

LiH, LiO 和 LiOH 的分析势能函数 与分子反应动力学*

罗德礼¹⁾ 蒙大桥¹⁾ 朱正和²⁾

¹⁾ 中国工程物理研究院, 绵阳 919 信箱 71 分箱 621900)

²⁾ 四川大学原子分子物理研究所, 成都 610065)

(2002 年 11 月 19 日收到 2003 年 1 月 29 日收到修改稿)

基于相对论有效原子实势(RECP)和密度泛函(B3LYP/SDD)方法, 优化得到了 LiH, LiO 和 LiOH 的分子结构, 研究得到了 LiH 和 LiO 的 Murrell-Sorbie 分析势能函数以及 LiOH 的多体项展式分析势能函数, 由势能函数导出了 LiH, LiO 和 LiOH 的离解能, 分别为 2.722 eV, 3.592 eV 和 9.085 eV, 与实验值基本一致. 在分析势能函数基础上, 用准经典分子散射理论方法, 研究了 LiH 与 O 的分子反应动力学. 结果表明, 碰撞反应是一个无阈能反应, 即较低的初始平动能更有利于反应产物的形成, 主要生成物是 LiO.

关键词: LiH, LiOH, 势能函数, 分子反应动力学

PACC: 3110, 3120, 3130, 3520D

1. 引言

固态氢化锂(LiH)中氢含量达 13.9%, 被认为是一种有广泛应用前景的氢能载体材料^[1]. 但是, 由于其化学活性很强, 很容易与空气中的 H₂O, O₂ 和 N₂ 反应, 因此研究贮存条件下 LiH 的氧化腐蚀行为很重要. 通常认为在潮湿的空气中, 在 LiH 表面会形成 LiOH 或 Li₂O 层, 而在封闭的系统中, LiOH 会与 LiH 反应释放出 H₂. Dinh 等人^[2]最近采用程序升温方法研究了 LiOH 分解的分解过程以及水汽存在下 LiH 的氧化腐蚀速度, 分析了 LiH 的氧化腐蚀机理. 事实上, LiH 在微量 H₂O, O₂ 和 N₂ 存在下的反应过程及机理十分复杂, 依然有很多问题未能给出明确回答, 因此, 进一步开展有关理论研究, 对深入认识这种复杂反应体系机理有积极意义.

量子力学从头计算是研究分子结构及其相互作用势、分子微观反应动力学及化学反应过程机理的有效方法. 在这方面进行了有益的探索, 建立的计算方法已经应用到 Zr, Co 及 ZrCo 等与氢同位素的反应体系的理论研究^[3,4], 理论研究结果与实验结果基本一致. 用从头计算方法, 研究分子体系的势能函数,

进而研究反应体系微观分子反应动力学过程的方法, 已经为不少研究者成功应用^[5-8]. 本文在相对论有效原子实势近似下, 用密度泛函理论和多体展式理论方法^[9], 研究基态 LiH, LiO 和 LiOH 分子的结构与分子势能函数, 基于准经典分子反应理论, 研究反应体系微观分子反应动力学过程, 进一步研究 LiH 氧化微观反应过程机理.

2. 计算方法

研究微观分子反应动力学过程十分复杂, 需要精确求解包含碰撞体系中原子、分子的全部核和电子的动能和相互作用势的 Schrödinger 方程. 根据 B-O 近似, 可以把分子散射过程的 Schrödinger 方程简化为核在势能面上运动. 因此, 当反应体系的势能函数确定以后, 可以用准经典分子散射理论, 用数字求解方法, 模拟出化学反应产物的轨线, 计算出分子散射运动的一套数据, 例如散射概率, 散射截面, 产物的电子状态和能量分布等.

本文所涉及的分子反应动力学研究引用了文献 [10] 所建立的模型. 在计算中, 通常预先指定某些参数, 例如设定振-转量子数(ν, J), 碰撞参数(b), 原

* 中国工程物理研究院基金(批准号 20010553)资助的课题.

子 A 相对于原子 B 的相对速度 (V);再随机选择 A 到 BC 质心距离 (ρ)、核间距 (R)和初始相位角 (θ, ϕ)起始值,计算大量不同初始状态的碰撞轨线,按统计分布规律统计碰撞结果.计算程序是 Banker 编写的“General Trajectory Program”经修改后用于本文所涉及的准经典轨线计算,该程序已经成功地用于多个分子反应系统的理论计算^[9,41].对于 $A + BC$ 生成 ABC 分子的反应,通过大量不同初始状态的经典轨线计算后,可以通过下列两式确定其反应概率 P 和反应截面 σ_r :

$$\sigma_r(E_i, \nu, J) = \pi b_{\max}^2 \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N(E_i, \nu, J)}{N(E_i, \nu, J)}, \quad (1)$$

$$P(E_i, \nu, j, b) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N(E_i, \nu, j, b)}{N(E_i, \nu, j, b)}$$
$$= \pi^2 b_{\max}^2 \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N(E_i, \nu, J)}{N(E_i, \nu, J)}, \quad (2)$$

其中 b_{\max} 为最大碰撞参数,指反应能够发生所允许的最大碰撞距离,式中 N, N_r 分别是计算的总轨线数与指定生成物轨线数, E_i 为初始平动能, ν, J 分别为振动、转动量子数.

碰撞反应体系的势能函数确定之后,用 Monte-Carlo 准经典轨线方法^[10]求解体系 Hamilton 运动方程.计算中,先对每一个初始平动能 E_i 选一系列的碰撞参数值,并且对这些碰撞参数不做随机取样,这

样得到一系列的碰撞结果,从中选取刚好处于非弹性碰撞和弹性碰撞临界状态的结果,所对应的值作为最大碰撞参数 b_{\max} .不同初始平动能下的最大碰撞参数 b_{\max} 确定后,再取初始平动能 E_i 为一定值, N 值取 20000 次做随机碰撞,统计碰撞结果,可以得到在该初始平动能 E_i 下散射粒子在各个反应通道上的分布,散射粒子的轨线和散射角分布.

3. 结果与讨论

3.1. LiH 和 LiO 的分析势能函数

采用相对论有效原子实势(RECP)和密度泛函方法^[6-8](B3LYP/6-311G),优化得到了 LiH 和 LiO 的结构参数,以及分子不同核间距的能量值.采用最小二乘法,将其拟合为 Murrell-Sorbie 势能函数形式

$$V(R) = -D_e(1 + a_1\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3)\exp(-a_1\rho), \quad (3)$$

式中 $\rho = R - R_e$, R 为核间距, R_e 为平衡核间距, D_e, a_1, a_2, a_3 为拟合参数.优化结果及拟合参数列于表 1,为了便于比较,将文献 [11] 中有关分子结构的部分实验测定值也列入表中.计算结果与实验值差别不大,表明研究方法是可靠的.

表 1 基态 LiH 和 LiO 的 Murrell-Sorbie 势能函数参数及分子的光谱常量

分子	电子态	R_e/nm	D_e/eV	a_1/nm^{-1}	a_2/nm^{-2}	a_3/nm^{-3}	ω_e	$\omega_e x_e$	B_e
LiH	$X^1\Sigma_g$	0.1593 0.1596 ^[11]	2.722 2.551 ^[11]	25.526	186.746	657.876	1528.25	19.58	7.54
LiO	$X^2\Sigma$	0.165	3.592 3.627 ^[11]	37.465	405.830	1527.1	1088.83	7.71	1.27
OH ^[7]	$X^1\Pi$	0.09696	4.621	45.070	488.40	3795.0	3738.53	84.93	18.91

3.2. LiOH 分子的多体项展式分析势能函数

用 B3LYP/6-311G 方法,先优化获得 LiOH 的结构参数,再采用多体项展式理论方法得到 LiOH 的分析势能函数.表 2 列出了基态 LiOH 的优化结果.

基态 LiOH 具有 $C_{\infty v}$ 构型,满足 LiOH 离解极限的多体项展式分析势能函数表示为

$$V(R_1, R_2, R_3) = V_{\text{LiH}}^{(2)}(R_1) + V_{\text{OH}}^{(2)}(R_2) + V_{\text{LiO}}^{(2)}(R_3) + V_{\text{LiOH}}^{(3)} \times (R_1, R_2, R_3), \quad (4)$$

式中 $V_{\text{LiH}}^{(2)}(R_1), V_{\text{OH}}^{(2)}(R_2)$ 和 $V_{\text{LiO}}^{(2)}(R_3)$ 为基态双原子分子的双体项势能函数,本文采用 Murrell-Sobie

函数形式,其参数见表 2. $V_{\text{LiOH}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3)$ 为三体项势能函数,采用形式为^[7]

$$V_{\text{LiOH}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3) = P \cdot T, \quad (5)$$

(4) 式中, P 为优化内坐标 S 的多项式, T 为量程函数,其形式分别为

$$P = C_1 + C_2 S_1 + C_3 S_2 + C_4 S_2^2 + C_5 S_3^2 + C_6 S_1 S_2 + C_7 S_3^4, \quad (6)$$

$$T = [1 - \tanh(\gamma_1 S_1/2)][1 - \tanh(\gamma_2 S_2/2)] \times [1 - \tanh(\gamma_3 S_3/2)]. \quad (7)$$

(6) 和 (7) 式中共有七个线性系数 C_i 和三个非线性系数 γ_i .线性系数 C_i 可以用表 3 所示 LiOH 在平衡

点的力常数和离解能确定. 对于非线性系数 γ_i , 通过对全势能表面进行非线性优化确定.

研究得到的 LiOH 多体展式分析势能函数参数见表 3. 根据分析势能函数绘制的等值势能图如图 1 和图 2.

表 2 LiOH 的几何结构与力常数

基电子状态	离解能 ^{a)} /eV	平衡结构	力常数 ^{b)}
$\tilde{X}^1\Sigma$	9.085	$R_{\text{Li-O}} = 0.159 \text{ nm}$	$f_{R_1 R_1} = 0.166874$
		$R_{\text{H-O}} = 0.095 \text{ nm}$	$f_{R_2 R_2} = 0.577111$
		$\angle\text{LiOH} = 180.0^\circ$	$f_{\theta\theta} = 0.0160211$
			$f_{R_4 R_4} = 0.0160213$
			$f_{R_1 R_2} = -0.161488 \times 10^{-2}$

注 :a) 基态原子的能量为分子体系的零点能 ; b) 力常数的单位为原子单位.

表 3 LiOH 分子分析势能函数的三体项参数

$C_1 = 91.80011$	$C_2 = -12.80029$	$C_3 = 10.798986$
$C_4 = -121.22528$	$C_5 = 17.014793$	$C_6 = 37.801919$
$C_7 = 42.858907$		
$\gamma_1 = 6.25$	$\gamma_2 = 2.25$	$\gamma_3 = 2.25$

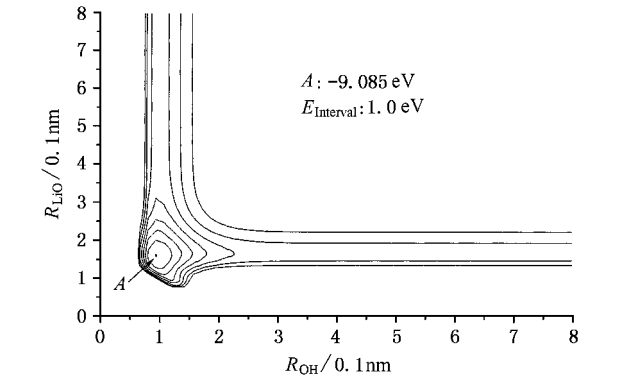


图 1 LiOH 对称伸缩振动等值势能图

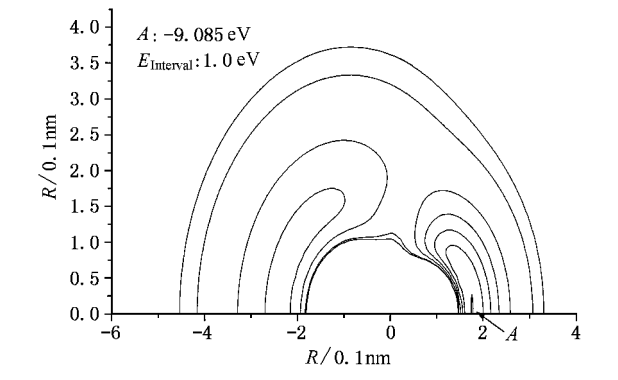


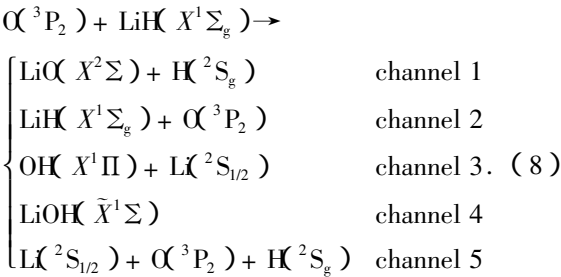
图 2 LiOH 旋转等值势能图

图 1 是固定键角 $\angle\text{LiOH} = 180.0^\circ$ 时, 所表现的 Li—O 和 O—H 键对称伸缩振动等值势能图. 在平衡点 ($R_{\text{LiO}} = 0.159 \text{ nm}$, $R_{\text{OH}} = 0.0952 \text{ nm}$), 准确地再现了 LiOH 分子结构的 $C_{\infty v}$ 对称性和离解能 $D_e = -9.085 \text{ eV}$, 与对 LiOH 分子结构的优化及离解能的计算结果一致.

图 2 是将 LiO 键放在 x 轴上, 让 H 原子绕 LiO 键旋转时的等值势能图. 图中已清楚地表示出了平衡态 LiOH 的线型结构, 当 H 原子旋转到 $\angle\text{LiOH} = 180.00^\circ$, $R_{\text{LiO}} = 0.159 \text{ nm}$ 和 $R_{\text{OH}} = 0.0952 \text{ nm}$ 时, 体系能量最低, LiOH 的离解能 $D_e = -9.085 \text{ eV}$, 与对 LiOH 分子结构的优化及离解能的计算结果一致. 表明 LiOH 的分析势能函数, 正确反映了分子的结构特征, 可用于进一步研究分子反应动力学.

3.3. $\text{O} (^2\text{P}_3) + \text{LiH} (X^2\Sigma_g)$ 反应产物的分布

对于 $\text{O} (^2\text{P}_3) + \text{LiH} (X^2\Sigma_g, \nu = 0, J = 0)$ 碰撞反应, 有 (8) 式所示五种反应通道. 其中, channel 1 (第一通道) 和 channel 3 是交换反应通道, channel 4 是络合反应通道.



用 Monte-Carlo 方法选取初始变量, 计算 $\text{O} (^2\text{P}_3) + \text{LiH} (X^2\Sigma_g, \nu = 0, J = 0)$ 反应体系. 初始平动能取值如表 4, $\text{LiH} (X^2\Sigma_g)$ 的初始振-转量子数取值为 $J = 0$ 和 $V = 0$, 质心之间的初始距离 ρ , $\text{LiH} (X^2\Sigma_g)$ 的初始振动相位及体系的方位角均由 Monte-Carlo 方法随机选取, b 在 $0-b_{\text{max}}$ 间均匀分布. 对于不同的初始平动能, 各通道上粒子数的分布情况如表 4.

表 4 H + LiO 碰撞反应不同初始平动能下各通道上粒子数的分布

$E_t/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	第一通道	第二通道	第三通道	第四通道	第五通道	total
0.42	4878	3898	0	391	0	10000
4.18	6330	3303	0	232	0	10000
20.75	5556	4392	0	35	0	10000
41.80	4686	5290	0	21	0	10000
104.50	3159	6779	26	0	0	10000
207.50	2004	6296	1700	0	0	10000
418.00	1930	7862	156	0	52	20000

从表中的数据可见, 随反应物初始相对平动能降低, 散射粒子在第一、第四通道上的粒子数逐渐增加, 在第三通道上的粒子数逐渐减少. 这三个反应表明 $O + LiH$ 碰撞反应是一个无阈能反应, 这个结论与 LiOH 的分析势能函数的特征相符. 此外, 在第一通道上的粒子数远大于第三、第四通道上的粒子数, 表明 $O + LiH$ 碰撞反应主要生成物是 LiO.

3.4. $O(^2P_3) + LiH(X^2\Sigma_g)$ 络合反应截面

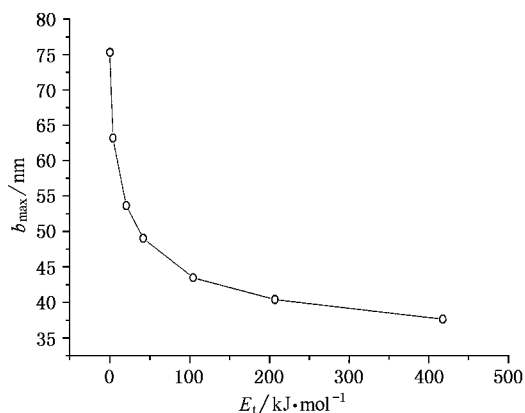
为了确定络合反应的反应截面, 计算了大量不同初始状态的碰撞轨线, 以便使计算结果服从统计分布规律. 本文在确定最大碰撞参数 b_{max} 时, 碰撞轨线数为 1000 条, 在确定反应截面 σ_r 时, 碰撞轨线数为 20000 条. 对于给定的 V, ν, J 和 b , 反应截面 σ_r 和反应概率 P 分别由 (1) 和 (2) 式计算给出, 图 3 所示是 channel 1, channel 3 和 channel 4 的反应截面 σ_r 和反应概率 P 与反应最大碰撞参数 b_{max} 与初始平动能 E_t 的关系.

结果表明, 随着初始平动能 E_t 的增加, 最大碰撞参数 b_{max} 减小. 第三、第四反应通道的反应截面 σ_r 随初始平动能 E_t 的增加而减少, 表明 LiH 与 O 的反应是个无阈能反应, 即较低的初始平动能更有利于反应产物的形成. 三个反应通道中, 第一通道的反应截面最大, 表明 $O + LiH$ 碰撞反应主要生成物是 LiO, 与实验现象一致.

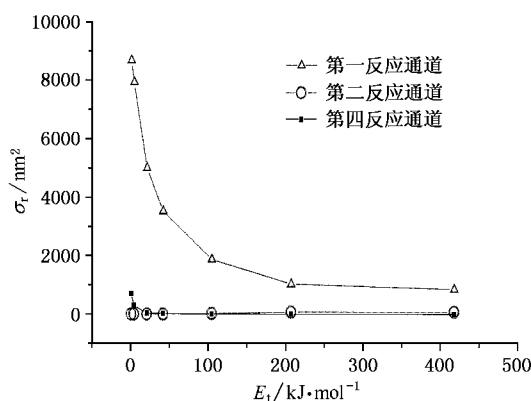
4. 结 论

基于相对论有效原子实势和密度泛函方法, 优化得到了基态 LiH, LiO 和 LiOH 的分子结构, 研究得到了 LiH 和 LiO 分子的 Murrell-Sorbie 以及 LiOH 分子的多体项展式分析势能函数, 由势能函数导出的分子离解能等分子结构数据与实验值基本一致.

在分析势能函数基础上, 用准经典分子散射理论和数字求解方法, 研究了 LiH 与 O 的分子反应动



(a) $b_{max} - E_t$



(b) $\sigma_r - E_t$

图 3 碰撞反应截面 σ_r 、最大碰撞参数 b_{max} 和初始平动能 E_t 的关系

力学, 模拟计算出了一套数据, 例如散射粒子分布, 反应截面等. 结果表明, 随反应物初始相对平动能降低, 散射粒子在第一、第四通道上的粒子数逐渐增加, 表明 $O + LiH$ 碰撞反应是一个无阈能反应, 即较低的初始平动能更有利于反应产物的形成. 这个结论与 LiOH 的分析势能函数的特征相符. 在第一通道上的粒子数远大于第三、第四通道上的粒子数, 表明 $O + LiH$ 碰撞反应主要生成物是 LiO.

[1] Edited by Padro and Lau 2001 *Advances in hydrogen energy* (Kluwer Academic/Plenum Publishers) p131

[2] Dinh L N, Cecala C M, Leckey J H et al 2001 *J. Nucl. Mater.* **295** 193

[3] Luo D L, Jiang G and Zhu Z H 2001 *Acta Phys.-Chim. Sin.* **17** 913 [in Chinese] 罗德礼、蒋刚、朱正和 2001 物理化学学报 **17** 913

- [4] Luo D L , Jiang G , Zhu Z H and Meng D Q 2001 *Acta Phys. - Chim. Sin.* **17** 626 [in Chinese] 罗德礼、蒋 刚、朱正和、蒙大桥 2001 物理化学学报 **17** 626]
- [5] Luo D L , Sun Y , Liu X Y *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1896 [in Chinese] 罗德礼、孙 颖、刘晓亚等 2001 物理学报 **50** 1896]
- [6] Wang H Y , Zhu Z H *et al* 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 2215 [in Chinese] 王红艳、朱正和等 1999 物理学报 **48** 2215]
- [7] Meng D Q , Jiang G *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1268 [in Chinese] 蒙大桥、蒋 刚等 2001 物理学报 **50** 1268]
- [8] Xue W D , Wang H Y , Zhu Z H *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2475 [in Chinese] 薛卫东、王红艳、朱正和等 2002 物理学报 **51** 2475]
- [9] Zhu Z H , Yu H G 1997 *Molecular structure and molecular potential function* (Beijing : Science Press) [in Chinese] 朱正和、俞华根 1997 分子结构与势能函数 (北京 科学出版社)]
- [10] Luo D L 2002 *Ph. D. Thesis* (Sichuan University) [in Chinese] 罗德礼 2002 博士学位论文 (四川大学)]
- [11] Weast R C , Astle M J 1983 *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Florida : CRC Press)

Potential energy functions and molecular reaction dynamics for LiH , LiO and LiOH *

Luo De-Li¹⁾ Meng Da-Qiao¹⁾ Zhu Zheng-He²⁾

¹⁾ (China Academy of Engineering Physics , Mianyang 612900 , China)

²⁾ (Institute of Atomic and Molecular Physics , Sichuan University , Chengdu 610065 , China)

(Received 19 November 2002 ; revised manuscript received 29 January 2003)

Abstract

The structures of LiH , LiO and LiOH have been optimized based on the density functional (B3LYP/sdd) method with relativistic effective core potential. The Murrell-Sorbie analytic potential energy functions for LiH and LiO , and the many-body expansion analytic potential energy function for LiOH are derived by using the many-body expansion theory and normal equation fitting methods. The dissociation energies for LiH , LiO and LiOH are calculated from the analytic potential energy functions. Then , the atomic and molecular reaction dynamic processes for the collision of O + LiH ($\nu = 0$, $j = 0$) system are investigated with the present potential energy functions by Monte-Carlo quasi-classical trajectory approach. The results show that O + LiH ($\nu = 0$, $j = 0$) has no energy threshold , and the dominated product is LiO.

Keywords : LiH , LiOH , potential energy function , molecule reaction dynamics

PACC : 3110 , 3120 , 3130 , 3520D

* Project supported by the Science Funds of China Academy of Engineering Physics (Grant No.20010553).