

反应物 NO 的转动激发对反应 $\text{N} (^4\text{S}) + \text{NO} (X^2\Pi) \rightarrow \text{N}_2 (X^3\Sigma_g^-) + \text{O} (^3\text{P})$ 影响的立体动力学研究*

马建军†

(安徽工业大学应用物理系, 马鞍山 243002)

(2012年7月21日收到; 2012年8月18日收到修改稿)

采用准经典轨线方法, 在碰撞能为 0.6 eV 时, 研究了反应物 NO 分子的转动激发对发生在 $^3\text{A}''$ 和 $^3\text{A}'$ 势能面上的反应 $\text{N} (^4\text{S}) + \text{NO} (X^2\Pi) \rightarrow \text{N}_2 (X^3\Sigma_g^-) + \text{O} (^3\text{P})$ 的立体动力学性质的影响. 详细讨论了在反应物分子的不同转动态下发生在两个势能面上反应的矢量性质. 结果表明, 反应物分子 NO 的转动激发对发生在 $^3\text{A}'$ 势能面上的立体动力学性质产生重大影响, 这可能与该势能面上存在一个早期势垒有关.

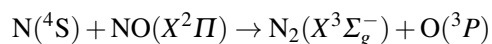
关键词: 准经典轨线, 矢量相关, $\text{N} + \text{NO}$, 转动激发

PACS: 34.10.+x, 34.50.-s, 34.50.lf

DOI: 10.7498/aps.62.023401

1 引言

气相反应



和它的逆反应在地球大气化学中起着及其重要的作用^[1-3]. 这个反应被认为是在地球的上最高层、中间层和热大气层中剩余的 N 的移除的重要步骤, 这个反应也可能在火星和金星上发生. 此外, 这个反应还被看作是除去气流中一些混杂在催化过程中产生的 NO 分子的一个重要环节. 由于该反应的重要性, 此反应在理论和实验上得到广泛研究^[4-12]. 1992年 Gilibert 等人^[4] 基于从头算数据拟合得到该反应的基态 $^3\text{A}''$ 解析势能面 (potential energy surface, PES), 并基于 PES, 运用准经典轨线 (quasiclassical trajectory, QCT) 方法计算了反应的热速率常数, 计算结果与实验值基本一致. 随后该研究小组还研究了反应物分子 NO 的平动能、振动能和转动能对反应截面及产物的能量分布的影响, 研究发现反应物的转动激发使得反应截面明显减

小^[5]. 在 1997 年, Duff 等^[6] 用 QCT 方法计算了碰撞能在 0.1—3.0 eV 范围内该反应在基态 $^3\text{A}''$ 和激发态 $^3\text{A}'$ PES 上的反应截面. 2003 年, Sayós 等^[7,8] 基于从头算数据构建了与这个反应直接相关的两个精确的 PES ($^3\text{A}''$ 和 $^3\text{A}'$), 这两个新的解析 PES 是目前描述该反应最准确的 PES. 这两个 PES 具有如下特征: 基态 $^3\text{A}''$ PES 的最小能量路径上既不存在势垒又无势阱, 而第一激发态 $^3\text{A}'$ PES 上仅存在一个大约 0.3 eV 的势垒. Sayós 等^[9,10] 基于这两个解析 PES 采用量子波包方法计算了该反应的反应概率、反应截面、产物能量分配及速率常数, 计算结果与实验结果非常符合, 进一步确定了此解析 PES 的准确性.

综上所述, 人们对这个反应的研究大多集中在它的标量性质, 如反应概率、反应截面、反应速率、反应产物的能态分布等, 而对该反应的矢量性质则很少关注. 化学反应的矢量性质能够提供关于反应立体动力学性质的重要信息, 只有对反应的矢量和标量性质进行综合分析, 才能对反应有一个更加完整的理解. 本论文的前期工作已经基于 Sayós 等人的最新 PES 研究了碰撞能对该反应的立

* 国家自然科学基金 (批准号: 41075027) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: mjjdlut@163.com

体动力学性质影响^[13]. 本文将进一步从理论上采用 QCT 方法研究反应物分子 NO 的转动激发对该反应的立体动力学性质的影响.

2 理论方法

本文所采用 QCT 方法以及有关产物与反应物之间矢量相关的立体动力学理论计算公式详见本人以前的文章及其它相关文献^[13-29]. 这里仅将描述矢量相关的矢量图做了简要介绍. 在质心坐标系中描述矢量相关的矢量图如图 1 所示. 选取 z 轴平行于反应物的相对速度矢量 \mathbf{k} , xoz 平面为包含反应物相对速度 \mathbf{k} 和产物相对速度矢量 \mathbf{k}' 的平面, y 轴垂直于 xoz 平面, θ_r 为散射角 (即 \mathbf{k} 与 \mathbf{k}' 之间的夹角), θ_r 和 ϕ_r 分别是产物转动角动量矢量 \mathbf{j}' 的极角和方位角.

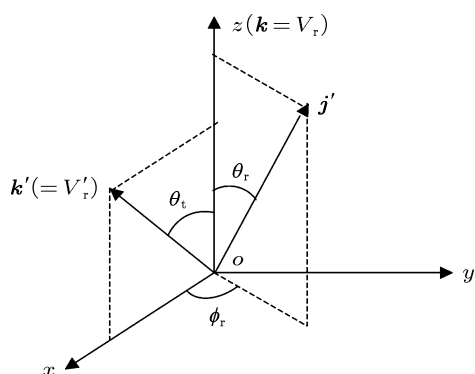


图 1 描述 \mathbf{k} , \mathbf{k}' 和 \mathbf{j}' 之间的矢量相关的质心坐标系

运用韩克利研究小组提供的立体动力学 QCT 计算程序^[21-25], 基于 Sayós 等^[8] 根据从头算数据构建的 $^3A''$ 和 $^3A'$ 解析 PES, 对标题反应的立体动力学性质进行了理论研究. 计算中, 初始碰撞能固定选为 0.6 eV, 反应物的振动量子数均取为 $v = 0$, 反应物分子 NO 的初始转动量子数 $j = 0, 2, 5, 10$. 积分步长为 0.05 fs, 以保证反应前后总能量守恒和角动量守恒. 对于每个反应运行总轨线为 100000 条, 反应从 N 原子与 NO 分子质心之间距离为 10 Å 开始.

3 结果与分析

图 2 中描述了两个 PES ($^3A''$ 和 $^3A'$) 上反应 $N(^4S) + NO(X^2\Pi)$ 的 $\mathbf{k}-\mathbf{j}'$ 两矢量之间的相关函数 $P(\theta_r)$ 分布. 图 2(a) 和 (b) 分别表示基于 $^3A''$ 和 $^3A'$

PES 计算的 $P(\theta_r)$ 分布, 从图 2(a) 中可看出, 对于不同的初始反应物转动态, $P(\theta_r)$ 分布关于 $\theta_r = 90^\circ$ 对称且在 $\theta_r = 90^\circ$ 处都出现强峰, 表明产物的转动角动量矢量 \mathbf{j}' 在垂直于反应物相对速度方向上有较强的取向分布. 而且, 随着反应物转动量子数 j 的增加, $P(\theta_r)$ 分布在 $\theta_r = 90^\circ$ 处的峰值略有起伏变化, 这意味着在 $^3A''$ PES 上反应物分子的转动激发对 \mathbf{j}' 的取向程度几乎没有影响. 而从图 2(b) 可以看出, 随着反应物转动量子数 j 的增加, $P(\theta_r)$ 分布在 $\theta_r = 90^\circ$ 处的峰值明显降低且分布变宽, 这说明 \mathbf{j}' 的取向程度逐渐减弱. 即随着反应物的转动激发的加强, 减小了 \mathbf{j}' 的各项异性分布. 由此可见在 $^3A'$ PES 上, 反应物的转动激发对产物转动角动量矢量的取向影响较大. 这与通过 QCT 方法计算的在不同反应物初始转动态下产物转动取向参数 $\langle P_2(\mathbf{j} \cdot \mathbf{k}) \rangle$ 的变化趋势是一致的 (在两个 PES 下计算的转动取向参数见表 1 和 2). 取向参数值越接近 -0.5 , \mathbf{j}' 相对于 \mathbf{k} 的各项异性分布越强, 取向程度越高. 对比表 1 和表 2 中最大碰撞参数 b_{\max} 随 j 的变化关系, 可以发现, 在 $^3A''$ PES 上发生的反应, 反应物的转动激发对能够发生反应的最大碰撞参数几乎没有影响, 而在 $^3A'$ PES 上的反应, 随着 j 增加, 最大碰撞参数也随之增大, 这可能与这两个 PES ($^3A''$ 和 $^3A'$) 的构型有关. 比较两个势能面特征可知, 在 $^3A'$ PES 上存在一个早期势垒, 而在 $^3A''$ PES 上则不存在势垒, 早期势垒的存在导致反应物的转动激发增加了能够发生反应的最大碰撞参数, 由此导致反应很难获得在一个特定的方向

表 1 基于 $^3A''$ 势能面计算的产物转动取向参数 $\langle P_2(\mathbf{j} \cdot \mathbf{k}) \rangle$ 和最大碰撞参数 b_{\max}

反应系统	$b_{\max}/\text{Å}$	$\langle P_2(\mathbf{j} \cdot \mathbf{k}) \rangle$
N+NO ($v = 0, j = 0$)	2.66	-0.175
N+NO ($v = 0, j = 2$)	2.66	-0.172
N+NO ($v = 0, j = 5$)	2.66	-0.162
N+NO ($v = 0, j = 10$)	2.66	-0.167

表 2 基于 $^3A'$ 势能面计算的产物转动取向参数 $\langle P_2(\mathbf{j} \cdot \mathbf{k}) \rangle$ 和最大碰撞参数 b_{\max}

反应系统	$b_{\max}/\text{Å}$	$\langle P_2(\mathbf{j} \cdot \mathbf{k}) \rangle$
N+NO ($v = 0, j = 0$)	1.62	-0.226
N+NO ($v = 0, j = 2$)	1.66	-0.216
N+NO ($v = 0, j = 5$)	1.76	-0.188
N+NO ($v = 0, j = 10$)	1.84	-0.128

发生^[29],从而也使得反应物的转动角动量的各项异性分布减弱.这在其它存在势垒的反应(如 $N(^4S)+H_2$, $O(^3P)+H_2$ 及 $O(^3P)+HCl$ 等)中也有类似的情况发生^[27-29].由此可见,正是由于势能面上的势垒导致反应物转动激发明显减弱了产物的转动取向程度.

图3给出了反应在两个 PES 上计算的 $k-k'-j'$ 相关的 $P(\phi_r)$ 分布.图3(a)和(b)分别表示基于 $^3A''$ 和 $^3A'$ PES 计算的 $P(\phi_r)$ 分布函数.从这两个图可看出 $P(\phi_r)$ 分布关于 $\phi_r = 180^\circ$ 不对称,这种不对称分布反映了角动量的强烈极化. $P(\phi_r)$ 分布的不对称性可依据瞬态碰撞模型给予解释^[30,31].从图3(a)可以看出,在 $\phi_r = 270^\circ$ 以及它的两侧 $\phi_r = 218^\circ$ 和 $\phi_r = 322^\circ$ 都出现了一个强峰,而在 $\phi_r = 90^\circ$ 附近仅有一个小峰,这意味着产物的转动角动量矢量不仅沿着 y 轴有取向效应,而且还有沿着一 y 轴方向的定向效应.随着转动量子数的增加,在 $\phi_r = 90^\circ$

附近的小峰没有明显的变化,在 $\phi_r = 270^\circ$ 附近以及它的两侧 $\phi_r = 218^\circ$ 和 $\phi_r = 322^\circ$ 的峰都逐渐减小,在 $\phi_r = 270^\circ$ 处的峰几乎消失,而在 $\phi_r = 218^\circ$ 和 $\phi_r = 322^\circ$ 的峰值仅有较小的减弱,这就形成了一个“V”形分裂^[31].在 $\phi_r = 270^\circ$ 及两侧都有强峰分布说明反应主要由外平面(out-of-plane)机理支配^[23-25],即产物分子倾向于在垂直于散射平面的平面上转动.图3(b)显示出在 j 较小时,在 $\phi_r = 270^\circ$ 处的峰值明显大于在 $\phi_r = 90^\circ$ 处的峰值,这表明产物倾向于沿着 y 轴的负方向定向.而随着转动量子数 j 的增加,在 $\phi_r = 270^\circ$ 处的峰逐渐变低且分布加宽,其峰值接近于在 $\phi_r = 90^\circ$ 处的峰值,这意味着随着 j 的增加,产物沿着 y 轴负方向的定向效应减弱.同时,反应逐步由内平面(in-plane)机理支配转变为由外平面(out-of-plane)机理支配^[23-25].由此可见, $P(\phi_r)$ 分布对反应体系的转动量子数非常敏感.

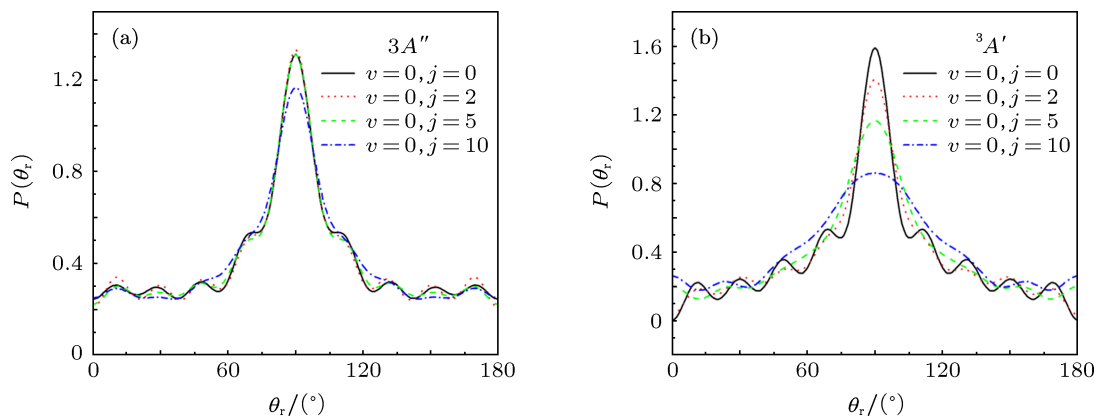


图2 描述 $k-j'$ 两矢量相关的 $P(\theta_r)$ 分布 (a) 基于 $^3A''$ PES; (b) 基于 $^3A'$ PES

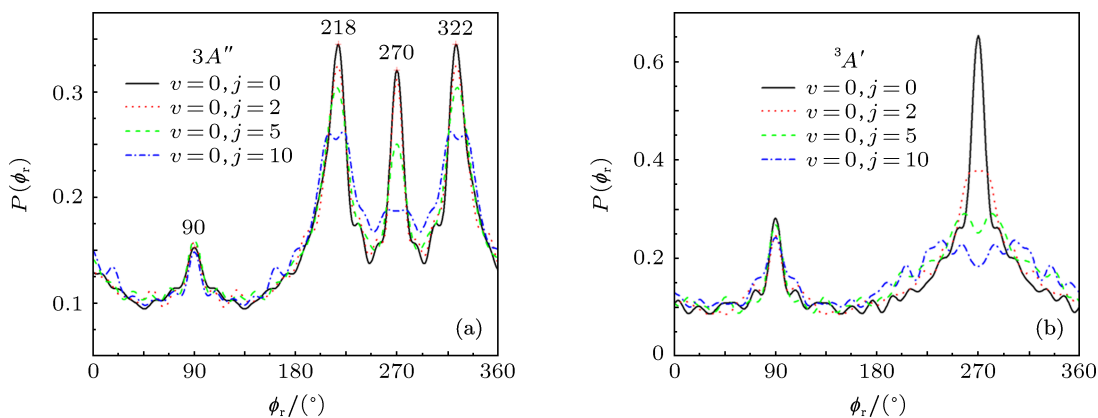


图3 描述 $k-k'-j'$ 三矢量相关的 $P(\phi_r)$ 分布 (a) 基于 $^3A''$ PES; (b) 基于 $^3A'$ PES

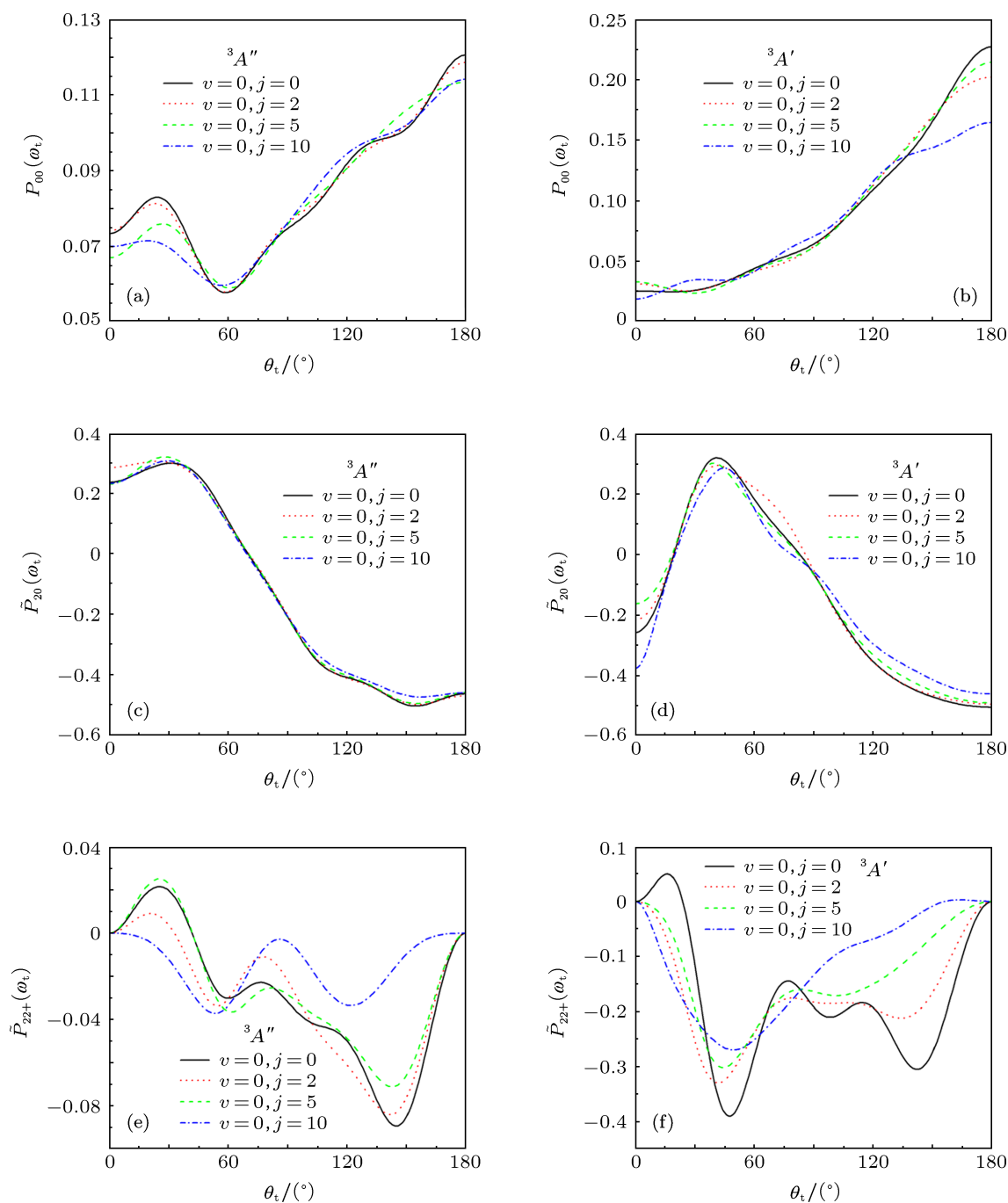


图4 在两个 PES (${}^3A''$ 和 ${}^3A'$) 上计算的极化微分散射截面 (a), (b) 分别对应应在 ${}^3A''$ 和 ${}^3A'$ PES 上计算的 $P_{00}(\omega_t)$; (c), (d) 分别对应应在 ${}^3A''$ 和 ${}^3A'$ PES 上计算的 $\tilde{P}_{20}(\omega_t)$; (e), (f) 分别对应应在 ${}^3A''$ 和 ${}^3A'$ PES 上计算的 $\tilde{P}_{22+}(\omega_t)$

为了获得 NO 分子的转动激发对反应影响的更多立体动力学信息, 在图 4 中给出了反应基于两个 PES (${}^3A''$ 和 ${}^3A'$) 计算的几个极化微分散射截面 (polarization-dependent differential cross-sections, PDDCS) ($P_{00}(\omega_t)$, $\tilde{P}_{20}(\omega_t)$, $\tilde{P}_{22+}(\omega_t)$). PDDCS 能够用于描述产物分子的 $\mathbf{k}-\mathbf{k}'-j'$ 相关和散射方向. $P_{00}(\omega_t)$ 是简单的微分散射截面, 它描述了 $\mathbf{k}-\mathbf{k}'$ 两矢量相关

(即产物的散射方向分布), 而与 j' 无关. 从图 4(a) 和 (b) 可看出, 在两个 PES 上反应的产物都倾向于后向散射, 在 ${}^3A''$ PES 上, 反应物的转动激发对产物的散射分布没有明显的影响, 而在 ${}^3A'$ PES 上, 随着反应物的转动量子数增加, 产物后向散射分布减弱. 在图 4(c)—(f) 表示基于两个 PES 计算的重整化的 PDDCS, 为了把它与一般的 PDDCS 做区

分,我们在极化微分截面上加波浪线表示重整化的 PDDCS, PDDCS 与重整化的 PDDCS 之间的关系为 $\tilde{P}_{kq\pm}(\omega_t) = P_{kq\pm}(\omega_t)/P_{00}(\omega_t)$. 基于两个 PES 计算的 $\tilde{P}_{20}(\omega_t)$ 分布如图 4(c) 和 (d) 所示, $\tilde{P}_{20}(\omega_t)$ 与 $\langle P_2(\cos \theta_r) \rangle$ 的期望值有关,在两个 PES 上都显示出沿着后向散射方向, \mathbf{j}' 垂直于 \mathbf{k} 具有的强烈地取向(即当散射角 $\theta_t = 180^\circ$ 时, $P_2(\theta_r) \approx -0.5$). 不同的是,在 $^3A''$ PES 上发生的反应, $P_{20}(\omega_t)$ 分布几乎与转动量子数 j 无关,而在 $^3A'$ PES 上的反应,反应物的转动激发对前向散射的 $\langle P_2(\cos \theta_r) \rangle$ 值有一定的影响. 图 4(e) 和 (f) 显示在两个 PES 上计算的 $\tilde{P}_{22+}(\omega_t)$ 分布, $\tilde{P}_{22+}(\omega_t)$ 的大小与 $\langle \sin^2 \theta_r \cos 2\phi_r \rangle$ 有关. 若 $\tilde{P}_{22+}(\omega_t)$ 为负值,说明产物沿着 y 轴转动取向,反之,沿着 x 轴取向. 而且,绝对值越大,取向程度越强. 从图 4(e) 和 (f) 可看出,产物在大部分散射角沿着 y 轴取向,仅有少数较小的散射角有沿着 x 轴取向. 在 $^3A''$ 势能面,在 $\theta_t = 150^\circ$ 附近,沿着 y

轴有较强的取向;而在 $^3A'$ PES 上,在 $\theta_t = 45^\circ$ 和 $\theta_t = 150^\circ$ 附近,沿着 y 轴均有较强的取向. 随着反应物转动量子数增加,较强的取向分布向着较小的散射角偏移.

4 结论

采用 QCT 方法计算了碰撞能为 0.6 eV 时,反应 $N(^4S) + NO(X^2\Pi)$ ($v = 0, j = 0, 2, 5, 10$) 在两个 PES($^3A''$ 和 $^3A'$) 上的反应产物转动角动量分布函数 ($P(\theta_r)$ 和 $P(\phi_r)$) 以及几个 PDDCS. 结果表明反应物的转动激发对发生在两个 PES 上的立体反应动力学性质产生不同的影响. 在 $^3A''$ PES 上的反应,反应物的转动激发对产物的转动取向几乎无影响,而在 $^3A'$ PES 上产物的转动取向程度随着反应物的转动激发发生明显的减弱. 期望这些计算结果能够为相关的立体动力学实验提供可靠的理论依据.

感谢韩克利研究员提供立体动力学计算程序.

- [1] Siskind D E, Rusch D W 1992 *J. Geophys. Res.* **92** 3209
- [2] Wennberg P O, Anderson J G, Weisenstein D K 1994 *J. Geophys. Res.* **99** 18839
- [3] Marson G 1996 *Chem. Soc. Rev.* **25** 33
- [4] Gilibert M, Aguilera A, González M, Mota F, Sayós R 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 5542
- [5] Gilibert M, Aguilera A, González M, Mota F, Sayós R 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 1719
- [6] Duff J W, Sharma R D 1997 *Chem. Phys. Letts.* **265** 404
- [7] Gamallo P, González M, Sayós R 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 10602
- [8] Gamallo P, González M, Sayós R 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 2545
- [9] Gamallo P, González M, Sayós R, Petrongolo C 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 7156
- [10] Gamallo P, Sayós R, González M 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 174303
- [11] Jorfi M, Honvault P 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 10648
- [12] Akpınar S, Armenise I, Defazio P, Esposito F, Gamallo P, Petrongolo C, Sayós R 2012 *Chem. Phys.* **398** 81
- [13] Ma J J, Zhang Z H, Cong S L 2006 *Acta Phys. Chem. Sin.* **22** 972 (in Chinese) [马建军, 张志红, 丛书林 2006 物理化学学报 **22** 972]
- [14] Ma J J, Cong S L 2009 *J. At. Mol. Phys.* **26** 1073 (in Chinese) [马建军, 丛书林 2009 原子与分子物理学报 **26** 1073]
- [15] Ma J J, Chen M D, Cong S L, Han K L 2006 *Chem. Phys.* **327** 529
- [16] Miranda M P, Clary D C 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 4509
- [17] Shafer-Ray N E, Orr-Ewing A J, Zare R N 1995 *J. Phys. Chem.* **99** 7591
- [18] Aoiz F J, Brouard M, Enriquez P A 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 4964
- [19] Aoiz F J, Banares L, Herrero V J 1998 *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **94** 2483
- [20] Miranda M P, Aoiz F J, Bañares L, Sáez Rábanos V 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 5368
- [21] Han K L, He G Z, Lou N Q 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 8699
- [22] Wang M L, Han K L, He G Z 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 5446
- [23] Chen M D, Han K L, Lou N Q 2002 *Chem. Phys. Lett.* **357** 483
- [24] Chen M D, Han K L, Lou N Q 2002 *Chem. Phys.* **283** 463
- [25] Chen M D, Han K L, Lou N Q 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 4463
- [26] Wang P 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 053401 (in Chinese) [王平 2011 物理学报 **60** 053401]
- [27] Yu Y J, Xu Q, Xu X W 2011 *Chin. Phys. B.* **20** 123402
- [28] Liu S L, Shi Y 2011 *Chem. Phys. Letts.* **501** 197
- [29] Ge M H, Zheng Y J 2012 *Chem. Phys.* **392** 185
- [30] Han K L, He G Z, Lou N Q 1989 *J. Chem. Phys.* **2** 323 (in Chinese) [韩克利, 何国钟, 楼南泉 1989 化学物理学报 **2** 323]
- [31] Li R J, Han K L, Li F E, Lü R C, He G Z, Lou N Q 1994 *Chem. Phys. Lett.* **220** 281
- [32] Alexander A J, Aoiz F J, Bañares L, Brouard M, Simons J P 2000 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** 571

Effect of rotational excitation of NO on the stereodynamics for the reaction $\text{N} (^4S) + \text{NO} (X^2\Pi) \rightarrow \text{N}_2 (X^3\Sigma_g^-) + \text{O} (^3P)^*$

Ma Jian-Jun[†]

(Department of Applied Physics, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China)

(Received 21 July 2012; revised manuscript received 18 August 2012)

Abstract

The stereodynamic properties of the reaction $\text{N} (^4S) + \text{NO} (X^2\Pi) \rightarrow \text{N}_2 (X^3\Sigma_g^-) + \text{O} (^3P)$ in different initial reagent rotational states are studied theoretically by using the quasiclassical trajectory method on two lowest $^3A''$ and $^3A'$ potential energy surfaces at a collision energy of 0.6 eV. The vector properties of different rotational states on the two potential energy surfaces are discussed in detail. The results indicate that the rotational excitation of NO has a considerable influence on the stereodynamic property of reaction occurring on the $^3A'$ potential energy surface, which can be ascribed to the early barrier on this potential energy surface.

Keywords: quasiclassical trajectory, vector correlations, N+NO, rotational excitation

PACS: 34.10.+x, 34.50.-s, 34.50.lf

DOI: 10.7498/aps.62.023401

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 41075027).

[†] Corresponding author. E-mail: mjjdlut@163.com