

D + SiD⁺ → D₂ + Si⁺ 反应量子波包动力学研究*

赵文丽¹⁾ 孙丰伟¹⁾ 张红¹⁾ 王永刚¹⁾ 高峰^{1)†} 孟庆田^{2)‡}¹⁾ (山东农业大学信息科学与工程学院, 泰安 271018)²⁾ (山东师范大学物理与电子科学学院, 济南 250358)

(2022 年 6 月 10 日收到; 2022 年 6 月 30 日收到修改稿)

本文基于最新构建的 SiH₂⁺ (\tilde{X}^3A'') 势能面, 运用切比雪夫波包方法, 对初始态为 $\nu = 0, j = 0$ 的 D + SiD⁺ 反应体系在 1.0×10^{-3} —1.0 eV 的碰撞能量范围内进行动力学研究. 通过对角动量量子数 $J \leq 110$ 的所有分波进行计算, 运用耦合态近似和考虑科里奥利耦合效应的精确量子力学两种方法, 得到该反应的反应概率、积分散射截面和速率常数. 文章详细分析了碰撞能量和科里奥利耦合效应对该反应的动力学性质的影响, 并与 H + SiH⁺ 反应做了对比. 结果表明, 忽略科里奥利耦合效应会使 D + SiD⁺ 反应积分散射截面和速率常数增大. 与 H + SiH⁺ 反应动力学相比较, D + SiD⁺ 反应的积分反应截面的值较小且随着能量的衰减非常缓慢, 在低能区没有 H + SiH⁺ 随能量增大而剧烈衰减的情况. 计算发现, 相同温度下, D + SiD⁺ 反应速率常数小于 H + SiH⁺ 反应速率常数, 随着温度的升高, 二者的差距减小. 这表明, 同位素替代对反应的动力学性质有明显的影响.

关键词: 切比雪夫波包方法, 反应概率, 积分散射截面, 速率常数**PACS:** 82.20.Kh, 82.20.Bc, 82.20.Db, 82.20.Pm**DOI:** 10.7498/aps.71.20221155

1 引言

SiH₂⁺ 和 CH₂⁺ 是广泛存在于星际空间的非常活跃的分子离子. 由于 CH₂⁺ 在气象化学以及天体物理学研究中有重要作用, 近年来人们对 CH₂⁺ 相关的分子反应动力学进行了大量的研究^[1–7], 其中, Herráez-Aguilar 等^[4] 发现分子态的振动激发和转动激发都能够增大 C⁺ + H₂ 的反应概率, 从而解释了星际介质中 CH⁺ 的丰度问题. Sundaram 等^[7] 通过对 H + CH⁺ 反应的研究发现, 由于 CH₂⁺ 势能面 (PES) 中深势阱的存在, 即使能量高达 2.0 eV, 中间络合物 CH₂⁺ 的寿命仍然较长, 只有能量进一步提高, CH₂⁺ 才会加速湮灭而形成产物. 对于与 CH₂⁺ 体系类似的 SiH₂⁺ 体系, 它是工业生产化学气相沉

积中的重要中间产物^[8,9], 因此, 除了在天体物理学中的应用之外, 相关动力学研究对于半导体硅工业生产也有着重要的指导意义^[10,11]. 近年来, 对于 SiH₂⁺ 体系的研究也有少量的势能面与动力学的报道. 如 1994 年 Bauer 等^[12] 采用多参考组态相互作用计算方法构建了 SiH₂⁺ 的 \tilde{X}^2A_1 和 \tilde{A}^2B_1 分子态的三维 PES 以及光谱常数. 而后, 运用 UHF 方法, 计算了 SiH₂⁺ 离子 Cs 对称下 9 种电子态的平衡结构和 6 种电子态的振动频率, 结果发现有 8 种电子态的几何结构与 AlH₂⁺ 非常类似. 2002 年, Vach 等^[13] 基于一个半经验的 SiH₂⁺ 势能面对 Si⁺(²P) + H₂ 反应进行了动力学计算, 得出了该反应在 0.3—10 eV 能量范围内的散射截面. 2004 年, Chaâbane 等^[14] 利用半经验量子化学的分子动力学方法 PM3 模拟研究了在 0.5—10 eV 的平动碰撞能量下, 基态硅离子与氢分子的反应动力学, 确定了反应物 H₂(ν_0, j_0)

* 国家自然科学基金 (批准号: 11674198, 51971161) 和山东省自然科学基金 (批准号: ZR2022MA087) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: gaofeng@sdaa.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: qtmeng@sdmu.edu.cn

不同的初始振转态下形成 $\text{SiH}^+(\nu, j)+\text{H}$ 和完全解离的反应截面, 揭示了反应物 H_2 的初始振动、转动和平动能量对 SiH^+ 产物的最终能量分布控制的规律.

2019 年, 笔者团队^[15]首次报道了关于 $\text{SiH}_2^+(\text{X}^2\text{A}_1)$ 的一个精确的全维势能面 (GMS-PES). 计算中应用多体展开 (MBE) 方法拟合所有的从头计算能量点, 所有能量点都采用了包含 Davidson 修正的多参考组态相互作用 [MRCI(Q)]^[16] 方法. 从头计算能量点的跨度范围为 24.30 eV, 总方均根偏差 (rmsd) 为 0.04 eV. 前期应用该势能面的部分研究成果^[17] 如 Si^++H_2 的动力学计算结果和其他理论值相比, 用该势能面计算的结果与实验值更接近, 证明 GMS-PES 是精确且适用的. 2021 年, 笔者小组^[18]应用 GMS-PES 研究了 $\text{H}(\text{2S})+\text{SiH}^+$ 反应的量子动力学, 发现在 1.0×10^{-3} —1.0 eV 碰撞能量范围内, 用包含科里奥利耦合 (CC) 效应的精确量子方法和耦合态近似 (CS) 方法计算所得的积分散射截面 (ICS) 差别不大, 但是在 300 K 左右的温度下, CC 方法计算所得的速率常数比 CS 计算值大 50% 左右, 因此 $\text{H}(\text{2S})+\text{SiH}^+$ 反应中, 科里奥利耦合效应非常重要, 不可忽略.

有关同位素取代动力学的研究, 已有一些工作进行了报道^[19–21]. 文献^[19, 20]报道了分子间同位素会对反应立体动力学性质产生一定的影响, 如 $\text{N}(\text{4S})+\text{H}_2$, $\text{H}+\text{NH}$ 反应物中的 H 被 D 代替, 则微分反应截面会减小, 因为质量因子的减小会抑制反应的发生. 文献^[21]研究了同位素效应对 $\text{C}^++\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}^++\text{H}$ 反应立体动力学的影响, 研究发现将反应中的 H_2 用 HD 和 HT 代替以后, 同位素效应会越来越重要. 本文的主要工作是基于 GMS-PES, 应用切比雪夫波包方法^[22,23]计算 $\text{D}+\text{SiD}^+$ 反应的量子动力学, 并且与前期的 $\text{H}+\text{SiH}^+$ 反应动力学^[18]进行对比, 详细讨论该反应的同位素效应. 计算中采用了 CS 近似和考虑 CC 效应的精确量子方法. 本文首先介绍所采用的理论方法以及 GMS-PES 的结构特征, 然后对计算结果进行讨论. 除特别说明之外, 文中的所有公式和计算都使用原子单位.

2 理论方法

2.1 切比雪夫波包计算

在雅克比坐标系中, $\text{SiH}_2^+(\text{X}^2\text{A}_1)$ 体系的哈密

顿量可以表示为

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

其中 R 表示 H 原子与 SiH^+ 离子质心之间的距离, r 表示 Si 与 H^+ 之间的距离, $\mu_r = m_{\text{Si}}m_{\text{H}}/(m_{\text{Si}}+m_{\text{H}})$ 为 SiH^+ 双体约化质量, $\mu_R = m_{\text{H}}(m_{\text{Si}}+m_{\text{H}})/(2m_{\text{H}}+m_{\text{Si}})$ 为 $\text{H}+\text{SiH}^+$ 体系三体约化质量. $V(R, r, \gamma)$ 是 $\text{SiH}_2^+(\text{X}^2\text{A}_1)$ 体系的相互作用势能, 其可以从势能面中获得. \hat{l} 和 \hat{j} 分别是是双原子 SiH^+ 轨道角动量算符和转动角动量算符. 轨道角动量算符的平方 \hat{l}^2 可以表示为

$$\hat{l}^2 = (\hat{J} - \hat{j})^2 = \hat{J}^2 + \hat{j}^2 - 2\hat{J}_z\hat{j}_z - \hat{J}_+\hat{j}_- - \hat{J}_-\hat{j}_+. \quad (2)$$

(2) 式中, \hat{J} 表示总角动量算符, $\hat{J}_+(\hat{J}_-)$ 和 $\hat{j}_+(\hat{j}_-)$ 为总角动量升(降)算符和转动角动量升(降)算符, \hat{J}_z 和 \hat{j}_z 分别是 \hat{J} 和 \hat{j} 在坐标系中 z 轴的投影 (z 轴方向规定为 H 原子指向 SiH^+ 质心的方向). (2) 式中的最后两项为 CC 效应项, CS 近似不考虑这两项.

切比雪夫波包方法不存在离散或者插值误差, 波包传播的递归关系为^[24,25]

$$\begin{cases} |\psi_{k+1}\rangle = D(2\hat{H}_{\text{norm}}|\psi_k\rangle - D|\psi_{k-1}\rangle), & k \geq 1, \\ |\psi_1\rangle = D\hat{H}_{\text{norm}}|\psi_0\rangle. \end{cases} \quad (3)$$

其中初始波包 $|\psi_0\rangle$ 表示为

$$|\psi_0\rangle = N e^{-(R-R_0)^2/2\delta^2} \cos(k_0 R) |\varphi_i\rangle, \quad (4)$$

式中 N 是归一化常量, k_0 为初动量, R_0 与 δ 分别表示初始波包的中心位置和宽度, $|\varphi_i\rangle$ 为振转本征函数, $\hat{H}_{\text{norm}} = (\hat{H} - H^+)/H^-$ 是归一化哈密顿量, $H^\pm = (H_{\text{max}} \pm H_{\text{min}})/2$, $H_{\text{max}}(H_{\text{min}})$ 通过光谱的上(下)限计算获得^[26]. 在格点边缘, 需要用高斯型函数 D 来描述出射波的边界条件:

$$D(x) = \begin{cases} 1, & x \leq x_d, \quad x = R, r, \\ e^{-d_x(x-x_d)^2}, & x > x_d, \quad x = R, r, \end{cases} \quad (5)$$

其中, x_d 表示阻尼起始点, 阻尼范围由 d_x 决定.

基于流计算方法^[27]得到总反应概率:

$$P(E) = \frac{1}{2} \pi \mu_r |a_i(E)|^2 (H^-)^2 \sin^2 \theta$$

$$\times \text{Im} \left\langle \sum_k (2 - \delta_{k0}) e^{-ik\theta} \psi_k \left| \sum_{k'} (2 - \delta_{k'0}) \right. \right.$$

$$\left. \times e^{-ik'\theta} \left[\delta(r - r_f) \frac{\delta}{\delta r} \psi_{k'} \right] \right\rangle, \quad (6)$$

式中 r_f 决定了产物通道的分界面, $\theta \equiv \arccos[(E - H^+)/H^-]$ 是切比雪夫角, $a_i(E)$ 是初始波包的振幅 [28]:

$$a_i(E) = \langle i\sqrt{(\mu_R k_i/2\pi) R} h_{li}^{(2)}(k_i R) | \psi_0 \rangle, \quad (7)$$

其中 $h_{li}^{(2)}(k_i R)$ 为第二类球汉克尔函数.

对于一个给定的碰撞能量 E_c , 将所有的总角动量子数对应的反应概率求和即可得出给定初态的 ICS:

$$\sigma_{v_i j_i}(E_c) = \frac{\pi}{(2j_i + 1)k_{v_i j_i}^2} \sum_{J, l_i} (2J + 1) P_{v_i j_i l_i}^{Jp}(E_c), \quad (8)$$

$P_{v_i j_i l_i}^{Jp}(E_c)$ 是宇称为 p 、角动量子数为 J 时, 初始态 $(v_i j_i l_i)$ 的反应概率. 将相应的积分散射截面 $\sigma_{v_i j_i}(E_c)$ 对碰撞能量 E_c 结合玻尔兹曼权重进行积分, 得到初态 $(v_i j_i)$ 的速率常数为

$$k_{v_i j_i}(T) = \frac{f}{k_B T} \left(\frac{8}{\pi \mu_R k_B T} \right)^{1/2} \int_0^\infty \sigma_{v_i j_i}(E_c) \times e^{-E_c/k_B T} E_c dE_c, \quad (9)$$

式中, f 是电子的简并因子, k_B 和 T 分别为玻尔兹曼常数和热力学温度.

2.2 势能面与 MEP

势能面的特征对分子反应动力学行为有深刻的影响, 下面讨论一种典型的情况. 图 1 为平衡构型 $\angle[\text{H-Si-H}] = 118.38^\circ$ 时的三维势能面, 相邻等势线的能量间隔为 0.2 eV, 图中的黑色曲线是等势线, 可以看出所有的等势线都非常光滑, 势能面最显著的拓扑特征是存在一个全局最小 (GM) 点, $R_{\text{HH}'} = 4.820 a_0$, $R_{\text{SiH}} = R_{\text{SiH}'} = 2.806 a_0$. 显然, 势能面存在完美的对称性, 这是由于 SiH_2^+ 体系中两个氢原子的交换对称性所决定的. 图中的红色曲线为该角度下的最小能量路径 (MEP), 这条 MEP 是以 R_{SiH} 和 $R_{\text{SiH}'}$ 定义的函数, 其中 R_{SiH} 和 $R_{\text{SiH}'}$ 分别代表 Si 原子和两个 H 原子的核间距离. 显然在这条路径上不存在任何势垒, 只有一个 5.82 eV 的深势阱, 这个深势阱与反应过程中的中间络合物 SiH_2^+ 的形成密切相关.

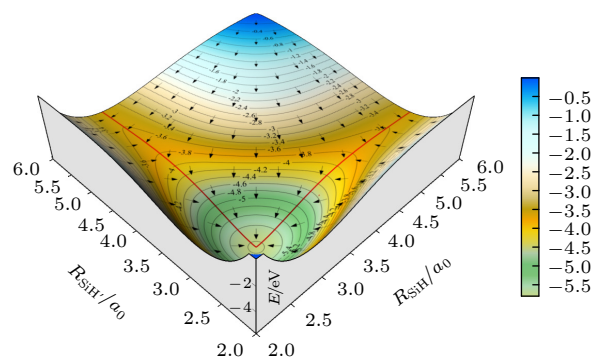


图 1 SiH_2^+ (X^2A_1) 势能面 ($\angle[\text{H-Si-H}] = 118.38^\circ$), 图中等势线间隔为 0.2 eV, 红色实线为最小能量路径

Fig. 1. The PES of SiH_2^+ (X^2A_1) for bending angle $\angle[\text{H-Si-H}] = 118.38^\circ$ starting from -5.82 eV, the contour drawn with an increment of 0.2 eV, the solid red line is minimum energy path..

为了提供更多的关于势能面的信息, 可以研究一般意义下的 MEP. 图 2 所示为 H^+ 原子从不同角度插入时, SiH_2^+ 体系的势能随着反应坐标 $R_{\text{SiH}} + R_{\text{HH}}$ 的变化关系. 从图 2 可以看出, $\text{D} + \text{SiD}^+ \rightarrow \text{D}_2 + \text{Si}^+$ 是放热反应, 放出的热量约为 1.30 eV. 在 30° 时, 存在一个 2.39 eV 的深势阱. 随着角度的增大, 势阱的深度变小. 值得注意的是在 30° 和 60° 角处存在一个双势阱结构, 30° 情况下靠近反应物渐近通道的势阱深为 2.40 eV, 对于 60° 的情况靠近反应物渐近通道势阱的深度为 0.72 eV, 在此位置附近有一个过渡态 (TS). 在直线构型的情况下存在着一个鞍点, 靠近产物渐近通道出口处有一个 1.45 eV 的深势阱紧随其后, 这个鞍点对应着 SiH_2^+ 体系第一激发态的一个极小值. T 构型下 MEP 有一个 1.66 eV 的深势阱, 其他一些极小值一般都靠近产物渐近通道, 与 T 构型的情况类似.

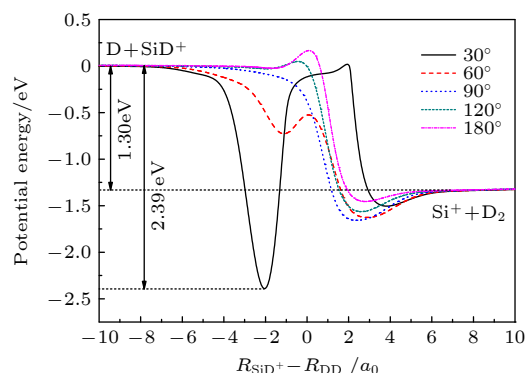


图 2 最小能量路径 ($\angle[\text{D-Si-D}]$ 分别为 30° , 60° , 90° , 120° , 180°)

Fig. 2. The MEP of different approaching angles ($\angle[\text{D-Si-D}] = 30^\circ, 60^\circ, 90^\circ, 120^\circ, 180^\circ$) for the title reaction.

2.3 计算细节

基于 SiH_2^+ (X^2A_1) 的势能面, 采用切比雪夫量子波包方法研究 $\text{D} + \text{SiD}^+$ 反应. 由于氘比氢重很多, 所以与 $\text{H} + \text{SiH}^+$ 反应相比较, 计算过程中需要更多的基组数和格点数, 才能得到精确的 ICS 和速率常数, 这些都为动力学计算带来了极大的挑战. 尤其是考虑完全的 CC 效应时, 需要更加庞大的计算量. 经过反复的收敛性测试, 本文选取了最优化的参数列于表 1. 为了兼顾计算的准确性与时效, 计算中仅对 $J = 0, 5, 15, \dots, 110$ 等的分波进行了 CS 和 CC 计算, 其他分波的反应概率通过上述反应概率用 3 次样条插值法插值得出^[29], 进而算出碰撞能量范围在 $1.0 \times 10^{-3} - 1.0$ eV 的 ICS, 最后得出速率常数.

3 讨论

3.1 反应概率

图 3 画出了 CS 和 CC 两种计算方法下 $\text{D} + \text{SiD}^+$ 反应在角动量子数 $J = 5, 20, 40, 60, 80, 100$ 时的反应概率. 显然, $\text{D} + \text{SiD}^+$ 反应是无势垒的放热反应, 反应概率随着碰撞能量的增大而减小, 在 $J \leq 40$ 的情况下, 反应概率在 0.4 左右, 随着总角动量 J 的增大, 反应的阈能逐渐增大, 这是由于离心势垒逐渐增大所引起的, 可以用 J 挪移方法^[30] 或者俘获模型^[31,32] 解释. CS 概率呈现密集的振荡, 并且振荡幅度较大, 这时因为受到势能面中深势阱的影响, 中间络合物 SiD_2^+ 会有较长的寿命. 进一步观察发现, CC 概率的振荡频率和幅度都比 CS 的小很多, 这是由

表 1 波包计算中的数值参量 (除特殊说明, 均采用原子单位 a.u.)

Table 1. Model parameters of wave packet calculation (The atomic unit is used in the calculation unless otherwise stated).

坐标取值范围和基组数	吸收势	初始波包	光谱控制	流计算的位置	传播步数
$R \in (0.2, 22)$ ($N_R = 383$)		$R_0 = 16.0$			
$r \in (0.5, 16)$ ($N_r = 255$)	$R_d = 18.0$ $d_R = 0.0005$	$E_0 = 0.15$ eV	1.0	$r_f = 13.8$	50000
$\gamma \in (0, 180^\circ)$ ($N_\gamma = 200$)	$r_d = 14.0$ $d_r = 0.001$	$\delta = 0.3$			

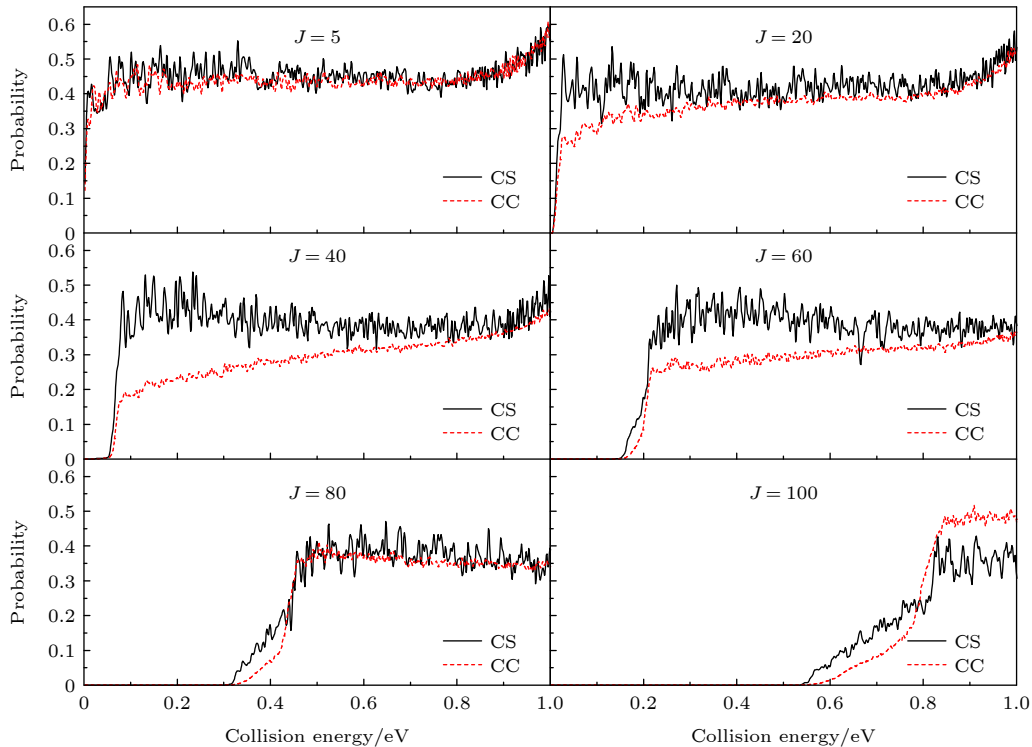


图 3 $\text{D} + \text{SiD}^+ \rightarrow \text{D}_2 + \text{Si}^+$ 反应不同分波 ($J = 5, 20, 40, 60, 80, 100$) 的反应概率随碰撞能量的变化, 黑色实线对应 CS 概率, 红色虚线对应 CC 概率

Fig. 3. The reaction probabilities of CC and CS calculations for $\text{D} + \text{SiD}^+ \rightarrow \text{D}_2 + \text{Si}^+$ reaction at $J = 5, 20, 40, 60, 80$, and 100 . The black solid line is for CS probability and the red dashed line is for CC probability.

于反应中科里奥利耦合效应受到长程力支配的原因. 当 J 较小 ($J = 5$) 时, CC 概率与 CS 概率差别很小. 当 $J = 20, 40, 60, 80$ 时, CC 概率在整个能量范围内都小于 CS 概率. 对于 J 较大的单一分波, 如 $J = 100$ 时, 在 $E < 0.8$ eV 的区域 CC 概率小于 CS 概率, $E > 0.8$ eV 时, CC 概率大于 CS 概率. 整体上来讲, 在 CS 概率振荡较大的区域, CC 与 CS 概率差值较大, 在 CS 概率振荡较小的区域, CC 与 CS 概率值基本吻合. 在 CS 近似中, SiH⁺ 离子被限制在 $k = 0$ (总角动量 J 在定体坐标 z 轴的分量) 量子态, 这将会缩短碰撞时间, 增大共振进而使得反应概率值变大或者变小 [33,34,35].

图 4 为 H+SiH⁺ 与 D+SiD⁺ 反应的 CC 概率比较. 在相同的角动量子数下, D+SiD⁺ 的反应阈能小于 H+SiH⁺ 反应阈能. 在各种角动量下, H+SiH⁺ 反应概率都会随着碰撞能量的增大而减小; D + SiD⁺ 的情况却不同, 在 $J \leq 40$ 的情况下, 低能区其反应概率小于 H+SiH⁺ 的反应概率, 但是在高能区随着能量增大, 反应概率有上扬逼近甚至超越 H+SiH⁺ 反应概率的趋势. 这种现象可以从两个角度分析: 从势能面的角度来看, D+SiD⁺ 体系的约化质量大于 H+SiH⁺ 体系的约化质量, 所以 D+SiD⁺

反应物更容易被困在深势阱中处于中间络合物 SiD₂⁺ 的状态, 从而降低反应概率; 从反应概率 (6) 式来考察, 双体和三体约化质量都处于分母的位置, 且 D+SiD⁺ 体系的双体和三体约化质量都是 H+SiH⁺ 体系对应量的两倍, 能够有效降低反应概率. 当 $J > 60$ 时, D+SiD⁺ 的反应概率却大于 H+SiH⁺ 的反应概率. 这是因为, 当 J 较大时, D+SiD⁺ 体系的能量迅速增大, 能够有效促进反应的发生.

3.2 积分散射截面

图 5 给出了 H+SiH⁺ 与 D + SiD⁺ 反应在 $1.0 \times 10^{-3} - 1.0$ eV 的碰撞能量范围下 ICS 随碰撞能量的变化, 计算中用到 CS 和 CC 两种方法. 观察 D+SiD⁺ 反应的两种计算结果发现, 忽略 CC 效应使得 ICS 增大, 这种情况在低能区域尤其明显. 两个反应的 ICS 都没有阈能 (零阈能), H + SiH⁺ 的 ICS 在低能区域内会随着碰撞能量的增大急剧的减小, 然后变化趋势趋于平缓, 而 D + SiD⁺ 的 ICS 反应在整个能量范围内减小的趋势都非常缓慢, 这些动力学行为都符合无势垒的放热反应. 此外, 随着能量的增大, CC 和 CS 两种方法计算所得的 ICS 的差值越来越小, 一个可能的原因就是

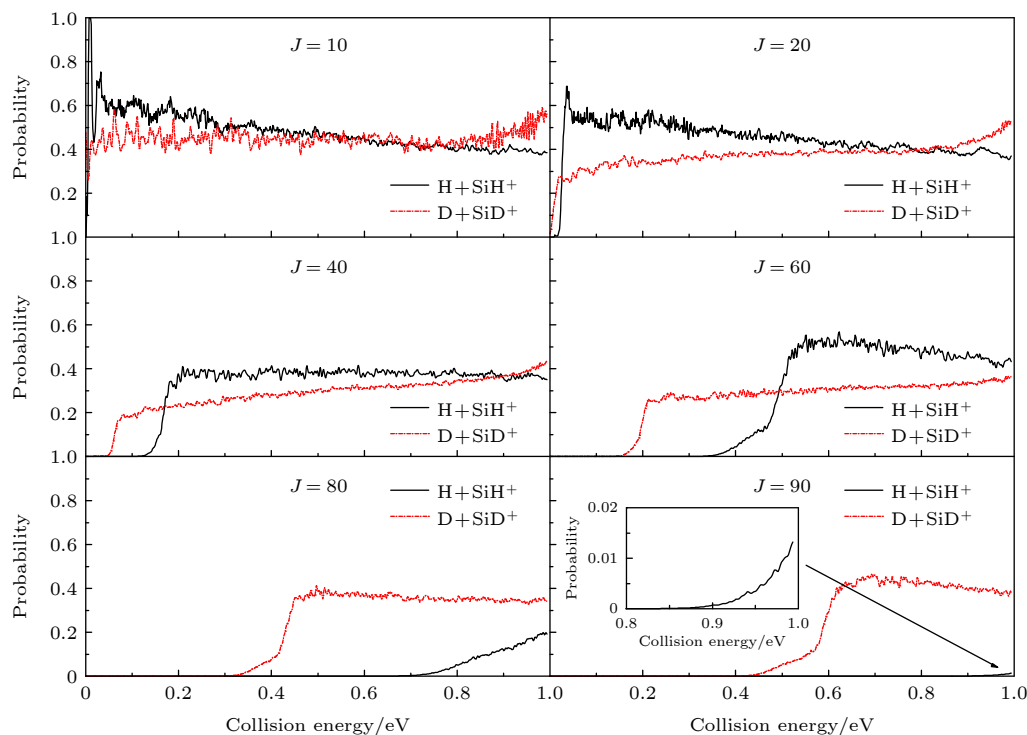


图 4 不同的角动量子数下 H+SiH⁺ 与 D+SiD⁺ 的 CC 反应概率, 黑色实线对应 H+SiH⁺ 反应, 红色虚线对应 D+SiD⁺ 反应

Fig. 4. The reaction probabilities of CC calculations for H + SiH⁺ and D + SiD⁺ reactions at $J = 10, 20, 40, 60, 80$, and 90 . The black solid line is for H + SiH⁺ reaction and the red dashed line is for D + SiD⁺ reaction.

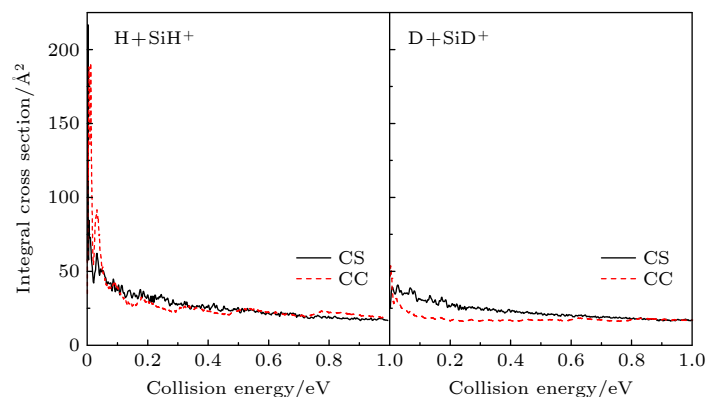
图 5 $\text{H} + \text{SiH}^+$ 与 $\text{D} + \text{SiD}^+$ 反应 ICS 随着碰撞能量的变化 (1.0×10^{-3} — 1.0 eV)

Fig. 5. The ICSs of CS and CC calculations for $\text{H} + \text{SiH}^+$ and $\text{D} + \text{SiD}^+$ reactions over collision energy of 3.10×10^{-3} — 1.0 eV.

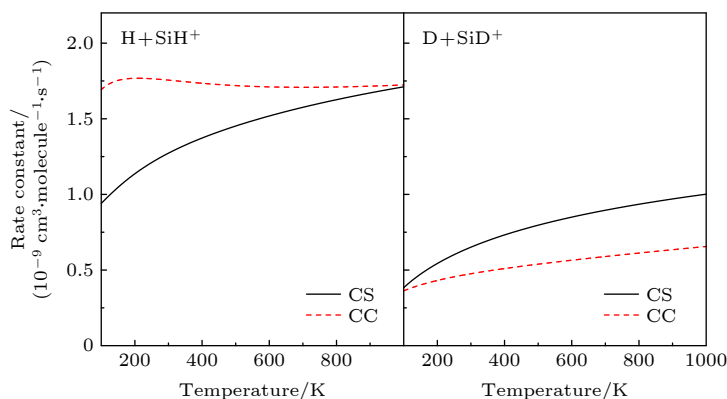
图 6 $\text{H} + \text{SiH}^+$ 和 $\text{D} + \text{SiD}^+$ 反应速率常数随温度的变化

Fig. 6. Variation of reaction rate constant of $\text{H} + \text{SiH}^+$ and $\text{D} + \text{SiD}^+$ with temperature.

高能区偶发碰撞会增大, 进而提高 CC 碰撞概率. 与 $\text{H} + \text{SiH}^+$ 反应比较, $\text{D} + \text{SiD}^+$ 反应的 ICS 共振结构小很多, 特别是 CC 方法计算的 ICS, 曲线比较光滑, 基本没有共振结构. 这是因为 ICS 是反应概率加权求和的结果, 在 CC 计算中会用到更多的分波, 导致绝大部分共振被消除.

3.3 速率常数

基于 ICS, 计算了温度在 100—1000 K 之间 $\text{H} + \text{SiH}^+$ 和 $\text{D} + \text{SiD}^+$ 反应的速率常数, 如图 6 所示. 显然, 忽略 CC 效应使 $\text{H} + \text{SiH}^+$ 反应的速率常数减小, 使 $\text{D} + \text{SiD}^+$ 反应的速率常数增大. 这是因为, 速率常数是 ICS 的加权积分结果, 根据图 5 所示的两个反应 CC 和 CS 的 ICS 比较, 这样的结果是可以预料的. 以 CC 的计算结果来比较两个反应的速率常数发现, $\text{H} + \text{SiH}^+$ 的速率常数基本不随温度变化, 而 $\text{D} + \text{SiD}^+$ 反应的速率常数随着温度的升高单调增大, 特别是在常温区域附近 $\text{D} + \text{SiD}^+$

反应速率常数对于温度的变化非常敏感. $\text{D} + \text{SiD}^+$ 反应的速率常数整体看来都小于 $\text{H} + \text{SiH}^+$ 反应的速率常数, 说明质量因子对速率常数的影响是比较大的. 例如, 在 $T = 200$ K 时, $\text{H} + \text{SiH}^+$ 反应的速率常数 $\kappa = 1.76 \times 10^{-9} \text{ cm}^3/(\text{molecule} \cdot \text{s})$, $\text{D} + \text{SiD}^+$ 的速率常数 $\kappa = 4.30 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/(\text{molecule} \cdot \text{s})$. 前者反应的速率常数是后者的 4 倍, 随着温度的升高, 二者的差距逐渐减小, 当温度为 1000 K 时, 前者反应的速率常数是后者的 2.60 倍.

3.4 同位素效应

动力学同位素效应 (KIE) 是另外一个定量衡量分子反应动力学性质的物理量, 图 7 画出了基于 CC 计算方法的同位素效应 $\kappa_{\text{H} + \text{SiH}^+}(T)/\kappa_{\text{D} + \text{SiD}^+}(T)$. 曲线表明, KIE 值随着温度的升高而单调减小, 温度越高, KIE 曲线越平缓. 根据 (9) 式, 一方面, 速率常数大小与 ICS 的玻尔兹曼积分成正比, $\text{H} + \text{SiH}^+$ 反应的 ICS 在低能区域远大于 $\text{D} + \text{SiD}^+$ 反应的

ICS, 所以, 在低温区域, ICS 对 KIE 起着主要作用. 另一方面, 速率常数大小与反应物约化质量的开方成反比, $\sqrt{\mu_{\text{D}+\text{SiD}^+}/\mu_{\text{H}+\text{SiH}^+}}$ 的比值大于 1, 为 1.39, 在高温区域, 速率常数取决于反应物的约化质量, 同时考虑到这个区域 $\text{H}+\text{SiH}^+$ 反应的 ICS 也略大于 $\text{D}+\text{SiD}^+$ 反应的 ICS, 这两种因素叠加导致整个考察的温度范围内 $k_{\text{H}+\text{SiH}^+}(T)/k_{\text{D}+\text{SiD}^+}(T)$ 值都大于 2. 这种结果也可以用隧穿效应来解释: 与 D 原子相比, H 原子质量更轻, 运动速度更快, 更容易发生隧穿效应与其他分子发生反应.

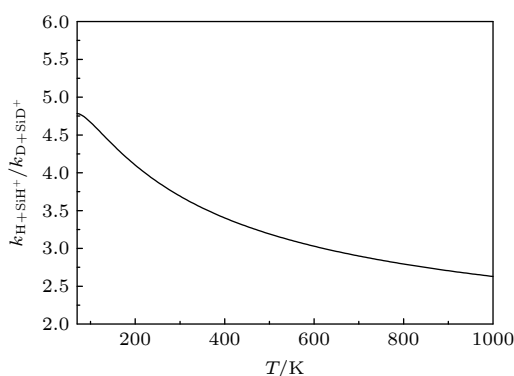


图 7 动力学同位素效应与温度的关系

Fig. 7. Temperature dependence of kinetic isotope effect.

4 结 论

本文用切比雪夫波包方法研究了 $\text{D}+\text{SiD}^+$ 反应动力学. 通过 CC 和 CS 计算结果相比较发现忽略科里奥利耦合效应会使 $\text{D}+\text{SiD}^+$ 反应的积分散射截面和速率常数增大, 这归因于中间络合物机制. 与 $\text{H}+\text{SiH}^+$ 反应相比较, 在低能区域 $\text{D}+\text{SiD}^+$ 反应的 ICS 远小于 $\text{H}+\text{SiH}^+$ 反应的 ICS, 在能区内略小于 $\text{H}+\text{SiH}^+$ 反应的 ICS. 在 100—1000 K 的温度内, $\text{D}+\text{SiD}^+$ 反应的反应速率小于同温度下 $\text{H}+\text{SiH}^+$ 反应的反应速率. 通过对同位素效应的分析发现, 常温下, 温度越低, $k_{\text{H}+\text{SiH}^+}(T)/k_{\text{D}+\text{SiD}^+}(T)$ 的值越大. 迄今为止, 还没有发现关于 $\text{D}+\text{SiD}^+$ 反应动力学的实验或者理论方面的报道, 这些结论都期待着实验或者其他理论的验证.

参考文献

- [1] Bender C F, Schaefer H F 1971 *J. Mol. Spectrosc.* **37** 423
- [2] Stoecklin T, Halvick P 2005 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7** 2446
- [3] Warmbier R, Schneider R 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 10285
- [4] Herráez-Aguilar D, Jambrina P G, Menéndez M, Aldegunde J, Warmbier R, Aoiz F J 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 24800
- [5] Li Y Q, Zhang P Y, Han K L 2015 *J. Chem. Phys.* **142** 124302
- [6] Guo J, Zhang A J, Zhou Y, Liu J Y, Jia J F, Wu H S 2017 *Chem. Phys. Lett.* **689** 121
- [7] Sundaram P, Manivannan V, Padmanaban R 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 20172
- [8] Scheier P, Marsen B, Lonfat M, Schneider W D 2000 *Surf. Sci.* **458** 113
- [9] Maus M, Gantefor G, Eberhardt W 2000 *Appl. Phys. A* **70** 535
- [10] Kasap S, Capper P 2017 *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials* (Heidelberg: Springer) pp573–576
- [11] Zhang Y G, Dou G, Cui J, Yu Y 2018 *J. Mol. Struct.* **1165** 318
- [12] Bauer C, Hirst D M, Hall D I, Sarre P J, Rosmus P J. 1994 *Chem. Soc. Faraday Trans.* **90** 517
- [13] Vach H, Chaâbane N, Peslherbe G H 2002 *Chem. Phys. Lett.* **352** 127
- [14] Chaâbane N, Vach H, Cabarrocas P R I 2004 *J. Phys. Chem. A* **108** 1818
- [15] Gao F, Zhang L L, Zhao W L, Meng Q T, Song Y Z 2019 *J. Chem. Phys.* **150** 224304
- [16] Langhoff S R, Davidson E R 1974 *Int. J. Quantum Chem.* **8** 61
- [17] Gao F 2020 *Ph. D. Dissertation* (Jinan: Shandong Normal University) (in Chinese) [高峰 2020 博士学位论文 (济南: 山东师范大学)]
- [18] Zhao W L, Tan R S, Cao X C, Gao F, Meng Q T 2021 *Chin. Phys. B* **30** 123403
- [19] Wang M X, Wang M S, Yang C L, Liu J, Ma X G, Wang L Z 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 043402 (in Chinese) [王茗馨, 王美山, 杨传路, 刘佳, 马晓光, 王立志 2015 物理学报 **64** 043402]
- [20] Xia W Z, Yu Y J, Yang C L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 223401 (in Chinese) [夏文泽, 于永江, 杨传路 2012 物理学报 **61** 223401]
- [21] Guo L, Yang Y F, Fan X X, Ma F C, Li Y Q 2017 *Commun. Theor. Phys.* **67** 549
- [22] Zhang J Z H 1999 *Theory and Application of Quantum Molecular Dynamics* (Singapore: World Scientific) pp149–150
- [23] Lin S Y, Guo H 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 11602
- [24] Mandelshtam V A, Taylor H S 1995 *J. Chem. Phys.* **102** 7390
- [25] Mandelshtam V A, Taylor H S 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 2903
- [26] Tal-Ezer H, Kosloff R 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 3967
- [27] Neuhauser D, Baer M, Judson R S, Kouri D J 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 312
- [28] Althorpe S C 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 1601
- [29] Zhai H C, Lin S Y 2015 *Chem. Phys.* **455** 57
- [30] Bowman J M 1991 *J. Phys. Chem.* **95** 4960
- [31] Gray S K, Goldfield, E M, Schatz G C, Balint-Kurti G G 1999 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** 1141
- [32] Clary D C 1984 *Mol. Phys.* **53** 3
- [33] Chu T S, Han K L 2008 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 2431
- [34] De Fazio D, Castillo J F 1999 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** 1165
- [35] Lu R F, Wang Y H, Deng K M, 2013 *J. Comput. Chem.* **34** 1735

Quantum dynamics studies of the D + SiD⁺ → D₂ + Si⁺ reaction^{*}

Zhao Wen-Li¹⁾ Sun Feng-Wei¹⁾ Zhang Hong¹⁾ Wang Yong-Gang¹⁾
Gao Feng^{1)†} Meng Qing-Tian^{2)‡}

¹⁾ (School of Information Science and Engineering, Shandong Agricultural University, Taian 271018, China)

²⁾ (School of Physics and Electronics, Shandong Normal University, Jinan 250358, China)

(Received 10 June 2022; revised manuscript received 30 June 2022)

Abstract

The quantum dynamics calculations are carried out for the title reaction D + SiD⁺ → D₂ + Si⁺ to obtain the initial ($\nu = 0, j = 0$) reaction probability, integral cross section (ICS) and rate constant on the potential energy surface (PES) of Gao, Meng and Song. A total of 110 partial waves are calculated by using the Chebyshev wave packet method with full Coriolis coupling (CC) and centrifugal sudden (CS) approximation in a collision energy range from 1.0×10^{-3} to 1.0 eV. The calculated probability decreases with the collision energy increasing except for $J \leq 40$. The calculation results indicate that the CS approximation will overestimate or underestimate the reaction probability. The ICS decreases with the collision energy increasing and shows an oscillatory structure due to the SiH₂⁺ well on the reaction path. The results show that the neglect of the Coriolis coupling leads to the overestimation of the cross section and the rate constant. Besides, the discrepancy between the integral cross sections from the CC and CS calculations decreases clearly with collision energy increasing. Comparison with the corresponding results of H + CH⁺ reaction indicates that isotope substitution reaction makes the cross section and the rate constant underestimated. The resulting integral reaction cross section displays less oscillatory structure, especially in the exact quantum calculation with the full Coriolis coupling effect taken into consideration. The kinetic isotope effect ($\kappa_{\text{H+SiH}^+}(T)/\kappa_{\text{D+SiD}^+}(T)$) is found to decrease with temperature increasing. It can be seen that the reduced mass of reactant can exert a certain effect on dynamic behavior.

Keywords: Chebyshev wave packet method, reaction probability, integral cross section, rate constant

PACS: 82.20.Kh, 82.20.Bc, 82.20.Db, 82.20.Pm

DOI: 10.7498/aps.71.20221155

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11674198, 51971161) and Shandong Provincial Natural Science Foundation of China (Grant No. ZR2022MA087).

† Corresponding author. E-mail: gaofeng@sdau.edu.cn

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

