

基于 $^4A''$ 势能面研究 $C(^3P)+NO(X^2\Pi) \rightarrow CO(X^1\Sigma^+)+N(^4S)$ 反应的立体动力学性质

魏强

Exploring the stereodynamics of $C(^3P)+NO(X^2\Pi) \rightarrow CO(X^1\Sigma^+)+N(^4S)$ reaction on $^4A''$ potential energy surface

Wei Qiang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 173401 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.173401

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.173401>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I17>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

正则系综条件下空化空泡形成的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation on cavitation bubble formation in canonical ensemble

物理学报.2015, 64(3): 033401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.033401>

C60 轰击石墨烯的瞬间动力学

Transient kinetics of graphene bombarded by fullerene

物理学报.2014, 63(8): 083401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.083401>

碰撞能对反应 $Sr+CH_3I \rightarrow SrI+CH_3$ 的立体动力学影响

Collision energy effect on stereodynamics for $Sr+CH_3I \rightarrow SrI+CH_3$

物理学报.2014, 63(6): 063401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.063401>

质子与羟基碰撞的含时密度泛函理论研究

Time-dependent density functional theory studies of dynamics of hydroxy by proton impact

物理学报.2014, 63(2): 023401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.023401>

量子相空间纠缠轨线力学

Dynamics of entangled trajectories in quantum phase space

物理学报.2013, 62(21): 213401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.213401>

基于 $^4A''$ 势能面研究 $C(^3P)+NO(X^2\Pi)\rightarrow CO(X^1\Sigma^+)+N(^4S)$ 反应的立体动力学性质*

魏强†

(重庆理工大学光电学院应用物理系, 重庆 400054)

(2015年2月27日收到; 2015年5月12日收到修改稿)

运用准经典轨线方法(QCT), 基于Abrahamsson等构造的 $^4A''$ 势能面(Abrahamsson E Andersson S, Nyman G, Markovic N 2008 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 4400), 在碰撞能为0.06 eV时, 对 $C(^3P)+NO(X^2\Pi)\rightarrow CO(X^1\Sigma^+)+N(^4S)$ 反应立体动力学性质进行了理论研究. 在考虑反应物NO转动和振动激发的条件下, 计算了质心坐标系下 $\mathbf{k}-\mathbf{j}'$ 矢量(\mathbf{k} 与 \mathbf{j}' 分别为反应物速度与产物角动量)相关的 $P(\theta_r)$ 分布和 $\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{j}'$ 矢量(\mathbf{k}' 为产物相对速度)相关的 $P(\phi_r)$ 分布. 此外还计算了该反应的三个极化微分截面 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_t)$, $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_t)$ 以及 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_t)$. 计算结果表明转动和振动激发对产物取向影响较大而对定向影响较小; 对于三个极化微分截面, 转动激发的影响不大, 而振动激发的影响则较大.

关键词: 立体动力学, 准经典轨线方法, 转动激发, 振动激发

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

DOI: 10.7498/aps.64.173401

1 引言

CNO反应体系是研究天体化学和燃烧化学的关键体系, 因此倍受研究者的关注. 研究人员已经在星际的云层中发现CN自由基, 人们普遍认为这一自由基是来自于C+NO反应产生的^[1]. C+NO反应也是消除NO和产生N₂的重要反应过程之一^[2]. 目前, 大多数的实验研究主要集中于获得该反应在不同温度下的反应速率常数^[3-7]. 除此之外, CNO反应体系具有许多值得研究的动力学特征, 首先它是一个具有势阱的放热反应, 其次它又是一个典型的重质量-重质量-重质量(重-重-重)反应体系. 因此对于该反应动力学方面的研究也引起了人们的广泛兴趣. 实验研究方面, Naulin等利用交叉分子装置研究了C+NO反应过程中的能量分配情况和产物CN自由基的振动能和转动能分布^[8]. 之后, Costes等利用交叉分子束技术获得了反应产物CN自由基的反应积分截面, 发现反应积

分截面随着碰撞能的增加缓慢的减小^[9].

实验研究的进展促进了理论计算工作的开展. Halvick等是最早对该反应开展从头算的研究小组, 他们在多个势能面上对C+NO反应中的中间产物、过渡态和反应路径进行了研究^[10]. 基于从头算的数据, 他们拟合得到了 $^2A'$ 和 $^2A''$ 势能面, 并利用QCT方法计算了不同温度下的速率常数, 计算结果与实验结果在高温部分较为符合而在低温部分却符合的并不好^[11]. 此外, 考虑到自旋守恒, 在这两个双重态的势能面上只能产生激发态的氮原子. Monnerville等基于 $^2A'$ 和 $^2A''$ 势能面, 利用三维含时波包方法计算了CN+O产物通道的总反应概率以及能量在CN产物转动和振动能的分配^[12]. 在此之后Andersson等, 利用多组态二阶微扰理论(CASPT2)和多体展开方法重新计算和拟合了 $^2A'$ 和 $^2A''$ 势能面, 并分别在这两个势能面上模拟了交叉分子束的实验结果, 计算结果较之前的结果有了较大的改进^[13-16]. 最近, Abrahamsson及其

* 国家自然科学基金(批准号: 11204392)和重庆市教委基金(批准号: KJ1400920)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: qiangwei@cqut.edu.cn

合作者利用 CASPT2 方法构造了一个新的 $4A''$ 势能面, 并在此势能面上以及之前的 $2A'$ 和 $2A''$ 能面上利用 QCT 计算了产物 CN 和 CO 的振动态分布, 产物分支比以及 10—4000 K 温度范围内的速率常数 [17]. 与之前双重态势能面相比, 在 $4A''$ 势能面上发生的反应可以产生基态的氮原子, 这成功解释了在之前实验中观测到基态氮原子的实验结果. 而在此之前, 人们普遍认为反应发生在双重态势能面上, 产生激发态的氮原子后, 经过退激发产生基态氮原子. 之后, Frankcombe 等利用绝热俘获理论在上述三个势能面上分别计算了两个反应通道的速率常数并与之前的计算结果进行了比较, 发现两种方法的计算结果符合的很好 [18].

众所周知, 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, 它能揭示很多关于化学基元反应的立体动力学方面的重要信息, 比如速度和角动量, 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 [19–21]. 目前, 已有众多研究小组利用韩克利等发展的立体动力学计算程序研究了多个三原子反应体系 [22–28]. 而对于 CNO 体系, 目前仅有马建军等在 $2A'$ 和 $2A''$ 势能面上研究了 CN+O 产物通道的矢量性质 [29,30]. 最近我们在新的 $4A''$ 势能面上对 CN+O 反应通道进行立体动力学研究, 并与马建军等的结果进行了比较 [31]. 据我们所知, 在 $4A''$ 势能面对另一反应通道 CO+N 的立体动力学的研究尚未见报道. 本文将进一步从理论上采用 QCT 方法研究 CO+N 产物通道的标量与矢量性质, 并同时考虑反应物分子 NO 的转动和振动激发对该反应的立体动力学性质的影响.

2 理 论

2.1 矢量相关函数分布

计算中我们选用质心坐标系来描述 \mathbf{k} 和 \mathbf{k}' 的分布: 如图 1 所示, 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.

在质心坐标系下, 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 $P(\theta_r)$ 分布可以展开为一系列的 Legendre 多项式 [32–33]

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

其中,

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

为展开系数. 描述 \mathbf{k} , \mathbf{k}' 和 \mathbf{j}' 三矢量相关的函数 $P(\phi_r)$ 分布可以用傅里叶级数展开 [34–36]

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

其中, a_n 和 b_n 分别称为定向系数 (奇数) 或取向系数 (偶数), 分别表示如下:

$$a_n = 2 \langle \cos n\phi_r \rangle, \quad (4)$$

$$b_n = 2 \langle \sin n\phi_r \rangle. \quad (5)$$

在计算中, $P(\phi_r)$ 被展开到 $n = 24$, 分布函数就收敛了 [37].

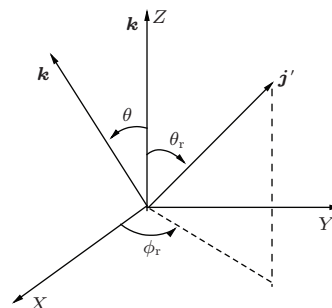


图 1 描述 \mathbf{k} , \mathbf{k}' 和 \mathbf{j}' 分布的质心坐标系

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

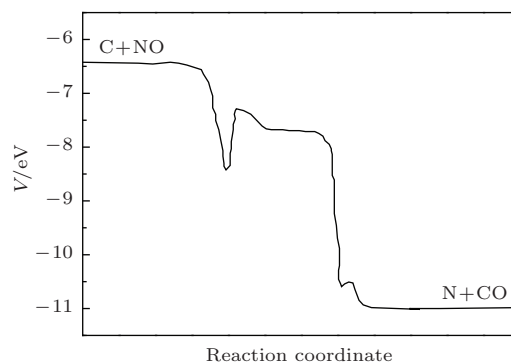


图 2 $C(^3P)+NO(X^2\Pi) \rightarrow CO(X^1\Sigma^+)+N(^4S)$ 反应的最小反应路径. 能量以三个独立原子为基准 (数据引自文献 [16])

Fig. 2. Minimum energy paths for the $C(^3P)+NO(X^2\Pi) \rightarrow CO(X^1\Sigma^+)+N(^4S)$ reaction [16]. The energies are relative to separated atoms. Reference data are cited from Refs [16].

2.2 准经典轨线计算

运用韩克利研究小组提供的立体动力学QCT程序, 基于Abrahamsson等构造的 $^4A''$ 解析势能面, 对标题反应的立体动力学性质进行了理论研究. 为了更好的描述反应的动力学特征, 在图2给出了在此势能面上连接反应物C+NO与产物N+CO的最小反应路径. 从图2中可以看出, 在从C+NO产生N+CO的反应路径上有一个较深的势阱和一个较浅的势阱, 但没有明显的势垒阻碍反应的发生. 选取反应物分子的振动和转动量子数分别为 $v = 0-3$ 和 $j = 0-3$, 碰撞能为0.06 eV. 反应物相对速度 \mathbf{k} 与产物的转动角动量 \mathbf{j}' 的夹角 θ_r 从 0° 到 180° , 描述反应物相对速度 \mathbf{k} 、产物相对速 \mathbf{k}' 和产物的转动角动量 \mathbf{j}' 三矢量相关的 ϕ_r 从 0° 到 360° , 碰撞距离为15 Å, 积分步长为0.1 fs, 运行轨线100000条.

3 结果与分析

图3描述了 $C(^3P)+NO(X^2\Pi) \rightarrow CO(X^1\Sigma^+)+N(^4S)$ 反应的反应物相对速度矢量 \mathbf{k} 和产物的转动角动量矢量 \mathbf{j}' 两矢量相关的函数 $P(\theta_r)$ 的分布. 图3(a)和(b)分别表示的是反应物NO处于不同转动态和振动态时, $P(\theta_r)$ 的分布情况. 虽然产物CO来自于不同振转激发的反应物NO与C原子的反应, 但是两幅图中存在一些共同的特点: 首先, $P(\theta_r)$ 关于 90° 呈现轴对称分布, 这主要是因为 $P(\theta_r)$ 的展开项中 k 取偶数而 q 取为0; 其次, 所有 $P(\theta_r)$ 的分布都在 90° 处具有一个极大的峰, 这说明产物CO的角动量 \mathbf{j}' 沿着垂直于 \mathbf{k} 方向具有取向分布, 但从峰的强度可以看出取向的程度并不强烈. 其原因主要是因为C+NO反应体系是典型的重-重-重的反应体系, 且反应势能面为排斥型[16]. 王明良等曾系统的研究过不同质量组合(重-轻-轻、轻-重-轻、重-重-重等) $A+BC \rightarrow AB+C$ 反应在不同类型势能面上(吸引型、排斥型、混合型)的立体动力学性质[32,33]. 根据他们的计算结果, 相对于吸引型和混合型势能面, 重-重-重反应体系在排斥型势能面上的取向较弱, 排斥能在产物分子取向上起了重要作用. 进一步从图3(a)的观察可以发现随着反应物NO的转动量子数增加, $P(\theta_r)$ 的峰值有略微向下变化的趋势, 这说明随着反应物NO的转动激发, 产物CO的角动量取向程

度略微减弱. 总体来说, 我们认为反应物NO的转动激发对产物CO角动量的取向影响不大. 而从图3(b)可以看出, 随着反应物NO的振动量子数增加, $P(\theta_r)$ 的峰值的不仅出现了明显的减小而且也出现了变宽的趋势. 这说明随着反应物NO的振动激发, 产物CO的角动量取向出现了明显的减弱. 上述产物CO角动量取向的变化情况也可以通过由QCT计算得到的产物转动角动量取向参数 P_2 值体现出来. 该值是质心坐标系中描述反应产物极化情况的一个最简单和直接的指标[34]. 通常, 该值越接近-0.5, 则说明产物角动量取向越强, 反之则说明越弱. 对于反应物NO处于不同转动激发量子数($v = 0, j = 0-3$)时, 计算得到的产物转动角动量取向参数值分别为-0.4133, -0.4123, -0.4032, -0.3928; 对于反应物NO处于不同转动激发量子数($v = 0-3, j = 0$)时, 计算得到的产物转动角动量取向参数值分别为-0.4133, -0.3921, -0.3835, -0.3742. 从中可以看出, 随着反应物转动量子数的增加, 该值略微的变大; 而随着振动量子数的增加, 该值出现了明显增大的趋势. 这与图3(a)和(b)中所反映的情况是一致的.

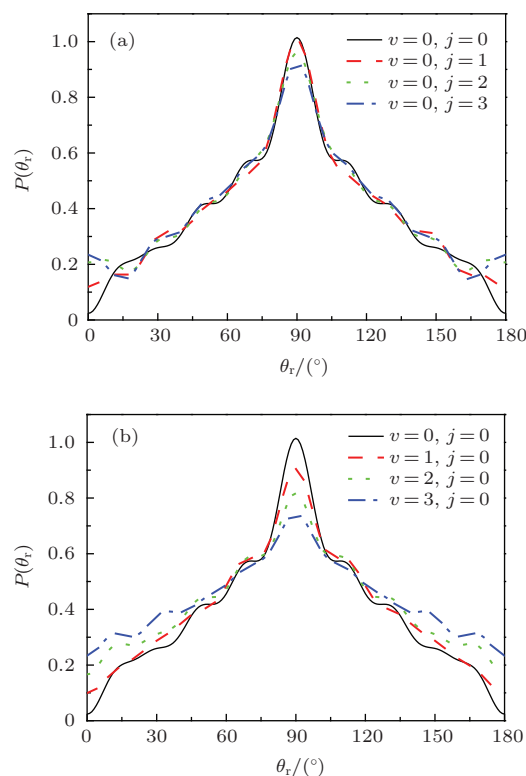


图3 (网刊彩色) C+NO($v = 0-3, j = 0-3$) \rightarrow CO+N 反应的 $P(\theta_r)$ 分布 (a) 转动激发; (b) 振动激发
Fig. 3. (color online) The distribution of $P(\theta_r)$ for C+NO ($v = 0-3, j = 0-3$) \rightarrow CO+N reaction: (a) rotation excitation; (b) vibration excitation.

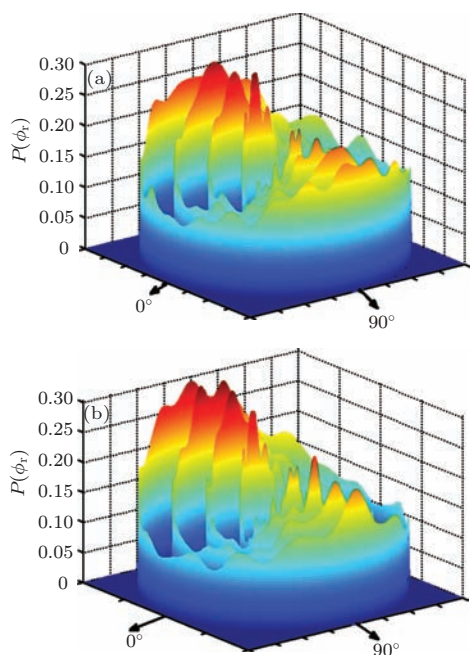


图4 (网刊彩色) C+NO($v=0-3, j=0-3$) \rightarrow CO+N 反应的 $P(\phi_r)$ 分布 (a) 转动激发, 从内向外依次为 $j=0-3$; (b) 振动激发, 从内向外依次为 $v=0-3$

Fig. 4. (color online) The distribution of $P(\phi_r)$ for C+NO ($v=0-3, j=0-3$) \rightarrow CO+N reaction: (a) rotation excitation $j=0-3, v=0$ (from inner to outer); (b) vibration excitation, $j=0, v=0-3$ (from inner to outer).

图4描述了C(3P)+NO($X^2\Pi$) \rightarrow CO($X^1\Sigma^+$)+N(4S)反应的 $\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{j}'$ 三矢量相关的极角分布函数 $P(\phi_r)$ 。从图4中可以看出 $P(\phi_r)$ 的分布在 90° 和 270° 有两个明显的峰值,这反应出产物转动角动量 \mathbf{j}' 沿 y 轴具有取向效应。此外, $P(\phi_r)$ 的分布关于 $\phi_r = \pi$ 呈现出不对称性($P(\phi_r)$ 分布在 $\phi_r = 90^\circ$ 和 270° 的峰值不同),这种非对称分布反映了角动量的极化特性,即转动角动量沿着 $-y$ 轴有定向效应,这也与王明良等研究的重-重-重体系在排斥势能面上发生反应时 $P(\phi_r)$ 的分布情况相一致^[32,33]。此外,这种定向效应在其他一些三原子的反应中也被多次发现,并用三原子瞬时碰撞模型给出了合理解释^[38-40]。从图4(a)可以看出,随着转动量子数的增加, $\phi_r = 90^\circ$ 的峰有变宽的趋势但高度没有太大变化,而 $\phi_r = 270^\circ$ 的峰宽度没有太大变化但高度却有所减低,尤其是在转动量子数 $j=3$ 时。由此可见,产物角动量的取向效应随转动量子数的增加有所减小而定向效应却有所增加。图4(b)显示的是 $P(\phi_r)$ 分布随振动激发的变化情况。产物的转动角动量也显示出了沿 y 轴的取向效应和沿 $-y$ 轴的定向效应。随着振动量子数的增加,在 90° 和 270° 的峰值有不同程度的变宽趋势,说明产物的取

向效应有所减弱;而两个峰值的不对称性没有太大的变化,说明随着振动量子数的增加,产物的定向效应未有较大变化。

极化微分截面(PDDCS)可以描述不同散射方向产物的 $\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{j}'$ 三矢量相关的情况。图5给出的是反应物处于不同转动和振动激发时产物CO的极化微分截面 $PDDCS(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_t)$,它单纯描述了 $\mathbf{k}-\mathbf{k}'$ 的矢量相关,其等价于微分散射截面,与产物的转动角动量 \mathbf{j}' 的取向和定向并无直接的关系。总体上来看,无论反应物处于何种转动或振动态,产物CO主要以后向散射为主,这与重-重-重反应体系在排斥型的势能面上的计算结果也相符合^[32,33]。通常情况下,相对于较高的碰撞能来说,较低的碰撞能更有利于后向散射。从图5(a)可以看到,在不同的转动态下,产物的散射情况基本没有发生变化,这说明反应物的转动激发对 $PDDCS(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_t)$ 基本没有产生作用。从图5(b)可以看到,当振动量子数变为 $v=2$ 和 3 时,后向散射明显减少,这反映出振动激发对 $PDDCS(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_t)$ 具有显著作用。

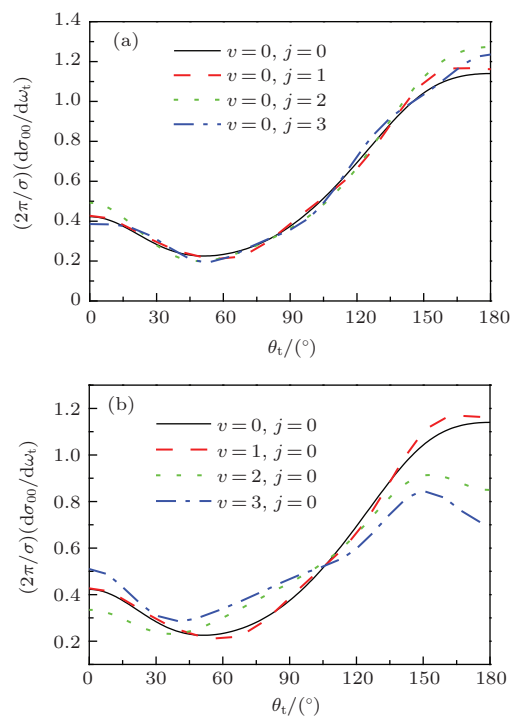


图5 (网刊彩色) C+NO($v=0-3, j=0-3$) \rightarrow CO+N 反应的PDDCS($2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_t)$ 分布 (a) 转动激发; (b) 振动激发

Fig. 5. (color online) The distribution of PDDCS ($2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_t)$ for C+NO ($v=0-3, j=0-3$) \rightarrow CO+N reaction: (a) rotation excitation; (b) vibration excitation.

图6所示为PDDCS($2\pi/\sigma$)($d\sigma_{20}/d\omega_t$), 它反映了不同散射角的产物转动角动量 j' 与反应物相对速度矢量 \mathbf{k} 之间的关系, 因此可以更加细致的体现不同方向散射产物的取向信息. 该值是二阶勒让德多项式 $\langle P_2(\cos\theta_r) \rangle$ 的期望值, 若该值为负且绝对值越大时则产物角动量 j' 沿垂直于相对速度矢量 \mathbf{k} 的极化程度越强. 从图6(a)中可以看出, 在三个不同的转动量子数下, 前向和后向散射产物的PDDCS($2\pi/\sigma$)($d\sigma_{20}/d\omega_t$) 取值均为负值, 且后向散射的值要远小于前向散射, 而侧向散射的产物取值略微的大于0. 这更为细致地反映了不同散射角度产物的转动角动量的极化情况. 其中, 后向散射产物的极化程度最强, 前向散射产物的极化程度次之, 而侧向散射产物极化程度最弱. 从图6(a)中我们可以看出, 随着转动量子数的变化, PDDCS($2\pi/\sigma$)($d\sigma_{20}/d\omega_t$) 基本没有发生改变, 可见转动激发的作用可以忽略. 从图6(b)我们可以看出, 在三个不同振

动量子数时, PDDCS($2\pi/\sigma$)($d\sigma_{20}/d\omega_t$) 随不同散射角的取值情况与图6(a)大致相似, 这说明产物的极化情况并没有随着反应的振动激发而发生实质性的改变. 但有两点值得注意: 随着振动量子数的增加, 侧向散射为正的角度范围略有扩大且PDDCS($2\pi/\sigma$)($d\sigma_{20}/d\omega_t$) 的取值也略有增大; 在后向散射 $135^\circ-180^\circ$ 范围内, PDDCS($2\pi/\sigma$)($d\sigma_{20}/d\omega_t$) 的取值逐渐增大. 以上两点也印证了图2(b)所反映的情况, 随着振动量子数的增加, 产物角动量取向变得越弱的趋势.

图7(a)和(b)分别为转动和振动态时的PDDCS($2\pi/\sigma$)($d\sigma_{22+}/d\omega_t$) 分布情况. 由图中可以看出, 在散射角为 0° 和 180° 的极限情况下, 由于散射平面无法确定, 导致二者的取值均为0. 在远离前向和后向散射的极限情况下, 二者就不再为0, 并且二者的取值可以提供极化角分布的信息, 反映了在远离 0° 和 180° 度时二面角的分布情况. 其中 PDDCS($2\pi/\sigma$)($d\sigma_{22+}/d\omega_t$) 的取值与

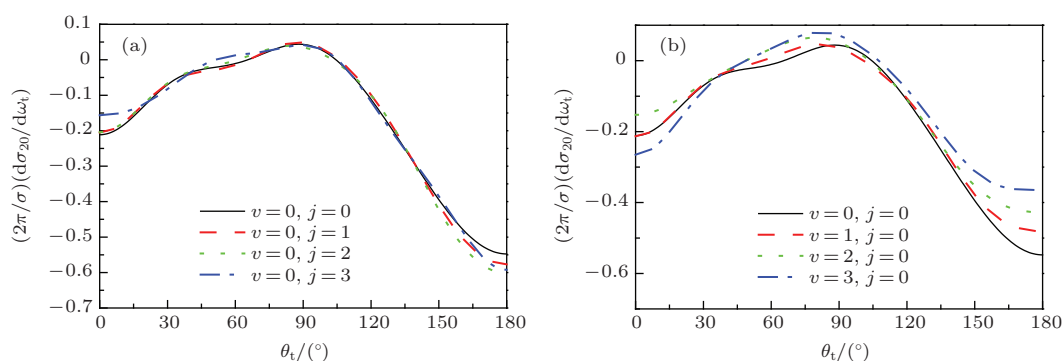


图6 (网刊彩色) C+NO($v = 0-3, j = 0-3$) \rightarrow CO+ N 反应的PDDCS($2\pi/\sigma$)($d\sigma_{20}/d\omega_t$) 分布 (a) 转动激发; (b) 振动激发

Fig. 6. (color online) The distribution of PDDCS($2\pi/\sigma$)($d\sigma_{20}/d\omega_t$) for C+NO ($v = 0-3, j = 0-3$) \rightarrow CO+ N reaction: (a) rotation excitation; (b) vibration excitation.

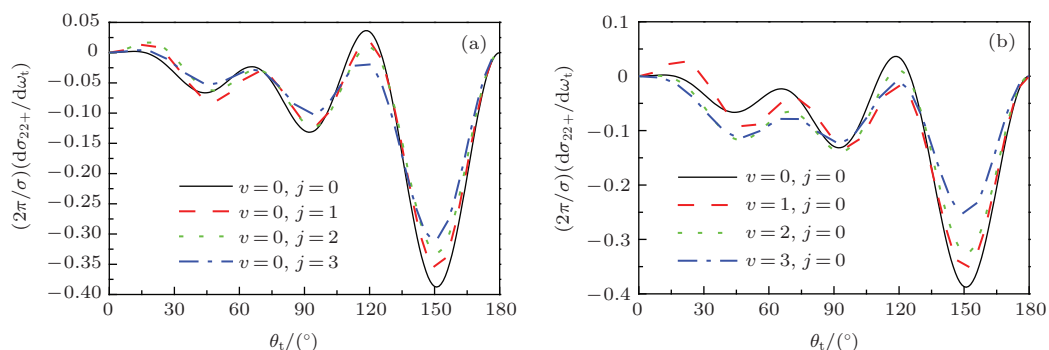


图7 (网刊彩色) C+NO($v = 0-3, j = 0-3$) \rightarrow CO+ N 反应的PDDCS($2\pi/\sigma$)($d\sigma_{22+}/d\omega_t$) 分布 (a) 转动激发; (b) 振动激发.

Fig. 7. (color online) The distribution of PDDCS($2\pi/\sigma$)($d\sigma_{22+}/d\omega_t$) for C+NO ($v = 0-3, j = 0-3$) \rightarrow CO+N reaction: (a) rotation excitation; (b) vibration excitation.

$\langle \sin^2 \theta_r \cos 2\varphi_r \rangle$ 相关, 取值为负时说明产物角动量 \mathbf{j}' 沿 y 轴取向, 取值为正时表明产物角动量 \mathbf{j}' 沿 x 轴取向. 从图 7(a) 和 (b) 中可以看出, 尽管反应物所处的转动和振动量子数不同, 但 PDDCS($2\pi/\sigma$)($d\sigma_{22+}/d\omega_t$) 的分布情况却十分相似. 图中显示在绝大部分角度范围内, PDDCS($2\pi/\sigma$)($d\sigma_{22+}/d\omega_t$) 的取值均为负值, 且在 150° 附近有一个峰值. 这说明绝大部分角度的散射产物角动量倾向于沿 y 轴取向, 散射角在 150° 时的产物沿 y 轴取向的程度最强.

众所周知, 在许多三原子反应中均存在非绝热耦合效应^[41], 如 $O+H_2$ ^[42], $S+H_2$ 反应^[43] 等. 在上述计算中, 我们仅考虑了 $C+NO$ 在单一势能面 $^4A''$ 上的反应, 而并未考虑与其他两个双重态势能面之间的非绝热耦合效应. 对于 $C+NO$ 反应, 反应体系包含三个较重的原子, 且线性的反应中间体 CNO , NCO , CON 为 Renner-Teller 分子且双重态存在简并, 而双重态与四重态可通过非绝热和自旋轨道耦合与对反应的标量和矢量性质起作用. 此外, 反应中选取的碰撞能也较低, 因此在反应中需要考虑非绝热效应的影响. 但到目前为止尚未有相关的研究报告, 我们期望本研究能够促进相关非绝热量子动力学研究工作的开展.

4 结 论

本文基于新的 $^4A''$ 势能面, 在碰撞能为 0.06 eV 时, 采用准经典轨线(QCT)方法, 对反应 $C(^3P)+NO(X^2\Pi) \rightarrow CO(X^1\Sigma^+)+N(^4S)$ 的立体动力学性质进行了理论计算. $p(\theta_r)$ 分布说明产物 CO 的角动量 \mathbf{j}' 沿着垂直于 \mathbf{k} 方向具有明显的取向分布. 描述反应物相对速度矢量 \mathbf{k} , 产物的相对速度矢量 \mathbf{k}' 与产物的转动角动量 \mathbf{j}' 三矢量相关 $P(\phi_r)$ 分布却是非对称的; 产物分子除存在取向外, 还有定向效应. 总体上转动和振动激发对取向影响较大而对定向影响较小. PDDCS($2\pi/\sigma$)($d\sigma_{00}/d\omega_t$) 显示产物以后向散射为主; PDDCS($2\pi/\sigma$)($d\sigma_{20}/d\omega_t$) 显示散射产物以后向散射产物的极化程度最强; PDDCS($2\pi/\sigma$)($d\sigma_{22+}/d\omega_t$) 说明产物角动量 \mathbf{j}' 沿 y 轴取向. 计算表明转动激发对极化微分截面影响较小而振动激发对上述三者影响较为明显.

参考文献

- [1] Boger G I, Sternberg A 2005 *Astrophys. J.* **632** 302
- [2] Glarborg P, Alzueta M U, K. Dam-Johansen, Miller J A 1998 *Combust. Flame.* **115** 1
- [3] Braun W, Bass A M, Davis D D, Simmons J D 1969 *Proc. R. Soc. A* **312** 417
- [4] Husain D, Kirsch L J 1971 *Chem. Phys. Lett.* **8** 543
- [5] Husain D, Young A N 1974 *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **71** 525
- [6] Becker K H, Brockmann K J, Wiesen P 1988 *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **84** 455
- [7] Dean A J, Hanson R K, Bowman C T 1991 *J. Phys. Chem.* **95** 3180
- [8] Naulin C, Costes M, Dorthe G 1991 *Chem. Phys.* **153** 519
- [9] Costes M, Naulin C, Ghanem N, Dorthe G 1993 *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89** 1501
- [10] Halvick P, Rayez J C, Evleth E M 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 728
- [11] Halvick P, Rayez J C 1989 *Chem. Phys.* **131** 375
- [12] Monnerville M, Halvick P, Rayez J C 1993 *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **89** 1579
- [13] Andersson S, Markovic N, Nyman G 2000 *Chem. Phys.* **259** 99
- [14] Andersson S, Markovic N, Nyman G 2000 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** 613
- [15] Andersson S, Markovic N, Nyman G 2003 *J. Phys. Chem. A* **107** 5439
- [16] Abrahamsson E, Andersson S, Nyman G, Markovic N 2008 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 4400
- [17] Abrahamsson E, Andersson S, Nyman G, Markovic N 2006 *Chem. Phys.* **324** 507
- [18] Frankcombe T J, Andersson S 2012 *J. Phys. Chem. A* **116** 4705
- [19] Han K L, He G Z, Lou N. Q 1989 *Chin. J. Chem. Phys.* **2** 323
- [20] Han K L, He G Z, Lou N Q 1993 *Chin. Phys. Lett.* **4** 517
- [21] Li R J, Han K L, Li F E, Lu R C, He G Z, Lou N Q 1994 *Chem. Phys. Lett.* **220** 281
- [22] Zhang W Q, Li Y Z, Xu X S, Chen M D 2010 *Chemical Physics*. **367** 115
- [23] Kong H, Liu X G, Xu W W, Liang J J, Zhang Q G 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6926 (in Chinese) [孔浩, 刘新国, 许文武, 梁景娟, 张庆刚 2009 物理学报 **58** 6926]
- [24] Liu S L, Shi Y 2011 *Chem. Phys. Lett.* **501** 197
- [25] Zhang W Q, Cong S L, Zhang C H, Xu X S, Chen M D 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 4192
- [26] Ma J J 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 023401 (in Chinese) [马建军 2013 物理学报 **62** 023401]
- [27] Bai M M, Ge M H, Yang H, Zheng Y J 2012 *Chin. Phys. B* **21** 123401
- [28] Duan Z X, Li W L, Qiu M H 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 144309
- [29] Ma J J, Cong S L 2009 *J. At. Mol. Phys.* **26** 1081
- [30] Ma J J, Zou Y, Liu H T 2013 *Chin. Phys. B* **22** 063402
- [31] Wei Q 2015 *Chin. Phys. Lett.* **32** 013101

- [32] Wang M L, Han K L, He G Z 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 5446
- [33] Wang M L, Han K L, He G Z 1998 *J. Phys. Chem. A* **102** 10204
- [34] Han K L, He G Z, Lou N Q 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 8699
- [35] Chen M D, Han K L, Lou N Q 2002 *Chem. Phys.* **283** 463
- [36] Chen M D, Han K L, Lou N Q 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 4463
- [37] Zhang X, Han K L 2006 *Int. J. Quantum Chem.* **106** 1815
- [38] Liu S L, Shi Y 2011 *Chin. Phys. B* **20** 013404
- [39] Tan R S, Liu X G, Hu M 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 073105 (in Chinese) [谭瑞山, 刘新国, 胡梅 2013 物理学报 **62** 073105]
- [40] Li X H, Wang M S, Pino H, Yang C L, Ma L Z 2009 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** 10438
- [41] Chu T S, Zhang Y, Han K L 2006 *Int. Rev. Phys. Chem.* **25** 201
- [42] Chu T S, Zhang X, Han K L 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 214301
- [43] Chu T S, Han K L, Schatz G C 2007 *J. Phys. Chem. A* **111** 8286

Exploring the stereodynamics of C (^3P) + NO ($\text{X}^2\Pi$) \rightarrow CO($\text{X}^1\Sigma^+$) + N(^4S) reaction on $^4\text{A}''$ potential energy surface*

Wei Qiang[†]

(Department of Applied Physics, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

(Received 27 February 2015; revised manuscript received 12 May 2015)

Abstract

Studies on the dynamical stereochemistry of the titled reaction are carried out by the quasi-classical trajectory (QCT) method based on a new accurate $^4\text{A}''$ potential energy surface constructed by Abrahamsson and coworkers (Abrahamsson E Andersson S, Nyman G, Markovic N 2008 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 4400) at a collision energy of 0.06 eV. The distribution $p(\theta_r)$ of the angle between $\mathbf{k}-\mathbf{j}'$ and the angle distribution $P(\phi_r)$ in terms of $\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{j}'$ correlation have been calculated. Results indicate that the rotational angular momentum vector \mathbf{j}' of CO is preferentially aligned perpendicular to \mathbf{k} and also oriented with respect to the $\mathbf{k}-\mathbf{k}'$ plane. Three polarization-dependent differential cross sections $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_t)$, $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_t)$, and $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_t)$ have also been calculated. The preference of backward scattering is found from the results of $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_t)$. The behavior of $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_t)$ shows that the variation trend is opposite to that of $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_t)$, which indicates that \mathbf{j}' is preferentially polarized along the direction perpendicular to \mathbf{k} . The value of $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_t)$ is negative for all scattering angles, indicating the marked preference of product alignment along the y -axis. Furthermore, the influences of initial rotational and vibrational excitation on the reaction are shown and discussed. It is found that the initial vibrational excitation and rotational excitation have a larger influence on the alignment distribution of \mathbf{j}' but a weaker effect on the orientation distribution of \mathbf{j}' in the titled reaction. The influence of the initial vibrational excitation on the three polarization-dependent differential cross sections of product CO is stronger than that of the initial rotational excitation effect.

Keywords: stereodynamics, quasi-classical trajectory method, rotational excitation, vibrational excitation

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

DOI: 10.7498/aps.64.173401

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11204392), and the Scientific and Technological Research Program of Chongqing Municipal Education Commission, China (Grant No. KJ1400920).

[†] Corresponding author. E-mail: qiangwei@cqut.edu.cn