

同位素效应对 $H+NH \rightarrow N+H_2$ 反应的立体动力学性质的影响

王茗馨 王美山 杨传路 刘佳 马晓光 王立志

Influence of isotopic effect on the stereodynamics of reaction $H+NH \rightarrow N+H_2$

Wang Ming-Xin Wang Mei-Shan Yang Chuan-Lu Liu Jia Ma Xiao-Guang Wang Li-Zhi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 043402 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.043402

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.043402>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I4>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

O+DCI?OD+CI 反应的动力学性质研究

Dynamics for the reaction O+DCI?OD+CI

物理学报.2014, 63(10): 103401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.103401>

采用量子波包方法和准经典轨线方法研究 $S(^3P)+HD$ 反应

Quantum wave-packet and quasiclassical trajectory of reaction $S(^3P)+HD$

物理学报.2014, 63(6): 063402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.063402>

碰撞能及反应物振动激发对 $Ar+H_2^+ \rightarrow ArH^++H$ 反应立体动力学性质的影响

Influence of collision energy and reagent vibrational excitation on the stereodynamics of reaction $Ar+H_2^+ \rightarrow ArH^++H$

物理学报.2014, 63(2): 023402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.023402>

准经典轨线法研究交换反应 $H(D)+SH/SD$ 的动力学性质

A study of dynamic properties of exchange reaction $H(D)+SH/SD$ by quasi-classical trajectory method

物理学报 2013, 62(22): 223402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.223402>

同位素取代和碰撞能对 $N(^4S)+H_2$ 反应立体动力学性质的影响

Influences of isotopic variant and collision energy on the stereodynamics of the $N(^4S)+H_2$ reactive system

物理学报.2012, 61(22): 223401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.223401>

同位素效应对 $\text{H}+\text{NH}\rightarrow\text{N}+\text{H}_2$ 反应的立体动力学性质的影响*

王茗馨 王美山[†] 杨传路 刘佳 马晓光 王立志

(鲁东大学物理与光电工程学院, 烟台 264025)

(2014年8月27日收到; 2014年9月20日收到修改稿)

基于翟红生和韩克利给出的势能面 [Zhai H S, Han K L 2011 *J. Chem. Phys.* **135** 104314], 运用准经典轨线方法对 $\text{H}+\text{NH}$ 及其同位素取代反应的立体动力学性质进行了理论研究. 分别计算并讨论了碰撞能 $E_c = 8$ 和 16 kcal/mol时反应的极化微分反应截面、两矢量 $\mathbf{k}-\mathbf{j}'$ 相关分布函数 $P(\theta_r)$ 、三矢量 $\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{j}'$ 相关分布函数 $P(\phi_r)$ 、空间分布函数 $P(\theta_r, \phi_r)$. 结果表明, 对于上述的两个碰撞能, 由于同位素取代反应中质量因子的不同, 同位素效应对 $\text{H}+\text{NH}$ 反应的立体动力学性质的影响很明显.

关键词: 准经典轨线方法, 立体动力学, 矢量相关, 同位素效应

PACS: 34.50.Lf, 34.10.+x, 34.50.-s

DOI: 10.7498/aps.64.043402

1 引言

氢和氮氢元素构成的化合物在自然界中广泛存在, 涉及它们的化学反应在燃烧和爆炸过程以及大气化学中扮演着非常重要的角色, 在催化领域和可再生能源方面也起着重要的作用. 近几十年来, 有关氢和氮氢原子构成的化合物之间的反应在实验和理论方面受到了人们广泛的关注^[1-10], 特别是基于基态 $^4\text{A}''$ 势能面上的 $\text{H}+\text{NH}$ 反应^[3-10].

实验方面, 1990年, Koshi等^[1]采用原子共振吸收技术研究了 N 和 H_2 的反应, 测得了 $\text{N}+\text{H}_2\rightarrow\text{H}+\text{NH}$ 反应的速率常数, 并使用量子计算方法确定了该反应为直接反应机理, 同时得到了与实验值相符合的活化能. 同年, Davidson和Hanson^[2]也利用原子共振吸收技术测得了速率常数. 理论方面, 2002年, Pascual等^[3]详细研究了 NH_2 体系, 构建了第一个基态势能面, 并在该势能面上利用准经典轨线(QCT)方法计算了 $\text{H}(\text{2S})+\text{NH}$ 反应的速率常数, 得到的结果与实验值符合得很

好. 2005年, Adam等^[4]利用多组态相互作用方法构建了全域势能面, 并使用QCT方法在所构建的全域势能面上对 $\text{H}(\text{2S})+\text{NH}$ 反应进行了研究, 得到了反应概率. 同年, Poveda和Varandas^[5]也构建了一个 NH_2 基态势能面. 2010年, Han等^[6]基于双多体项展开(double many-body expansion, DMBE)势能面通过QCT方法和量子波包方法计算了 $\text{H}(\text{2S})+\text{NH}\rightarrow\text{N}(\text{4S})+\text{H}_2$ 的反应速率常数和反应截面. 2011年, 翟红生和韩克利^[7]采用DMBE理论和类神经网络方法在8645个能量点的基础上构建了一个基态全域势能面. 他们基于该势能面用含时量子波包方法研究了 $\text{H}(\text{2S})+\text{NH}$ 反应的速率常数, 计算结果也与实验结果^[4]符合得很好. 2013年, He等^[8]采用QCT方法利用该势能面计算了 $\text{H}(\text{2S})+\text{NH}$ 反应的反应概率、积分截面, 发现与前人的结果符合得很好. 最近, Wei^[9]基于该势能面研究得到了 $\text{H}(\text{2S})+\text{NH}$ 反应的机理为抽取反应.

要想获得一个反应的全部动力学信息, 研究反应物的分子速度、产物分子的散射方向及角动量取向等矢量性质同样重要. 近年来, 人们在实

* 国家自然科学基金(批准号: 11474142, 11074103)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: mswang1971@163.com

验和理论方面进行了反应矢量性质的研究^[11-23]. 然而, H(2S)+NH反应的立体动力学性质受同位素效应的影响还未见报道. 本文运用QCT方法对H(2S)+NH及其同位素取代(D+NH, T+NH)反应的矢量相关性质进行了详细研究, 发现了一些很有意义的规律和结论, 为该反应立体动力学性质的进一步实验研究提供了可靠的理论依据.

2 理 论

2.1 矢量相关函数分布

在QCT计算过程中, 我们选取了如图1所示的质心坐标系. 坐标系的 z 轴正方向平行于反应物相对速度矢量 \mathbf{k} 的方向, y 轴垂直于含有反应物相对速度矢量 \mathbf{k} 和产物相对速度矢量 \mathbf{k}' 的 x - z 平面(该平面为散射面). \mathbf{k} 和 \mathbf{k}' 的夹角 θ_t 为散射角, 产物转动角动量 \mathbf{j}' 的极角和方位角分别为 θ_r 和 ϕ_r .

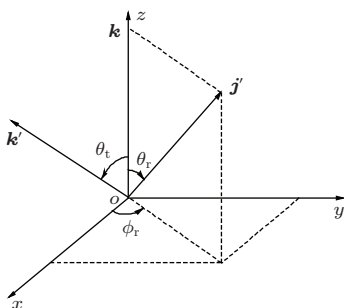


图1 描述 \mathbf{k} , \mathbf{k}' 和 \mathbf{j}' 分布的质心坐标系

描述产物分子 \mathbf{k} - \mathbf{j}' 两矢量相关的分布函数 $P(\theta_r)$ 可以展开为Legendre多项式^[24,25],

$$P(\theta_r) = \frac{1}{2} \sum_k (2k+1) a_0^{(k)} P_k(\cos \theta_r), \quad (1)$$

其中 $a_0^{(k)}$ 称为定向系数(k 取奇数)或取向系数(k 取偶数), $a_0^{(k)} = \int_0^\pi P(\theta_r) P_k(\cos \theta_r) \sin \theta_r d\theta_r = \langle P_k(\cos \theta_r) \rangle$. 为了保证 $P(\theta_r)$ 尽可能收敛, 我们在计算中取 $k = 18$.

描述 \mathbf{k} - \mathbf{k}' - \mathbf{j}' 三矢量相关的二面角分布函数 $P(\phi_r)$ 可以用Fourier级数展开

$$P(\phi_r) = \frac{1}{2\pi} \left(1 + \sum_{\text{even}, n \geq 2} a_n \cos n\phi_r + \sum_{\text{odd}, n \geq 1} b_n \sin n\phi_r \right), \quad (2)$$

其中, $a_n = 2 \langle \cos n\phi_r \rangle$, $b_n = 2 \langle \sin n\phi_r \rangle$, 在计算中, 取 $n = 24$ 就可以保证 $P(\phi_r)$ 是收敛的.

2.2 产物转动角动量的空间分布

在上述质心坐标系下, 产物转动角动量 \mathbf{j}' 的空间分布函数 $P(\theta_r, \phi_r)$ 可表示为^[26]

$$P(\theta_r, \phi_r) = \frac{1}{4\pi} \sum_k \sum_{q \geq 0} \times (a_{q\pm}^k \cos q\phi_r - a_{q\mp}^k i \sin q\phi_r) \times C_{kq}(\theta_r, 0), \quad (3)$$

其中, $C_{kq}(\theta_r, \phi_r)$ 是修正的球谐函数, k 为偶数时 $a_{q\pm}^k = 2 \langle C_{k|q|}(\theta_r, 0) \cos q\phi_r \rangle$, k 为奇数时 $a_{q\mp}^k = 2i \langle C_{k|q|}(\theta_r, 0) \sin q\phi_r \rangle$. 在计算 $P(\theta_r, \phi_r)$ 的过程中, $k = 7$ 呈现出良好的收敛性.

2.3 极化微分反应截面(PDDCSs)

联系 \mathbf{k} - \mathbf{k}' - \mathbf{j}' 三矢量的角分布函数可写为^[27]

$$P(\omega_t, \omega_r) = \sum_{kq} \frac{[k]}{4\pi} \frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma_{kq}}{d\omega_t} C_{kq}(\theta_r, \phi_r)^*, \quad (4)$$

其中, $[k] = 2k+1$; $\omega_t = \theta_t, \phi_t$; $\omega_r = \theta_r, \phi_r$; σ 表示积分反应截面; $C_{kq}(\theta_r, \phi_r)$ 是修正的球谐函数; $\frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma_{kq}}{d\omega_t}$ 是广义PDDCSs. $\frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma_{kq}}{d\omega_t}$ 满足下面的关系式:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma_{k0}}{d\omega_t} &= 0 \quad (k \text{ 是奇数}), \\ \frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma_{kq+}}{d\omega_t} &= \frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma_{kq}}{d\omega_t} + \frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma_{k-q}}{d\omega_t} = 0 \\ &\quad (k, q \text{ 奇偶性相同}), \\ \frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma_{kq-}}{d\omega_t} &= \frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma_{kq}}{d\omega_t} - \frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma_{k-q}}{d\omega_t} = 0 \\ &\quad (k, q \text{ 奇偶性不同}). \end{aligned}$$

在很多双分子反应实验中, 人们只对 $k = 0$ 和 $k = 2$ 的极化分量感兴趣, 因此我们只计算了4个PDDCSs: $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_t)$, $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_t)$, $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_t)$ 和 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_t)$.

2.4 QCT计算

在翟红生和韩克利^[7]构建的势能面上, 我们采用与文献^[28-32]相同的QCT方法, 研究了反应物振动量子数 $v = 0$ 、转动量子数 $j = 0$ 时, 同位素效应对H+NH反应立体动力学性质的影响. 由

于 8 kcal/mol 的碰撞能大于反应能垒, 可以保证反应的发生; 而碰撞能为 16 kcal/mol 时, 反应概率趋于饱和^[8], 因此, 我们计算时重点考虑了碰撞能为 8, 16 kcal/mol 时的情况. 每个碰撞能量点分别运行了 50000 条轨线, 攻击原子 (H/D/T) 与靶分子 (NH) 的初始距离均为 20 Å, 积分步长为 0.1 fs.

3 结果与分析

图 2 描述了碰撞能为 8 和 16 kcal/mol 时反应 $\text{H/D/T} + \text{NH} \rightarrow \text{H}_2/\text{HD}/\text{HT} + \text{N}$ 的产物分子的 $P(\theta_r)$ 分布. 从图 2(a) 和 (b) 中可以看到, 3 个反应的 $P(\theta_r)$ 分布在 $\theta_r = 90^\circ$ 时有一个极大的峰值, 且分布关于 90° 对称. 这表明产物的转动角动量矢量 \mathbf{j}' 在垂直于反应物相对速度矢量 \mathbf{k} 的方向上有强烈的取向效应, 但是当 H 原子被 D, T 原子替代时, 产物分布有着明显的不同. 如图 2(a) 所示, 在碰撞能为 8 kcal/mol 时, 随着取代原子质量的增加, $P(\theta_r)$ 的峰值明显不同. D+NH 的峰值大于 T+NH 的峰值, 而小于 H+NH 的峰值. 这说明 HD 分子的角动量取向程度大于 HT 分子但小于 H_2 分子. 在碰撞能为 16 kcal/mol 时, 如图 2(b) 所示, $P(\theta_r)$ 分布的峰值逐渐降低, 说明产物分子角动量随着取代原子质量的增加取向逐渐变弱. 从文献^[26, 33, 34]可知, $P(\theta_r)$ 的分布对两个因素较敏感: 势能面的特征和质量因子. 由于我们在计算中采用同一个势能面, 所以 $P(\theta_r)$ 分布的不同是质量因子的不同引起的 (对 $A + BC$ 的反应, 质量因子 $\cos^2 \beta = m_A m_C / [(m_A + m_B)(m_B + m_C)]$). $\text{H/D/T} + \text{NH} \rightarrow \text{H}_2/\text{HD}/\text{HT} + \text{N}$ 反应的质量因子分别为 0.466, 0.622, 0.699. 从图 2(b) 可以看出, 质量因子越大, 极化程度越弱. 这与文献^[35—37]描

述的结论是一致的. 计算结果表明, 随着碰撞能的变化, 质量因子对 $P(\theta_r)$ 分布的影响程度是不同的, 进而导致产物分子表现出不同规律的同位素效应 (图 2(a) 和 (b)). 总的来说, 在两个碰撞能下, 同位素取代对反应产物分子的 $P(\theta_r)$ 分布都有着明显的影响.

图 3 给出了 $E_c = 8$ 和 16 kcal/mol 时描述 $\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{j}'$ 三矢量相关的 $P(\phi_r)$ 分布. 从图 3 可以看出, 产物分子的 $P(\phi_r)$ 分布关于 $\mathbf{k}-\mathbf{k}'$ 散射平面对称, 说明产物分子的转动角动量有强烈的极化效应. 对于本文研究的 3 个取代反应, $P(\phi_r)$ 分布在 $\phi_r = 270^\circ$ 时都有一个明显的峰值, 在 $\phi_r = 90^\circ$ 时几乎没有峰值, 表明产物的转动角动量矢量不仅取向于 y 轴方向, 而且定向于 y 轴负方向. 这说明产物分子转动趋势为左手转动. 也就是说, 该反应主要遵从“平面内”反应机理, 表明产物倾向于沿平行于散射平面的方向转动, 该现象是由于本文采用的势能面是一个典型的排斥性势能面^[7], 且该反应由抽取反应机理占主导, 因此产物分子主要分布在 $\phi_r = 270^\circ$, 并且在 $\phi_r = 270^\circ$ 时 $P(\phi_r)$ 分布随着取代原子质量的增加呈现出明显的变化. 这种 $P(\phi_r)$ 分布的不同可以用瞬时碰撞模型^[32]来解释. 产物的转动角动量 \mathbf{j}' 可表示为 $\mathbf{j}' = \mathbf{L} \sin^2 \beta + \mathbf{j} \cos^2 \beta + \mathbf{J}_1 m_B / m_{AB}$, 其中, \mathbf{L} 和 \mathbf{j} 分别为反应物的轨道角动量和转动角动量; $\mathbf{J}_1 = \sqrt{\mu_{BC} R} (\mathbf{r}_{AB} \times \mathbf{r}_{CB})$, \mathbf{r}_{AB} 和 \mathbf{r}_{CB} 分别是由 B 原子指向 A 原子和 C 原子的单位矢量, μ_{BC} 是 BC 分子的约化质量, R 为排斥能. 在化学键断开和重新形成的过程中, $\mathbf{L} \sin^2 \beta + \mathbf{j} \cos^2 \beta$ 是对称的, 但由于排斥能的影响, 使 $\mathbf{J}_1 m_B / m_{AB}$ 项不对称, 而更加倾向于某个方向, 导致了产物转动角动量矢量的定向效应.

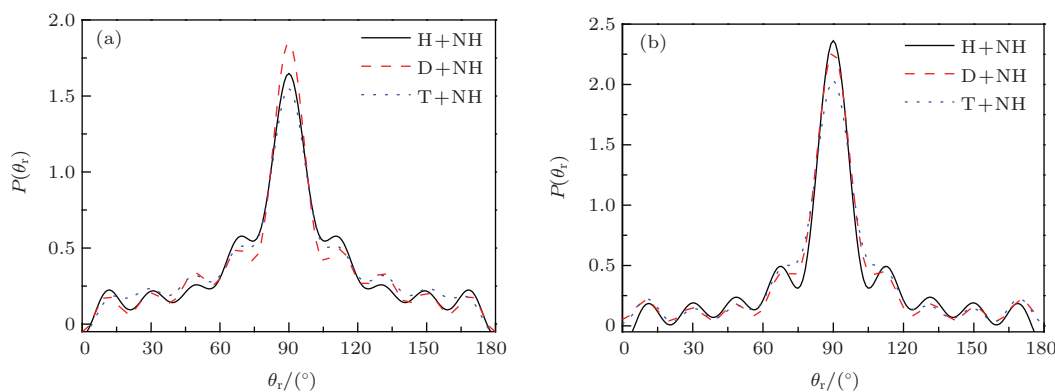


图 2 (网刊彩色) 描述 $\mathbf{k}-\mathbf{j}'$ 两矢量相关的 $P(\theta_r)$ 分布 (a) $E_c = 8$ kcal/mol; (b) $E_c = 16$ kcal/mol

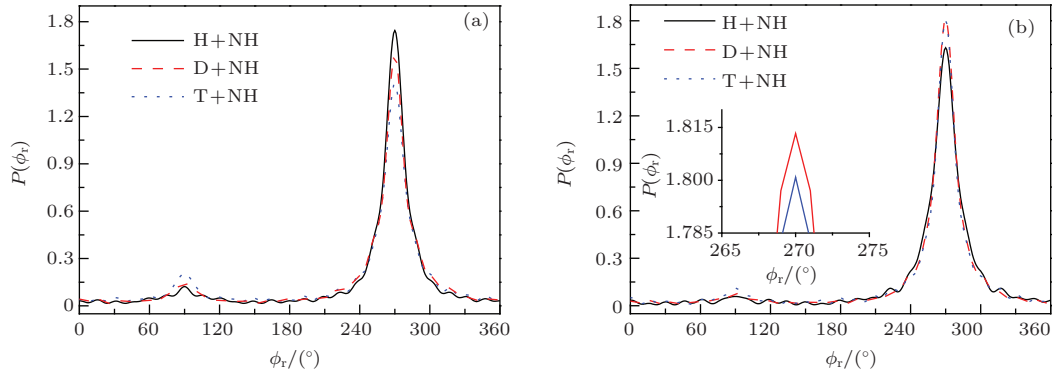


图3 (网刊彩色) 描述 $\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{j}'$ 三矢量相关的 $P(\phi_r)$ 分布 (a) $E_c = 8$ kcal/mol; (b) $E_c = 16$ kcal/mol

为了更好地讨论同位素效应对反应H+NH立体动力学性质的影响, 我们计算了反应H+NH及其同位素取代反应的PDDCSs, 它们分别描述了 $\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{j}'$ 矢量相关以及产物分子 $\text{H}_2/\text{HD}/\text{HT}$ 的散射方向. 图4给出了碰撞能为8 kcal/mol时H+NH反应及其同位素取代反应的4个PDDCSs: $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_t)$, $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_t)$, $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_t)$ 和 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_t)$. $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_t)$ 是一个简单的微分截面, 描述了产物分子的 $\mathbf{k}-\mathbf{k}'$ 矢量相关, 主要代表产物的散射方向. 从图4(a)可以看出, 散射角在 180° 附近, 3个反应的 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_t)$ 均达到极大值, 说明产物分子主要呈后向散射. 并且当H被D, T取代时, 随着攻击原

子质量的增加, 后向散射的程度逐渐减弱. 这可以理解为攻击原子质量越大, 原子动能越大, 当H与NH分子中的H原子结合后, 依然有足够的动能继续前进, 这样产物分子被弹回的概率减小, 进而导致后向散射程度减弱. $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_t)$ 与二阶 Legendre 矩的期望值有关, 代表 \mathbf{j}' 在垂直于 \mathbf{k} 的方向上有强烈的取向效应. 从图4(b)可以看出, $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_t)$ 分布与 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_t)$ 分布趋势基本相反, 并且明显依赖于散射角 θ_t . 此外, 3个反应的 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_t)$ 值在后向散射和侧向散射时为负值, 但是在前向散射时几乎为零. 这个结果表明, 当产物沿后向散射和侧向散射时 \mathbf{j}' 极化优先趋向于垂直于 \mathbf{k} 的方向. 图4(c), (d)给出了

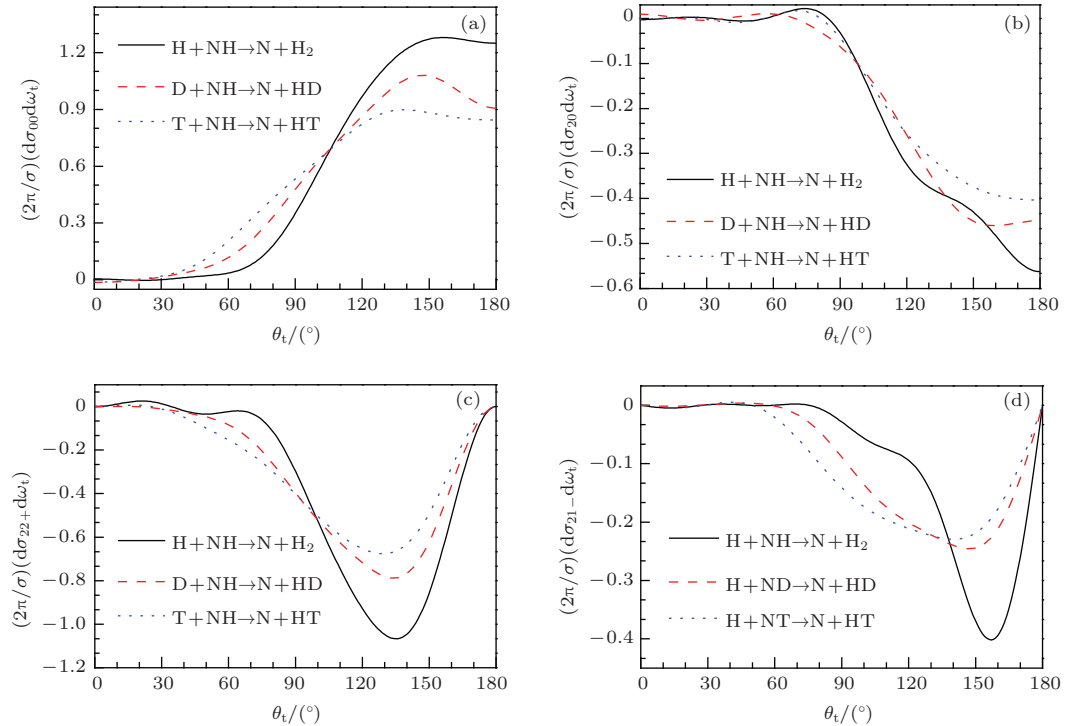


图4 (网刊彩色) 碰撞能为8 kcal/mol时的PDDCSs (a) $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_t)$; (b) $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_t)$; (c) $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_t)$; (d) $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_t)$

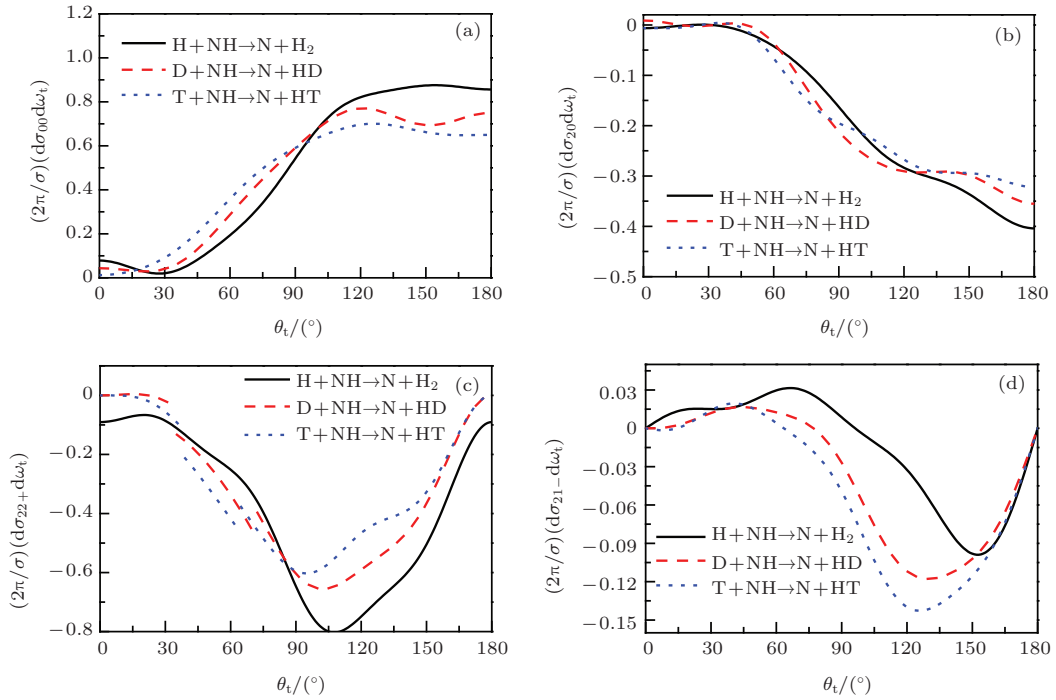


图5 (网刊彩色) 碰撞能为 16 kcal/mol 时的 PDDCSs (a) $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_t)$; (b) $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_t)$; (c) $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_t)$; (d) $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_t)$

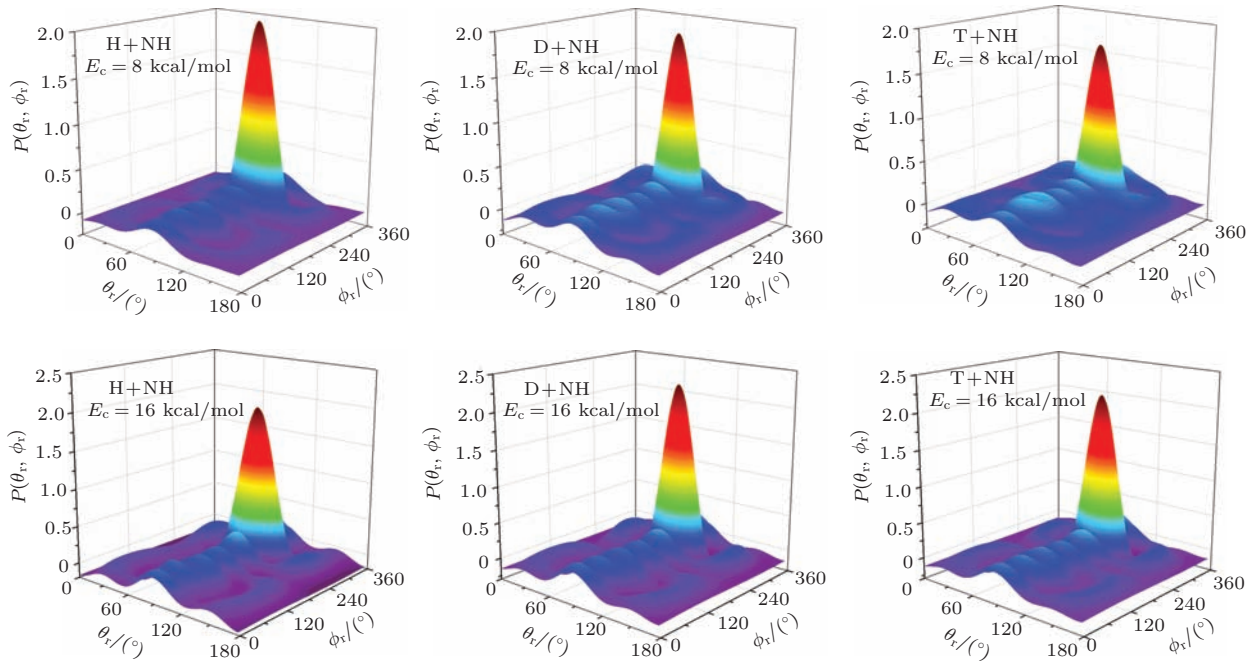


图6 (网刊彩色) H/D/T+NH→H₂/ HD/HT+N 的产物分子空间分布函数 $P(\theta_r, \phi_r)$

$q \neq 0$ 时的 PDDCSs 的分布. 从图 4(c), (d) 中可以看出, 在前向和后向散射极端情况 ($\theta_t = 90^\circ, 180^\circ$) 下, 两者的值均为零. 图 4(c) 中 3 个反应的 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_t)$ 的值均为负值, 表明产物转动角动量 j' 沿着 y 轴方向有明显的取向效

应. 需要进一步指出的是, 3 个反应有相似的极化趋势, 分别在 $\theta_t = 135^\circ, 134^\circ$ 和 130° 时表现出强烈的产物极化. $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_t)$ 的分布与 $\langle \sin^2 \theta_r, \cos^2 \phi_r \rangle$ 有关, 由图 4(d) 可见, 反应 H+NH 的产物比 D/T+NH 的产物有更强的极化

趋势, 3个反应最强的产物极化分别在 $\theta_t = 156^\circ$, 149° 和 143° 时. 因此, 从图4可以看出, 随着攻击原子质量的不同, PDDCSs发生了明显的变化, 这说明同位素取代对PDDCSs有明显的影响. 图5给出了碰撞能为16 kcal/mol时的PDDCSs. 从图5可以看出, $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_t)$ 在 $\theta_t < 90^\circ$ 时为正而在 $\theta_t > 90^\circ$ 时为负, 这意味着产物的转动角动量在前向散射过程中沿着 $x+z$ 方向取向, 而在后向散射过程中沿着 $x-z$ 方向取向, 这与碰撞能为8 kcal/mol时的 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_t)$ 变化趋势明显不同, 而其他3个PDDCSs的分布与碰撞能为8 kcal/mol时的变化趋势类似.

最后, 我们分别计算了 $H+NH \rightarrow N+H_2$ 及其同位素取代反应产物转动角动量 j' 的空间分布函数 $P(\theta_r, \phi_r)$, 结果如图6所示. 从图6可以看出, 只有在 $(90^\circ, 270^\circ)$ 时函数分布有明显的峰值. 这与图2中 $P(\theta_r)$ 分布在 $\theta_r = 90^\circ$ 处有一个明显的峰值和图3中 $P(\phi_r)$ 分布在 $\phi_r = 270^\circ$ 处有明显的峰值相对应. $P(\theta_r, \phi_r)$ 分布函数计算表明, 产物分子倾向于垂直散射平面极化. 与 $P(\theta_r)$, $P(\phi_r)$ 结果相符, 更加证实和确认了之前的计算.

4 结 论

本文基于翟红生和韩克利^[7]的势能面, 运用QCT方法, 在碰撞能为8和16 kcal/mol时, 分别计算了 $H+NH$ ($v=0, j=0$), $D+NH$ ($v=0, j=0$)和 $T+NH$ ($v=0, j=0$)反应的极化分布函数 $P(\theta_r)$, $P(\phi_r)$, $P(\theta_r, \phi_r)$ 和PDDCSs等立体动力学性质. 结果表明, 3个反应的产物分子均趋向于后向散射. 产物 H_2 , HD和HT分子的转动角动量 j' 不仅在垂直于反应物相对速度矢量 k 的方向上有强烈的取向效应, 而且明显定向于 y 轴的负方向. 当攻击原子H被D, T原子替代时, 产物分子转动角动量取向和定向程度都发生明显变化, 因此, 同位素替代对反应产物分子极化程度有明显的影响. 综上所述, 同位素效应对反应的立体动力学性质有明显的影响, 且这种影响可以归因于反应物质量因子的不同.

感谢翟红生博士提供的势能面以及韩克利研究员提供立体动力学计算程序.

参考文献

- [1] Koshi M, Yoshimura M, Fukuda K, Matsui H, Saito K, Watanabe M, Imamura A, Chen C X 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 8703
- [2] Davidson D F, Hanson R K 1990 *Int. J. Chem. Kinet.* **22** 843
- [3] Pascual R Z, Schatz G C, Lendvay G, Troya D 2002 *J. Phys. Chem. A* **106** 4125
- [4] Adam L, Hack W, Zhu H, Qu Z W, Schinke R 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 114301
- [5] Poveda L A, Varandas A J C 2005 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** 2867
- [6] Han B R, Yang H, Zheng Y J, Varandas A J C 2010 *Chem. Phys. Lett.* **493** 225
- [7] Zhai H S, Han K L 2011 *J. Chem. Phys.* **135** 104314
- [8] He D, Wang M S, Yang C L, Jiang Z J 2013 *Chin. Phys. B* **22** 068201
- [9] Wei Q 2014 *Chin. Phys. B* **23** 023401
- [10] Li Z, Xie C J, Jiang B, Xie D Q, Liu L, Sun Z G, Zhang D H, Guo H 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 134303
- [11] Zhang W Q, Cong S L, Zhang C H, Xu X S, Chen M D 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 4192
- [12] Han K L, Zheng X G, Sun B F, He G Z, Zhang R Q 1991 *Chem. Phys. Lett.* **181** 474
- [13] Han K L, Zhang L, Xu D L, He G Z, Lou N Q 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 2956
- [14] Duan L H, Zhang W Q, Xu X S, Cong S L, Chen M D 2009 *Mol. Phys.* **107** 2579
- [15] Xiao J, Yang C L, Wang M S 2012 *Chin. Phys. B* **21** 043101
- [16] Brouard M, Burak I, Hughes D W, Kalogerakis K S, Simons J P, Stavros V 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 3173
- [17] Li X H, Wang M S, Pino I, Yang C L, Ma L Z 2009 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11** 10438
- [18] Zhang J, Chu T S, Dong S L, Yuan S P, Fu A P, Duan Y B 2011 *Chin. Phys. Lett.* **28** 093403
- [19] Jiang Z J, Wang M S, Yang C L, He D 2013 *Chem. Phys.* **415** 8
- [20] Wang M L, Han K L, He G Z, Lou N Q 1998 *Chem. Phys. Lett.* **284** 200
- [21] Gustafsson M, Skodje R T 2007 *Chem. Phys. Lett.* **434** 20
- [22] Yang T G, Yuan J C, Cheng D H, Chen M D 2013 *Commun. Comput. Chem.* **1** 15
- [23] Zhao J, Xu Y, Yue D G, Meng Q T 2009 *Chem. Phys. Lett.* **471** 160
- [24] Chen M D, Han K L, Lou N Q 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 4463
- [25] Aoiz F J, Brouard M, Enriquez P A 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 4964
- [26] Wang M L, Han K L, He G Z 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 5446
- [27] Aoiz F J, Herrero V J, Sáez R V 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 7423
- [28] Zhang W Q, Li Y Z, Xu X S, Chen M D 2010 *Chem. Phys.* **367** 115

- [29] Zhao J, Xu Y, Meng Q T 2010 *Chin. Phys. B* **19** 063403
 [30] Zhang C H, Zhang W Q, Chen M D 2009 *J. Theor. Comput. Chem.* **8** 403
 [31] Yue X F, Cheng J, Li H, Zhang Y Q, Wu E L 2010 *Chin. Phys. B* **19** 043401
 [32] Li R J, Han K L, Li F E, Lu R C, He G Z, Lou N Q 1994 *Chem. Phys. Lett.* **220** 281
 [33] Xia W Z, Yu Y J, Yang C L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 223401 (in Chinese) [夏文泽, 于永江, 杨传路 2012 物理学报 **61** 223401]
 [34] Wang M L, Han K L, He G Z 1998 *J. Phys. Chem. A* **102** 10204
 [35] Xu Y, Zhao J, Wang J, Liu F, Meng Q T 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3885 (in Chinese) [许燕, 赵娟, 王军, 刘芳, 孟庆田 2010 物理学报 **59** 3885]
 [36] Li W L, Wang M S, Yang C L, Liu W W, Sun C, Ren T Q 2007 *Chem. Phys.* **337** 93
 [37] Chen M D, Han K L, Lou N Q 2002 *Chem. Phys. Lett.* **357** 483

Influence of isotopic effect on the stereodynamics of reaction $\text{H}+\text{NH}\rightarrow\text{N}+\text{H}_2$ *

Wang Ming-Xin Wang Mei-Shan[†] Yang Chuan-Lu Liu Jia
 Ma Xiao-Guang Wang Li-Zhi

(School of Physics and Optoelectronic Engineering, Ludong University, Yantai 264025, China)

(Received 27 August 2014; revised manuscript received 20 September 2014)

Abstract

The stereodynamics of the H+NH reaction and its isotopic variants are investigated by the quasi-classical trajectory method at the collision energies of 8 kcal/mol and 16 kcal/mol based on the ground state potential energy surface of NH₂ reported by Zhai and Han [Zhai H S, Han K L 2011 *J. Chem. Phys.* **135** 104314]. Vector correlations of $\mathbf{k}-\mathbf{j}'$ and $\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{j}'$, such as angular distributions of $P(\theta_r)$, $P(\phi_r)$, $P(\theta_r, \phi_r)$ and the distributions of the polarization-dependent differential cross-sections are discussed in detail. The results indicate that for the two collision energies, the isotopic effect on stereodynamic property of H+NH reaction is apparent which could be attributed to the difference in mass factor in isotopy-substituting reaction.

Keywords: quasi-classical trajectory method, stereodynamics, vector correlations, isotopic effect

PACS: 34.50.Lf, 34.10.+x, 34.50.-s

DOI: 10.7498/aps.64.043402

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11474142, 11074103).

[†] Corresponding author. E-mail: mawang1971@163.com