

H + CN 体系中平行络合反应的动力学

谢洪平 蒋 刚¹ 张 静[#] 吕利刚 朱正和¹

(四川师范学院化学系,南充 637002; ¹ 四川大学原子与分子科学研究所,成都 610065)

关键词: 分子反应动力学, 络合反应, 经典轨迹法, HCN, HNC

学科代码: B030202

利用分子反应动力学的经典轨迹法研究化学反应体系已经开展了很多工作,但是,研究长寿命络合物的几何异构体就显得有些困难,主要表现在该方法对几何异构体不容易判别.由于这些原因和计算机时大增, Davis^[1] 利用经典轨迹法和统计方法相结合,研究了 H + CN 和 H + NC 体系在固定方位时的长寿命络合物动力学行为,并且采用 Murrel 等^[2] 拟合光谱数据的势能函数,该势能函数在 HCN 和 HNC 平衡点的频率与实验值相差较大.本文利用经典轨迹法研究了 H + CN 产生 HCN 和 HNC 平行络合物异构体的分子反应动力学行为,揭示了平行络合反应产生几何异构体的规律.

1 理论依据和计算方法

本文动力学计算使用 Murrel 等^[3] 对 HCN 体系进行频率优化的势函数,该势函数比 Davis^[1] 使用的势函数有更准确的平衡结构频率.采用经典轨迹法^[4] 在此势能面上研究 $H(^2S_g) + CN(V, J)$ 生成长寿命的几何异构体 HCN($X^1\Sigma^+$) 和 HNC($X^1\Sigma^+$) 的反应截面和阈能,研究 CN($X^2\Sigma^+$) 在振动量子数为 $V=0, 1$ 时的反应情况.

由 Monte-Carlo 法对部分初值进行加权随机选择,采用经典轨迹法求解体系的 Hamilton 运动方程.在质心坐标系中,三粒子体系相对运动的 Hamilton 方程^[4] 为

$$\begin{cases} \frac{\partial H_{rel}}{\partial P_j} = \dot{Q}_j \\ \frac{\partial H_{rel}}{\partial Q_j} = -\dot{P}_j \end{cases} \quad (j = 1, 2, \dots, 6) \quad (1)$$

式中 Hamilton 函数 H_{rel} ^[4] 是

$$H_{rel} = \frac{1}{2\mu_{BC}} \sum_{j=1}^3 P_j^2 + \frac{1}{2\mu_{A,BC}} \sum_{j=4}^6 P_j^2 + U(Q_1, Q_2, \dots, Q_6) \quad (2)$$

对方程(1)进行 RKG 法和 AM 法联合数值求解.其反应截面 σ_r ^[4] 按

$$\sigma_r(E_t, V, J) = \pi b_{\max}^2 \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_r(E_t, V, J)}{N(E_t, V, J)} \quad (3)$$

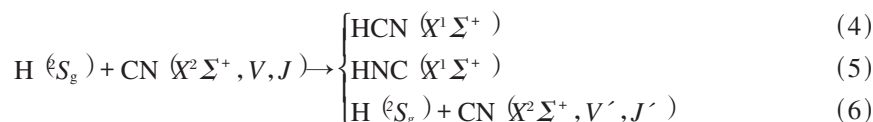
计算. 式(3)中 N 与 N_r 分别为计算的总轨线数和指定生成物的轨线数, b_{\max} 为最大碰撞参数, E_t 为初始相对碰撞平动能, V 和 J 分别为振动和转动量子数.

表 1 平行反应(4)和(5)的反应截面 σ_r (CN 的 $V=0, J=0$)

E_t / kJ · mol ⁻¹	0. 4184	2. 0920	4. 1840	8. 3680	12. 552	20. 920	25. 104	41. 840
b_{\max} / nm	0. 56	0. 50	0. 47	0. 44	0. 42	0. 40	0. 39	0. 36
$10^2 \times \sigma_r$ / nm ² for HCN	2. 6600	1. 9164	1. 4851	0. 8758	0. 5542	0. 1307	0. 1529	0. 0326
$10^2 \times \sigma_r$ / nm ² for HNC	2. 5812	2. 1049	1. 0548	0. 8880	0. 6539	0. 2413	0. 1911	0. 0326

2 计算结果与讨论

该体系在低能碰撞中同时存在三个主要的平行竞争反应



反应(6)仅为碰撞传能的非反应性碰撞, (4)和(5)为几何异构的络合反应, 其络合物寿命大于 10^{-11} s 以上, 表现为长寿命络合物. 对该体系计算了 $\text{CN}(X^2\Sigma^+)$ 在 $V=0, 1; J=0$ 时反应(4)和(5)的平行竞争反应截面 σ_r , 其结果参见表1和表2, 表中 b_{\max} 为最大碰撞参数. 由表1和表2中数据获得在 $V=0, 1$ 时平行竞争反应截面变化曲线图, 参见图1和图2.

从图1和图2可知: 反应(4)与(5)均为无阈能的络合反应, 这与势能面^[2, 3]表现出的 H 在任意角度接近 CN 均无能垒的结论相符合, 说明(4)、(5)反应均是较易于进行的反应. 在(4)、(5)、(6)的平行反应中, 当 $\text{CN}(X^2\Sigma^+)$ 处于 $V=0, J=0$ 态时, 产生 HCN 和 HNC 的能量范围较宽, $E_t \leq 41.840$ kJ · mol⁻¹ 均有较明显的速率, 初始碰撞平动能有效地用于络合反应(4)和(5), 而非反应碰撞(6)中, 主要发生转动能级跃迁, 能级分布主要在 $J(1, 7)$, 但是当 $E_t > 41.840$ kJ · mol⁻¹ 后, 反应(4)与(5)的速率非常低, 初始平动能有效地用于反应(6)的振动能级跃迁. 当 $\text{CN}(X^2\Sigma^+)$ 处于 $V=1, J=0$ 态时, 反应(4)与(5)的有效能量范围明显变小, $E_t \leq 12.552$ kJ · mol⁻¹ 才有明显的 HCN 与 HNC 反应速率, 此时反应(6)不再主要表现为转动跃迁, 而是振动跃迁有较大的发生几率, 振动主要发生在 $V=1 \rightarrow 0$. 说明反应态的振动能级变化明显影响络合反应(4)和(5)的有效能量范围, 同时改变反应的传能方式.

表 2 平行反应(4)和(5)的反应截面 σ_r (CN 的 $V=1, J=0$)

E_t / kJ · mol ⁻¹	0. 4184	0. 8368	1. 2552	2. 0920	4. 1840	12. 552
b_{\max} / nm	0. 55	0. 53	0. 50	0. 48	0. 47	0. 36
$10^2 \times \sigma_r$ / nm ² for HCN	0. 4372	0. 3000	0. 1414	0. 0724	0. 1249	0. 0407
$10^2 \times \sigma_r$ / nm ² for HNC	0. 2851	0. 1765	0. 1414	0. 1013	0. 0694	0. 0244

平行反应 (4) 和 (5) 不但有效能量范围要随反应物的振动态而明显变化, 而且竞争能力也要随反应物的初始碰撞平动能和振动态而变化. 当 CN ($X^2\Sigma^+$) 处于 $V=0, J=0$ 时, 参见图 1, 反应 (4) 和 (5) 在低能 ($E_t \leq 2.0920 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 区和高能 ($E_t \geq 8.3680 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 区表现出反应截面非常接近, 反应速率接近相等; 然而, 在 $2.0920 < E_t < 8.3680 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 区, 反应 (4) 的反应截面较明显大于反应 (5), 该区表现为反应 (4) 的优势区域, 但优势较弱且区域较窄. 说明 CN ($X^2\Sigma^+$) 在振动基态时, 反应 (4) 与 (5) 存在着较宽的反应速率几乎相等的区域, 但反应 (4) 也存在着较窄的、略具优势的反应区域, 总体表现为 HCN 与 HNC 的竞争能力相差很小. 当 CN ($X^2\Sigma^+$) 的振动态变为激发态 $V=1$ 时, 参见图 2. 在络合反应的整个能区中仅在约 $1.25 < E_t < 2.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时, 反应 (4) 与 (5) 的反应截面比较接近, 其余能区均表现出反应 (4) 的反应截面明显大于反应 (5), 说明 CN ($X^2\Sigma^+$) 为振动激发态 $V=1$ 时, 反应 (4) 为绝对优势反应.

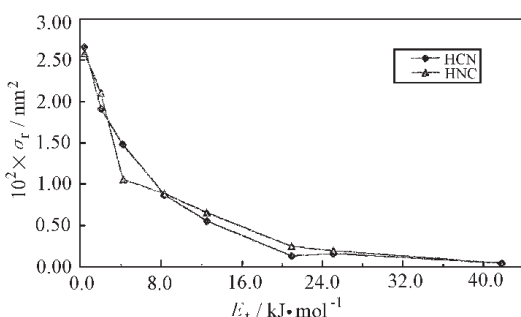


图 1 平行反应 (4)、(5) 的反应截面 σ_r (CN 的 $V=0, J=0$)

Fig. 1 Reaction section σ_r for parallel reaction (4) and (5) in $V=0$ and $J=0$ for CN

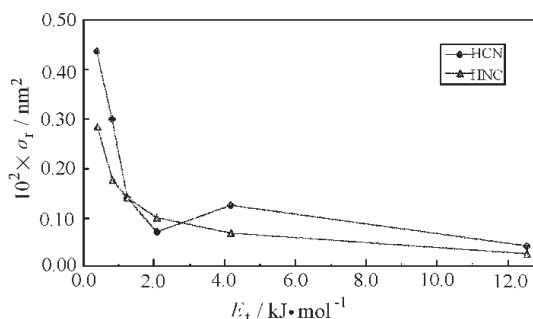


图 2 平行反应 (4)、(5) 的反应截面 σ_r (CN 的 $V=1, J=0$)

Fig. 2 Reaction section σ_r for parallel reaction (4) and (5) in $V=1$ and $J=0$ for CN

从势能面^[2,31]可知, H 在任意角度接近 CN 生成 HCN 和 HNC 均为无势垒的过程, 从而决定了生成竞争络合物 HCN 和 HNC 的反应速率由两个方面的因素决定: 络合产物的稳定性即能量因素和生成产物的有利空间位置即空间因素. 由反应 (4) 生成 HCN 比反应 (5) 生成 HNC 的能量低 0.486 eV ^[31], 说明前者产物比后者稳定, 从能量因素决定了反应 (4) 较 (5) 容易. 但是从势能面^[2,31]分析, $\text{HCN} \leftrightarrow \text{HNC}$ 异构化的鞍点 (角形 $\text{H} \cdots \text{C} \cdots \text{N}$) 更接近于 HCN, 有利于产生 HCN 的立体几何角度小于 HNC, 说明空间因素决定了反应 (4) 较 (5) 难于进行. 因此, 这两方面的因素对于反应 (4) 与 (5) 刚好是一对矛盾. 从计算结果可知: 当 CN ($X^2\Sigma^+$) 处于振动激发态 $V=1$ 时, 能量因素是平行络合反应的主要因素, 反应 (4) 为主要优势产物, 符合于 Herschbach 规则所确定的电负性优势方向^[41]; 当 CN ($X^2\Sigma^+$) 处于振动基态时, 空间因素与能量因素几乎达到均衡的程度, 使电负性优势程度与角动量优势程度^[41]几乎相等.

3 结论

在 $\text{H} + \text{CN}$ 生成 HCN 与 HNC 平行络合反应体系中, 两个反应均是无阈能的络合反应. 当 CN ($X^2\Sigma^+$) 处于振动基态时, 生成 HCN 与 HNC 的竞争能力相差很小; 当 CN ($X^2\Sigma^+$) 处于振动激发态 $V=1$ 时, HCN 为绝对优势产物. 从研究发现, 该平行络合反应的优势方向主要由 Herschbach 规则的电负性优势方向所确定, 而角动量规则是次要因素, 但是, 该两种优势产物是要随初始相对碰撞平动能 E_t 和反应物 CN ($X^2\Sigma^+$) 的振动态 V 而发生变化, 并且, 反应态的振

动能级变化明显影响络合反应 (4) 和 (5) 的有效能量范围, 同时改变反应的传能方式.

参 考 文 献

- 1 Davis J P. *J. Chem. Phys.*, **1980**, **73**: 2010
- 2 Murrel J N, Carter S, Varandas A J C. *Mol. Phys.*, **1978**, **35**: 1325
- 3 Murrel J N, Carter S, Halonen L O. *J. Mol. Spectrosc.*, **1982**, **93**: 307
- 4 Zhao Xuezhuan(赵学庄), Luo Yuran(罗渝然), Zang Yaru(臧雅茹), Wang Xueshi(王学适). *Theorem of Chemical Kinetics(分子反应动力学原理)* Vol. 2. Beijing(北京): High Education Press(高等教育出版社), 1990

Molecular Reaction Dynamics for Parallel Complex Reactions in H + CN System

Xie Hongping Jiang Gang¹ Zhang Jing Lu Ligang Zhu Zhenghe¹

(*Department of Chemistry, Sichuan Teacher's College, Nanchong 637002; ¹Institute of Atomic and Molecular Science, Sichuan University, Chengdu 610065*)

Abstract The parallel complex reactions of $H(^2S_g) + CN(X^2\Sigma^+; V=0, 1; J=0) \rightarrow HCN(X^1\Sigma^+)$ and $HNC(X^1\Sigma^+)$ have been studied by using classical trajectory method. The results show that the two reactions all have not threshold energies. When the vibration state $V=0$ for $CN(X^2\Sigma^+)$, there is not main superior product in HCN and HNC. When $V=1$ for $CN(X^2\Sigma^+)$, HCN is the more superior product. However, it has been discovered that Herschbach rule and the angular momentum rule can be all used in the reaction system, but their using ranges change with initially relative translational energies and vibration states for the reactant $CN(X^2\Sigma^+)$.

Keywords: Molecular reaction dynamics, Parallel complex reaction, Classical trajectory method, HCN, HNC