

采用量子波包方法和准经典轨线方法研究 $S(^3P)+HD$ 反应

段志欣^{1)2)†} 邱明辉²⁾ 姚翠霞¹⁾

1)(中科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)

2)(大连交通大学理学院, 大连 116028)

(2013年9月27日收到; 2013年12月6日收到修改稿)

利用量子波包方法和准经典轨线方法在一个新的 $^3A''$ 势能面上研究了 $S(^3P)+HD \rightarrow SD+H$ 和 $SH+D$ 反应的动力学性质. 计算得到了两个反应通道在碰撞能为0.8—2.2 eV范围内的 $J=0$ 反应几率、积分反应截面、内同位素因子和产物转动取向因子. 这些结果揭示了 $S(^3P)+HD$ 反应非常明显的内同位素效应. 通过对势能面和反应轨线的分析, 我们发现了 $SD+H$ 反应通道一个新的反应机制. $S(^3P)+HD$ 反应的内同位素效应可以利用新发现的反应机制和反应的质量组合来进行解释.

关键词: $S+HD$, 积分截面, 同位素效应, 反应机制

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

DOI: 10.7498/aps.63.063402

1 引言

含S分子或离子是大气化学、光化学空气污染和燃烧化学非常重要的研究对象. 作为含S反应体系中最简单的一个, SH_2 及其同位素替代的 SD_2/SHD 体系受到了广泛的关注和研究. 最早人们的视线主要集中在 $S(^1D)+H_2$ 及其同位素反应体系上, 特别是文献[1—3]的交叉分子束实验结果(反应截面、产物态分布、微分散射截面和产物分支比)发表以来, 更是激发了一系列后续的理论研究工作. Zyubin等[4]和Ho等[5]最先构造出 $1^1A'$ 单重态的势能面, 并在此基础上利用准经典轨线方法对实验结果进行了模拟, 他们发现理论计算结果和实验测量结果在细节上存在较大的差异. 2003年, Honvault和Launay[6]利用含时量子散射理论对 $S(^1D)+H_2$ 体系进行了初步的量子力学计算. 之后的准经典轨线[7,8]和量子力学计算[9]使得人们逐渐意识到, 理论与实验之间的差异可能源于不同电子态势能面在反应入口谷处的交叉效应, 即三重态

势能面 $^3A''$ 和 $^3A'$ 也可能参与到 $S(^1D)+H_2$ 的反应过程中. 2004年, Maiti和Schatz[7]构造了两个三重态势能面($^3A''$ 和 $^3A'$), 利用构建的单重态-三重态相互作用非绝热耦合矩阵和经典轨线的surface-hopping方法对 $S(^1D, ^3P)+H_2$ 反应中电子态猝灭以及产物的转动分布进行了研究. 2007年, Chu等[10]首次利用含时量子波包方法对 $S(^1D)+HD$ 体系进行了非绝热动力学理论研究. 在计算中, 他们使用了4个势能面(两个简并的 $^3A''$, 一个 $^3A'$ 和一个 $^1A'$). 计算结果显示: 考虑了非绝热效应的产物分支比远比仅在绝热势能面 $^1A'$ 上的计算结果更接近实验测量结果.

三重态势能面 $^3A''$ 和 $^3A'$ 在 $S(^1D, ^3P)+H_2$ 及其同位素替代反应体系扮演着重要的角色, 在三重态势能面的动力学计算有助于我们全面深入的理解 $S(^1D, ^3P)+H_2$ 及其同位素替代反应体系的动力学机制. 在2012年, Lü等[11]利用多参考组态相互作用(MRCI)方法和aug-cc-PV5Z基组进行了高精度的*ab initio*计算, 构建了新的 SH_2 体系的三重

† 通讯作者. E-mail: dzx@djtu.edu.cn

基态势能面(称作 LZHH- $^3A''$). 随后, 基于新构造的这个势能面, Lü 等^[12]利用含时量子波包方法对 $S(^3P)+H_2$ 反应体系进行初步的动力学计算, 研究了科里奥利耦合效应以及反应物振动、转动激发对积分反应截面的影响. 目前, 对 $S(^3P)+H_2/D_2/HD$ 反应体系的研究才刚刚开始, 人们得到的动力学信息比较有限. 本文基于最新报道的 LZHH- $^3A''$ 势能面, 利用含时量子波包方法和准经典轨线方法对 $S(^3P)+HD$ 的反应几率、反应积分截面以及产物转动角动量的取向效应进行了计算, 重点分析了两个产物通道的内同位素效应, 希望得到更多的动力学信息来帮助我们深入理解这个反应体系的内在反应机理.

2 动力学计算方法

如上所述, 本文使用了 Lü 等^[11]最新构建 LZHH- $^3A''$ 势能面. 这个势能面是目前最为精确的 $S(^3P)+H_2$ 体系全域解析势能面, 它具有直线型的过渡态构型, 对应键长分别为 $R_{HH} = 2.54a_0$, $R_{HS} = 2.62a_0$; 势能面最小能量反应路径上存在较高的势垒, 以反应物能量为参考零点, 垒高约 24.1 kcal/mol (1.045 eV).

准经典轨线方法主要通过求解核在势能面上的经典哈密顿方程来得到反应过程中键长随时间的演化轨线, 进而统计得到相应的动力学信息. 方程的初始条件通过标准的蒙特卡罗方法随机得到, 本文所使用的准经典轨线方法与文献^[13–18]中完全一样, 在这里只给出与本文计算相关的一些参数. 反应物分子 HD 处在振、转动基态, 碰撞能最高计算到 2.2 eV. 在从反应阈能到 2.2 eV 的范围内, 每间隔 0.1 eV 对两个产物通道 SD+H 和 SH+D 分别进行了计算. 反应前, S 原子与 HD 分子质心的间隔距离设为 15 Å. 为了得到收敛的结果, 积分步长取为 0.1 fs, 每个碰撞能下运行了 200000 条轨线.

在相同的碰撞能范围内, 我们对 $S(^3P)+HD \rightarrow SD+H$ 和 $SH+D$ 反应也进行了含时量子波包计算. 绝热的含时量子波包方法在文献^[19–22]中得到了非常好的描述和总结, 这里不再赘述. 在本文中, 初始波包放置在反应入口谷处, 波包的传播格点利用产物的雅各比坐标来定义. 表 1 中给出了计算中所用到的初始波包以及波包传播的格点参数等信息. 需要指出的是, SD+H 和 SH+D 产物

通道得到收敛结果时对应的 R 和 r 格点数并不一致, 为了能同时得到两个反应通道的收敛结果, 我们选取格点数时以两个通道中数值较大的为准. 另外, 在进行精确的 QM-CC 计算时, 为了得到收敛的积分反应截面, 科里奥利耦合项的参数 K 取到 4 (K 是总角动量 J 在体固定坐标轴上的投影).

表 1 量子波包计算中所用到的参数(除了特殊说明, 均采用原子单位)

散射坐标 R 的取值范围:	$R_{\min} = 0.1; R_{\max} = 16.0$
平动基函数的个数:	400
HD 分子内坐标 r 的取值范围:	$R_{\min} = 0.5; R_{\max} = 15.0$
振动基函数的个数:	210
转动基函数的个数:	100
初始波包的中心:	$R_0 = 20.0$
初始波包的宽度:	$\delta = 0.25$
初始平动能量:	$E_0 = 0.0543$
时间步长:	10
波包传播时间:	8000

3 结果与讨论

图 1 (a) 和 (b) 分别显示了 $S(^3P)+HD$ ($v = 0, j = 0$) \rightarrow SD+H/SH+D 两个反应通道反应几率 ($J = 0$) 和反应截面随碰撞能的演化情况, 图中同时给出了利用准经典轨线 (QCT) 方法和含时量子波包 (QMWP) 方法的计算结果. 从图 2 (a) 中可以发现, 在所计算的碰撞能范围内, 两个反应通道的反应几率都随着碰撞能的增加而增加, 这种行为与一个典型的势能面入口谷有势垒存在的反应体系动力学特征相一致. 另外反应体系也显示出明显的内同位素效应, 生成 SD+H 产物的几率要大于生成 SH+D 产物的几率. 比较 QCT 和 QMWP 两种方法的计算结果可以发现, 无论是哪个反应通道, QCT 计算得到的反应几率要稍大于 QMWP 的计算结果, 除了在低碰撞能区间的 SD+H 反应通道, 两种方法计算得到的反应几率总体符合得很好. QCT 反应几率大于相应的量子方法结果的原因在于准经典轨线方法不能够很好地处理反应体系中的零点能效应. 我们所使用的准经典轨线方法没有对生成产物的零点能进行约束, 这样会导致一些产物分子能量低于实际分子的零点能的反应轨

线并没有被舍弃掉, QCT方法计算的结果要稍大于严格的量子力学结果.

图1(b)给出了相同碰撞能范围内的两个反应通道的积分反应截面随碰撞能的变化情况. 类似于反应几率随碰撞能的演化, 两个反应通道的积分反应截面也随着碰撞能的增加而增大. 由于零点能效应的存在, 图中的QCT积分截面对应的阈能要小于QM方法的结果. 如SD+H反应通道的QCT对应阈能值为0.87 eV, 而相应的QM结果约为0.98 eV. 显然, SD+H的QM阈能值接近反应的势垒(1.045 eV), 这也说明S+HD反应体系中, 量子隧道贯穿效应并不明显. 对于SH+D产物通道, QCT的积分截面要大于QM-CC和QM-CS的结果. 在靠近阈能附近, SD+H产物的QCT积分截面要大于量子力学结果; 而在高碰撞能区间(1.4—2.2 eV), QCT积分截面以量子力学结果为中心发生振荡. 接下来, 我们分析科里奥利耦合效应对S(³P)+HD反应体系的影响. 比较图中的QM-CC和QM-CS结果可以发现: 在低碰撞能区间内, 采用CS近似的QM-CS结果与严格的QM-CC结果基本上无法分辨. 这说明在低碰撞能区间内, 也就是只有较小 J 值分波参与反应时, 科里奥利耦合效应对S(³P)+HD反应的影响完全可以忽略不计. 但在高碰撞能区间内, 大 J 值分波开始参与到反应过程中, 科里奥利耦合效应导致SD+H产物通道反应截面降低, 而SH+D产物通道的反应截面变大. 图2对比了 $J = 5, 10, 20, 30, 40$ 和50时的CC和

CS反应几率. 从图中可以发现, 科里奥利耦合效应对小 J 值分波影响较小; 随着 J 值的增大, 科里奥利耦合效应开始变得比较明显. 总的来说, 科里奥利耦合效应对S+HD反应体系的影响不大, 我们可以采用更节省计算资源的QM-CS方法对这个体系进行更深入的量子动力学计算. 这个结论与之前Lü等^[12]对S(³P)+H₂体系的研究结果相一致.

为了定量地说明S(³P)+HD反应体系的内同位素效应, 我们定义一个内同位素因子:

$$f = \frac{\sigma_{SD}}{\sigma_{SD} + \sigma_{SH}}$$

这里 σ_{SD} 和 σ_{SH} 分别代表SD+H和SH+D产物通道的积分反应截面. 根据QM-CC, QM-CS和QCT计算得到的积分反应截面, 我们计算了1.05—2.2 eV碰撞能范围内的同位素因子 f , 结果显示在图3中. 从图中可知, CS近似的结果高估了严格的CC结果, 而QCT却低估了CC结果. 在整个碰撞能范围内, f 因子远大于0.5, SD+H反应始终是主要的反应通道. 随着碰撞能的增加, 内同位素因子单调下降, 当 $E_{col} = 2.2$ eV时, f 因子从 $E_{col} = 1.05$ eV时 $f \approx 1$ 降至 $f \approx 0.9$ (QMCC结果). 碰撞能的增加能够促进两个反应通道的反应, 但 f 因子的下降意味着碰撞能对SH+D反应通道促进作用更为强烈. 我们在 $E_{col} = 200$ kcal/mol (8.67 eV)时, 进行了准经典测试, 发现内同位素因子降至 $f \approx 0.49$, 即在非常高的碰撞能下SH+D开始占据主要通道.

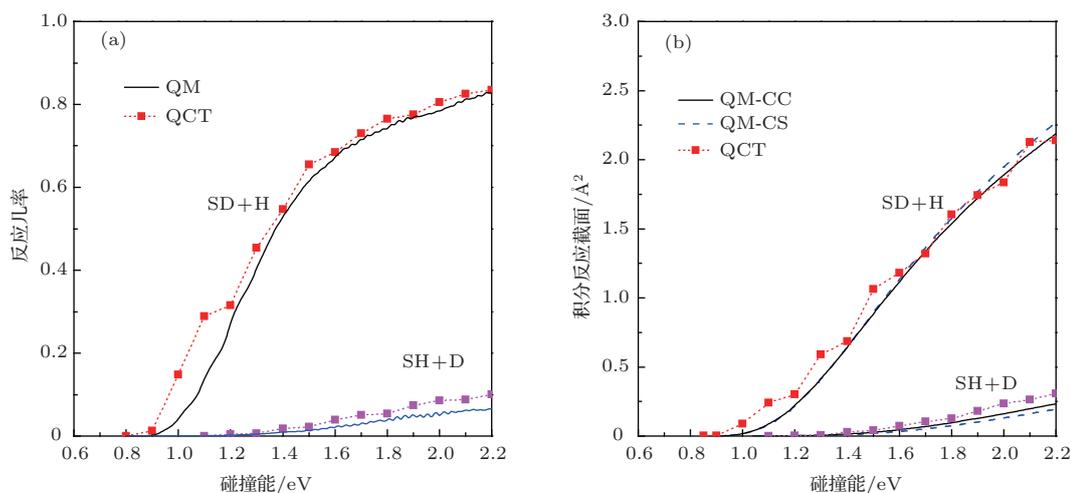


图1 (a) 总角动量 $J = 0$ 时, S(³P)+HD ($v = 0, j = 0$)→SD+H/SH+D反应几率随碰撞能的变化; (b) QM-CC, QM-CS和QCT三种方法计算得到的激发函数(积分反应截面随碰撞能的变化)

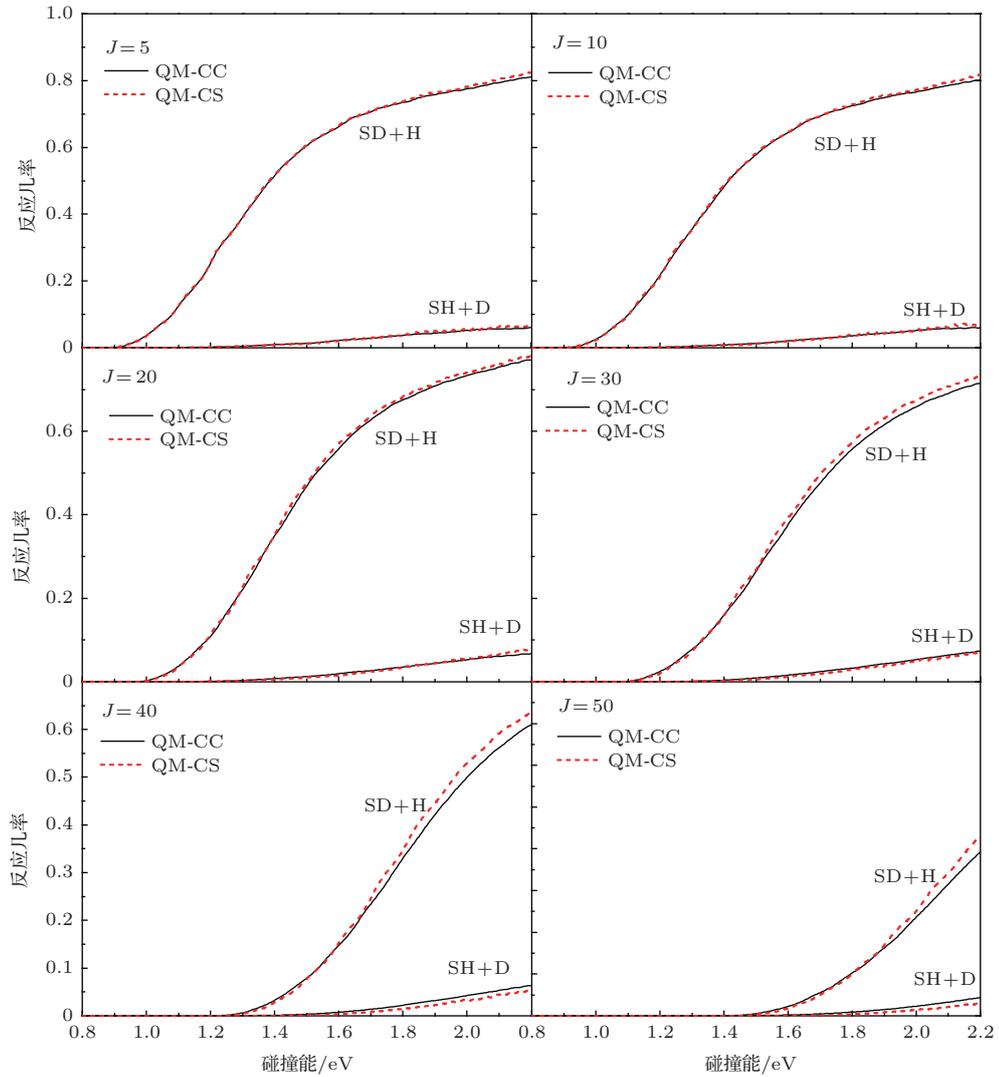


图2 在 $J = 5, 10, 20, 30, 40, 50$ 时 CC 和 CS 反应几率的对比

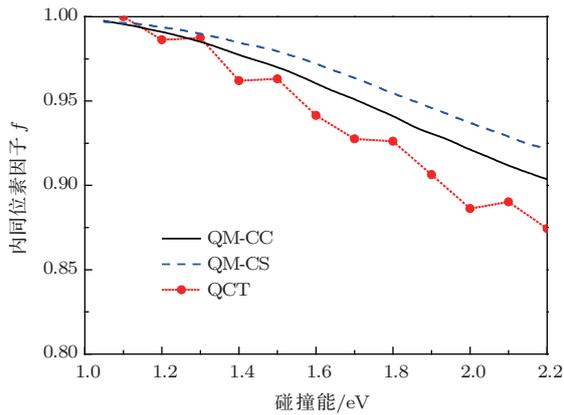


图3 $S(^3P)+HD$ 反应体系内同位素因子 f 随碰撞能的变化情况

图4描绘了 $S(^3P)+HD \rightarrow SD+H/SH+D$ 反应在不同碰撞能下的暗函数(即反应几率随碰撞参数 b 的变化). 在两个反应通道中, 随着碰撞能的增加, b_{\max} 都开始增大, 更多的高碰撞参数碰撞

开始参与到两个反应过程中. 显然, 碰撞能的增加能够明显地增大 $S(^3P)+HD$ 反应的“反应接收核”(cone of acceptance). 而且, 在高碰撞能区域, $SH+D$ 通道的 b_{\max} 值随碰撞能增加更快, 更容易生成 $SH+D$ 产物分子, 这可能就是内同位素因子 f 随碰撞能的增加而降低的主要原因. 在相同碰撞能的条件下, $SD+H$ 通道和 $SH+D$ 通道对应的 b_{\max} 近似相等, 但 $SD+H$ 产物的反应几率要远大于 $SH+D$ 的反应几率. 两个反应通道的“反应接收核”近似相同, 为什么更倾向于生成 $SD+H$ 产物? 一般来说, 同位素效应和质量组合存在明显的关联关系. HD 分子的质量中心更靠近 D 原子端, 在 S 原子的散射过程中, D 原子更容易接近 S 原子, 因此 S 和 D 直接碰撞的几率要大于 S 和 H 原子碰撞的几率. 除了上述质量效应之外, $LZHH-^3A''$ 势能面所引发的新反应机制也是内同位素效应的重要来源.

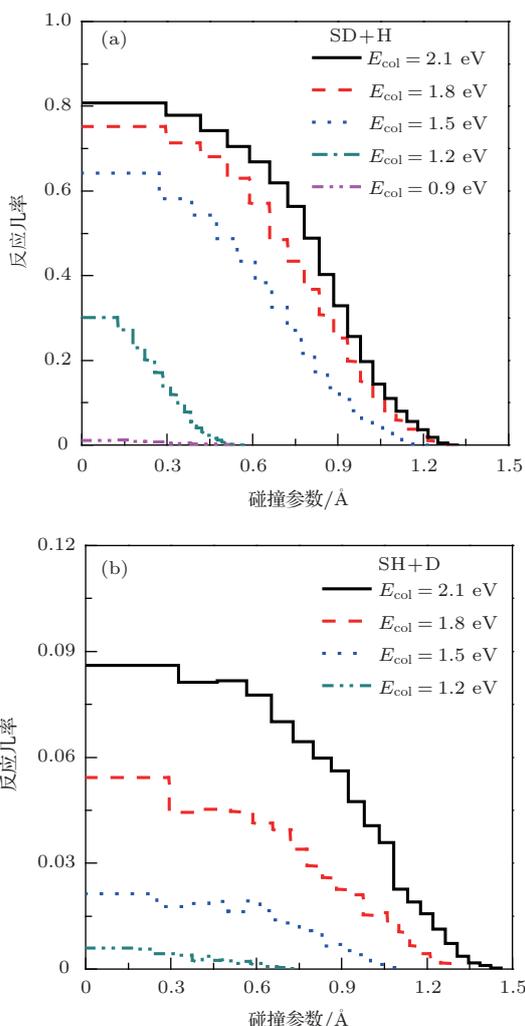


图4 在不同碰撞能条件下, $S(^3P)+HD \rightarrow SD+H$ 和 $SH+D$ 反应的暗函数, 即反应几率随碰撞参数的演化

图5显示的是 $LZHH-3A''$ 势能面在采用雅各比坐标时的等势线图, 其中能量零点取在反应物的渐进区, r_{H-D} 固定在HD分子的平衡键长处, $\gamma = 0$ 相应于S-H-D直线构型. 从图中可知, S原子从任

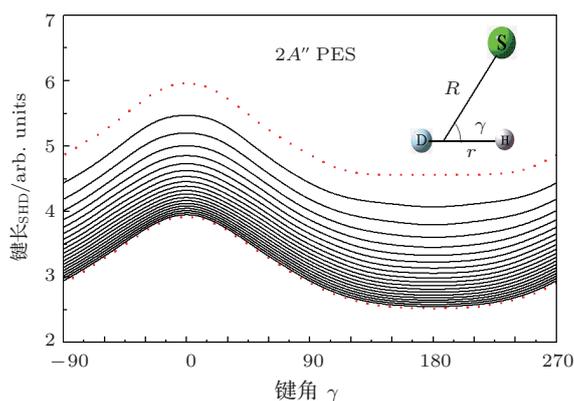


图5 $LZHH-3A''$ 势能面的等势线图 图中采用的是 $S(^3P)+HD$ 体系的雅各比坐标 (参见插图), 其中 $r = r_e = 1.402$ Bohr, 势能零点对于 $r = 1.402$ Bohr, $R_{S-HD} = \infty$; 相邻等势线能量间隔 2.0 kcal/mol, 最上面的折线对应于 1.0 kcal/mol, 最下面点线对应于 41.0 kcal/mol

何角度接近HD分子时, 都会受到一个排斥力的作用, 而且这种排斥作用存在明显的各向异性. 当S原子靠近D原子时 ($\gamma = 120^\circ-240^\circ$), 这种排斥作用随 γ 角度变化并不明显; 但当S原子接近H原子端时 ($\gamma = -80^\circ-80^\circ$), 势能面会产生一个扭转力矩 (其值正比于 $\partial V/\partial \gamma$), 会推走H原子使得D原子靠近S原子, 形成SD产物. 类似的“扭转力矩”效果在 $O(^3P)+HD$ 体系 [23] 中也曾经被人发现过. 根据势能面的这种特征, 我们可以猜测 $S(^3P)+HD \rightarrow SD+H$ 反应的微观动力学过程: 当S原子靠近D原子端时, 两原子接近, 克服反应势垒形成SD分子; 但当S原子以 $\gamma = -80^\circ-80^\circ$ 角度接近HD分子的H原子端时, 势能面产生的扭转力矩有很大的几率扭转H—D键的取向, 形成S-D-H直线型的过渡态构型, 进而反应生成SD产物分子.

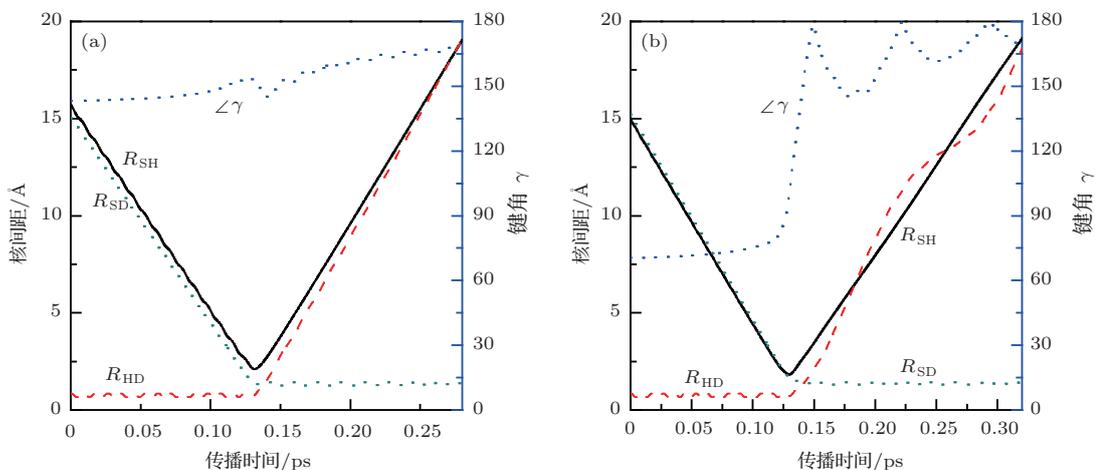


图6 $S(^3P)+HD \rightarrow SD+H$ 反应在 $E_{col} = 1.5$ eV 时的两条典型轨线, 描述了三个键长 R_{SH} , R_{SD} , R_{HD} 和一个键角 γ 随时间的演化, γ 角的定义参见图5

我们观察了 $S(^3P)+HD \rightarrow SD+H$ 反应在 $E_{\text{col}} = 1.5 \text{ eV}$ 时的很多条反应轨线, 图 6 中显示的两条典型反应轨线直接验证了我们以上的猜测. 图 6(a) 说明了上述的第一种反应机制: S 原子以 $\gamma = 150^\circ$ 的角度直接接近 D 原子端, 克服势垒直接形成 SD 分子. 图 6(b) 则说明了第二种反应过程: S 原子以 $\gamma = 65^\circ$ 角度接近 H 原子端, 在扭转力矩的作用下, γ 角慢慢增大并趋于 180° , 形成 S-D-H 直线型构型, 最终分裂形成 SD 产物分子.

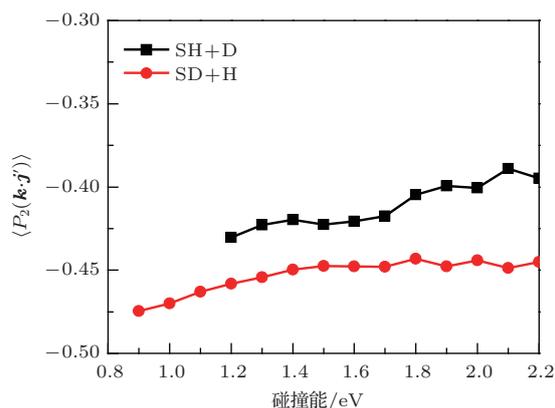


图 7 $S(^3P)+HD (v=0, j=0)$ 两个反应通道产物取向因子随碰撞能的变化

为了进一步探测 $S(^3P)+HD$ 反应的内同位素效应, 我们利用准经典轨线方法计算了两个反应通道 SD 和 SH 产物的转动取向因子 $\langle P_2(\mathbf{k} \cdot \mathbf{j}') \rangle$, 结果显示在图 7 中. 这里 \mathbf{j}' 矢量是指产物分子的转动角动量, \mathbf{k} 表示反应物 S 原子和 HD 分子的相对速度矢量. $\langle P_2(\mathbf{k} \cdot \mathbf{j}') \rangle$ 可以定量地描述产物分子的转动角动量 \mathbf{j}' 在空间中的取向分布情况, 在实验上也可以直接测量得到, 在准经典轨线方法中与我们之前对 $F+HCl$ 体系^[16] 的计算完全一样. 转动取向因子的取值范围为 $-0.5 \sim 1$, 越接近 -0.5 , 表明产物转动角动量 \mathbf{j}' 越趋于沿着 $\perp \mathbf{k}$ 方向分布, 取向程度越强. 从图 7 中, 可以发现非常明显的同位素效应, SD 产物的转动取向程度在整个碰撞能范围内都要强于 SH 产物. 二者的差别主要源自不同的质量组合情况, 对于 $A+BC \rightarrow AB+C$ 反应来说, 质量因子 (即 $\cos^2 \beta = m_A m_C / [(m_A + m_B)(m_B + m_C)]$) 的增大会破坏产物分子的转动取向^[24,25]. SD+H 产物通道对应的质量因子约为 0.3137, 而 SH+D 则为 0.6465. 大的质量因子导致产物 SH 分子的取向较弱, 而 SD 产物的 \mathbf{j}' 则趋于沿着垂直于反应物散射方向的方位分布.

4 结 论

本文基于最新构建的 $^3A'$ 势能面, 利用含时量子波包方法和准经典轨线方法计算了 $S(^3P)+HD \rightarrow SD+H$ 和 $SH+D$ 两个反应通道的反应几率、积分反应截面和内同位素效应因子.

计算结果表明: 科里奥利耦合效应在 $S(^3P)+HD$ 反应体系中并不重要, 在以后的量子力学计算中可以直接利用耗费计算资源更少的 QM-CS 方法. 准经典轨线的计算结果稍微高估了严格的 QM-CC 结果, 但二者总体符合得很好. 两个反应通道的积分截面随着碰撞能的增加而增大, 但碰撞能对 SH+D 产物通道的促进作用更为强烈. 在 $0.8 \sim 2.2 \text{ eV}$ 的碰撞能范围内, $S(^3P)+HD$ 反应存在明显的内同位素效应, SD+H 是主要的产物通道. 对势能面和反应轨线的进一步的分析表明: 该同位素效应并不是来自两个反应通道“反应接收核”的不同, 而应当归因于质量组合效应和 $^3A'$ 势能面的“力矩效应”, 即当 S 原子靠近 H 原子端时, 势能面会扭转 HD 分子的空间取向, 使得 D 原子更靠近 S 原子, 生成 SD 产物. 最后, 两个通道的转动取向因子也揭示出了强烈的内同位素效应. 由于 SD+H 和 SH+D 反应通道对应的质量因子不同, SD 产物角动量的转动取向更为强烈.

参考文献

- [1] Lee S H, Liu K 1998 *J. Phys. Chem. A* **102** 8637
- [2] Lee S H, Liu K 1998 *Chem Phys. Lett.* **290** 323
- [3] Lee S H, Liu K 2000 *Appl. Phys. B* **71** 627
- [4] Zyubin A S, Mebel A M, Chao S D, Skodje R T 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 320
- [5] Ho T S, Hollebeek T, Rabitz H, Chao S D, Skodje R T, Zyubin A S, Mebel A M 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 4142
- [6] Honvault P, Launay J M 2003 *Chem. Phys. Lett.* **370** 371
- [7] Maiti B, Schatz G C, Lendvay G 2004 *J. Phys. Chem. A* **108** 8772
- [8] Banares L, Castillo J F, Honvault P, Launay J M 2005 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** 627
- [9] Lin S Y, Guo H 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 074304
- [10] Chu T S, Han K L, Schatz G C 2007 *J. Phys. Chem. A* **111** 8286
- [11] Lü S J, Zhang P Y, Han K L, He G Z 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 094308
- [12] Lü S J, Zhang P Y, Zhao M Y, He G Z 2012 *Comp. Theo. Chem.* **997** 83
- [13] Han K L, He G Z, Lou N Q 1989 *J. Chem. Phys.* **2** 323 (in Chinese) [韩克利, 何国钟, 楼南泉 1989 化学物理学报 **2** 323]

- [14] Han K L, He G Z, Lou N Q 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 8699
- [15] Chen M D, Han K L, Lou N Q 2002 *Chem. Phys. Lett.* **357** 483
- [16] Duan Z X, Li W L, Qiu M H 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 144309
- [17] Guo Y H, Zhang F Y, Ma H Z 2013 *Commun. Comp. Chem.* **1** 99
- [18] Ma J J 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 023401 (in Chinese)[马建军 2013 物理学报 **62** 023401]
- [19] Zhang D H, Zhang J Z H 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 5615
- [20] Chu T S, Han K L 2005 *J. Phys. Chem. A* **109** 2050
- [21] Chu T S, Han K L 2008 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 2431
- [22] Ju L P, Han K L, Zhang J Z H 2009 *J. Comput. Chem.* **30** 305
- [23] Song J B, Gisiason E A 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 5117
- [24] Wang M L, Han K L, He G Z 1998 *J. Phys. Chem. A* **102** 10204
- [25] Chen M D, Han K L, Lou N Q 2002 *J. Chem. Phys.* **357** 483

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

Duan Zhi-Xin^{1)2)†} Qiu Ming-Hui²⁾ Yao Cui-Xia¹⁾

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

2) (School of Physics and Mathematics, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China)

(Received 27 September 2013; revised manuscript received 6 December 2013)

Abstract

In this paper, the $S(^3P)+HD\rightarrow SD+H$ and $SH+D$ reactions are studied by means of quantum wave packet (QMWP) and quasi-classical trajectory (QCT) methods on a new *ab initio* $^3A''$ potential energy surface. The reactive probabilities, integral cross sections, intra-molecular isotope parameters and product rotational alignment parameters for both reactive channels are calculated for collision energies in a range between 0.8 and 2.2 eV. The results reveal a pronounced isotopic effect. Plots of the potential energy surface and typical reactive trajectories show the evidence of an additional reaction mechanism for the $SD+H$ product channel. This reaction mechanism, together with mass combination, can explain the isotopic effect for the title reaction.

Keywords: S+HD, integral cross section, isotope effect, reaction mechanism

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

DOI: 10.7498/aps.63.063402

† Corresponding author. E-mail: dzx@djtu.edu.cn