根据讨论,得到最大的负温度系数条件是颗粒膜的 $2K_F = q_P$, 这显然要摸索各种实验条件以期得到最佳匹配. 如根据实验的趋势可以继续增大铁的原子比($X > 0.64$) 或者用其他过渡元素替代铁或铜来调节合金的 $2K_F$ 值; 进一步减小溅射时间(如 30 s) 或降低溅射速率得到更薄的膜等. 我们正在进行着这方面的摸索. Fe_XCu_{1-X} 颗粒膜在室温(290 K) 与晶化温度之间的阻温特性也值得研究.

致谢 本工作为浙江省自然科学基金(批准号: 598051) 资助项目.

参 考 文 献

- 1 Gleiter H. Nanocrystalline materials. Progress in Mater Sci, 1989, 33: 223
- 2 Nishio Y, Nato M, Asano S, et al. Semiconductorlike behavior of electrical Resistivity in heusler_type Fe_2VAl compound. Phys Rev Lett, 1997, 79: 1 909
- 3 Childress J R, Chien C L, Nathan M. Granular Fe in a Metallic matrix. Apply Phys Lett, 1990, 56(1): 95
- 4 Lin S C H. Resistivity minimum in an amorphous ferromagnetic alloy. J Appl Phys, 1969, 5: 2173
- 5 戴道生, 韩钦琪, 编. 非晶态物理. 北京: 电子工业出版社, 1989. 319
- 6 Rapp Q, Grinborg J E, Rao K V. Saturation of low temperature electrical resistance in the amorphous $(Fe_{1-x}Ni_x)_{75}P_{16}B_6Al_3$ alloy system. J APpl Phys, 1978, 2: 1733
- 7 Nagel S R, Vassiliou J, Horn P M. Temperature dependence of the resistivity of Nb: Ni glasses. Phys Rev B, 1978, 17: 462
- 8 Szofrom F R, Gruzalski G R, and Weymouth J W, et al. Electronic and magnetic properties of amorphous and crystalline $Zr_{40}Cu_{60-x}Fe_x$ alloys. phys Rev B, 1976, 14: 2 160
- 9 戴道生, 韩钦琪, 编. 非晶态物理. 北京: 电子工业出版社, 1989. 304
- 10 Cote P J, Meisal L V. Resistivity in amorphous and disordered crystalline alloys phys. Rev Lett, 1977, 39: 102
- 11 Ziman J M. The electron transport properties of pure liquid metals. Adv in phys, 1967, 16: 55

(1998-04-23 收稿, 1998-09-07 收修改稿)

H 原子与 NH 自由基反应的微观动力学研究

徐立进 严继民* 孔繁敖

(中国科学院化学研究所分子反应动力学国家重点实验室, 北京 100080. * 联系人)

摘要 利用三原子模型的准经典轨线方法研究了 NH 与 H 反应的动力学过程. 计算中选用由 *ab initio* 计算结果拟合而得的 LEPS 势能面, 在反应的最低能途径上存在一个早期势垒. 计算结果表明, 反应产物 H_2 分子以向后散射为主. 根据对反应轨线的分析, 证明该反应为直接反应. 反应产物处于振动激发态, 而转动却较冷. 根据反应的势能面特征和反应轨线, 可以对反应机理进行很好地解释.

关键词 微观反应动力学 准经典轨线计算 LEPS 势能面 直接反应

含氮化合物燃料对大气环境有严重污染, 研究这类反应的机理已成为当前实验动力学和

理论化学的主题之一. 胺类自由基的氢抽取反应是反应中的重要环节. 其中, 氨分子的热解过程中的自由基反应, $\text{H} + \text{NH} \rightarrow \text{N} + \text{H}_2$, 就是一个很重要的反应^[1]. 人们已经从实验上研究了它, 得到了宏观动力学上的一些特征^[2]. 最近, Xu 等人^[3]用从头计算法研究了该反应的反应途径. 此反应有一个共线的过渡态, 反应势垒与实验值非常相近. 然而, 该反应的微观动力学特征却还未见报道. 由于该反应是一个高温下的反应, 量子效应可以忽略不计, 所以用准经典轨线法研究其微观反应动力学是很好的方法. 文中用三维准经典轨线法研究了此反应, 得到了关于此反应产物的角度分布、能量分布及反应碰撞过程机理的信息.

1 反应过程中的势能变化

在准经典轨线研究中, LEPS 势能函数得到广泛应用, 特别适用于过渡态为共线构型的反应体系. $\text{H} + \text{NH} \rightarrow \text{N} + \text{H}_2$ 反应的 *ab initio* 计算结果表明, 该反应的过渡态为 $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{H}$ 共线构型^[3], 因此在本文中我们用 LEPS 势能函数构筑反应的势能面. 表 1 给出了该反应 LEPS 势能面使用的参数.

表 1 $\text{H} + \text{NH} \rightarrow \text{N} + \text{H}_2$ 反应的 LEPS 势能面参数

参数	$\text{H}-\text{H}^{[4]}$	$\text{H}-\text{N}^{[5]}$	$\text{H}-\text{N}^{[5]}$	参数	$\text{H}-\text{H}^{[4]}$	$\text{H}-\text{N}^{[5]}$	$\text{H}-\text{N}^{[5]}$
B_e/nm^{-1}	19.4	15.8	15.8	r_e/nm	0.074 1	0.103 6	0.103 6
$D_e/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	457.73	354.22	354.22	Δ	0.364	0.10	-0.10

表中 Δ 为 Sato 参数, 它是一个可调参数, 其大小是由反应过渡态的构型及反应势垒的值决定的. 经过反复拟合, 得到了该反应的 Sato 参数. 计算得到的反应势垒值为 7.07 kJ/mol , 与实验值及 *ab initio* 计算结果^[3] 非常相近.

反应的立体化学方面特征可以利用反应通道的极坐标图来表示, 把等势能线表示成原子趋近分子的取向角的函数. 图 1(a) 表示的是 H 原子逼近 NH 时的位阻效应的极坐标图, 其

图 1

(a) 用极坐标表示的 NHH 体系的等势能线图, (b) 不同构型的 NHH 沿反应轨迹的势能线图. 1——H 原子接近角为 120° , 2——H 原子接近角为 150° , 3——H 原子共线接近

中 N—H 的键距是变化的, 图中表示的是不同构型下的最小势能值, 它真实地反映了位阻效应. 从图 1(a) 可见, 鞍点的位置靠前, 表明存在一个早期的势垒, 反应通道中无势阱出现. 对 LEPS 势能面而言, 反应物共线靠近势垒最低, 构型变弯, 势垒随之增大. 图 1(b) 给出了不同取向角接近时反应途径的势垒曲线, 它进一步表明反应物共线接近是最优的.

2 反应的准经典轨线研究

势能函数确定以后, 即可按三维准经典轨线方法进行计算. 文中使用三原子模型进行计算, 时间步长为 0.1 fs, 积分时间为 1000 fs. 根据总能量守恒和总角动量守恒的原则来判断计算的准确性. 具体的做法就是逆向计算, 即从终态($t = t_f$) 到初态($t = t_0$). 此法主要分为三部分, 首先通过 Monte Carlo 方法确定体系初始状态的一些坐标和动量的初始值; 其次, 采用 Gear 法^[6] 求解从初始状态($t = t_0$) 到终态($t = t_f$) 的 Newton 运动方程; 最后对轨线进行分析. 鉴于 Monte Carlo 方法采样是随机的, 我们进行了大量的轨线计算(50000 条), 继而进行统计而给出确定的结果.

我们选择反应物 NH 处于振转基态, 反应的初始碰撞能量为 21.34 kJ/mol, 相当于 2000 K 时的平均热能. 在该反应中, 最大碰撞参数为 0.51 nm. H 原子与 NH 质心的初始距离设为 0.8 nm.

计算结果表明, 50 000 条轨线中共有 1 150 条发生反应. 图 2 是 H₂ 的散射角度分布, 产物以后散射为主. 反应轨线(见图 3) 表明, 该反应是直接反应.

图2 反应产物 H₂ 的角度分布

图3 碰撞参数 $b = 0.1303$ nm 时键距(a), 夹角(b) 能量(c) 随时间的变化

由于反应通道中存在一个早期势垒, 它有助于反应物的平动能转化为产物的振动能, 因此有部分 H₂ 处于振动激发态. 计算结果表明, 产物 H₂ 主要分布在 $v = 0, 1$ 振动态, 还有少量分子处于 $v = 2$ 激发态. 其中 $v = 0$ 态分布最大. 由于处于 $v = 2$ 态的分子极少, 我们只考虑 $v = 0, 1$ 振动态的情况. 反应产物 H₂ 的转动分布见图 4. 由图 4 中可见, 随着分子振动的加强, 转动变冷. 计算结果还表明, 产物 $v = 0$ 态的反应碰撞时间^[7] 主要分布在 130~150 fs 之间, 而 $v = 1$ 态的碰撞时间主要分布在 150~180 fs 之间, 这说明碰撞时间极短, 是直接反应的特征; 反应物的碰撞夹角^[7] H—N—H 在 H₂($v = 1$) 和 H₂($v = 0$) 两种状态下, 都主要分布在

图4 反应产物 H_2 在不同振动状态下的转动分布

$30^\circ \sim 20^\circ$ 之间, 这说明碰撞几乎是头碰头进行的。

参 考 文 献

- 1 Dove J E, Nip S W. A shock-tube study of ammonia pyrolysis. *Can J Chem*, 1979, 57: 689~ 701
- 2 Davidson D F, Kohse-Hoinghaus K, Chang A Y, et al. High temperature reaction rate coefficients derived from N-atom ARAS measurements and excimer photolysis of NO. *Int J Chem Kinet*, 1990, 22: 843~ 861
- 3 Xu Z, Fang D, Fu X, et al. *Ab initio* studies on the dynamics properties of the reaction $NH(X^3\Sigma^-) + H \rightarrow N(^4S) + H_2$. *J Phys Chem*, 1997, 101: 4 432~ 4 436
- 4 Johnson B R, Winter N W, et al. Classical trajectory study of the effect of vibrational energy on the reaction of molecular hydrogen with atomic oxygen. *J Chem Phys*, 1977, 66: 4 116~ 4 120
- 5 朱正和, 俞华根. 分子结构与分子势能函数. 北京: 科学出版社, 1997. 112
- 6 Farantos S C, Murrell J N, et al. Classical dynamics of the $O + ClO \rightarrow Cl + O_2$ and $Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$ reaction. *Inter J Quan Chem*, 1978, 15: 659~ 674
- 7 Tachikawa H. A theoretical study of the vibrational-rotational-state selectivity in chemical reactions: proton-transfer reaction $F^- + HCl(X^1\Sigma) \rightarrow HF(v, j) + Cl^-$. *J Phys Chem*, 1995, 99: 255~ 261

(1998-02-18 收稿, 1998-07-20 收修改稿)

棉铃虫滞育激素 cDNA 的克隆和序列测定

张刘宾 徐卫华* 刘兢 沈晋良^④

(中国科技大学生命科学学院, 合肥 230027; ^④南京农业大学植保系, 南京 210095. * 联系人)

摘要 滞育激素是诱导昆虫滞育的神经肽. 运用 cDNA 末端快速扩增法, 对棉铃虫滞育激素的 cDNA 进行了克隆, 序列分析表明它是由 25 个氨基酸组成的一种新型的滞育激素分子, 它和家蚕、玉米夜蛾的滞育激素在核苷酸和氨基酸水平上有高度的同源性, 并且也同属 FXPRL 神经肽家族.

关键词 滞育激素 cDNA 克隆 棉铃虫

滞育是昆虫中普遍存在的一种对环境变化的适应机制. 在家蚕中, 滞育状态的进入是由

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb1999-44-3-276>