

УДК 544.435

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛНОЙ ДИНАМИКИ РЕАКЦИИ  $H + HCl$  В РАМКАХ КВАНТОВОГО ПОДХОДА**

© 2011 Д. П. Бабюк, В. В. Нечипорук

Изучена квантовая реакционная динамика взаимодействия  $H + HCl$  при общем моменте импульса  $\vec{J} > 0$ . Рассмотрены каналы реакции отщепления и замещения. Получены сечения реакций в зависимости от энергии столкновений для основного колебательного и возбужденных вращательных уровней молекулы  $HCl$ . Рассчитаны константы скоростей в зависимости от температуры. Полученные результаты для реакции отщепления сравниваются с известными экспериментальными данными.

**Ключевые слова:** реакционная динамика, волновой пакет,  $H + HCl$ ,  $BW_2$ , вероятность реакции, сечение реакции, константа скорости.

**Введение**

Реакционная динамика является важным разделом химической физики, в котором изучаются процессы молекулярного столкновения, ведущие к перераспределению энергии между поступательным, колебательным, вращательным и электронным движениями. Описание целостной картины реакционной динамики возможно только с учетом волновых свойств всех частиц, участвующих в реакции. Однако это остается сложной задачей даже при современном уровне развития компьютерной техники, поскольку размер требуемой компьютерной памяти растет с числом степеней свободы по экспоненциальному закону. Простейший вид взаимодействия по типу атом – двухатомная молекула после исключения движения центра масс содержит шесть степеней свободы. В целях упрощения задачи, иногда ограничиваются рассмотрением случаев коллинеарных столкновений (две степени свободы) или равенства нулю общего момента импульса  $\vec{J} = 0$  (три степени свободы). Именно при таких ограничениях рассматривалась реакция замещения  $H' + HCl \rightarrow H'Cl + H$  в работах [1-3]. Понятно, что такие искусственные ограничения трудно реализовать в условиях эксперимента и полученные теоретические результаты не с чем сравнивать.

Целью данной работы будет изучение квантовым методом такой же реагирующей системы без упомянутых выше ограничений. Кроме того, будут рассматриваться два канала реакции – отщепления  $H' + HCl \rightarrow H'H + Cl$ ; замещения:  $H' + HCl \rightarrow H'Cl + H$ . Знак штрих у одного атома водорода введен для различения его в реагентах и продуктах. Такая система изучалась пока только в рамках квазиклассического метода [4]. Интерес к ней также обусловлен из-за возможности применения метода квантовых траекторий [5-6]. Единственным допущением будет адиабатичность реакции, т.е. ее протекание на одной поверхности потенциальной энергии. Заметим, что согласно последним исследованиям похожих систем, например,  $Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$  [7-8], это приближение не является строгим. Но невзирая на это, мы пока не включаем в эту работу учет неадиабатичности.

**Динамическое уравнение и начальное условие**

Поскольку квантовый подход подразумевает учет волновых свойств всех взаимодействующих атомов, то динамическим уравнением будет нестационарное уравнение Шредингера (здесь и в дальнейшем, если не оговорено отдельно, используются атомные единицы (а.е.) для всех величин)

$$i \frac{\partial \Phi}{\partial t} = \hat{H} \Phi \quad (1)$$

Если использовать координаты Якоби для реагентов, то гамильтониан в (1) принимает вид [9]

$$\hat{H} = -\frac{1}{2\mu_R R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{\hat{L}^2}{2\mu_R R^2} - \frac{1}{2\mu_r r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hat{j}^2}{2\mu_r r^2} + V(R, r, \vartheta) \quad (2)$$

Здесь  $R$  – расстояние между атомом  $H'$  и центром масс молекулы  $HCl$ ,  $r$  – расстояние между ядрами молекулы  $HCl$ ,  $\vartheta$  – угол между  $R$  и  $r$ ,  $\hat{L}$  – оператор орбитального момента импульса атома  $H'$  вокруг оси молекулы  $HCl$ ,  $\hat{j}$  – оператор момента импульса вращения молекулы  $HCl$ ,  $V(R, r, \vartheta)$  – потенциальная энергия системы  $H_2Cl$ , которая вычислялась из поверхности потенциальной энергии BW2 [10],  $\mu_R = \frac{m_{H'}(m_H + m_{Cl})}{m_{H'} + (m_H + m_{Cl})}$  и  $\mu_r = \frac{m_H m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}}$  – приведенные массы  $H'+HCl$  и  $HCl$  соответственно. Всего в (2) имеется шесть независимых координат  $R, \theta_R, \varphi_R, r, \theta_r, \varphi_r$ , а угол  $\vartheta$  можно выразить через них. Если подставить (2) в (1) и сделать подстановку  $\Phi = \Psi / rR$ , то получим [9]

$$i \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[ -\frac{1}{2\mu_R R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{1}{2\mu_r r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{(\hat{J} - \hat{j})^2}{2\mu_R R^2} + \frac{\hat{j}^2}{2\mu_r r^2} + V(R, r, \vartheta) \right] \Psi \quad (3)$$

Здесь введен оператор общего момента импульса  $\hat{J} = \hat{L} + \hat{j}$ , чтобы исключить  $\hat{L}$ . Так как  $\vec{J}$  величина сохраняющаяся, то можно рассматривать отдельные решения уравнения (3) при фиксированных значениях  $J$  и  $M$ , являющимися квантовыми числами общего момента импульса  $\vec{J}$  и его проекции  $J_Z$  на ось  $Z$ . Как правило, функцию  $\Psi^{JM}$  представляют в виде двух эквивалентных разложений по базису собственных функций операторов  $\hat{J}^2, \hat{J}_Z, \hat{j}^2, \hat{L}^2$  или операторов  $\hat{J}^2, \hat{J}_Z, \hat{j}^2, \hat{J}_z$ . Базис первого разложения называют привязанным к пространству (space fixed – SF), второго – привязанным к телу (body fixed – BF). Их отличие состоит в замене оператора  $\hat{L}^2$  оператором проекции полного момента импульса  $\hat{J}_z$  вдоль оси  $z$  привязанной к телу. Обычно эту ось выбирают вдоль  $\vec{R}$ , тогда проекции на нее  $L_z = 0$  и  $J_z = j_z$ . Следовательно квантовое число  $K$  проекции  $J_z$  будет одновременно и квантовым числом проекции  $j_z$ . Переход от SF к BF осуществляется с помощью вращения координатных осей  $XYZ$  по углам Эйлера к осям  $xuz$ . Если выбрать углы Эйлера  $\Lambda \equiv (\varphi_R, \theta_R, \varphi_r)$ , то ось  $z$  совместится с  $\vec{R}$ , а  $\vartheta = \theta_r$ . Собственная функция BF-представления имеет вид [9]

$$\tilde{Y}_{jK}^{JM}(\Lambda, \vartheta) = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D_{KM}^J(\Lambda) P_{jK}(\vartheta), \quad (4)$$

где  $D_{KM}^J(\Lambda)$  – матрица вращения [11],  $P_{jK}(\vartheta)$  – ассоциированный полином Лежандра. Функция (4) в таком виде не является собственной функцией оператора четности  $\hat{p}$ . Однако путем суперпозиции можно сформировать четные и нечетные функции

$$Y_{jK}^{JMp}(\Lambda, \vartheta) = \frac{1}{\sqrt{2(1+\delta_{K,0})}} \left[ \tilde{Y}_{jK}^{JM}(\Lambda, \vartheta) + (-1)^{p+J} \tilde{Y}_{j(-K)}^{JM}(\Lambda, \vartheta) \right] \quad (5)$$

Здесь  $p$  – индекс четности состояния. Для четных состояний  $p=0$ , для нечетных –  $p=1$ . Собственно, такое разделение состояний на четные и нечетные необязательно. Однако, если для состояния  $J$  имеется  $2J+1$  различных  $K$ -состояний ( $K = -J, -J+1, \dots, J$ ), то оно распадается на  $J+1$  четных ( $K = 0, 1, \dots, J$ ) и на  $J$  нечетных ( $K = 1, 2, \dots, J$ ) состояний. Так как состояния разных четностей не смешиваются, то вместо результирующей матрицы размерности  $2J+1$ , получатся две матрицы размерностей  $J+1$  и  $J$ . Это существенно экономит компьютерные ресурсы и время.

Начальное состояние системы  $\text{H}^+\text{HCl}$  характеризуется непрерывным спектром поступательной энергии  $E_t$  и определенным набором квантовых чисел  $v_0, j_0, K_0$  для молекулы  $\text{HCl}$ . Поступательное движение можно представить в виде локализованного волнового пакета, в качестве которого чаще всего выбирают распределение Гаусса. Поскольку вначале атом и молекула находятся на расстояниях, где взаимодействие между ними не проявляется, то начальное условие для уравнения (3) будет произведением поступательного волнового пакета и колебательно-вращательной собственной функции молекулы  $\text{HCl}$

$$\Psi(R, r, \Lambda, \vartheta, 0) = (2\beta/\pi)^{0.25} \exp(-ik_0 R - \beta(R - R_c)^2) \phi_{v_0 j_0}(r) Y_{j_0 K_0}^{JM_p}(\Lambda, \vartheta) \quad (6)$$

Здесь  $k_0$  – среднее значение импульса пакета,  $R_c$  и  $\beta$  – параметры, задающие положение центра и ширину волнового пакета вдоль  $R$  соответственно. Функция  $\phi_{v_0 j_0}(r)$  является решением радиальной части стационарного уравнения Шредингера для молекулы  $\text{HCl}$

$$\left[ -\frac{1}{2\mu_r} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{j(j+1)}{2\mu_r r^2} + V_{\text{HCl}}(r) \right] \phi_{vj}(r) = \varepsilon_{vj} \phi_{vj}(r) \quad (7)$$

Решение (7) находится путем диагонализации его гамильтониана в подходящем базисе.

### Решение нестационарного уравнения Шредингера

Применяя метод расщепления оператора [9], формальное решение уравнения (3) запишется

$$\Psi(\Sigma, t + \delta) = \exp\left[-\frac{i\hat{T}\delta}{2}\right] \exp\left[-i\frac{(\hat{J} - \hat{j})^2}{2\mu_r R^2} \delta\right] \exp\left[-i\frac{\hat{j}^2}{2\mu_r r^2} \delta\right] \exp[-iV\delta] \exp\left[-\frac{i\hat{T}\delta}{2}\right] \Psi(\Sigma, t), \quad (8)$$

где  $\hat{T} = \frac{1}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{1}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2}$ ,  $\delta$  – шаг по времени,  $\Sigma$  обозначает совокупность всех пространственных координат. Нестационарную волновую функцию в (8) разложим по базису (5)

$$\Psi^{JM_p}(R, r, \Lambda, \vartheta, t) = \sum_{j=0}^{j_{\max}} \sum_{K=0}^{K_{\max}} F_{jK}^{JM_p}(R, r, t) Y_{jK}^{JM_p}(\Lambda, \vartheta) \quad (9)$$

Заметим, что здесь  $\Psi^{JM_p}$  не разлагается по координатам  $R$  и  $r$ , поэтому коэффициенты разложения  $F_{jK}^{JM_p}$  зависят от  $R$  и  $r$ . Преимущества такой схемы детально описаны нами в [3]. Поскольку максимальное значение  $K$  не может превышать  $j$  и  $J$ , то  $K_{\max} = \min(j, J)$ .

Подставляя (9) в (8) и проецируя полученное равенство поочередно на  $Y_{j'K'}^*$  (для краткости верхние индексы у  $Y$  и  $F$  опущены), итоговое выражение можно привести к форме

$$F_{j'K'}(R, r, t + \delta) = \sum_{j=0}^{j_{\max}} \sum_{K=0}^{K_{\max}} e^{-i\hat{T}\delta/2} \left\{ Q_{jK}(R, r) G_{K',K}^{(j)}(R) W_{j',j}^{(K')} (R, r) e^{-i\hat{T}\delta/2} F_{jK}(R, r, t) \right\} \quad (10)$$

Здесь матрица  $\mathbf{W}^{(K)}(R, r)$  получается из интегралов

$$W_{j',j}^{(K')} (R, r) = \int_0^\pi P_{j'K'}(\vartheta) \exp[-iV(R, r, \vartheta)\delta] P_{jK}(\vartheta) \sin(\vartheta) d\vartheta \quad (11)$$

Используя DVR-базис [12], можно преобразовать (11) в

$$W_{j',j}^{(K')} (R, r) = \sum_m C_{j',m}^{(K')} \exp[-iV(R, r, \omega_m^{(K')})\delta] C_{j,m}^{(K')}, \quad (12)$$

где  $\boldsymbol{\omega}^{(K)}$  и  $\mathbf{C}^{(K)}$  – вектор собственных значений и матрица собственных векторов соответственно матрицы  $\Omega_{j',j}^{(K)} = \langle P_{j'K} | \mathcal{Q} | P_{jK} \rangle$ . По сути, (12) представляет диагонализацию матрицы (11) путем ее трансформации к DVR-базису.

Оператор  $\exp\left[-i\frac{(\hat{J}-\hat{j})^2}{2\mu_R R^2}\delta\right]$  в (8) удобно преобразовать к форме

$$\exp\left[-i\frac{(\hat{J}-\hat{j})^2}{2\mu_R R^2}\delta\right] = \exp\left[-i\frac{(\hat{J}^2 + \hat{j}^2 - 2\hat{J}_z\hat{j}_z)}{2\mu_R R^2}\delta\right] \exp\left[i\frac{(\hat{J}_+\hat{j}_- + \hat{J}_-\hat{j}_+)}{2\mu_R R^2}\delta\right] \quad (13)$$

Здесь  $\hat{J}_\pm = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y$  и  $\hat{j}_\pm = \hat{j}_x \pm i\hat{j}_y$ . Первая экспонента в правой части (13) совместно с

$\exp\left[-i\frac{\hat{j}^2}{2\mu_r r^2}\delta\right]$  из (8) действуя на (9), приводит к образованию диагональной матрицы,

диагональ которой задается вектором  $\mathbf{Q}(R,r)$  в (10)

$$Q_{jK}(R,r) = \exp\left\{-\frac{i\delta}{2}\left[\frac{J(J+1) + j(j+1) - 2K^2}{\mu_R R^2} + \frac{j(j+1)}{\mu_r r^2}\right]\right\} \quad (14)$$

Вторая экспонента в (13) приводит к недиагональной матрице  $\mathbf{G}^{(j)}(R)$ . Ее диагонализация дает

$$G_{K',K}^{(j)}(R) = \sum_i B_{K',i}^{(j)} \exp\left(\frac{i\alpha_i^{(j)}\delta}{2\mu_R R^2}\right) B_{K,i}^{(j)}, \quad (15)$$

где  $\boldsymbol{\alpha}^{(j)}$  и  $\mathbf{B}^{(j)}$  вектор собственных значений и матрица собственных векторов соответственно матрицы  $\mathbf{A}_{K',K}^{(j)} = \langle Y_{j,K'} | \hat{J}_+\hat{j}_- + \hat{J}_-\hat{j}_+ | Y_{j,K} \rangle$ .

Имея три матрицы  $\mathbf{W}^{(K)}(R,r)$ ,  $\mathbf{Q}(R,r)$ ,  $\mathbf{G}^{(j)}(R)$  и коэффициенты разложения  $F_{jK}(R,r,t)$  для любого момента времени, можно найти, согласно, (10) коэффициенты разложения для времени большего на  $\delta$ . Начальные значения коэффициентов разложения находятся, если подставить (6) в (9) и использовать ортогональность  $Y_{jK}$

$$F_{jK}(R,r,\Lambda,\vartheta,0) = (2\beta/\pi)^{0.25} \exp(-ik_0 R - \beta(R - R_c)^2) \phi_{\nu_0 j_0}(r) \delta_{j,j_0} \delta_{K,K_0} \quad (16)$$

Зависимость коэффициентов  $F_{jK}(R,r,t)$  от линейных координат  $R$  и  $r$  находится аналогично коллинеарной задаче в [1] путем применения пространственной сетки. Правда в той работе вся волновая функция, которая зависит только от двух пространственных координат  $R$  и  $r$ , задавалась на прямоугольной сетке. Здесь же, коэффициенты разложения волновой функции, зависящие от этих двух координат, задаются на сетках, общее число которых равняется  $j_{\max} K_{\max}$ .

Размерность применяемых сеток составляла  $150 \times 100$ . Они задавались в следующих пределах координат  $1.5 \leq R \leq 11.8$  и  $1.8 \leq r \leq 8.5$ . Параметры волнового пакета (6) составляли:  $k_0=10.0$ ;  $R_c=9.0$ ;  $\beta=9.45$ . На границах сетки размещался абсорбционный потенциал по форме аналогичный работе [1]. Действие экспоненциального оператора  $\exp(-i\hat{T}\delta/2)$  в (10) решалось переходом с помощью быстрой трансформации Фурье в импульсное представление и обратно [12]. Базис (9) содержал  $j_{\max} = 40$ . Согласно [13], он обеспечивает сходимость если  $K_{\max} = \max(3, K_0 + 2)$ . Интегрирование по времени проводилось с шагом  $\delta=10$  до  $t=5000$  а.е.

### Получение вероятностей реакции из нестационарной волновой функции

Найденная нестационарная волновая функция  $\Psi(R,r,\vartheta,t)$  легко преобразуется в стационарную  $\psi_E(R,r,\vartheta)$  путем трансформации Фурье

$$\Psi_E(R, r, \vartheta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi a_E}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(R, r, \vartheta, t) \exp(iEt) dt, \quad (17)$$

где

$$|a_E|^2 = \frac{\mu_R}{k\sqrt{2\pi\beta}} \exp\left(-\frac{(k-k_0)^2}{2\beta}\right) \quad (18)$$

Волновое число  $k$  определяет энергию столкновений  $E_t = k^2/2\mu_R$ , которая в сочетании с колебательно-вращательной энергией молекулы HCl  $\varepsilon_{v_0j_0}$ , фигурирующей в (7), дает полную энергию

$$E = E_t + \varepsilon_{v_0j_0} = \frac{k^2}{2\mu_R} + \varepsilon_{v_0j_0} \quad (19)$$

Из (17) получают поток вероятности, интегрирование которого по любому перпендикулярному сечению при  $r = r_I$  в области продуктов дает вероятность реакции

$$P(E) = \frac{1}{\mu_r} \operatorname{Im} \left[ \int_{\Lambda}^{-1} \int_{R_{rb}}^{R_{rf}} \Psi_E^*(R, r, \Lambda, \vartheta) \frac{\partial \Psi_E(R, r, \Lambda, \vartheta)}{\partial r} \Big|_{r=r_I} dR d(\cos(\vartheta)) d\Lambda \right] \quad (20)$$

Продукты реакций замещения и отщепления характеризуются разными диапазонами значений координаты  $R$  при  $r = r_I$ . Поэтому  $R_{rb}$  и  $R_{rf}$  в (20) являются нижним и верхним пределами области определенного канала реакции. В данном случае  $r_I = 6.0$ ;  $R_{rb} = 1.5$  и  $R_{rf} = 3.5$  – реакция замещения;  $R_{rb} = 3.5$  и  $R_{rf} = 11.8$  – реакция отщепления. Объединяя (9), (17), (19), (20) и используя ортогональность  $Y_{jK}$ , получим

$$P(E) = \frac{k}{\mu_r \mu_R} \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}} \exp\left(\frac{(k-k_0)^2}{2\beta}\right) \cdot \operatorname{Im} \left[ \int_{R_{rb}}^{R_{rf}} \sum_{jK} \gamma_{jK}^*(E, R, r) \frac{\partial \gamma_{jK}(E, R, r)}{\partial r} \Big|_{r=r_I} dR \right], \quad (21)$$

где

$$\gamma_{jK}(E, R, r) = \int_{-\infty}^{\infty} F_{jK}(R, r, t) \exp(iEt) dt$$

Напомним, что вероятность  $P(E)$  в (21) относится только к определенному набору квантовых чисел  $J, M, p, v_0, j_0, K_0$ . Поэтому правильно обозначать  $P_{v_0j_0K_0}^{JMp}(E)$ . Произведя ее усреднение по  $K_0$ , получим

$$\tilde{P}_{v_0j_0}^{JM}(E) = \frac{1}{2 \cdot \min(j_0, J) + 1} \sum_{p=0}^1 \sum_{K_0=p}^{\min(j_0, J)} P_{v_0j_0K_0}^{JMp}(E) \quad (22)$$

Используя (19), можно в (20)-(22) представлять зависимость вероятности от энергии столкновений  $E_t$  вместо полной энергии  $E$ . Суммированием по  $J$  в (22) получается формула для нахождения сечения реакции

$$\sigma_{v_0j_0}(E_t) = \frac{\pi}{2\mu_R E_t} \sum_{J=0}^{J_{\max}} (2J+1) \tilde{P}_{v_0j_0}^{JM}(E_t) \quad (23)$$

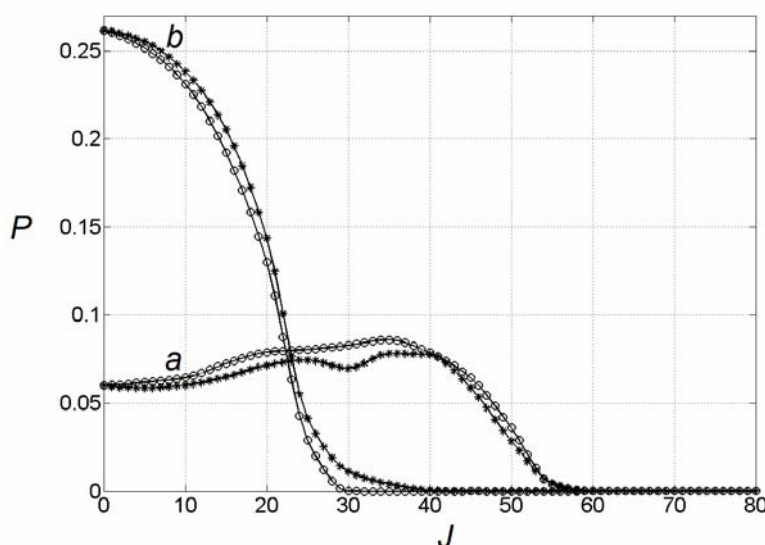
В случае справедливости больцмановского распределения, из (23) можно получить выражение для константы скорости [9]

$$k_{v_0j_0}(T) = \sqrt{\frac{8T}{\pi\mu_R}} \frac{1}{T^2} \int_0^{\infty} E_t \exp\left(-\frac{E_t}{T}\right) \sigma_{v_0j_0}(E_t) dE_t, \quad (24)$$

где абсолютная температура  $T$  выражается в а.е. Уравнения (23)–(24) справедливы только если все молекулы  $\text{HCl}$  находятся в начальном состоянии  $\nu_0 j_0$ . Как известно [14], при температурах  $T < 1000$  К большинство молекул  $\text{HCl}$  находятся в основном колебательном состоянии ( $\nu_0=0$ ). Что касается вращательных состояний, то даже при  $T=300$  К имеются значительные доли молекул в состояниях от  $j_0=0$  до  $j_0=10$ . Поэтому, строгий расчет констант скорости требует вычисления всех  $k_{\nu_0 j_0}(T)$  с  $\nu_0=0$  и  $j_0 = 0 \div 10$ , после чего производится их усреднение.

### Анализ результатов

Вычисления проводились для начальных условий с  $\nu_0=0$  и  $j_0=0, 1, 4$ . Полученные сечения реакции одинаковые для разных  $j_0$ . Такой же результат был получен и при изучении этой системы квазиклассическим методом [4]. Это очень важно, так как не требуется усреднение константы скорости (24) по  $j_0$ , а достаточно только вычислить ее для  $\nu_0=0$  и  $j_0=0$ . Волновой пакет приходится прогонять  $(j_0 + 1)^2$  раз. Поэтому желательно, чтобы  $j_0$  было небольшим.

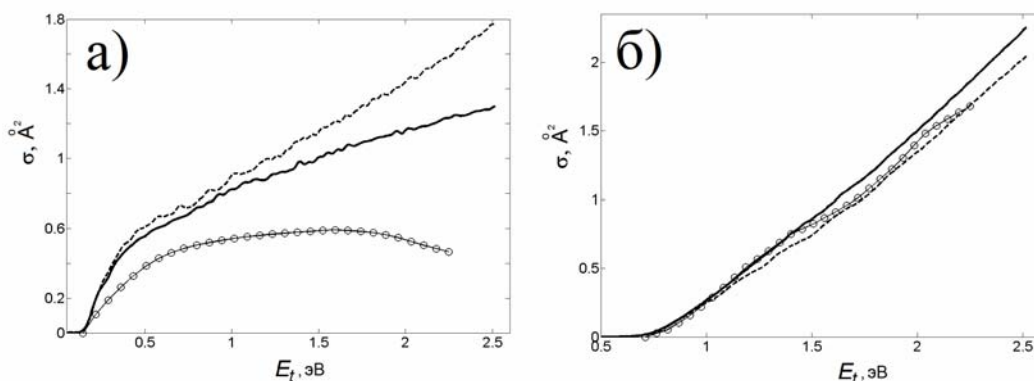


**Рис. 1.** Вероятности реакций отщепления (а) и замещения (б), рассчитанные с использованием стандартного базиса (окружности) и в приближении быстрой центробежности (звездочки). Энергия столкновений в обеих реакциях  $E_t = 1.29$  эВ.

Диапазон энергии столкновений задавался вплоть до значений 2.5 эВ. Сходимость значений сечения реакции замещения наступает уже при  $J_{\max}=45$ , в то время как для реакции отщепления требуется  $J_{\max}=80$ . При малых значениях общего момента импульса, матрица  $\mathbf{G}^{(j)}(R)$  в (15) диагональна, причем  $G_{K',K}^{(j)}(R) = \delta_{K',K}$ . В таком случае исчезает смешение  $K$ -состояний и в базис (9) нет необходимости включать суммирование по  $K$ . Это называется приближением быстрой центробежности (centrifugal sudden) [9]. Его использование в среднем пятикратно экономит компьютерное время. Как видно с рис.1, при  $J < 10$  можно работать в этом приближении не искажая общего результата. Для  $J \geq 10$  расчет проводился не при всех  $J$ , а только с интервалом  $\Delta J = 5$ . Промежуточные значения вероятностей были получены с помощью интерполяции.

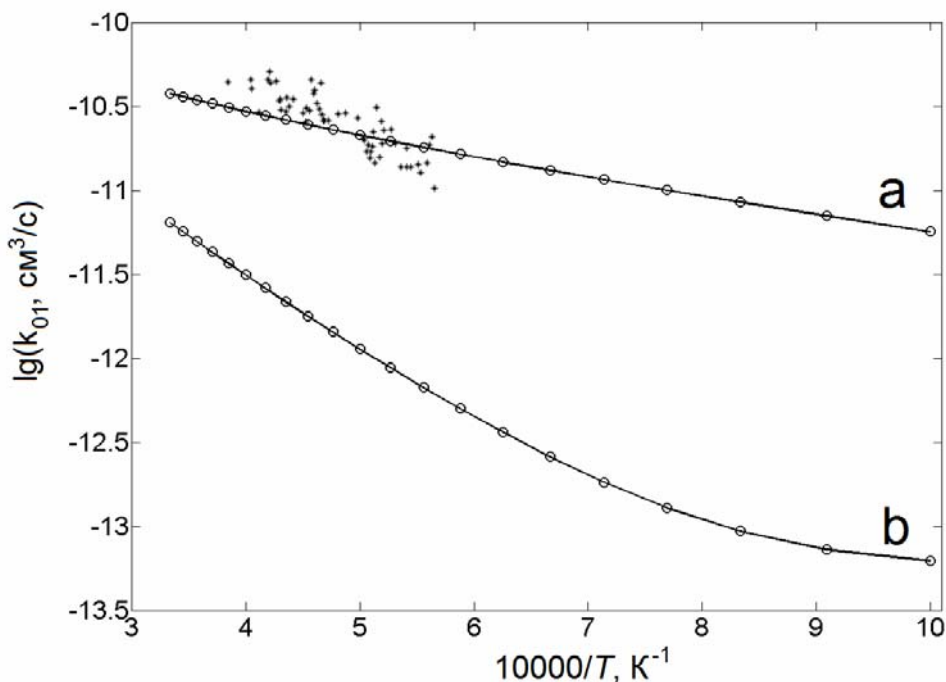
На рис.2 представлены сечения для обеих реакций, рассчитанные согласно формуле (23). В случае реакции отщепления, расчет полуклассическим методом в работе [4] дает заниженные значения сечений. Это может быть обусловлено не учетом явления туннелирования. Приближение быстрой центробежности хорошо работает только при энергиях столкновений  $E_t < 1.0$  эВ. Оценка сечения этой реакции при  $E_t = 1.6$  эВ экспериментальным путем дает  $\sigma = 2.0 \pm 1.0 \text{ \AA}^2$  [15]. Рассчитанное нами значение находится в пределах погрешности  $\sigma = 1.05 \text{ \AA}^2$ . К сожалению, в литературе отсутствуют экспериментальные данные для реакции

замещения. Здесь, как следует с рис.2б, близкий результат дают все три подхода даже при высоких энергиях столкновений. Очевидно, что туннелирование в реакции замещения мало проявляется.



**Рис. 2.** Сечения реакций отщепления (а) и замещения (б) для  $\nu_0=0$ ,  $j_0=0$ . Сплошная кривая рассчитанная с использованием стандартного базиса; пунктирная – в приближении быстрой центробежности; кривая с окружностями взята из работы [4].

На рис.3 показана рассчитанная согласно (24) логарифмическая зависимость констант скорости обеих реакций от обратной температуры для начального состояния  $\nu_0=0$ ,  $j_0=1$ . Как и следовало ожидать, из двух конкурирующих реакций преобладает реакция отщепления. Это прежде всего связано с низшим потенциальным барьером согласно [10]. Также на рис.2 видно, что порог реакции отщепления ниже. Однако влияние динамических особенностей реакций приводит к тому, что при высоких энергиях столкновений реакция замещения будет иметь большее сечение нежели реакция отщепления. Если экстраполировать кривые рис.3 в область высоких температур, то может наступить момент, когда скорость реакции замещения будет выше скорости реакции отщепления.



**Рис. 3.** Температурная зависимость констант скорости реакции отщепления (а) и замещения (б) для начального состояния  $\nu_0 = 0$  и  $j_0 = 1$ . Мелкие точки отвечают экспериментальным данным согласно работы [16].

В исследуемом диапазоне температур реакция отщепления имеет типичный аррениусовский характер. В работе [16] проводилось экспериментальное измерение при высоких температурах констант скорости для реакции  $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$ . При наличии константы равновесия можно рассчитать константу скорости обратной реакции, которая является реакцией отщепления, исследуемой в этой работе. На рис.3 точками показаны эти значения. В целом, наши рассчитанные теоретические константы неплохо согласуются с экспериментальными. Это несмотря на то, что при таких температурах будет ощутимая доля колебательно и вращательно возбужденных начальных молекул  $\text{HCl}$ , а приведенная на рис.3 кривая относится только к состоянию  $v_0=0, j_0=1$ .

### Заключение

Таким образом, в отличие от предыдущих работ, в этой работе квантовым методом изучена полная адиабатическая динамика системы  $\text{H}^+\text{HCl}$ , т.е. для любых возможных значений полного момента импульса  $\vec{J}$ . Это позволяет рассчитать сечения реакций и константы скоростей. Кроме того, в работе изучались одновременно два канала реакции. Следует заметить, что предположение об адиабатичности этих реакций не строгое. Особенно это касается тех каналов реакции, где среди продуктов или реагентов имеется атом хлора [7-8]. В нашем случае такой является реакция отщепления. Учет неадиабатичности возможно еще более улучшит согласование теории и эксперимента. В реакции замещения неадиабатичность в меньшей степени влияет на общую динамику, но для этой реакции, к сожалению, отсутствуют экспериментальные данные.

### Литература

1. Бабюк Д.П., Нечипорук В.В. // Вісн. Харк. нац. унів. – 2010. – № 895. – Сер. Хімія. Вип. 18(41). – С. 9.
2. Бабюк Д.П., Нечипорук В.В. // Вопр. хим. и хим. технол. – 2011. – № 1. – С. 168.
3. Баб'юк Д., Нечипорук В. // Вісн. Львів. унів. Серія хімічна. – 2011. – Вип. 52. – С. 277.
4. Aoiz F. J., Banares L., Bohm T. et al. // J. Phys. Chem. A. – 2000. – V. 104. – P. 10452.
5. Babyuk D., Wyatt R.E. // J.Chem.Phys. – 2006. – V. 124. – P. 214109.
6. Бабюк Д.П., Нечипорук В.В. // Теорет. и эксперим. химия. – 2009. – Т.45. – С. 156.
7. Wang X., Dong W., Xiao C. et al. // Science. – 2008. – V.322. – P. 573.
8. Sun Z., Zhang D.H., Alexander M.H. // J.Chem.Phys. – 2010. – V. 132. – P. 034308.
9. Zhang J.Z.H. Theory and application of quantum molecular dynamics. – Singapore-New Jersey-London-Hong Kong: World Scientific, 1999.
10. Bian W., Werner H.-J. // J.Chem.Phys. – 2000. – V.112. – P. 220.
11. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т.III. Квантовая механика (нерелятивистская теория). М.: Наука, 1989.
12. Tannor D.J. Introduction to quantum mechanics: A time dependent perspective. University Science Books, 2007.
13. Zhang D. H., Lee S.-Y., Baer M. // J. Chem. Phys. – 2000. – V. 112. – P. 9802.
14. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. М: Изд-во иностр. лит-ры, 1949.
15. Aker P.M., Germann G.J., Valentini J.J. // J. Chem. Phys. – 1989. – V. 90. – P. 4795.
16. Kumaran S. S., Lim K. P., Michael J. V. // J. Chem. Phys. – 1994. – V. 101. – P. 9487.

### References

1. Babyuk D.P., Nechiporuk V.V. // Visn. Hark. nac. univ., № 895, Ser. Him., issue 18(41), P. 9. [<http://chembull.univer.kharkov.ua/archiv/2010/01.pdf>] [in Russian].
2. Babyuk D.P., Nechiporuk V.V. // Vopr. him. i him. tehnol. – 2011. – № 1. – P. 168. [in Russian]
3. Babyuk D., Nechiporuk V. // Visn. L'viv.-go un-tu. Seriya himichna. – 2011. – Vyp. 52. – P. 277. [in Ukrainian].
4. Aoiz F. J., Banares L., Bohm T. et al. // J. Phys. Chem. A. – 2000. – V. 104. – P. 10452.



5. *Babyuk D., Wyatt R.E.* // J.Chem.Phys. – 2006. – V. 124. – P. 214109.
6. *Babyuk D.P., Nechiporuk V.V.* // Theoretical and Experimental Chemistry. – 2009. – V. 45. – No. 3. – P. 168.
7. *Wang X., Dong W., Xiao C. et al.* // Science. – 2008. – V.322. – P. 573.
8. *Sun Z., Zhang D.H., Alexander M.H.* // J.Chem.Phys. – 2010. – V. 132. – P. 034308.
9. *Zhang J.Z.H.* Theory and application of quantum molecular dynamics. – Singapore-New Jersey-London-Hong Kong: World Scientific, 1999.
10. *Bian W., Werner H.-J.* // J.Chem.Phys. – 2000. – V.112. – P. 220.
11. *Landau L.D., Lifshitz E.M.* Quantum Mechanics Non-Relativistic Theory. Oxford, New York: Pergamon Press, 1977.
12. *Tannor D.J.* Introduction to quantum mechanics: A time dependent perspective. University Science Books, 2007.
13. *Zhang D. H., Lee S.-Y., Baer M.* // J. Chem. Phys. – 2000. – V. 112. – P. 9802.
14. *Herzberg G.* Molecular Spectra and Molecular Structure: Spectra of Diatomic Molecules. New York: Van Nostrand Reinhold, 1950.
15. *Aker P.M., Germann G.J., Valentini J.J.* // J. Chem. Phys. – 1989. – V. 90. – P. 4795.
16. *Kumaran S. S., Lim K. P., Michael J. V.* // J. Chem. Phys. – 1994. – V. 101. – P. 9487.

Поступила в редакцію 24 июня 2011 г.

Д. П. Баб'юк, В. В. Нечипорук. Дослідження повної динаміки реакції  $\text{H} + \text{HCl}$  в рамках квантового підходу.

Вивчено квантову реакційну динаміку взаємодії  $\text{H} + \text{HCl}$  при загальному моменті імпульса  $\vec{J} > 0$ . Розглянуто канали реакції відщеплення і заміщення. Одержано перерізи реакцій відщеплення і заміщення залежно від енергії зіткнень для основного коливного і збуджених обертових рівнів молекули  $\text{HCl}$ . Розраховано константи швидкостей залежно від температури. Отримані результати для реакції відщеплення порівнюються з відомими експериментальними даними.

**Ключові слова:** реакційна динаміка, хвильовий пакет,  $\text{H} + \text{HCl}$ , BW2, ймовірність реакції, переріз реакції, константа швидкості.

D. P. Babyuk, V. V. Nechiporuk. Study of the full dynamics of the reaction  $\text{H} + \text{HCl}$  within a quantum approach.

Quantum reactive dynamics of the  $\text{H} + \text{HCl}$  interaction has been studied at total angular momentum  $\vec{J} > 0$ . The abstraction and exchange reaction channels have been considered. The reaction cross sections have been derived depending on the collision energy for the ground vibrational and excited rotational states of the  $\text{HCl}$  molecule. The reaction rates have been calculated depending on temperature. The results derived for the abstraction reaction have been compared to the known experimental data.

**Key words:** reactive dynamics, wave packet,  $\text{H} + \text{HCl}$ , BW2, reaction probability, reaction cross section, reaction rate.

Kharkov University Bulletin. 2011. № 976. Chemical Series. Issue 20(43).