

[研究简报]

# HO + CH<sub>4</sub> → H<sub>2</sub>O + CH<sub>3</sub> 反应的偏分势能面 与散射共振态理论研究

路 熙<sup>1</sup>, 王华阳<sup>2</sup>, 蔡政亭<sup>1</sup>, 冯大诚<sup>1</sup>

(1. 山东大学理论化学研究所, 济南 250100; 2. 鲁东大学物理与电子工程学院, 烟台 264025)

**关键词** HO + CH<sub>4</sub> → H<sub>2</sub>O + CH<sub>3</sub> 反应; Feshbach 共振; 偏分势能面; 瞬时碰撞络合物; 振动动力学  
**中图分类号** O641      **文献标识码** A      **文章编号** 0251-0790(2007)10-1981-03

反应共振或 Feshbach 共振是化学反应动力学中最有吸引力的现象之一<sup>[1]</sup>. 在 20 世纪 70 年代, Schatz 等<sup>[2]</sup>用量子散射理论计算预言过基元化学反应中存在共振现象; 在实验方面, Neumark 等<sup>[3]</sup>利用过渡态活化络合物前驱负离子的高分辨光分离光谱研究三原子反应中的共振, 例如, I + HI → IH + I 反应; Liu 等<sup>[4]</sup>用交叉分子束装置测量激发函数(即积分截面随碰撞能的变化曲线)研究了若干基元化学反应中的共振现象. Schatz<sup>[5]</sup>称上述研究是分子反应动力学领域的重大进展. 但上述理论和实验研究的对象仅限于原子 + 双原子分子反应体系.

Zare<sup>[6]</sup>认为化学反应共振仅出现在简单化学反应中的观点是错误的, 多原子分子化学反应甚至生物大分子反应同样存在共振现象. 例如, 累积在生命体细胞中的能量的一大部分能够通过电离辐射产生二次电子, 这些电子的能量即使在不能引发电离的情形下仍然可以导致 DNA 的单链和双链的断裂, 这个断裂过程就是由在局域含氮 DNA 上的短寿命的复合物态(即共振态)的衰减引起的. 但是对多原子反应中的共振态研究十分困难, 直到 2004 年才由 Liu 等<sup>[1]</sup>用交叉分子束方法研究了 F + CH<sub>4</sub> → HF + CH<sub>3</sub> 反应中的共振.

我们<sup>[7]</sup>用 *ab initio* 方法构建了该体系的偏分势能面, 并用其研究了该体系中散射共振态的形成机理, 估算了第一共振态寿命.

HO + CH<sub>4</sub> → H<sub>2</sub>O + CH<sub>3</sub> 是另一个受关注的多原子反应, Vaghjani 和 Ravishankara<sup>[8]</sup>, Dunlop 和 Tully<sup>[9]</sup>, Sharkey 和 Smith<sup>[10]</sup>都对其进行了实验研究. Clary 等<sup>[11]</sup>进行了量子散射理论计算研究, 但他们的理论计算研究采取了简化的反应模型 QH(*v*) + HO(*j*) → Q + H<sub>2</sub>O(*m, n*), 即将 CH<sub>3</sub> 视为原子 Q, 在反应前后构型保持不变, 同时对于 OH 则只考虑了转动, 势能面也只有 3 个自由度. 显然, 这样的处理丢弃了许多自由度, 而这些自由度对反应动力学行为的影响是不可忽视的.

## 1 理论计算方法

本文在 MP2/6-311 + +g\*\* 水平下计算得到反应的过渡态(图 1), 同时构建了偏分势能面(图 2). 用偏分势能面{构建方法见文献[7],  $V(s) = V_{\text{mep}}(s) + \varepsilon_n(s)$ , 其中  $n$  为振动量子数,  $\varepsilon_n(s)$  为体系的振动能级随反应坐标  $s$  的变化,  $V_{\text{mep}}(s)$  为最低能量反应途径, 相应的计算结果见图 2} 研究 HO + CH<sub>4</sub> → H<sub>2</sub>O + CH<sub>3</sub> 反应中散射共振态的形成机理并估算共振寿命.

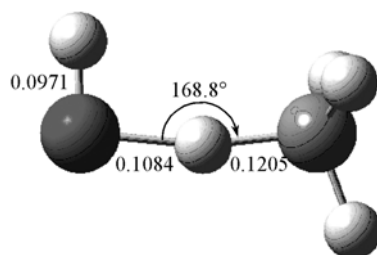


Fig. 1 Structure of the transition state of the HO + CH<sub>4</sub> → H<sub>2</sub>O + CH<sub>3</sub> reaction

收稿日期: 2006-10-16.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20573064)资助.

联系人简介: 蔡政亭, 男, 教授, 博士生导师, 主要从事分子反应动力学研究. E-mail: zhtcai@sdu.edu.cn

## 2 结果与讨论

图 2 中, 在  $V_{\text{mep}}$  上并未发现浅洼, 即该反应不生成寿命中间态, 但从偏分势能面  $V_{\text{mep}}(s) + \varepsilon_n(s)$  可见, 沿  $s$  变化时, 在  $s=0$  附近的区域出现浅洼, 文献上称之为动态 Eyring 湖 (Dynamic Eyring Lake). 这些浅洼将体系俘获而形成暂稳态或散射共振态, 这类共振属于动力学共振或 Feshbach 共振. 在  $s=0$  处的振动能级是过渡碰撞络合物的振动能级, 振动能级的间隔可用于估算散射共振态寿命; 由测不准关系与  $\Delta E \Delta \tau \sim \hbar$ , 估算出第一共振态寿命为 120 fs, 介于  $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$  ( $\Delta \tau$  为 5 ~ 10 fs)<sup>[12]</sup> 与  $\text{I} + \text{HI} \rightarrow \text{IH} + \text{I}$  ( $\Delta \tau$  为 180 fs)<sup>[3]</sup> 之间.

应该指出,  $\varepsilon_n(s)$  曲线簇是由反应体系的 14 个简正振动自由度所做贡献的总和, 各个自由度的贡献大小不等, 对于  $s=0$  的能级, 贡献最大的几个简正模为: F15, F14, F13, F12 (见表 1). 其中, 简正模 F15 是 O6 和 H7 原子间的键伸缩振动; F14 是 H2 和 H4 以 C1 为中心的摆动; F13 是 H2, H3, 和 H4 原子相对于 C1 的不对称伸缩振动; F12 是 H2, H3, 和 H4 原子相对于 C1 的对称伸缩振动 (如图 1). 若采用赝原子反应模型, 则得不到这些信息.

Table 1 Frequencies ( $\text{cm}^{-1}$ ) of the saddle point of the OH + CH<sub>4</sub> PPES

Sequence number of the atom	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
Normal vibration module/ $\text{cm}^{-1}$	-1796.6	29.09	288.27	319.08	779.099	913.129	1228.56	1309.56
Sequence number of the atom	F9	F10	F11	F12	F13	F14	F15	
Normal vibration module/ $\text{cm}^{-1}$	1367.37	1474.30	1496.30	3114.13	3249.52	3252.35	3839.27	

图 1 给出了  $\text{HO} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3$  反应的过渡碰撞络合物的几何构型图. 由图 1 可以看到, H—O 核间距为 0.0971 nm, 不同于反应物 H—O 核距 (0.09708 nm), 也不同于产物 (0.096 nm). 因此, Clary 等<sup>[11]</sup> 只考虑 OH 的转动, 忽视其拉伸是不可取的.

同样的分析适用于 CH<sub>3</sub>, 将 CH<sub>3</sub> 视为一个赝原子也是不可取的, 在反应物 CH<sub>4</sub> 中, 将过渡碰撞络合物  $[\text{HO} \cdots \text{H}-\text{CH}_3]^{\ddagger}$  及产物中 CH<sub>3</sub> 视为赝原子模型是非常粗糙的近似. 由以上分析可以看出, 在构造势能面时, 反应体系的全部自由度都必须予以考虑. 可以预见, 对于反应动力学性质的计算, 尤其是散射共振态的研究, 将多原子分子反应取赝原子模型将会引入较大的误差, 甚至得到完全不可信的结果.

本文提供的偏分势能面方法充分考虑到了体系的全部自由度, 在研究多原子分子反应中的共振现象, 讨论散射共振态形成机理, 估算共振寿命, 揭示过渡碰撞络合物的振动动力学行为方面能够发挥重要作用.

## 参 考 文 献

- [1] Shiu W. C., Lin J. J., Liu K.. Phys. Rev. Lett. [J], 2004, **92**(10): 103201(1—4)
- [2] Schatz G. C., Kuppermann A.. J. Chem. Phys. [J], 1973, **59**: 964—965
- [3] Waller J. M., Kitsopoulos T. N., Neumark D. N.. J. Phys. Chem. [J], 1990, **94**: 2240—2242
- [4] Skodje R. T., Skouteris D., Liu K., et al.. J. Chem. Phys. [J], 2000, **112**: 4536—4552
- [5] Schatz G. C.. Science [J], 2000, **288**: 1599—1600
- [6] Zare R. N.. Science [J], 2006, **311**: 1383—1385
- [7] Wang Q., Cai Z. T., Feng D. C.. J. Mol. Struct. (Theochem.) [J], 2006, **759**: 31—34
- [8] Vaghjani G. L., Ravishankara A.. Nature [J], 1991, **350**: 406—409
- [9] Dunlop J. R., Tully F. P.. J. Phys. Chem. [J], 1993, **97**: 11148—11150
- [10] Sharkey P., Smith I. W. M.. J. Chem. Soc. Faraday Trans. [J], 1993, **89**: 631—638
- [11] Nyman G., Clary D. C.. J. Chem. Phys. [J], 1994, **101**: 5756—5771
- [12] Truhlar D. G., Kuppermann A.. J. Chem. Phys. [J], 1970, **52**: 3841—3843

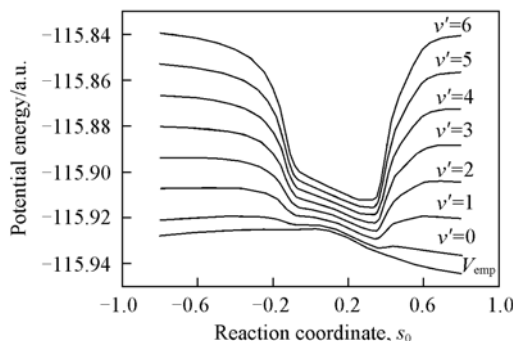


Fig. 2 PPES of the HO + CH<sub>4</sub> → H<sub>2</sub>O + CH<sub>3</sub> system

## Theoretical Study on the Partial Potential Energy Surface and Resonance State for HO + CH<sub>4</sub> → H<sub>2</sub>O + CH<sub>3</sub> System

LU Xi<sup>1</sup>, WANG Hua-Yang<sup>2</sup>, CAI Zheng-Ting<sup>1\*</sup>, FENG Da-Cheng<sup>1</sup>

(1. Institute of Theoretical Chemistry, Shandong University, Jinan 250100, China;

2. School of Physic and Electronic Engineering, Ludong University, Yantai 264025, China)

**Abstract** Reaction resonance or Feshbach resonance in polyatomic reaction is one of the most fascinating phenomena in chemical reaction dynamics. The HO + CH<sub>4</sub> → HO + CH<sub>3</sub> reaction is one of the pivotal polyatomic reactions concerned with both the experimental and theoretical scientists. Reaction probabilities and other dynamic properties of this system were calculated with quantum scattering theory method, but a simple QH(*v*) + HO(*j*) → Q + H<sub>2</sub>O(*m, n*) reaction model was used, in which only three degrees of freedom and the rotating of OH were considered while making CH<sub>3</sub> as a pseudo atom. In this paper, by an *ab initio* method, partial potential energy surface (PPES) was constructed and all the 15 internal degrees-freedom were given. Feshbach resonance mechanism of this reaction can be obtained by the dynamic Eyring Lake on the PPES and the lifetime of the reactive resonance-state can be estimated using the gap of the vibrational energy levels of transient collision complex in the critical transition-state region. Above interesting dynamic properties would not be given by simple pseudo atomic reaction model.

**Keywords** HO + CH<sub>4</sub> → H<sub>2</sub>O + CH<sub>3</sub> reaction; Feshbach resonance; Partial potential energy surface; Transient collision complex; Vibrational dynamics (Ed.: Y, I)

### 2005 ~ 2006 年 ISI-JCR 中国科技期刊 (化学类) 在学科中的影响因子排名

期刊名称	影响因子		学科主题	学科最高影响因子		学科期刊数		学科内排位	
	2005	2006		2005	2006	2005	2006	2005	2006
ACTA CHIM SINICA	0.845	0.783	CHEMISTRY MULTIDISCIPLINARY	20.869	26.054	125	124	67	73
ACTA PHYS-CHIM SIN	0.427	0.561	CHEMISTRY PHYSICAL	17.857	19.194	111	108	104	94
ACTA POLYM SIN	0.414	0.466	POLYMER SCIENCE	16.045	14.818	77	75	61	57
<b>CHEM J CHINESE U</b>	<b>0.771</b>	<b>0.724</b>	<b>CHEMISTRY MULTIDISCIPLINARY</b>	<b>20.869</b>	<b>26.054</b>	<b>125</b>	<b>124</b>	<b>74</b>	<b>75</b>
<b>CHEM RES CHINESE U</b>	<b>0.411</b>	<b>0.363</b>	<b>CHEMISTRY MULTIDISCIPLINARY</b>	<b>20.869</b>	<b>26.054</b>	<b>125</b>	<b>124</b>	<b>98</b>	<b>106</b>
CHINESE CHEM LETT	0.355	0.266	CHEMISTRY MULTIDISCIPLINARY	20.869	26.054	125	124	103	113
CHINESE J ANAL CHEM	0.397	0.361	CHEMISTRY ANALYTICAL	5.635	5.646	70	68	64	64
CHINESE J CATAL	0.665	0.659	CHEMISTRY APPLIED	4.632	4.762	59	58	35	37
			CHEMISTRY PHYSICAL	17.857	19.194	111	108	98	89
			ENGINEERING CHEMICAL	4.780	4.533	116	110	61	55
CHINESE J CHEM	0.819	0.712	CHEMISTRY MULTIDISCIPLINARY	20.869	26.054	125	124	71	77
CHINESE J CHEM ENG	0.340	0.393	ENGINEERING CHEMICAL	4.780	4.533	116	110	88	76
CHINESE J CHEM PHYS	0.673	0.437	PHYSICS ATOMIC MOLECULAR & CHE	6.462	6.417	31	31	30	30
CHINESE J INORG CHEM	0.697	0.583	CHEMISTRY INORGANIC & NUCLEAR	15.167	8.815	43	44	33	37
CHINESE J ORG CHEM	0.810	0.738	CHEMISTRY ORGANIC	9.917	10.692	55	56	38	46
CHINESE J POLYM SCI	0.383	0.506	POLYMER SCIENCE	16.045	14.818	77	75	63	56
CHINESE J STRUC CHEM	0.669	0.729	CHEMISTRY INORGANIC & NUCLEAR	15.167	8.815	43	44	34	35
			CRYSTALLOGRAPHY	5.248	4.339	24	22	18	18
J ASIAN NAT PROD RES	1.065	0.828	CHEMISTRY APPLIED	4.632	4.762	59	58	27	30
			CHEMISTRY MEDICINAL	7.964	8.889	34	35	25	28
			PHARMACOLOGY & PHARMACY	19.833	22.808	193	199	149	167
			PLANT SCIENCES	17.780	19.837	144	147	71	81
J INORG MATER	0.315	0.377	MATERIALS SCIENCE CERAMICS	1.590	1.663	28	26	17	16
J RARE EARTH	0.249	0.368	CHEMISTRY APPLIED	4.632	4.762	59	58	54	47
NEW CARBON MATER	1.463		MATERIALS SCIENCE MULTIDISCIPLI	15.941		178		45	
PROG CHEM	0.457	0.520	CHEMISTRY MULTIDISCIPLINARY	20.869	26.054	125	124	94	93
SCI CHINA SER B	0.650	0.617	CHEMISTRY MULTIDISCIPLINARY	20.869	26.054	125	124	82	85