

Д.П. Бабюк, В.В.Нечипорук

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДВУХКАНАЛЬНОЙ РЕАКЦИОННОЙ ДИНАМИКИ С ПОМОЩЬЮ ТРЕХМЕРНЫХ КВАНТОВЫХ ТРАЕКТОРИЙ

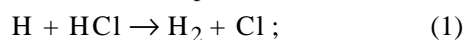
С использованием трехмерных квантовых траекторий исследована реакционная динамика при столкновении атома водорода и молекулы хлороводорода в случае нулевого полного момента импульса системы. Изучены два канала реакции — отщепления и замещения. Анализ динамики полученных квантовых траекторий показывает наличие в изучаемой системе туннелирования и отражения волнового пакета от ван-дер-ваальсовых минимумов на поверхности потенциальной энергии.

**ВВЕДЕНИЕ.** Квантовые траектории — важный аналитический и расчетный инструмент для решения нестационарных задач квантовой механики [1, 2]. Вследствие нелокального характера квантовой динамики сложно оценить путь движения системы только на основании волновой функции или потока вероятности. Так, например, явление динамического (безбарьерного) туннелирования [3] долгое время не находило должного объяснения. И только с помощью квантовых траекторий нам удалось вскрыть природу этого явления [4].

Динамика химических превращений является той областью, где успешно применяются квантовые траектории, поскольку здесь часто используют нестационарное уравнение Шредингера. В изучении реальных систем квантовые траектории рассматривались только в допущении коллинеарных столкновений атома с двухатомной молекулой [5—7]. Такие задачи двумерные и в них автоматически исключается из рассмотрения момент импульса. В частности, в работе [7] исследовалась динамика квантовых траекторий в коллинеарной реакции  $H' + H_2 \rightarrow H'H + H$ . Особое внимание уделялось поведению траекторий возле узлов волновой функции в зоне реакции. Также в деталях исследовалась динамика реакционных и нерекционных траекторий. Однако исключение из рассмотрения угловой координаты делает динамику неполной. В особенности, если реакция может протекать по нескольким каналам.

**ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТОВ.** Цель данной работы — изучение трехмерной системы. В отличие от предыдущей работы в качестве объекта исследования использовали реакцию взаимодействия атома водорода с молекулой хлороводорода. В этом случае возможны два канала реакции — реакция от-

щепления и замещения водорода:



Последовательность изложения в данной работе будет следующей. Вначале рассматривается задача реакционного рассеяния в рамках нестационарного квантового подхода и решается уравнение Шредингера. Затем выводятся уравнения для квантовых траекторий, которые интегрируются с использованием полученной ранее нестационарной волновой функции. В конце работы анализируется динамика траекторий.

**Постановка задачи и решение нестационарного уравнения Шредингера.** Будем считать, что справедливо приближение Борна–Опенгеймера, то есть протекание реакции происходит вдоль единственной поверхности потенциальной энергии (ППЭ). Наиболее точной для изучаемой системы  $SiH_2$  считается ППЭ работы [8]. Она рассчитывалась методом мультисферического конфигурационного взаимодействия с использованием полного активного пространства самосогласованного поля (CASSCF/MRCI +  $Q$ ) с последующей коррекцией путем масштабированной внешней корреляции (SEC). В качестве базиса для атомных орбиталей хлора применяли aug-cc-pV5Z[8s7p5d4f3g], а водорода — aug-cc-pVQZ[5s4p3d2f].

Используем систему координат Якоби для реагентов, где линейными координатами являются расстояние  $r$  между ядрами молекулы HCl и расстояние  $R$  между атомом H и центром масс молекулы HCl. Размерности всех величин будем выражать в атомных единицах. Тогда гамильтониан системы запишется так:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2\mu_R R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{\hat{L}^2}{2\mu_R R^2} - \frac{1}{2\mu_{r,r}} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r +$$

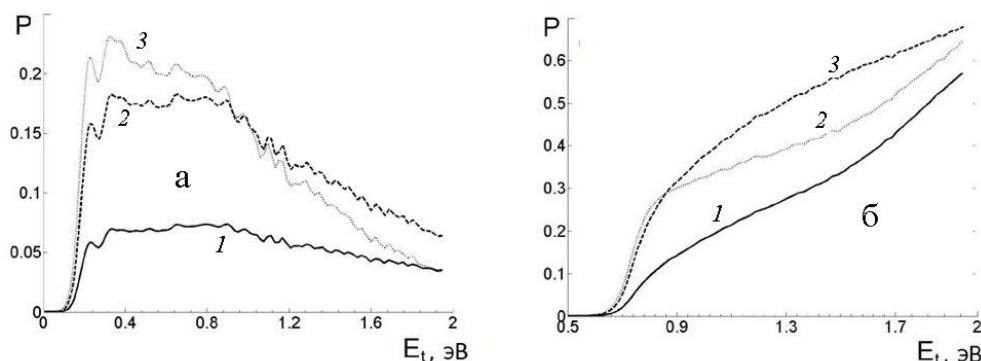


Рис. 1. Вероятности реакций отщепления (а) и замещения (б) в зависимости от энергии столкновений:  $j_0$  0 (1); 1(2); 2 (3).

$$+ \frac{\hat{j}^2}{2\mu_r r^2} + V(R, r, \theta). \quad (3)$$

Здесь  $V(R, r, \theta)$  — потенциальная энергия системы  $\text{СН}_2$ ;  $\theta$  — угол между  $\vec{R}$  и  $\vec{r}$ ;

$$\mu_R = \frac{m_{\text{H}}(m_{\text{H}} + m_{\text{Cl}})}{m_{\text{H}} + (m_{\text{H}} + m_{\text{Cl}})} \quad \text{и} \quad \mu_r = \frac{m_{\text{H}} m_{\text{Cl}}}{m_{\text{H}} + m_{\text{Cl}}}$$

— приведенные массы системы  $\text{H} + \text{HCl}$  и молекулы  $\text{HCl}$  соответственно. Полный момент импульса  $\vec{J}$  является суммой вращательного момента  $\vec{j}$  молекулы  $\text{HCl}$  и орбитального момента  $\vec{L}$  атома  $\text{H}$  вокруг оси этой молекулы. Такая система владеет шестью степенями свободы. Если ограничиться рассмотрением случая нулевого полного момента импульса ( $\vec{J} = 0$ ), а также совместить ось  $z$  вдоль вектора  $R$ , то задача упрощается к трехмерной. В этом случае операторы  $\hat{L}^2$  и  $\hat{j}^2$  совпадают и принимают вид:

$$\hat{L}^2 = \hat{j}^2 = -\left[ \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \text{ctg}(\theta) \frac{\partial}{\partial \theta} \right]. \quad (4)$$

Подставляя (3) в нестационарное уравнение Шредингера с волновой функцией  $\psi(R, r, \theta, t)$ , учитывая (4) и произведя замену  $\psi = \Psi/rR$ , получим следующее динамическое уравнение:

$$i \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{T} \Psi + \sigma \hat{j}^2 \Psi + V \Psi. \quad (5)$$

Здесь введены обозначения:  $\hat{T} = -\frac{1}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{1}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2}$ ;  $\sigma = \frac{1}{2\mu_R R^2} + \frac{1}{2\mu_r r^2}$ .

Поступательное движение системы удобно описать гауссовым волновым пакетом, кинетическая энергия которого полностью определяется величиной волнового числа  $k_0$ . Такой начальный

пакет должен локализоваться в областях, где отсутствует взаимодействие между атомом и молекулой. Пусть перед столкновением молекула  $\text{HCl}$  находится в колебательно-вращательном состоянии  $(v_0, j_0)$ . Тогда начальное условие для уравнения (5) представится в виде произведения гауссового пакета по поступательной координате  $R$ , собственными колебательно-вращательной  $\phi_{v_0 j_0}(r)$  и вращательной  $Y_{j_0}(\theta)$  функциями оператора (4):

$$\Psi(R, r, \theta, 0) = (2\beta/\pi)^{0.25} \exp(-ik_0 R - \beta(R - R_0)^2) \phi_{v_0 j_0}(r) Y_{j_0}(\theta). \quad (6)$$

Здесь  $\beta$  — параметр, обратно пропорциональный ширине пакета;  $R_0$  — положение максимума пакета.

Уравнение Шредингера (5) с начальным условием (6) решали комбинированным методом, схема которого детально изложена в работе [9]. Из полученных нестационарных функций находили вероятности реакции в зависимости от энергии столкновений. Как видно из рис. 1, а, вероятность реакции отщепления заметно начинает расти от нуля при  $E_t = 0.15$  эВ. Достигнув значений  $E_t \approx 0.35$  эВ, рост вероятностей почти прекращается, а после  $E_t > 0.90$  эВ падает. Это объясняется высокой кривизной пути реакции отщепления. Высота классического потенциального барьера ( $E_b$ ) для нее составляет 0.33 эВ. Именно при этих значениях наблюдаются максимальные вероятности. Дальнейший же рост кинетической энергии не увеличивает вероятность реакции, так как вследствие высокой кривизны пути реакции волновой пакет интенсивнее отражается от боковых стенок ППЭ. В реакции замещения высота барьера выше ( $E_b = 0.77$  эВ), поэтому и рост вероятности (рис. 1, б) наблюдается только при энергиях столкновения

$E_f=0.70$  эВ. Однако в этом случае вероятности реакции являются возрастающими функциями на всем исследуемом интервале энергий столкновений. Но поскольку кривизна пути этой реакции небольшая, при высоких энергиях их вероятности намного выше вероятностей реакции отщепления.

Что касается влияния начального вращательного движения молекулы HCl, то при малых энергиях столкновений вероятности реакции тем больше, чем выше вращательный уровень. Однако при значениях энергии  $E_f=0.98$  эВ для реакции отщепления и  $E_f=0.86$  эВ для реакции замещения, второй возбужденный уровень начинает уступать первому.

*Уравнения для квантовых траекторий.* Квантовые траектории — это виртуальные частицы, переносящие некоторую порцию плотности вероятности, движение которых подчиняется уравнениям, аналогичным для классических траекторий:

$$\frac{d\vec{s}_i}{dt} = \vec{v}_i; \quad \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \frac{1}{m_i} \vec{F}_i. \quad (7,8)$$

Как будет показано ниже, уравнение (8) может и не требоваться, если известна нестационарная волновая функция. Чтобы получить связь скорости траектории с волновой функцией, представим последнюю в полярной форме:

$$\Psi(R, r, \theta, t) = A(R, r, \theta, t) \exp[iS(R, r, \theta, t)], \quad (9)$$

где  $A$  и  $S$  — амплитуда и фаза соответственно. Обе функции действительные. Подставив (9) в (5), выполнив операции дифференцирования и разделив действительную и мнимые части, получаем систему из двух уравнений:

$$\begin{aligned} -\frac{\partial S}{\partial t} &= \frac{1}{2\mu_R} \left(\frac{\partial S}{\partial R}\right)^2 + \frac{1}{2\mu_r} \left(\frac{\partial S}{\partial r}\right)^2 + \\ &+ \sigma \left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)^2 + Q + V; \quad (10) \\ \frac{\partial A}{\partial t} &= -\frac{1}{2\mu_R} \left[ 2 \frac{\partial A}{\partial R} \frac{\partial S}{\partial R} + A \frac{\partial^2 S}{\partial R^2} \right] - \\ &- \frac{1}{2\mu_r} \left[ 2 \frac{\partial A}{\partial r} \frac{\partial S}{\partial r} + A \frac{\partial^2 S}{\partial r^2} \right] - \\ &- \sigma \left[ 2 \frac{\partial A}{\partial \theta} \frac{\partial S}{\partial \theta} + A \frac{\partial^2 S}{\partial \theta^2} + \text{ctg}(\theta) \cdot A \frac{\partial S}{\partial \theta} \right]. \quad (11) \end{aligned}$$

Если принять во внимание, что  $S$  — аналог функции действия в классической механике, то уравнение (10) представляет собой уравнение Гамильтона–Якоби с дополнительным членом  $Q$ , на-

зываемым квантовым потенциалом:

$$Q = -\frac{1}{A} \left[ \frac{1}{2\mu_R} \frac{\partial^2 A}{\partial R^2} + \frac{1}{2\mu_r} \frac{\partial^2 A}{\partial r^2} + \sigma \left( \frac{\partial^2 A}{\partial \theta^2} + \text{ctg}(\theta) \cdot \frac{\partial A}{\partial \theta} \right) \right]. \quad (12)$$

Умножая уравнение (11) на  $A \sin(\theta)$  и учитывая, что плотность вероятности в данных координатах

$$\rho = A^2 \sin(\theta),$$

получаем уравнение непрерывности

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= -\frac{1}{\mu_R} \frac{\partial}{\partial R} \left[ \rho \frac{\partial S}{\partial R} \right] - \frac{1}{\mu_r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ \rho \frac{\partial S}{\partial r} \right] - \\ &- 2\sigma \frac{\partial}{\partial \theta} \left[ \rho \frac{\partial S}{\partial \theta} \right], \quad (13) \end{aligned}$$

из которого следует, что компоненты скорости будут равны:

$$v_R = \frac{1}{\mu_R} \frac{\partial S}{\partial R}; \quad v_r = \frac{1}{\mu_r} \frac{\partial S}{\partial r}; \quad v_\theta = 2\sigma \frac{\partial S}{\partial \theta}. \quad (14)$$

Таким образом, из уравнений (7) и (14) можно вывести уравнения для квантовых траекторий:

$$\begin{aligned} \frac{dR}{dt} &= \frac{1}{\mu_R} \frac{\partial S}{\partial R}, \quad \frac{dr}{dt} = \frac{1}{\mu_r} \frac{\partial S}{\partial r}, \\ \frac{d\theta}{dt} &= 2\sigma \frac{\partial S}{\partial \theta}. \quad (15) \end{aligned}$$

Аналог уравнения (8) легко получить из (10). Но если известна нестационарная волновая функция, то можно обойтись и без него, так как производные от фазы в (15) можно найти, выполнив дифференцирование уравнения (9):

$$\frac{\partial S}{\partial x} = \text{Im} \left( \frac{1}{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right). \quad (16)$$

Здесь  $x$  обозначает любую из координат  $R, r, \theta$ . Задав начальные условия для квантовых траекторий и интегрируя численно систему (15), находят их динамику. Нестационарная волновая функция, а следовательно и производные от  $S$ , известны в пространстве координат  $R$  и  $r$  только в дискретных точках. Положение траекторий в общем случае не совпадает с этими точками. Решить такую проблему можно, используя  $2D$ -интерполяцию, как подробно описано в работе [7].

**Анализ результатов.** Пространство координат можно условно разделить на 4 зоны: реагентов, реакции, продуктов реакции отщепления

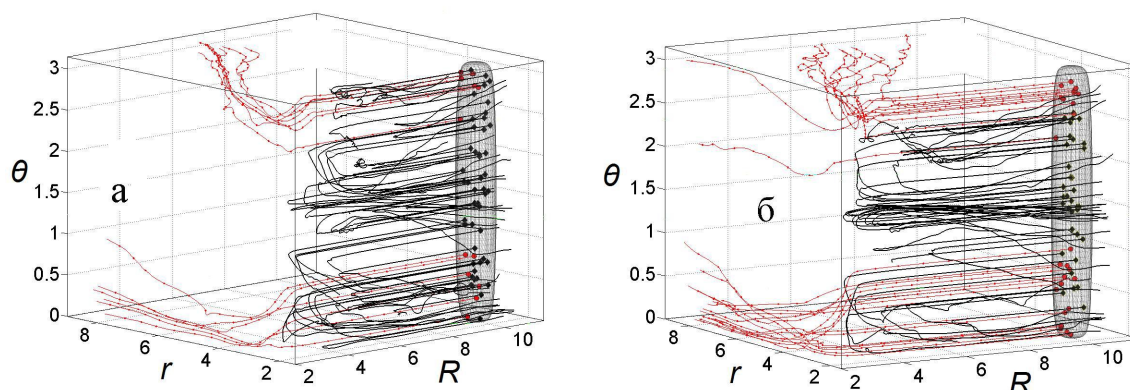


Рис. 2. Эволюция квантовых траекторий для начального состояния  $v_0=0$ ,  $j_0=0$  и волнового числа  $k_0$  8 (а), 10 (б). В начальный момент времени показана изоповерхность плотности вероятности, ограничивающая начальные квантовые траектории, среди которых реакционные траектории обозначены окружностью, а нереакционные — ромбом. В последующем кривые реакционных траекторий помечены точками.

(1) и продуктов реакции замещения (2). Анализируя ППЭ в координатах  $R$ ,  $r$ ,  $\theta$ , получаем, что зона реагентов ограничена условием  $R > 6$ . Для обеих зон продуктов должно выполняться  $r > 4$ . Пространство, не попадающее в эти зоны, является зоной реакции. Разделение на зоны продуктов реакции (1) и (2) осуществляется по координате  $R$ , а именно:  $2 < R < 4$  — зона продуктов реакции замещения;  $0.5 < (R - r) < 2$  — зона продуктов реакции отщепления.

Для начала исследуем динамику системы, когда молекула HCl до столкновения находится в основном колебательно-вращательном состоянии ( $v_0=0$ ,  $j_0=0$ ). Начальные положения квантовых траекторий задавали генератором случайных чисел, но при этом отбирали только те из них, в которых плотность вероятности превышает пороговое значение  $\rho=0.015$ . Систему (15) интегрировали с помощью метода Рунге–Кутты четвертого порядка. Вследствие условия однозначности волновой функции квантовые траектории не могут пересекаться в пространстве [1, 2]. Реакционными будут те траектории, которые заканчивают свое движение в одной из зон продуктов. Нереакционные траектории отражаются на подходе или в зоне реакции и возвращаются обратно в зону реагентов.

На рис.2 представлена эволюция 60 траекторий. Увеличение волнового числа вызывает рост общего количества реакционных траекторий, но в большей мере таковых, описывающих реакцию замещения. Это еще раз подтверждает справедливость изложенного выше объяснения касательно рис. 1. Понятно, что реакционные траектории, стар-

тующие при углах  $\theta < \pi/2$ , скорее всего, закончат свое движение в зоне продуктов реакции замещения. Наоборот, углы  $\theta > \pi/2$  предпочтительнее для траекторий реакции отщепления. Это правило выполняется только при малых кинетических энергиях (рис. 2, а). Если траектория обладает высокой кинетической энергией, то даже при тупых углах  $\theta$  она может пройти в зону продуктов реакции замещения, преодолевая высокий потенциальный барьер. На рис. 2, б видны две таких траектории, но их количество растет с увеличением волнового числа  $k_0$ . Заметим, что начальным квантовым траекториям не обязательно иметь большую кинетическую энергию, чем высота потенциального барьера. Поскольку для них свойственно явление туннелирования, квантовые траектории могут двигаться и в областях, где их полная энергия ниже потенциальной [4]. Причем нереакционные траектории также могут туннелировать. Среди траекторий на рис. 2 имеются 3 туннелирующие траектории.

Интересно, что нереакционные траектории могут менять направление своего движения на далеком подходе к зоне реакции. Это объясняется наличием небольших ван-дер-ваальсовых минимумов на ППЭ [8] при  $5.5 < R < 8$  глубиной  $E \approx -0.02$  эВ. Как было показано в работе [10], они могут существенно влиять на исход реакции. Однако наличие таких небольших минимумов никак не сказывается на форме волнового пакета в процессе движения. Только применяя аппарат квантовых траекторий, можно выявить влияние ван-дер-ваальсовых минимумов на общую динамику.

Заметим, что классические траектории не могут вести себя подобным образом, так как только в квантовых системах возможно отражение от потенциальных ям. С ростом кинетической энергии процент квантовых траекторий, отраженных от ван-дер-ваальсовых минимумов, убывает.

Как показали расчеты, поведение квантовых траекторий в случае первых двух вращательно возбужденных ( $j_0 = 1$  и  $2$ ) начальных состояний молекулы HCl не имеет качественных отличий от основного состояния. Исследование для возбужденных колебательных состояний не представляет практического интереса, поскольку даже при температуре 1000 К в основном состоянии находится около 85 % всех молекул HCl.

**ВЫВОДЫ.** В работе изучена квантовая химическая динамика двухканальной реакции при столкновении атома водорода с молекулой хлороводорода в случае отсутствия вращения всей системы. Применяя аппарат квантовых траекторий, можно обнаружить в динамике системы интересные явления, которые не проявляют себя при исследовании с помощью обычных квантовых методов. Например, из решения нестационарного уравнения Шредингера в данной системе невозможно выявить туннелирование и отражение от ван-дер-ваальсовых минимумов.

В этой работе квантовые траектории задействованы всего лишь как аналитический инструмент. Кроме того, можно использовать их в качестве расчетного средства, не прибегая к помощи нестационарного уравнения Шредингера. Таковым является метод квантовых траекторий [2], широкому применению которого в реальных системах мешает так называемая проблема узлов [11].

Что касается расчета макроскопических параметров (площадь сечения реакции, константа скорости), то здесь необходимо рассматривать движение при всех возможных значениях полного момента импульса. Такая задача решалась обычными квантовыми методами [12]. Но, к сожалению, удовлетворительного согласования с экспериментальными данными не получено. Недавно только было установлено, что причина этому — невыполнение приближения Борна–Оппенгеймера для реакций с участием хлора и водорода [13]. Учет неадиабатного взаимодействия шести ППЭ улучшает

согласование с экспериментом. Квантовые траектории успешно могут быть задействованы при выполнении таких задач, как было показано в работе [14].

**РЕЗЮМЕ.** З використанням трьохвимірної квантової траєкторії досліджено реакційну динаміку при зіткненні атома водороду і молекули хлориду водороду у випадку нульового моменту імпульсу системи. Вивчено два канали реакції — відщеплення та заміщення. Аналіз динаміки одержаних квантових траєкторій виявив наявність у досліджуваній системі тунелювання та відбивання хвильового пакету від ван-дер-ваальсових мінімумів на поверхні потенціальної енергії.

**SUMMARY.** Reactive dynamics of the hydrogen atom and hydrogen chloride molecule collision is investigated at zero total angular momentum using 3D quantum trajectories. Two reactive channels are studied: abstraction and exchange reactions. Dynamics analysis of the obtained quantum trajectories reveals tunneling effect and reflection of the wave packet from the van der Waals wells on the potential energy surface in the studied system.

1. *Holland P.R.* Quantum theory of motion. -Cambridge: University Press, 1993.
2. *Wyatt R.E.* Quantum dynamics with trajectories. -New York: Springer, 2005.
3. *Davis M.J., Heller E.J.* // J. Chem. Phys. -1981. -**75**. -P. 246—255.
4. *Babyuk D., Wyatt R.E., Frederick J.H.* // Ibid. -2003. -**119**. -P. 6482—6488.
5. *Баб'юк Д.П., Нечипорук В.В.* // Теорет. и эксперим. химия. -2009. -**45**. -С. 156—159.
6. *Баб'юк Д.П., Нечипорук В.В.* // Вісн. Харків. націон. ун-ту. -2010. -**18(41)**, № 895. Хімія. -С. 9—15.
7. *Баб'юк Д.П., Нечипорук В.В.* // Укр. хим. журн. -2010. -**76**. -С. 23—29.
8. *Bian W., Werner H.-J.* // J. Chem. Phys. -2000. -**112**. -P. 220—229.
9. *Баб'юк Д.П., Нечипорук В.В.* // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. хім. -2011. -**52**. -С. 277—282.
10. *Skouteris D., Manolopoulos D.E., Bian W. et al.* // Science. -1999. -**286**. -P. 1713—1716.
11. *Babyuk D., Wyatt R.E.* // J. Chem. Phys. -2004. -**121**. -P. 9230—9238.
12. *Yao L., Han K.-L., Song H.-S., Zhang D.H.* // J. Phys. Chem. A. -2003. -**107**. -P. 2781—2786.
13. *Sun Z., Zhang D.H., Alexander M.H.* // J. Chem. Phys. -2010. -**132**. -P. 034308.
14. *Wyatt R.E., Lopreore C.L., Parlant G.* // Ibid. -2001. -**114**. -P. 5113—5116.