



$C^+ + H_2$ 反应的动力学研究：基于一个新构建的势能面

李文涛 袁美玲 王杰敏

Dynamics of $C^+ + H_2$ reaction based on a new potential energy surface

Li Wen-Tao Yuan Mei-Ling Wang Jie-Min

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 71, 093402 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20212241

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212241>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

$C^+ + H_2$ 反应的动力学研究: 基于一个新构建的势能面*

李文涛¹⁾²⁾ 袁美玲³⁾ 王杰敏^{1)†}

1) (洛阳师范学院物理与电子信息学院, 洛阳 471934)

2) (潍坊科技学院通识学院, 寿光 262700)

3) (枣庄学院人工智能学院, 枣庄 277160)

(2021 年 12 月 3 日收到; 2021 年 12 月 14 日收到修改稿)

采用一种明显依赖于电子-电子距离的多参考组态相互作用方法, 结合 ACVQZ 基组进行了 CH_2^+ 体系的从头算计算. 采用置换不变多项式神经网络方法对从头算得到的 18222 个单点能进行了拟合. 此外, 将势能面的特征与可得到的实验结果和理论结果进行了比较. 结果表明新构建的势能面比以往的势能面更加精确. 基于新构建的势能面, 采用准经典轨线方法进行了 $C^+ + H_2$ 反应的动力学计算, 报道了积分截面和微分截面等动力学信息, 并与之前的理论结果进行了比较. 动力学结果表明在反应过程中插入反应机理占据主导地位.

关键词: CH_2^+ 体系, 势能面, 积分截面, 微分截面

PACS: 31.50.Bc, 31.15.xv, 82.30.Cf

DOI: 10.7498/aps.71.20212241

1 引言

自 1941 年 Douglas 和 Herzberg^[1] 在星际介质中发现 CH^+ 离子的高丰度含量后, CH^+ 离子受到了大量的实验^[2-6] 和理论^[7-29] 研究. CH^+ 离子是高活性的, 在宇宙环境中很容易与电子、氢原子、氢分子等发生反应, 从而被迅速破坏掉. 因此, CH^+ 离子在宇宙中的高丰度就变得难以解释, 这也是现代天体物理学中的一个难题. 为解释其在宇宙中高丰度的现象, 在接下来的几十年中, 人们对 CH^+ 离子的形成和破坏机制进行了广泛的研究. 在实验方面, 1997 年, Hierl 等^[2] 采用高温流动余热装置测量了 $C^+(^2P)$ 和 H_2 分子及其同位素 D_2 分子反应在 400—1300 K 内的热速率常数. 实验结果表明, 反应物分子的转动和平动能对反应的影响

类似, 而反应物分子的振动激发对反应的影响远大于平动能和转动能. 与反应物的振动基态 $v = 0$ 比较, $v = 1$ 的振动激发, 使 H_2 分子速率常数增大大约 1000 倍, 使 D_2 分子速率常数增大大约 6000 倍. 2011 年, Plasil 等^[3] 采用温度可变的 22 极离子阱和冷喷氢原子束, 研究了 CH^+ 离子与 H 原子的碰撞反应. 他们报道了该反应在 10—1000 K 温度范围内的速率常数, 发现当温度低于 100 K 时, 速率常数会出现一个迅速的下降. 这说明非转动的 CH^+ 离子在低温情况下很难与 H 原子发生碰撞反应.

在理论方面, 大量的理论研究者采用构建高精度势能面并进行动力学计算的方式来获得指定电子态的速率常数. 2005 年, Stoecklin 和 Halvick^[7] 采用多项式拟合的方法构建了 CH_2^+ 体系的基态势能面, 并基于该势能面采用 RIOSA-NIP 方法计算了 $H + CH^+$ 反应的反应概率、积分截面和

* 山东省自然科学基金 (批准号: ZR2021MA076) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wangjiemin_1980@163.com

速率常数. 2007 年, Halvick 等^[8] 基于该势能面采用准经典轨线方法 (quasiclassical trajectory method, QCT) 和相空间理论重新研究了 $H + CH^+$ 反应, 并报道了该反应的速率常数. 2013 年, Zanchet 等^[9] 基于该势能面采用含时量子波包方法研究了 $C^+ + H_2$ 反应, 并报道了该反应量子态分辨的速率常数. 2011 年, Warmbier 和 Schneider^[10] 报道了 CH_2^+ 体系的一个新势能面. 他们采用 AVTZ 和 AVQZ 基组和多参考组态相互作用方法 (multi-reference configuration interaction method, MRCI) 进行了从头算计算. 此外, 基于该势能面还采用了 QCT 方法和 ABC 非含时的量子方法对 $H + CH^+$ 反应进行了动力学计算, 并报道了积分截面和速率常数等动力学信息. 2015 年, Li 等^[11] 采用 MRCI 方法和 AV6Z 基组进行了高精度的从头算计算, 并采用多项式拟合的方法构建了 CH_2^+ 体系高精度的势能面. 该势能面得到广泛的应用. Guo 等^[12], Sundaram 等^[13–15] 和 Wu 等^[16] 采用该势能面对 $H + CH^+$ 反应及其逆反应进行了动力学计算并报道了积分截面、速率常数等动力学信息. 最新的势能面是由 Guo 等^[17] 构建的, 在从头算计算中, 他们把基组外推到了完全基组极限, 同样采用多项式拟合的方法构建了新的势能面.

综上所述, 研究者们对 CH_2^+ 体系进行了大量的理论研究. 大部分势能面都是采用多项式拟合的方式构建的, 而神经网络拟合方法与传统的拟合方法相比具有精度高、运算快的优势. 本文的目标就是构建更高精度的势能面并在其基础上进行动力学计算.

2 势能面

2.1 从头算计算

本文采用 Molpro 程序包进行从头算计算, 并且对所有的构型都采用了 C_s 对称性. 在从头算计算中, 采用了一种明显依赖于电子-电子距离的内收缩多参考组态相互作用方法 (MRCI-F12)^[30]. 此外, 对 C^+ 离子和 H 原子采用了 ACVQZ 相关一致基组^[31,32]. 对于所有构型, 首先执行包含 4 个等权重电子态 (3 个 $^2A'$, 1 个 $^2A''$) 的态平均完全活化空间自洽场 (state average-complete active space self-consistent field, SA-CASSCF)^[33,34] 计算, 然后利用 SA-CASSCF 计算提供的参考波函数进行了

MRCI-F12 计算. 为了补偿高阶截断误差, 计算中考虑了 Davidson 修正. 在计算中采用雅克比坐标来排布空间格点 (R_Q, R_{HH}, α). 其中, R_Q 是 C^+ 离子到 H_2 分子的中心距离, 在 0.6–25 Bohr 的范围内放置 55 个非均匀格点; R_{HH} 是 H_2 分子的键长, 在 0.6–25 Bohr 的范围内放置 56 个非均匀格点; α 是 R_Q 和 R_{HH} 之间的夹角, 其变化范围是 1° 到 89° , 间隔为 15° . 在拟合过程中, 删掉了能量高于基态最低能量 10 eV 的从头算能量点. 最终, 在拟合过程中采用了 18222 个从头算能量点.

2.2 势能面拟合

置换不变多项式神经网络 (permutative invariant polynomial-neuronal network, PIP-NN)^[35,36] 方法已经广泛地应用于势能面构建, 例如 $H + HBr$ ^[37] 和 $K + H_2$ 反应^[38] 等. 在此, 简要地介绍一下 PIP-NN 方法. 众所周知, 神经网络方法由 3 个部分组成, 即输入端、隐藏层、输出端. 对于输入端, 为了避免在边界处一阶导数不连续, 采用 PIP 方法对雅克比坐标进行如下变换:

$$G_1 = \frac{P_{CH_a^+} + P_{CH_b^+}}{2}, \quad (1)$$

$$G_2 = P_{CH_a^+} \cdot P_{CH_b^+}, \quad (2)$$

$$G_3 = P_{HH}, \quad (3)$$

式中, $P_{CH_a^+} = 1/R_{CH_a^+}$, $P_{CH_b^+} = 1/R_{CH_b^+}$, $P_{HH} = 1/R_{HH}$, 其中 R_{HH} 为氢分子之间的键长, $R_{CH_a^+}$, $R_{CH_b^+}$ 为 CH^+ 分子的键长. 在计算中, 采用了 2 个隐藏层, 每个隐藏层包含 15 个神经元. 此外, Levenberg-Marquardt 方法^[39] 用来训练神经网络. 神经网络的表达式为

$$V_{CH_2^+} = \sum_{k=1}^{15} w_k^3 \cdot f^2 \cdot \left[\sum_{j=1}^{15} w_j^2 \cdot f^1 \times \left(\sum_{i=1}^{N_{tot}} w_i^1 \cdot G_i + b_j^1 \right) + b_k^2 \right] + b_1^3, \quad (4)$$

其中, N_{tot} 是从头算能量点的个数; w_i^1 , w_j^2 和 w_k^3 是连接权重; b_1^3 , b_k^2 和 b_j^1 是相位; f^1 和 f^2 是训练函数, 其数学表达式为

$$f(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}}. \quad (5)$$

过拟合问题一直是神经网络方法中的一个棘手问题, 为了避免过拟合的发生, 将输入数据随机

分为 3 个部分, 即训练部分 (90%)、测试部分 (5%) 和验证部分 (5%). 采用均方根误差 (root mean square error, RMSE) 来测试势能面的精确度, 它的表达式为

$$y_{\text{RMSE}} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i^{\text{output}} - y_i^{ab})^2}, \quad (6)$$

其中, N 是总的能量点个数, y_i^{output} 是拟合值, y_i^{ab} 是从头算能量. 对于本文的 CH_2^+ 体系, 拟合 RMSE 仅为 1.27 meV.

2.3 势能面特征

测试势能面的精确程度的一个有效途径就是将计算得到的光谱常数与实验进行比对. 当第 3 个原子远离另外两个原子中心距离为 30 Bohr 时, 改变另外两个原子之间的间距, 就可以在势能面上得到 CH^+ 和 H_2 分子的势能曲线. 将该曲线用最小二乘法拟合得到光谱常数, 与实验结果和其他理论结果一并列入到了表 1 中.

如表 1 所列, 本文拟合得到的 CH^+ 和 H_2 分子的光谱数据与实验值十分吻合. 对于 CH^+ 离子, 平衡核间距 r_e 、谐振频率 ω_e 、离解能 D_e 与实验值的差距仅为 0.001 Bohr, 2.75 cm^{-1} , 3 meV. 对于 H_2 分子, 平衡核间距 r_e 与实验结果一致, 谐振频率 ω_e 和离解能 D_e 与实验值的差距为 6.42 cm^{-1}

和 5 meV. 实验与理论的微小差距说明新构建的势能面很好地描述了当第 3 个原子远离另外两个原子时的势能曲线.

图 1 和图 2 展示了这个新构建的 CH_2^+ 势能面的主要地形特征. 由图 1 可知, 在研究涉及的空间范围内等势线正确并光滑, 其等势线对应反应过程中一些主要的驻点. 图 1(a) 描述了键角 $\angle \text{HC}^+\text{H} = 136.68^\circ$ 时, R_{CH^+} 键伸缩的等势线图. 很明显, 图 1(a) 中有一个很深的势阱, 对应整个势能面的最低能量点, 对应的结构为 $R_{\text{CH}^+} = 2.08$ Bohr, $R_{\text{HH}} = 3.866$ Bohr, 相比 $\text{C}^+ + \text{H}_2$ 通道的能量, 势阱的深度约为 4.30 eV. 图 1(b) 描述了 C^+ 离子垂直接近 H_2 分子中心点过程的等势线. 可看到两个驻点分别对应于局域最小值和整体最小值. 其中局域最小值的构型为 $R_{\text{CH}^+} = 2.602$ Bohr, $R_{\text{HH}} = 1.695$ Bohr. 图 2(a) 给出了当 CH^+ 离子处于平衡核间距的构型下, H 原子围绕 CH^+ 离子运动的等势线图. 在 C^+ 离子一侧有一个明显的深势阱. 当 H 原子在 $\angle \text{HQC}^+ = 0^\circ - 60^\circ$ 范围接近 CH^+ 离子时, 很容易被该势阱捕获, 从而形成长寿命的中间产物. 图 2(b) 给出了当 H_2 分子处于平衡键长时, C^+ 离子围绕 H_2 分子的等势线图. 在 90° 附近有一个明显的深势阱. 可以预见: 当 C^+ 离子接近 H_2 分子时, 很可能被该势阱吸引, 从而进入 T 型结构; 对于 $\text{C}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}^+ + \text{H}$ 反应, 插入反应机理对该反应起着重要作用.

表 1 CH^+ 和 H_2 分子的光谱常数
Table 1. Spectroscopic constants of the CH^+ and H_2 molecules.

	r_e /Bohr	ω_e / cm^{-1}	$\omega_e x_e$ / cm^{-1}	β_e / cm^{-1}	α_e / cm^{-1}	D_e /eV
$\text{CH}^+(X^1\Sigma^+)$						
本文结果	2.136	2860.31	59.32	14.217	0.501	4.257
理论 ^[11]	2.136	2853.03	58.52	14.201	0.489	4.252
理论 ^[25]	2.136	2851.0	58.1	14.199	0.489	4.244
理论 ^[26]	2.144	2849.03	66.45	14.094	0.490	
理论 ^[17]	2.135	2861.95	59.63	14.311	0.447	4.257
实验 ^[40]	2.137	2857.56	59.32	14.178	0.495	4.26
$\text{H}_2(X^1\Sigma_g^+)$						
本文结果	1.401	4407.63	139.43	60.85	3.012	4.751
理论 ^[17]	1.401	4404.61	126.64	60.861	2.233	4.749
理论 ^[27]	1.401	4403.60	126.60	60.864	2.232	4.748
理论 ^[28]	1.403	4395.22	126.12	60.735	2.221	4.748
理论 ^[29]	1.401	4389.66	121.56	60.826	3.162	4.711
实验 ^[41]	1.401	4401.21	121.33	60.853	3.062	4.746

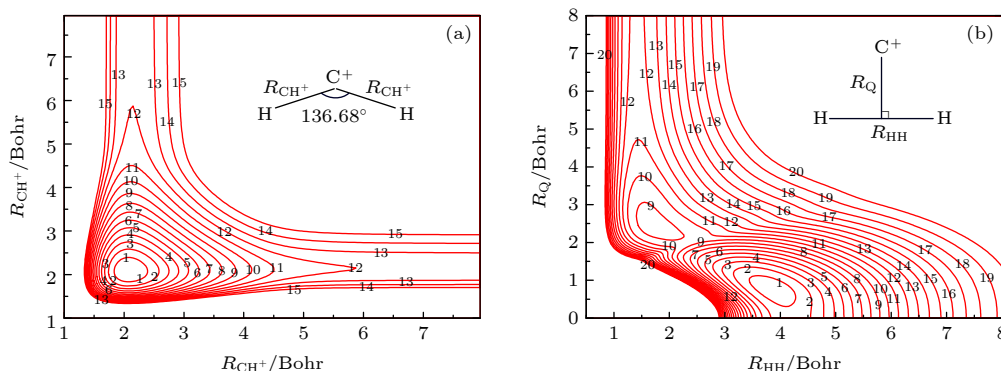


图 1 (a) 键角在 136.68° 时, 化学键伸缩的等势线图 (等势线的起点为 -9.1 eV, 间隔为 0.4 eV); (b) C^+ 离子以 C_{2v} 对称性接近 H_2 分子中心的等势线图 (等势线的起点为 -9.1 eV, 间隔为 0.37 eV)

Fig. 1. (a) Contour plot for chemical bond stretching, in which the angle is fixed at 136.68° (Contours starting at -9.1 eV and equally spaced by 0.4 eV); (b) contour plot for the C^+ ion approach to the midpoint of H_2 molecule in the C_{2v} symmetry (Contours starting at -9.1 eV and equally spaced by 0.37 eV).

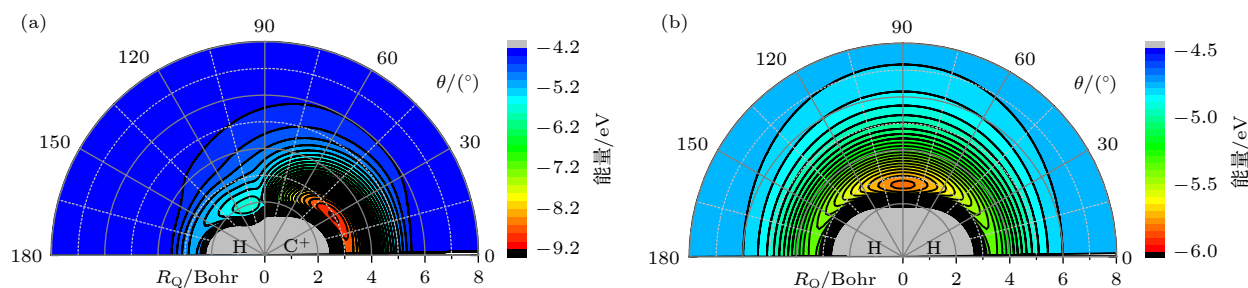


图 2 (a) 当 $R_{CH^+} = 2.136$ Bohr 时, H 原子绕 CH^+ 离子运动的等势线; (b) 当 $R_{HH} = 1.401$ Bohr 时, C^+ 离子围绕 H_2 分子运动的等势线.

Fig. 2. (a) Contour plot for the H atom moves around CH^+ ion at the bond distance $R_{CH^+} = 2.136$ Bohr; (b) contour plot for C^+ ion moves around H_2 molecule at its equilibrium geometry $R_{HH} = 1.401$ Bohr.

图 3 给出了 CH_2^+ 体系基态势能面在不同角度下的最小能量路径, 为了与之前的理论结果进行比较, Li 等^[11] 的结果也列入了图中. 如图 3 所示, $H + CH^+$ 通道的能量设置为 0. 很明显, $C^+ + H_2 \rightarrow CH^+ + H$ 反应是一个吸热反应, 在不考虑零点能的情况下, 其吸热能约为 0.5 eV, 这与 Li 等^[11] 报道的结果十分接近. 此外, 在小角度时, 能量路径上存在两个势阱, 分别位于势垒的两侧. 然而随着角度的增加, 势垒消失, 势阱变为一个, 并且势阱的深度持续变浅. 角度为 180° 时, 在能量路径上出现了一个微小势垒, 该势垒的高度几乎与 $H + CH^+$ 通道齐平. 此外, Li 等^[11] 的最小能量路径与本文的最小能量路径基本一致, 一些细微的差别可能是因为使用不同的拟合方法导致的.

3 动力学

为了进一步验证势能面的准确性, 基于新构建

的势能面, 采用 QCT^[42] 对 $C^+ + H_2$ 反应以 0.05 eV 的步长, 在 0.4 — 1.0 eV 的碰撞能范围内进行了动力学计算. 当入射 C^+ 原子与 H_2 分子的质心的距离小于 8 Å 时, 轨线开始计算, 并且对于每一个能量随机采样 1×10^5 条轨线. 在轨线的计算中, 为了确保数值的稳定性, 采用的积分步长为 0.02 fs. 在正式开始计算之前, 对于每一个能量点, 需要对最大碰撞参数 b_{\max} 进行调节. 在本文的计算中, 采取测试的轨线数目为 5×10^3 条, 在测试过程中逐渐增大 b_{\max} 直至没有反应轨线出现. 在积分截面和微分截面的计算中, 碰撞参数 b 在 0 和最大碰撞参数 b_{\max} 之间随机取值. 当产物分子之间的距离大于 8 Å 时, 轨线终止计算. 积分截面和微分截面可以通过下列公式得到:

$$\sigma = \frac{R_{\text{tra}}}{N_{\text{tra}}} \cdot \pi \cdot b_{\max}^2, \quad (7)$$

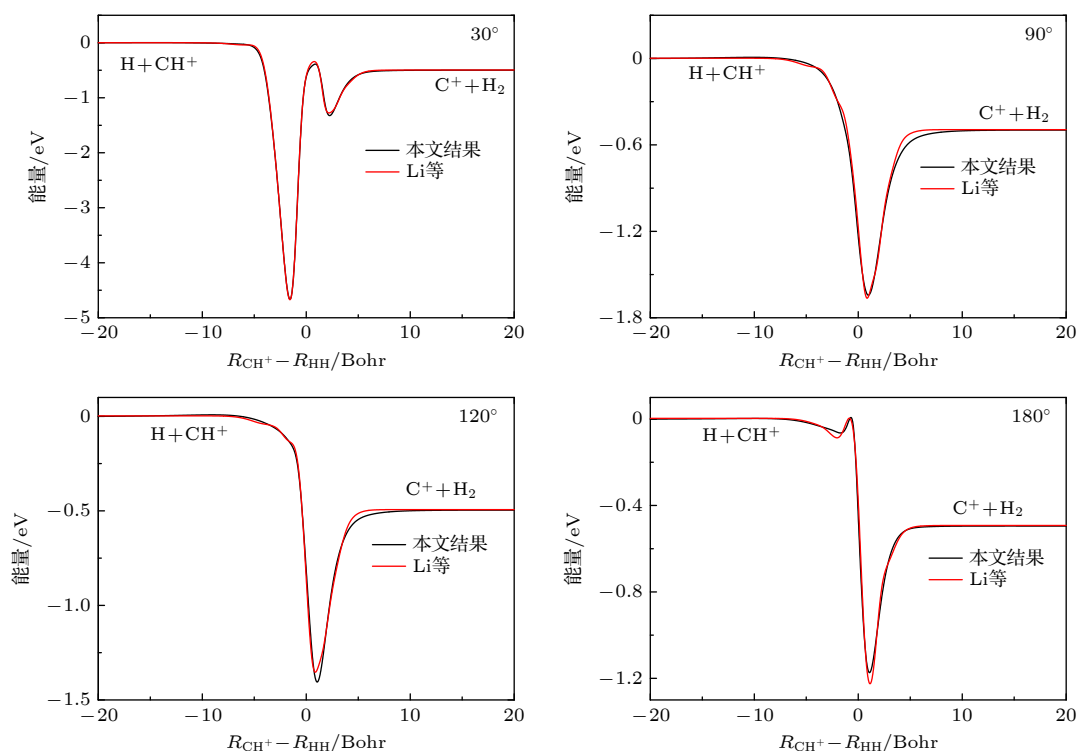


图 3 CH_2^+ 势能面不同角度的最小能量路径以及来自文献 [11] 的理论结果

Fig. 3. The minimum energy paths of the CH_2^+ potential energy surface at different angles along with the results obtained from Ref. [11].

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{R_{\text{tra}}}{N_{\text{tra}}} \cdot \frac{b_{\text{max}}^2}{2\sin(\pi\Delta\theta/180)} \cdot \frac{N_\theta}{\pi}, \quad (8)$$

其中, R_{tra} 是反应轨线数目, N_{tra} 是总轨线数目, $\Delta\theta$ 是角度步长, N_θ 是角方向格点数目.

图 4 给出了 $\text{C}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{CH}^+$ 反应的积分截面. 为了便于与之前的理论结果进行比较, Guo 等 [12] 和 Herráez-Aguilar 等 [18] 的结果也列入到了图中. 如图 4 所示, 积分截面的大小随着碰撞能的增加而增大, Guo 等 [12] 和 Herráez-Aguilar 等 [18] 的结果与本文结果具有相同的趋势. 尽管如此, 本文的结果与 Guo 等 [12] 和 Herráez-Aguilar 等 [18] 的结果之间还存在着明显的不同. Herráez-Aguilar 等 [18] 的结果是基于 Warmbier 和 Schneider [10] 的势能面, 采用 QCT 得到的. 与本文的结果比较, 在研究的碰撞能范围内, 本文的结果明显大于 Herráez-Aguilar 等 [18] 的结果, 这是因为在计算中采用了不同的势能面. Guo 等 [12] 的结果是基于 Li 等 [11] 的势能面, 采用含时量子波包方法计算得到的. 然而在他们的计算中, 对角动量 J 在 z 轴方向上的投影进行了截断 ($K_{\text{block}} = 20$). 对于固定的 J 值, 完全的科里奥利耦合计算在 z 轴方向上的投影应为 $J + 1$, 这表明 Guo 等 [12] 的结果在 $J \geq 20$ 时就可能得不到收敛的动力学结果. 因此, Guo 等 [12] 的结

果很可能在低能处是收敛的, 而对于较高的碰撞能, 他们的结果很可能不收敛. 本文采用的 QCT 方法不能考虑低能处的量子效应, 因此, 在低能处, 本文的结果与 Guo 等 [12] 的结果有一些差距. 在高能处, 量子效应变得不那么明显, 量子结果应与 QCT 结果取得类似的结果. 然而, Guo 等 [12] 的结果与本文的 QCT 结果依然存在着较大的差距, 这可能是因为 Guo 等 [12] 截断了 J 在 z 轴方向上的投影, 从而导致量子结果不收敛.

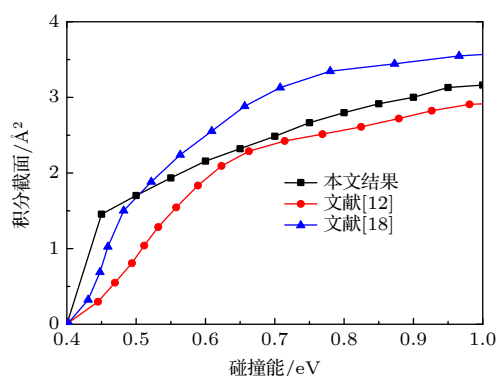


图 4 $\text{C}^+ + \text{H}_2$ 反应碰撞在 0.4—1.0 eV 范围内的积分截面以及文献 [12, 18] 的结果

Fig. 4. Integral cross section of $\text{C}^+ + \text{H}_2$ reaction in the collision energy range from 0.4 to 1.0 eV along with the values obtained from Ref. [12, 18].

图 5 给出了 $C^+ + H_2 \rightarrow H + CH^+$ 反应在不同碰撞能下的微分截面. 从图 5 不难看出, 对于所有能量点, 散射信号都集中在 0° 和 180° 附近, 并且前后向对称. 这说明, 在反应过程中插入反应机理占据主导地位. 反应路径上的深势阱 (图 3) 支持长寿命的束缚态和准束缚态, 从而使得产物可以到达任何可接触到的通道.

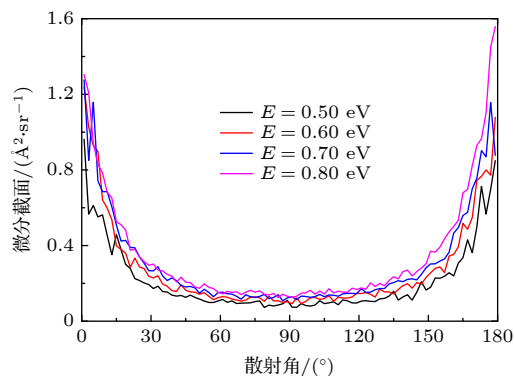


图 5 $C^+ + H_2$ 反应若干碰撞能下的微分截面

Fig. 5. Differential cross sections of the $C^+ + H_2$ reaction at several collision energies.

4 结 论

本文采用 PIP-NN 构建了 CH_2^+ 体系基态势能面, 使用 MRCI-F12 方法结合 ACVQZ 基组, 对 CH_2^+ 体系进行了从头算计算, 详细描述了势能面的特征, 并与之前的理论报道进行了详细的比较. 结果表明, 新构建的势能面足够精确, 可以用于 CH_2^+ 体系一切类型的动力学计算. 为了进一步验证新构建势能面的准确性, 基于新构建的势能面, 采用 QCT 在 0.4—1.0 eV 的碰撞能范围内对 $C^+ + H_2 \rightarrow H + CH^+$ 反应进行了计算. 报道了总积分截面和微分截面, 并与之前的理论结果进行了比较. 对于积分截面, 本文的结果大体上与之前的理论结果保持一致. 微分截面的结果表明插入反应机理在反应过程中占据主导地位.

参考文献

- [1] Douglas A E, Herzberg G 1941 *Astrophys. J.* **94** 381
- [2] Hierl P M, Morris R A, Viggiano A A 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 10145
- [3] Plasil R, Mehner T, Dohnal P, Kotrik T, Glosik J, Gerlich D 2011 *Astrophys. J.* **737** 60
- [4] Armentrout P B 2000 *Int. J. Mass Spect.* **200** 219
- [5] Luca A, Borodi G, Gerlich D 2006 *Photonic, Electronic and Atomic Collisions* (Singapore: World Scientific)
- [6] Federer W, Villinger H, Howorka F, Lindinger W, Tosi P, Bassi D, Ferguson E 1984 *Phys. Rev. Lett.* **52** 2084
- [7] Stoecklin T, Halvick P 2005 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** 2446
- [8] Halvick P, Stoecklin T, Larrégaray P, Bonnet L 2007 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9** 582
- [9] Zanchet A, Godard B, Bulut N, Roncero O, Halvick P, Cernicharo J 2013 *Astrophys. J.* **766** 80
- [10] Warmbier R, Schneider R 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 10285
- [11] Li Y Q, Zhang P Y, Han K L 2015 *J. Chem. Phys.* **142** 124302
- [12] Guo J, Zhang A J, Zhou Y, Liu J Y, Jia J F, Wu H S 2017 *Chem. Phys. Lett.* **689** 121
- [13] Sundaram P, Manivannan V, Padamanadan R 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 20172
- [14] Sundaram P, Padamanadan R 2018 *J. Chem. Phys.* **148** 164306
- [15] Sundaram P, Padamanadan R 2020 *J. Phys. B-At. Mol. Opt.* **53** 105201
- [16] Wu H, Duan Z, Chen G 2020 *Chem. Phys. Lett.* **755** 137783
- [17] Guo L, Ma H Y, Zhang L L, Song Y Z, Li Y Q 2018 *RSC Adv.* **8** 13635
- [18] Herráez-Aguilar D, Jambrina P G, et al. 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 24800
- [19] Werfelli G, Halvick P, Honvault P, Kerkeni B, Stoecklin T 2015 *J. Chem. Phys.* **143** 114304
- [20] Bovino S, Grassi T, Gianturco F A 2015 *J. Phys. Chem. A* **119** 11973
- [21] Faure A, Halvick P, Stoecklin T, et al. 2017 *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **469** 612
- [22] Guo L, Yang Y F, Fan X X, Ma F C, Li Y Q 2017 *Commun. Theor. Phys.* **67** 549
- [23] Gerlich D, Horning S 1992 *Chem. Rev.* **92** 1509
- [24] Gerlich D, Borodi G, Luca A, Mogo C, Smith M 2011 *Z. Phys. Chem.* **225** 475
- [25] Biglari Z, Shayesteh A, Maghari A 2014 *Comput. Theor. Chem.* **1047** 22
- [26] Reddy R R, Nazeer A Y, Rama G K, Baba B D 2004 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **85** 105
- [27] Varandas A J C 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 3524
- [28] Song Y Z, Zhang Y, Zhang L L, Gao S B, Meng Q T 2015 *Chin. Phys. B* **24** 063101
- [29] Yang C L, Huang Y J, Zhang X, Han K L 2003 *J. Mol. Struct.: Theochem.* **625** 289
- [30] May A J, Valeev E F, Polly R, Manby F R 2005 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** 2710
- [31] Dunning T H 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 1007
- [32] Kendall R A, Dunning T H, Harrison R J 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 6796
- [33] Werner H J, Knowles P J 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 5053
- [34] Knowles P J, Werner H J 1985 *Chem. Phys. Lett.* **115** 259
- [35] Jiang B, Li J, Guo H 2016 *Int. Rev. Phys. Chem.* **35** 479
- [36] Jiang B, Guo H 2013 *J. Chem. Phys.* **139** 054112
- [37] Li W T, He D, Sun Z G 2019 *J. Chem. Phys.* **151** 185102
- [38] Li W T, Wang X M, Zhao H L, He D 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 16203
- [39] Hagan M T, Menhaj M B 1994 *IEEE Trans. Neural Netw. Learn. Syst.* **5** 989
- [40] Hakalla R, Kępa R, Szajna W, Zachwieja M 2006 *Eur. Phys. J. D* **38** 481
- [41] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure IV: Constants of Diatomic Molecules*

Dynamics of $\text{C}^+ + \text{H}_2$ reaction based on a new potential energy surface^{*}

Li Wen-Tao¹⁾²⁾ Yuan Mei-Ling³⁾ Wang Jie-Min^{1)†}

1) (*College of Physics and Electronic Information, Luoyang Normal University, Luoyang 471934, China*)

2) (*College of General Education, Weifang University of Science and Technology, Shouguang 262700, China*)

3) (*School of Artificial Intelligence, Zaozhuang University, Zaozhuang 277160, China*)

(Received 3 December 2021; revised manuscript received 14 December 2021)

Abstract

The multi-reference interaction method is explicitly dependent on the electron-electron distance, and ACVQZ basis set is used in the *ab initio* calculation. The potential energy surface (PES) is fitted by using the permutation invariant polynomial neural network method based on 18222 *ab initio* points. In addition, the topographical features of the PES are compared with available theoretical and experimental data. The results indicate that the present PES is more accurate and can be applied to any type of dynamic study. In order to validate the PES, the dynamic study of the $\text{C}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{CH}^+$ reaction is carried out by using the quasi-classical trajectory method in a collision energy range of 0.4–1.0 eV. The integral cross sections and differential cross sections are calculated and compared with previous theoretical studies. For the integral cross section, the present results are, in general, in good agreement with previous theoretical studies, both of which increase with collision energy increasing. The forward and backward symmetric differential cross sections indicate that the “complex-forming” mechanism plays a dominant role in the reaction.

Keywords: CH_2^+ system, potential energy surface, integral cross section, differential cross section

PACS: 31.50.Bc, 31.15.xv, 82.30.Cf

DOI: 10.7498/aps.71.20212241

^{*} Project is supported by Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. ZR2021MA076).

[†] Corresponding author. E-mail: wangjiemin_1980@163.com