

高振动激发态吡嗪碰撞传能的 QCT 计算研究*

周建华 马万勇 姜海辉 张纪明 王少坤¹ 顾月姝¹(山东轻工业学院化工系, 济南 250100; ¹ 山东大学化学与化工学院, 济南 250100)

摘要 用准经典轨线(QCT)方法计算了高振动激发态吡嗪($C_4N_2H_4$)与 N_2 、 O_2 、 NH_3 、基态吡嗪之间的碰撞传能。 $C_4N_2H_4$ 通过计算发现, 高振动激发态 $C_4N_2H_4$ 与 N_2 、 O_2 碰撞发生的主要是 V-V 传能, 与 NH_3 碰撞发生的主要是 V-R 传能, 与基态 $C_4N_2H_4$ 碰撞发生的主要是 V-V(R)传能。通过比较高振动激发态 $C_4N_2H_4$ 、 C_6F_6 、 C_6H_6 与其基态分子的碰撞传能, 发现此类碰撞传能中, 若分子的对称性高, 则 V-V 传能更容易实现。

关键词: 吡嗪, 高振动激发态, 碰撞传能, QCT 计算, 传能机理

中图分类号: O643

目前理论计算研究化学动力学问题是一个热点, 而准经典轨线法(QCT)是研究高振动激发态大分子碰撞传能速率的常用方法^[1-4]。吡嗪($C_4N_2H_4$)的光学性质已经研究得很透彻^[5-10]。已有几个小组做了光激发后 $C_4N_2H_4$ 碰撞能量转移的实验。McDonald 和 Rice^[10]研究了 $C_4N_2H_4$ 的第一电子激发态(单重态)的低振动激发的碰撞能量转移。Mullin 和 Flynn 等^[11-12]利用时间分辨调谐二极管激光, 研究了基电子态高振动激发态 $C_4N_2H_4$ 与 CO_2 的碰撞传能。经过一次碰撞, 他们观察到 $C_4N_2H_4$ 的振动能主要转移到 CO_2 的反对称伸缩振动模。Bevilacqua 和 Weisman^[7]通过测量从三重态到单重态的系间窜跃来研究振动激发的三重态 $C_4N_2H_4$ 的失能过程。他们的研究结果显示, 从分子起始能量 E 的临界值(约 $2000\sim 3000\text{ cm}^{-1}$)开始, 随着 E 值的增加, 平均每次碰撞传能 ΔE 值, 快速上升, 有很强的能量依赖关系。这种性质不同于其它基电子态大分子的碰撞传能。后来 Miller 和 Barker^[13]用时间分辨红外荧光(IRF)研究了基电子态 $C_4N_2H_4$ (起始振动能 $E'=32500\text{ cm}^{-1}$)与多种原子和分子的碰撞传能, 发现在振动能较低时, ΔE 值与起始振动能近似线性的关系。这和基电子态的苯的传能相似。对富能的 $C_4N_2H_4$ 的碰撞传能实验研究已经很多, 理论计算只报道过与 Ar ^[14]和与 CO ^[15]的碰撞传能。我们对基电子态高振动激发态 $C_4N_2H_4$ 与 N_2 、 O_2 、 NH_3 、基态 $C_4N_2H_4$ 的碰撞传能进行了 QCT 理论计算研究, 以期进一步搞

清传能机理和传能规律。

1 轨线计算

1.1 分子内势

N_2 、 O_2 、 NH_3 的分子内势见文献[16-17]。按文献[1]的方法拟合, 得 $C_4N_2H_4$ 的分子内势为:

$$\text{CN-strech: } r_e=0.1403, f_s=480;$$

$$\text{CH-strech: } r_e=0.1115, f_s=505;$$

$$\text{CC-strech: } r_e=0.1339, f_s=570;$$

$$\text{CCN-bend: } \theta_e=115.6, f_\theta=1.40;$$

$$\text{CNC-bend: } \theta_e=128.8, f_\theta=1.50;$$

$$\text{CCH-bend: } \theta_e=123.9, f_\theta=0.60;$$

$$\text{NCH-bend: } \theta_e=120.5, f_\theta=0.60;$$

$$\text{CCH-wag: } f_\alpha=0.40;$$

$$\text{torsion: } V_0=133.9$$

$C_4N_2H_4$ 的平衡构型来自文献[18]。 r_e 为平衡键长 (nm), θ_e 为平衡键角, f_s 为简谐伸缩力常数 ($\text{nN}\cdot\text{nm}^{-1}$), f_θ 为简谐弯曲力常数 ($\text{nN}\cdot\text{nm}\cdot\text{rad}^{-2}$), f_α 为简谐扭曲力常数 ($\text{nN}\cdot\text{nm}\cdot\text{rad}^{-2}$), V_0 为扭转势垒 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。

1.2 分子间势

对这些体系的分子间相互作用势, 本文仍旧采用原子-原子 L-J(12-6)势之和的形式:

$$V=4\varepsilon_{x-y} \left[\left(\frac{\sigma_{x-y}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{x-y}}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

r 为原子质心距离, ε_{x-y} 和 σ_{x-y} 是 x 原子和 y

原子之间 L-J 阱深和半径. 获得 σ 和 ε 参数的方法见文献[1], 分子间 L-J 势的各个参数为:

$$\begin{aligned} \text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4+\text{N}_2: \lambda_1=1.299, \lambda_2=0.6846, \sigma_{\text{C(N)-N}}=0.36632, \\ \varepsilon_{\text{C(N)-N}}/k_B=21.907, \sigma_{\text{H-N}}=0.34878, \varepsilon_{\text{H-N}}/k_B=12.380, \\ \sigma_{\text{eff}}=0.4544, \varepsilon_{\text{eff}}/k_B=189.08; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4+\text{O}_2: \lambda_1=1.312, \lambda_2=0.7715, \sigma_{\text{C(N)-O}}=0.36998, \\ \varepsilon_{\text{C(N)-O}}/k_B=24.688, \sigma_{\text{H-O}}=0.35227, \varepsilon_{\text{H-O}}/k_B=13.952, \\ \sigma_{\text{eff}}=0.4597, \varepsilon_{\text{eff}}/k_B=211.91; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4+\text{NH}_3: \lambda_1=1.087, \lambda_2=1.894, \sigma_{\text{C(N)-N}}=0.3065, \\ \varepsilon_{\text{C(N)-N}}/k_B=60.608, \sigma_{\text{H-N}}=0.29186, \varepsilon_{\text{H-N}}/k_B=34.252, \\ \sigma_{\text{C(N)-H}}=0.29186, \varepsilon_{\text{C(N)-H}}/k_B=34.252, \sigma_{\text{H-H}}=0.27719, \\ \varepsilon_{\text{H-H}}/k_B=19.3567, \sigma_{\text{eff}}=0.41267, \varepsilon_{\text{eff}}/k_B=493.25; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4+\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4: \lambda_1=1.326, \lambda_2=0.6139, \sigma_{\text{C(N)-C(N)}}= \\ 0.3739, \varepsilon_{\text{C(N)-C(N)}}/k_B=19.665, \sigma_{\text{H-C(N)}}=0.3560, \\ \varepsilon_{\text{H-C(N)}}/k_B=11.102, \sigma_{\text{H-H}}=0.3381, \varepsilon_{\text{H-H}}/k_B=6.274, \\ \sigma_{\text{eff}}=0.5353, \varepsilon_{\text{eff}}/k_B=435.98. \end{aligned}$$

λ_1 和 λ_2 是拟合参数, 无量纲; σ 单位: nm; ε/k_B 单位: K; k_B : Boltzmann 常数.

1.3 起始条件和计算细节

$\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$ 和各浴气分子的起始条件选择相应于文献[13]中的激发过程: 起始平动分布为 300 K 时的 Boltzmann 分布. 转动热分布 $T_{\text{rot}}=300$ K (平均转动能 313 cm^{-1}). 起始位相: 激发态分子通过 Euler 角, 质心随机转动. 振动能为微正则系综, 选取 $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$ 分子的起始振动能 $E'=24000 \text{ cm}^{-1}$. E' 是高于零点能之上的能量. 为了考察起始振动能对传能的影响, 选择 $E'=5000, 40700 \text{ cm}^{-1}$ (与 $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$ 碰撞) 和 $34000, 40700 \text{ cm}^{-1}$ (与 NH_3 碰撞). 碰撞参数 b 在 $0 \sim b_m$ (b_m 为最大碰撞参数) 之间随机取样. 选取 $b_m=$

$0.9 \text{ nm} (\text{N}_2, \text{O}_2)$, $1.0 \text{ nm} (\text{NH}_3)$, $1.2 \text{ nm} (\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4)$. 用 MERCURY^[19] 程序计算. 起始质心分离为 $1.4 \text{ nm} (\text{N}_2, \text{O}_2)$, $1.5 \text{ nm} (\text{NH}_3)$, $1.6 \text{ nm} (\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4)$. 轨线分别结束于 $1.5, 1.6, 1.7 \text{ nm}$. 积分步长 0.1 fs , 积分 $(1 \sim 1.5) \times 10^5$ 步, 计算轨线 2500 条.

2 结果和讨论

2.1 激发态 $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$ 和 $\text{N}_2, \text{O}_2, \text{NH}_3$ 的碰撞传能

表 1 和表 2 列出了高振动激发的 $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$ 与 $\text{N}_2, \text{O}_2, \text{NH}_3$ 的碰撞传能各碰撞对的能量变化.

与 N_2 和 O_2 的碰撞: 计算结果表明, 高振动激发的 $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$ 的振动能主要传到 N_2 和 O_2 的振动自由度上, 这和 C_6F_6 与 N_2, O_2 碰撞的 QCT 计算^[17] 一样, 即主要是分子间的 V-V 传能.

与 NH_3 的碰撞: 高振动激发的 $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$ 的 $-(\Delta E_{\text{vib}})$ QCT 计算值与起始振动能 E' 大致成线性关系. 计算结果表明, $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$ 的振动能主要传到 NH_3 的转动自由度上, 即 V-R 传能. 无论从计算值还是从实验值都可以看出, $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$ 与 NH_3 的碰撞传能很有效, 高于与双原子分子的碰撞. 这可能有两方面的原因, 一方面, NH_3 的转动惯量很小, 在相同的转动温度下, 有较快的转动速度, 从而大大加强了 $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$ 振动能的失去; 另一方面, NH_3 为极性分子, 与 $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$ 的相互作用势阱远深于其它分子 (例如 $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$ 与 NH_3 的阱深为 493.24 K , 与 O_2 的阱深为 211.92 K). 很深的势阱表示两分子之间的吸引力较强, 较强的吸引力导致较长的相互作用时间 t_c , 按照 Biased Random Walk (BRW) 模型^[20] 可以知道, 传能大小与作用时间有线性关系. 这两

表 1 激发态 $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$ 与 N_2, O_2 碰撞各分子的能量变化 ($E'=24000 \text{ cm}^{-1}$)

Table 1 Energy transfer of excited $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$ colliding with O_2 at $E'=24000 \text{ cm}^{-1}$

	$-\Delta E_{\text{rot}}/\text{cm}^{-1}$	$-\Delta E_{\text{vib}}/\text{cm}^{-1}$	$-\Delta E_{\text{rot}}/\text{cm}^{-1}$	$-(\Delta E_{\text{vib}})_e/\text{cm}^{-1}$
$\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$	92 ± 19	-40	132 ± 17	60 ± 1
+ N_2	-110 ± 9	-16	-94 ± 7	
$\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$	85 ± 16	-40	125 ± 15	74 ± 2
+ O_2	-121 ± 8	-16	105 ± 7	

a: from Ref.[13]; $-(\Delta E_{\text{vib}})_e$: experimental results

表 2 激发态 $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$ 与 NH_3 碰撞各分子的能量变化

Table 2 Energy transfer of excited $\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$ colliding with NH_3

	E'/cm^{-1}	$-\Delta E_{\text{rot}}/\text{cm}^{-1}$	$-\Delta E_{\text{vib}}/\text{cm}^{-1}$	$-\Delta E_{\text{rot}}/\text{cm}^{-1}$	$-(\Delta E_{\text{vib}})_e/\text{cm}^{-1}$
$\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$	24000	495 ± 66	700 ± 67	-205	461 ± 10
NH_3		-339 ± 59	81 ± 48	-420	
$\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$	34000	799 ± 97	1006 ± 99	-207	
NH_3		-591 ± 81	-149 ± 59	-442	
$\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_4$	40700	1000 ± 93	1211 ± 104	-211	
NH_3		-729 ± 81	-188 ± 61	-541	

a: from Ref.[13]; $-(\Delta E_{\text{vib}})_e$: experimental results

表3 激发态 $C_4N_2H_4$ 与基态 $C_4N_2H_4$ 碰撞各分子的能量变化Table 3 Energy transfer of excited $C_4N_2H_4$ collision with ground state $C_4N_2H_4$

	E'/cm^{-1}	$-\Delta E_{\text{rot}}/\text{cm}^{-1}$	$-\Delta E_{\text{vib}}/\text{cm}^{-1}$	$-\Delta E_{\text{rot}}/\text{cm}^{-1}$
Excited $C_4N_2H_4$	5000	143±38	250±39	-107
	24000	472±51	614±57	-142
	40700	768±96	896±94	-128
Ground state $C_4N_2H_4$	5000	-105±37	6±37	-111
	24000	-434±54	-321±47	-113
	40700	-770±80	-616±73	-154

表4 同种分子之间碰撞传能的比较

Table 4 Comparison of the colliding energy transfers between excited $C_4N_2H_4$, C_6F_6 , C_6H_6 and their ground states, respectively

		E'/cm^{-1}	$-\Delta E_{\text{vib}}/\text{cm}^{-1}$	$-(\Delta E_{\text{vib}})_e/\text{cm}^{-1}$
$C_4N_2H_4+C_4N_2H_4$	Excited $C_4N_2H_4$	24000	614	657 ^a
		40700	896	
	Ground state $C_4N_2H_4$	24000	-321	
		40700	-616	
$C_6F_6+C_6F_6$	Excited C_6F_6	24000	314	736 ^d
	Ground state C_6F_6	24000	-196	
$C_6H_6+C_6H_6$	Excited C_6H_6	24000	680 ^b	931 ^c
		40700	1076 ^b	
	Ground state C_6H_6	40700	-946 ^b	

a: from Ref.[13]; b: from Ref.[2]; c: from Ref.[22]; d: from Ref.[21]; $-(\Delta E_{\text{vib}})_e$: experimental results

方面的结合导致了 $C_4N_2H_4$ 非常有效地失去能量。

2.2 激发态 $C_4N_2H_4$ 和基态 $C_4N_2H_4$ 的碰撞传能

表3列出了激发态 $C_4N_2H_4$ 和基态 $C_4N_2H_4$ 碰撞传能的能量变化. 表4为同种分子之间碰撞传能的比较.

对于高振动激发态的 $C_4N_2H_4$ 与基态 $C_4N_2H_4$ 的碰撞传能, 激发态 $C_4N_2H_4$ 的振动能变化 (ΔE_{vib}) 的 QCT 计算值与实验值符合得较好. 激发态 $C_4N_2H_4$ 的 ΔE_{vib} 与起始振动能 E' 近似成线性关系, ΔE_{rot} 随 E' 的改变很小. 计算结果表明, 在 $E'=40700 \text{ cm}^{-1}$ 时, 激发态 $C_4N_2H_4$ 每次碰撞平均振动能失去 896 cm^{-1} , 转动能增加 128 cm^{-1} ; 基态 $C_4N_2H_4$ 振动能增加 616 cm^{-1} , 转动能增加 154 cm^{-1} . 两分子的平均动能几乎不变. 激发态 $C_4N_2H_4$ 把振动能主要传到了基态 $C_4N_2H_4$ 的振动自由度上, 并有部分的 V-R 传能, V-R 传能所占比例(约 31%)大于 C_6H_6 与 C_6H_6 的 V-R 传能所占比例(约 7%). 这可能是因为 $C_4N_2H_4$ 分子的对称性(D_{2h})不高, 发生对称性匹配的碰撞几率就小, 因此发生 V-V 传能的几率减小, V-R 传能几率上升. 而 C_6H_6 的对称性高(D_{6h}), 发生 V-V 传能的几率大. 当 $E'=5000 \text{ cm}^{-1}$ 时, 激发态 $C_4N_2H_4$ 每次碰撞平均振动能失去 250 cm^{-1} , 转动能增加 107 cm^{-1} ; 基态 $C_4N_2H_4$ 振动能几乎不变, 转动能增加 111 cm^{-1} ; 两分子的平均动能变化不大.

传能机理发生了变化, 激发态 $C_4N_2H_4$ 把振动能传到了自身和基态 $C_4N_2H_4$ 的转动自由度上, V-V 传能几乎不发生, 只有分子内和分子间的 V-R 传能. 通过比较高振动激发态的 $C_4N_2H_4$ 、 C_6F_6 、 C_6H_6 与其基态分子的碰撞传能可以发现, 对称性高的同种大分子之间更容易发生 V-V 传能.

3 结论

(1) 高振动激发态的 $C_4N_2H_4$ 与 N_2 、 O_2 碰撞发生的主要是 V-V 传能; (2) 高振动激发态的 $C_4N_2H_4$ 与 NH_3 碰撞发生的主要是 V-R 传能; (3) 高振动激发态的 $C_4N_2H_4$ 与基态的 $C_4N_2H_4$ 碰撞发生的主要是 V-V(R) 传能. 对于此类碰撞, 分子对称性越高, V-V 传能越容易实现.

References

- Lenzer, T.; Luther, K.; Troe, J.; Gilbert, R.G.; Lim, K.F. *J. Chem. Phys.*, **1995**, *103*: 626
- Lenzer, T.; Luther, K. *J. Chem. Phys.*, **1996**, *104*(9): 3391
- Deng, W. Q.; Han, K. L.; Zhan, J. P.; He, G. Z.; Jackson, W. M. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, *287*: 747
- Han, K. L.; He, G. Z.; Lou, N. Q. *J. Chem. Phys.*, **1996**, *105*: 8699
- Kommandeur, J.; Majewski, W. A.; Meerts, W. L.; Pratt, D. W. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1987**, *38*: 433
- Knee, J.; Johnson, P. *J. Phys. Chem.*, **1985**, *89*: 948

- 7 Bevilacqua, T. J.; Weisman, R. B. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **98**: 6316
- 8 Sneh, O.; Dünn-Kittenplon, D.; Cheshnovsky, O. *J. Chem. Phys.*, **1989**, **91**: 7331
- 9 Chesko, J. D.; Stranges, D.; Suits, A. G.; Lee, Y.T. *J. Chem. Phys.*, **1995**, **103**: 6290
- 10 McDonald, D. B.; Rice, S. A. *J. Chem. Phys.*, **1981**, **74**: 4709
- 11 Mullin, A. S.; Michaels, C. A.; Flynn G. W. *J. Chem. Phys.*, **1995**, **102**: 6032
- 12 Michaels, C. A.; Mullin, A. S.; Flynn, G. W. *J. Chem. Phys.*, **1995**, **102**: 6682
- 13 Miller, L. A.; Barker, J. R. *J. Chem. Phys.*, **1996**, **105**(4): 1383
- 14 Yoder, L. M.; Barker, J. R. *J. Phys. Chem. A*, **2000**, **104**: 10184
- 15 Higgins, C.; Ju Q.; Seiser, N.; Flynn, G.W.; Chapman, S. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, **105**: 2858
- 16 Zhou, J. H.; Wang, S. K.; Yu, Z. J.; Jiang, H. H.; Gu, Y. S. *Chin. Chem. Lett.*, **2003**, **14**(12): 1317
- 17 Zhou, J. H.; Ma, W.Y.; Qiu, H.Y.; Xu, G.Y. *Chem. J. Chinese Universities*, **2002**, **23**(Supplement): 164 [周建华, 马万勇, 邱化玉, 徐桂云. 高等学校化学学报(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2002**, **23**(增刊): 164
- 18 Bormans, B. J. M.; Dewith, G.; Mijlhoff, F. C. *J. Mol. Struct.*, **1977**, **42**: 121
- 19 Hase, W. L. *QCPE*, **1983**, **3**: 453
- 20 Lim, K. F.; Gilbert, R. G. *J. Chem. Phys.*, **1990**, **92**: 1819
- 21 Damm, M.; Hippler, H.; Olschewski, H. A.; Troe, J.; Willner, J. *Z. Phys. Chem. N. F.*, **1990**, **166**: 129
- 22 Yerram, M. L.; Brenner, J. D.; King, K. D.; Barker, J. R. *J. Phys. Chem.*, **1990**, **94**: 6341
- 23 Bernshtein, V.; Lim, K. F.; Oref, I. *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**: 4531

QCT Calculation Study of Collisional Energy Transfer of Highly Vibrationally Excited Pyrazine*

ZHOU, Jian-Hua MA, Wan-Yong JIANG, Hai-Hui ZHANG, Ji-Ming WANG, Shao-Kun¹ GU, Yue-Shu¹

(Department of Chemical Engineering, Shandong Institute of Light Industry, Jinan 250100;

¹ School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100)

Abstract Quasiclassical trajectory calculations (QCT) of the energy transfer between highly vibrationally excited pyrazine ($C_4N_2H_4$) and N_2 , O_2 , NH_3 , and ground state $C_4N_2H_4$ were performed respectively. The calculations show when colliding with N_2 and O_2 the vibrational energy of $C_4N_2H_4$ transferred mainly to the vibrational contributions of N_2 and O_2 , and they are V-V energy transfers. Colliding with NH_3 , the vibrational energy of $C_4N_2H_4$ transferred mainly to the rotational contributions of NH_3 , and it is V-R energy transfer. Colliding with ground state $C_4N_2H_4$ the energy transferred mainly to the vibrational and rotational contributions, and it is V-V (R) energy transfer. Comparing with the collision energy transfers between highly vibrationally excited $C_4N_2H_4$, C_6F_6 , C_6H_6 and their own ground state molecules, we found that V-V energy transfer is easier if the molecule has higher symmetry.

Keyword: Pyrazine, Highly vibrationally excited state, Collisional energy transfer, QCT calculation, Energy transfer mechanism

Received: September 14, 2004; Revised: November 16, 2004. Correspondent: ZHOU, Jian-Hua (E-mail: zhoujh@sdli.edu.cn;

Tel: 0531-8616624). *The Project Supported by NSF of Shandong Province(Q2002B03, Y2003B03)