

# LiH, LiO 和 LiOH 的分析势能函数 与分子反应动力学<sup>\*</sup>

罗德礼<sup>1)</sup> 蒙大桥<sup>1)</sup> 朱正和<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>(中国工程物理研究院, 绵阳 919 信箱 71 分箱 621900)

<sup>2)</sup>(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 2.722eV, 3.592eV 和 9.085eV, 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<sup>[1]</sup>。但是, 由于其化学活性很强, 很容易与空气中的 H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 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 Li<sub>2</sub>O 层, 而在封闭的系统中, LiOH 会与 LiH 反应释放出 H<sub>2</sub>。Dinh 等人<sup>[2]</sup>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 H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 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<sup>[3-4]</sup>, 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<sup>[5-8]</sup>。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<sup>[9]</sup>, 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 Shrödinger 方程。根据 B-O 近似, 可以把分子散射过程的 Shrödinger 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迹, 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( $v, J$ ), 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(  $\rho$  )、核间距(  $R$  )和初始相位角(  $\theta$ ,  $\psi$  )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 Bunker 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<sup>[9,11]</sup>。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  $\sigma_r$ :

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

$$\begin{aligned} P(E_i, \nu, j, b) &= \lim \frac{N(E_i, \nu, j, b)}{N(E_i, \nu, j, b)} \\ &= \pi^2 b_{\max}^2 \lim \frac{N(E_i, \nu, J)}{N(E_i, \nu, J)}, \end{aligned} \quad (2)$$

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条数与指定生成物轨线条数,  $E_i$  为初始平动能,  $\nu, J$  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<sup>[10]</sup>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<sup>[6-8]</sup>( 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	$R_e/\text{nm}$	$D_e/\text{eV}$	$a_1/\text{nm}^{-1}$	$a_2/\text{nm}^{-2}$	$a_3/\text{nm}^{-3}$	$\omega_e$	$\omega_e \chi_e$	$B_e$
LiH	$X^1\Sigma_g$	0.1593 0.1596 <sup>[11]</sup>	2.722 2.55 <sup>[11]</sup>	25.526	186.746	657.876	1528.25	19.58	7.54
LiO	$X^2\Sigma$	0.165	3.592 3.62 <sup>[11]</sup>	37.465	405.830	1527.1	1088.83	7.71	1.27
OH <sup>[7]</sup>	$X^1\Pi$	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

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

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<sup>[7]</sup>

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

(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

$$\begin{aligned} P &= C_1 + C_2 S_1 + C_3 S_2 + C_4 S_2^2 \\ &\quad + C_5 S_3^2 + C_6 S_1 S_2 + C_7 S_3^4, \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} T &= [1 - \tanh(\gamma_1 S_1/2)] [1 - \tanh(\gamma_2 S_2/2)] \\ &\quad \times [1 - \tanh(\gamma_3 S_3/2)]. \end{aligned} \quad (7)$$

(6) 和 (7) 式中共有七个线性系数  $C_i$  和三个非线性系数  $\gamma_i$ 。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 $\gamma_i$ ,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 <sup>a)</sup> /eV	平衡结构	力常量 <sup>b)</sup>
$X^1\Sigma$	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

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

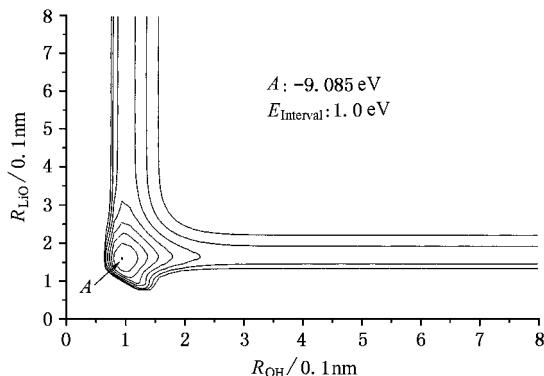


图1 LiOH对称伸缩振动等值势能图

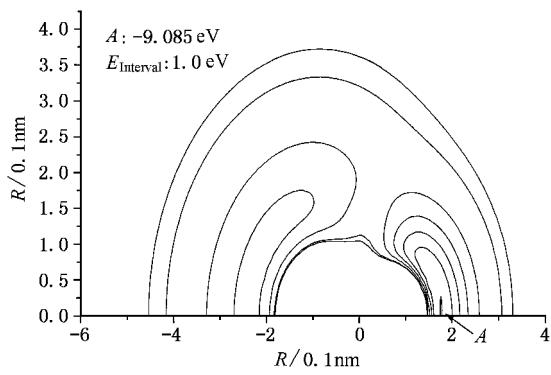


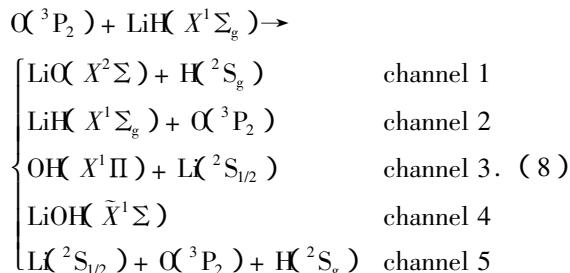
图2 LiOH旋转等值势能值势能图

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

对于 $\text{O}^2\text{P}_3$ +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 $\text{O}^2\text{P}_3$ +LiH(  $X^2\Sigma_g$ , $\nu = 0$ , $J = 0$ )反应体系.初始平动能取值如表4.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 $\rho$ ,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 $0$ — $b_{\max}$ 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

$E_i/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	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. $O(^2P_3) + LiH(^2\Sigma_g)$ 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  $\sigma_r$  时,碰撞轨线数为 20000 条。对于给定的  $V, \nu, J$  和  $b$ ,反应截面  $\sigma_r$  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  $\sigma_r$  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  $\sigma_r$  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

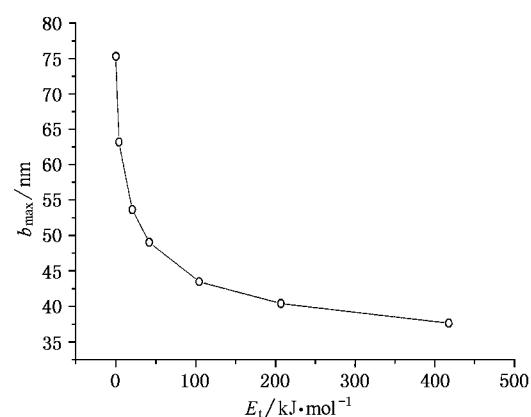
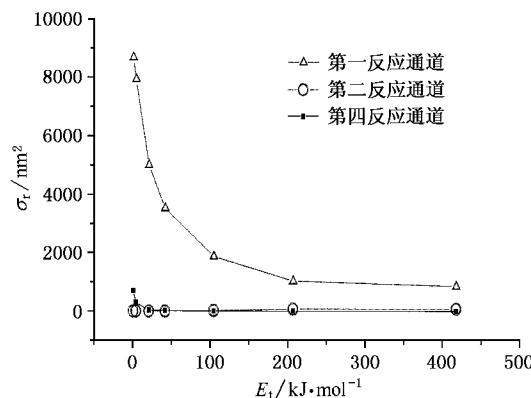
(a)  $b_{max}-E_t$ 

图 3 碰撞反应截面  $\sigma_r$ 、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 [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<sup>\*</sup>

Luo De-Li<sup>1)</sup> Meng Da-Qiao<sup>1)</sup> Zhu Zheng-He<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> China Academy of Engineering Physics , Mianyang 612900 , China )

<sup>2)</sup> 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 ).