосування та зменшення часу комп'ютерних розрахунків було переведено в координати Якобі. Досліджувана система має вигляд атом – двоатомна молекула. В такому разі повинно бути всього дві координати Якобі, для яких уведено позначення \vec{r} та \vec{R} . Вектор \vec{r}

з'єднує атоми В і С у молекулі, як показано на рис.1.



Рис.1. Схема координат Якобі \vec{r} , \vec{R} у випадку трьохатомної системи.

Вектор \vec{R} з'єднує атом А із центром мас молекули ВС.

Робочим рівнянням для проведення розрахунків було нестационарне рівняння Шредінгера типу

$$i \frac{\partial \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) \quad (1)$$

з простим за виглядом гамільтоніаном

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

В даному виразі \hat{T} є позначенням оператора кінетичної енергії

$$\hat{T} = -\frac{1}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{1}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2}, \quad (3)$$

де $\mu_R = \frac{m_A(m_B + m_C)}{m_A + m_B + m_C}$ і $\mu_r = \frac{m_B m_C}{m_B + m_C}$ – приведені маси.

Рівняння (1) розв'язувалося методом розщепленого оператора [10]. Суть його полягає в розкладі оператора $\exp(-i\hat{H}\delta)$

$$\begin{aligned} \exp(-i\hat{H}\delta) &= \exp(-i(\hat{T} + \hat{U})\delta) \approx \\ &\approx \exp(-i\hat{T}\delta) \exp(-i\hat{U}\delta), \end{aligned} \quad (4)$$

де δ крок за часом. Просторову область, в якій рухатиметься хвильовий пакет, розбивають сіткою. Щоб зменшити цей простір, на границях сітки розташовується абсорбційний потенціал для поглинання відбитих від стінок сітки частин хвильового пакета [11]. Якщо абсорбційний потенціал не вводити, то частина хвильового пакет, що відбивається і повертається в зону досліджень буде спотворювати результат. В роботі використано абсорбційний потенціал у вигляді [12]

$$V_{\text{abs}}(x) = -i \frac{V_a}{1 + \exp(-\sigma(x - x_a))}, \quad (5)$$

де x_a визначає положення напівхвилі потенціалу; V_a – глибина потенціалу; σ задає стрімкість спадання $V_{\text{abs}}(x)$.

У початковий момент часу атом і молекула розташовані на відстані, де між ними не проявляються сили взаємодії. Тому поступальний і коливальний рухи системи незалежні, а відповідно хвильова функція, що

описує стан системи, буде добутком поступальної і коливальної складових

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, 0) = (2\beta/\pi)^{0.25} \exp(-iwnR) \times \exp(-\beta(R - R_c)^2) \phi_{v_0}(r), \quad (6)$$

де β – параметр, обернено пропорційний ширині пакета; wn – хвильове число, що задає середню швидкість руху; R_c – положення максимуму пакета. Власні коливальні функції $\phi_{v_0}(r)$ молекули, що відповідають коливальному квантовому числу v_0 , отримувалися діагоналізацією гамільтоніана в певному базисі.

Розв'язуючи в такий спосіб нестационарне рівняння Шредінгера (1) – (3) з початковою умовою (6), одержується нестационарна хвильова функція, з якої добувають імовірність реакції шляхом трансформації Фур'є [12]. Для цього необхідно лише значення $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_l, t)$, де r_l – довільна точка в області продуктів.

Розрахункова частина

Для реакцій $\text{H} + \text{ClF}$ і $\text{H} + \text{FCI}$ розміри сітки склали $N_R \times N_r = 380 \times 160$, при цьому $\Delta R = 0.0425$, $\Delta r = 0.0409$, $wn = 10$, $\beta = 9$, $r_l = 6$, початкова точка хвильового пакета $R_c = 16$, що зумовлено протяжними Ван-дер-Ваальсовими впадинами, які закінчуються при $R = 14,5$. Інтегрування проводилось протягом 1000 ат. од. часу із кроком 10. Для решти реакцій просторова сітка повинна бути більш щільною, а тому розмірність складала $N_R \times N_r = 350 \times 250$, з $\Delta R = 0.0287$, $\Delta r = 0.0261$. Для них параметри пакета були $wn = 40$, $\beta = 60$, $R_c = 11$. Інтегрування проводилося протягом 500 ат. од. часу із кроком 20. Показання ймовірності реакції знімалися при значенні $r_l = 4$. Параметр σ в абсорбційному потенціалі для всіх реакцій дорівнював $\sigma = 7.0$.

Обговорення результатів

На основі вище викладених даних було розраховано квантову динаміку реакцій $\text{H} + \text{FCI} \rightarrow \text{F} + \text{HCl}$, $\text{H} + \text{ClF} \rightarrow \text{Cl} + \text{HF}$, $\text{F} + \text{ClH} \rightarrow \text{Cl} + \text{FH}$, $\text{F} + \text{HCl} \rightarrow \text{H} + \text{FCI}$, $\text{Cl} + \text{HF} \rightarrow \text{H} + \text{ClF}$, $\text{Cl} + \text{FH} \rightarrow \text{F} + \text{ClH}$ та побудовано для них графіки залежності ймовірності від повної енергії системи. На рис. 2-7 зображено одержані залежності для різних початкових коливальних станів різних систем.

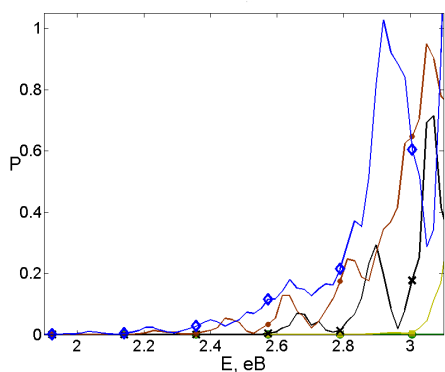


Рис. 2. Імовірності реакції $\text{Cl} + \text{FH} \rightarrow \text{F} + \text{ClH}$ для різних коливальних початкових станів молекули HF: -- $v_0 = 0$; Δ - $v_0 = 1$; \square - $v_0 = 2$; + - $v_0 = 3$; \bullet - $v_0 = 4$; \diamond - $v_0 = 5$

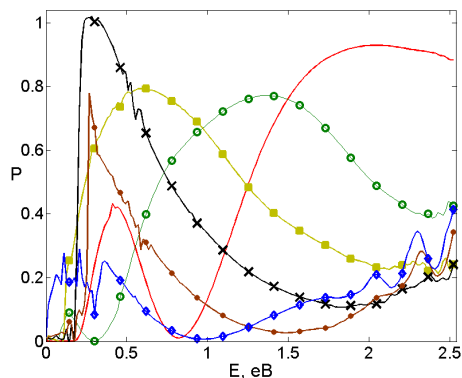


Рис. 5. Імовірності реакції $\text{F} + \text{HCl} \rightarrow \text{H} + \text{FCl}$ для різних коливальних початкових станів молекули HCl: -- $v_0 = 0$; Δ - $v_0 = 1$; \square - $v_0 = 2$; + - $v_0 = 3$; \bullet - $v_0 = 4$; \diamond - $v_0 = 5$

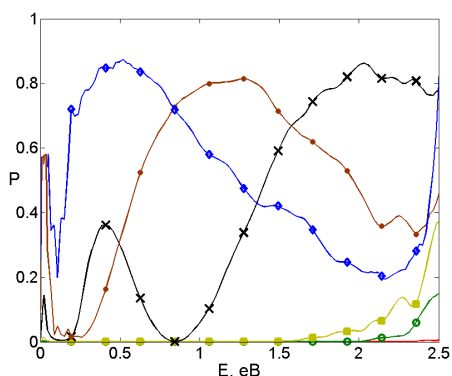


Рис. 3. Імовірності реакції $\text{Cl} + \text{HF} \rightarrow \text{H} + \text{ClF}$ для різних коливальних початкових станів молекули HF: -- $v_0 = 0$; Δ - $v_0 = 1$; \square - $v_0 = 2$; + - $v_0 = 3$; \bullet - $v_0 = 4$; \diamond - $v_0 = 5$

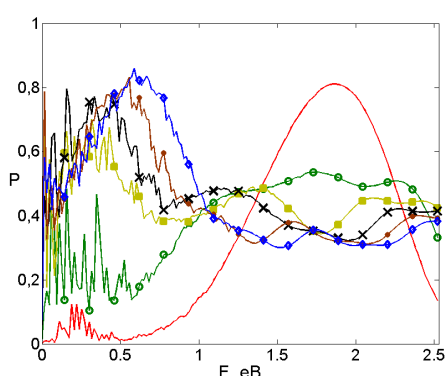


Рис. 6. Імовірності реакції $\text{H} + \text{FCl} \rightarrow \text{F} + \text{HCl}$ для різних коливальних початкових станів молекули FCl: -- $v_0 = 0$; Δ - $v_0 = 1$; \square - $v_0 = 2$; + - $v_0 = 3$; \bullet - $v_0 = 4$; \diamond - $v_0 = 5$

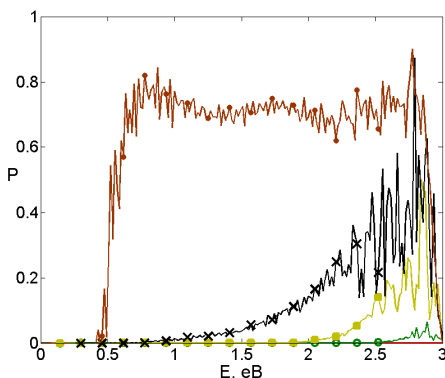


Рис. 4. Імовірності реакції $\text{F} + \text{ClH} \rightarrow \text{Cl} + \text{FH}$ для різних коливальних початкових станів молекули HCl: -- $v_0 = 0$; Δ - $v_0 = 1$; \square - $v_0 = 2$; + - $v_0 = 3$; \bullet - $v_0 = 4$; \diamond - $v_0 = 5$

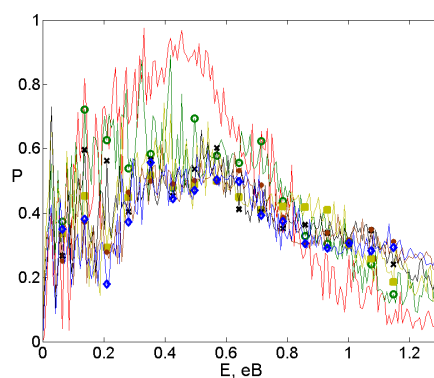


Рис. 7. Імовірності реакції $\text{H} + \text{ClF} \rightarrow \text{Cl} + \text{HF}$ для різних коливальних початкових станів молекули FCl: -- $v_0 = 0$; Δ - $v_0 = 1$; \square - $v_0 = 2$; + - $v_0 = 3$; \bullet - $v_0 = 4$; \diamond - $v_0 = 5$

Характер залежності ймовірності реакції від енергії зростаючий. Набувши максимального значення, ймовірність починає спадати, незважаючи на зростання енергії. Чим вище значення початкового коливального рівня, тим вищих значень досягає значення ймовірності, що пов'язано зі збільшенням коливальної енергії молекули.

Для реакцій $\text{Cl} + \text{FH} \rightarrow \text{F} + \text{ClH}$ і $\text{F} + \text{ClH} \rightarrow \text{Cl} + \text{FH}$ має місце високий потенціальний бар'єр (3,61 eV та 2,04 eV відповідно), тому для них ненульова ймовірність реалізується лише при високих значеннях v_0 , починаючи з чотирьох. Характер залежності ймовірності реакцій від енергії зростаючий.

У реакціях $\text{H} + \text{ClF} \rightarrow \text{Cl} + \text{HF}$, $\text{H} + \text{FCl} \rightarrow \text{F} + \text{HCl}$ спостерігається істотний динамічний резонанс, що зумовлено відносною стійкістю перехідних станів HFCl і HClF . Цей резонанс відображається в істотній осцилюючій поведінці ймовірності реакції при зміні енергії. Крім того, при його наявності доводиться значно збільшити час інтегрування, оскільки хвильовий пакет довго знаходиться в області перехідного стану. Для реакції $\text{F} + \text{ClH} \rightarrow \text{Cl} + \text{FH}$ має місце різкий стрибок імовірності реакції в області кінетичної енергії 0,5 еВ для $\nu_0=4$ і 0,25 еВ для $\nu_0=5$. Для реакції $\text{Cl} + \text{FH} \rightarrow \text{F} + \text{ClH}$ ріст імовірності реакції починається лише зі значення кінетичної енергії 2,1 еВ для $\nu_0=5$ та 2,5 еВ для $\nu_0=4$.

Висновки

Уперше розраховано квантову колінеарну динаміку реакцій $\text{H} + \text{FCl} \rightarrow \text{F} + \text{HCl}$, $\text{F} + \text{ClH} \rightarrow \text{Cl} + \text{FH}$, $\text{H} + \text{ClF} \rightarrow \text{Cl} + \text{HF}$, $\text{Cl} + \text{HF} \rightarrow \text{H} + \text{ClF}$, $\text{Cl} + \text{FH} \rightarrow \text{F} + \text{ClH}$ на основі ППЕ [4].

Характер залежності ймовірності реакції від енергії, як правило, зростаючий. Чим вище значення початкового коливального рівня, тим вищих значень досягає ймовірність реакції. Кожна з реакцій має свої особливості, що пов'язано з топологією ППЕ для кожної системи та з динамікою реакції.

Наступним етапом роботи буде розрахунок квантової динаміки неколінеарних систем аналогічних до наведених вище.

Література

1. An analytical potential energy surface of the HClF ($2A'$) system based on abinitio calculations. Variational transition state theory study of the $\text{H} + \text{ClF} \rightarrow \text{F} + \text{HCl}$, $\text{Cl} + \text{HF}$ and $\text{F} + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl} + \text{HF}$ reactions and their deuterium isotope variants / R Sayós, J Hernando, J Hijazo, Miguel González // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999. V. 1. P. 947-956.
2. Quasiclassical trajectory study of the $\text{H} + \text{ClF} \rightarrow \text{F} + \text{HCl}$, $\text{Cl} + \text{HF}$ and $\text{F} + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl} + \text{HF}$ reactions and their deuterium isotope variants on a new ($2A'$) ab initio potential energy surface / R. Sayos, J. Hernando, R. Francia, M. Gonzalez // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000. V. 2. P. 523-533.
3. Time-dependent quantum wave packet studies of the $\text{F} + \text{HCl}$ and $\text{F} + \text{DCI}$ reactions / B. Y. Tang, B. H. Yang, K. L. Han, R. Q. Zhang, J. Z. Zhang // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 113. P. 10105.
4. Multireference configuration interaction calculations for the $\text{F}(2P) + \text{HCl} \rightarrow \text{HF} + \text{Cl}(2P)$ reaction: A correlation scaled ground state ($12A'$) potential energy surface / M. P. Deskevich, M. Y. Hayes, K. Takahashi, R. T. Skodje, D. J. Nesbitt, // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 124. P. 224303.
5. A Simple Picture for the Rotational Enhancement of the Rate for the $\text{F} + \text{HCl} \rightarrow \text{HF} + \text{Cl}$ Reaction: A Dynamical Study Using a New ab initio Potential Energy Surface / M. Y. Hayes, M. P. Deskevich, D. J. Nesbitt, K. Takahashi, R. T. Skodje // *J. Phys. Chem. A.* 2006. V. 110. P. 436-444.
6. Sun Z. Time-dependent Quantum Wave Packet Study of $\text{F} + \text{HCl}$ and $\text{F} + \text{DCI}$ Reactions / Z. Sun, S. Y. Lee, D. Zhang // *Chin. J. Chem. Phys.* 2007. V. 20. P. 365.
7. Defazio P. Rotational, Steric, and Coriolis Effects on the $\text{F} + \text{HCl} \rightarrow \text{HF} + \text{Cl}$ Reaction on the $12A'$ Ground-State Surface / P. Defazio, C. Petrongolo // *J. Phys. Chem. A.* 2009. V. 113. P. 4208.
8. Niyazi Bulut. Accurate quantum wave packet calculations for the $\text{F} + \text{HCl} \rightarrow \text{Cl} + \text{HF}$ reaction on the ground $12A'$ potential energy surface // Niyazi Bulut, Jacek Klos, Millard H. Alexander // *J. Chem. Phys.* 2012. V. 136 P. 104304.
9. See EPAPS Document No. E-JCPSA6-124-305616 for a complete listing of the functional form and least squares coefficients for the PES. This document can be reached via a direct link in the online article's HTMS reference section or via the EPAPS homepage <http://www.aip.org/pubservs/epaps.html>.
10. Kossloff R. Time-dependent quantum mechanical methods for molecule dynamics / R. Kosloff // *J. Phys. Chem.* – 1988. – V. 92. – P. 2087 – 2100.
11. Neuhauser D. The time-dependent Schrodinger equation: Application of absorbing boundary conditions / D. Neuhauser, M. Baer // *J. Chem. Phys.* – 1989. – V. 90. – P. 4351 – 4355.
12. Баб'юк Д. П. Квантово-динамическое изучение коллинеарного реакционного рассеяния в реакции обмена $\text{H} + \text{ClH} \rightarrow \text{HCl} + \text{H}'$ / Д. П. Баб'юк, В. В. Нечипорук // *Вісник Харківського національного університету.* – 2010. – № 895. Хімія. Вип. 18(41). – С. 9 – 15.

Summary

Motovylyna Y. N, Babyuk D.P.

COLLINEAR QUANTUM DYNAMICS OF TRIATOMIC SYSTEMS INVOLVING HYDROGEN, CHLORINE AND FLUORINE

Quantum collinear chemical dynamics of reactions $\text{H} + \text{FCl} \rightarrow \text{F} + \text{HCl}$, $\text{H} + \text{ClF} \rightarrow \text{Cl} + \text{HF}$, $\text{F} + \text{HCl} \rightarrow \text{H} + \text{FCl}$, $\text{F} + \text{ClH} \rightarrow \text{Cl} + \text{FH}$, $\text{Cl} + \text{HF} \rightarrow \text{H} + \text{ClF}$, $\text{Cl} + \text{FH} \rightarrow \text{F} + \text{ClH}$ was studied for different initial vibrational states. The calculations were carried out by the wave packet propagation using the split operator method. The reaction probability was obtained from time-dependent wave function by Fourier transformation. The graphs of the reaction probabilities as a function of the collision energy are plotted and described.