

碰撞反应 $\text{Ca} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 和 $\text{Ca} + n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 产物 CaBr 的内能态分布*

马建军, 丛书林**

(大连理工大学物理系, 大连 116024)

摘要: 采用准经典轨线方法研究了碰撞反应 $\text{Ca} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 和 $\text{Ca} + n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 产物 CaBr 的内能态分布, 计算了产物分子 CaBr 的平均振动、转动和平动能量以及总可资用能量. 结果表明, 当碰撞能为 7.54 kJ/mol 时, 产物的能量主要为振动能量; 随着碰撞能增加, 产物的平动能和转动能增加, 而振动能略微减小, 最可几振动态向较低振动能级移动; 反应物分子内能态分布对产物分子的内能态分布影响很小; 反应基团越大, 产物的振动能占总可资用能量的比例就越高. 碰撞反应 $\text{Ca} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 和 $\text{Ca} + n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 均存在两条竞争的反应路径: 迁移相碰和直接反应路径. 前者产生高振动激发态产物 CaBr , 后者引起 C-Br 键断裂. 当碰撞能增加时, 两种反应均倾向于后者.

关键词: 准经典轨线; 碰撞反应; 内能态分布

中图分类号: O64 文献标识码: A

Internal Energy State Distribution of Product CaBr in the Collision Reactions $\text{Ca} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ and $\text{Ca} + n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ *

Ma Jianjun, Cong Shulin**

(Department of Physics, Dalian University of Technology, Dalian 116024)

Abstract The internal energy distributions of product CaBr in the collision reactions $\text{Ca} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ and $\text{Ca} + n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ are studied by using the quasiclassical trajectory method. The average vibrational, rotational and translational energies and total available energies of the product CaBr molecules are calculated. The results indicate that when the collision energy is equal to 7.54 kJ/mol the energy of product CaBr is mainly the vibrational energy. As the reactant collision energy increases, the average translational and rotational energies of the product CaBr increase, the average vibrational energy decreases slightly, and the most probable vibrational state shifts to lower vibrational energy levels. The internal states of reagents have little influence on the internal energy distribution of the product. The bigger the radical group is, the higher ratio of the vibrational energy to the available energy of the product is. There exist two competitive reaction paths for the collision reactions $\text{Ca} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ and $\text{Ca} + n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$, the migratory encounter and direct reaction paths. The former produces high vibrational excited state product CaBr and the latter causes C-Br bond to break. When the collision energy increases, the reactions tend to the latter path.

Key words Quasiclassical trajectory, Collision reaction, Internal energy state distribution

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (10374012).

** Corresponding author, Email: shlcong@dlut.edu.cn Received 12 May 2004; in final form 24 January 2004.

1 引言

研究化学反应中产物的内能态分布是一个重要的课题^[1-8]. 人们已经采用分子束技术和激光光谱学方法详细地研究了碱金属与卤代烷烃反应的产物内能态分布. 最近几年, 研究兴趣已经转移到碱土金属与卤代烷烃的反应上^[9-14].

在实验研究方面, Pruettt 等人采用激光诱导荧光方法研究了 Ba、Sr 和 Ca 等碱土金属与 HF 反应的可用反应能分布^[9], 发现产物的振动能随着碱土金属原子质量的减小而增加. Teule 等人研究了碱土金属与卤代甲烷反应产物的振动能分布^[10, 11]. Garay 等人探讨了烷基的尺寸和形状对基态碱土金属与卤化物反应产物振动能分布的影响^[12]. 韩克利等人详细地研究了 $\text{Ba}(^1\text{S}_0) + \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Br}$ ($n = 2, 3, 4, 5$) 反应^[13], 指出产物的振动能分布与 C-X 键强度和剩余基团的质量密切相关. 韩克利等人还研究了基态和激发态 Ca 原子与 CH_2Cl_2 和 CHCl_3 的反应, 讨论了反应物电子激发对产物内能态分布的影响^[14]. Siegel 等人探测了不同碰撞能情况下反应 $\text{Ba} + \text{HCl}$ 和 $\text{Ba} + \text{HBr}$ 产物的激光诱导荧光光谱^[15], 发现产物分子 BaCl 和 BaBr 的振动布居分布受碰撞能变化的影响很小, 平均振动能保持不变, 平均转动能随着碰撞能的增大而增加, 产物的内能主要为平动能和转动能. 但在 $\text{Ba} + \text{HF}$ 反应中, 产物 BaF 的振动能先增加后减小, 转动能随着碰撞能的增大而缓慢增加.

在理论研究方面, Noda 和 Zare 探讨了碰撞反应 $\text{H} + \text{HL} \rightarrow \text{HH} + \text{L}$ (其中 H 和 L 分别表示重原子和轻原子) 的动力学机理^[16]. McClelland 和 Herschbach 等人研究了 $\text{A} + \text{BC} \rightarrow \text{AB} + \text{C}$ 反应的碰撞参数与产物振动能量分布的关系^[17]. 韩克利等人提出了瞬时碰撞反应理论模型^[18], 讨论了碱土金属与卤代物反应的产物振动和转动能量分布. Rettner 等人提出了渔叉机理理论^[19]来解释反应物原子(或分子)的不同轨道角动量取向对产物电子态的影响. 韩克利等人发现 $\text{Ba} + \text{HF}$ 反应存在直接提取反应和间接插入反应两个相互竞争的反应通道^[7], 较低的反应物平动能倾向于提取反应, 而较高的 HF 振动激发会导致插入反应.

准经典轨线方法是描述原子与分子碰撞反应动力学的一种有效方法. 研究碰撞反应产物的内能态分布可以揭示化学反应的微观机理. 本工作采用该

方法研究碰撞反应 $\text{Ca} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{CaBr} + \text{C}_2\text{H}_5$ 和 $\text{Ca} + n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br} \rightarrow \text{CaBr} + n\text{-C}_3\text{H}_7$ 产物的内能态分布, 探讨碱土金属原子与卤代烷烃分子碰撞反应的内在机制, 为有效地控制产物分子能量分配打下基础.

2 理论计算方法

在无外场情况下, 描述 $\text{A} + \text{BC}$ 反应的三原子体系相对运动的哈密顿为

$$H_{\text{rel}} = \frac{1}{2\mu_{\text{BC}}} \sum_{j=1}^3 P_j^2 + \frac{1}{2\mu_{\text{A,BC}}} \sum_{j=4}^6 P_j^2 + U(r_{\text{AB}}, r_{\text{BC}}, r_{\text{CA}}) \quad (1)$$

且满足运动方程

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

其中 (Q_1, Q_2, Q_3) 和 (P_1, P_2, P_3) 分别为 C 相对于 B 的位置坐标和动量, (Q_4, Q_5, Q_6) 和 (P_4, P_5, P_6) 分别为 A 相对于 BC 质心的位置坐标和动量; $\mu_{\text{BC}} = \frac{m_{\text{B}}m_{\text{C}}}{m_{\text{B}} + m_{\text{C}}}$ 和 $\mu_{\text{A,BC}} = \frac{m_{\text{A}}(m_{\text{B}} + m_{\text{C}})}{m_{\text{A}} + m_{\text{B}} + m_{\text{C}}}$ 分别为 B-C 和 A-BC 分子的约化质量; $U(r_{\text{AB}}, r_{\text{BC}}, r_{\text{CA}})$ 为势能函数, r_{AB} 、 r_{BC} 和 r_{CA} 分别为 A-B、B-C 和 C-A 的核间距. Q_j 和 P_j 满足方程

$$\dot{Q}_j = \frac{1}{\mu_{\text{BC}}} P_j, \quad j = 1, 2, 3 \quad (3a)$$

$$\dot{Q}_j = \frac{1}{\mu_{\text{A,BC}}} P_j, \quad j = 4, 5, 6 \quad (3b)$$

$$-\dot{P}_j = \left(\frac{\mu_{\text{BC}}^2}{m_{\text{B}}^2} \frac{1}{r_{\text{AB}}} \frac{\partial U}{\partial r_{\text{AB}}} + \frac{1}{r_{\text{BC}}} \frac{\partial U}{\partial r_{\text{BC}}} + \frac{\mu_{\text{BC}}^2}{m_{\text{C}}^2} \frac{1}{r_{\text{CA}}} \frac{\partial U}{\partial r_{\text{CA}}} \right) Q_j + \left(\frac{\mu_{\text{BC}}}{m_{\text{B}}} \frac{1}{r_{\text{AB}}} \frac{\partial U}{\partial r_{\text{AB}}} - \frac{\mu_{\text{BC}}}{m_{\text{C}}} \frac{1}{r_{\text{CA}}} \frac{\partial U}{\partial r_{\text{CA}}} \right) Q_{j+3} \quad (4a)$$

$$-\dot{P}_j = \left(\frac{\mu_{\text{BC}}}{m_{\text{B}}} \frac{1}{r_{\text{AB}}} \frac{\partial U}{\partial r_{\text{AB}}} + \frac{\mu_{\text{BC}}}{m_{\text{C}}} \frac{1}{r_{\text{CA}}} \frac{\partial U}{\partial r_{\text{CA}}} \right) Q_{j-3} + \left(\frac{1}{r_{\text{AB}}} \frac{\partial U}{\partial r_{\text{AB}}} + \frac{1}{r_{\text{CA}}} \frac{\partial U}{\partial r_{\text{CA}}} \right) Q_j, \quad j = 4, 5, 6 \quad (4b)$$

本工作采用准三原子系统的扩展 LEPS 势能面^[14], 即

$$U(r_{\text{AB}}, r_{\text{BC}}, r_{\text{CA}}) = W_1 + W_2 + W_3 - (J_1^2 + J_2^2 + J_3^2 - J_1J_2 - J_2J_3 - J_1J_3)^{1/2} \quad (5)$$

其中 W_i 和 J_i 分别为库仑积分和交换积分:

$$W_i = \frac{1}{2} ({}^1E_i + {}^3E_i) \quad i = 1, 2, 3 \quad (6)$$

$$J_i = \frac{1}{2} ({}^1E_i - {}^3E_i)$$

其中 1E_i 和 3E_i 分别为双原子分子的莫尔斯 (Morse) 势和反莫尔斯势, 可表示为

$${}^1E_i = D_i(\{1 - \exp[-\beta_i(r_0 - r_i^0)]\}^2 - 1) \quad (7)$$

$${}^3E_i = {}^3D_i(\{1 + \exp[-\beta_i(r_0 - r_i^0)]\}^2 - 1) \quad (8)$$

其中
$${}^3D_i = \frac{D_i}{2} \frac{1 - S_i}{1 + S_i}, \quad i = 1, 2, 3 \quad (9)$$

式中, D_i 、 r_i 和 β_i 为双原子分子的莫尔斯参数; S_i 为调节不同反应体系的 Sato 参数.

我们取 BC 分子的质心为坐标原点, 原子 A 最初位于 YZ 平面内, A 与 BC 的初始相对速度 V 平行于 Z 轴, A 到 BC 质心的距离为 ρ , 碰撞参数为 b , 初始 ($t=0$) 条件可以表示为:

$$\begin{aligned} Q_1^0 &= R\sin\theta\cos\phi, \\ Q_2^0 &= R\sin\theta\sin\phi, \\ Q_3^0 &= R\cos\theta, \quad Q_4^0 = 0, \\ Q_5^0 &= b, \\ Q_6^0 &= -(\rho^2 - b^2)^{1/2}, \\ P_1^0 &= -K(\sin\phi\cos\eta + \cos\phi\cos\theta\sin\eta), \quad (10) \\ P_2^0 &= K(\cos\phi\cos\eta - \sin\phi\cos\theta\sin\eta), \\ P_3^0 &= K\sin\theta\sin\eta, \\ P_4^0 &= 0, \\ P_5^0 &= 0, \\ P_6^0 &= \mu_{A,BC}V \end{aligned}$$

其中
$$K = [J(J+1)]^{1/2} \hbar R_{\pm}^{-1} \quad (11)$$
 在(10)和(11)式中, R 为 B 与 C 原子的初始核间距; (θ, ϕ) 描述了 R 的初始方位, R 随机地取最大

核间距 R_+ 或者最小核间距 R_- (或者在 R_+ 与 R_- 之间随机取值); η 为 BC 分子初始角动量 (J 为其转动量子数) 相对于某一参考矢量的夹角.

3 计算结果与讨论

我们运用上述理论并采用 CLASTR 程序^[20] 计算了反应 $\text{Ca} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 和 $\text{Ca} + n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 在初始碰撞能为 7.54 kJ/mol (实验条件下的平均碰撞能) 情况下产物 CaBr 分子的内能态分布. LEPS 势能面参数列在表 1 中 (由于 CaC_3H_7 与 CaC_2H_5 两者的势能面非常相似^[21], 因此, 我们在计算中取 CaC_3H_7 的势能面参数与 CaC_2H_5 的参数相同). 在计算中取最大碰撞壳半径为 15 Å, 积分步长为 0.1 fs, 轨线条数取为 5×10^4 条.

表 1 反应 $\text{Ca}({}^1P_1) + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 和 $\text{Ca}({}^1P_1) + n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 的势能面参数^[16].

Table 1 Parameters of potential energy surface for $\text{Ca}({}^1P_1) + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ and $\text{Ca}({}^1P_1) + n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ reactions^[16].

Species	$D_e/10^{-19}\text{J}$	$\beta_i/\text{\AA}^{-1}$	$R_0/\text{\AA}$	S_i
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	4.924	1.681	1.94	0.992
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$	4.845	1.695	1.94	0.992
CaBr	6.532	0.99	2.57	0.605
CaC_2H_5	3.124	1.326	2.33	-0.882

图 1 为碰撞反应 $\text{Ca} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{CaBr} + \text{C}_2\text{H}_5$ 产物 CaBr 的振动和转动能量分布. 计算得到反应的总

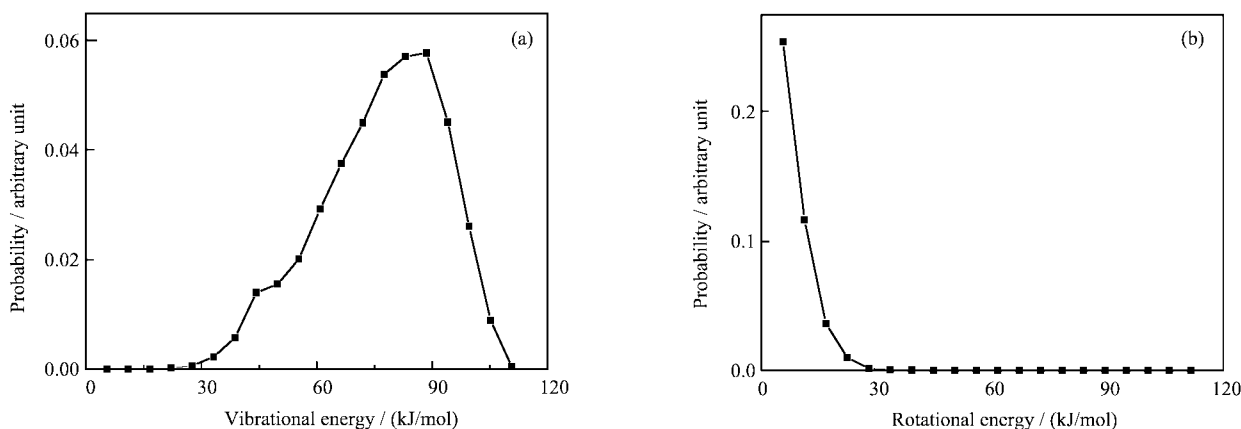


图 1 当碰撞能为 7.54 kJ/mol 时反应 $\text{Ca} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 产物 CaBr 的振动 (a) 和转动 (b) 能态分布

Fig. 1 The vibrational (a) and rotational (b) energy distributions of product CaBr for the reaction $\text{Ca} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ when the collision energy is 7.54 kJ/mol

可资用能量为 110.78 kJ/mol, 其中分配到产物的振动和转动能量分别为 74.02 和 5.34 kJ/mol, 平动能量约为 31.40 kJ/mol. 产物分子的平均平动能、振动能和转动能分别占总可资用能量的 28.4%、66.8% 和 4.80%, 说明可资用能量主要分布在产物分子的振动态上.

图 2 为反应 $\text{Ca} + n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br} \rightarrow \text{CaBr} + n\text{-C}_3\text{H}_7$ 产

物 CaBr 的振动和转动能量分布. 反应的总可资用能为 111.68 kJ/mol, 分配到产物振动和转动态的平均能量分别为 75.33 和 5.03 kJ/mol, 而产物的平均平动能为 31.31 kJ/mol. 产物的平均平动能、振动能和转动能分别占总可资用能量的 28.04%、67.46% 和 4.50%, 约有 2/3 的可资用能量分布在产物分子的振动态上.

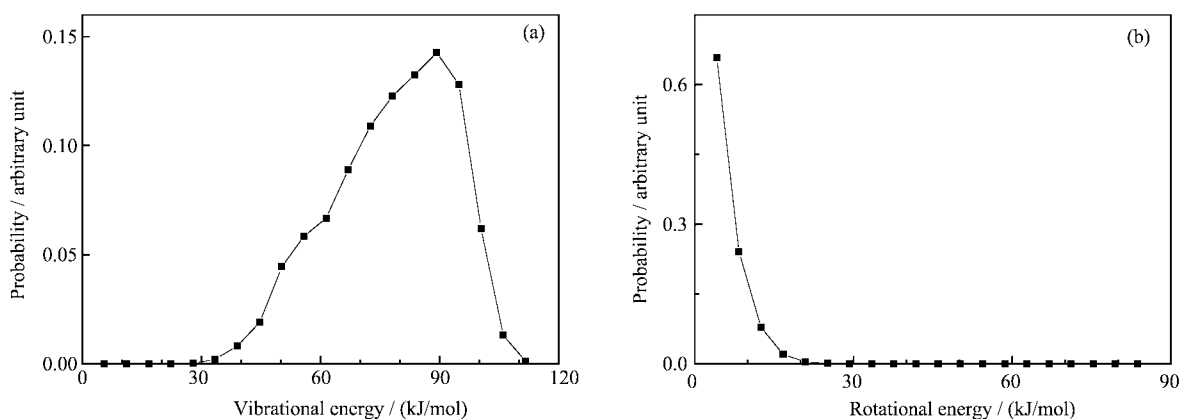


图 2 当碰撞能为 7.54 kJ/mol 时反应 $\text{Ca} + n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 产物 CaBr 的振动 (a) 和转动 (b) 能态分布

Fig. 2 The vibrational (a) and rotational (b) energy distributions of product CaBr for the reaction $\text{Ca} + n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ when the collision energy is 7.54 kJ/mol

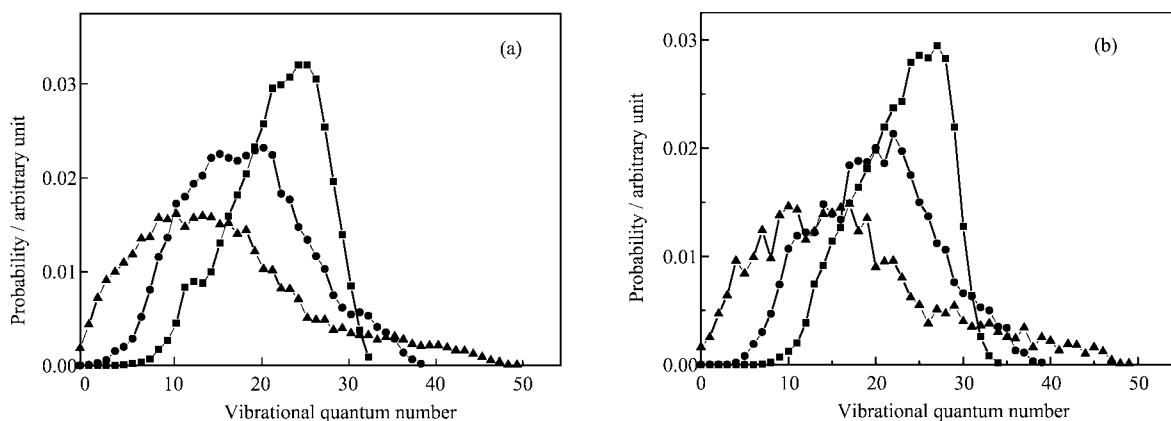


图 3 不同碰撞能条件下反应 $\text{Ca} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ (a) 和 $\text{Ca} + n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ (b) 产物 CaBr 的振动态分布

Fig. 3 The vibrational state distributions of product CaBr in the reactions (a) $\text{Ca} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ and (b) $\text{Ca} + n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ for the different collision energy

■ $E_{\text{col}} = 7.54$ kJ/mol, ● $E_{\text{col}} = 24.28$ kJ/mol, ▲ $E_{\text{col}} = 53.59$ kJ/mol.

图 3 为在不同碰撞能情况下两种反应 $\text{Ca} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 和 $\text{Ca} + n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 产物 CaBr 的振动态分布. 图 4 为反应 $\text{Ca} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 产物 CaBr 分子的平均振动能、转动能和平动能随着反应物初始碰撞能的变化曲线. 可以看出, ① 随着反应物初始碰撞能的增加, 产物分子 CaBr 的最可几振动态向较低的振动

能级移动, 但是最大振动量子数增加, 即产物 CaBr 的振动态分布曲线加宽. ② 随着反应物初始碰撞能的增加, 产物分子 CaBr 的平均振动能减小, 转动能和平动能增加, 但振动能和转动能之和趋于减少, 说明随着碰撞能的增加可资用反应能主要分配在产物的平动自由度上.

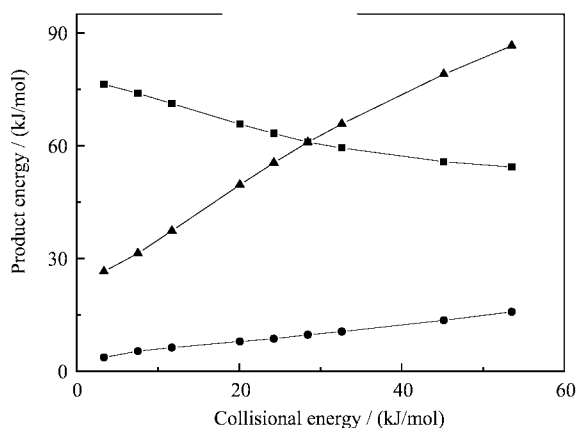


图 4 反应 $\text{Ca} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 产物 CaBr 的各种能量分布随碰撞能的变化

■ 平均振动能; ● 平均转动能; ▲ 平均平动能.

Fig. 4 The various energy distributions of product CaBr versus the collision energy for the reaction $\text{Ca} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$

■ the average vibrational energy, ● the average rotational energy, ▲ the average translational energy.

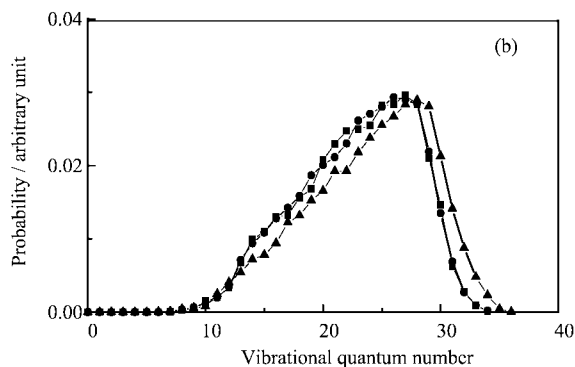
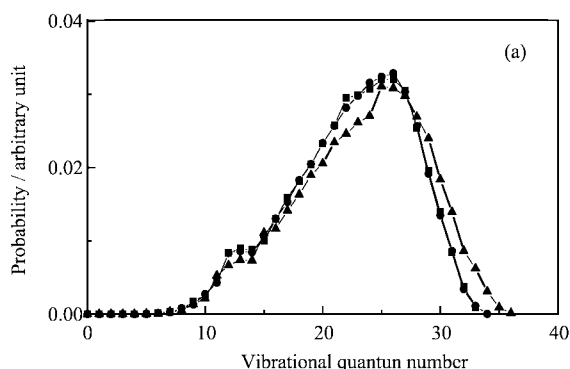


图 5 在不同反应物分子初始内能态 (v, J) 下反应反应 $\text{Ca} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ (a) 和 $\text{Ca} + n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ (b) 产物 CaBr 的振动态分布

Fig. 5 The vibrational state distributions of product CaBr in the reactions (a) $\text{Ca} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ and

(b) $\text{Ca} + n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ for the different internal energy states (v, J) of reagent molecules

$E_{\text{cut}} = 7.54 \text{ kJ/mol}$; ■ $(0, 0)$, ● $(0, 3)$, ▲ $(1, 3)$.

Ca^+ 相互吸引生成 CaBr 分子. 在形成分子过程中释放出吸引能 E_a . 基团 C_2H_5 的振转激发主要由排斥能释放引起的, 而吸引能的释放主要引起产物 CaBr 振动激发. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 分子的有效电子亲和能 $A_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}}$ 近似地取为 $6.409 \times 10^{-20} \text{ J}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 和 CaBr 的解离能分别为 $D_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}} = 4.924 \times 10^{-19} \text{ J}$ 和 $D_{\text{Ca-Br}} = 6.532 \times 10^{-19} \text{ J}$, Br 的电子亲和能 $A_{\text{Br}} = 5.391 \times 10^{-19} \text{ J}$, 根据公式^[18]

$$E_r = A_{\text{Br}} - D_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}} - A_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}} \quad (12)$$

$$E_a = D_{\text{Ca-Br}} - D_{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}} - E_r \quad (13)$$

求得 $E_r = 4.646 \times 10^{-20} \text{ J}$, $E_a = 1.141 \times 10^{-19} \text{ J}$. 由于

图 5 为在反应物不同初始内能态下反应 $\text{Ca} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 和 $\text{Ca} + n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 中产物 CaBr 的振动态分布 (碰撞能取为 7.54 kJ/mol), 可以看出反应物的振动和转动变化对产物的内能态分布影响很小.

本工作研究的反应属于 $\text{H} + \text{HL}$ 质量联合型反应, 一般说来, 这类反应的可可用反应能的大部分以产物分子的振动能方式出现; 反应物分子的轨道角动量几乎全部转化为产物分子的转动角动量. 产物分子的转动角动量主要来自于反应物的轨道角动量和产物之间的排斥, 产物的角动量 (或者转动能) 随着反应物碰撞能的增加而增大.

对于 $\text{Ca} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 反应, 在电子跳跃半径 $R_h (\geq 2.52 \text{ \AA})$ 处, 原子 Ca 与分子 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 之间首先发生电子跳跃, Ca 原子的最外层轨道的一个电子转移到 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 分子中的 Br 原子上, 生成 Ca^+ 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}^-$; 在 Ca^+ 的作用下, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}^-$ 发生分离, 释放出排斥能 E_r , 生成 C_2H_5 基团和 Br^- , 之后 Br^- 和

吸引能大于排斥能, 反应势能面是吸引型的, E_a 转化为产物分子 CaBr 的振动能量.

与 $\text{Ba} + \text{CH}_3\text{Br}$ 反应^[11] 相似, 我们可以把产物 CaBr 的振动能量随碰撞能的增加而减小归因于两条反应路径之间竞争的结果. 两条反应路径之间的竞争与碰撞能的大小有关. 一条反应路径为迁移相碰 (migratory encounter), 产生高振动激发态产物 CaBr ; 另一条反应路径为直接反应, C-Br 键发生冲击断裂, 引起 C_2H_5 少量激发, 降低了 CaBr 的振动激发. 在反应过程中, 随着碰撞能的增加, 进入第一条路径的分支比减小, 从而使 CaBr 的振动能减小.

在相同反应条件下,产物 CaBr 的振动能占总可资用反应能的百分比在两种反应 $\text{Ca} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 和 $\text{Ca} + n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 中有所不同. 两者的反应势能面几乎相同^[17, 21], 产生这种差异主要来自反应物的质量. 由于 $\text{Ca} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 的约化质量比 $\text{Ca} + n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 的小, 因此, 它会更快地通过入口通道, 在通过过渡区时, 基团 C_2H_5 的构型在较短时间内发生改变并产生振动激发, 使得反应 $\text{Ca} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 产物 CaBr 的振动激发占总可资用反应能的百分数比 $\text{Ca} + n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 反应中的相应量小.

4 结 论

我们采用准经典轨线方法研究了碰撞反应 $\text{Ca} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ 和 $\text{Ca} + n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 产物分子 CaBr 的内能态分布, 探讨了碰撞能对产物分子内能态分布的影响. 当初始碰撞能较低时, 产物分子 CaBr 处于较高的振动激发态; 当碰撞能为 7.54 kJ/mol (实验条件下的平均碰撞能) 时, 产物的能量主要为振动能量, 产物处于高振动激发态; 随着碰撞能增加, 产物的平动能和转动能增加, 而振动能略微减小, 最可几振动态向较低振动能级移动; 反应物分子的振动和转动态变化对产物分子的内能态分布影响很小; 反应基团越大, 产物的振动能占总可资用反应能的比例就越高.

参 考 文 献

- [1] Munakata T, Matsumi Y, Kasuya T. *J. Chem. Phys.*, 1983, **79**: 1698
- [2] Orea J M, Laplaza A, Rinaldi C A, Tardajos G, Urena A G. *Chem. Phys.*, 1997, **220**: 337
- [3] Ding C W, Sun W Z, Yang W S, Xu D L, Zhao R P, He G Z, Lou N Q. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **265**: 392
- [4] Chen M D (陈茂笃), Tang B Y (唐璧玉), Han K L (韩克利), Lou N Q (楼南泉). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**: 247
- [5] Zhang L (张雷), Zhang M (张敏), Li X C (李学初), Wang X Y (王秀岩), Shen G L (沈关林). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2004, **17**: 10
- [6] Liu Y (刘颖), Pei K M (裴克梅), Li H Y (李海洋). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2004, **17**: 670
- [7] Zhang X (张鑫), Xie T X (解廷献), Zhao M Y (赵美玉), Han K L (韩克利). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**: 169
- [8] Xu D L (徐大力), Chen W (陈卫), He G Z (何国钟), Lou N Q (楼南泉). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1994, **7**: 14
- [9] Pruett J G, Zare R N. *J. Chem. Phys.*, 1978, **68**: 3360
- [10] Teule J M, Janssen M H M, Bultuis J, Stolte S. *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**: 10792
- [11] Keijzer F, Teule J M, Bultuis J, De Graaff G J, Hilgeman M H, Janssen M H M, Van Kleef E H, Van Leuken J J, Stolte S. *Chem. Phys.*, 1996, **207**: 261
- [12] Garay M, Orea J M, Urena A G. *Chem. Phys.*, 1996, **207**: 451
- [13] Han K L, Zheng X G, Sun B F, He G Z. *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **181**: 474
- [14] Han K L, He G Z, Lou N Q. *Chem. Phys. Lett.*, 1991, **178**: 528
- [15] Siegel A, Schultz A. *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**: 6227
- [16] Noda C, Zare R N. *J. Chem. Phys.*, 1987, **86**: 3968
- [17] McClelland G M, Herschbach D R. *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**: 5509
- [18] Han K L (韩克利), He G Z (何国钟), Lou N Q (楼南泉). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1989, **2**: 323
- [19] Rettner C T, Zare R N. *J. Chem. Phys.*, 1982, **72**: 2416
- [20] Luntz, A C, Andresen, P. *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**: 5851
- [21] Han K L, Zhang L, Xu D L, He G Z, Lou N Q. *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**: 2956