

C + OH($v = 0-3, j = 0-3$) \rightarrow CO + H 反应的准经典轨线研究

王平[†]

(济南职业学院电子工程系, 济南 250103)

(2010年9月25日收到; 2010年10月11日收到修改稿)

运用准经典轨线方法, 在碰撞能为 1.0 eV 时, 研究了反应物 OH 分子的振转激发对 C + OH 反应的立体动力学性质的影响. 详细地讨论了该反应在不同反应物振转态下的矢量性质. 计算表明, OH 分子的振转激发对 C + OH 反应的矢量性质非常敏感, 这种现象在对该反应的标量性质的研究中是不存在的.

关键词: 准经典轨线, 矢量性质, C + OH

PACS: 34.10.+x, 34.35.+a, 34.50.-s, 34.50.Lf

1. 引言

OH 自由基在对流层的大气化学中起到了非常关键的作用. 尽管其寿命很短, 但是它能够与很多化合物反应, 充当大气清洁剂的角色. OH 自由基还能将活性物质转换成非活性物质, 相反, 也能将非活性的转换成活性的. 最近几年来, 由于 OH 自由基的重要性, C + OH 反应在理论上引起了广泛的关注^[1-4]. 在 2006 年, Zanchet 等人^[1]运用多参考内收缩单双组态相互作用方法构建了 C + OH 反应的从头算势能面. 基于这个精确的势能面, Zanchet 等人开展了一系列动力学计算. 在 2007 年, 他们用准经典轨线方法研究了反应物 OH 分子的振转激发对 C + OH 反应的积分反应截面的影响, 结果表明, OH 分子的振转激发对反应的积分反应截面影响甚微^[2]. 随后, Zanchet 等人^[3]同样运用准经典轨线方法在 0.001—1eV 碰撞能范围内研究了 C + OH 反应的微分反应截面 (DCS) 以及产物的振动、转动以及平动分布. 结果表明 OH 分子的初始振转态对 DCS 有微弱的影响, 但是对产物的振动、转动以及平动分布几乎没有影响. 最近, Jorfi 等人^[4]用三种不同的理论方法研究了 C + OH 反应的速率常数.

综上所述, OH 分子的初始振转态对 C + OH 反应的标量性质影响甚微. 但是要想认识一个基元化

学反应, 不仅要研究它们的标量性质, 还要研究它们的矢量性质. 矢量性质, 比如速度和角动量, 不但大小直接与平动能和转动能相关, 而且还能定义反应过程中的方向. 只有把标量和矢量性质结合起来考虑才能给出反应动力学的一个完整图像. 因此, 本文基于 Zanchet 等人的最新势能面, 运用准经典轨线方法计算了 C + OH 反应在不同反应物振转态下的矢量性质, 研究反应物 OH 分子的振转激发对 C + OH 反应的矢量性质的影响, 看能否得出跟标量性质相同的结论.

2. 理论

2.1. 矢量相关理论

在计算的过程中, 选用质心坐标系来描述 \mathbf{k} 和 \mathbf{k}' 的分布: 反应物相对速度 \mathbf{k} 平行于 Z 轴, Y 轴垂直于含有反应物相对速度 \mathbf{k} 和产物相对速度 \mathbf{k}' 的 XZ 平面, θ_r 和 ϕ_r 分别表示产物转动角动量 \mathbf{j}' 的极角和方位角, 如图 1 所示.

描述原子-双原子分子反应中 \mathbf{k} 和 \mathbf{j}' 两矢量相关的函数 $P(\theta_r)$ 的分布在质心坐标系下可以展开为 Legendre 多项式^[5-7],

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

[†] E-mail: wpdq45@163.com

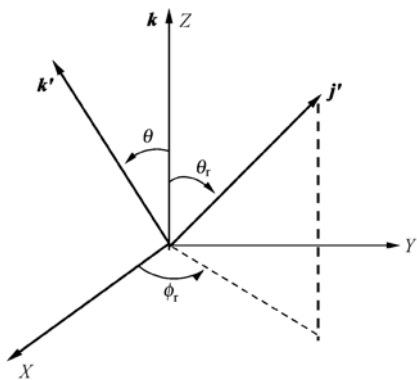


图1 描述 k, k' 和 j' 分布的质心坐标系

在上式的计算中,展开系数

$$a_0^{(k)} = \int_0^\pi P(\theta_r) p_k(\cos\theta_r) \sin\theta_r d\theta_r = \langle p_k(\cos\theta_r) \rangle \quad (2)$$

称为定向系数(偶数)或取向系数(奇数).

描述 k, k' 和 j' 三矢量相关的函数 $P(\phi_r)$ 分布可以用傅里叶级数展开

$$P(\phi_r) = \frac{1}{2\pi} \left(1 + \sum_{\text{even}, n \geq 2} a_n \cos n\phi_r + \sum_{\text{odd}, n \geq 1} b_n \sin n\phi_r \right), \quad (3)$$

其中 a_n 和 b_n 可以分别由 $a_n = 2\langle \cos n\phi_r \rangle$ 和 $b_n = 2\langle \sin n\phi_r \rangle$ 计算得出. 为了保证收敛性,在计算的过程中, $P(\phi_r)$ 展开到 $n = 24$.

在质心坐标系下,通常用角 θ_r 和 ϕ_r 定义 j' 的方向,产物转动角动量 j' 的空间分布可用如下公式展开:

$$P(\theta_r, \phi_r) = \frac{1}{4\pi} \sum_{kq} [k] a_q^k C_{kq}(\theta_r, \phi_r)^* = \frac{1}{4\pi} \sum_k \sum_{q \geq 0} [a_{q\pm}^k \cos q\phi_r - a_{q\mp}^k \sin q\phi_r] C_{kq}(\theta_r, 0), \quad (4)$$

其中 $[k] = 2k + 1$; $C_{kq}(\theta_r, \phi_r)$ 表示修正的球谐函数, k 为偶数和奇数时参数 a_q^k 分别用下面的公式估计:

$$a_{q\pm}^k = 2\langle C_{klq}(\theta_r, 0) \cos q\phi_r \rangle, k \text{ 为偶数}, \quad (5)$$

$$a_{q\mp}^k = 2i\langle C_{klq}(\theta_r, 0) \sin q\phi_r \rangle, k \text{ 为奇数}. \quad (6)$$

在计算中, $P(\theta_r, \phi_r)$ 展开到 $k = 7$ 就可以得到较好的收敛结果.

2.2. 准经典轨线计算

运用准经典轨线方法以及韩克利研究小组提供的计算程序^[8-23],在反应物分子的振动和转动量

子数为 $v = 0-3, j = 0$ 以及 $v = 0, j = 0-3$ 时,对 $C + OH$ 反应进行了详细的研究. 计算时,选择碰撞能为 1.0 eV,反应物相对速度 k 与产物的转动角动量 j' 的夹角 θ_r 从 0° 到 180° ;描述反应物相对速度 k , 产物相对速 k' 和产物的转动角动量 j' 三矢量相关的 ϕ_r 从 0° 到 360° ;积分步长为 0.1 fs,运行轨线 100000 条;反应中 C 原子与 OH 分子质心之间的距离均为 20\AA .

3. 结果与分析

图 2 中描述了反应 $C + OH(v = 0-3, j = 0) \rightarrow CO + H$ 的反应物相对速度矢量 k 和产物的转动角动量矢量 j' 两矢量相关的函数 $P(\theta_r)$ 分布. 从图中可以看出, $P(\theta_r)$ 分布在 $\theta_r = 90^\circ$ 时,存在一个极大的峰值,并且关于 $\theta_r = 90^\circ$ 呈轴对称分布,说明产物转动角动量矢量 j' 在垂直于反应物相对速度矢量 k 的方向上有强烈的取向分布. 此外,图中可以明显地看出,随着振动量子数 v 的增大, $P(\theta_r)$ 在 $\theta_r = 90^\circ$ 附近的峰值逐渐变高,说明 j' 取向程度逐渐变大. 反应物分子的振动激发的加强,增加了 j' 的各向异性分布. 可见反应物分子 OH 的振动激发对 j' 的取向产生了较大的影响. 图 3 描述的是反应 $C + OH(v = 0, j = 0-3) \rightarrow CO + H$ 的 $P(\theta_r)$ 分布. 我们可以清晰地发现,反应物分子 OH 的转动激发对 j' 的取向几乎没有影响.

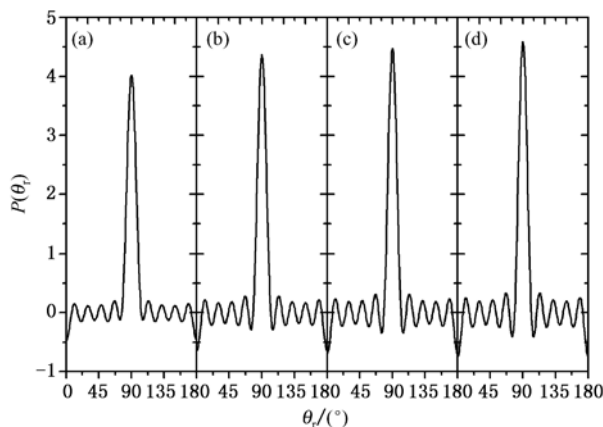


图2 描述 $k-j'$ 相关的 $P(\theta_r)$ 分布 (a)–(d) 分别对应 $v = 0-3$

在图 4 中给出了反应 $C + OH(v, j) \rightarrow CO + H$ 描述 $k-k'-j'$ 三矢量相关的 $P(\phi_r)$ 分布. 由图 4 发现 $k-k'-j'$ 三矢量相关的 $P(\phi_r)$ 的分布并不关于 $\phi_r = \pi$ 对称, $P(\phi_r)$ 分布在 $\phi_r = 90^\circ$ 和 $\phi_r = 270^\circ$ 时都存

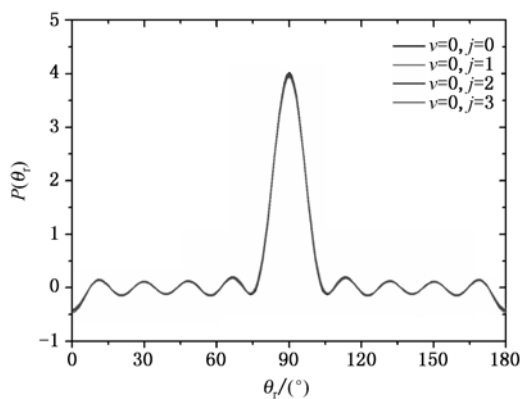


图3 描述 $k-j'$ 相关的 $P(\theta_r)$ 分布

在一个峰值,这说明在质心坐标系中产物的转动角动量 j' 有一定的取向效应. 但是, $\phi_r = 90^\circ$ 时的峰值大于 $\phi_r = 270^\circ$ 的峰值,这说明产物转动角动量矢量 j' 还定向于 y 轴的负方向. 从图4中还可以看出,随着反应物的振转动量子数 v 和 j 的增加, $P(\phi_r)$ 分布在 $\phi_r = 90^\circ$ 和 $\phi_r = 270^\circ$ 时的峰值逐渐降低. 由此可见,反应的 $P(\phi_r)$ 分布对反应物的振转量子数都比较敏感,这跟反应的 $P(\theta_r)$ 分布是不一样的,反应物的转动量子数对 $P(\theta_r)$ 分布基本上没有影响. 为了获得更多有效的立体动力学信息,图5中分别给出了 C + OH 反应不同反应物振转态的 $P(\theta_r, \phi_r)$ 分布. 从图5中我们可以看出 $P(\theta_r, \phi_r)$ 在 $(90^\circ, 90^\circ)$ 和 $(90^\circ, 270^\circ)$ 附近分布很明

显, C + OH 反应的 $P(\theta_r, \phi_r)$ 分布跟图2—4 中 $k-j'$ 两矢量相关的 $P(\theta_r)$ 和 $k-k'-j'$ 三矢量相关的 $P(\phi_r)$ 分布是一致的.

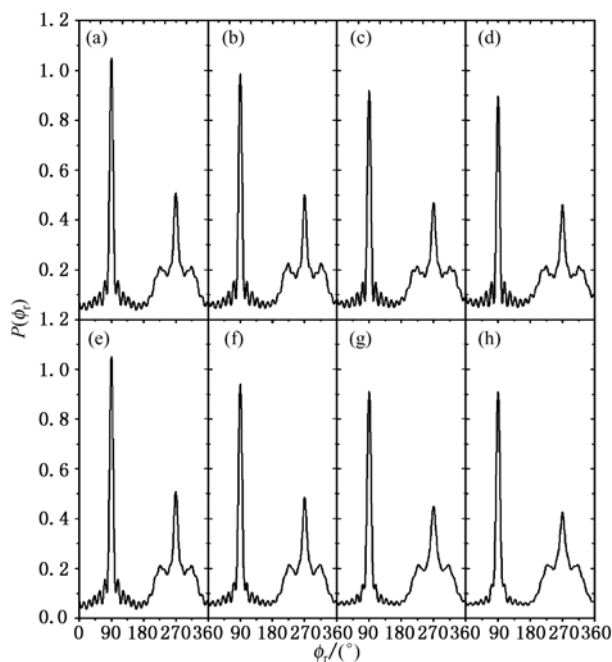


图4 描述 $k-k'-j'$ 三矢量相关的 $P(\phi_r)$ 分布 (a)—(d) 分别对应 $v = 0-3$; (e)—(h) 分别对应 $j = 0-3$

极化微分反应截面 PDDCS 描述了 $k-k'-j'$ 三矢量相关以及产物分子 CO 的散射方向. $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_r)$ 是一个简单的微分截面,它只

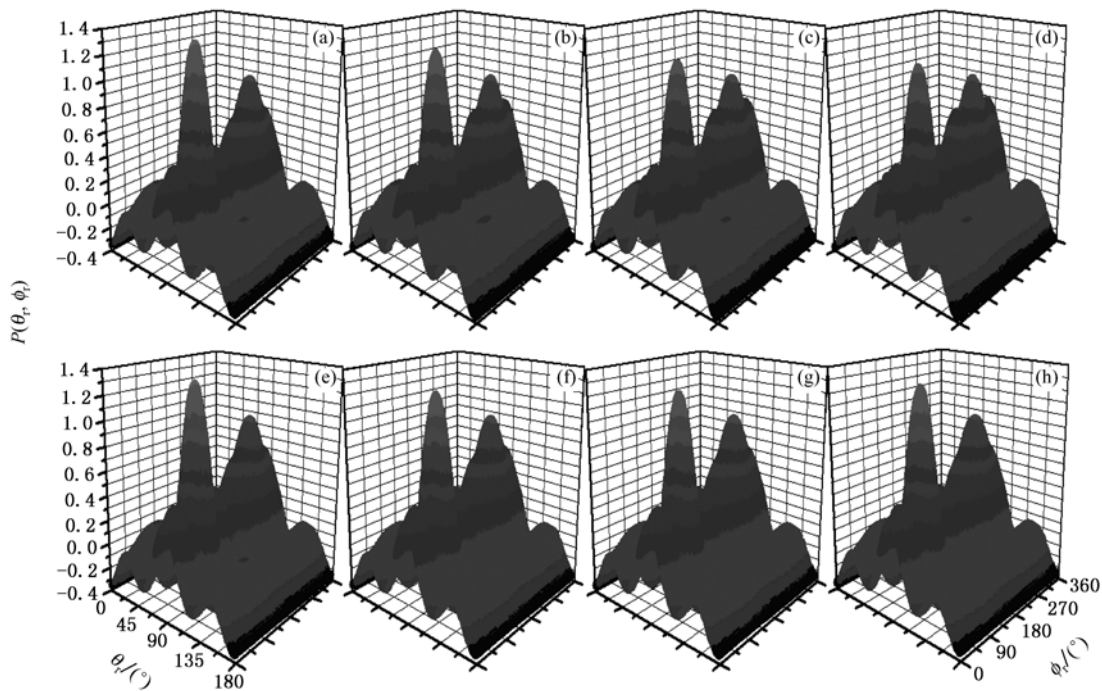


图5 散射角平均的 $P(\theta_r, \phi_r)$ 分布 (a)—(d) 分别对应 $v = 0-3$; (e)—(h) 分别对应 $j = 0-3$

描述了 $\mathbf{k}-\mathbf{k}'$ 的矢量相关或者说是产物的散射方向, 而与 \mathbf{j}' 的定向和取向没有联系. 从图 6(a) 和 (d) 可以看出, 随着振动量子数的增加, 前向散射逐渐增强, 后向散射逐渐减弱; 而随着转动量子数的增加, 前向散射减弱了, 后向散射基本没有变化. $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_1)$ 反映了 \mathbf{j}' 在垂直于 \mathbf{k} 的方向上有强烈的取向. 从图 6(b) 和 (e) 中容易看出, $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_1)$ 与对应的 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_1)$ 呈现相反分布趋势. 图 6(c) 和 (f) 描述了

$(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_1)$ 分布. 在图中可以看出, C + OH 反应的 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_1)$ 分布在所有散射角时都为负值, 这意味着产物在沿 y 轴的方向上有明显取向效应; 另外, 从图 6(c) 可以看出, C + OH 反应的产物在 $\theta_1 = 37^\circ$ 和 145° 附近分别存在一个的强烈的极化. 而随着反应物振动量子数的增加, $\theta_1 = 37^\circ$ 和 145° 附近出现的极化是逐渐减弱的. 而从图 6(f) 可以看出, 反应物转动量子数的变化对 C + OH 反应的 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_1)$ 影响极小.

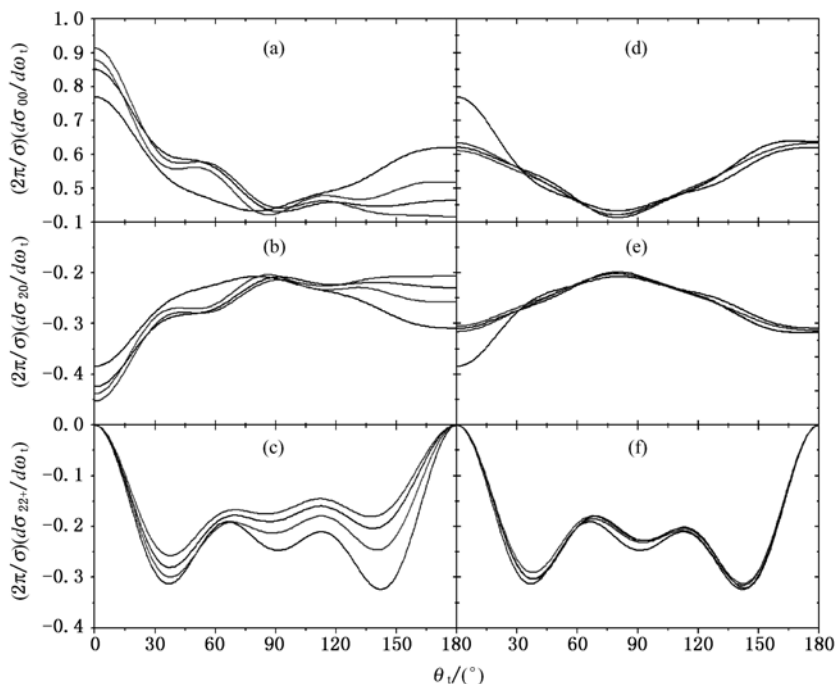


图 6 反应的极化微分反应截面(电子版为彩图) (a)–(c)中, 黑色—($v=0, j=0$), 红色—($v=1, j=0$), 蓝色—($v=2, j=0$), 深青色—($v=3, j=0$); 在(d)–(f)中, 黑色—($v=0, j=0$), 红色—($v=0, j=1$), 蓝色—($v=0, j=2$), 深青色—($v=0, j=3$)

4. 结 论

本文运用准经典轨线方法, 在碰撞能为 1.0 eV 时, 研究了反应物 OH 分子的振转激发对 C + OH 反应的立体动力学性质的影响. 研究表明, 反应物的振转激发对反应的矢量性质有很大影响, 反应物振

动量子数对反应的 $P(\theta_r), P(\phi_r)$ 分布以及极化微分截面有很大影响, 而反应物转动量子数对反应的 $P(\phi_r)$ 分布有一定影响, 这跟以前的标量性质研究得出的结论是完全不一样的.

感谢韩克利研究员提供立体动力学计算程序.

- [1] Zanchet A, Bussery – Honvault B, Honvault P 2006 *J. Phys. Chem. A* **110** 12017
 [2] Zanchet A, Halvick P, Rayez J C, Bussery – Honvault B, Honvault P 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 184308

- [3] Zanchet A, Halvick P, Bussery – Honvault B, Honvault P 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 204301
 [4] Jorfi M, Bussery – Honvault B, Honvault P, Stoeklin T, Larrégaray P, Halvick P 2010 *J. Phys. Chem. A* **114** 7494

- [5] Aoiz F J, Brouard M, Enriquez P A 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 4964
- [6] Blais N C, Truhlar D G 1977 *J. Chem. Phys.* **67** 1540
- [7] Orr – Ewing A J, Zare R N 1994 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **45** 315
- [8] Han K L, He G Z, Lou N Q 1993 *Chin. Chem. Lett.* **4** 517
- [9] Han K L, He G Z, Lou N Q 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 8699
- [10] Chen M D, Wang M L, Han K L, Ding S L 1999 *Chem. Phys. Lett.* **301** 303
- [11] Wang M L, Han K L, He G Z 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 5446
- [12] Wang M L, Han K L, He G Z 1998 *J. Phys. Chem. A* **102** 10204
- [13] Chen M D, Han K L, Lou N Q 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 4463
- [14] Chen M D, Han K L, Lou N Q 2002 *Chem. Phys. Lett.* **357** 483
- [15] Han K L, Zhang L, Xu D L, He G Z, Lou N Q 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 2956
- [16] Zhang X, Han K L 2005 *Int. J. Quant. Chem.* **106** 1815
- [17] Zhao J, Xu Y, Meng Q T 2009 *Chin. Phys. B* **18** 5308
- [18] Zhao J, Xu Y, Yue D G, Meng Q T 2009 *Chem. Phys. Lett.* **471** 160
- [19] Zhao J, Xu Y, Meng Q T 2009 *J. Phys. B* **42** 165006
- [20] Yue X F, Cheng J, Li H, Zhang Y Q, Wu L 2010 *Chin. Phys. B* **19** 043401
- [21] Zhu T, Hu G D, Chen J Z, Liu X G, Zhang Q G 2010 *Chin. Phys. B* **19** 083402
- [22] Luo W L, Ruan W, Zhang L, Zhu Z H, Fu Y B 2009 *Chin. Phys. B* **18** 167
- [23] Xu W W, Liu X G, Luan S X, Sun S S, Zhang Q G 2009 *Chin. Phys. B* **18** 339

The quasi-classical trajectory study in the reaction $C + OH(v=0-3, j=0-3) \rightarrow CO + H$

Wang Ping[†]

(Department of Electronic Engineering, Jinan Vocational College, Jinan 250103, China)

(Received 25 September 2010; revised manuscript received 11 October 2010)

Abstract

The effect of reagent vibrational and rotational excitation on the stereodynamics in the chemical reaction $C + OH$ at the collision energy of 1.0 eV has been carried out by using the quasi-classical trajectory method. The vector property of different vibrational and rotational states has been discussed in detail. The results suggest that the vibrational and rotational excitation of OH are very sensitive to the vector property of the $C + OH$ reaction, which is different from the study of the scalar property of the $C + OH$ reaction.

Keywords: quasi-classical trajectory method, vector property, $C + OH$

PACS: 34.10.+x, 34.35.+a, 34.50.-s, 34.50.Lf

[†] E-mail: wpdq45@163.com