

AIH₂分子全局势能面的构建 及量子动力学的研究

吕艳玲

力学与光电物理学院

2024年01月25日

汇报提纲

一

研究背景与意义

二

研究方法与思路

三

研究内容与成果

四

总结与展望

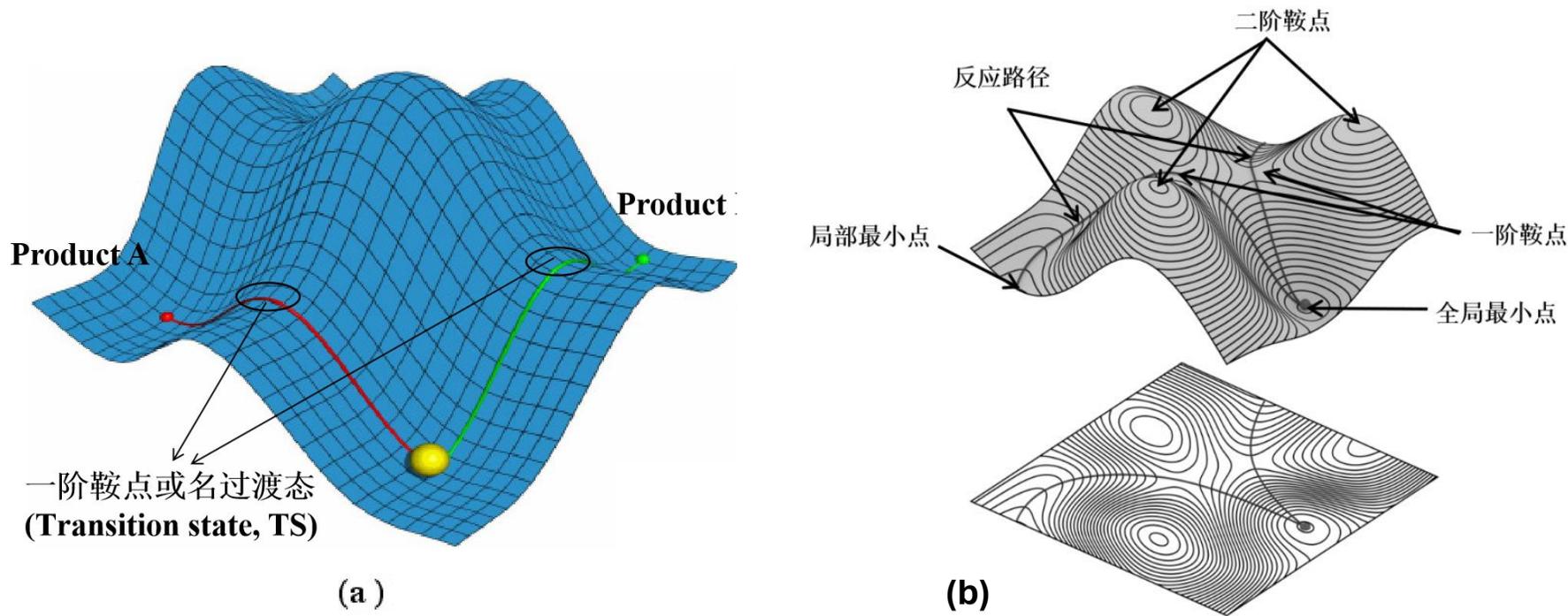


图1: 分子势能面模型图

势能面: 在Bom-Oppenheimer绝热近似的基础上, 将分子能量表示成关于几何坐标的函数形式。体系中原子间距发生改变时, 原子之间相互作用势能也会随之变化, 随之产生的空间曲面即为势能面。势能面中的稳定几何结构对应山谷的极小值点, 极小点的位置一般代表着反应物或者生成物。连接反应物与产物的势能曲线是最小反应路径, 反应路径中的势垒对应过渡态, 也叫作一阶鞍点。

基于高精度分子势能面：(1) 动力学微观反应机制；(2) 解释实验现象；(3) 预测化学反应方向

- ◆ 分子势能面是研究分子反应动力学、分子光谱、原子分子碰撞、对于预测和理解分子特性的基础，以及我们研究在极端条件下的分子进程、促进新材料的开发起到极其重要的作用。
- ◆ 势能面可用于定性地研究分子反应动力学过程，通过给出反应物、中间物和产物的相关信息，呈现出分子的性质和分子多重激发态的反应机制。
- ◆ 化学反应的微观过程可以被模拟为代表反应体系的原子质点，使其在特定体系的势能面上运动，其运动方向是从反应物出发终止到产物，基于此势能面，进而研究细致的动力学特征。因此，在理论方面研究化学反应的第一要务是获得高精度的势能面。

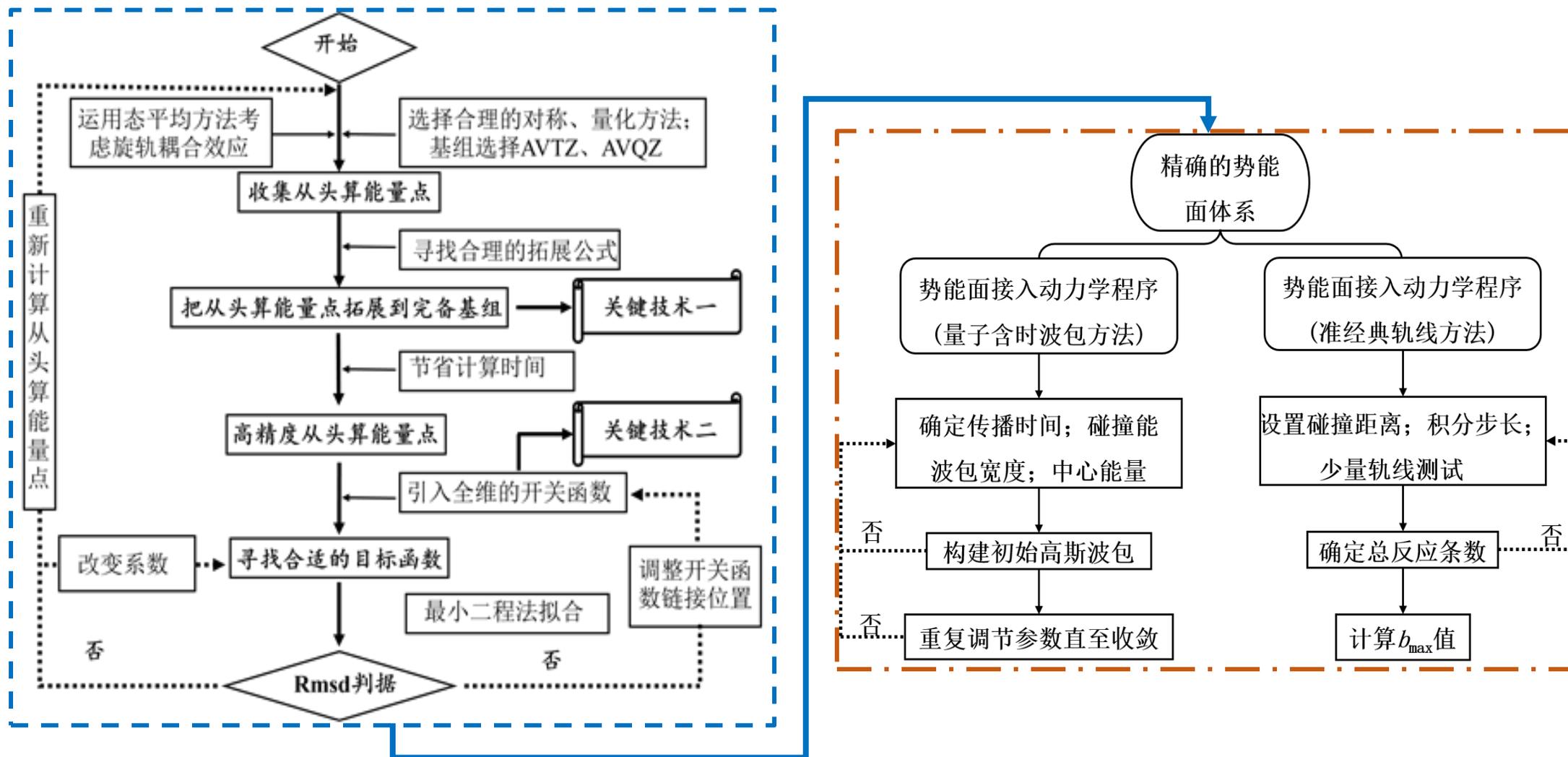


图2: 构建分子势能面和分子反应动力学流程图

➤ 三原子分子 $\text{AlH}_2(2^2\text{A}')$ 势能面的研究意义

金属铝原子与氢分子之间的相互作用对于研究Al-H系列分子的反应动力学，以及掺杂小浓度轻金属原子的氢气结构，具有重要的理论基础和现实意义。特别是 Al-H_2 作为链式反应中间体，在提高化学能储存方面起着重要的作用。

金属原子与氢分子之间形成的范德瓦尔斯相互作用，在化学气相沉积纳米材料及储氢材料方面会起到一定的理论参考作用，所以化学气相沉积纳米材料中作为储氢材料的 AlH_2 分子受到了广泛关注。

➤ $\text{AlH}_2(2^2A')$ 分子势能面的拟合

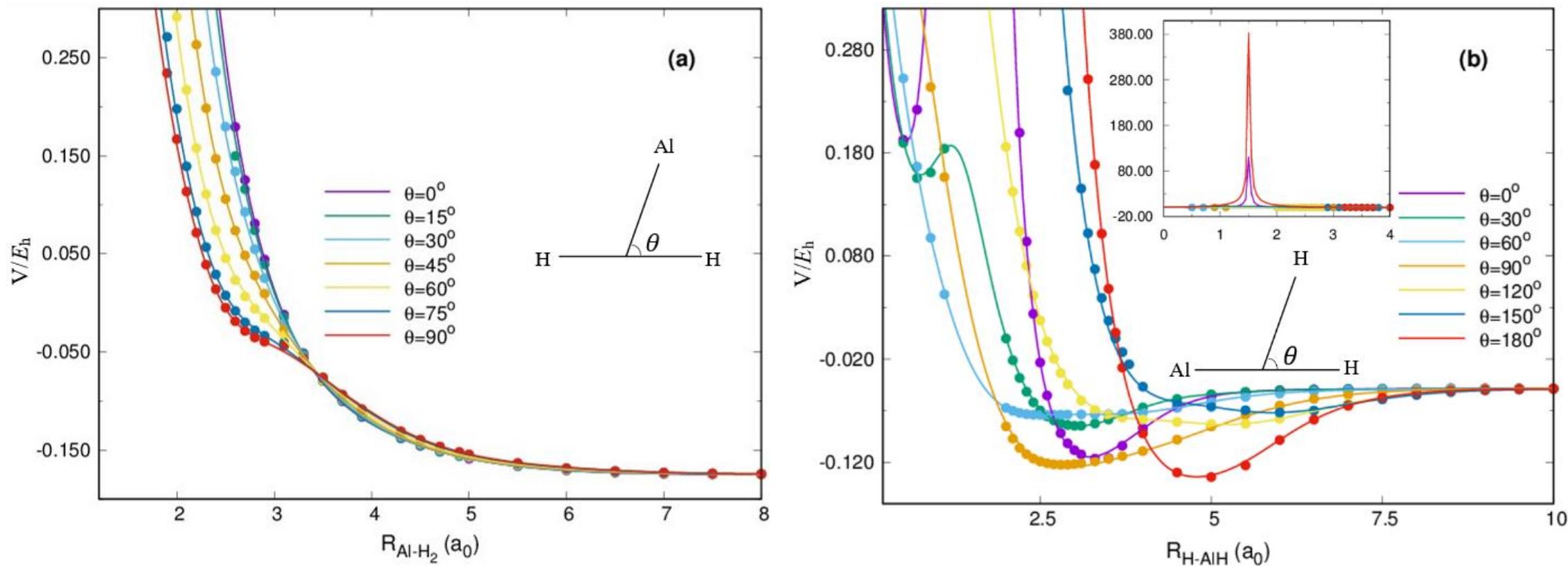


图3: 不同角度下的势能曲线: (a) $\text{Al-HH}'$ 的构型; (b) $\text{H}'\text{-AlH}$ 的构型

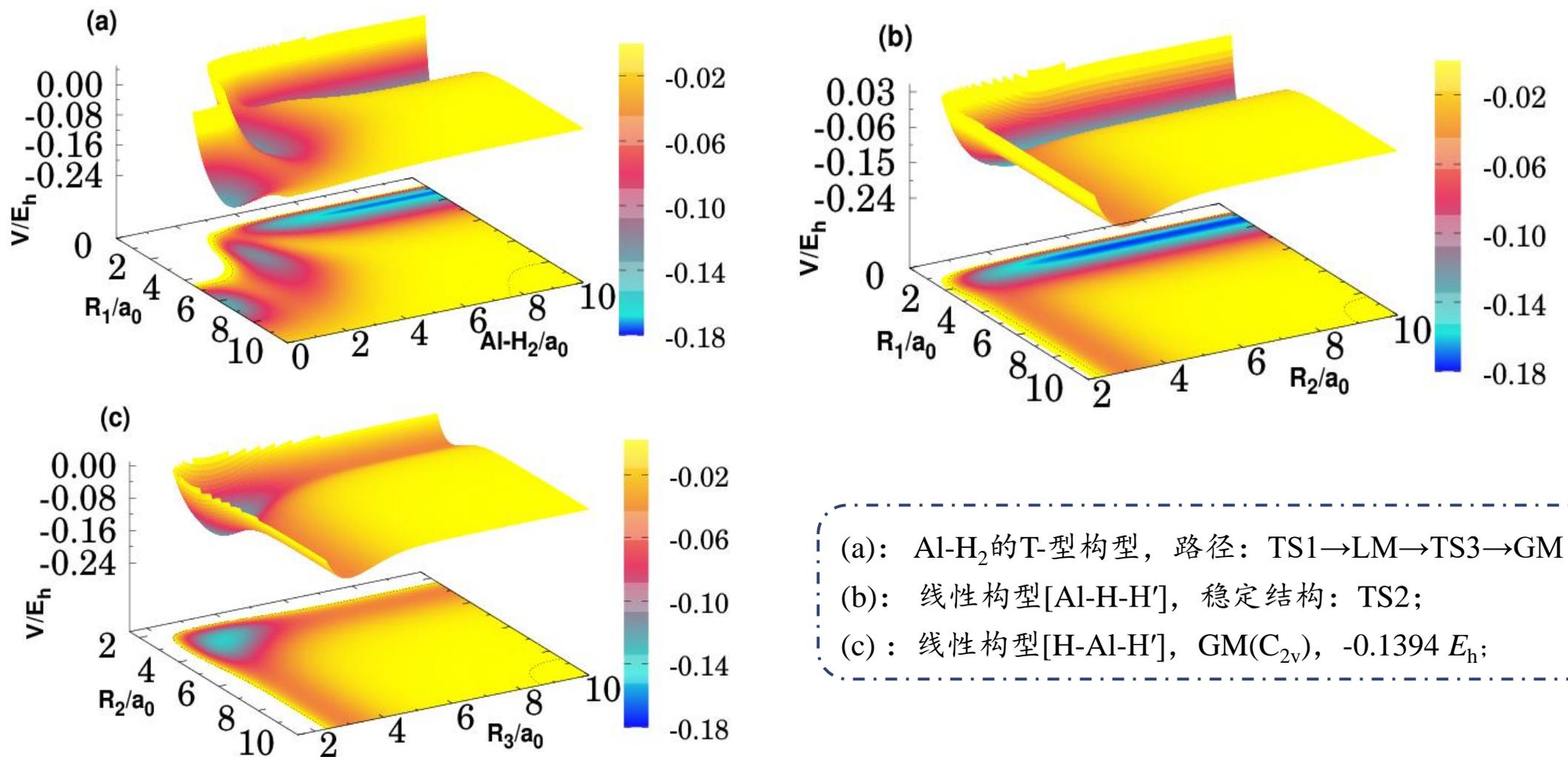


图4: AlH_2 不同构型下的3D势能面

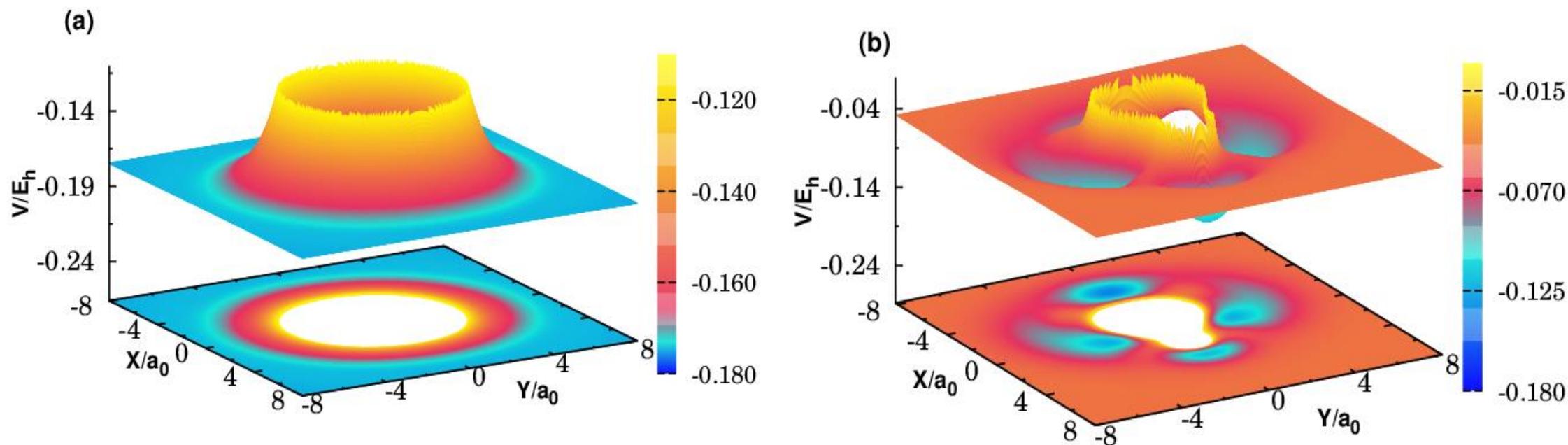


图5: 不同构型下的3D势能面: (a) Al-HH'的构型; (b) H'-AlH的构型

(a): 双原子H-H'固定在 $R_{HH'} = 1.401 a_0$, Al碰撞 H_2 反应路径中存在一个无法逾越的势垒。

(b): $R_{AlH} = 2.136 a_0$ 位置处。呈现稳定点: 线性构型GM($D_{\infty h}$); 对称构型LM1(C_{2v}); x轴上的TS1。

➤ 全局势能面的光谱特征

表1: $\text{AlH}_2(2^2\text{A}')$ 势能面的所有稳定结构

Feature	R_1	R_2	R_3	$\theta_{\text{HAlH}'}$	ω_1	ω_2	ω_3
Global Minimum							
MBE($\text{D}_{\infty\text{h}}$)	6.469	3.235	3.235	180.0°	2025	1274	1659
Theor.	---	3.201	3.201	180.0°	1824	1263	1520
Local minimum							
LM($\text{C}_{2\text{v}}$).	3.363	3.278	3.278	61.7°	1245	2031	1359
Theor.	---	3.216	3.216	62.2°	1100	2127	1483
Transition state							
TS1($\text{C}_{2\text{v}}$).	1.881	3.447	3.447	31.7°	1702	2447i	907
Theor.	---	3.429	3.429	31.3°	1826	2119i	478
TS2.	2.796	3.095	4.763	34.0°	1939i	1657	533
TS3.	7.215	4.772	3.064	132.9°	821	820i	1671
Saddle Point							
SP($\text{C}_{2\text{v}}$).	6.846	3.820	3.820	127.3°	965	1515i	1557i

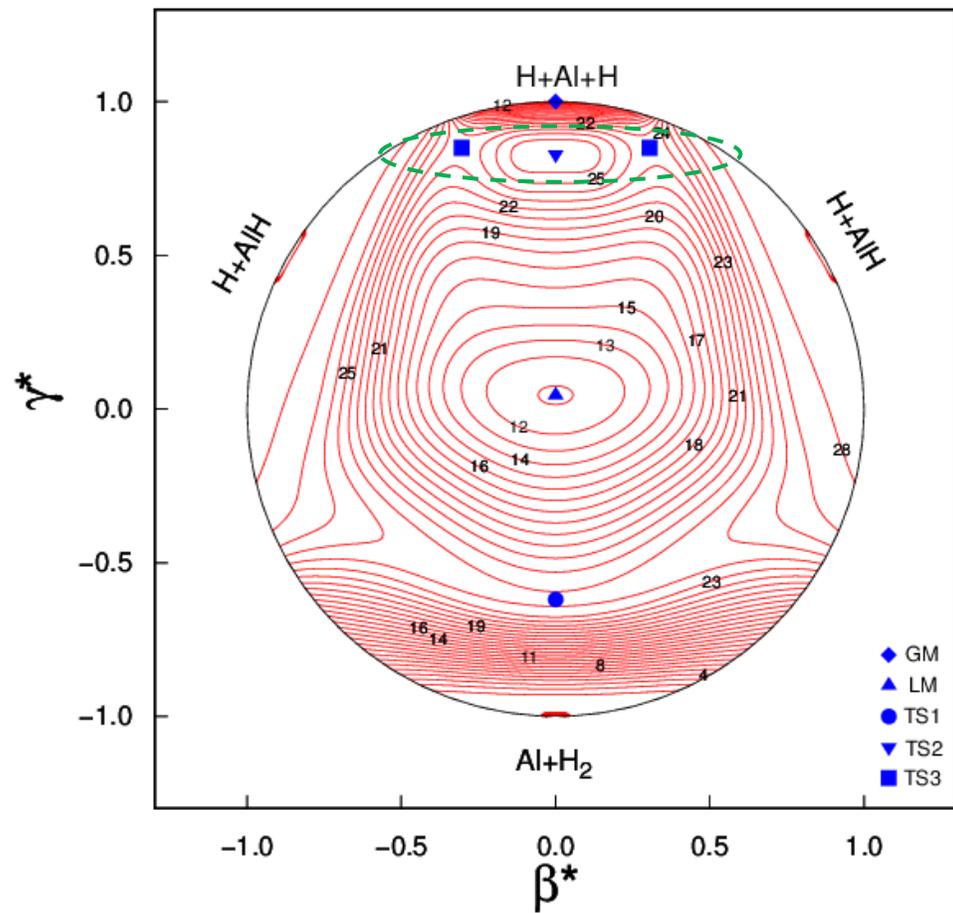


图6: 超级球坐标下的 $\text{AlH}_2(2^2\text{A}')$ 的全局势能面

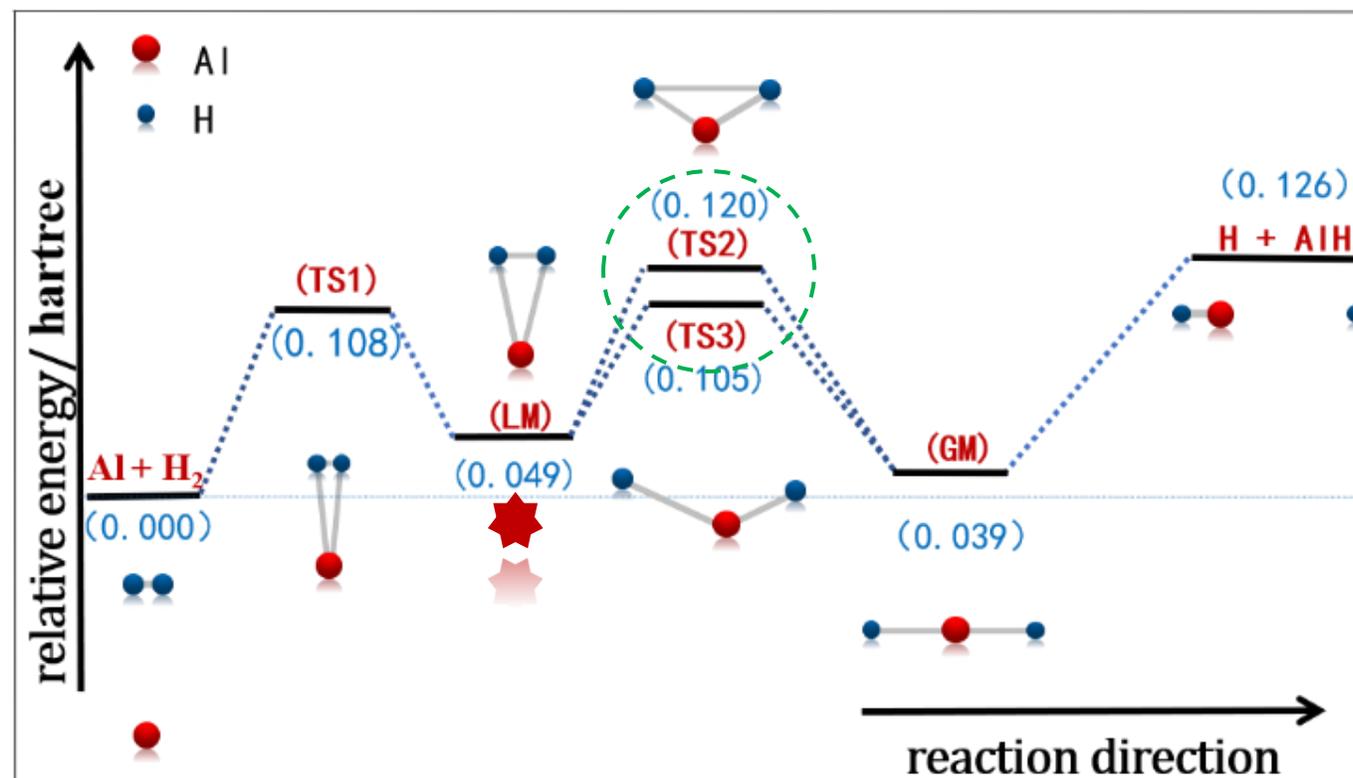


图7: 基于全局势能面稳定结构的能量反应路径

➤ $\text{Al}(^3\text{P}) + \text{H}_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{H}(^2\text{S}) + \text{AlH}(a^3\Pi)$ 反应

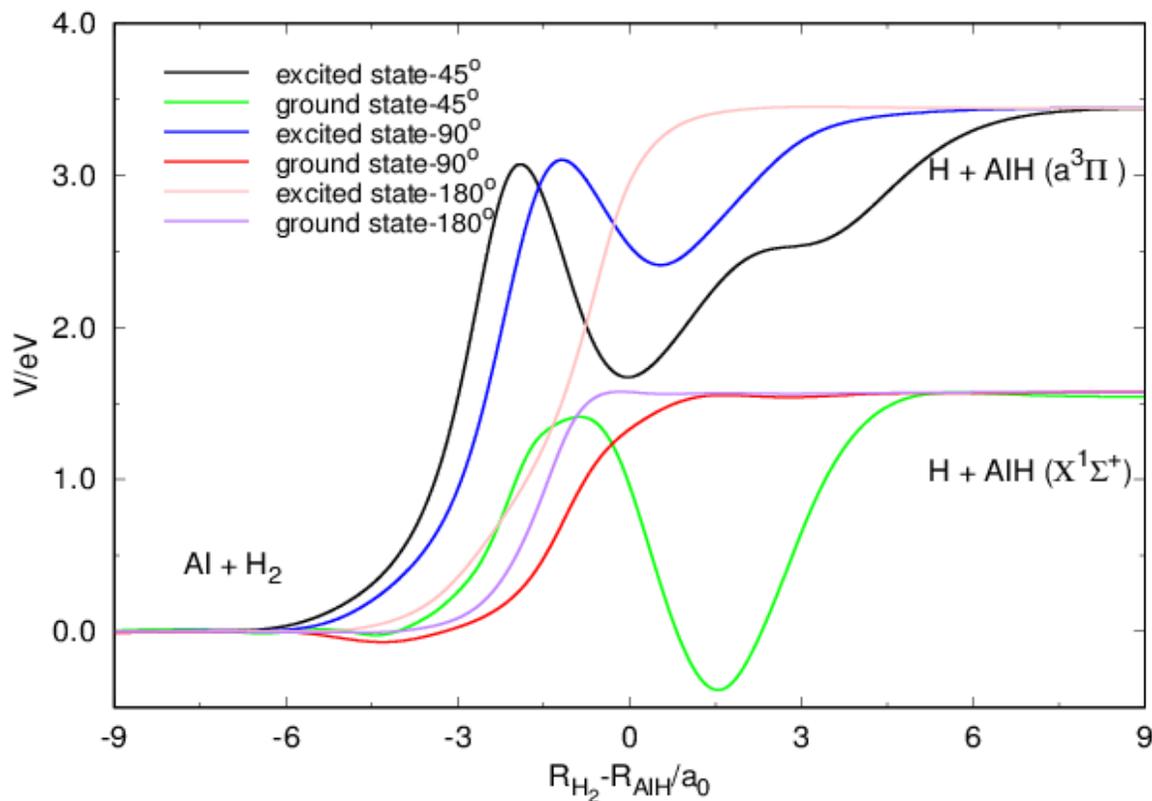


图8: AlH_2 分子的 X^2A_1 基态和 $2^2A'$ 激发态的最小能量反应路径

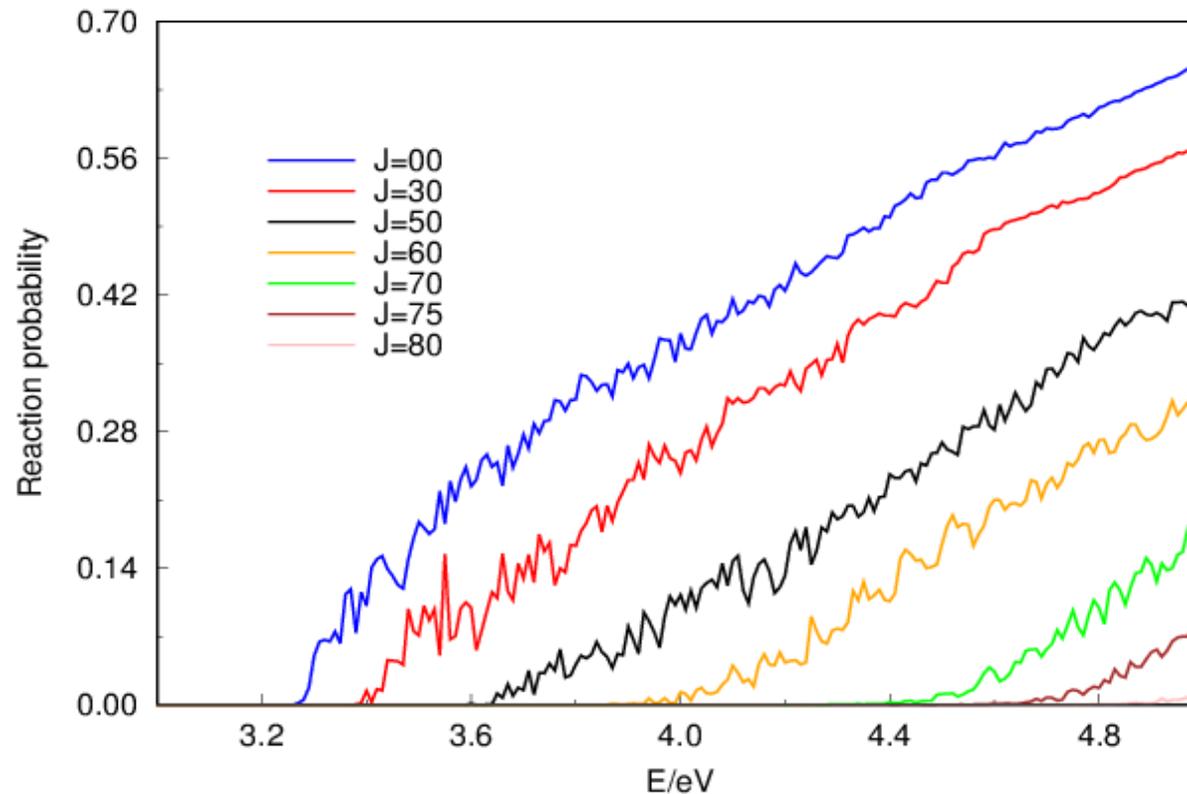


图9: 总角动量为 $J = 0, 30, 50, 60, 70, 75$ 和 80 时的反应几率与碰撞能量的依赖关系

➤ $\text{Al}(^3\text{P}) + \text{H}_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{H}(^2\text{S}) + \text{AlH}(a^3\Pi)$ 反应

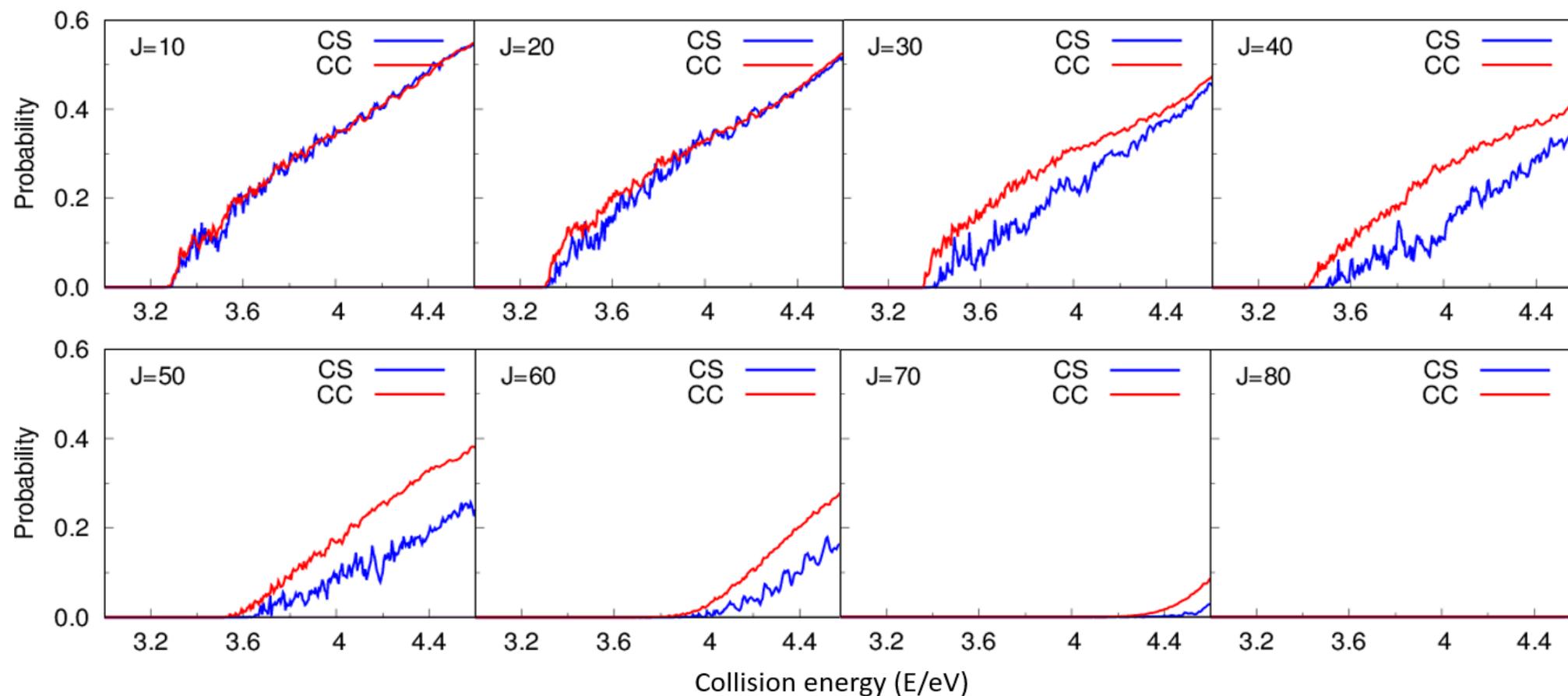


图10: $\text{Al}(^3\text{P}) + \text{H}_2(X^1\Sigma_g^+)$ 反应的科里奥利耦合和离心突变近似的反应几率

➤ $\text{Al}(^3\text{P}) + \text{H}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{H}(^2\text{S}) + \text{AlH}(a^3\Pi)$ 反应

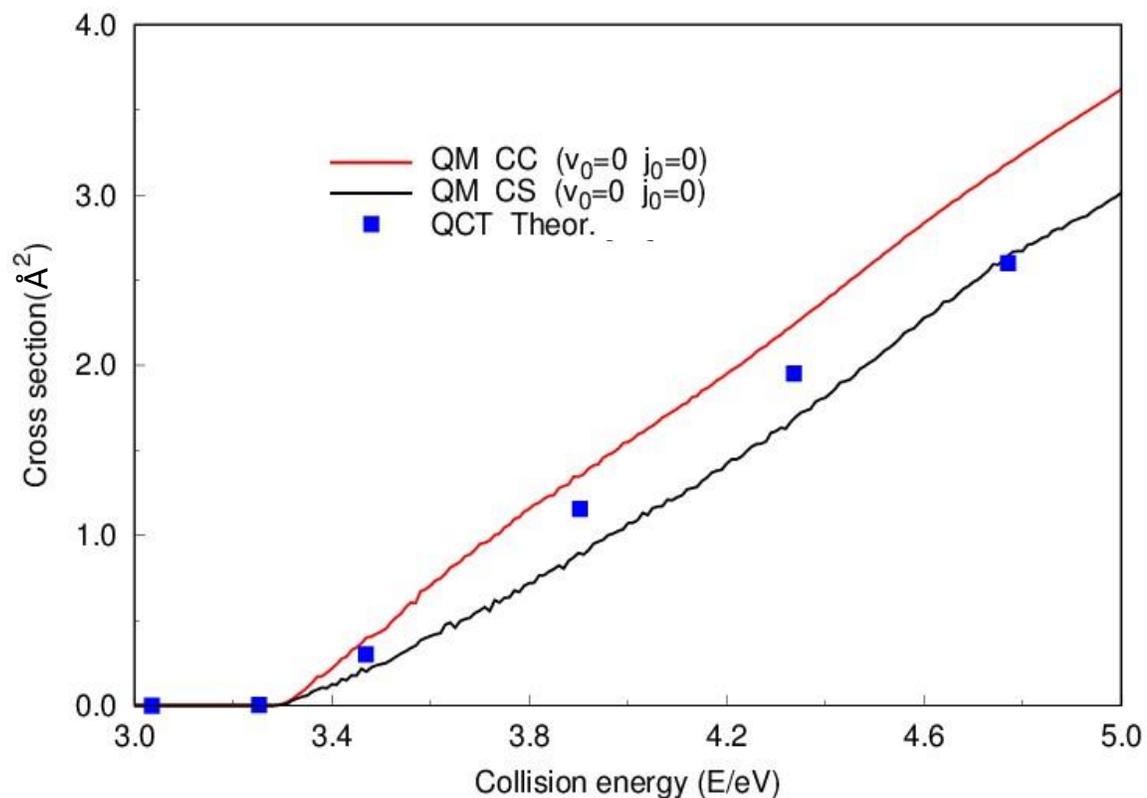


图11: 科里奥利耦合计算和离心突变近似计算下的积分散射截面

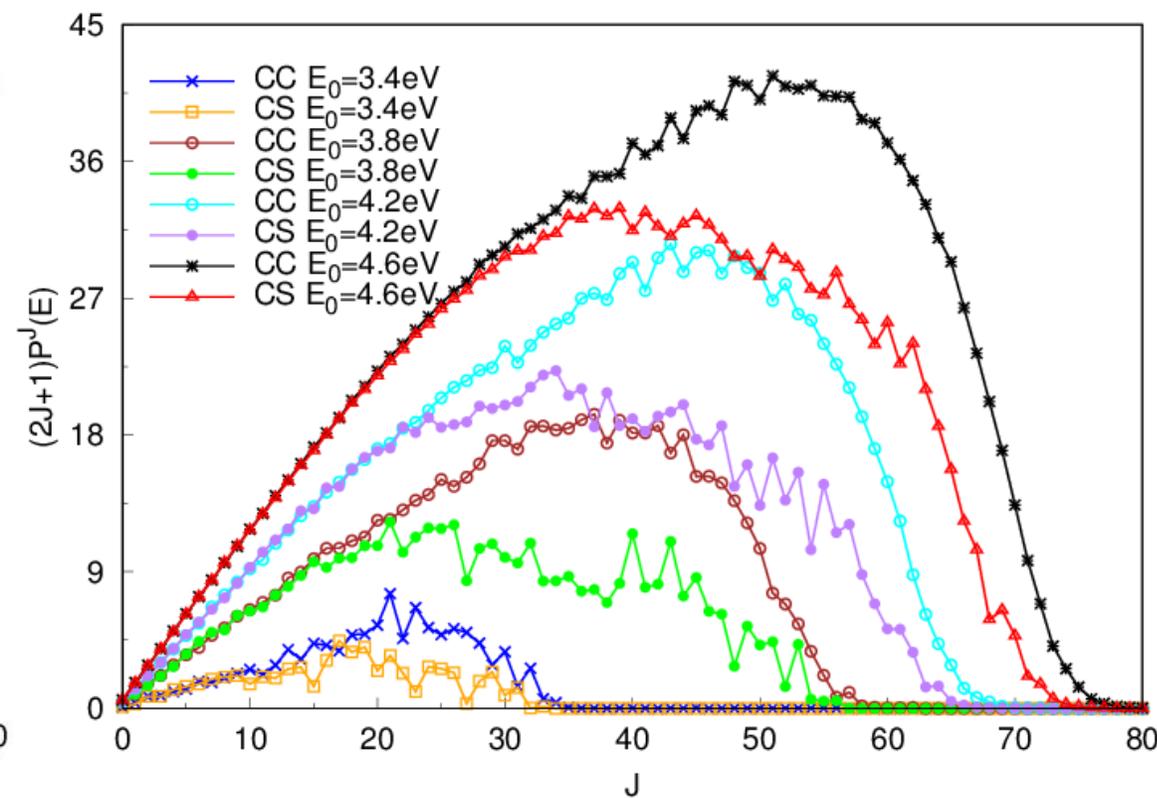


图12: 积分散射截面的部分波对 $\text{Al}(^3\text{P}) + \text{H}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$ 反应的贡献

➤ $\text{Al}(^3\text{P}) + \text{H}_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{H}(^2\text{S}) + \text{AlH}(a^3\Pi)$ 反应

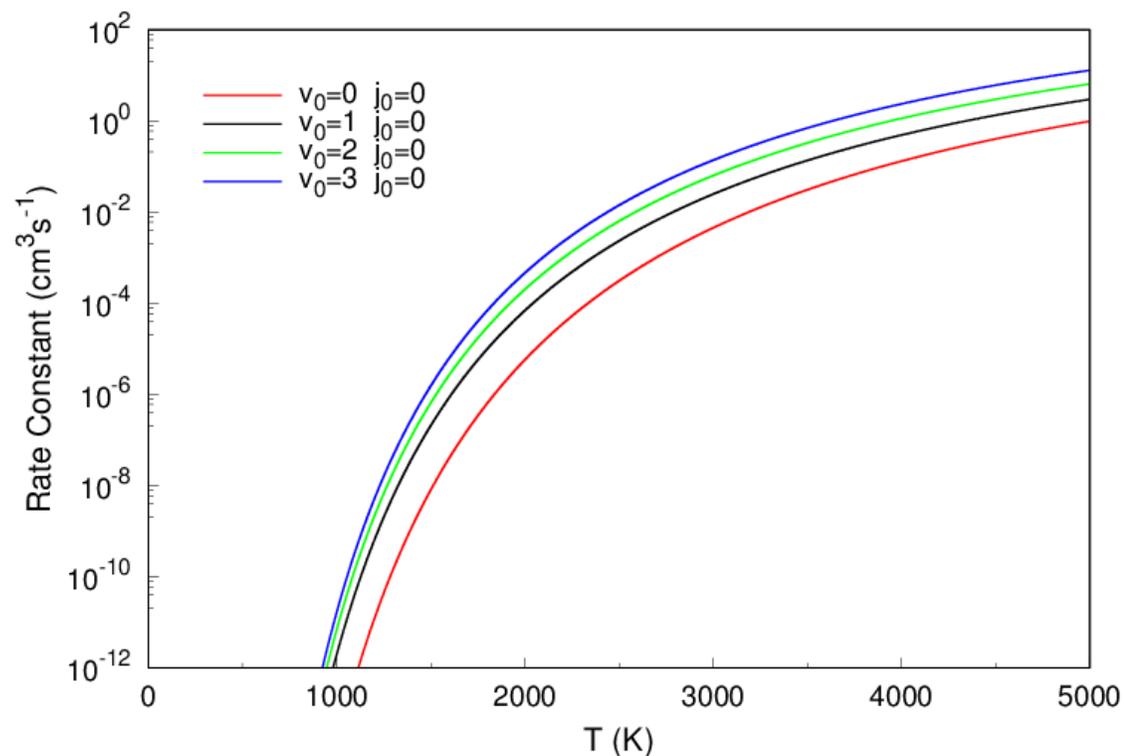


图13: $\text{Al} + \text{H}_2(v_0 = 0-3)$ 反应在振动激发状态下速率常数与温度的关系

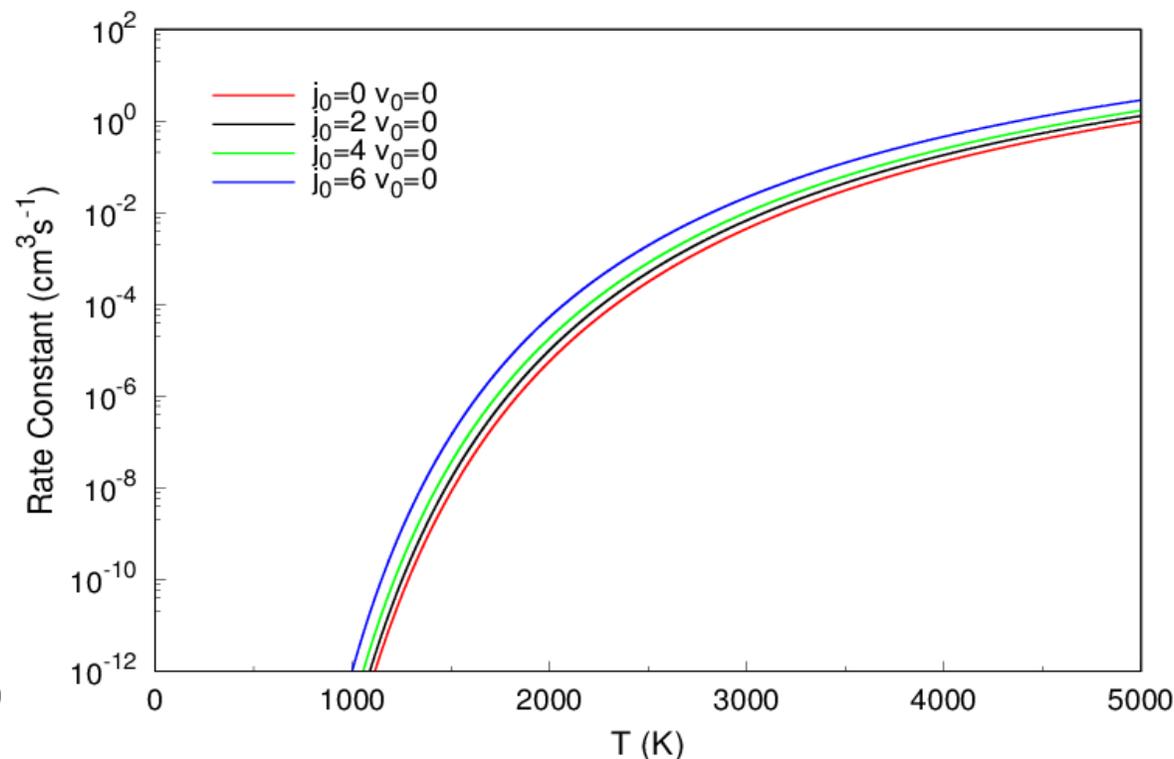
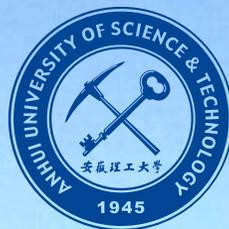


图14: $\text{Al} + \text{H}_2(j_0 = 0, 2, 4, 6)$ 反应在转动激发状态下速率常数与温度的关系

(1):以多参考组态相互作用理论为基础并结合态平均方法,获得了高精度的CBS($Q+d,5+d$)从头算能量点,进而采用多体展开方法对两体项和三体项的解析函数进行拟合,建立了 $\text{Al}(^3\text{P}) + \text{H}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{AlH}(\text{a}^3\Pi) + \text{H}(^2\text{S})$ 散射反应的全局高精度势能面。

(2):基于 $\text{AlH}_2(2^2\text{A}')$ 新的全局精确势能面,采用二阶分裂算符的量子含时波包方法,研究了碰撞能在3 eV ~ 5 eV范围内 $\text{Al}(^3\text{P}) + \text{H}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+ (v_0 = 0-3, j_0 = 0, 2, 4, 6) \rightarrow \text{AlH}(\text{a}^3\Pi) + \text{H}(^2\text{S})$ 反应的动力学特征 发现CC计算和CS近似计算下的反应几率差异明显,说明CC计算对反应影响显著。

(3):进一步研究反应物氢气的不同振动-转动激发对速率常数的影响,发现反应物 H_2 分子的振动-转动激发增大了 H_2 分子的偶极矩,增强了反应物 H_2 和Al之间的偶极-偶极相互吸引作用,从而增大了反应几率的发生。这也说明初始振动量子数和转动量子数的增加都有利于 $\text{Al}(^3\text{P}) + \text{H}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{AlH}(\text{a}^3\Pi) + \text{H}(^2\text{S})$ 正反应的进行。



谢谢各位领导和老师!

