

H+Li₂: 一个典型的释能反应体系及其含时动力学研究

张静 魏巍 高守宝 孟庆田

H + Li₂: a typical exothermic reactive system and its time-dependent dynamics investigation

Zhang Jing Wei Wei Gao Shou-Bao Meng Qing-Tian

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 063101 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.063101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.063101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I6>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

U_{1-x}Pu_xO₂ 热膨胀性质分子动力学模拟研究

Molecular dynamic study on thermal expansion of U_{1-x}Pu_xO₂

物理学报.2014, 63(8): 083103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.083103>

Al_n (n=13--32) 团簇熔化行为的分子动力学模拟研究

Molecular dynamical simulations of the melting properties of Al_n (n=13--32) clusters

物理学报.2013, 62(19): 193104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.193104>

UO₂ 晶体中低密勒指数晶面表面能的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of surface energy of low miller index surfaces in UO₂

物理学报.2013, 62(10): 103104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.103104>

Li+HF(v = 0--3, j = 0)?LiF+H 反应的立体动力学理论研究

Stereodynamics study of Li+HF (v = 0--3, j = 0)?LiF+H reaction

物理学报.2013, 62(7): 073105 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.073105>

金纳米管力学性能的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation on mechanical properties of gold nanotubes

物理学报.2013, 62(6): 063103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.063103>

H+Li₂: 一个典型的释能反应体系及其含时动力学研究*

张静 魏巍 高守宝 孟庆田†

(山东师范大学物理与电子科学学院, 济南 250014)

(2014年9月5日收到; 2014年10月17日收到修改稿)

利用含时量子波包动力学理论在HLi₂基态势能面上研究了H+Li₂ → LiH+Li反应的动力学性质. 计算得到了体系在0—0.4 eV范围内 $J = 0$ 不同振动量子数($v = 0, 1, 2, 3$), $v = 0$ 不同转动量子数($J = 0, 5, 10, 15$)下的反应概率、积分反应截面和热速率常数, 在此基础上讨论了释能反应的反应阈能随总角动量子数的变化规律以及振动量子数对反应概率的影响等问题. 研究发现, 随着转动量子数的增大, 反应阈能也在逐渐增大; 然而随着振动量子数的增大, 由于反应为释能反应, 反应发生的概率却在逐渐减小. 分析了碰撞能对积分散射截面的影响以及温度对反应速率常数影响的规律.

关键词: 含时量子散射理论, 反应概率, 积分截面, H+Li₂

PACS: 31.15.xv, 34.50.-s, 03.67.Lx

DOI: 10.7498/aps.64.063101

1 引言

在研究金属的化学吸附作用时, 人们一般用金属和其他元素的化合物作为研究对象, 在金属团簇中加入其他原子来改变金属的属性. 由于从电子结构上看, Li_nH_m是最简单的一种化合物, 也是化学中研究比较复杂络合物的起点, 特别是对于H+Li₂这样的基元反应, 所具有的简单电子结构及隐含的丰富动力学信息, 使得人们无论是在实验^[1-4]还是理论^[5-7]研究中都对其投入了极大的关注.

早在二十世纪七十年代, 对氢原子和碱金属原子反应的研究就见诸报道. Lee等^[1]曾研究了氢及其同位素原子与K₂, Rb₂, Cs₂分子的化合过程. 他们的分子束实验所给出的结果表明, 相对于较低的振转态, 能量激发的振转态产物更容易获得, 这一结论适用于所有的研究体系. Shukla等^[5]在1987年报道了振动激发对Li₂(v_i, J_i) + M碰撞类型反应的抑制可能性研究, 并以M = H为例, 采用相空

间理论对不同振动量子数和不同碰撞能下的反应截面(σ^R)进行了计算, 通过计算发现平动能的增加和振动能的增加都会导致 σ^R 的减少. Kim等^[6]在1991年用准经典轨线(quasiclassical trajectory, QCT)的方法对H+Li₂双分子交换反应的振动和转动抑制特性进行了详细的计算与讨论. 通过对数据的分析, 他们发现QCT的计算结果符合一般的规律, 即反应物的振动激发会促进反应的发生, 然而当碰撞能和内激发能很小时, 振动激发或转动激发却会抑制反应的发生.

Maniero等^[8]最近构建了一个HLi₂体系的基态势能面. 为检验这个势能面的准确性, 他们还采用QCT方法研究了总角动量子数 $J = 0$ 时的反应散射过程, 计算了H+Li₂ → LiH+Li反应在不同振转量子数下的反应散射截面. 从计算结果看出, 反应物振动激发态不能大幅度提高释能反应散射截面.

近些年, 随着计算机技术的飞速发展以及量子散射方法发展的日趋成熟, 人们开始对基元反

* 国家自然科学基金(批准号: 11074151)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: qtmeng@sdsu.edu.cn

应采用严格的量子计算, 以便得到更加精确的结果. 2012年, Vila 等^[9]采用严格的非含时 (time-independent, TID) 量子方法详细地研究了 H+Li₂ 反应在 $J = 0$ 时的态-态反应概率、产物的能量分布以及依赖于温度的热速率常数等动力学性质. 研究发现, 没有一种激发可以有效地提高反应概率, 该结论与实验结果也是相符合的. 2014年, Song 等^[10]构建了一个精确的 H+Li₂ 反应体系电子基态全维势能面, 共用 3726 个从头计算能量点拟合体系的势能曲线. 计算结果也证实了 H+Li₂ 反应为一个无垒的放热反应. 2014年, da Cunha 等^[11]利用 QCT 方法对 $X+Li_2 \rightarrow Li+LiX$ ($X = H, D, T, Mu$) 反应体系进行了详细的动力学计算, 并首次对其同位素效应进行了研究.

量子散射方法有含时 (time-dependent, TD) 和 TID 两种方法. TID 方法是通过求解定态薛定谔方程来准确地给出反应体系的相关动力学信息, 主要包含密耦合通道方法^[12-14]、超球坐标法^[15-17]以及 S 矩阵变分法^[18,19]. TID 方法在处理三原子反应体系时取得了很大的成功, 但是由于 TID 方法的计算量随 N (N 为基函数的个数) 呈 N^3 增长, 因此对于多原子体系而言, 计算量特别大. 为了减少计算量, TD 量子散射方法^[20]应运而生. 与 TID 方法相比, TD 量子散射方法具有更高的数值计算效率, 其计算量正比于 N^2 , 与 QCT 方法^[21,22]相比, TD 量子散射方法作为一种物理概念明了、物理图像清晰、既具有经典的直观性、又具有量子力学精确性的量子散射方法得到了广泛的应用^[23-26].

为更精确地研究该反应体系的动力学性质, 本文基于 Song 等^[10]最新报道的 HLi₂ 基态势能面, 采用含时量子散射理论方法对 H+Li₂ \rightarrow LiH+Li 的反应概率、积分截面和热速率常数进行了相应的计算. 其内容主要包括以下几部分: 在第二部分中以三原子反应体系为例系统地介绍了含时量子散射方法; 所计算的结果及其分析在第三部分给出; 第四部分是对本文的小结.

2 理论方法

2.1 三原子体系哈密顿量的表示

含时量子散射理论方法的关键是求解含时薛定谔方程. 在反应物的雅克比坐标 (如图 1 所示) 中, 体系的哈密顿量可以表示为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{(\hat{J} - \hat{j})^2}{2\mu_R R^2} + \frac{\hat{j}^2}{2\mu_r r^2} + V(R, r, \gamma), \quad (1)$$

其中 $\mu_r = \frac{m_{Li}m_{Li}}{m_{Li} + m_{Li}}$ 和 $\mu_R = \frac{m_H(m_{Li} + m_{Li})}{m_H + m_{Li} + m_{Li}}$ 分别是 Li₂ 双原子分子和 HLi₂ 三原子体系的约化质量, R 表示 H 原子到 Li₂ 分子质心的距离, r 表示 Li₂ 分子间距离, γ 是 R 与 r 之间的夹角, \hat{j} 是 Li₂ 双原子分子的转动角动量算符, \hat{J} 是体系的总角动量算符, $V(R, r, \gamma)$ 是反应体系的势能.

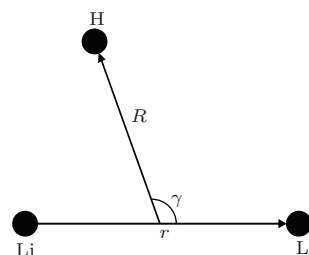


图 1 三原子 (HLi₂) 反应体系的雅克比坐标示意图

2.2 初始波包的选取和波函数的传播

因为高斯波包在时间演化过程中收敛性较好, 尤其适用于长时间的演化, 所以我们将初始波包定为高斯型. 在时间演化过程中, 只需演化波包的实部即可得到足够的信息, 所以我们选择实波包, 其形式为

$$\psi_0(R, r, t = 0) = N e^{-(R-R_0)^2/2\delta^2} \cos(K_0 R) \phi_{v_0} Y_{j_0 k_0}^{J M p}(R, r), \quad (2)$$

其中, N 为归一化常量; K_0 , R_0 , δ 分别是初始波包能量、中心位置和宽度.

本文采用切比雪夫多项式法对波包进行传播, 它是由 Tal-Ezer 和 Kosloff^[27]提出的. 在时间范围 $[0, t]$ 内, 采用的传播子是 $e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{H} t}$. 该方法依据的是函数 $e^{i\alpha x}$ ($x \in [-1, 1]$) 的切比雪夫展开关系

$$e^{i\alpha x} = \sum_m A_m(\alpha) T_m(x), \quad (3)$$

其中系数 A_m 为

$$A_m(\alpha) = (2 - \delta_{m0}) i^m J_m(\alpha), \quad (4)$$

$J_m(\alpha)$ 为 m 阶修正 Bessel 函数, $T_m(x)$ 为 m 阶切比雪夫多项式. 利用 (3) 式就可以得到传播子的展开关系式

$$\begin{aligned}
 & e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}t} \\
 &= e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{\max}+E_{\min})t/2} e^{i\alpha x} \\
 &= e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{\max}+E_{\min})t/2} \sum_m A_m(\alpha) T_m(\hat{x}), \quad (5)
 \end{aligned}$$

其中

$$\alpha = (E_{\max} - E_{\min})t/2, \quad (6)$$

$$\hat{x} = (E_{\max} + E_{\min} - 2\hat{H})/(E_{\max} - E_{\min}), \quad (7)$$

在这里 E_{\max} 和 E_{\min} 分别对应着体系哈密顿算符的最大和最小本征值. 这样归一化的哈密顿算符 \hat{x} 就属于切比雪夫多项式的展开区间 $[-1, 1]$, 在此区间内利用下面的递推关系式来进行时间的演化,

$$T_{m+1}(\hat{x}) = 2\hat{x}T_m(\hat{x}) - T_{m-1}(\hat{x}), \quad (8)$$

由此波函数可以表示为

$$\begin{aligned}
 & \psi(t + \Delta) \\
 & \approx e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{\max}+E_{\min})t/2} \\
 & \times \sum_m (2 - \delta_{m0}) J_m(\alpha) \phi_m(-i\hat{x}) \psi(t), \quad (9)
 \end{aligned}$$

这里 $\phi_m(-i\hat{x})$ 为复切比雪夫函数.

2.3 吸收势

利用含时波包方法进行量子散射计算时经常遇到的一个困难是波函数在格点边界处会发生人为的反射, 这种反射会歪曲和破坏体系正确的动力学行为. 通常的解决方法是在格点边界处引入一吸收势(或者光学势)吸收格点边界附近的波函数, 从而有效地减弱甚至剔除这种边界反射. 目前应用最为广泛的吸收势为负虚势(negative imaginary potential, NIP), 其在格点边界附近的定义为

$$V_{abc}(y) = -i\beta(y - y_0)^n, \quad y_0 \leq y \leq y + L. \quad (10)$$

当 $y < y_0$ 吸收势为0, 这里 y 代表 R 或者 r , L 为吸收区的长度, 而 β 为吸收势的强度. 吸收势应尽可能的光滑且足以避免边界的反射, 与此同时在吸收区内也应能高效地吸收掉波函数, 这里的指数 n 取值为2, 且吸收长度 L 应该大于波函数的德布罗意波长或者与之相比拟, 以获得更好的吸收效果.

2.4 反应概率、积分截面和速率常数的计算

体系的相关动力学计算采用了流算符方法, 这种方法不仅适用于波包是复数的时候, 也适用于实波包. 通过傅里叶变换将波函数从时域转换到能域

$$\psi^+(E)$$

$$= \frac{1}{a_\psi(E)} \int e^{iEt/\hbar} e^{-i\hat{H}t/\hbar} \psi(t=0) dt, \quad (11)$$

这里 $a_\psi(E) \equiv \langle \psi^+(E) | \psi(t=0) \rangle$. 通过 $\langle \psi^+(E) | \psi^+(E') \rangle = 2\pi\hbar\delta(E - E')$ 得到特定能量下的连续方程. 定义一个 T 矩阵

$$\mathbf{T}_F(E) = \langle \psi_F(E) | V | \psi^+(E) \rangle / (2\pi\hbar), \quad (12)$$

其中 $\psi_F(E)$ 表示的是产物通道的非弹性波函数. 若将流算符定义为

$$\hat{F} = \frac{\hbar}{2i\mu_r} \left\{ \delta(r - r_0) \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\partial}{\partial r} \delta(r - r_0) \right\}, \quad (13)$$

则能得到 T 矩阵

$$\mathbf{T}_F(E) = \frac{i}{2\pi} \langle \psi_F(E) | \hat{F} | \psi^+(E) \rangle. \quad (14)$$

而散射矩阵 S 为

$$\mathbf{S}_F(E) = -2\pi i \mathbf{T}_F(E). \quad (15)$$

一旦获得 S 矩阵, 反应体系的相关动力学信息也就给出了^[28]. 比如由

$$P(E) = \langle \psi^+(E) | \hat{F} | \psi^+(E) \rangle, \quad (16)$$

可以得到

$$\begin{aligned}
 & P(E) \\
 &= \sum_{Jpl_i j_i} \left| S_{v_i j_i l_i, v_i j_i l_i}^{Jp}(E) \right|^2 \\
 &= \frac{1}{\pi\mu_r |a_i(E)|^2 (E_{\max} - E_{\min})^2 \sin^2 \theta} \\
 & \times \text{Im} \left\langle \sum_k (2 - \delta_{k0}) e^{-ik\theta} \psi_k \left| \sum_{k'} (2 - \delta_{k'0}) \right. \right. \\
 & \left. \left. \times e^{-ik'\theta} \left[\delta(r - r_f) \frac{\partial}{\partial r} \psi_{k'} \right] \right\rangle, \quad (17)
 \end{aligned}$$

其中 $r = r_f$ 定义了流所处位置的分界面, k 对应着切比雪夫演变的步数, θ 是切比雪夫角.

通过对分波求和, 将不同角动量量子数下计算得到的初始态分辨的反应概率叠加, 就能得到态分辨的积分散射截面:

$$\begin{aligned}
 \sigma_{v_i j_i}(E_c) &= \frac{\pi}{(2j_i + 1)k_i^2} \sum_{J, p, \Omega \leq \min(J, j_i)} (2J + 1) \\
 & \times P_{v_i j_i, \Omega}^{Jp}(E_c), \quad (18)
 \end{aligned}$$

其中 $k_i = \sqrt{2\mu_R E_c}/\hbar$, 而 E_c 是碰撞能.

通过对不同碰撞能下的积分散射截面求平均, 就可以得到初始态分辨的速率常数, 表示为

$$k_{v_i j_i}(T) = \frac{f}{k_B T} \left(\frac{8}{\pi \mu_R k_B T} \right)^{1/2} \times \int_0^\infty \sigma_{v_i j_i}(E_c) e^{-E_c/k_B T} E_c dE_c, \quad (19)$$

其中 k_B 是玻尔兹曼常数, T 代表温度, f 表示反应体系的电子简并因子 [29,30].

3 结果分析与讨论

3.1 HLi₂ 势能面简介

本文中采用的势能面是 Song 等 [10] 于 2014 年构建的. 该势能面利用了 Varandas [31] 提出的更加精确的双多体展开扩展到外部相关 (double many-body expansion scaled external correlation, DMBE-SEC) 的方法来对 3726 个从头算能量点进行修正, 使 HLi₂ 体系势能面的均方根差为 0.0275 eV (0.636 kcal·mol⁻¹) 与从头算能量点符合得很好, 比 Maniero 等 [8] 的 0.0434 eV (1.0 kcal·mol⁻¹) 更加精确. 图 2 给出了 H+Li₂ → LiH+Li 反应体系的势能面等势图和示意图 [10].

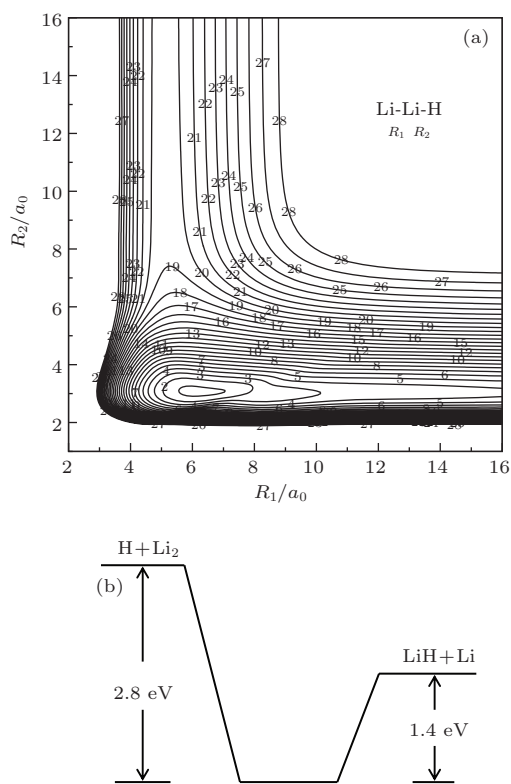


图 2 H + Li₂ → LiH + Li 反应的势能面等势图及其示意图 (a) Li-Li-H 为共线结构时的等势图 [10], 等间距为 0.0035 E_h, 开始于 -0.1215 E_h; (b) 最小能量构型 (LiHLi 夹角为 42.675°) 示意图

由图 2 (a) 可以看出此势能面包含一个决定着基态稳定性的深势阱, 可以产生共振现象, 势阱深度为 3.8121 eV (87.91 kcal·mol⁻¹), 与 Kim 等 [6] 的实验值 3.8117 eV ± 0.1301 eV (87.9 kcal·mol⁻¹ ± 3.0 kcal·mol⁻¹) 符合得很好, 比 Maniero 等 [8] 的理论计算值大 0.0434 eV (1.0 kcal·mol⁻¹). 由图 2 (b) 可以看出, 反应物和产物分别相对于势能面最低点的能量大约为 2.8 eV 和 1.4 eV, 产物能量比反应能量大约低 1.4 eV, 是一个典型的放热反应. 由此可得 H+Li₂ → LiH+Li 反应为一个无势垒的放能反应, 放出能量计算值为 1.4600 eV (33.668 kcal·mol⁻¹), 比 Maniero 等 [8] 的 1.4744 eV (34 kcal·mol⁻¹) 偏小.

3.2 数值参数

计算中使用的相关参数数值如表 1 所示. 为能达到收敛, 我们在计算过程中选取了 72 个分波.

表 1 波包计算中使用的参数数值 (原子单位)

参数名	数值
原子间距	$R \in (0.1, 20.0), (N_R = 210)$ $r \in (0.5, 24.0), (N_r = 250)$ $\gamma \in (0, 90), (N_\gamma = 45)$
吸收势位置	$R_d = 15.0, d_R = 0.03$
初始波包	$r_d = 21.0, d_r = 0.03$
光谱控制	0.3 Hartree
流位置	$r_f = 17$
传播步长	50000

3.3 反应概率

图 3 给出了碰撞能在 0—0.4 eV 之间, 不同总角动量量子数 ($J = 0, J = 5, J = 10, J = 15$) 下的反应概率. 从图中可以看出: 由于这是一个典型的无势垒反应, 所以对于较小 J 值其反应概率曲线中没有看到反应阈能的存在. 但是由图 3 可以看出, 随着 J 值的增大, 反应阈能逐渐出现且随着 J 的增大而增大. 这是由于随着 J 值的增大, 离心势垒也随之增大. 图 3 在能量很小处出现了大于 1 的反应概率, 这是由于用波包方法在非常低的能量即零能附近进行收敛性计算是非常困难的, 因为此时波包的吸收状况较差, 且波包的传播需要的时间也很长. 然而这种收敛性问题对于反应截面和速率常数的数值计算影响是很小的 [32]. 而对于给定的 J 值, 随着平动能的增加, 反应概率出现了先增加后逐渐下降的变化趋势. 增加是由于当能量很小时平动能

的增加有助于反应的进行,减小是由于势能面存在一个深势阱,当能量很大时,反应物直接越过势阱而到达产物区域.

无论是 $J = 0$ 还是 $J = 15$ 的反应概率曲线在整个能量范围内都表现出明显的振荡结构,这是由于深势阱的存在,反应过程中存在寿命较长的共振态所导致的. 在图3中还给出了 Vila 等^[9] 基于 Maniero 等^[8] 所构造的势能面利用 TID 方法对 $J = 0$ 的反应概率的计算结果. 由图3可以看出,当碰撞能大于 0.2 eV 时,我们的计算结果与 Vila 等^[9] 的计算结果是一致的,但是在 0.07—0.2 eV 的碰撞能范围内我们的计算结果偏大,这是因为我们所采用的势能面的势阱深度比 Maniero 等^[8] 的偏大. 而在 0—0.07 eV 的碰撞能范围内,两者的计算结果存在较大的差异,一方面是两者选择的势能面不同,另一方面,则是两者采用的计算方法不同,特别是在零能附近.

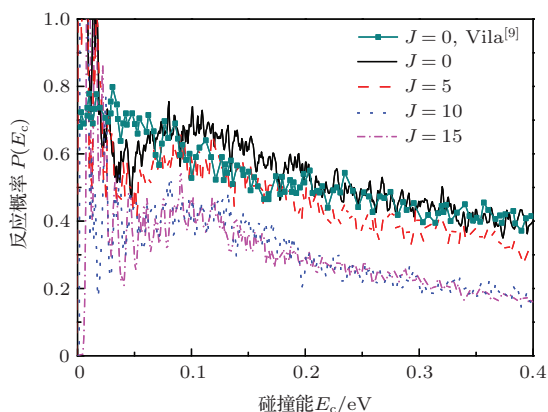


图3 (网刊彩色) 不同总角动量子数下 $\text{H}+\text{Li}_2(v=0, j=0)$ 体系的反应概率

如果体系处在振动激发态 $v = 1$ 上,动力学信息又有了改变. 图4比较了当反应物处在不同振动量子数 ($v = 0, 1, 2, 3$) 时体系的反应概率. 从图中

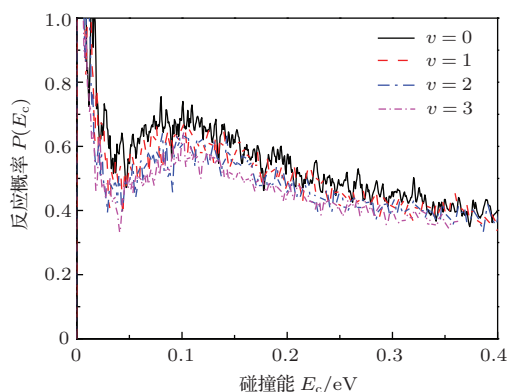


图4 (网刊彩色) $J = 0$ 时不同振动量子数下 $\text{H}+\text{Li}_2(v, j=0)$ 体系的反应概率

可以看出,与 $v = 0$ 时的反应概率相比,随着振动量子数的增加,反应发生的概率也有逐渐减少的趋势,这种现象与反应本身是放热反应有关. 而且概率减小的幅度并不大,这与 Maniero 等^[8] 和 Vila 等^[9] 的计算结果相一致,说明振动激发并不能大幅度促进反应的进行.

3.4 积分散射截面

基于上述计算结果,我们还选取碰撞能在 0—0.4 eV 的区域,将 $J = 0$ 到 $J = 72$ 的反应概率进行叠加,计算了总的积分散射截面,如图5所示.

从图中可以看出:由于散射截面是对所有分波的求和,所以图中也表现出了与反应概率曲线相同的变化趋势. 这是由势能面的特征所决定的,即随着碰撞能的增加,反应物有可能未参加反应就直接越过势垒到达产物区域. 与反应概率曲线相同的是,在零能附近也存在收敛性的问题,且在 0.1 eV 能量附近也出现了先增加 (<0.1 eV) 后减小 (>0.1 eV) 的趋势,散射截面曲线也表现出明显的寄生振荡. 虽然散射截面对很多分波的反应概率进行了平均求和,但是这些小的振荡的存在恰好说明了对分波求和并不能消除所有的共振特征,这些特征与反应概率的共振特征十分类似. 同时在图5中还给出了 da Cunha 等^[11] 基于 Maniero 等^[8] 的势能面利用 QCT 方法的反应截面的计算值以及 Shukla 等^[5] 利用相空间理论的计算结果. 从图中可以看出, QCT 的计算结果明显小于本文的计算结果,这是由于 QCT 计算方法中没有把体系的零点能等量子效应考虑在内. 而本文计算结果的最大值与 Shukla 等^[5] 的计算结果以及实验结果^[6] (反应截面的最大值 $\leq 50 \text{ \AA}^2$) 的误差都是很小的.

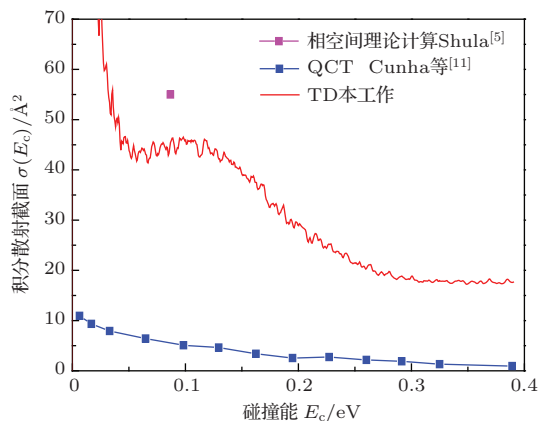


图5 (网刊彩色) $\text{H} + \text{Li}_2(v=0, j=0)$ 体系的反应积分散射截面

3.5 速率常数

图6给出了热速率常数随温度的变化趋势. 由图可知: 当温度低于500 K时, 速率常数迅速增加. 造成这种现象的原因主要是温度越高, 分子运动越剧烈, 直接可以导致反应概率的增加, 从而造成热速率常数的增加. 当实际温度增加到500 K时, 速率常数又有一个减小的趋势. 从(19)式所给出的速率常数公式可以看出, 热速率常数是由散射截面和电子配分函数共同作用的结果, 散射截面依赖的是能量, 而电子配分函数是与温度成反比关系的, 所以造成了在温度大于500 K的区域, 温度的升高反而使得速率常数变小. 与Vila等^[9]的计算结果十分接近, 我们计算的最大热速率常数大约是 $3.48 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 位于温度 $T = 500 \text{ K}$ 处. $\text{H} + \text{Li}_2$ 反应是一个典型的放热反应, 与 $\text{H} + \text{S}_2$ ^[33]这样的吸热反应比较, 可以看出速率常数明显增大.

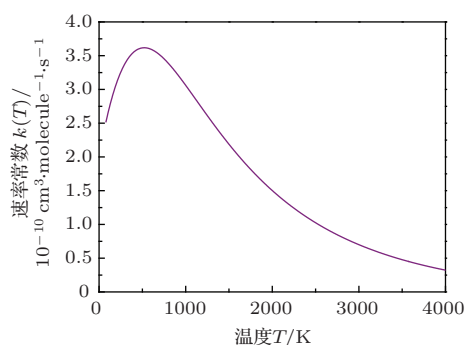


图6 $\text{H} + \text{Li}_2$ ($v = 0, j = 0$) 体系速率常数随温度的变化

4 结 论

本文采用含时量子散射方法对 $\text{H} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{LiH} + \text{Li}$ 反应进行了相关的动力学性质研究, 使用的是基态 HLi_2 的全维势能面, 给出了部分动力学信息, 例如反应概率、积分散射截面以及速率常数. 首先, 通过对反应概率的研究发现, 这是一个无势垒的放热反应, 并且因为势能面中深势阱的存在, 导致了长时共振的发生, 从而在反应概率曲线中表现出明显的共振特征. 同时还比较了不同角动量量子数以及振动量子数对反应概率的影响, 通过分析发现振动激发对反应的发生有一定的抑制性, 这与Vila等用QCT方法计算的结论是相符的. 其次, 研究了体系的积分散射截面, 曲线表现出明显的势

阱反应所具备的典型特征, 这也间接验证了势能面势阱的存在性. 最后, 研究了反应体系的速率常数, 结果表明在温度 $T > 500 \text{ K}$ 时, 速率常数和温度近似呈现反比关系.

感谢山东大学的林世鹰教授为本研究提供的计算程序.

参考文献

- [1] Lee Y T, Gordon R J, Herschbach D R 1971 *J. Chem. Phys.* **54** 2410
- [2] Wu C H, Ihle H R 1977 *J. Chem. Phys.* **66** 4356
- [3] Vezin B, Dugourd Ph, Rayane D, Labastie P, Broyer M 1993 *Chem. Phys. Lett.* **202** 209
- [4] Antoine R, Dugourd Ph, Rayane D, Allouche A R, Aubert-Frécon M, Broyer M 1996 *Chem. Phys. Lett.* **261** 670
- [5] Shukla C P, Sathyamurthy N, Khuller I P 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 3251
- [6] Kim S K, Jeoung S C, Tan A L C, Herschbach D R 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 3854
- [7] Guosen Y, Hui X, Xie D 1997 *Sci. China* **40** 342
- [8] Maniero A M, Acioli P H, e Silva G M, Gargano R 2010 *Chem. Phys. Lett.* **490** 123
- [9] Vila H V R, Leal L A, Martins J B L, Skouteris D, e Silva G M, Gargano R 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 134319
- [10] Song Y Z, Li Y Q, Gao S B, Meng Q T 2014 *Eur. Phys. J. D* **68** 3
- [11] da Cunha W F, Leal L A, da Cunha T F, e Silva G M, Gargano R, Martins J B L 2014 *J. Mol. Model* **20** 2315
- [12] Kuppermann A, Schatz G C 1975 *J. Chem. Phys.* **62** 2502
- [13] Redmon M J, Wyatt R E 1979 *Chem. Phys. Lett.* **63** 209
- [14] Hutson J M, Schwartz C 1983 *J. Chem. Phys.* **79** 5179
- [15] Schatz G C, Kuppermann A 1976 *J. Chem. Phys.* **65** 4642
- [16] Kuppermann A, Kaye J A, Dwyer J P 1980 *Chem. Phys. Lett.* **74** 257
- [17] Clary D C 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 7298
- [18] Deng C H, Feng D C, Cai Z T 1994 *Sci. China B* **37** 1025
- [19] Schnieder L, Seekamp-Rahn K, Borkowski J, Wrede E, Welge K H, Aoiz F J, Bañiáres L, D’Mello M J, Herrero V J, Rábanos V S, Wyatt R E 1995 *Science* **269** 207
- [20] Zhang D H, Zhang J Z H 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 5615
- [21] Duan Z X, Qiu M H, Yao C X 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 063402 (in Chinese) [段志欣, 邱明辉, 姚翠霞 2014 物理学报 **63** 063402]
- [22] Wang Y H, Xiao C Y, Deng K M, Lu R F 2014 *Chin. Phys. B* **23** 043401
- [23] Xie T X, Zhang Y, Zhao M Y, Han K L 2003 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** 2034

- [24] Liu X G, Zhang Q G, Zhang Y C, Wang M L, Zhang Z H 2004 *Chin. Phys.* **13** 1013
- [25] Chu T S, Zhang Y, Han K L 2006 *Int. Rev. Phys. Chem.* **25** 201
- [26] Chu T S, Han K L 2008 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 2431
- [27] Tal-Ezer H, Kosloff R 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 3967
- [28] Meijer A J H M, Goldfield E M, Gray S K, Balint-Kurti G G 1998 *Chem. Phys. Lett.* **293** 270
- [29] Beärda R A, van Hemert M C, van Dishoeck E F 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 8240
- [30] Song Y Z, Varandas A J C 2011 *J. Phys. Chem. A* **115** 5274
- [31] Varandas A J C 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 4379
- [32] Sun Z P, Zhang C F, Lin S Y, Zheng Y J, Meng Q T, Bian W S 2013 *J. Chem. Phys.* **139** 014306
- [33] Wei W, Gao S B, Sun Z P, Song Y Z, Meng Q T 2014 *Chin. Phys. B* **23** 073101

H + Li₂: a typical exothermic reactive system and its time-dependent dynamics investigation*

Zhang Jing Wei Wei Gao Shou-Bao Meng Qing-Tian[†]

(College of Physics and Electronics, Shandong Normal University, Jinan 250014, China)

(Received 5 September 2014; revised manuscript received 17 October 2014)

Abstract

In this paper, the time-dependent wave-packet method is used to study the three-dimensional dynamical properties of the H+Li₂ reactive system on its ground state potential energy surface. The reaction probabilities for $J = 0$ with different vibrational quantum numbers $v = 0, 1, 2, 3$ and for $v = 0$ with different total rotational quantum numbers, integral cross sections and rate constants are calculated for collision energies in a range between 0 and 0.4 eV. The features of the reaction probabilities and reaction threshold energy are analyzed. The results show that the vibrational excitation has a certain inhibitory effect on the reaction process and the reaction threshold energy increases with the increase of J . These phenomena are associated with the type of the exothermic reaction of the reactive system. The influence of the collision energy on the integral cross sections and the effect of the temperature on reaction rate constants are also investigated.

Keywords: time dependent quantum scattering theory, reaction probability, integral cross section, H+Li₂

PACS: 31.15.xv, 34.50.-s, 03.67.Lx

DOI: 10.7498/aps.64.063101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11074151).

† Corresponding author. E-mail: qtmeng@sdmu.edu.cn