

含时波包和准经典轨线法研究 $H(^2S) + NH \rightarrow N(^4S) + H_2$ 反应及同位素效应

田亚芳^{1,2}, 翟红生¹, 刘彦磊¹

(1. 河南师范大学 物理与电子工程学院, 河南 新乡 453007; 2. 郑州铁路职业技术学院 实验实训中心, 郑州 450001)

摘要: 在 Poveda 和 Varandas 构建的 $^4A''$ 态势能面上, 使用含时波包量子方法对反应 $H(^2S) + NH$ 进行了动力学的研究. 首先计算了不同振动态和总角动量下该反应的反应概率、积分反应截面. 计算中考虑了离心突然近似 (centrifugal sudden approximation) 和科里奥利耦合 (Corioli coupling effect). 然后计对同位素反应进行了计算, 分析对比该体系的同位素效应, 并研究了科里奥利效应在同位素反应中的影响. 最后用准经典轨线 (QCT) 法计算了反应 $H + ND$ 和 $D + ND$ 的矢量性质, 分析了碰撞能和同位素对反应动力学性质的影响.

关键词: 量子波包; 同位素; 准经典轨线; 矢量性质

中图分类号: O561.5

文献标志码: A

基态抽取反应 $H(^2S) + NH \rightarrow N(^4S) + H_2$ 在亚氨基的裂解和含氮复合物的气相燃烧中都起到很重要的作用, 在催化和可再生能源方面也具有重大意义^[1]. 因此, 近年来专家学者们对该反应的研究从未间断, 实验和理论方面的研究屡见报道. 早期的实验是由 Morley^[2] 完成. 他在实验中测得了这个反应在温度区间 1 790~2 200 K 内的反应速率常数. Davidson 等^[3] 对 $NH_2(^4A'')$ 做了一系列的实验研, 测得 $N(^4S) + H_2$ 在高温 1 950~2 850 K 的速率常数. Adam 小组^[4] 在室温下测得 $H(^2S) + NH$ 反应的速率常数 $k = (1.92 \pm 0.5) \times 10^{13} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, 并在构建的全维势能面上用准经典轨线 (QCT) 方法计算了速率常数. Zhang 等^[5] 用各种过渡态 (TST) 理论方法计算了此反应的速率常数. Rascual 等^[6] 用准经典轨线和变分过渡态方法在其构建的势能面上进行了速率常数的计算. 在此之前的速率常数和实验值在高温区吻合, 在低温区的理论结果比实验值低. 2010 年, Han 等^[7] 用准经典轨线和量子波包的方法在 Poveda 和 Varandas^[8] 构建的双多体展开势能面上进行了动力学的计算, 并给出了用 QCT 计算的速率常数, 但是没有给出量子结果. 王茗馨等^[9] 运用准经典轨线法对反应 $H + NH$, $D + NH$ 和 $T + NH$ 的立体动力学性质进行了理论研究.

势能面对理论工作的研究起到了很大的推动作用, 各种不同的方法被用来构建势能面. Poveda 和 Varandas^[8] 用双多体项展开方法构建了全维势能面, 并对势能面的特性进行了细致的研究. 其中, 他们所用计算方法是在满价全活化空间的波函数作参考的 MRCl, 基组是 aug-cc-pVQZ. 计算中 7 个相干电子分布在 6 个活化轨道上 ($5a''$, $1a'$), 总共有 50 个组态方程.

1 含时波包和准经典轨线理论

含时波包方法的核心问题是求解含时的薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial \psi(t)}{\partial t} = \hat{H}\psi(t). \quad (1)$$

收稿日期: 2015-02-25; 修回日期: 2015-05-30.

基金项目: 国家自然科学基金(11274096); 河南省高校科技创新团队支持计划(13IRTSTHN016); 河南省基础与前沿技术研究计划项目(132300410428); 河南省教育厅科学技术研究重点项目(13A140519).

第 1 作者简介(通信作者): 田亚芳(1974-), 女, 河南新乡县人, 郑州铁路职业技术学院实验师, 主要从事物理电子学方向研究, E-mail: kjtdxy@163.com.

在绝热近似下,哈密顿函数是如下形式:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V(R, r) + \frac{\hat{j}^2}{2\mu_r r^2} + \frac{\hat{L}^2}{2\mu_R R^2}. \quad (2)$$

这里所使用的坐标是雅克比坐标, R 是原子 A 与双原子分子 BC 质量中心之间的距离, r 是双原子分子 BC 的距离, μ_R 是原子 A 和双原子分子 BC 的约化质量, μ_r 是双原子分子 BC 的约化质量, \hat{j} 是双原子分子的转动角动量算符, \hat{L} 是轨道角动量算符, $V(R, r)$ 是绝热势能面, 更多的含时波包理论可参看文献[10-12].

用量子含时波包的方法在 Poveda 和 Varandas[8] 构建的势能面上对该反应体系进行了动力学的计算. 计算中的参数值见表 1, 初始碰撞能的范围是 0~1.0 eV, 总角动量 J 的取值范围是 $0 \leq J \leq J_{\max}$. 在计算中, 考虑了 CS (centrifugal sudden approximation) 和 CC (Corioli coupling). CS 计算中, $J_{\max} = 50$ 到达收敛, 对于 CC, J_{\max} 取到 48, K 取 4 达到收敛, 其中, K 是 J 在空间坐标和体坐标 Z 轴的分量.

反应的矢量性质能够提供反应丰富的动力学信息, 因此研究反应产物分子的散射方向、转动角动量的取向和定向对了解反应 $H + NH$ 有重要的意义. 计算用到的准经典轨线(QCT)理论在文献[13-14]

中有详尽的描述. 文中仅给出描述反应矢量性质的质心坐标系(见图 1). 在计算中, 对应每一个能量点计算了 200 000 条反应轨线, 积分步长设定为 0.1 fm.

表 1 量子计算参数(原子单位)

初始波包位置	18.0
波包宽度参数	0.29
平均平动能/eV	0.45
散射坐标范围	0.2~25
平动基函数数目	300
振动基函数数目	180
转动基函数数目	160
内坐标范围	0.5~15
传播时间	20 000

2 结果与分析

为了对反应 $H + NH$ 有基本了解, 计算了不同的振动能级下反应概率随碰撞能的变化. 从图 2 中可以看出, 在 $v=0$ eV 时, 反应概率首先随着碰撞能的增加而快速增大, 在碰撞能大约为 0.1 eV 处达到一个峰值, 然后随着碰撞能的增加略有减小, 最后缓慢增大, $v \neq 0$ eV 时, 反应概率随着碰撞能的变化趋势基本不变. 从总体上来看碰撞能对反应有积极的影响. 另外, 当碰撞能较大时(碰撞能大于 0.2), 反应概率随着碰撞能的增大增加的非常缓慢, 在碰撞能一定的情况下, 反应概率随着振动量子数 v 的增大有明显的增加. 这说明在碰撞能较大时, 反应物分子的振动激发比碰撞能更能够促进反应的发生.

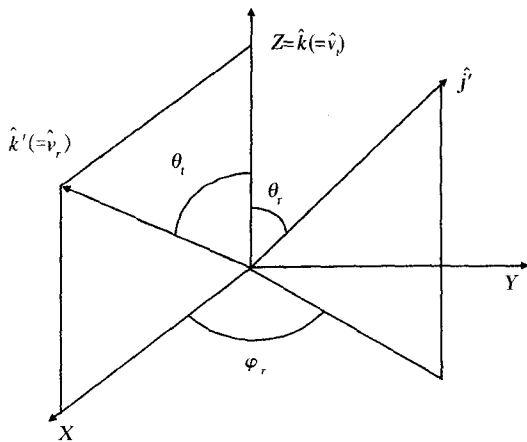


图 1 描述 $k-k'-j$ 矢量相关的质心坐标系

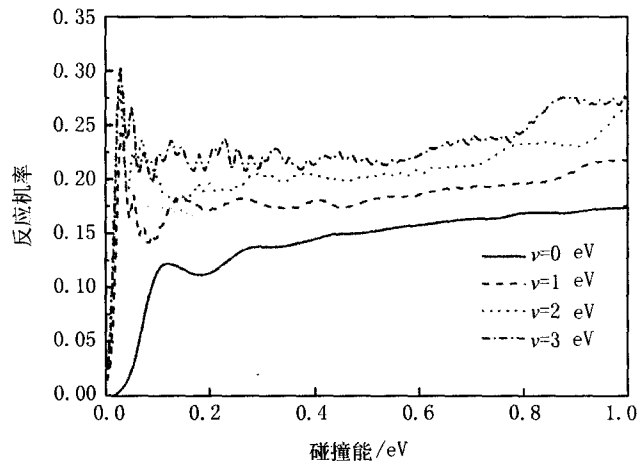


图 2 不同的初始振动态($v = 0 \sim 3$)下的反应几率

图 3 给出了考虑 CC 和 CS 后反应在不同总角动量($J=5, J=10, J=20, J=30, J=40, J=45$)下反应概率随着碰撞能的变化. 从图 3 可以看出当 J 较小时, CC 的反应概率和 CS 的几乎一样, 随着 J 的增加, CS 和 CC 的差值逐渐增大, 当 $J \geq 30$ 时, CS 的反应概率明显比 CC 的大. CC 和 CS 两者之间的差异随着碰撞能的增加而变化, 在低碰撞能下, CS 和 CC 的值是一致的, 当碰撞能大于 0.12 eV 时, CS 的值大于 CC 的结果, 随着碰撞能的增加, CC 和 CS 的差值逐渐增大. 通过对比 CC 和 CS 的计算结果, 可以看到 Corioli 耦合效应在低能区对反应的影响可以忽略, 随着碰撞能的增加, Corioli 耦合效应的影响逐渐的增大. 除此之外,

还可以看出,反应概率随着总角动量的增大而逐渐减小.

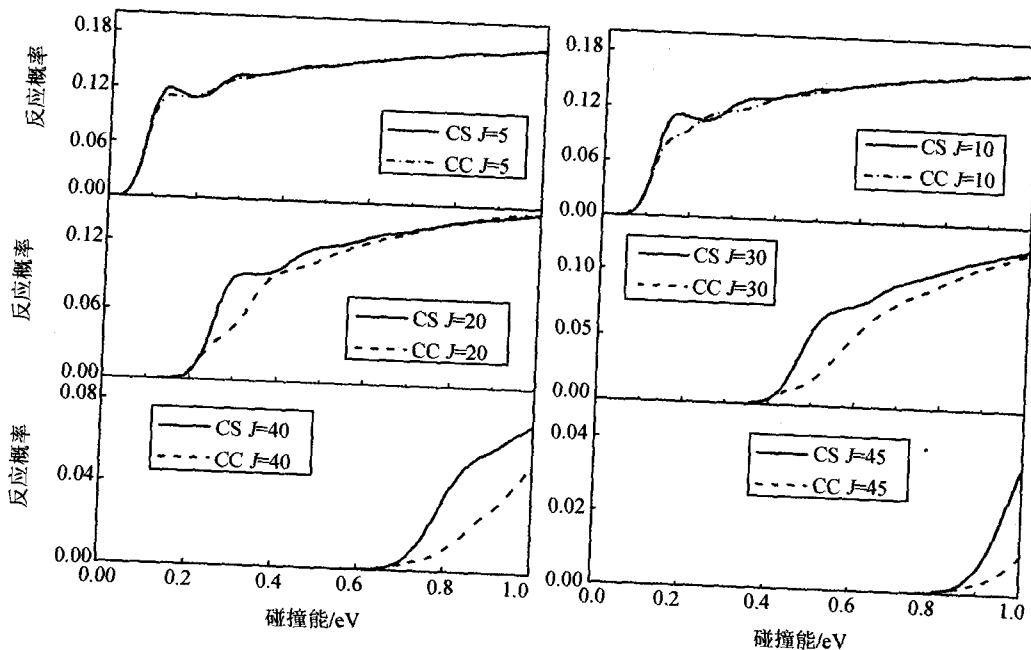


图 3 不同 J 下, CC 和 CS 的反应概率 (初始量子数 $v=0, j=0, k_0=0$)

从图 4 可以看到,在低的碰撞能下,当 J 在 15 和 23 之间取值的时候 CS 大于 CC 的,在高碰撞能下,当 $J \geq 20$ 时 CS 的结果一直是大于 CC 的,这种趋势随着碰撞能的增加变得更加明显.原则上,分子的转动对于不同的 Ω 态是各向同性的,这里的 Ω 是总角动量 J 和 j 在 z 坐标轴上的投影. CS 近似限制分子的转动只在三原子平面内即只包含 $\Omega=0$ 的态,这种限制增加了原子与分子中的一个原子碰撞从而生成产物的概率,尤其是在碰撞能很高的情况下更明显.这可以解释为什么在高碰撞能下,CS 的计算结果比 CC 的要高.另外,Corioli 耦合效应对于大的角动量 J 更加突出.事实上,在高的碰撞能下,由于大角动量 J 分量的贡献,Corioli 耦合效应在积分反应截面中变得很明显.

反应 $H+NH$ 及其同位素反应 $H+ND, D+NH, D+ND$ 的反应积分截面在图 5 中给出.可以看出,反应 $H+NH$ 和 $H+ND$ 的反应截面随着碰撞能的增加单调递增,反应 $D+NH$ 和 $D+ND$ 的反应截面随着碰撞能的增加先迅速增大而后缓慢减小.这说明这 4 个反应的反应截面对碰撞能的变化比较敏感.对比 4 个反应的反应截面可以发现,这 4 个反应的反应截面从大到小的顺序为 $D+NH, D+ND, H+NH, H+ND$.这说明在 $A+BC$ 类型的反应中,

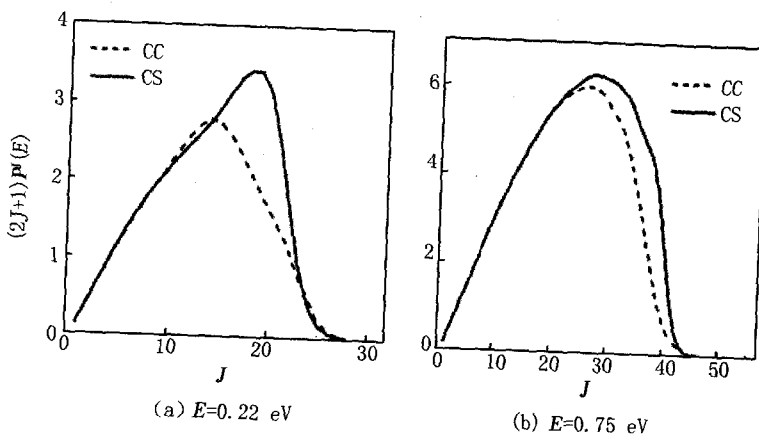


图 4 分波对积分反应截面的贡献

对于抽取反应来说, A 原子越重越有利于反应的发生,而 C 原子较重时则会阻碍反应的发生.另外,在低碰撞能时,CS 的反应截面与 CC 的值是一致的,随着碰撞能的增加,CC 与 CS 之间的差值逐渐增大.从图 5 上可以清楚看到, $H+ND$ 和 $D+ND$ 两个反应的 Corioli 耦合效应较其他两个反应更明显,在碰撞能是 0.11 eV 时,CS 与 CC 的截面就发生分离,并且随着碰撞能的增加,CC 的截面下降的更多.这说明对于有前向势垒的抽取反应来说,Corioli 耦合效应在 C 原子较重的反应中表现突出.

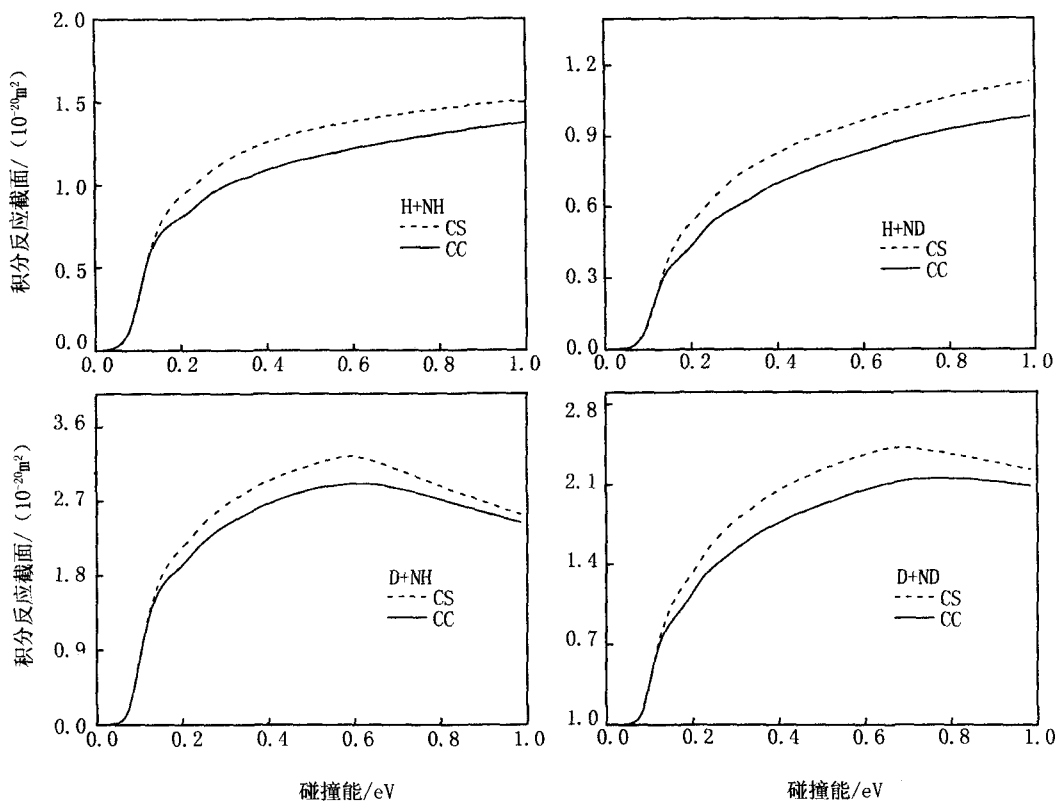


图 5 H+NH反应及其同位素反应中CC和CS 的积分反应截面, 碰撞能的取值范围是0~1.0 eV

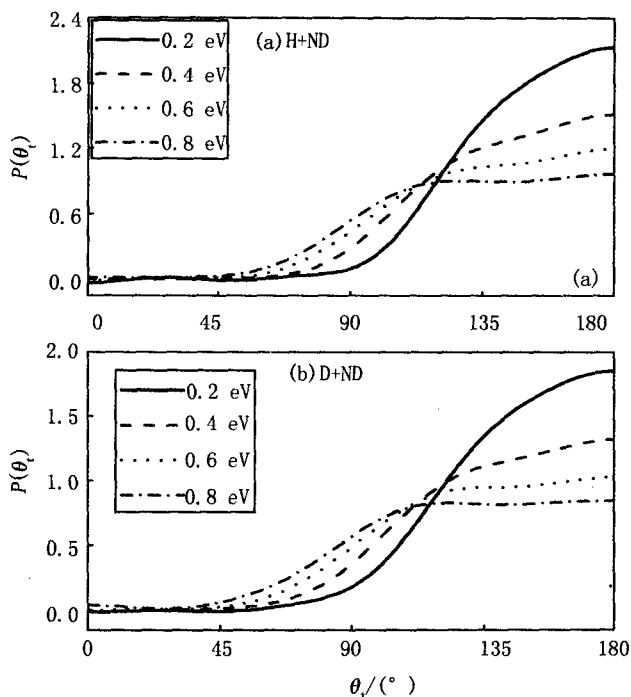
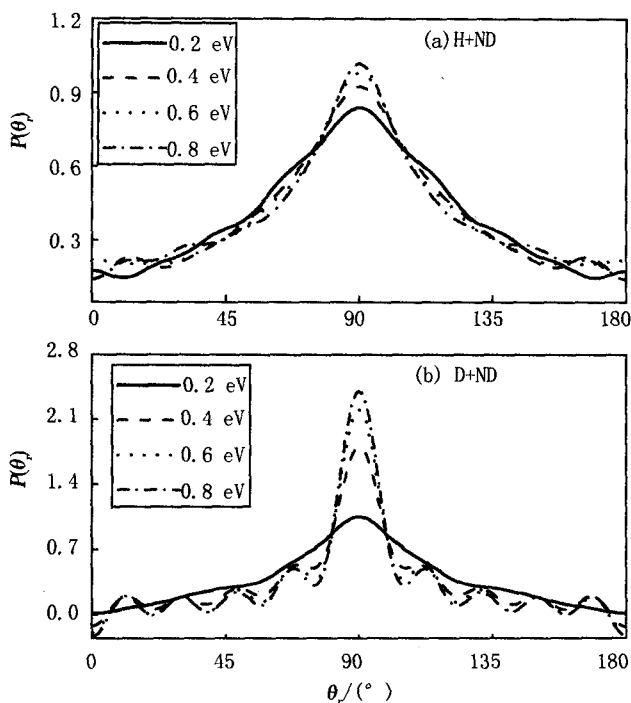
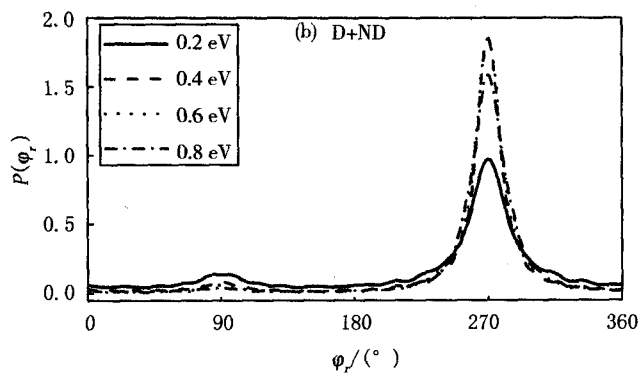
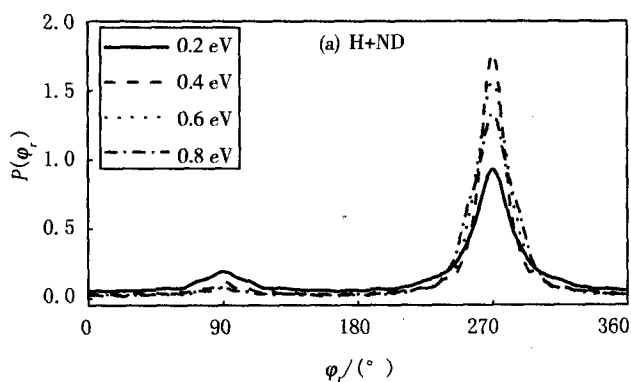
$P(\theta_r)$ 分布描述了反应产物分子的散射方向,即 k 和 k' 之间的关系. 如图 6(a)所示, $P(\theta_r)$ 分布的最大值在 $\theta=180^\circ$,这说明对于反应 H+ND 来说,反应物分子 HD 主要沿后向散射. 可以看出,随着碰撞能的增加, $P(\theta_r)$ 在 $\theta=180^\circ$ 处的值逐渐减小. 这说明碰撞能对产物的后向散射有消极的作用. 对于反应 D+ND, $P(\theta_r)$ 分布和反应 H+ND 的相同,这说明产物分子 D_2 以后向散射为主,并且随着碰撞能的增加,后向散射逐渐减弱. 比较图 6(a)和(b)会发现,虽然两个反应的产物分子均以后向散射为主,但是反应 H+ND 的后向散射明显比反应 D+ND 的强,说明同位素效应对反应的 $P(\theta_r)$ 分布有明显的影响.

图 7 能够反映 j 的取向. 可以看出反应 H+ND 的 $P(\theta_r)$ 分布在 $\theta_r=90^\circ$ 处存在峰值,并且关于 $\theta_r=90^\circ$ 对称,这说明产物的转动角动量有沿着 y 方向的取向;随着碰撞能的增大, $P(\theta_r)$ 的峰值逐渐增大,这说明碰撞能对产物的转动角动量的取向有积极的影响. 反应 D+ND 的 $P(\theta_r)$ 分布和其随着碰撞能的变化趋势与反应 H+ND 的相同,和反应 H+ND 相比, D+ND 的 $P(\theta_r)$ 分布的峰值更大,说明反应 D_2 的转动角动量沿着 y 轴的取向性比 HD 更强,并且随着碰撞能的增大而增强.

从图 8(a)容易看出反应 H+ND 的 $P(\phi_r)$ 分布在 $\phi_r=90^\circ$ 处有一个小峰,峰值随着碰撞能的增加而逐渐减小最后消失. 这说明产物转动角动量沿着 y 轴正方向有微弱的定向,并且随着碰撞能的增加而逐渐消失. 另外, $P(\phi_r)$ 分布在 $\phi_r=270^\circ$ 处有很高的峰,峰值随着碰撞能的增加先增加而后减小,说明产物转动角动量沿着 y 轴负方向有很强的定向,并且随着碰撞能的增大先增强后减弱. 观察图 8(b)能发现,反应 D+ND 的 $P(\phi_r)$ 分布与 H+ND 的相似,说明同位素效应对反应产物转动角动量的定向没有明显的影响.

3 结 论

本文采用含时波包量子和准经典轨线方法对 $H(^2S)+NH \rightarrow N(^4S)+H_2$ 反应进行了动力学研究. 计算了反应 H+NH 在不同振动态和总角动量下反应概率随着碰撞能的变化以及同位素反应 H+ND, D+NH, D+ND 的积分反应截面. 结果表明,碰撞能、初始振动态、总角动量和同位素效应对反应都有着明显的影响.

图6 不同碰撞能下反应H+ND和D+ND的 $P(\theta)$ 分布图7 不同碰撞能下反应H+ND和D+ND的 $P(\theta)$ 分布图8 不同碰撞能下反应H+ND和D+ND的 $P(\phi)$ 分布

在计算中考虑并分析了离心突然近似和科里奥利耦合对标题中反应的影响:在高的碰撞能下,由于大角动量 J 分量的贡献,Corioli 耦合效应在积分反应截面中变得很明显,CS 的结果一直是大于 CC 的,这种趋势随着碰撞能的增加变得更加明显.除此之外,通过对比同位素反应的积分反应截面,可以发现 Corioli 耦合效应在 C 原子较重的反应中表现比较突出.本文最后用准经典轨线法计算了标题中反应的矢量性质,结果表明:反应产物分子主要以后向散射为主,产物的转动角动量有沿着 y 轴负方向的定向;同位素效应对产物的散射方向和转动角动量的取向有明显的影晌,而对产物转动角动量的定向影响较小.

参 考 文 献

- [1] Davidson D F, Kohsehoinghaus K, Chang A Y, et al. A Pyrolysis Mechanism for Ammonia[J]. Int J Chem Kinet, 1990, 22(5): 513-535.
- [2] Morley C. The mechanism of NO formation from nitrogen compounds in hydrogen flames studied by laser fluorescence[J]. Symposium on Combustion, 1981, 18(1): 23-32.
- [3] Davidson D F, Hanson R K. High temperature reaction rate coefficients derived from N-atom ARAS measurements and excimer photolysis of NO[J]. Int J Chem Kinet, 1990, 22(8): 843-861.

- [4] Adam L, Hack W, Zhu H, et al. Experimental and theoretical investigation of the reaction $\text{NH}(X^3\Sigma^-) + \text{H}(^2\text{S}) \rightarrow \text{N}(^4\text{S}) + \text{H}_2(X^1\Sigma_g^+)$ [J]. *J Chem Phys*, 2005, 122:114301.
- [5] Zhang S, Truong T N. Direct ab initio dynamics studies of $\text{N} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{NH} + \text{H}$ reaction[J]. *J Chem Phys*, 2000, 113:6149-6153.
- [6] Pascual R Z, Schatz G C, Lendvay G, et al. Quasiclassical Trajectory and Transition State Theory Studies of the $\text{N}(^4\text{S}) + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{NH}(X^3\Sigma^-) + \text{H}$ Reaction[J]. *J Phys Chem A*, 2002, 106(16):4125-4136.
- [7] Han B R, Yang H A, Zheng Y J, et al. Quasi-classical trajectory and quantum mechanics study of the reaction $\text{H}(^2\text{S}) + \text{NH} \rightarrow \text{N}(^4\text{S}) + \text{H}_2$ [J]. *Chem Phys Lett*, 2010, 493(4/5/6):225-228.
- [8] Poveda L A, Varandas A J C. Repulsive double many-body expansion potential energy surface for the reactions $\text{N}(^4\text{S}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}(X^3\Sigma^-) + \text{H}$ from accurate ab initio calculations[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2005, 15(7):2867-2873.
- [9] Wang M X, Wang M S, Yang C L, et al. Influence of isotopic effect on the reaction $\text{H} + \text{NH} \rightarrow \text{N} + \text{H}_2$ [J]. *Acta Phys Sin*, 2015, 64(4):043402.
- [10] Thompson K C, Jordan M J T, Collins M A. Polyatomic molecular potential energy surfaces by interpolation in local internal coordinates [J]. *J Chem Phys*, 1998, 108:8302-8316.
- [11] Zhang J Z H. Theory and Application of Quantum Molecular Dynamics[M]. Singapore: World Scientific, 1999.
- [12] Zhang D H, Zhang J Z H. Full-dimensional time-dependent treatment for diatom-diatom reactions: The $\text{H} + \text{OH}$ reaction[J]. *J Chem Phys*, 1994, 101:1146.
- [13] Karplus M, Porter R, Sharma R D. Exchange reactions with activation energy. I. Simple barrier potential for (H, H_2) [J]. *J Chem Phys*, 1965, 43(9):3259-3287.
- [14] Liu Y F, He X H, Shi D H, et al. Stereodynamics of the $\text{O}(P-3)$ with $\text{H}-2(D-2)$ ($\nu=0, j=0$) reaction[J]. *Chin Phys B*, 2011, 20(7):078201.

Influence of Isotope Effects for the $\text{H}(^2\text{S}) + \text{NH} \rightarrow \text{N}(^4\text{S}) + \text{H}_2$ by Quantum Mechanics and Quasi-classical Trajectory Method

TIAN Yafang^{1,2}, ZHAI Hongsheng¹, LIU Yanlei¹

(1. College of Physics and Electronic Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China;

2. Experimental and Training Centres, Zhengzhou Railway Vocational & Technical College, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The quantum reactive scattering dynamics calculation was carried out the ^4A , double many-body expansion (DMBE) potential energy surface (PES) over a range of collision energies (0–1.0 eV). The reaction probabilities, integral cross-section for the title reaction were calculated. The Coriolis coupling(CC) effect are taken into account. The calculations are presented and discussed for the title reaction and its isotope variants to isotopic effects. The importance of including the Coriolis coupling quantum scattering calculations are revealed by the comparison between the Coriolis coupling and the centrifugal sudden(CS) approximation calculations. In addition, the vector properties of the reaction $\text{H} + \text{ND}$ and $\text{D} + \text{ND}$ are calculated by QCT method, the effect of collision and isotope variants on the dynamics of the reaction are investigated.

Keywords: quantum wave-packet; isotope effects; quasi-classical trajectory; vector property