

碰撞能对反应 $\text{Sr} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{SrI} + \text{CH}_3$ 的 立体动力学影响*

马建军†

(安徽工业大学应用物理系, 马鞍山 243002)

(2013年9月30日收到; 2013年12月7日收到修改稿)

采用准经典轨线方法, 基于半经验的 London-Eyring-Polanyi-Sato 势能面, 研究了碰撞能对碰撞反应 $\text{Sr} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{SrI} + \text{CH}_3$ 的立体动力学性质的影响. 结果表明, 反应物的初始碰撞能对产物转动角动量矢量的取向和定向程度都有重大影响.

关键词: 准经典轨线, 矢量相关, 立体动力学

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

DOI: 10.7498/aps.63.063401

1 引言

近三十多年来, 碱土金属原子与卤代烷烃分子之间的反应已经通过实验和理论得到广泛研究. 实验上, 徐大力等^[1]在交叉分子束条件下, 利用激光诱导荧光和时间飞度方法测量了碱土金属 M ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 与卤代烷烃 RX ($R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$; $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 反应的激发函数, 结果发现碰撞能越大, 相对反应截面越小. Xu 等^[2]研究了碱土金属 M ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 与 RX ($R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$; $X = \text{Br}, \text{I}$) 反应产物的振转分布及激发函数, 结果发现, 在 $\text{Sr} + \text{CH}_3\text{I}/\text{CH}_3\text{Br}$ 反应中积分反应截面呈现不同的行为特征. 在 $\text{Sr} + \text{CH}_3\text{I}$ 反应中, 积分截面随着碰撞能在 0.1 eV 至 $0.35 \text{ eV} \pm 0.05 \text{ eV}$ 范围内增加而尖锐地减小, 然后随碰撞能增加而逐渐增加. 而对反应 $\text{Sr} + \text{CH}_3\text{Br}$, 积分截面则在碰撞能为 $0.12 \text{ eV} \pm 0.05 \text{ eV}$ 时存在一个阈值, 然后随着碰撞能增加而逐渐增加. Keijzer 等^[3]采用激光诱导荧光方法研究了 $\text{Ca}/\text{Sr} + \text{CH}_3\text{X}/\text{CF}_3\text{X}$ ($X = \text{Br}, \text{I}$) 反应, 得出产物的能态分布, 产物高振动激发与早

期的释放能量有关, 能量分配到不同产物的振动态的比例不同与鱼叉半径及其相对于产物分子核间距大小有关. Wang 等^[4]在束气条件下通过测量产物的化学发光研究 $\text{Sr}(^3P_J) + \text{RI}$ ($R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) 反应, 获得产物 SrI 产物的转动取向, $\text{Sr} + \text{CH}_3\text{I}$ 比 $\text{Sr} + \text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 反应产物有更强的取向, 转动取向参数随着 R 的质量增加而增加, 这与 Li 等^[5]的理论预测是一致的.

理论上, 赵小学和李亚民^[6]首次构造了 $\text{Sr} + \text{CH}_3\text{I}$ 反应的半经验 London-Eyring-Polanyi-Sato (LEPS) 势能面, 并计算了该反应产物的平动能、振动能、转动能分布和转动取向与碰撞能的关系. 结果表明, 随着碰撞能增加, 产物转动取向增强, 平动能、振动能和转动能均增加, 但是平动能占总可用能的比例下降.

所有对该反应体系的研究主要涉及它的标量性质, 如内能态分布、反应截面等, 而很少研究其矢量性质. 反应的矢量性质能够提供反应的立体动力学信息. 为了能够更完整地理解这个反应, 本文采用准经典轨线方法研究了在这个反应在不同碰撞能下的立体动力学性质.

* 国家自然科学基金 (批准号: 11205005) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: mjjdlut@163.com

2 计算方法

本文所采用的准经典轨线方法以及矢量相关的立体动力学理论详见文献[7—23], 这里仅简要介绍描述矢量相关的矢量图. 在质心坐标系下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_t 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.

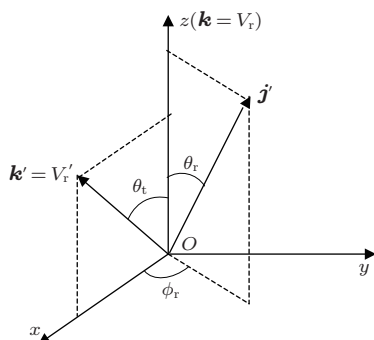


图1 描述 \mathbf{k} , \mathbf{k}' 和 \mathbf{j}' 之间的矢量相关的质心坐标系

采用韩克利研究小组提供的立体动力学QCT计算程序进行理论计算, 势能面采用文献[6]构建的LEPS势. 计算中, 初始碰撞能 E_{col} 范围在0.1—1.0 eV之间选取, 反应物的振动和转动量子数均取为0, 积分步长为0.1 fs, 这足以保证反应前后总能量和总角动量守恒, 对于每个初始碰撞能, 运行总轨线为100000条, 反应从Sr原子与 $\text{CH}_3\text{-I}$ 分子质心间距为15 Å开始.

3 结果与讨论

图2描述了反应 $\text{Sr}+\text{CH}_3\text{I}$ 在不同初始碰撞能下的 $\mathbf{k}-\mathbf{j}'$ 两矢量之间的相关函数 $P(\theta_r)$ 分布. 从图2可以看出, 对不同的初始碰撞能, $P(\theta_r)$ 分布在 $\theta_r = 90^\circ$ 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有较强的取向分布. 对比不同碰撞能下的分布可看出, 随着碰撞能的增加, $P(\theta_r)$ 分布在 $\theta_r = 90^\circ$ 处的峰值明显增加且宽度变窄, 这说明产物的转动取向程度随着碰撞能的增加而增加. 由此可见碰撞能对产物转动取向有较大影响, 这也与我们计算的转动取向参数随碰撞能的变化趋势一致.

在不同碰撞能下计算的最大碰撞参数和取向参数如表1所示. 从表1中可以看出, 随着碰撞能的增加, 最大碰撞参数减小, 产物的转动取向参数趋近于-0.5(取向参数值越接近-0.5, \mathbf{j}' 相对于 \mathbf{k} 分布的各项异性越强, 取向程度越高). 碰撞能的增加导致能够发生反应的最大碰撞参数减小, 从而导致产物的转动取向程度增强, 这在其他一些碱土金属与卤代物的反应(如 $\text{Ba}+\text{HBr}$ 反应[24])中也有类似的现象. 随着碰撞能增加, Sr与 CH_3I 分子变得更加接近(最大碰撞参数减小), 反应模式倾向于由提取型反应向插入型反应转变, 即在较低的碰撞能, 反应主要按照提取模式进行, 而在较高碰撞能则按照插入模式进行.

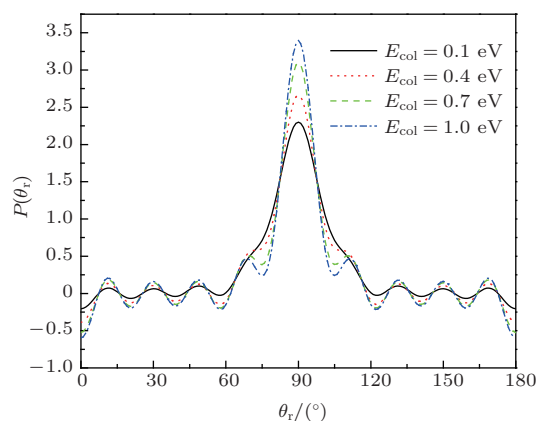


图2 描述在不同碰撞能下 $\mathbf{k}-\mathbf{j}'$ 两矢量相关的 $P(\theta_r)$ 分布

表1 基于LEPS势在不同的碰撞能 E_{col} 条件下计算的产物的转动取向参数 $\langle P_2(\mathbf{j}' \cdot \mathbf{k}) \rangle$ 和最大碰撞参数 b_{max}

E_{col}/eV	$b_{\text{max}}/\text{Å}$	$\langle P_2(\mathbf{j}' \cdot \mathbf{k}) \rangle$
0.1	5.7	-0.436
0.4	4.1	-0.454
0.7	3.8	-0.462
1.0	3.8	-0.467

图3显示了反应在不同碰撞能下计算的 $\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{j}'$ 相关的 $P(\phi_r)$ 分布. 从图3可以看出, 在碰撞能较低时($E_{\text{col}} = 0.1 \text{ eV}$ 和 0.4 eV), 在 $\phi_r = 90^\circ$ 和 $\phi_r = 270^\circ$ 处都出现一个峰值, 而且在 $\phi_r = 90^\circ$ 处的峰值明显低于在 $\phi_r = 270^\circ$ 处的峰值; 随着碰撞能的增加, 在 $\phi_r = 90^\circ$ 处的峰逐渐消失, 而在 $\phi_r = 270^\circ$ 处的峰值逐渐增强. 这种关于 $\phi_r = 180^\circ$ 不对称分布也意味着产物的转动角动量矢量不仅沿着 y 轴方向有取向效应, 而且还有沿着 y 轴方向的定向倾向性, 即随着碰撞能增加, 产物的转动角

动量矢量更倾向于沿着 $-y$ 轴方向定向. 这说明 $P(\phi_r)$ 分布对碰撞能非常敏感. 这种 $P(\phi_r)$ 分布关于 $\phi_r = 180^\circ$ 不对称分布可以通过瞬态碰撞模型给予解释 [5,25]. 根据此模型, 该反应产物的转动角动量 \mathbf{j}' 可表示为

$$\begin{aligned} \mathbf{j}' &= \mathbf{L} \sin^2 \beta + \mathbf{j} \cos^2 \beta + \mathbf{J}_1 m_I / m_{\text{SrI}} \\ \mathbf{J}_1 &= \sqrt{\mu_{\text{CH}_3\text{I}} R} (\mathbf{r}_{\text{SrI}} \times \mathbf{r}_{\text{CH}_3\text{I}}); \\ \cos^2 \beta &= \frac{m_{\text{Sr}} m_I}{(m_{\text{Sr}} + m_I)(m_I + m_{\text{CH}_3\text{I}})} \end{aligned}$$

其中 \mathbf{L} 和 \mathbf{j} 分别为反应物的轨道角动量和反应物分子的转动角动量, \mathbf{r}_{SrI} 和 $\mathbf{r}_{\text{CH}_3\text{I}}$ 分别是 I 原子指向 Sr 原子和 CH_3 的单位矢量, $\mu_{\text{CH}_3\text{I}}$ 为 $\text{CH}_3\text{-I}$ 分子的约化质量, R 为排斥能. 在化学键断开与重新形成过程中, $\mathbf{L} \sin^2 \beta + \mathbf{j} \cos^2 \beta$ 项是对称的, 但是由于排斥能的存在, 特别是在大的碰撞能下, 反应主要按照插入模式进行, 具有较大的排斥能, $\mathbf{J}_1 m_I / m_{\text{SrI}}$ 项会更加倾向于某个方向, 从而导致产物转动角动量矢量的定向倾向性.

为了了解更多的关于该反应的立体动力学信息, 图 4 给出了关于该反应的几个极化微分散射

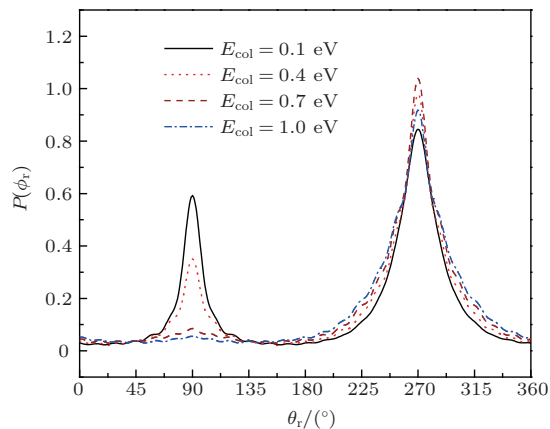


图 3 描述在不同碰撞能下 $\mathbf{k}\text{-}\mathbf{k}'\text{-}\mathbf{j}'$ 三矢量相关的 $P(\phi_r)$ 分布

截面 (polarization-dependent differential cross-sections, PDDCS) ($P_{00}(\omega_t)$, $\tilde{P}_{11-}(\omega_t)$, $\tilde{P}_{20}(\omega_t)$, $\tilde{P}_{22+}(\omega_t)$). PDDCS 能够用于描述产物的 $\mathbf{k}\text{-}\mathbf{k}'\text{-}\mathbf{j}'$ 矢量相关和散射方向. $P_{00}(\omega_t)$ 是简单的微分散射截面, 它仅用于描述 $\mathbf{k}\text{-}\mathbf{k}'$ 之间的矢量相关 (即产物的散射方向分布), 而与 \mathbf{j}' 无关. 从图 4(a) 中可以看出, 在低碰撞能时, 产物趋向于前后对称分布, 而随着碰撞能增加, 产物更倾向于向后散射. 图 4(b)—(d) 表示重整化的 PDDCS, 为了把它与一般的 PDDCS 做区分, 我们在极化微

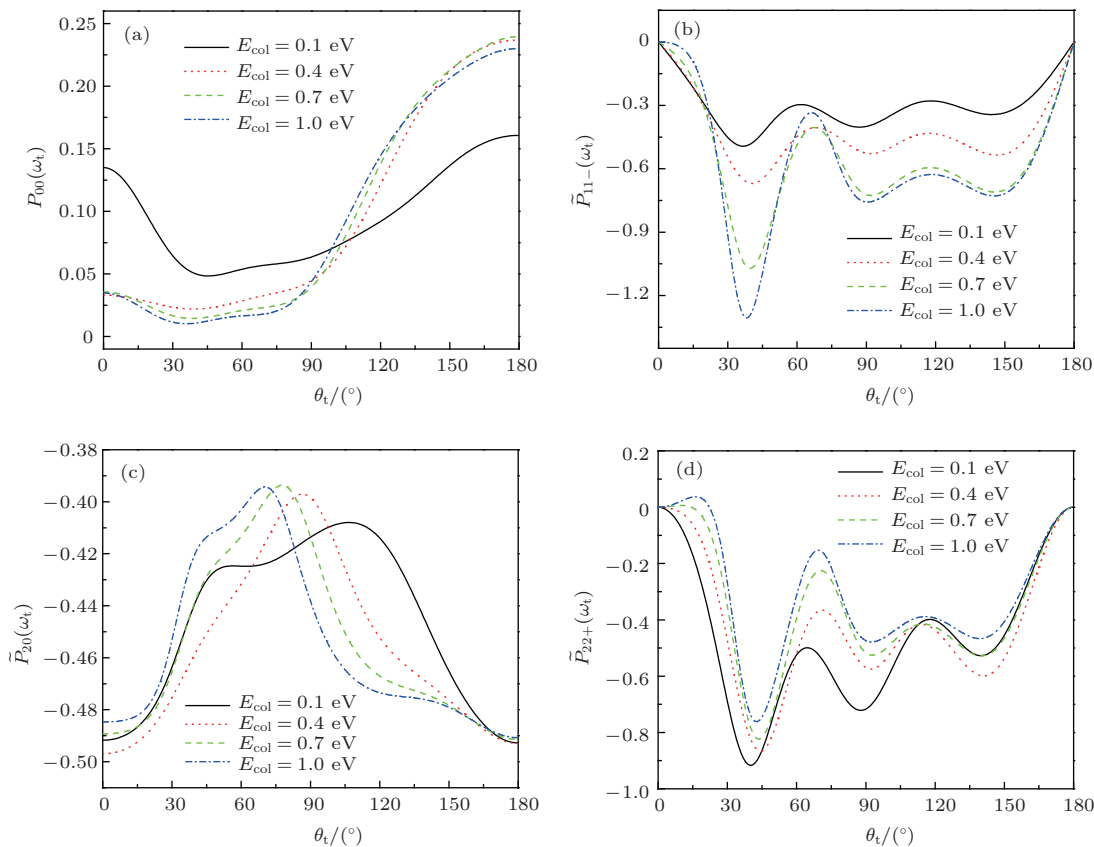


图 4 极化微分散射截面 (a)—(d) 分别相应于 $P_{00}(\omega_t)$, $\tilde{P}_{11+}(\omega_t)$, $\tilde{P}_{20}(\omega_t)$, $\tilde{P}_{22+}(\omega_t)$

分截面上加波浪线表示重整化的PDDCS, 重整化的PDDCS与一般的PDDCS之间的关系为 $\tilde{P}_{kq}(\omega_t) = P_{kq}(\omega_t)/P_{00}(\omega_t)$. 图4(b)为 $\tilde{P}_{11-}(\omega_t)$ 分布, $\tilde{P}_{11-}(\omega_t)$ 与 $\langle \sin \theta_r \sin \phi_r \rangle$ 有关, 即当 $\tilde{P}_{11-}(\omega_t)$ 取正值时表示产物转动角动量矢量倾向于沿着 y 轴正方向定向, 而取负值时则倾向于沿着反平行于 y 轴方向定向. 从 $\tilde{P}_{11-}(\omega_t)$ 的分布可以看出, 在计算的四个碰撞能下产物的转动角动量矢量在所有的散射角均倾向于沿着反平行于 y 轴方向定向, 而且随着碰撞能增加, 定向程度增强, 特别是在散射角 $\theta_t = 38^\circ$ 时, 产物的定向程度随碰撞能变化最大. $\tilde{P}_{20}(\omega_t)$ 与 $\langle P_2(\cos \theta_r) \rangle$ 的期望值有关, 从图4(c)可以看出, 在前向和后向散射方向, 产物的转动角动量矢量均强烈地沿着垂直于 y 轴方向取向. 即当散射角 $\theta_t = 0^\circ$ 和 $\theta_t = 180^\circ$ 时, $P_2(\theta_r) \approx -0.5$. 图4(d)表示 $\tilde{P}_{22+}(\omega_t)$ 分布, $\tilde{P}_{22+}(\omega_t)$ 的值与 $\langle \sin^2 \theta_r \cos 2\phi_r \rangle$ 有关. 若 $\tilde{P}_{22+}(\omega_t)$ 取负值, 说明产物沿着 y 轴转动取向, 若 $\tilde{P}_{22+}(\omega_t)$ 取正值, 则沿着 x 轴取向, 且绝对值越大, 取向程度越强. 从图4(d)可看出, 产物在所有散射角都主要沿着 y 轴取向, 且在 $\theta_t = 38^\circ$ 时, 取向程度最强, 这与前面计算的 $\tilde{P}_{11-}(\omega_t)$ 分布中在此角度有较强的定向一致.

4 结 论

采用准经典轨线方法计算了在不同碰撞能下 $\text{Sr} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{SrI} + \text{CH}_3$ 反应产物的转动角动量矢量的分布函数 ($P(\theta_r)$ 和 $P(\phi_r)$) 以及几个PDDCS. 结果表明, 反应物的初始碰撞能对该反应的立体动力学产生重大影响. 随着碰撞能的增加, 产物的转动取向程度增加, 产物的转动角动量矢量更倾向于沿着 $-y$ 轴方向定向. 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.

参考文献

- [1] Xu D L, Chen W, He G Z, Lou N Q 1994 *J. Chem. Phys.* **10** 941 (in Chinese)[徐大力, 陈卫, 何国钟, 楼南泉 1994

物理化学学报 **10** 941]

- [2] Xu Q X, Mackay F S, Aoiz F J, Bernstein R B 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 1896
- [3] Keijzer F, Teule J M, Bulthuis J, de Graaff G J, Hilgeman M H, Janssen M H M, van Kleef E H, van Leuken J J, Stolte S 1996 *Chem. Phys.* **207** 261
- [4] Wang M L, Han K L, Zhan J P, Wei-Keh W V, He G Z, Lou N Q 1997 *Chem. Phys. Lett.* **278** 307
- [5] Li R J, Han K L, Li F E, Lu R C, He G Z, Lou N Q 1994 *Chem. Phys. Lett.* **220** 281
- [6] Zhao X X, Li Y M 2008 *J. At. Mol. Phys.* **25** 1345 (in Chinese)[赵小学, 李亚民 2008 原子与分子物理学报 **25** 1345]
- [7] Kim S K, Herschbach D R 1987 *Fara. Disc. Chem. Soc.* **84** 159
- [8] Shafer-Ray N E, Orr-Ewing A J, Zare R N 1995 *J. Phys. Chem.* **99** 7591
- [9] Aoiz F J, Brouard M, Enriquez P A 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 4964
- [10] Han K L, He G Z, Lou N Q 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 8699
- [11] Miranda M P, Clary D C 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 4509
- [12] Aoiz F J, Banares L, Herrero V J 1998 *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **94** 2483
- [13] Wang M L, Han K L, He G Z 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 5446
- [14] Chen M D, Wang M L, Han K L, Ding S L 1999 *Chem. Phys. Lett.* **301** 303
- [15] Chen M D, Han K L, Lou N Q 2002 *Chem. Phys.* **283** 463
- [16] Chen M D, Han K L, Lou N Q 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 4463
- [17] Ma J J, Chen M D, Cong S L, Han K L 2006 *Chem. Phys.* **327** 529
- [18] Ma J J, Zhang Z H, Cong S L 2006 *Acta Phys. Chem. Sin.* **22** 972
- [19] Ma J J, Zou Y, Liu H T 2013 *Chin. Phys. B* **22** 063402
- [20] Yu Y J, Xu Q, Xu X W 2011 *Chin. Phys. B* **20** 123402
- [21] Chen X Q, Wang M S, Yang C L, Wu J C 2012 *Chin. Phys. B* **21** 023402
- [22] Xu W W, Liu X G, Luan S X, Sun S S, Zhang Q G 2009 *Chin. Phys. B* **18** 339
- [23] Xu Z H, Zong F J, Han B R, Dong S H, Liu J Q, Ji F 2012 *Chin. Phys. B* **21** 093103
- [24] Xia W W, Lu N, Zhong H Y, Yao L 2010 *Can. J. Chem.* **87** 1103
- [25] 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]

Collision energy effect on stereodynamics for $\text{Sr} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{SrI} + \text{CH}_3^*$

Ma Jian-Jun[†]

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

(Received 30 September 2013; revised manuscript received 7 December 2013)

Abstract

Based on semiempirical London-Eyring-Polanyi-Sato (LEPS) potential energy surface (PES), stereodynamic properties of the reaction $\text{Sr} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{SrI} + \text{CH}_3$ in different initial reagent collision energies are studied theoretically by using the quasiclassical trajectory method. The results indicate that the collision energy of reagent has considerable influences on the orientations and alignments of angular momentum of products for the title reaction.

Keywords: quasiclassical trajectory, vector correlations, stereodynamics

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

DOI: [10.7498/aps.63.063401](https://doi.org/10.7498/aps.63.063401)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11205005).

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