

采用量子含时波包方法研究  $\text{H/D} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{LiH/LiD} + \text{Li}$  反应

李文涛 于文涛 姚明海

$\text{H/D} + \text{Li}_2 \rightarrow \text{LiH/LiD} + \text{Li}$  reactions studied by quantum time-dependent wave packet approach

Li Wen-Tao Yu Wen-Tao Yao Ming-Hai

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 103401 (2018) DOI: 10.7498/aps.67.20180324

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.67.20180324>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I10>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

反应物分子初始振动激发对  $\text{H}+\text{CH}^+ \rightarrow \text{C}^++\text{H}_2$  反应的影响

Effect of reagent vibrational excitation on reaction of  $\text{H}+\text{CH}^+ \rightarrow \text{C}^++\text{H}_2$

物理学报.2017, 66(12): 123401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.123401>

碰撞能对  $\text{H}+\text{CH}^+ \rightarrow \text{C}^++\text{H}_2$  反应立体动力学性质的影响

Influence of collision energy on the stereodynamics of the  $\text{H}+\text{CH}^+ \rightarrow \text{C}^++\text{H}_2$  reaction

物理学报.2017, 66(2): 023401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.023401>

同位素效应对  $\text{H}+\text{NH} \rightarrow \text{N}+\text{H}_2$  反应的立体动力学性质的影响

Influence of isotopic effect on the stereodynamics of reaction  $\text{H}+\text{NH} \rightarrow \text{N}+\text{H}_2$

物理学报.2015, 64(4): 043402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.043402>

采用量子波包方法和准经典轨线方法研究  $\text{S}(^3\text{P})+\text{HD}$  反应

Quantum wave-packet and quasiclassical trajectory of reaction  $\text{S}(^3\text{P})+\text{HD}$

物理学报.2014, 63(6): 063402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.063402>

碰撞能及反应物振动激发对  $\text{Ar}+\text{H}_2^+ \rightarrow \text{ArH}^++\text{H}$  反应立体动力学性质的影响

Influence of collision energy and reagent vibrational excitation on the stereodynamics of reaction  $\text{Ar}+\text{H}_2^+ \rightarrow \text{ArH}^++\text{H}$

物理学报.2014, 63(2): 023402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.023402>

# 采用量子含时波包方法研究 H/D + Li<sub>2</sub> → LiH/LiD + Li反应\*

李文涛<sup>1)2)†</sup> 于文涛<sup>1)3)</sup> 姚明海<sup>1)</sup>

1)(渤海大学基础教研部, 锦州 121000)

2)(中国科学院大连化学物理研究所, 分子反应动力学国家重点实验室, 大连 116023)

3)(东风县第三中学, 辽源 136300)

(2018年2月11日收到; 2018年3月22日收到修改稿)

采用量子波包方法和二阶分裂算符方法对 H/D + Li<sub>2</sub> → LiH/LiD + Li 反应在 0.01 到 0.4 eV 的碰撞能范围内进行了动力学计算. 在态分辨的理论水平上计算了反应概率、积分截面、微分截面等动力学性质并与之前的理论结果进行了比较. 结果表明: 由于本文的计算中包含了总角动量  $J$  在体固定坐标轴上的所有投影所得, 结果更加精确; 此外, 当 H 原子被重的同位素原子 D 取代, 反应概率、积分截面增大, 然而这并没有对反应机理产生大的影响. 前后对称的微分截面表明插入反应机理在反应过程中占据主导地位.

**关键词:** H/D + Li<sub>2</sub>, 反应概率, 积分截面, 同位素效应

**PACS:** 34.50.Lf, 31.15.xv, 82.30.Cf

**DOI:** 10.7498/aps.67.20180324

## 1 引言

近数十年来, 计算机科学与数值方法取得的重大学术进展使得人们可以用量子的方法对复杂的三原子反应、多原子碰撞反应以及三原子三体重组反应等<sup>[1-4]</sup>进行精确的理论模拟研究. HLi<sub>2</sub> 体系作为一个典型的且具有深势阱的复杂放热反应, 在以往的理论研究中常采用近似的方法对其进行理论研究. 计算机科学和数值方法的进展使得对 HLi<sub>2</sub> 体系进行精确的理论计算成为可能. 此外, 由于 HLi<sub>2</sub> 体系是含有最少电子的最小混合团簇体系并且也是最稳定的中性三聚物之一, 这些性质使得 HLi<sub>2</sub> 成为研究金属的化学吸附现象和改变合金性质的最佳体系之一. 这些特性也使得 HLi<sub>2</sub> 体系在实验和理论上都得到了广泛的研究<sup>[5-17]</sup>.

实验上, Wu 和 Ihle<sup>[5]</sup>通过质谱测量液体锂中稀释的氢溶液证明了 HLi<sub>2</sub> 分子的稳定存在并报道

了 HLi<sub>2</sub> 分子的离解能 ( $89.7 \pm 5.0$ ) kcal/mol. 基于一个优化的势能面, Kim 和 Herschbach<sup>[6]</sup>更正了势能深度的最小值为 ( $87.9 \pm 3.0$ ) kcal/mol. 1993 年, Vezin 等<sup>[7]</sup>报道了 HLi<sub>2</sub> 分子实验光学光谱, 并通过模拟第一振动带的转动结构得到了 HLi<sub>2</sub> 分子基态与 B 激发态的几何结构. 为了解反应机理, 进行动力学散射计算的模拟是十分必要的. 而势能面是动力学理论计算的基石, 因此在过去的几十年中也有大量的理论工作集中在该体系的势能面构建上.

采用自洽场波函数和全组态相互作用方法并结合一个收缩高斯基组 (H(5s1p/3s1p), Li(8s3p/4s3p)), Siegbahn 和 Schaefer<sup>[8]</sup>在 1975 年构建了第一个 HLi<sub>2</sub> 分子体系的势能面. 然而计算中采用的基组过小, 使得其构建的势能面有很大的改善空间. 1997 年, Yan 等<sup>[9]</sup>使用 285 个从头算能量点构建了一个新的势能面. 在他们的工作中, 采用多参考组态相互作用单双激发方法和

\* 辽宁省博士科学基金 (批准号: 201601349) 和辽宁省教育厅青年项目 (批准号: LQ2017001) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wtlee1982@163.com

6-311G (2df, 2pd) 基组进行了从头算计算并确定了 HLi<sub>2</sub> 分子体系的放热能为 32.85 kcal/mol. 2010 年, Maniero 等<sup>[10]</sup> 对 394 个从头算能量点进行八阶的多项式拟合, 从而构建了一个新的势能面. 通过对势能面的地形特征分析表明, H + Li<sub>2</sub> 反应是一个没有阈值的放热反应, 放热能量约为 34 kcal/mol. 采用双重多体展开公式对 3726 个从头算能量点进行拟合, Song 等<sup>[11]</sup> 构建了一个 HLi<sub>2</sub> 分子体系基态的全维势能面. 在计算过程中, 采用多参考组态相互作用方法, 对于 Li 原子采用 cc-pV5Z 基组, 对于 H 原子采用 aug-cc-pV5Z 基组进行了从头算计算. 与 Maniero 等得到结论类似, 明确 H + Li<sub>2</sub> 反应是一个放热反应并且放热能为 33.668 kcal/mol. 最新的势能面是 2017 年 Yuan 等<sup>[12]</sup> 采用置换不变多项式神经网络方法对大约 30000 个从头算能量点进行拟合得到的. 在他们的工作中, 采用 MRCI-F12 方法结合 aug-cc-pVTZ 基组进行了从头算计算. 由于 H + Li<sub>2</sub> 反应是一个没有阈值的放热反应, 因此长程相互作用势可能会对低能的反应碰撞产生大的影响. 该势能面采用比较密集的头算能量点在反应渐进区, 以便于得到比较准确的长程相互作用势.

在动力学方面, 准经典轨线方法 (QCT) 和量子方法 (QM) 经常被用来进行动力学计算. Kim 等<sup>[13]</sup> 采用 QCT 方法分别计算了平动能为 0.5, 2 和 10 kcal/mol 时 H + Li<sub>2</sub> 反应的积分截面. 2011 年, Vila 等<sup>[14]</sup> 采用非含时的量 ABC 程序在总角动量  $J = 0$  时对 H + Li<sub>2</sub> → LiH + Li 反应进行了动力学模拟, 采用  $J$ -shifting 方法对于  $J > 0$  进行了计算. 理论模拟结果表明, 反应物的振转激发对反应起阻碍作用. 此外, 在 0—4000 K 的温度范围内计算了 H + Li<sub>2</sub> 反应体系的速率常数. 2014 年, Cunha 等<sup>[15]</sup> 采用 QCT 方法研究了 H + Li<sub>2</sub> 体系的同位素效应并报道了平动能范围在 0—9 kcal/mol 范围内 H/D/Mu + Li<sub>2</sub> 反应的积分截面. 2015 年, Gao 等<sup>[16]</sup> 采用含时量子波包方法和二阶分裂算符进行了 H + Li<sub>2</sub> 体系的动力学计算, 在 0—0.4 eV 的碰撞能范围内报道了该体系的反应概率和积分截面. 此外, 他们还发现 Li<sub>2</sub> 分子的振动激发在低碰撞能范围内阻碍反应的进行. 2016 年, 为了明确科里奥利耦合在反应过程的重要性, Gao 等<sup>[17]</sup> 重新对该体系进行了动力学计算, 结果表明科里奥利耦合在反应过程中起着重要的作用. 然而, 该体系是一个具有深势阱的反应体系, 要得到收敛的结果比

较耗时. 因此, 他们在计算中截断了总角动量在体固定坐标轴上投影的数目 ( $k = 1$ <sup>[16]</sup> 和  $k = 6$ <sup>[17]</sup>).

综上所述, 对 H + Li<sub>2</sub> 反应体系已有充分的理论研究. 然而, 由于该体系是一个高放热并且在反应路径上具有一个深势阱的体系, 要得到收敛的结果比较耗时, 因此以往的理论研究中往往采用 QCT 方法或者近似的量子方法. 此外, 同位素效应是在不对体系进行大的改变的基础上进一步探究反应机理的重要手段, 在物理化学、原子与分子物理领域已有同位素对比的广泛研究<sup>[18–22]</sup>. 而对于 H + Li<sub>2</sub> 反应体系, 到目前为止尚未见在量子理论水平进行同位素对比的研究. 本文的目标主要集中在两个方面: 1) 以往的理论研究中对总角动量在体固定坐标轴上投影 ( $k$ -block) 的数目进行了截断, 而与科里奥利耦合相关的反应概率、积分截面等动力学性质显著地依赖于  $k$ -block 的数目, 尤其是总角动量  $J$  比较大时; 收敛的动力学结果有助于理解动力学反应机理, 本文进行包含所有  $k$ -block 数目的动力学计算并与之前的理论研究进行对比; 2) 将 H 原子取代为较重的 D 原子, 在量子水平上进行同位素变换的研究, 进一步研究动力学反应机理.

## 2 动力学计算方法

量子含时波包量子方法在动力学计算中已广泛使用<sup>[23,24]</sup>, 本文只做一些简单的介绍, 详细的信息可以参考文献<sup>[25–28]</sup>. 对于给定的总角动量  $J$ , H + Li<sub>2</sub> 反应体系的哈密顿量在体坐标系下可以写为

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

其中  $\hat{J}$  是总角动量,  $\hat{j}$  是 Li<sub>2</sub> 分子的转动角动量,  $\mu_R$  和  $\mu_r$  分别是  $R$  和  $r$  方向的约化质量,  $\hat{V}$  是体系的势能. 在波包进行传播之前, 首先要构建一个由总角动量本征方程、Li<sub>2</sub> 分子的振转本征方程和关于  $R$  方向的一个高斯波包构成的初始波包, 其形式为

$$\Psi_{v_0 j_0 l_0}^{JM\varepsilon}(t=0) = G(R) \phi_{v_0 j_0}(r) |JM j_0 l_0 \varepsilon\rangle, \quad (2)$$

其中  $G(R)$  是高斯波包,  $\phi_{v_0 j_0}$  是 Li<sub>2</sub> 分子的振转方程,  $(M, j_0, l_0)$  是体坐标下体系的初始振转态,  $\varepsilon$  是体系的宇称. 在传播过程中, 采用快速傅里叶变换

方法<sup>[29]</sup>进行径向动能算符的计算,采用离散表象变换方法<sup>[30]</sup>进行势能算符的计算,并采用二阶分裂算符传播构建好的指定初始态的量子波包.为了避免波包在边界处反弹造成二次传播,在计算中采用如下形式的吸收势:

$$D(r) = \begin{cases} \exp\left[-\Delta t \cdot C_a \cdot \left(\frac{r-r_a}{r_b-r_a}\right)^n\right], & r_a \leq r \leq r_b, \\ \exp\left[-\Delta t \cdot C_b \cdot \left(\frac{r-r_b}{r_{\text{end}}-r_b}\right)^n\right] \exp[-\Delta t \cdot C_a], & r_b \leq r \leq r_{\text{end}}, \end{cases} \quad (3)$$

其中 $C_a, C_b$ 是吸收势的强度; $\Delta t$ 是时间步长; $r_a, r_b, r_{\text{end}}$ 是吸收势对应的位置.

通过取代旋量表示下的散射矩阵可以得到态分辨的积分截面

$$\sigma_{v_v j_v \leftarrow v_0 j_0} = \frac{\pi}{(2j_0+1)k_{v_0 j_0}^2} \sum_{K_v} \sum_{K_0} \sum_J (2J+1) \times |S_{v_v j_v K_v \leftarrow v_0 j_0 K_0}^J|^2, \quad (4)$$

和态分辨的微分截面

$$\frac{d\sigma_{v_v j_v \leftarrow v_0 j_0}(\vartheta, E)}{d\Omega} = \frac{1}{2j_0+1} \sum_{K_v} \sum_{K_0} \left| \frac{1}{2ik_{v_0 j_0}^2} \sum_J (2J+1) d_{K_v K_0}^J(\vartheta) \times S_{v_v j_v K_v \leftarrow v_0 j_0 K_0}^J \right|^2, \quad (5)$$

其中 $S_{v_v j_v K_v \leftarrow v_0 j_0 K_0}^J$ 是散射矩阵, $d\Omega$ 是方位角, $\vartheta$ 是散射角, $d_{K_v K_0}^J$ 是魏格纳转动矩阵.

### 3 结果与讨论

在计算中采用Song等<sup>[11]</sup>报道的势能面,该势能面的主要特征如图1所示.由图1可知,H+Li<sub>2</sub>反应是一个放热反应,其放热能约为1.46 eV(考虑零点能),并且在反应路径上有一个深势阱,相对于反应物渐进区,其深度约为2.6 eV.

#### 3.1 反应概率

对于H+Li<sub>2</sub>反应,在总角动量 $J=0-60$ 的范围内进行了动力学计算.对于其同位素D+Li<sub>2</sub>反应,计算的总角动量范围为0-70.为了得到收

敛的动力学结果,在总角动量 $J=0$ 时,本文进行了大量的动力学参数测试.得到的最优参数列于表1.对于所有总角动量 $J>0$ 的情况,采用相同的计算参数.此外,在计算中本文考虑了与 $k$ -block密切相关的科里奥利耦合效应.在计算中对于每一个总角动量 $J$ ,采用的 $k$ -block数目为 $(J+1)$ 和100之间的最小值,这样可以保证总角动量所有的投影都包含在计算中,以便得到收敛的结果.

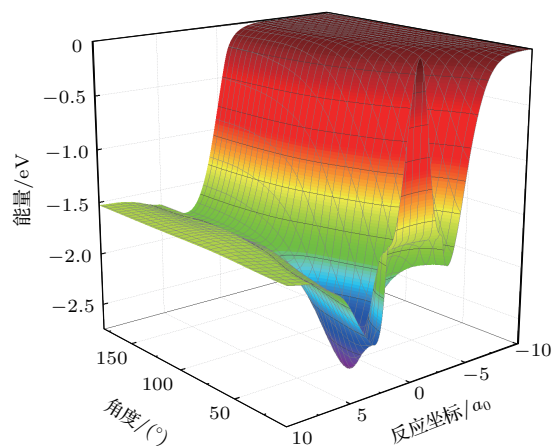


图1 H+Li<sub>2</sub>反应5°—180°的最小反应能量路径  
Fig. 1. The minimum energy reaction path from 5°-180° for H+Li<sub>2</sub> reaction.

表1 含时量子波包计算中采用的计算参数(除了特殊声明,均采用原子单位)

Table 1. Parameters used in the time-dependent quantum wave packet calculations (all parameters are in atomic unit unless otherwise stated).

R方向格点取值范围	$R_{\text{min}} = 0.1; R_{\text{max}} = 25.0$
r方向格点取值范围	$r_{\text{min}} = 0.1; r_{\text{max}} = 22.5$
R方向基函数总数	255; R方向相互作用区基函数数目 215
r方向基函数总数	255; R方向相互作用区基函数数目 75
角方向基函数数目	140
初始波包参数,位置	$R_0 = 15.0$ ; 波包宽度 $\delta = 0.4$ ;
平动能	$E_0 = 0.2$ eV
吸收势参数	$C_1^R = 0.10, C_2^R = 0.50, R_a = 21.5, R_b = 24.0,$ $C_1^r = 0.12, C_2^r = 0.90, r_a = 20.1, r_b = 22.1,$
	$n' = n = 2$
投影平面	$R_{v0} = 18.0$
总角动量在体固定轴的投影数目	$k\text{-block} = \min(J+1, 100)$
时间步长	10
总传播时间	60000

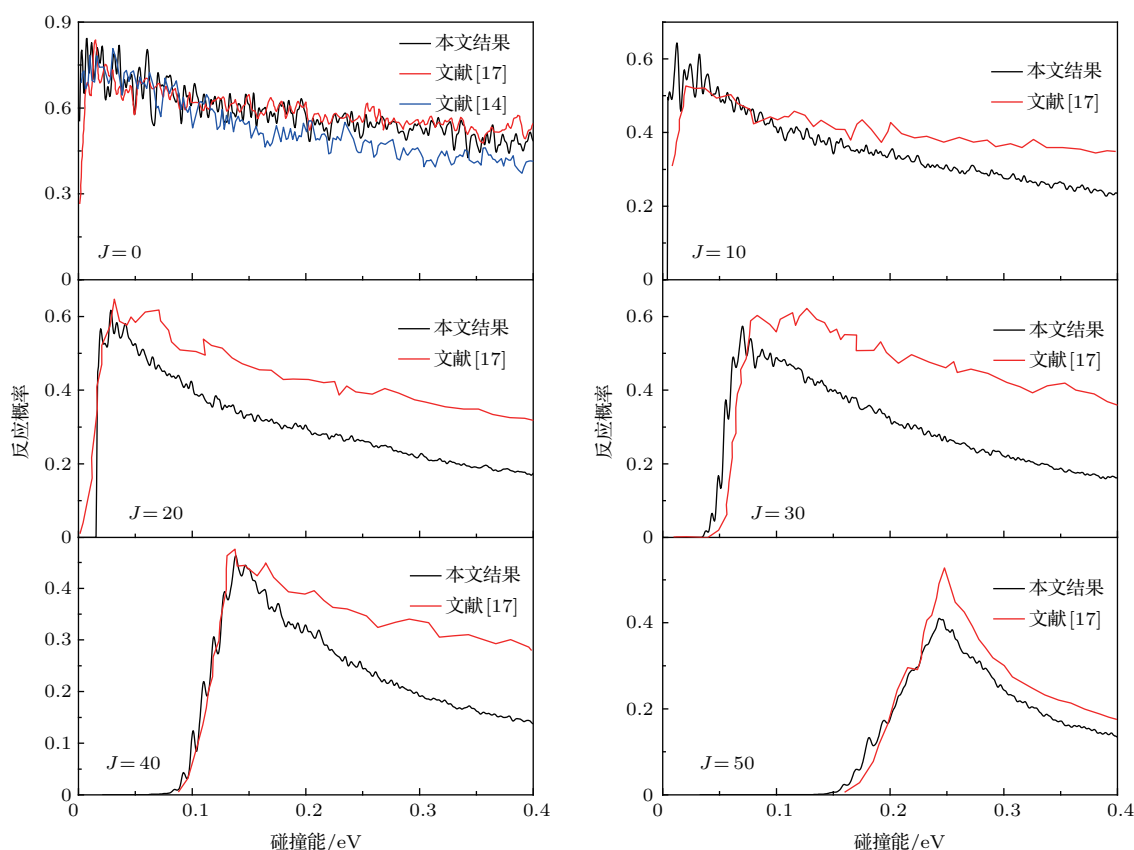


图2 在0—0.4 eV的碰撞能范围内, H + Li<sub>2</sub> 反应总角动量  $J = 0, 10, 20, 30, 40, 50$  的反应概率以及文献 [14,17] 的结果

Fig. 2. The total reaction probabilities for the total angular momentum  $J = 0, 10, 20, 30, 40, 50$  of the H + Li<sub>2</sub> reaction in the collision energy range from 0–0.4 eV as well as the results from Ref.[14,17].

总角动量  $J = 0, 10, 20, 30, 40, 50$  的反应概率见图2。如图2所示, 在  $J = 0$  的反应概率上没有阈值出现并且在研究的碰撞能范围内有一些共振峰, 这些共振峰的产生是因为在反应路径上有一个能产生大量束缚态和准束缚态的深势阱; 伴随着碰撞能的增加, 共振峰的强度变弱, 共振峰之间的间距变宽。这表明随着碰撞能的增加, 碰撞络合物的寿命开始变短。当总角动量  $J$  变大以后, 反应阈值开始出现并且随着  $J$  的增大而增大。反应阈值的出现是因为离心势的变大, 离心势随着  $J$  的增大而变大。

为了与之前的理论结果进行比较, 图2同时给出了文献 [14] 和文献 [17] 报道的理论结果。如图2所示, 对于  $J = 0$ , 本文结果与文献 [17] 的结果符合得很好, 与文献 [14] 在低能部分符合得比较好, 但是对于高能部分则有较大的差距。这可能是因为在计算中采用不同势能面造成的: 文献 [14] 采用 Maniero 等 [10] 构建的势能面仅包含 394 个从头算能量点, 并且采用的基组也有进一步提升的空间; 而文献 [17] 采用 Song 等 [11] 构建的势能面从头

算能量点的数目几乎是 Maniero 等 [10] 的 10 倍, 此外, 势阱的深度也比 Maniero 等 [10] 构建的势能面更深 (1 kcal/mol) 也更加接近实验值。势能面的地形结构往往会对动力学结果产生较大的影响。在低碰撞能时, 由于平动能低, 势阱深度的微弱差距对中间络合物的寿命产生的影响相对较小, 所以在低能时, 反应概率符合得比较好。当平动能增加时, 势阱深度的差异会对中间络合物的寿命产生较大的影响, 所以在图2中不难看出随着碰撞能的增加, 文献 [14] 的反应概率与本文反应概率的差距在逐渐变大。

对于  $J > 0$ , 本文的结果与文献 [17] 的结果有较大的差距, 有时甚至不能得到相同的阈值。分析认为, 随着碰撞能和离心势的增加, 反应概率会逐渐变小。这是一个典型的放热反应特征。因为随着能量的变大, H 原子或 D 原子的速度逐渐变快, 以致于 Li<sub>2</sub> 分子来不及与快速运动的 H 原子或者 D 原子形成 HLi 键或者 DLi 键, 从而降低反应概率。而文献 [17] 的结果明显有悖于这样的趋势。例如,

$J = 10$  的反应概率小于  $J = 20$  的反应概率, 这明显是不合理的. 此外, 本文结果与文献 [17] 结果的差距也随着碰撞能的增加变得越来越明显. 分析认为, 这样的结果或许是因为文献 [17] 为了节省计算量对  $k$ -block 数目进行了截断 ( $k = 6$ ). 在文献 [17] 中, Gao 等 [17] 对  $J = 30, 50$  时分别对  $k = 1-10, 15$  进行了测试, 发现  $k = 6$  的结果与  $k = 15$  的结果比较接近, 从而认为  $k = 6$  对于多数  $J$  应该是收敛的, 并将  $k = 6$  应用到所有  $J$  的计算当中. 分析认为这样的做法是值得商榷的, 因为  $k = 15$  无论是对  $J = 30$  或  $J = 50$  得到的结果都不是真正意义上的收敛结果. 如果  $k = 15$  得到的结果是不收敛的, 那么文献 [17] 进行的比较将变得没有意义. 因此本文以  $J = 30$  为例对  $k = 1, 5, 10, 15, 20, 25$  的结果进行了计算和比较, 结果如图 3 所示.

从图 3 中不难看出, 当  $k = 15$  时, 得到的结果

是不收敛的. 从图 3 (b) 可以看出, 反应概率在高碰撞能范围的巨大差距主要是因为文献 [17] 没有把所有的  $k$ -block 值考虑在计算中.

为了解同位素效应的影响, 图 4 给出了碰撞能 0—0.4 eV 的范围内  $J = 0, 60$  和 70 的反应概率. 由图 4 可知, 当 H 原子被 D 原子取代之后, 反应概率得到了提升, 这或许是因为 DLi 键的键能弱于 HLi 键的键能, DLi 键比 HLi 键更容易形成与断裂. 图 4 还表明, 要获得收敛的积分截面和微分截面需要大量的分波计算. 本文对于 H + Li<sub>2</sub> 反应的最大总角动量  $J = 60$ , 表明当碰撞能低于 0.23 eV 时, 获得的积分截面和微分截面是收敛的. 对于 D + Li<sub>2</sub> 反应, 由于 H 原子被 D 原子取代, 导致离心势变小. 本文计算的最大总角动量  $J = 70$  在碰撞能低于 0.15 eV 时, 获得的动力学结果是收敛的.

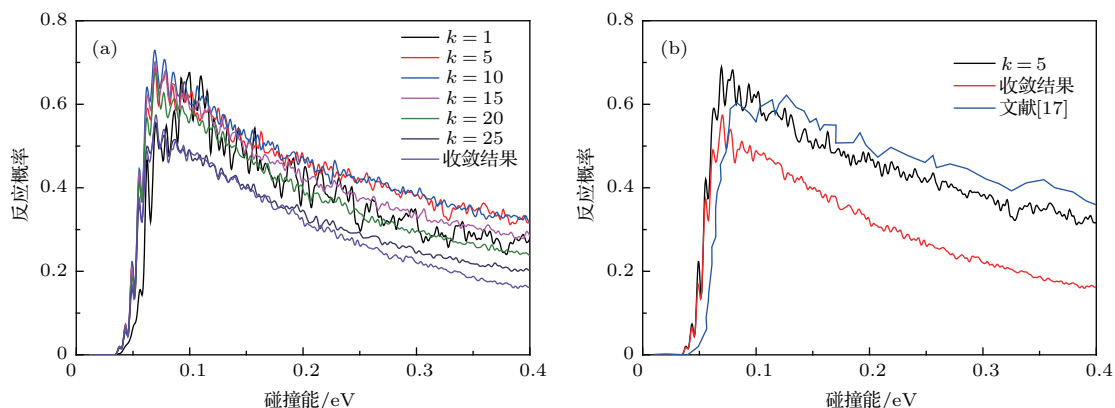


图 3 当总角动量  $J = 30$  时, 不同  $k$ -block 值的反应概率 (a) 和文献 [17] 结果的比较 (b)

Fig. 3. The reaction probabilities of the different  $k$ -block values (a) and compared with the values obtained from Ref. [17](b).

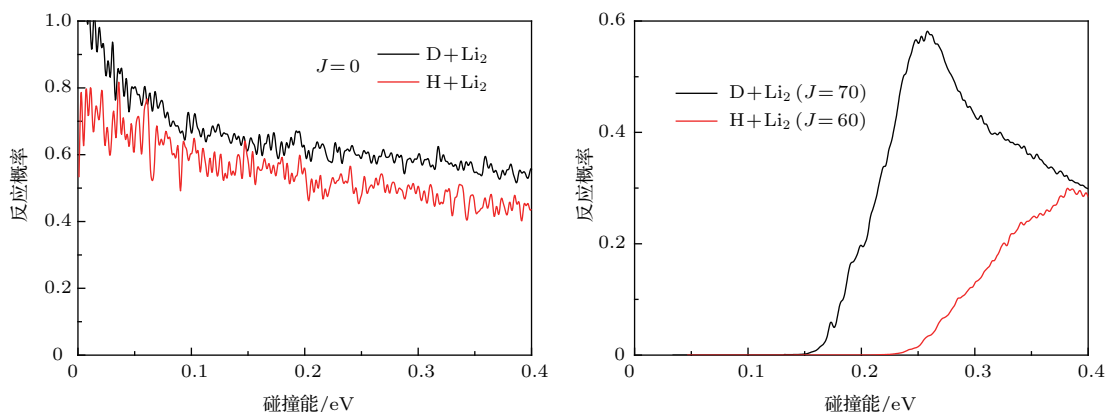


图 4 H/D + Li<sub>2</sub> 反应在总角动量  $J = 0, 60$  和 70 时的反应概率

Fig. 4. The total reaction probabilities of the H/D + Li<sub>2</sub> reaction as the total angular momentum  $J = 0, 60$ , and 70, respectively.

### 3.2 积分截面与微分截面

如图5所示, H/D + Li<sub>2</sub> 反应的积分截面在 0—0.2 eV 的范围内随着碰撞能的增加而逐渐降低, 这是一个典型的放热反应特征. 由图5可知, 同位素取代增大了反应的积分截面, 尤其是在低碰撞能的时候. 这是可以预料的, 因为同位素取代也导致了反应概率的增加.

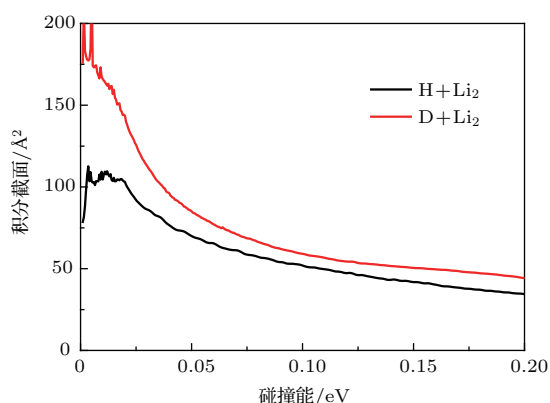


图5 H/D + Li<sub>2</sub> 反应在碰撞能 0—0.2 eV 范围内的积分截面  
Fig. 5. The total integral cross sections of H/D + Li<sub>2</sub> reaction in the collision energy range from 0 to 0.2 eV.

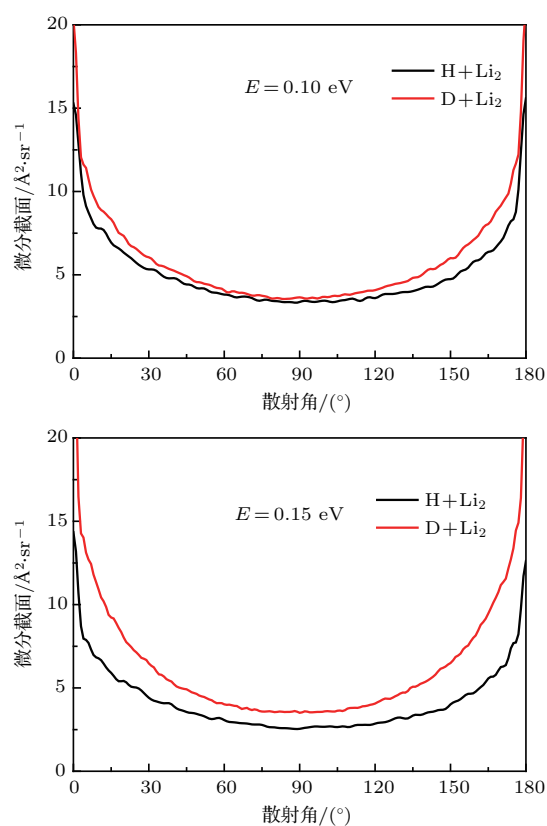


图6 H/D + Li<sub>2</sub> 反应在 0.1 和 0.15 eV 时的微分截面  
Fig. 6. The differential cross sections of H/D + Li<sub>2</sub> reaction at 0.1 and 0.15 eV, respectively.

当碰撞能为 0.1 和 0.15 eV 时, H/D + Li<sub>2</sub> 反应体系的微分截面如图6所示. 可见同位素取代同样导致了微分截面的增加, 但并未对反应机理产生影响. 无论是在 0.1 eV 还是在 0.15 eV 时, 微分截面都是前后对称的, 这表明在整个反应过程中插入反应机理占据主导地位.

## 4 结 论

采用含时量子波包方法对 H/D + Li<sub>2</sub> 反应体系进行了动力学计算, 计算过程中考虑了科里奥利耦合效应, 报道了体系的反应概率、积分截面、微分截面并考虑了同位素效应. 与之前报道的理论结果的比较表明, 科里奥利耦合效应在反应过程中扮演重要的角色. 由于本文考虑了总角动量  $J$  在体固定坐标轴的所有投影, 所以本文的结果更加准确、合理. 当 H 原子被相对较重的 D 原子取代以后, 体系的反应概率、积分截面、微分截面均增加了. 然而同位素效应并未对反应机理产生影响. 从微分截面的结果可知, 在整个反应过程中插入反应机理在反应过程中占据主导地位.

## 参考文献

- [1] Chu T S, Zhang Y, Han K L 2006 *Int. Rev. Phys. Chem.* **25** 201
- [2] Pérez-Ríos J, Greene C H 2015 *J. Chem. Phys.* **143** 041105
- [3] Wang B B, Han Y C, Cong S L 2016 *J. Chem. Phys.* **145** 204304
- [4] Wang B B, Han Y C, Gao W, Cong S L 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 22926
- [5] Wu C H, Ihle H R 1977 *J. Chem. Phys.* **66** 4356
- [6] Kim S K, Herschbach D R 1987 *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **84** 159
- [7] Vezin B, Dugourd P, Rayane D, Labastie P, Broyer M 1993 *Chem. Phys. Lett.* **202** 209
- [8] Siegbahn P, Schaefer H F 1975 *J. Chem. Phys.* **62** 3488.
- [9] Yan G S, Xian H, Xie D Q 1997 *Sci. China Ser. B: Chem.* **40** 342
- [10] Maniero A M, Acioli P H, Silva G M, Gargano R 2010 *Chem. Phys. Lett.* **490** 123
- [11] Song Y Z, Li Y Q, Gao S B, Meng Q T 2014 *Eur. Phys. J. D* **68** 3
- [12] Yuan M L, Li W T, Chen M D 2017 *Int. J. Quant. Chem.* e25380
- [13] Kim S K, Jeoung S C, Tan A L C, Herschbach D R 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 3854
- [14] Vila H V R, Leal L A, Martins J B L, Skouteris D, eSilva G M, Gargano R 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 34319

- [15] Cunha W F, Leal L A, Cunha T F, Silva G M, Martins J B L, Gargano R 2014 *J. Mol. Model* **20** 2315
- [16] Gao S B, Zhang J, Song Y Z, Meng Q T 2015 *Eur. Phys. J. D* **69** 111
- [17] Gao S B, Zhang L, Song Y Z, Meng Q T 2016 *Chem. Phys. Lett.* **651** 233
- [18] Fu B N, Zhang D H 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 194301
- [19] Shen P R, Han Y C, Li J L, Chen C J, Cong S L 2015 *Laser Phys. Lett.* **12** 045302
- [20] Pang Y H, Wang B B, Han Y C, Cong S L, Niu Y Y 2016 *Chin. J. Chem. Phys.* **29** 297
- [21] Gao W, Wang B B, Hu X J, Chai S, Han Y C, Greenwood J B 2017 *Phys. Rev. A* **96** 013426
- [22] Yuan J C, Cheng D H, Chen M D 2014 *RSC Adv.* **4** 36189
- [23] 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]
- [24] Zhang J, Wei W, Gao S B, Meng Q T 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 063101 (in Chinese) [张静, 魏巍, 高守宝, 孟庆田 2015 物理学报 **64** 063101]
- [25] Yuan K J, Cheng Y, Liu X H, Harich S, Yang X M, Zhang D H 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 103202
- [26] Hankel M, Smith S C, Allan R J, Gray S K, Balint-Kurti G G 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 164303
- [27] Fu B, Zhang D H 2007 *J. Phys. Chem. A* **111** 9516
- [28] Zhang D H 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 133102
- [29] Kosloff R 1988 *J. Phys. Chem.* **92** 2087
- [30] Light J C, Carrington T 2000 *Adv. Chem. Phys.* **114** 263



# H/D + Li<sub>2</sub> → LiH/LiD + Li reactions studied by quantum time-dependent wave packet approach\*

Li Wen-Tao<sup>1)2)†</sup> Yu Wen-Tao<sup>1)3)</sup> Yao Ming-Hai<sup>1)</sup>

1) (Department of College Foundation Education, Bohai University, Jinzhou 121000, China)

2) (State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

3) (Third Senior Middle School of Dongfeng County, Liaoyuan 136300, China)

( Received 11 February 2018; revised manuscript received 22 March 2018 )

## Abstract

The isotopic effect is a significant way to further understand the reaction mechanism without greatly changing the system. However, the isotopic effect of the H + Li<sub>2</sub> reaction has received little attention in previous theoretical studies. Furthermore, as a deep potential well exists on the reaction path, obtaining convergent result is very time-consuming. So some approximate methods were used in previous theoretical calculations. However the Coriolis coupling effect plays an important role in the reaction, and thus whether these approximate methods are reasonable needs further testing. Based on the potential energy surface (PES) reported by Song et al., the dynamical calculations of H/D + Li<sub>2</sub> → LiH/LiD + Li reactions are carried out by time dependent quantum wave packet method with second order split operator in a collision energy range from 0 to 0.4 eV. In order to obtain the convergent results, lots of convergence tests are carried out and because the Coriolis coupling effect plays an important role in the reaction, all the number of projections of total angular momentum  $J$  are included in the present calculation. The dynamical properties such as reaction probability, integral cross section, differential cross section are calculated and compared with previous theoretical values. Large discrepancies are found between present results and the values obtained from Gao et al. especially at high collision energies. Owing to the fact that the same PES is applied to the calculation and Gao's results of total angular momentum  $J = 0$  accord well with the present values, we suppose that the parameters used in the calculation have little influence on the final results and the main discrepancies are attributed to the number of projections of total angular momentum which are cut off in Gao et al.'s calculation. In order to verify our speculation, the numbers of projections of total angular momentum which are 1, 5, 10, 15, 20, and 25, are considered in the calculation, respectively. The results indicate that the main discrepancy between present values and the results obtained from Gao et al. can be attributed to the number of projections of total angular momentum used in Gao et al.'s calculation that is not convergent, and that the present values are more accurate than previous theoretical studies for all the numbers of projections of total angular momentum which are included in the calculation. Furthermore, when the H atom is substituted by the heavy isotope D atom, the reaction probability and integral cross section become large. However, it does not generate large effect on the reaction mechanism. The forward and backward symmetry differential cross section signals indicate that the complex forming reaction mechanism dominates the reaction.

**Keywords:** H/D + Li<sub>2</sub>, reaction probability, integral cross section, isotope effect

**PACS:** 34.50.Lf, 31.15.xv, 82.30.Cf

**DOI:** 10.7498/aps.67.20180324

\* Project supported by the Doctoral Science Fund of Liaoning Province, China (Grant No. 201601349) and the Youth Fund of Education Department of Liaoning Province, China (Grant No. LQ2017001).

† Corresponding author. E-mail: [wtlee1982@163.com](mailto:wtleee1982@163.com)