

碰撞能对  $\text{H} + \text{CH}^+ \rightarrow \text{C}^+ + \text{H}_2$  反应立体动力学性质的影响

唐晓平 周灿华 和小虎 于东麒 杨阳

Influence of collision energy on the stereodynamics of the  $\text{H} + \text{CH}^+ \rightarrow \text{C}^+ + \text{H}_2$  reaction

Tang Xiao-Ping Zhou Can-Hua He Xiao-Hu Yu Dong-Qi Yang Yang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 023401 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.023401

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.023401>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I2>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

同位素效应对  $\text{H} + \text{NH} \rightarrow \text{N} + \text{H}_2$  反应的立体动力学性质的影响

Influence of isotopic effect on the stereodynamics of reaction  $\text{H} + \text{NH} \rightarrow \text{N} + \text{H}_2$

物理学报.2015, 64(4): 043402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.043402>

熔融 TiAl 合金纳米粒子在 TiAl(001) 基底表面凝结过程中微观结构演变的原子尺度模拟

Atomical simulations of structural changes of a melted TiAl alloy particle on TiAl (001) substrate

物理学报.2015, 64(24): 243103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.243103>

不同取向角下  $\text{CO}_2$  分子波长依赖的垂直谐波效率

Wavelength-dependent perpendicular-harmonics efficiency from oriented  $\text{CO}_2$  molecule

物理学报.2015, 64(18): 183102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.183102>

$\text{H} + \text{Li}_2$ : 一个典型的释能反应体系及其含时动力学研究

$\text{H} + \text{Li}_2$ : a typical exothermic reactive system and its time-dependent dynamics investigation

物理学报.2015, 64(6): 063101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.063101>

# 碰撞能对 $\text{H} + \text{CH}^+ \rightarrow \text{C}^+ + \text{H}_2$ 反应 立体动力学性质的影响\*

唐晓平<sup>1)2)</sup> 周灿华<sup>3)</sup> 和小虎<sup>2)†</sup> 于东麒<sup>1)‡</sup> 杨阳<sup>2)3)</sup>

1) (辽宁师范大学物理与电子技术学院, 大连 116029)

2) (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)

3) (中国科学院大连化学物理研究所, 中国科学院化学激光重点实验室, 大连 116023)

(2016年8月23日收到; 2016年10月31日收到修改稿)

采用准经典轨线法计算  $\text{H}(^2\text{S}) + \text{CH}^+(\text{X}^1\Sigma^+) \rightarrow \text{C}^+(\text{P}) + \text{H}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$  反应在其基电子态势能面上的不同碰撞能时的反应截面和立体动力学性质. 此外还计算了极化依赖的微分反应截面  $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_t)$  和  $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_t)$ . 结果表明该反应受到反应物碰撞能影响较大.

**关键词:** 准经典轨线方法, 矢量相关, 反应截面

**PACS:** 34.50.Lf, 31.15.xv, 87.15.H-

**DOI:** 10.7498/aps.66.023401

## 1 引言

近些年来由于在燃烧化学、煤气化反应和天体化学方面扮演着重要的角色, 含碳和氢的反应一直很受关注<sup>[1-3]</sup>,  $\text{C}^+$  和  $\text{H}_2$  相碰撞可以形成  $\text{CH}^+$  离子<sup>[4]</sup>,  $\text{CH}^+$  在星际空间中的含量很丰富<sup>[5]</sup>, 当与星际云中含量最丰富的  $\text{H}$  原子碰撞时发生抽取反应则生成  $\text{C}^+ + \text{H}_2$ , 众多的研究小组对  $\text{CH}_2^+$  体系的势能面构建、反应的速率常数以及反应截面等方面进行了研究<sup>[5-15]</sup>. 2005年 Stoecklin 和 Halvick<sup>[6]</sup> 的研究小组基于多组态从头算能量点拟合出了一个势能面来研究基态的  $\text{H} + \text{CH}^+$  反应. 此势能面曾被多个课题组所引用. Halvick 等<sup>[7]</sup> 基于这个势能面运用准经典轨线法和相空间理论分析了  $\text{H} + \text{CH}^+$  的反应, 结果显示在 高能区时非弹性和交换两个反应轨道中观察到了动力学效应, 非弹性反应截面随碰撞能的增加而增大, 抽取反应截面呈下降趋势并且比理论预计结果下降得更快. 当温度为

20—700 K 时抽取反应的速率常数随温度的增加呈单调递减趋势, 但是 Plasil 等<sup>[8]</sup> 和 Gerlich 等<sup>[9]</sup> 发现在温度为 60 K 处速率常数有最大值, 并且在低于 60 K 时速率常数的计算结果<sup>[6,7]</sup> 与实验值背道而驰. 2011年, Warmbier 和 Schneider<sup>[10]</sup> 发表了一篇关于  $\text{CH}_2^+$  基于从头算能量点拟合出 WS 势能面 (以下简称 WS 势能面) 的论文, 在此势能面上运用准经典轨线法和非含时量子散射法计算了热速率常数, 发现抽取反应速率常数与实验数据的结果在较低温度 50 和 100 K 时呈现相同的下降趋势, 但是下降的幅度不同. 基于 WS 势能面<sup>[10]</sup>, 2014年 Herráez-Aguilar 等<sup>[11]</sup> 使用准经典轨线法和高斯 Binning 算法研究了反应物的内在激发对  $\text{C}^+ + \text{H}_2$  反应的动力学性质, 结果表明  $\text{CH}^+$  在星际物质当中的含量异常丰富与反应物的振动激发和转动激发有关. 最近 Bonfanti 等<sup>[12]</sup> 研究了  $\text{CH}_2^+$  最低的三个电子态势能面以及在星际空间中的  $\text{CH}^+$  的形成和破坏, 最重要的结果是获得一个可做全量子动力学计算的多功能绝热势能面, 并帮助解决碳化

\* 国家自然科学基金 (批准号: 21403226, 21503226) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hxh@dicp.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: useeu@163.com

学过程在星际介质中的一些问题. 2015 年 Li 等<sup>[13]</sup> 构建了 CH<sub>2</sub><sup>+</sup> 体系的势能面 (以下简称 LYQ 势能面), 并且运用含时量子方法对其动力学性质进行了计算, 将反应截面随碰撞能的变化曲线与 2011 年所得的结果<sup>[10]</sup> 进行了对比, 结果表明两条曲线在 20 meV 之后基本处于重合状态. 同年 Werfelli 等<sup>[14]</sup> 运用非含时量子散射法在新构建的势能面上讨论 H+CH<sup>+</sup> → C<sup>+</sup> + H<sub>2</sub> 的反应在低温条件下的速率常数, 结果显示温度在 50—800 K 的范围内理论值与实验结果相符, 而当低于 50 K 时实验数值远远小于理论值. 到目前为止, 所有的研究都只关注在该反应体系的标量性质, 并未发现前人任何关于其矢量性质的研究报道. 为了更充分地揭示此体系的动力学性质, 我们不应该局限于标题反应的标量属性, 也应该重视反应的矢量属性, 只有将标量性质和矢量性质结合起来才能更好地了解该反应的动力学图像. 准经典轨线是一种研究反应体系矢量性质的有效方法, 尽管其计算代价较低, 由于忽略了量子效应, 对于反应概率、反应截面和反应速率常数等标量性质的计算结果不太准确, 但是, 对于计算矢量性质, 例如速度分布和角动量分布等, 则相对准确. 因此, 本文中我们基于 LYQ 势能面<sup>[13]</sup> 对 H(<sup>2</sup>S) + CH<sup>+</sup>(X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>) → C<sup>+</sup>(<sup>2</sup>P) + H<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) 反应立体动力学性质做了准经典轨线计算, 以期能够加深对该反应的动力学性质的认识. 本文一共分四部分, 第一节是引言, 第二节主要对计算中涉及的立体动力学参数和准经典轨线的方法进行介绍, 第三节是对结果的描述和讨论, 最后一节对整个文章的研究结果做了总结.

## 2 理论计算

### 2.1 矢量相关函数分布

我们采取质心坐标系描述反应物的相对速度  $\mathbf{k}$  和产物相对速度  $\mathbf{k}'$  的分布. 坐标系的 Z 轴正方向平行于反应物相对速度矢量  $\mathbf{k}$  的方向, Y 轴垂直于含有反应物相对速度矢量  $\mathbf{k}$  和产物相对速度矢量  $\mathbf{k}'$  的 X-Z 平面 (该平面为散射面).  $\mathbf{k}$  和  $\mathbf{k}'$  的夹角  $\theta_t$  为散射角, 产物转动角动量  $\mathbf{j}'$  的极角和方位角分别为  $\theta_r$  和  $\varphi_r$ , 见图 1.

描述产物分子  $\mathbf{k}$ - $\mathbf{j}'$  两矢量相关的分布函数

$P(\theta_r)$  可以展开为 Legendre<sup>[16]</sup> 多项式

$$P(\theta_r) = \frac{1}{2} \sum_k (2k+1) a_0^{(k)} P_k(\cos \theta_r), \quad (1)$$

其中,  $a_0^{(k)}$  称为定向系数.

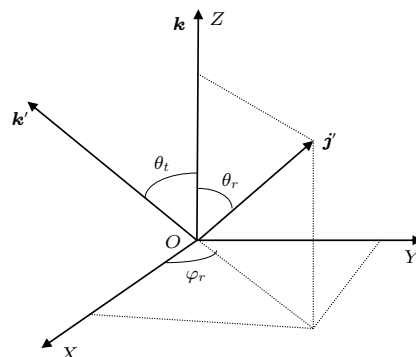


图 1 描述  $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{k}'$  和  $\mathbf{j}'$  分布的质心坐标系

Fig. 1. The center-of-mass coordinate system used to describe the  $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{k}'$  and  $\mathbf{j}'$  correlations.

描述  $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{k}'$  和  $\mathbf{j}'$  三矢量相关的函数  $P(\varphi_r)$  可以用 Fourier 级数<sup>[17]</sup> 展开

$$P(\varphi_r) = \frac{1}{2\pi} \left[ 1 + \sum_{\text{neven} \geq 2} a_n \cos(n\varphi_r) + \sum_{\text{nodd} \geq 1} b_n \sin(n\varphi_r) \right], \quad (2)$$

$$\alpha_n = 2 \langle \cos(n\varphi_r) \rangle,$$

$$b_n = 2 \langle \sin(n\varphi_r) \rangle,$$

$$P(\theta_r, \varphi_r) = \frac{1}{4\pi} \sum_k \sum_{q \geq 0} \times (a_{q\pm}^k \cos(q\varphi_r) - a_{q\mp}^k i \sin(q\varphi_r) \times C_{kq}(\theta_r, 0)), \quad (3)$$

其中,  $C_{kq}(\theta_r, \varphi_r)$  是修正的球谐函数.

联系  $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{k}'$  和  $\mathbf{j}'$  三矢量的角分布函数可以写为<sup>[17]</sup>

$$P(\omega_t, \omega_r) = \sum_{kq} \frac{[k]}{4\pi\sigma} \frac{d\sigma_{kq}}{d\omega_t} C_{kq}(\theta_r, \varphi_r)^*, \quad (4)$$

其中,  $[k] = 2k+1$ ;  $\omega_t = \theta_t, \varphi_t$ ;  $\omega_r = \theta_r, \varphi_r$ ;  $\sigma$  表示积分截面;  $C_{kq}(\theta_r, \varphi_r)$  是修正的球谐函数;  $\frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma_{kq}}{d\omega_t}$  是广义极化微分反应截面. 在很多光诱导的双分子反应实验中, 人们对  $k=0$  的极化分量感兴趣, 我们只计算了两个极化微分反应截面:  $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_t)$  和  $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_t)$ , 在计算中展开到  $k=7$  时就可以得到较好的收敛结果.

## 2.2 准经典轨线的计算

本文使用准经典轨线法基于LYQ势能面,研究了碰撞能对 $\text{H}(^2\text{S})+\text{CH}^+(\text{X}^1\Sigma^+)$   $\rightarrow$   $\text{C}^+(\text{P})+\text{H}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$ 反应的反应截面以及立体动力学性质的影响.当计算反应截面时,将碰撞能取为1, 2,  $\dots$ , 10, 20, 30,  $\dots$ , 100, 200, 300,  $\dots$ , 1000 meV 共计28个能量点.在计算反应物分子立体动力学性质时碰撞能分别取为1, 10, 100, 500, 1000 meV 共计五个能量点.总的轨线条数为50000. H原子和 $\text{CH}^+$ 离子质心间的初始距离取为15 Å,它附近的势能约为 $10^{-10}$  eV能量级,这个势能值非常小,因此相互作用力微弱,对动力学过程的影响可以忽略.当把质心距离增大到50 Å时,发现势能没有变化,这也进一步说明了 $\text{CH}^+$ 离子质心间的初始距离为15 Å时已经可以认为是解离状态了.积分步长为0.1 fs.反应的最大碰撞参数 $b_{\text{max}}$ 的确定方法是:先选择5000条轨线运行,初步确定 $b_{\text{max}}$ 的范围,然后再用50000条轨线进行运行,逐渐增加 $b$ 使其反应的轨线条数不增加即可[18].

## 3 结果与讨论

$\text{H}(^2\text{S})+\text{CH}^+(\text{X}^1\Sigma^+)$   $\rightarrow$   $\text{C}^+(\text{P})+\text{H}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$ 反应,是一个放热反应.放热量为0.496 eV,并且存在一个势阱,势阱深度超过4 eV.在表1中介绍了WS[10]和LYQ势能面[13]的放热量和分子解离能与相应实验值之间的比较.通过对比发现,LYQ势能面[13]不论是放热量还是解离能都比WS势能面[10]更接近于实验值,表明LYQ势能面[13]的精确度更高.

图2表示的是反应截面随碰撞能的变化情况,并与文献中的含时量子计算结果[13]以及非含时量子散射方法计算的结果[10]做了比较.从图上可以清晰看出,随着碰撞能的增加三条曲线的反应截面都呈下降趋势,当前的结果与Li等[13]计算的结果基本符合,在低于20 meV时两条曲线稍有差距,原因可能是由于准经典轨线法自身的局限性,不能处理零点能效应,从而造成结果的偏差.三条曲线总体上符合得很好,这证明使用准经典轨线法对 $\text{H}+\text{CH}^+$ 反应进行的动力学研究是可靠的.

表1  $\text{CH}_2^+$ 体系的一些相对能量值,表中对比了WS势能面[10],LYQ势能面[13]和实验值的偏差. $D_e$ 代表解离能, $\Delta D_e$ 代表两个双原子分子的解离能的差.所有能量的单位是eV

Table 1. Relevant data of the energetic for the  $\text{CH}_2^+$  system, the differences between WS PES[10], LYQ PES[13] and experiment values are shown.  $D_e$  is represents the dissociation energies, and  $\Delta D_e$  represents the difference of the two dissociation energies. Energy is in eV.

| 性质<br>Property         | WS 势能面<br>WS [10]/eV | LYQ 势能面<br>LYQ [13]/eV | 实验值<br>Exp./eV |
|------------------------|----------------------|------------------------|----------------|
| 解离能的差 $\Delta D_e$     | -0.518               | -0.496                 | -0.496         |
| 解离能 $D_e(\text{H}_2)$  | 4.711                | 4.748                  | 4.751 [19]     |
| 解离能 $D_e(\text{CH}^+)$ | 4.195                | 4.252                  | 4.255 [6]      |

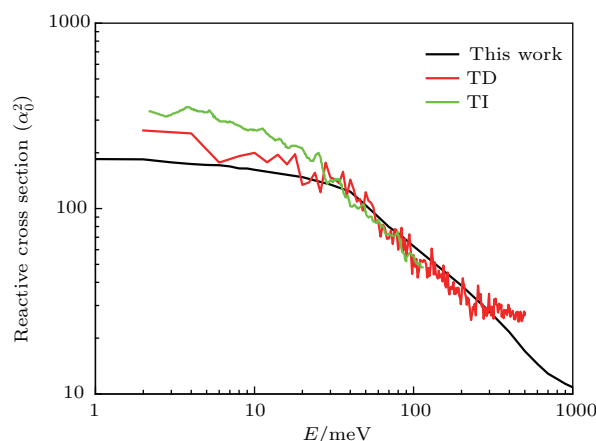


图2 (网刊彩色)  $\text{H}+\text{CH}^+(v=0, j=0) \rightarrow \text{C}^++\text{H}_2$ 反应截面随碰撞能的变化 This work表示当前的工作,TD表示Li等的结果[13],TI表示基于WS势能面的结果[10], $E$ 表示碰撞能

Fig. 2. (color online) Reactive cross sections of the  $\text{H}+\text{CH}^+(v=0, j=0) \rightarrow \text{C}^++\text{H}_2$  reaction as a function of the collision energy. TW gives the present job, TD gives the result of Li *et al.* [13], TI gives the result based on the WS potential energy surface [10],  $E$  represent the collision energy.

图3表示的是不同的碰撞能下( $E=1, 10, 100, 500, 1000$  meV), $\text{H}+\text{CH}^+ \rightarrow \text{C}^++\text{H}_2$ 反应的 $\mathbf{k}$ 和 $\mathbf{j}'$ 两矢量相关的 $P(\theta_r)$ 的分布.从图中我们可以看出,五个碰撞能对应的函数 $P(\theta_r)$ 在 $\theta_r=90^\circ$ 处有一个明显的峰值,并且关于 $\theta_r=90^\circ$ 呈轴对称分布,这表明矢量 $\mathbf{j}'$ 的取向分布倾向 $Y$ 轴的方向.当碰撞能由1 meV增加到500 meV时 $P(\theta_r)$ 的峰变低,宽度基本没有变化,这说明随碰撞能的增加取向逐渐变弱.但是当碰撞能达到1000 meV时 $\theta_r=90^\circ$ 处峰值增高,显然碰撞能由500 meV到

1000 meV 时取向逐渐增强. 可以观察到: 低能区时产物转动角动量的取向随碰撞能的增加呈减弱趋势, 高能区时随碰撞能的增加取向增强. 出现这种情况, 可能是势能面上存在较深的势阱所致.

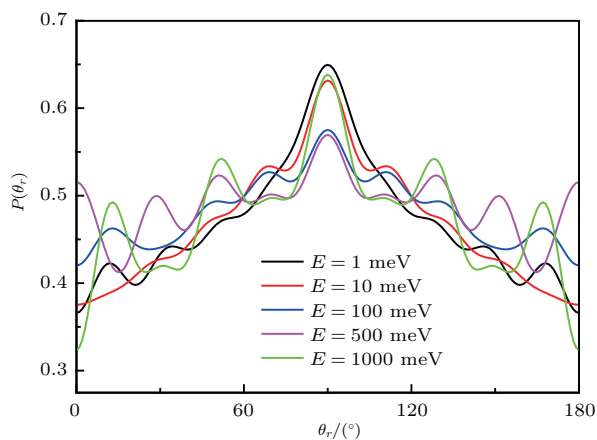


图3 (网刊彩色) 不同的碰撞能  $\text{H} + \text{CH}^+(v=0, j=0) \rightarrow \text{C}^+ + \text{H}_2$  反应的  $P(\theta_r)$  分布,  $E$  表示碰撞能

Fig. 3. (color online) Angular distribution of  $P(\theta_r)$  at five collision energies of the  $\text{H} + \text{CH}^+(v=0, j=0) \rightarrow \text{C}^+ + \text{H}_2$  reaction,  $E$  represent the collision energy.

图4表示的是不同的碰撞能下 ( $E = 1, 10, 100, 500, 1000$  meV),  $\text{H} + \text{CH}^+ \rightarrow \text{C}^+ + \text{H}_2$  反应的  $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{k}'$  和  $\mathbf{j}'$  三矢量相关的  $P(\varphi_r)$  的分布. 从图上我们可以看出不同的碰撞能对应的  $P(\varphi_r)$  分布关于  $\varphi_r = 180^\circ$  不对称, 这说明产物分子的转动角动量分布有强烈的极化.  $\varphi_r = 90^\circ$  和  $\varphi_r = 270^\circ$  时都有峰值, 但是二者的峰值不同, 在  $\varphi_r = 90^\circ$  处的峰值要大于在  $\varphi_r = 270^\circ$  的峰值, 这表明了产物转动角动量  $\mathbf{j}'$  不仅沿  $Y$  轴有取向分布, 还定向分布于  $Y$  轴的正方向. 此外还可以观察到, 在  $\varphi_r = 90^\circ$  和  $\varphi_r = 270^\circ$  两处的  $P(\varphi_r)$  分布峰值在碰撞能从 1 meV 增加到 100 meV 时, 呈下降趋势, 而当碰撞能从 100 meV 增加到 1000 meV 时, 峰值呈上升趋势, 同时还发现  $\varphi_r = 90^\circ$  处的峰值变化更大, 这表明产物转动角动量沿着  $Y$  轴的正定向分布在低能区随碰撞能增加而减弱, 在高能区则随碰撞能增加而增强. 这种分布情况可以使用三原子反应的排斥模型进行解释, 依据瞬时碰撞模型<sup>[20]</sup>, 产物转动角动量  $\mathbf{j}'$  可以表示成  $\mathbf{j}' = \mathbf{L} \sin \beta^2 + \mathbf{j} \cos \beta^2 + \mathbf{J}_1 m_B / m_{AB}$ . 其中,  $L$  和  $j$  分别为反应物的轨道角动量和转动角动量;  $J_1 = \sqrt{\mu_{BC} R} (\mathbf{r}_{AB} \times \mathbf{r}_{CB})$ ,  $\mathbf{r}_{AB}$  和  $\mathbf{r}_{CB}$  分别是由 B 原子指向 A 原子和 C 原子的单位矢量,  $\mu_{BC}$  是 BC

分子的约化质量,  $R$  为排斥能. 在化学键断开和重新形成的过程中,  $\mathbf{L} \sin \beta^2 + \mathbf{j} \cos \beta^2$  是对称的, 但是由于排斥能的影响使  $\mathbf{J}_1 m_B / m_{AB}$  项不对称, 更加倾向于某个方向从而导致了产物转动角动量矢量的定向效应<sup>[21]</sup>.

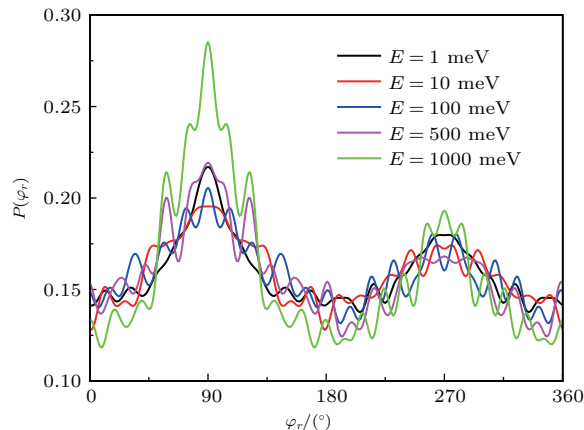


图4 (网刊彩色) 不同的碰撞能下  $\text{H} + \text{CH}^+(v=0, j=0) \rightarrow \text{C}^+ + \text{H}_2$  反应的  $P(\varphi_r)$  分布,  $E$  表示碰撞能

Fig. 4. (color online) Angular distribution of  $P(\varphi_r)$  at five collision energies of the  $\text{H} + \text{CH}^+(v=0, j=0) \rightarrow \text{C}^+ + \text{H}_2$  reactions,  $E$  represent the collision energy.

为了更好地描述出反应的立体动力学信息, 图5给出反应产物的空间分布  $P(\theta_r, \varphi_r)$  的立体图形. 图5(a)—图5(e)依次对应  $E = 1, 10, 100, 500, 1000$  meV 下碰撞能的空间分布情况. 为了方便比较, 图中的概率分布的显示范围全部调整为 0.04—0.18. 如图所示: 在  $\theta_r = 90^\circ$  和  $\varphi_r = 270^\circ$  处  $P(\theta_r, \varphi_r)$  有明显的峰值, 并且二者峰值大小不同, 前者的峰值要高于后者. 由图5(a)—图5(e)我们可以看出在低能区图5(a)—图5(c)时随着碰撞能的增加峰值高度在逐渐变小, 而在更高的碰撞能区域中峰值随碰撞能增加而增高. 反应产物的空间分布  $P(\theta_r, \varphi_r)$  与图3中的  $P(\theta_r)$  和图4中的  $P(\varphi_r)$  结果是一致的.

图6表示的是不同的碰撞能下 ( $E = 1, 10, 100, 500, 1000$  meV),  $\text{H} + \text{CH}^+ \rightarrow \text{C}^+ + \text{H}_2$  反应的极化微分反应截面的分布情况. 从图6(a)可以看出产物分子有明显的前向和后向散射,  $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_t)$  只与反应物相对速度矢量和产物相对速度矢量有关, 随着碰撞能的增加前向和后向散射程度依次增强, 当碰撞能从 500 meV 增加到 1000 meV 时前向散射的强度减弱而后向散射依然

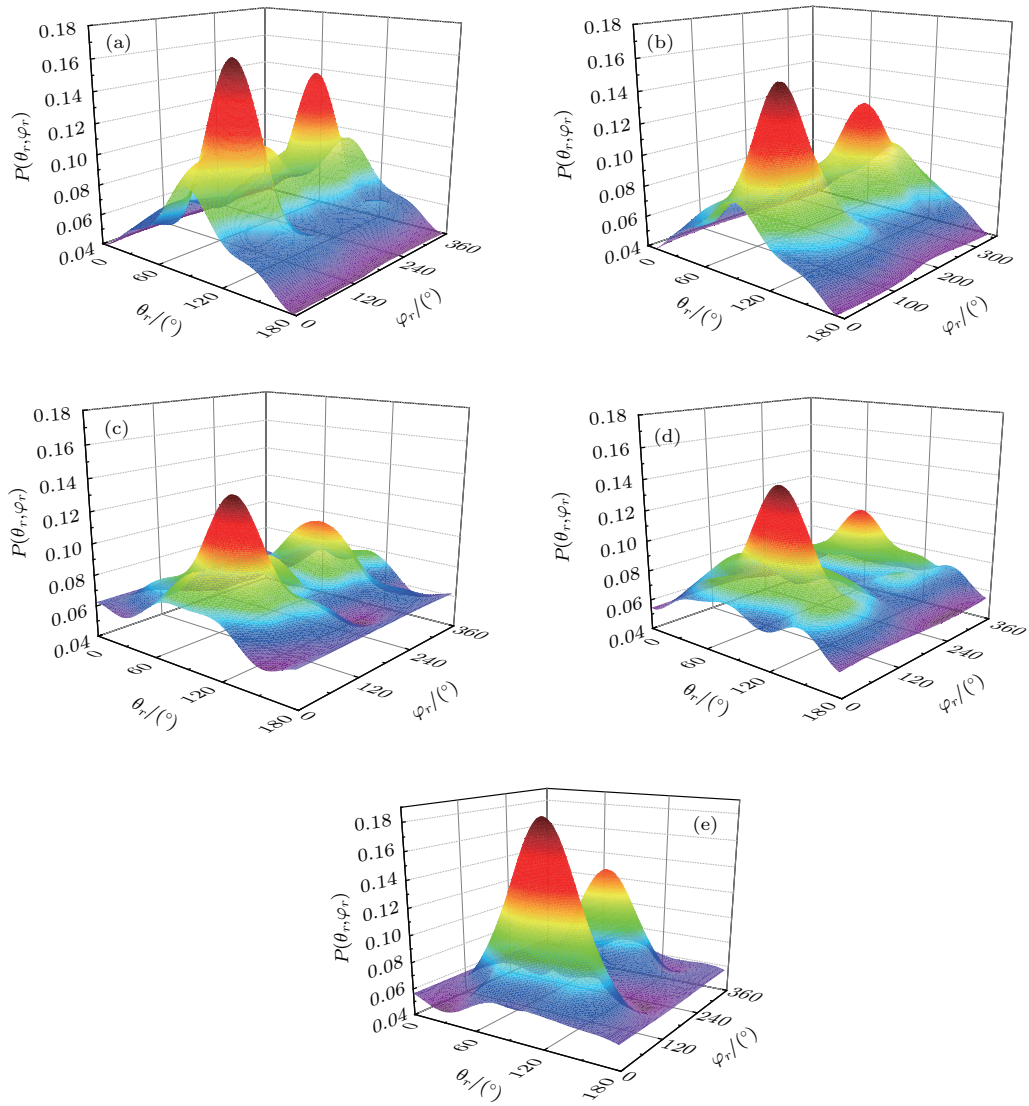


图5 (网刊彩色) 不同的碰撞能下  $\text{H} + \text{CH}^+(v=0, j=0) \rightarrow \text{C}^+ + \text{H}_2$  反应的空间分布  $P(\theta_r, \varphi_r)$  (a)  $E = 1 \text{ meV}$ ; (b)  $E = 10 \text{ meV}$ ; (c)  $E = 100 \text{ meV}$ ; (d)  $E = 500 \text{ meV}$ ; (e)  $E = 1000 \text{ meV}$

Fig. 5. (color online) Spatial distribution of  $P(\theta_r, \varphi_r)$  at five collision energies of the  $\text{H} + \text{CH}^+(v=0, j=0) \rightarrow \text{C}^+ + \text{H}_2$  reaction: (a)  $E = 1 \text{ meV}$ ; (b)  $E = 10 \text{ meV}$ ; (c)  $E = 100 \text{ meV}$ ; (d)  $E = 500 \text{ meV}$ ; (e)  $E = 1000 \text{ meV}$ .

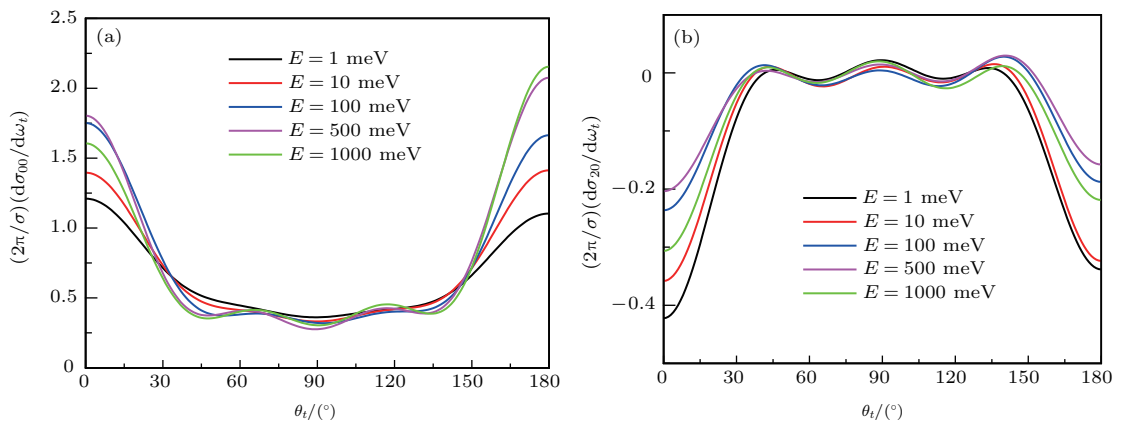


图6 (网刊彩色) 不同的碰撞能下  $\text{H} + \text{CH}^+(v=0, j=0) \rightarrow \text{C}^+ + \text{H}_2$  反应的两个极化微分反应截面,  $E$  表示碰撞能

Fig. 6. (color online) Two polarization dependent differential cross-sections of the reaction  $\text{H} + \text{CH}^+(v=0, j=0) \rightarrow \text{C}^+ + \text{H}_2$  at five collision energy,  $E$  represent the collision energy.

增强. 这反映了低能区与高能区下能量的变化对反应的产物角动量影响有很大的不同, 在高能区所受到碰撞能的影响很小, 而在低能区下, 由于能量接近反应物跨过势垒所需的能量, 反应过程中发生的弹性碰撞概率增加, 且平动能较小, 因而出现了此种情况. 图 6(b) 中极化微分反应截面  $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_t)$  不仅与  $\theta_t$  有关, 同时还是转动取向因子的函数, 其变化的趋势与  $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_t)$  的趋势相反.  $(P_2(\cos\theta_r))$  的期望值是负的, 因此产物分子的转动角动量  $j'$  在垂直于  $k$  的方向上有强烈的取向. 观察图 6(b) 发现分布在散射角末端的产物其转动角动量的取向要强于其他方向上的产物.

## 4 结 论

本文采用准经典轨线法, 基于 LYQ 势能面<sup>[13]</sup> 研究了不同的碰撞能下  $\text{H}(^2\text{S}) + \text{CH}^+(\text{X}^1\Sigma^+) \rightarrow \text{C}^+(\text{P}) + \text{H}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$  反应截面以及立体动力学性质. 计算发现, 反应截面随着碰撞能的增加逐渐降低, 并且与文献<sup>[10, 13]</sup> 计算的结果做了比较, 结果显示三组符合得非常好, 从而验证了在此势能面上我们利用准经典轨线法求得的结果是可靠的. 通过取不同的碰撞能值, 该反应的两矢量、三矢量分布都有明显的变化, 由此可见碰撞能对其影响很大. 同样极化微分反应截面也随碰撞能的变化有所改变,  $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_t)$  随着碰撞能的增加前向散射增强, 然而当  $E = 1000$  meV 时前向散射随着碰撞能的增加而减弱, 后向散射依然保持增强的趋势.  $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_t)$  显示的变化趋势表明分布在散射角末端的产物其角动量分布具有更强的取向效应. 综上所述, 此反应的立体动力学性质对碰撞能有很强的依赖性.

## 参考文献

- [1] Langer W 1978 *Astrophys. J.* **225** 860
- [2] Draine B T 1986 *Astrophys. J.* **310** 408
- [3] Zanchet A, Godard B, Bulut N, Roncero O, Halvick P, Cernicharo J 2013 *Astrophys. J.* **766** 80
- [4] Lique F, Werfelli G, Halvick P, Stoecklin T, Faure A, Wiesenfeld L, Dagdigian P J 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 204314
- [5] Ervin K M, Armentrout P B 1986 *J. Chem. Phys.* **84** 6738
- [6] Stoecklin T, Halvick P 2005 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** 2446
- [7] Halvick P, Stoecklin T, Larrégaray P, Bonnet L 2007 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9** 582
- [8] Plasil R, Mehner T, Dohnal P, Kotrik T, Glosik J, Gerlich D 2011 *Astrophys. J.* **737** 60
- [9] Gerlich D, Disch R, Scherbarth S 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 350
- [10] Warmbier R, Schneider R 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 10285
- [11] Herráez-Aguilar D, Jambrina P, Menéndez M, Aldegunde J, Warmbier R, Aoiz F 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 24800
- [12] Bonfanti M, Tantardini G F, Martinazzo R 2014 *J. Chem. Phys. A* **118** 6595
- [13] Li Y Q, Zhang P Y, Han K L 2015 *J. Chem. Phys.* **142** 124302
- [14] Werfelli G, Halvick P, Honvault P, Kerkeni B, Stoecklin T 2015 *J. Chem. Phys.* **143** 114304
- [15] Grozdanov T, McCarroll R 2013 *Chem. Phys. Lett.* **575** 23
- [16] Chen M D, Han K L, Lou N Q 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 4463
- [17] Aoiz F, Brouard M, Enriquez P 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 4964
- [18] Wu V W K 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 9407
- [19] Balakrishnan A, Smith V, Stoicheff B 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 2149
- [20] Han K L, He G Z, Lou N Q 1998 *Chin. J. Chem. Phys.* **11** 525 (in Chinese) [韩克利, 何国忠, 楼南泉 1998 化学物理学报 **11** 525]
- [21] Kong H, Liu X G, Xu W W, Zhang Q G 2009 *Acta Phys.-Chim. Sin.* **25** 935 (in Chinese) [孔浩, 刘新国, 许文武, 张庆刚 2009 物理化学学报 **25** 935]

# Influence of collision energy on the stereodynamics of the $\text{H} + \text{CH}^+ \rightarrow \text{C}^+ + \text{H}_2$ reaction\*

Tang Xiao-Ping<sup>1)2)</sup> Zhou Can-Hua<sup>3)</sup> He Xiao-Hu<sup>2)†</sup> Yu Dong-Qi<sup>1)‡</sup> Yang Yang<sup>2)3)</sup>

1) (School of Physics and Electronic Technology, Liaoning Normal University, Dalian 116029, China)

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

3) (Key Laboratory of Chemical Lasers, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

( Received 23 August 2016; revised manuscript received 31 October 2016 )

## Abstract

The reactive cross section and stereodynamics at selected collision energies for the  $\text{H}(^2\text{S}) + \text{CH}^+(\text{X}^1\Sigma^+) \rightarrow \text{C}^+(\text{^2P}) + \text{H}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$  reaction on a globally smooth *ab initio* potential surface of the  $2A'$  state are calculated in detail by the quasi-classical trajectory(QCT) method. The calculated cross section decreases with the increase of the collision energy, which is found to be in overall good agreement with the previous time-dependent quantum results in the high collision energy regime ( $E_c > 20$  meV). The discrepancy between the QCT and previous quantum cross section below 20 meV can be attributed to the limitations of the classical trajectory method, because the QCT method cannot handle the effect of zero point energy. In general, QCT results show qualitative agreement with the quantum results, which confirm the validity of the QCT method. The research shows that the product rotational angular momentum vector is aligned and oriented. The alignment of the product rotational angular momentum vector  $\mathbf{j}'$  depends very sensitively on the collision energy. With the increase of the collision energy, the alignment effect recedes in the low collision energy region (1500 meV), while it is enhanced in the high collision energy region (500–1000 meV). Moreover, the  $\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{j}'$  distributions tend to be asymmetric with respect to the  $\mathbf{k}-\mathbf{k}'$  scattering plane (or about  $\varphi_r = 180^\circ$ ), with two peaks appearing at  $\varphi_r = 90^\circ$  and  $\varphi_r = 270^\circ$ , respectively. This indicates that the product rotational angular momentum is not only in the  $Y$ -axis direction but also along the positive  $Y$ -axis direction. The peak intensity decreases with the collision energy increasing from 1 meV to 100 meV, while it increases with collision energy increasing from 100 meV to 1000 meV. Therefore the  $Y$ -axis orientation effect turns weak with the enhancement of the collision energy in the low energy region, while it becomes strong in the high energy region. In addition, the polarization dependent differential cross sections (PDDCSs)  $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_t)$  and  $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_t)$  are calculated. PDDCS  $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_t)$  results indicate that the products have almost symmetrically scattered forward and backward, and the intensity of the scattering increases with the increase of the collision energy. The PDDCS  $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_t)$  shows that the alignment effect of the rotational angular momentum of the products is stronger at the terminal of the scattering angle than at the other directions.

**Keywords:** quasi-classical trajectory method, vector correlation, reactive cross section

**PACS:** 34.50.Lf, 31.15.xv, 87.15.H-

**DOI:** 10.7498/aps.66.023401

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21403226, 21503226).

† Corresponding author. E-mail: [hxh@dicp.ac.cn](mailto:hxh@dicp.ac.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [useeu@163.com](mailto:useeu@163.com)