

准经典轨线法研究交换反应 $\text{H}(\text{D}) + \text{SH}/\text{SD}$ 的动力学性质*

徐国亮[†] 刘培 刘彦磊 张琳 刘玉芳

(河南师范大学物理与电子工程学院, 新乡 453007)

(2013年7月18日收到; 2013年8月19日收到修改稿)

硫在氢气中的燃烧反应在气象化学、燃烧反应和大气污染中都扮演着重要的角色, 近年来一直受到广泛关注, 其逆反应也渐渐成为人们的研究对象. 以 Lü 等得到的精确势能面 (Lü S J, Zhang P Y, Han K L, He G Z 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 94308) 为基础, 用准经典轨线法对交换反应 $\text{H}(\text{D}) + \text{SH}/\text{SD}$ 的动力学性质进行了研究. 计算了包括反应截面、速率常数、不透明函数、产物振动和转动分布等在内的标量性质和包括产物散射方向、转动角动量定向和取向性质在内的矢量性质. 详细分析了碰撞能量和同位素效应对反应 $\text{H}(\text{D}) + \text{SH}/\text{SD}$ 的动力学性质的影响. 结果表明, 随着碰撞能量的增加, 反应截面逐渐增大, 产物的后向散射逐渐减弱, 产物转动角动量的取向和定向性质逐渐增强; 另外, 同位素效应对反应的动力学性质也有明显的影响. 以反应动力学性质和势能面为基础, 详细讨论了反应 $\text{H}(\text{D}) + \text{SH}/\text{SD}$ 的反应机制.

关键词: 准经典轨线, 反应截面, 速率常数, 振动 - 转动分布

PACS: 34.50.Lf, 31.15.xv, 82.30.Cf

DOI: 10.7498/aps.62.223402

1 引言

由于在物质燃烧、大气化学和空气污染中的重要性, 硫和氢气及氢的同位素的燃烧反应成为国内外学者的研究对象. 在理论方面, Maiti 等^[1] 研究了 $\text{S} + \text{H}_2$ 反应系统间的交叉效应, 并把得到的结果和反应 $\text{O} + \text{H}_2$ 做了比较. Klos 等^[2] 报道了对反应 $\text{S}(\text{D}) + \text{H}_2/\text{D}_2 \rightarrow \text{SH} + \text{H}/\text{SD} + \text{D}$ 的包含非绝热效应的理论研究, 结果表明, 产物转动量子数对反应截面的影响遵从统计分布, 这和由简单的统计模型得到的结果相似. Lara 等^[3] 以两个不同的从头计算势能面为基础, 在低碰撞能量下运用量子力学 (QM) 方法, 准经典轨线 (QCT) 法和统计准经典轨线 (SQCT) 理论计算了反应 $\text{S} + \text{H}_2$ 的反应截面. 在实验方面, Berteloite 等^[4] 在低温下运用交叉分子束实验装置对反应 $\text{S}(\text{D}) + \text{H}_2$ 进行了研究, 得到

了反应的速率常数. Lee 和 Liu^[5] 在实验上确定了反应 $\text{S}(\text{D}) + \text{H}_2$, D_2 和 HD 的激发函数 (即反应截面关于碰撞能量的函数) 和在不同碰撞能量下反应的微分截面.

近年来, 对于逆反应 $\text{H} + \text{HS}$ 的研究也陆续被报道. 反应 $\text{H} + \text{HS}$ 的第一个球形势能面由 Martin^[6] 在 1983 年构建. 2012 年 Lü 等^[7] 运用精确的从头计算法得到了一个 H_2S 最低三重态 ($^3A''$) 的势能面, 在此势能面的基础上, 又对反应 $\text{H} + \text{HS}$ 进行了精确的量子动力学研究, 得到了不同初始振动态下的反应截面和反应概率以及不同总角动量下的反应截面, 研究结果表明, 当体系中的三原子呈线性时, 提取反应 $\text{H} + \text{HS} \rightarrow \text{HH} + \text{S}$ 有最小反应路径, 最小反应路径上没有势阱而是存在一个 0.09 eV 的能垒; 对于交换反应 $\text{H} + \text{SH} \rightarrow \text{HS} + \text{H}$, 反应的能垒高度是 0.31 eV. 自该势能面发表以

* 国家自然科学基金 (批准号: 11274095)、河南省基础与前沿技术研究计划 (批准号: 122300410109)、河南省教育厅基础 research 计划 (批准号: 13A140550)、河南师范大学国家级科研项目培育基金 (批准号: 2010PL02) 和河南省高等学校科技创新团队支持计划 (批准号: 13IRTSTHN016) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: xugliang@htu.cn

来, 相继报道了一系列以该势能面为基础的关于逆反应及其同位素的理论计算结果^[8-12]. Bai 等^[8]运用 QCT 法研究了反应 $\text{H} + \text{HS} \rightarrow \text{HH} + \text{S}$ 和 $\text{H} + \text{SH}' \rightarrow \text{HS} + \text{H}'$ 的动力学性质, 计算了反应概率、积分截面和矢量性质, 并分析了碰撞能量对反应动力学性质的影响. 吕双江等^[9]运用 QM 方法计算了反应 $\text{D}(^2\text{S}) + \text{DS}(^2\text{I})$ 的标量性质, 主要包括两个不同反应通道的反应在不同的总角动量下的反应概率和反应截面. 另外, 吕双江等^[10]还对反应 $\text{S} + \text{HH}$ 做了精确的量子计算, 得到了不同振动和转动态下的反应概率和反应截面. 郭雅慧等^[11]用 QCT 方法计算了提取反应 $\text{D}' + \text{DS} (v=0, j=0) \rightarrow \text{DD}' + \text{S}$ 和交换反应 $\text{D}' + \text{DS} (v=0, j=0) \rightarrow \text{D}'\text{S} + \text{D}$ 的反应概率和反应截面, 得到的结果和量子计算的结果非常相近. 郭雅慧等^[12]还对提取反应 $\text{D}' + \text{DS} (v=0, j=0) \rightarrow \text{DD}' + \text{S}$ 进行了矢量性质的研究, 得到了反应产物的散射方向和产物转动角动量的定向和取向性质.

立体动力学借助于矢量性质向人们展示了直观的化学反应进程, 因此得到了广泛应用^[13-20]. 文献 [21—23] 对包含产物散射方向、转动角动量的定向和取向在内的矢量性质进行了深入的研究. 与标量性质相结合, 矢量性质通过展现丰富的空间信息可以提供化学反应的细节. 在上述工作中只有文献 [8, 12] 通过理论计算研究了反应的矢量性质, 研究的对象主要是反应 $\text{H} + \text{HS}$ 和 $\text{D} + \text{DS}$. 为了更好地研究同位素效应在反应 $\text{H} + \text{HS}$ 中扮演的角色, 对反应 $\text{H} + \text{DS}$ 和反应 $\text{D} + \text{HS}$ 的研究也是必不可少的. 本文采用由 Lü 等^[7]得到的最新势能面, 运用 QCT 法计算了不同碰撞能量下反应 $\text{H}(\text{D}) + \text{SH}/\text{SD}$ 的动力学性质. 具体研究了以下四个反应: $\text{H} + \text{SH}' \rightarrow \text{HS} + \text{H}'$, 记为 R1; $\text{H} + \text{SD}' \rightarrow \text{HS} + \text{D}'$, 记为 R2; $\text{D} + \text{SH}' \rightarrow \text{DS} + \text{H}'$, 记为 R3; $\text{D} + \text{SD}' \rightarrow \text{DS} + \text{D}'$, 记为 R4.

2 理论

2.1 QCT 计算

本文采用的 QCT 理论和文献 [24—31] 中所用到的 QCT 相同. 我们对三维运动的经典哈密顿方程进行积分, 计算的准确性通过反应前后的能量守恒和角动量守恒来检验. 另外, 零点能泄漏和隧穿

效应在一些反应中扮演着非常重要的角色, 这也是 QCT 理论一个非常重要的缺陷. 然而, 对于本文所研究的反应而言, 这些量子效应对反应概率的影响非常微小. 对应于每个能量点, 我们计算了 100000 条反应轨线, 积分步长为 0.1 fs, 能满足能量守恒和角动量守恒. 反应概率 P_r 为反应的轨线条数 N_r 与总的轨线条数 N_T 的比值, 即 $P_r = N_r/N_T$. 反应截面 σ 可由公式 $\sigma = \pi b_{\text{max}}^2 P_r$ 得到, 其中 b_{max} 为最大碰撞参数, 可通过测试得到. 一旦得到积分截面关于碰撞能量的函数, 就可以计算反应在温度 T 下的速率常数 $k_{vj}(T)$. 具体计算方程为^[14,31]

$$k_{vj}(T) = (8k_B T / \pi \mu)^{1/2} (k_B T)^{-2} \times \int_0^{+\infty} \sigma_{vj}(E_c) \exp(-E_c/k_B T) dE_c, \quad (1)$$

其中, $\sigma_{vj}(E_c)$ 是在特定的初始态下碰撞能量为 E_c 时的积分截面, μ 是 HS-H 的约化质量, k_B 为玻尔兹曼常数. 本文中反应物 HS 的振动量子数 v 和转动量子数 j 均为 0.

2.2 质心坐标系和矢量相关

本文选用质心坐标系来描述反应物相对速度 $\mathbf{k}$ 、产物相对速度 $\mathbf{k}'$ 和产物转动角动量矢量 $\mathbf{j}'$ 之间的关系, 如图 1 所示. 从图 1 可以看出, $\mathbf{k}$ 平行于 z 轴, y 轴垂直于包含 $\mathbf{k}$ 和 $\mathbf{k}'$ 的 x - z 平面; θ_t 是 $\mathbf{k}$ 和 $\mathbf{k}'$ 之间的夹角, 称为散射角, 可以描述反应产物的散射方向; θ_r 和 ϕ_r 分别表示 $\mathbf{j}'$ 的极化角和方位角. $P(\theta_r)$ 和 $P(\phi_r)$ 描述了反应产物的概率密度分布, 分别反映了二矢量 $\mathbf{k}-\mathbf{j}'$ 和三矢量 $\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{j}'$ 相关. 通过分析 $P(\theta_r)$ 和 $P(\phi_r)$, 可以得到产物转动角动量 $\mathbf{j}'$ 的取向和定向性质.

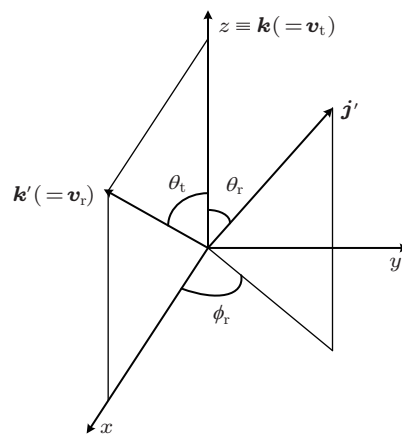


图 1 描述 $\mathbf{k}$, $\mathbf{k}'$ 和 $\mathbf{j}'$ 分布的质心坐标系

在质心坐标系下, 描述 $A + BC$ 反应中 $\mathbf{k}-\mathbf{j}'$ 两矢量相关的分布函数 $P(\theta_r)$ 可以展开为 Legendre 多项式^[17]:

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

其中

$$\begin{aligned} a_0^{(k)} &= \int_0^\pi P(\theta_r) P(\cos \theta_r) \sin \theta_r d\theta_r \\ &= \langle P_k(\cos \theta_r) \rangle. \end{aligned} \quad (3)$$

这里的尖括号表示对所有轨线的平均. 系数 $a_0^{(k)}$ 为取向 (当 k 为奇数时) 或者定向 (当 k 为偶数时) 参数. 当 $k=2$ 时, $a_0^{(k)}$ 表示产物的转动角动量取向^[19],

$$\begin{aligned} a_0^2 &= \langle P_2(\cos \theta_r) \rangle \\ &= \langle P_2(\mathbf{j}' \cdot \mathbf{k}) \rangle \\ &= \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta_r - 1 \rangle. \end{aligned} \quad (4)$$

当 $k=18$ 时, $P(\theta_r)$ 的计算结果可以很好地收敛.

描述 $\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{j}'$ 三矢量相关的分布函数 $P(\phi_r)$ 可以用 Fourier 级数展开^[20,30],

$$P(\phi_r) = \frac{1}{2\pi} \left[1 + \sum_{n_{\text{even}} \geq 2} a_n \cos(n\phi_r) \right],$$

$$+ \sum_{n_{\text{odd}} \geq 1} b_n \sin(n\phi_r) \Big], \quad (5)$$

其中 a_n 和 b_n 可表示为

$$a_n = 2 \langle \cos(n\phi_r) \rangle, \quad b_n = 2 \langle \sin(n\phi_r) \rangle. \quad (6)$$

在计算中, 令 $n=24$, 可得到收敛的分布函数.

3 结果与分析

3.1 不透明函数

不透明函数, 即反应概率关于碰撞参数 b 的函数, 通过不透明函数我们可以对反应机制有一个初步的认识. 图 2 给出了 R1—R4 四个反应在碰撞能量分别为 $E_c = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ eV 时的不透明函数. 从图 2 中可以看出, 四个反应的最大碰撞参数 b_{max} 均随着碰撞能量的增加而增加. 这是因为随着碰撞能量的增加原子更容易越过能垒, 从而增加有效碰撞的概率. 在各个能量点, 对于这四个反应的反应概率均随着 b_{max} 的增加而逐渐减小, 直到减小为零. 随着碰撞参数 b 的增加, 原子 A 到 BC 质心的距

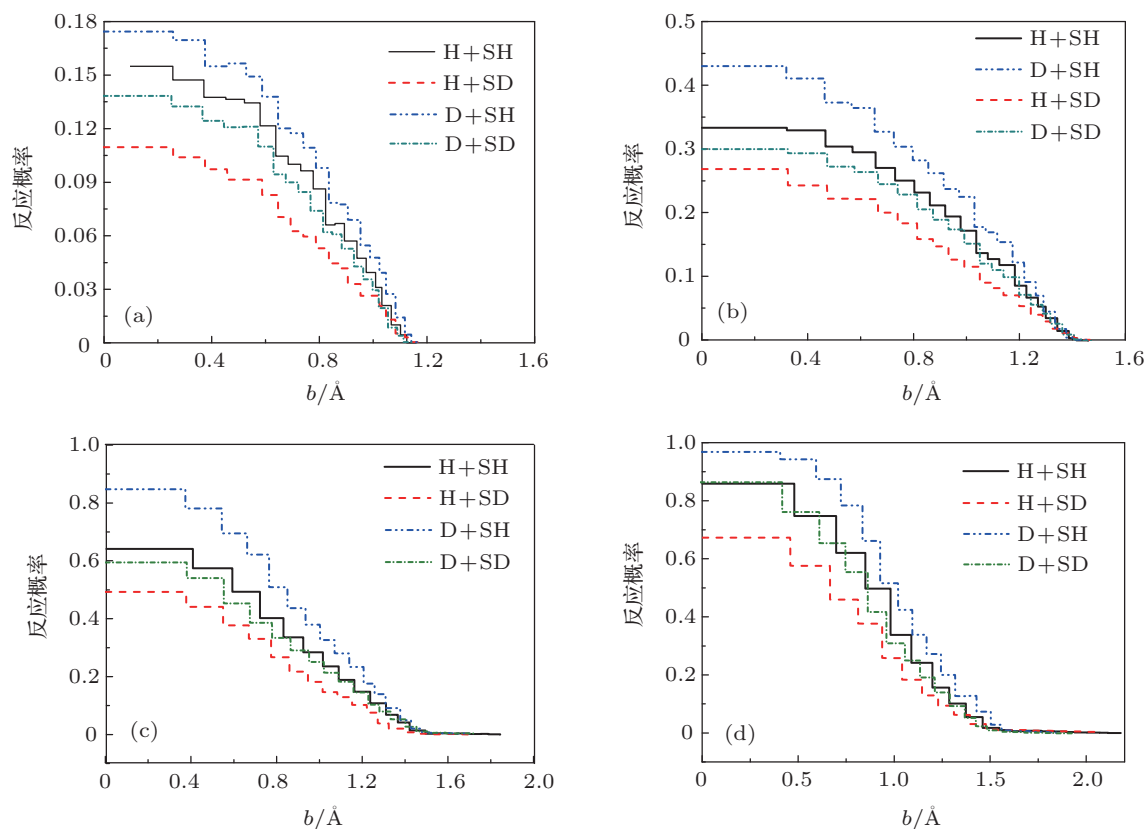


图 2 反应 $\text{H} + \text{SH}' (v=0, j=0) \rightarrow \text{HS} + \text{H}'$ 及其同位素反应 $\text{H} + \text{SD}' (v=0, j=0) \rightarrow \text{HS} + \text{D}'$, $\text{D} + \text{SH}' (v=0, j=0) \rightarrow \text{DS} + \text{H}'$, $\text{D} + \text{SD}' (v=0, j=0) \rightarrow \text{DS} + \text{D}'$ 在不同碰撞能量下的总反应概率 (a) $E_c = 0.5$ eV; (b) $E_c = 1.0$ eV; (c) $E_c = 1.5$ eV; (d) $E_c = 2.0$ eV

离会大于它们之间相互作用的范围,从而不能发生反应. 在同一个能量点和固定的碰撞参数下, R1—R4 的反应概率是不同的, 从大到小依次为 R3, R1, R4 和 R2, 这说明质量在反应中起到了比较重要的作用. 为了更详细地讨论质量对反应的影响, 引入了质量因子, $A+BC$ 的质量因子为

$$\mu = \frac{m_A m_C}{(m_A + m_B)(m_B + m_C)},$$

其中 m_A , m_B , m_C 分别为原子 A , B , C 的质量. 反应 R1—R4 对应的质量因子分别为 0.4848, 0.3137, 0.6462 和 0.4704, 这四个反应质量因子从大到小的顺序和反应概率的顺序是一致的. 这说明对于交换反应 $H+SH'$, 在其他条件一定时, 反应概率随着质量因子的增大而增大.

3.2 激发函数和速率常数

为了验证计算的可靠性, 我们把计算得到的反应 $D+SD'$ 的反应截面和文献 [11] 中的研究结果进行了比较, 结果在表 1 中列出. 从表 1 可以看到, 两者的计算结果几乎相同, 这表明本文计算结果的可靠性. 图 3(a) 给出了反应 $H+SH'$, $H+SD'$, $D+SH'$, $D+SD'$ 在初始振动 $v=0$ 和转动 $j=0$ 时的激发函数, 即反应截面关于碰撞能量的函数, 碰撞能量范围为 $0.3 \text{ eV} < E_c \leq 2.0 \text{ eV}$. 从图 3 可以看出, 四个反应的反应截面均随着碰撞能量的增加而增加. 这可以从反应截面的计算公式 $\sigma = \pi b_{\max}^2 P_r$ 得到解释, 在对不透明函数的讨论中, 我们知道随着碰撞能量的增加, 最大碰撞参数和反应概率都会增大, 这就会导致反应截面的增大. 另外, 从图 3(a) 可以明显地看到, 四个反应的激发函数明显不同,

这仍然可以归结于质量因子的不同. 图 3(b) 给出了反应 R1—R4 的速率常数随温度的变化, 可以看出, 这四个反应的速率常数在 1—10 K 的范围内是单调增加的. 在同一温度下, 这四个反应速率常数的大小顺序与同一能量下反应截面的大小顺序有很大的差异, 这是因为在速率常数的计算公式中, 质量因子出现在分母的位置, 导致速率常数随质量因子的增大而减小. 综上所述可知, 同位素效应对交换反应 $H+SH'$ 的反应截面有明显的影

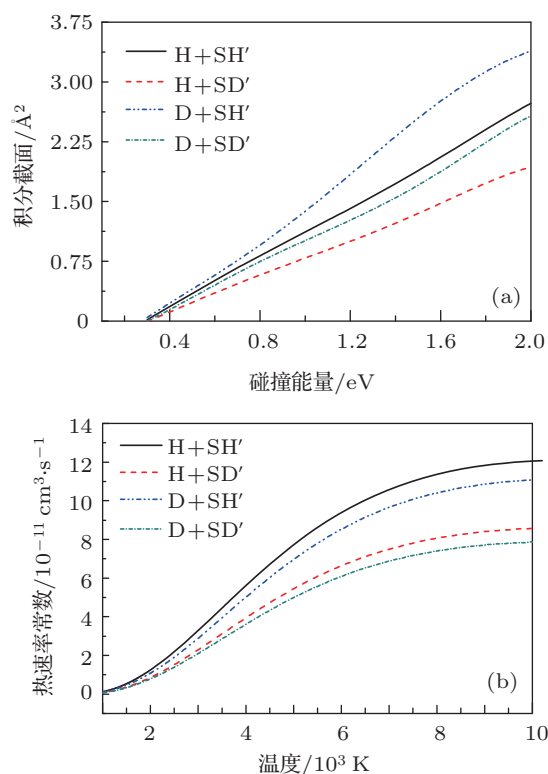


图 3 反应 $H+SH'$ ($v=0, j=0$) $\rightarrow HS+H'$ 及其同位素反应 $H+SD'$ ($v=0, j=0$) $\rightarrow HS+D'$, $D+SH'$ ($v=0, j=0$) $\rightarrow DS+H'$, $D+SD'$ ($v=0, j=0$) $\rightarrow DS+D'$ 的 QCT 反应截面和热速率常数 (a) 准经典轨线反应截面; (b) 热速率常数

表 1 反应 $D+SD'$ 在不同碰撞能量下的反应截面 (单位为 $\text{\AA}^2$)

碰撞能量/eV	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1
本文计算结果	0.01451	0.12589	0.28959	0.47059	0.59744	0.75379	0.89920	0.98869	1.11159
文献 [11] 计算结果	0.01453	0.12603	0.29000	0.47133	0.59868	0.75442	0.89886	0.98754	1.11274
碰撞能量/eV	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0
本文计算结果	1.26485	1.4198	1.55863	1.70259	1.87024	2.05664	2.2316	2.41784	2.57167
文献 [11] 计算结果	1.26508	1.41949	1.55608	1.7057	1.86911	2.05195	2.24035	2.41309	2.57615

3.3 振动和转动分布

图 4 给出了在碰撞能量 $E_c = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 \text{ eV}$ 时, 反应 R1—R4 产物的振动分布, 图中横坐标

V' 为产物振动角动量. 对于同一个反应, 随着碰撞能量的逐渐增加反应产物振动分布的形状没有发生变化, 即积分截面随着产物振动量子数的增加而快速下降. 这是因为在排斥型的势能面上反应物的

能量主要转化为产物的平动能,产生高振动激发态产物的反应会受到抑制.虽然反应产物的平动能是反应物能量的主要归属,产物的振动能仍然会随着初始碰撞能量的增加而增加,所以反应产物可达到的最大振动量子数也在增加.从图4可以清楚地看

到,反应R3和R4在碰撞能量较大时振动分布的最大振动量子数要比R1和R2的最大振动量子数大.这是因为在排斥型势能面上,当A原子较重时会促使反应物的能量向着反应产物的振动能转化.这说明同位素效应对反应产物振动分布的影响.

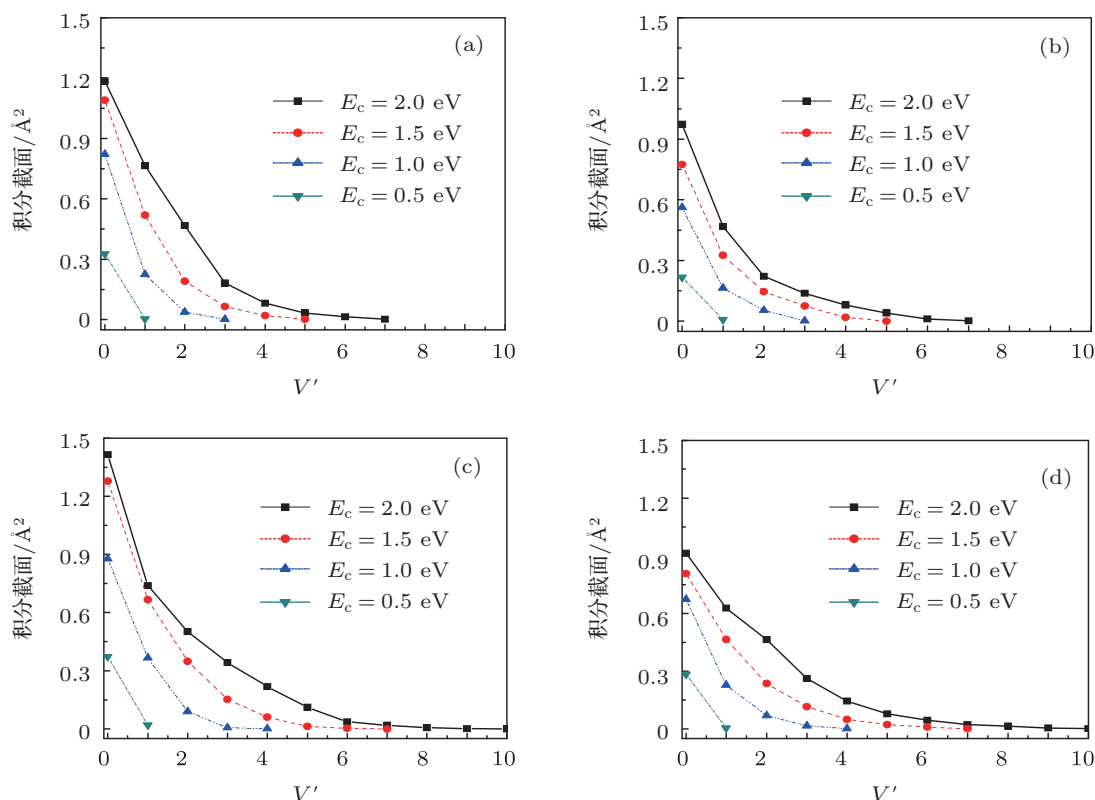


图4 碰撞能量 $E_c = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ eV 时反应 $\text{H} + \text{SH}' (v=0, j=0) \rightarrow \text{HS} + \text{H}'$ 及其同位素反应 $\text{H} + \text{SD}' (v=0, j=0) \rightarrow \text{HS} + \text{D}'$, $\text{D} + \text{SH}' (v=0, j=0) \rightarrow \text{DS} + \text{H}'$, $\text{D} + \text{SD}' (v=0, j=0) \rightarrow \text{DS} + \text{D}'$ 的产物振动分布 (a) $\text{H} + \text{SH}'$; (b) $\text{H} + \text{SD}'$; (c) $\text{D} + \text{SH}'$; (d) $\text{D} + \text{SD}'$

图5给出了反应R1—R4在碰撞能量 $E_c = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ eV 时产物的转动分布.从图5可以看出,对于同一个反应,碰撞能量对反应产物转动分布的形状没有影响,即产物的转动都符合钟形分布,和碰撞能量无关.然而随着碰撞能量的增加,产物的转动分布峰向着转动量子数增大的方向移动,这说明高的初始碰撞能促进高转动态产物的生成.比较反应R1和R2的转动分布,容易发现虽然A原子都是H原子,但是反应R1的转动分布峰比反应R2的转动分布峰更高,这是因为这两个反应的BC分子不一样,分别是SH'和SD'.当比较R3和R4的转动分布时也会有同样的发现.这可能是由反应物BC的质量引起的,小质量的BC分子能够促进反应物的能量向着产物的转动能转化.然而,这些结论需要实验和更多计算的验证.当比较R3和R1或者R2和R4的转动分布时,会发现当原子A的质量较大时,更有益于高转动态产物分子的生成.

这些结果表明同位素效应对反应产物转动分布有明显影响.

3.4 微分截面

图6给出了反应R1—R4在碰撞能量 $E_c = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ eV 时的微分反应截面(DCS).从图6(a)可以看出,反应R1在 $E_c = 0.5$ eV 时微分截面的峰出现在散射角约为 160° 的位置,反应产物主要呈现后向散射,这是排斥型势能面上反应产物典型的散射方向.然而,随着碰撞能量的增加,微分截面分布的峰逐渐前移,当 $E_c = 2.0$ eV 时,峰值出现在 $\theta_t = 120^\circ$ 处,产物的后向散射趋势减弱,说明碰撞能量对产物的散射方向有明显的影响.图6(b)—(d)分别给出了反应R2, R3和R4的微分截面,可以发现它们的微分截面与R1的微分截面相似,说明同位素效应对反应微分截面的影响非常小.

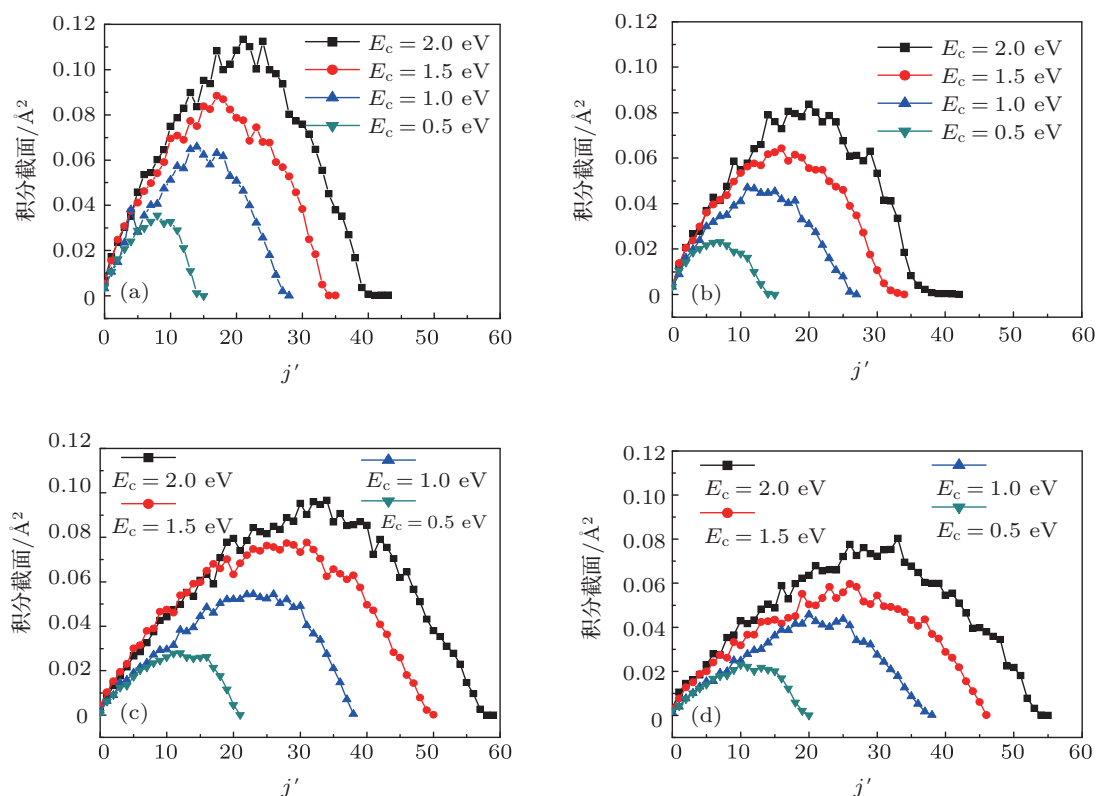


图5 碰撞能量 $E_c = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ eV 时反应 $\text{H} + \text{SH}' (v=0, j=0) \rightarrow \text{HS} + \text{H}'$ 及其同位素反应 $\text{H} + \text{SD}' (v=0, j=0) \rightarrow \text{HS} + \text{D}'$, $\text{D} + \text{SH}' (v=0, j=0) \rightarrow \text{DS} + \text{H}'$, $\text{D} + \text{SD}' (v=0, j=0) \rightarrow \text{DS} + \text{D}'$ 的产物转动分布 (a) $\text{H} + \text{SH}'$; (b) $\text{H} + \text{SD}'$; (c) $\text{D} + \text{SH}'$; (d) $\text{D} + \text{SD}'$

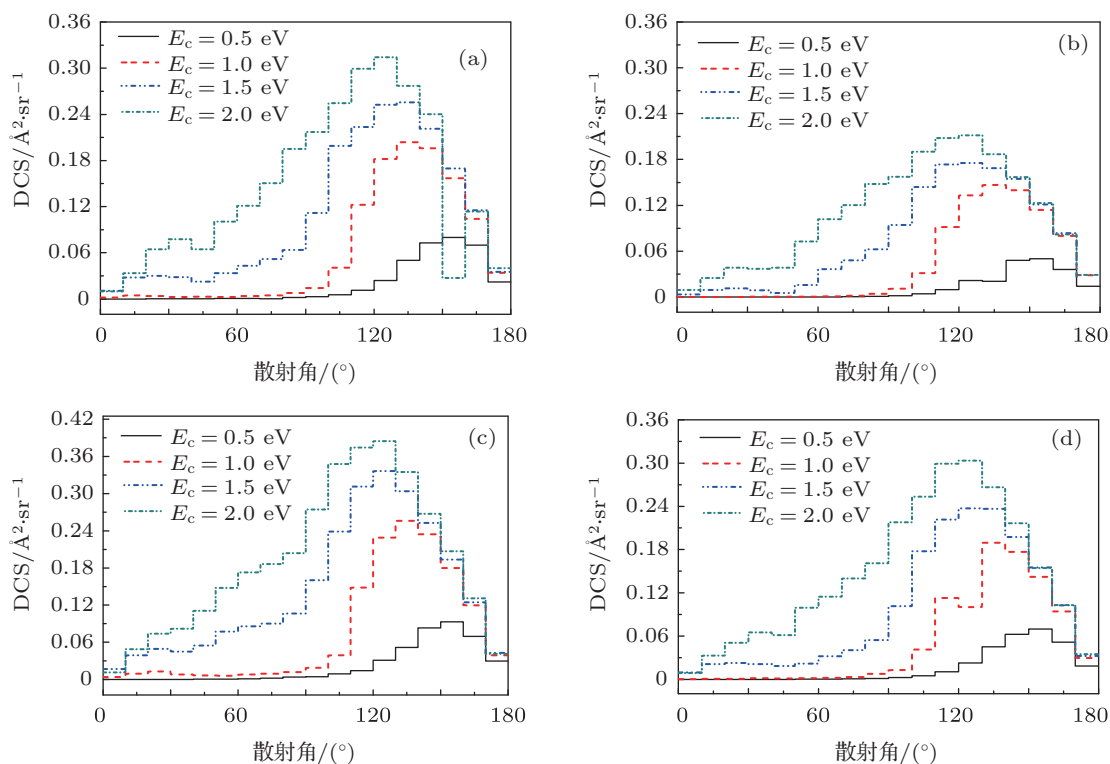


图6 反应 $\text{H} + \text{SH}'$, $\text{H} + \text{SD}'$, $\text{D} + \text{SH}'$ 和 $\text{D} + \text{SD}'$ 在碰撞能量 $E_c = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ eV 时的微分反应截面 (a) $\text{H} + \text{SH}'$; (b) $\text{H} + \text{SD}'$; (c) $\text{D} + \text{SH}'$; (d) $\text{D} + \text{SD}'$

3.5 矢量相关

极化微分反应截面 (PDDCSs) 可以全面地描述反应的矢量性质, 是主要的分析对象之一. 极化微分截面 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega)$ [20] 仅描述 $\mathbf{k}-\mathbf{k}'$ 两矢量的相关性, 其中 ω 表示产物相对速度 $\mathbf{k}'$ 在所选坐标系中与 z 轴的夹角, 即产物的散射方向, 而与 $\mathbf{j}'$

的定向和取向无关. 图 7 给出了反应 R1—R4 在不同碰撞能量下反应产物散射方向的 $P(\theta_t)$ 分布. 从图 7 可以看出, 这四个反应在低碰撞能下呈现出强烈的后向散射, 后向散射的强度随着碰撞能的增加而减弱, 前向和侧向散射增强. 这与从图 6 分析得到的结果相似, 充分表明了排斥型势能面上碰撞能量对反应产物的散射方向有明显的影

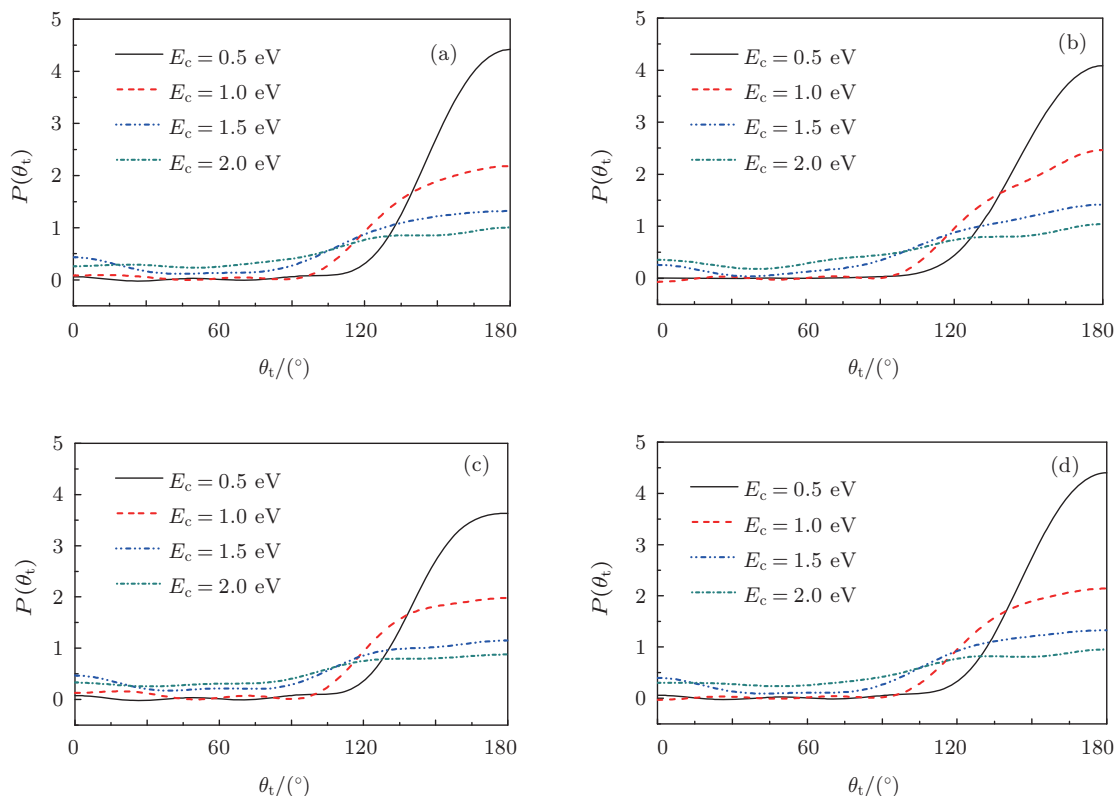


图 7 反应 $\text{H}+\text{SH}'$, $\text{H}+\text{SD}'$, $\text{D}+\text{SH}'$ 和 $\text{D}+\text{SD}'$ 在碰撞能量 $E_c = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ eV 时 $P(\theta_t)$ 的分布 (a) $\text{H}+\text{SH}'$; (b) $\text{H}+\text{SD}'$; (c) $\text{D}+\text{SH}'$; (d) $\text{D}+\text{SD}'$

图 8 描述了反应 R1—R4 在不同的碰撞能量下产物的转动角动量 $\mathbf{j}'$ 和反应物相对速度 $\mathbf{k}$ 二矢量相关的分布函数 $P(\theta_r)$. 从图 8(a) 可以看出, 反应 R1 的分布函数 $P(\theta_r)$ 在 $\theta_r = 90^\circ$ 处存在很高的峰, 而且分布函数关于 $\theta_r = 90^\circ$ 对称. 这说明反应产物的转动角动量有很强的取向性且垂直于反应物相对速度 $\mathbf{k}$. 随着碰撞能量的增加, $P(\theta_r)$ 分布的峰变得越来越高并且越来越窄, 说明产物转动角动量的取向性随着碰撞能量的增加而增强. 其他三个反应也存在类似的情况. 比较图 8(a)—(d) 可以发现, 当碰撞能量相同时, 本文所研究的四个反应的 $P(\theta_r)$ 分布峰高度不一样, 从大到小依次为 R3, R1 和 R4, R2, 其中 R1 和 R4 峰的高度相当. 这和四个反应的质量因子从大到小的排序是一样的, 说明大

的质量因子对反应产物转动角动量的取向性有积极的作用. $P_2(\mathbf{j}' \cdot \mathbf{k}) = \frac{1}{2} \langle \cos^2 \theta_r - 1 \rangle$ 能够简单地反映产物转动角动量的取向性. 从上式可以看出, θ_r 越接近 90° , $P_2(\mathbf{j}' \cdot \mathbf{k})$ 的值越小, 最小为 -0.5 . 也就是 $P_2(\mathbf{j}' \cdot \mathbf{k})$ 越接近 -0.5 , 反应产物的转动角动量的取向性就越强. 为了验证上述结果, 图 9 给出了不同碰撞能量下四个反应的 $P_2(\mathbf{j}' \cdot \mathbf{k})$. 从图 9 可以看到, $P_2(\mathbf{j}' \cdot \mathbf{k})$ 随着碰撞能量的增加逐渐减小, 在同一碰撞能量下, 四个反应的 $P_2(\mathbf{j}' \cdot \mathbf{k})$ 从小到大的顺序依次为 R3, R1 和 R4, R2, 其中 R1 和 R4 相当. 这说明碰撞能量和质量因子对反应产物的转动角动量的取向性有积极的影响. 这和分析 $P(\theta_r)$ 分布得到的结果是相同的, 表明了以上分析的可靠性.

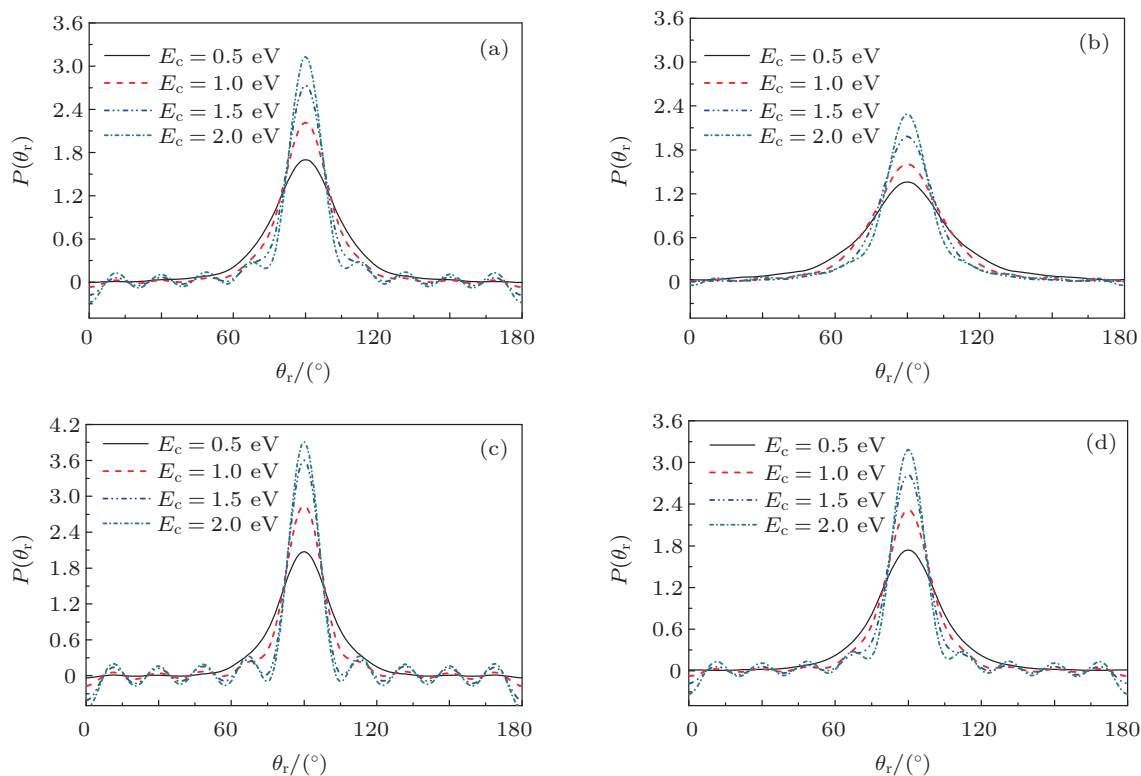


图8 反应 $\text{H} + \text{SH}'$, $\text{H} + \text{SD}'$, $\text{D} + \text{SH}'$ 和 $\text{D} + \text{SD}'$ 在碰撞能量 $E_c = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ eV 下的 $P(\theta_r)$ 分布 (a) $\text{H} + \text{SH}'$; (b) $\text{H} + \text{SD}'$; (c) $\text{D} + \text{SH}'$; (d) $\text{D} + \text{SD}'$

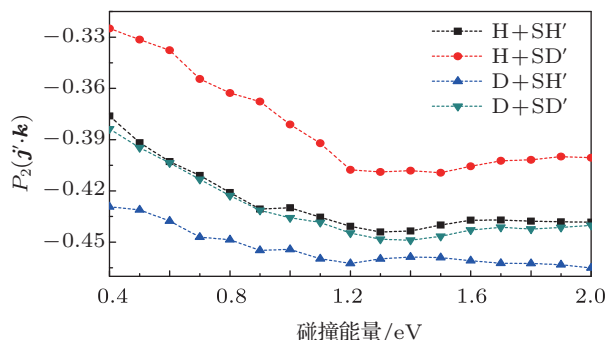


图9 反应 $\text{H} + \text{SH}'$, $\text{H} + \text{SD}'$, $\text{D} + \text{SH}'$ 和 $\text{D} + \text{SD}'$ 在不同碰撞能量下的 $P_2(j' \cdot k)$ 分布

图10给出了反映本文中四个反应 $\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{j}'$ 的三矢量相关的 $P(\phi_r)$ 分布函数. 从图10(a)容易看到反应 $\text{H} + \text{SH}$ 的 $P(\phi_r)$ 分布在 $\phi_r = 270^\circ$ 的位置有极大值, 并且关于 $\phi_r = 180^\circ$ 不对称. 这表明反应产物的转动角动量不仅有很强的取向性而且沿着 y 轴的负方向, 即产物转动角动量具有强烈的定向性. 随着碰撞能量的增大, $P(\phi_r)$ 分布峰的峰值越来越大, 说明反应产物转动角动量的定向性随着碰撞能量的增加越来越强. 反应产物转动角动量沿着 y 轴负

方向的强烈极化说明反应主要在散射平面内进行, 在散射平面内顺时针旋转占优势, 而且随着碰撞能量的增加这种特性越来越明显. 从图10(b)—(d)可以看出, 反应 $\text{R1}-\text{R3}$ 的情况和 R1 几乎一样, 说明同位素效应对反应产物转动角动量的定向性质没有很大的影响.

4 结论

本文以新的势能面为基础, 运用 QCT 法计算了交换反应 $\text{H} + \text{SH}'$, $\text{H} + \text{SD}'$, $\text{D} + \text{SH}'$ 和 $\text{D} + \text{SD}'$ 的反应截面、速率常数、振动转动分布和矢量相关等动力学性质. 得到了在四个不同碰撞能量 ($E_c = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ eV) 下这四个反应的动力学性质, 并分析了碰撞能量和同位素效应对这四个反应的动力学性质的影响. 通过计算和分析发现: 反应的标量性质和矢量性质对碰撞能量都比较“敏感”, 同位素效应在对反应的标量性质和产物转动角动量的取向性质具有明显的影响, 而对产物的散射方向和角动量的定向性质影响不大.

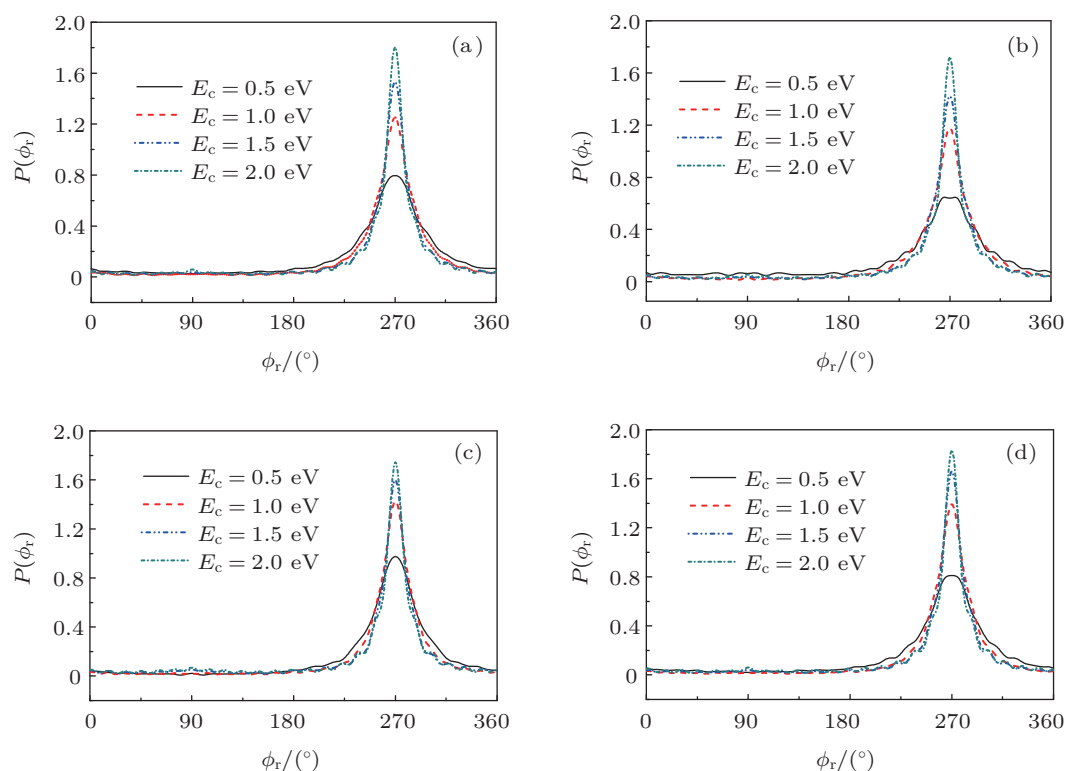


图 10 $\text{H} + \text{SH}'$, $\text{H} + \text{SD}'$, $\text{D} + \text{SH}'$ 和 $\text{D} + \text{SD}'$ 四个反应在碰撞能量分别为 0.5, 1.0, 1.5 和 2.0 eV 时的 $P(\phi_r)$ 分布 (a) $\text{H} + \text{SH}'$; (b) $\text{H} + \text{SD}'$; (c) $\text{D} + \text{SH}'$; (d) $\text{D} + \text{SD}'$

- [1] Maiti B, Schatz G C, Lendvay G 2004 *J. Chem. Phys. A* **108** 8772
- [2] Kios J A, Dagdigian P J, Alexander M H 2007 *J. Chem. Phys.* **127** 154321
- [3] Lara M, Jambrina P G, Varandas A, Launay J M, Aoiz F J 2011 *J. Chem. Phys.* **135** 134313
- [4] Berteloite C, Lara M, Bergeat A, Le Picard S D, Dayou F, Hickson K M, Canosa A, Naulin C, Launay J M, Sims I R, Costes M 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 203201
- [5] Lee S H, Liu K 1998 *Chem. Phys. Lett.* **290** 323
- [6] Martin R L 1983 *J. Phys. Chem.* **87** 750
- [7] Lü S J, Zhang P Y, Han K L, He G Z 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 94308
- [8] Bai M M, Ge M H, Yang H, Zheng Y J 2012 *Chin. Phys. B* **21** 123401
- [9] Lü S J, Zhang P Y, He G Z 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 073401
- [10] Lü S J, Zhang P Y, He G Z 2012 *Chin. J. Chem. Phys.* **25** 291
- [11] Guo Y H, Zhang F Y, Ma H Z 2013 *Commun. Comput. Chem.* **1** 99
- [12] Guo Y H, Zhang F Y, Ma H Z 2013 *Chin. Phys. B* **22** 053402
- [13] Li Y M, Sun P 2011 *Chem. Phys.* **389** 116
- [14] Braunstein M, Adler Golden S, Maiti B, Schatz G 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 4316
- [15] Zhang W Q, Cong S L, Zhang C H, Xu X S, Chen M D 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 4192
- [16] Brando J, Rio C 2007 *Mol. Phys.* **105** 359
- [17] Hou C Y, Li Y M 2009 *Chem. Phys.* **364** 64
- [18] Jorfi M, Honvault P 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 8414
- [19] Kong H, Liu X G, Xu W W, Liang J J, Zhang Q G 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6926 (in Chinese) [孔浩, 刘新国, 许文武, 梁景娟, 张庆刚 2009 物理学报 **58** 6926]
- [20] 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]
- [21] Wang M L, Han K L, He G Z 1998 *J. Phys. Chem. A* **102** 10204
- [22] Wang M L, Han K L, He G Z 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 5446
- [23] Chu T S, Han K L 2008 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 2431
- [24] Li H, Zheng B, Meng Q T 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 153401 (in Chinese) [李红, 郑斌, 孟庆田 2012 物理学报 **61** 153401]
- [25] Liu Y F, He X H, Shi D H, Sun J F 2011 *Chin. Phys. B* **20** 078201
- [26] Chen T Y, Zhang W P, Wang X Q, Zhao G J 2009 *Chem. Phys.* **365** 158
- [27] Wang W, Rosa C, Brandao J 2006 *Chem. Phys. Lett.* **418** 250
- [28] Varandas A J C, Poveda L 2006 *Theor. Chim. Acta* **116** 404
- [29] Aoiz F J, Brouard M, Enriquez P A 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 4964
- [30] Xu Z H, Zong F J 2011 *Chin. Phys. B* **20** 063104
- [31] Liu Y F, Liu Y L, Liang B 2012 *Chin. Phys. B* **21** 098201

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

Xu Guo-Liang[†] Liu Pei Liu Yan-Lei Zhang Lin Liu Yu-Fang

(College of Physics and Electronic Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

(Received 18 July 2013; revised manuscript received 19 August 2013)

Abstract

Sulfur in hydrogen combustion reaction chemistry, which plays an important role in meteorology, combustion reactions, and atmospheric pollution, has been extensively investigated recently. And its reverse reaction has also been a research object gradually. The research in this paper is based on the exact potential energy surface (Lü S J, Zhang P Y, Han K L, He G Z 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 094308), with using the method of quasi-classical trajectory on the exchange reaction of $\text{H}(\text{D}) + \text{SH}/\text{SD}$ dynamic properties. In this paper, the scalar properties are calculated, including the cross section, rate constant, opacity function, product vibrational, rotational distributions, product scattering direction, rotational angular momentum orientation, and alignment properties. In this paper, how the collision energy and the isotope affect the reaction $\text{H}(\text{D}) + \text{SH}/\text{SD}$ kinetic properties is analyzed in detail. The results show that as collision energy increases, the reaction cross section increases, product backscatter weakens gradually while the product rotational angular momentum alignment and orientation nature strengthen gradually. In addition, the isotope effect has a significant influence on the reaction kinetics. The reaction mechanism which is shown in the title and based on the reaction kinetics and the potential energy surface, is also discussed in this paper.

Keywords: quasi-classical trajectory, reaction cross sections, rate constant, ro-vibrational distribution

PACS: 34.50.Lf, 31.15.xv, 82.30.Cf

DOI: 10.7498/aps.62.223402

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11274095), the Basic and Advanced Technology Research Program of Henan Province, China (Grant No. 122300410109), the Basic Research Program of the Education Bureau of Henan Province, China (Grant No. 13A140550), the Cultivating Foundation for National Level Program of Henan Normal University, China (Grant No. 2010PL02), and the Science and Technology Innovation Team Support Program of Institution of Higher Education of Henan Province, China (Grant No. 13IRTSTHN016).

[†] Corresponding author. E-mail: xugliang@htu.cn