

基于一个新 $\text{SiH}_2(1^1\text{A}')$ 势能面的 $\text{H}+\text{SiH}$ 反应动力学研究*

赵文丽¹⁾ 宋玉志²⁾ 马超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)

(2024 年 6 月 21 日收到; 2024 年 8 月 12 日收到修改稿)

本文基于 2022 年报道的一个 $\text{SiH}_2(1^1\text{A}')$ 势能面, 运用切比雪夫波包方法对 $\text{H}(^2\text{S}) + \text{SiH}(\text{X}^2\Pi; \nu = 0, j = 0) \rightarrow \text{Si}(^1\text{D}) + \text{H}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$ 反应体系在 $1.0 \times 10^{-3} - 1.0$ eV 的碰撞能量范围内进行动力学研究. 分别应用忽略科里奥利耦合效应的耦合态近似和精确量子力学计算得到该反应的反应概率、积分散射截面和速率常数. 计算发现在 J 较大时, 科里奥利耦合效应显著提升该反应的反应概率, 忽略科里奥利耦合效应会使 $\text{H} + \text{SiH}$ 反应的积分散射截面和速率常数减小, 对于速率常数而言, 温度越高, 两种计算方法所得结果的差距越大. 精确的量子力学计算结果表明, $\text{H} + \text{SiH}$ 反应的速率常数在 300—1000 K 之间几乎不随温度改变, 这与 $\text{H} + \text{CH}$ 反应非常相似, 但是在数值上, 前者比后者大 1 个数量级.

关键词: 反应概率, 积分散射截面, 速率常数**PACS:** 34.35.+a, 82.20.Kh, 82.20.Pm**DOI:** 10.7498/aps.73.20240859**CSTR:** 32037.14.aps.73.20240859

1 引言

在微电子工业中, 硅化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 是制备硅薄膜的常规方法, 在此过程中硅烷会分解成为各种自由基如 Si, SiH 以及 SiH_n^+ 阳离子等. 对于这些自由基的光谱学研究能够为 CVD 诊断技术提供一定的理论依据, 因此, 近年来含硅自由基越来越受到材料科学和理论化学研究工作者的重视, 围绕着这些分子离子的研究层出不穷^[1-6]. 毫无疑问, 在这些自由基当中, SiH_2 是最重要的中间产物之一, 因此对于 SiH_2 光谱及相关反应的研究一直备受关注. 在实验方面, Dubois 等^[7,8] 从 1967—1968 年间首次测

量了 SiH_2 的吸收谱. 1986 年, Thoman 和 Steinfeld^[9] 报道了 SiH_2 自由基的荧光寿命. 4 年之后, Ishikawa 等^[10] 通过激光诱导荧光和受激辐射泵入技术观察到该自由基的高激发态. 1999 年, Hirota 与 Ishikawa^[11] 合作报道了低振动能级的高精度谱, 并且给出了非常精确的分子常量.

理论方面, 主要包含势能面 (potential energy surface, PES) 的构建和动力学研究两部分. 2004 年, Yurchenko 等^[12] 构建了 SiH_2 两个最低电子态的从头计算势能面并且计算了振转能量. 2006 年, Tokue 等^[13,14] 构建了该体系最低的 3 个电子态的插值从头计算势能面, 发现了该体系不同电子态之间的锥形交叉, 并且研究了其光离解过程. 2017 年, Wu 等^[15] 采用高水平从头计算法系统地研究

* 国家自然科学基金 (批准号: 12274265, 12104262)、山东省自然科学基金 (批准号: ZR2022MA087, ZR2022MA006, ZR2020QA051) 和山东省高等学校“青创团队计划” (批准号: 2022KJ240) 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

了 Si+H₂ 反应,证实了该体系的锥形交叉 (conical intersection, CI) 结构,研究了该反应中的几何相 (geometric phase, GP) 效应.

2021 年, Cao 等^[16] 采用置换不变多项式神经网络 (permutational invariant polynomial neural network, PIP-NN) 方法构建了一个 SiH₂ 基态全维势能面,且基于该势能面研究了 Si+H₂→H+SiH 反应的刚性聚合物 (ring polymer molecular dynamics, RPMD) 分子反应动力学及其同位素效应. 1 年后, Wang 等^[17] 基于 8953 个从头计算能量点,用包含 Davidson 修正的多参考组态相互作用 (multi-reference configuration interaction MRCI) 方法构建了 SiH₂ 基态多体展开势能面,该势能面的总方均根偏差为 0.0085 eV,势能面的稳定点与实验值和其他理论值吻合得非常好. 基于该势能面,该团队运用含时波包 (time-dependent wave packet, TDWP) 方法,计算了 Si(¹D)+H₂(X¹Σ_g⁺)→H(²S)+SiH(X²Π) 反应的积分散射截面和速率常数,与 Cao 等^[16] 的理论计算结果符合得很好.

三原子体系由于具有较少的自由度,可以实现非含时理论方法的精确计算,如 ABC 计算程序^[18],也可以采用近年来应用比较普遍的 TDWP 方法^[19,20]. 本工作正是基于 Wang 等^[17] 所构建的 SiH₂(1¹A') 势能面,用切比雪夫量子波包方法^[21-23] 对 H(²S)+SiH(X²Π)→Si(¹D)+H₂(X¹Σ_g⁺) 反应进行动力学研究. 这种方法的优越性在于只需要波包的一次传播就能够给出所有能量点处的反应概率,波包在实空间的传播没有近似,因而在理论计算中具有优势^[24,25]. 本文结构如下:第 2 节介绍所采用的理论方法以及相应的数值计算方法;第 3 节是理论计算结果和讨论. 第 4 节总结相关的结论. 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 波包理论

在雅可比坐标下,反应物 H+SiH 体系的哈密顿量的表达式为

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

其中 R 表示 H 与 SiH 质心间的距离, r 表示 SiH

内部原子间距, $\mu_r = m_{\text{Si}} m_{\text{H}} / (m_{\text{Si}} + m_{\text{H}})$ 表示 SiH 双原子约化质量, $\mu_R = m_{\text{H}} (m_{\text{Si}} + m_{\text{H}}) / (2m_{\text{H}} + m_{\text{Si}})$ 表示 H+SiH 三体约化质量, $V(R, r, \gamma)$ 为 SiH₂(1¹A') 体系的势能. $\hat{j}$ 和 $\hat{l}$ 是双原子转动角动量算符和轨道角动量算符. $\hat{l}^2$ 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 $\hat{J}$ 为总角动量算符, $\hat{J}_+$ ($\hat{J}_-$) 和 $\hat{j}_+$ ($\hat{j}_-$) 表示总角动量升 (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 $\hat{j}$ 在定体 (body fixed, BF) 坐标系中 z 轴的投影. 为了简单起见,令 BF 坐标系 z 轴与 R 的方向一致,即 SiH 质心指向另一个 H 的方向. (2) 式等号右侧最后两项对应于科里奥利耦合 (Coriolis coupling, CC) 效应.

传播得到的波包利用下面所给出的递推关系,可以避免离散误差和插值误差的引入^[26,27]:

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

其中, $\hat{H}_{\text{norm}} = (\hat{H} - H^+)/H^-$ 为归一化哈密顿量, $H^\pm = (H_{\text{max}} \pm H_{\text{min}})/2$, 而 H_{max} (H_{min}) 通过光谱的边界条件计算获得^[28]. 在格点边缘,用高斯型衰减函数 D 来描述输出波的边界条件:

$$D(x) = \begin{cases} 1, & x \leq x_d, \\ e^{-d_x(x-x_d)^2}, & x > x_d, \end{cases} \quad (x = R, r) \quad (4)$$

d_x 控制阻尼范围, x_d 为阻尼起点. 初态波包 $|\psi_0\rangle$ 为

$$|\psi_0\rangle = N e^{-(R-R_0)^2/2\delta^2} \cos(k_0 R) |\varphi_i\rangle, \quad (5)$$

式中 N , k_0 , R_0 和 δ 分别表示归一化常量,初态波包的动量、中心位置和宽度, $|\varphi_i\rangle$ 一个具体的振转本征函数.

总反应概率可以在产物通道的分界面通过反应流算法^[29] 获得,这种分界面在产物渐近线上并不要求 S 矩阵元完全收敛,因此,流算法可以很方便地应用于反应物雅可比坐标系中. 应用波包的传播,反应概率可以表示为

$$\begin{aligned} P(E) = & \frac{1}{2\pi \mu_r |a_i(E)|^2 (H^-)^2 \sin^2 \theta} \\ & \times \text{Im} \left\langle \sum_k (2 - \delta_{k0}) e^{-ik\theta} \psi_k \left| \sum_{k'} (2 - \delta_{k'0}) \right. \right. \\ & \times e^{-ik'\theta} \left[\delta(r - r_f) \frac{\delta}{\delta r} \psi_{k'} \right] \Bigg\rangle, \end{aligned} \quad (6)$$

式中 $\theta \equiv \arccos[(E - H^+)/H^-]$ 是切比雪夫角, $r =$

r_f 处为产物通道的分界面, $a_i(E)$ 为初始波包的能量振幅^[30], 表示为

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

其中, $h_{li}^{(2)}(k_i R)$ 表示第二类汉克尔函数.

对所有 J 的反应概率进行求和, 得到给定初态 $(v_i j_i l_i)$ 的积分散射截面 (integral cross section, ICS)

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

其中 E_c 表示碰撞能量, $k_{v_i j_i}^2 = 2\mu_R E_c$, 角标 p 表示宇称. 将积分散射截面 $\sigma_{v_i j_i}(E_c)$ 对碰撞能量 E_c 结合玻尔兹曼权重进行积分, 得到反应速率常数为

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

式中 f , k_B 和 T 分别是电子的简并因子、玻尔兹曼常量和热力学温度.

2.2 势能面与 MEP

动力学计算所采用的 $\text{SiH}_2(1^1\text{A}')$ 势能面由文献 [17] 提供, 图 1 描述了该势能面的拓扑性质. 从图中能看出 PES 中主要的稳定点: 全局最小 (global minimum, GM) 点, 过渡态 (transition-state, TS) 以及鞍点 (saddle point, SP). 图 1(a) 为 $\gamma = 91.5^\circ$ 时的势能曲线, 横坐标为 H 与 SiH 质心间的

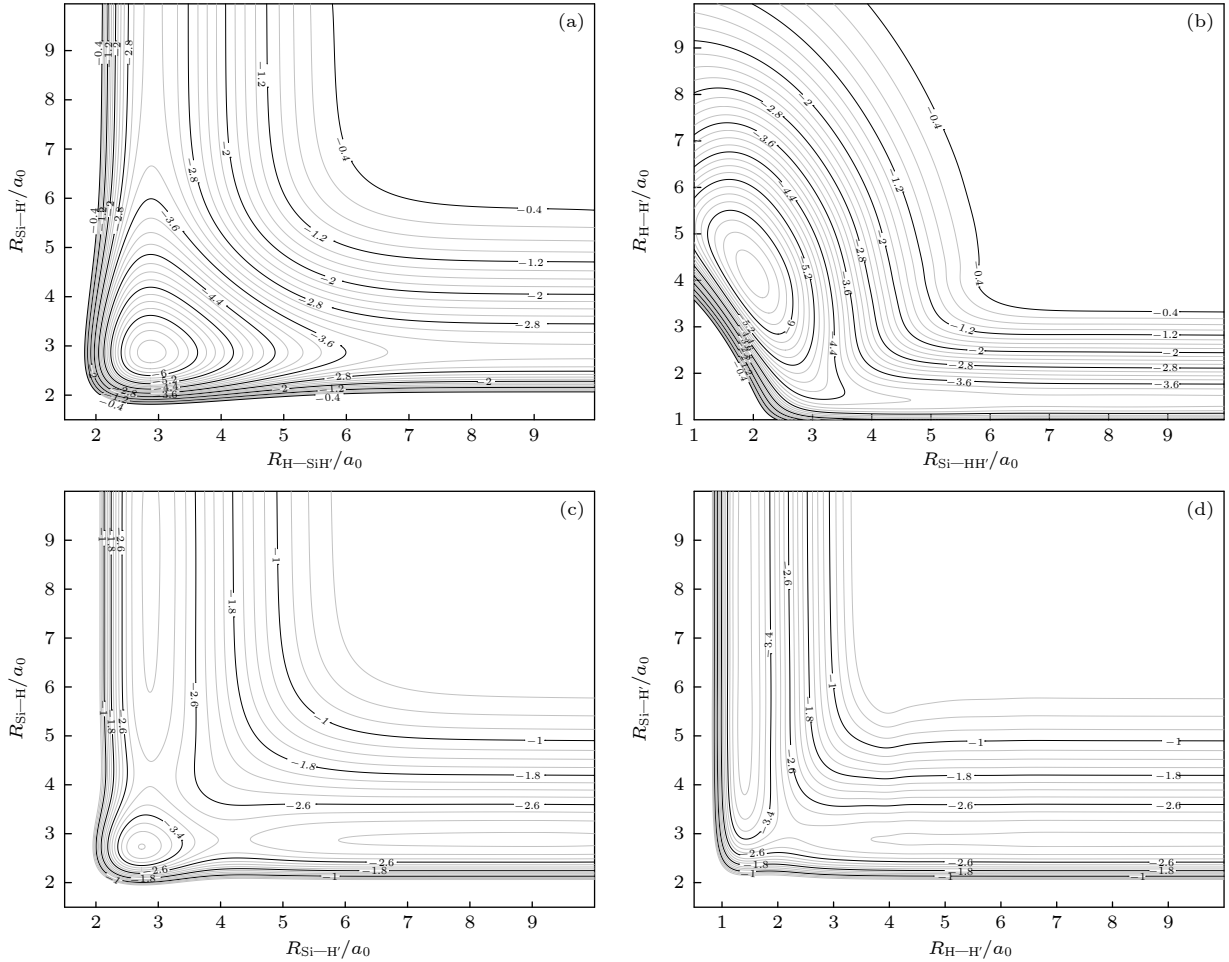


图 1 SiH_2 等势线, 图中等势线间隔为 0.2 eV (a) $\gamma = 91.5^\circ$, 以雅可比坐标 $R_{\text{H-SiH}}$ 和 $R_{\text{Si-H}}$ 为横纵坐标; (b) $\gamma = 90^\circ$, 以雅可比坐标 $R_{\text{Si-HH}}$ 和 R_{HH} 为横纵坐标; (c) H-Si-H 线性结构, 以 $R_{\text{Si-H}}$ 和 $R_{\text{Si-H}}$ 为横纵坐标; (d) Si-H-H 线性结构, 以 $R_{\text{H-H}}$ 和 $R_{\text{Si-H}}$ 为横纵坐标; 4 个图的势能线起始点分别是 -6.713, -6.713, -4.008, -4.084 eV, 等高线增量为 0.1 eV

Fig. 1. Equipotential contour plot for SiH_2 : (a) Contour plot for bond stretching as a function of the product Jacobi coordinates $R_{\text{H-SiH}}$ and $R_{\text{Si-H}}$ with the Jacobi angle $\gamma = 91.5^\circ$; (b) as a function of the reactant Jacobi coordinates $R_{\text{Si-HH}}$ and R_{HH} with the Jacobi angle $\gamma = 90^\circ$; (c) linear H-Si-H geometry, using $R_{\text{Si-H}}$ and $R_{\text{Si-H}}$ as the horizontal and vertical coordinates; (d) linear Si-H-H geometry, using $R_{\text{H-H}}$ and $R_{\text{Si-H}}$ as the horizontal and vertical coordinates; the contour increments are 0.1 eV, and the four panels starting from -6.713, -6.713, -4.008, -4.084 eV.

距离, 纵坐标为 SiH 之间的距离, 图中可以很清楚地看到 GM 点. 相对于产物渐近线来说, 全局最小点的能量为 -2.66 eV, 位于 $R_{\text{SiH}} = R_{\text{SiH}} = 2.866a_0$, 这个结果与实验值 $R_{\text{SiH}} = 2.87a_0$, $\angle \text{HSiH} = 92.1^\circ$ ^[8] 吻合得非常好, 与稍早的理论计算结果^[16] 全局最小点能量 -2.63 eV, $R_{\text{SiH}} = 2.90a_0$, $\angle \text{HSiH} = 92.5^\circ$ 也非常符合. 图 1(b) 为 T 构型势能曲线, 即 Si 原子垂直于 H-H 键垂直插入 H-H 中心的情况, 横坐标表示 Si 与 H-H 质心间距, 纵坐标表示 H-H 间距离, 这个图描写了一个 C_{2v} 的对称结构, 从其中能观察到 GM 点以及一个 TS. 图 1(c) 为 H-Si-H 直线构型下的势能曲线, 图中在 $R_{\text{SiH}} = 2.736a_0$ 存在一个过渡态, 其能量高于 GM 点 2.70 eV. 图 1(d) 为直线构型 Si-H-H 下的势能曲线, 该构型下在 $R_{\text{HH}} = 2.358a_0$, $R_{\text{SiH}} = 5.407a_0$ 处存在一个鞍点, 其能量在产物 Si+H₂ 渐近线之上 1.01 eV. 这些图中势能曲线描绘的所有区域都是光滑的, 无任何拐点, 说明这是一个高质量的势能面, 适合于用来进行相关的动力学研究.

图 2 描述 H 原子从 30° , 60° , 90° , 120° , 150° 和 180° 插入 SiH 时, SiH₂ 体系的势能随着反应坐标 $R_{\text{SiH}} - R_{\text{HH}}$ 的变化关系, 即最小能量路径 (minimum energy path, MEP). 很显然 $\text{H} + \text{SiH} \rightarrow \text{Si} + \text{H}_2$ 是一个放热反应, 产物渐近线与反应物渐近线的能量差为 1.16 eV, 这与文献^[17] 报道的其反方向反应吸热 0.81 eV 存在较大的差异. 而在横坐标 $R_{\text{SiH}} - R_{\text{HH}}$ 为 $6a_0 - 8a_0$ 之间存在一个小平台, 所有 MEP 曲线都在这里交合, 这个平台到产物渐

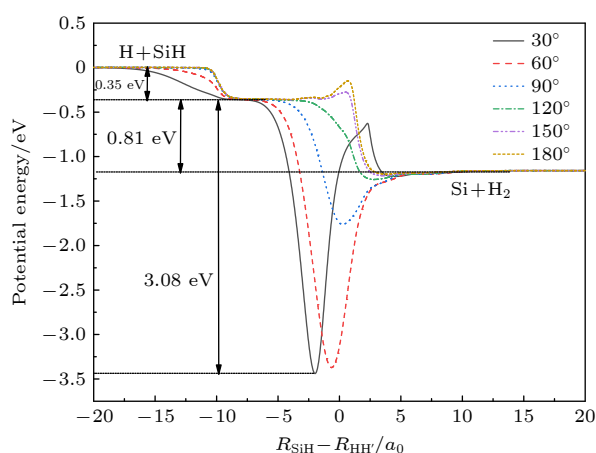


图 2 最小能量路径, $\angle [\text{H-H-Si}]$ 分别为 30° , 60° , 90° , 120° , 150° , 180°

Fig. 2. The MEP of different approaching angles, $\angle [\text{H-H-Si}] = 30^\circ$, 60° , 90° , 120° , 150° , 180° for the title reaction.

近线的能量差恰好为 0.81 eV. 观察 MEP, 在 30° 时, 存在一个 3.44 eV 的深势阱, 随着角度的增大, 势阱的深度逐渐变小. MEP 表明在最小能量路径中跟随着深势阱之后存在着一个鞍点, 因此图 2 中可以看到 30° , 150° , 180° 角对应的 MEP 在产物通道附近存在着小势垒结构, 高度最大的一个势垒相对于 Si+H₂ 产物渐近线为 1.04 eV, 这些势垒将会阻碍 H₂ 的形成.

2.3 计算细节

基于上述势能面, 本工作采用波包传播方法研究 $\text{H}(^2\text{S}) + \text{SiH}(^2\Pi) \rightarrow \text{Si}(^1\text{D}) + \text{H}_2(^1\Sigma_g^+)$ 反应动力学. 结合势能面中的深势阱以及 SiH₂ 体系的大质量, 计算中需要高的碰撞能量、大量的分波和基组数, 这给动力学计算带来了极大的挑战, 尤其是在 CC 计算中, 需要耗费大量的计算资源. 对于 $J = 0$ 的情况, 经过广泛的收敛性测试, 选取的最优的计算参数列于表 1. 应用这些计算参数, 对于 $J = 0, 5, 15, \dots, 90$ 的分波进行了耦合态 (coupled-state, CS) 近似和包含 CC 效应的精确量子力学计算, 其他反应概率通过上述反应概率用 3 次样条插值法插值得出^[31], 进而算出碰撞能量范围在 $0.001 - 1.0$ eV 的积 ICS, 最后给出速率常数.

表 1 波包计算中的数值参量 (采用原子单位 a.u., 特殊情况另外注明)

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

参量	H+SiH
散射坐标 R 的范围	$(10^{-16}, 22)$
散射坐标 R 内格点数	383
内部坐标 r 的范围	$(0.5, 16)$
内部坐标 r 内格点数	255
角度 γ 范围	$(90^\circ, 180^\circ)$
角度格点数	200
阻尼起点 $R_d(r_d)$	18.0(14.0)
阻尼范围 $d_R(d_r)$	0.0005(0.001)
初始波包的中心位置 R_0	16.0
初始波包的能量 E_0/eV	0.15
初始波包的宽度 δ	0.3
光谱控制	0.1
流计算的位置 r_f	13.8
传播步数	100000

3 讨论

3.1 反应概率

图3所示为CS和CC两种计算方法下对于给定初始状态的 $\text{H}+\text{SiH}(\nu=0, j=0)$ 反应在角动量子数 $J=0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70$ 的反应概率. 由 $J=0$ 的概率曲线可以看出, 该反应为无势垒的放热反应. 随着总角动量 J 的增大, 反应的阈能逐渐增大, 这是由于离心势垒增大引起的. 比较两种曲线可以看出CS和CC概率的差异主要表现在3个方面. 第一, CC概率振荡幅度和频率都比CS曲线小, 这是由于深势阱中的络合物机制导致, H靠近SiH的过程中囿于深势阱中形成络合物 SiH_2 , 造成了反应概率尤其是CS概率中密集的振荡结构, 而CC概率的振荡频率与幅度都小是因为反应中科里奥利耦合受到长程力支配的原因. 第二, 随着碰撞能量的增大, 概率的变化比较复杂, 当 $J \leq 10$ ($J \leq 40$)时, CS(CC)概率随着碰撞能量增大而减小, 当 $J \geq 20$ ($J \geq 50$)时, CS(CC)概率随着碰撞能量增大呈现先增大后减小的趋势. 第三, 随着 J 的增大, CS与CC反应概率都会减

小. 当 $J \leq 30$, CC与CS概率差别比较小, $J \geq 40$ 时, CC概率明显大于CS的值例如, 当 $J=70$ 时, CS概率基本为零, 从放大的插图中可以观察到, 在碰撞能量为0.99 eV时, CC概率是CS概率的70倍. 这是因为当 J 增大到一定程度时, CC计算中用到更多的分波, 通过CC效应破坏中间络合物促进产物的生成. 所以, 随着 J 的增大, CS与CC概率的差别越来越明显.

3.2 积分散射截面

根据(8)式, 积分散射截面是所有分波反应概率的加权求和, 在一定的能量下, 当 J 较小时, 因为简并因子 $2J+1$, 分波贡献最初随着 J 的增大而增大, 然后当 J 继续增大时, 因为反应阈向高能区移动, 分波贡献随着 J 的增大呈现断崖式衰减, 如图4所示. 图4(a), (b)分别为两种计算方法所得的分波贡献, 显然, 能量越高, 所需的分波越多. 在CS和CC模型中, 需要计算分波的最大角动量子数分别为 $J=80$ 和 $J=90$. 对比4(a), (b)发现, 在相同的能量下, CC对应的分波贡献远大于CS模型, 这与反应概率的表现是一致的.

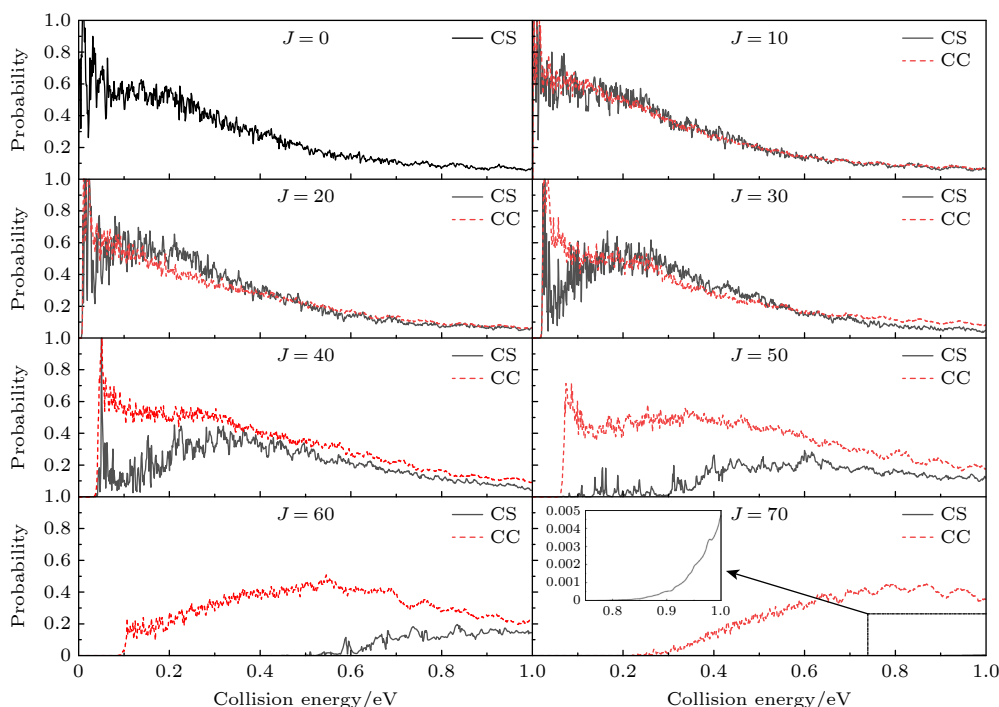


图3 $\text{H}(\text{2S}) + \text{SiH}(\text{X}^2\Pi)(\nu=0, j=0)$ 反应不同总角动量子数 ($J=0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70$) 对应的反应概率随着能量的变化

Fig. 3. The reaction probabilities of CC and CS calculations for $\text{H}(\text{2S}) + \text{SiH}(\text{X}^2\Pi)$ ($\nu=0, j=0$) reaction at $J=5, 10, 20, 30, 40, 50, 70$.

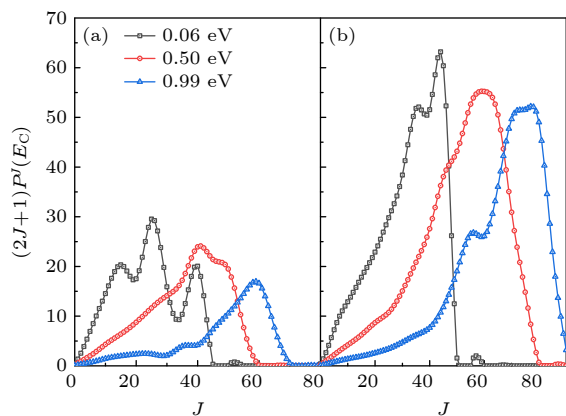


图4 在不同能量 $E_c = 0.06, 0.50, 0.99$ eV, 分波对于积分散射截面的贡献 (a) CS 分波贡献; (b) CC 分波贡献

Fig. 4. Partial wave contributions to the integral cross section at $E_c = 0.06, 0.50, 0.99$ eV: (a) CS; (b) CC.

图5描述了H+SiH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,与反应概率表现不同的是ICS曲线中没有密集的振荡,尤其是CC反应截面曲线几乎是光滑的,其原因是ICS计算中不同角动量反应概率加权平均的效应. 曲线表明,ICS随着能量的增大单调递减,在低能区域内随着碰撞能量的增大急剧减小,高能区随着能量的增大,ICS缓慢减小. 这些动力学行为都符合无势垒的放热反应机制. 比较两种计算结果发现,忽略CC效应使得ICS减小,CS与CC ICS的差距在低能区域尤其明显. CC方法计算所得的ICS,无论是振荡频率还是幅度都比CS模型小很多,曲线比较光滑,基本没有共振结构. 这与计算方法有关系,在CC计算中用到更多的分波,加权求和计算ICS导致绝大部分共振被消除. 此外,与

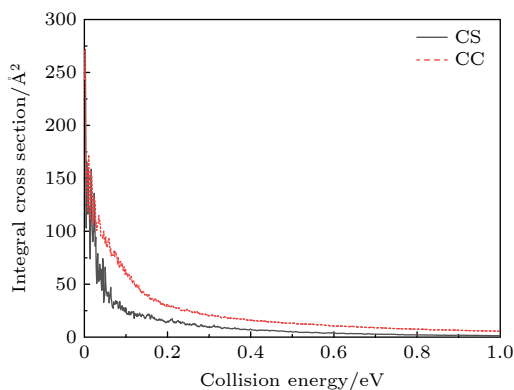


图5 在 $1.0 \times 10^{-3} - 1.0$ eV的碰撞能量范围下,H+SiH反应ICS随着碰撞能量的变化

Fig. 5. The ICSs of CS and CC calculations for H+SiH reaction versus collision energy of $1.0 \times 10^{-3} - 1.0$ eV.

相似反应H+CH^[32]相比较发现,在整个能量范围内,H+SiH反应ICS都大于H+CH,例如在碰撞能量为0.01 eV时,H+SiH反应ICS值为 60.08 Å^2 ,而H+CH反应ICS值为 10.01 Å^2 ,二者大小相差悬殊. 这是由于势能面的特点决定的,比如,SiH₂的全局最小点相对Si+H₂渐近线为 -2.66 eV,CH₂的全局最小点相对C+H₂渐近线为 -8.22 eV,又如,在MEP中, $\angle \text{HHSi}$ 或 $\angle \text{HHC} = 180^\circ$ 时,势阱相对于产物渐近线势垒高度分别为 1.35 eV和 1.06 eV. 势能面的这些特点对上述动力学结果有决定性的影响.

3.3 速率常数

图6为温度在200—1000 K之间速率常数的阿伦尼乌斯(Arrhenius)图. 很显然,在整个温度范围内CC速率都大于CS速率,根据(9)式,速率常数是ICS的加权积分结果,对比图5所示的该反应CC和CS的ICS,这样的结果是并不奇怪. 由图6还可以看出,CC速率随温度变化很小,CS速率则随温度升高而减小. 因此,随着温度的升高,CS速率与CC速率的差值在变大,例如,在 $T = 200$ K时,两者差值为 $4.6 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/(\text{molecule} \cdot \text{s})$,在 $T = 400$ K时,这个差值变成 $7.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/(\text{molecule} \cdot \text{s})$. 可见,忽略CC效应使H+SiH反应的速率常数显著减小. 另外,H+SiH反应CC速率与H+CH^[33]反应相比较,非常相似的一点是在300—1000 K之间两个反应的速率几乎都是常数,从数值上比较,H+SiH反应速率常数为 $1.8 \times 10^{-9} \text{ cm}^3/(\text{molecule} \cdot \text{s})$,H+CH反应速率常数为 $1.01 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/(\text{molecule} \cdot \text{s})$,前者是后者的18倍.

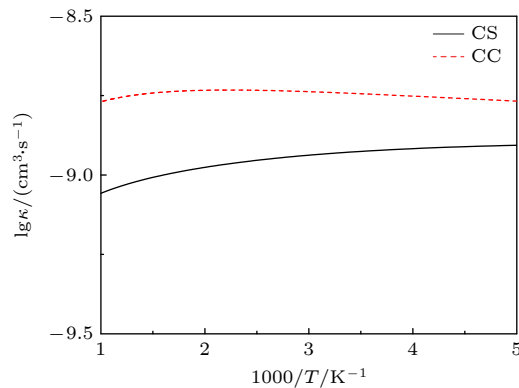


图6 H+SiH反应阿伦尼乌斯曲线

Fig. 6. Arrhenius plot of reaction of H+SiH.

4 结 论

本文基于 2022 年构建的一个全维高精度势能面, 应用波包传播方法揭示了放热反应 $\text{H} + \text{SiH}$ 的动力学行为机制. 在不超过 1.0 eV 的碰撞能量下, 用 CS 近似和精确的 CC 方法得到了该反应的 ICS 和速率常数. 计算结果表明忽略科里奥利耦合效应会使 $\text{H} + \text{SiH}$ 反应的积分散射截面和速率常数大幅减小, 说明科里奥利耦合效应对该反应的影响非常强烈. 与 $\text{H} + \text{CH}$ 反应相比较, 两个反应的 ICS 和速率常数随着能量变化的行为比较类似, 但在数值上也存在显著的区别. 这些动力学行为主要取决于势能面中的深势阱. 基于本工作所采用势能面的精确性, 期待本文 $\text{H} + \text{SiH}$ 动力学的研究能为该体系未来的实验或者理论研究提供一定的参考.

虽然本工作主要研究的是 $\text{H} + \text{SiH}$ 绝热反应动力学, 但是目前团队也意识到了研究非绝热反应也是必要的, 特别是 CI 以及与之相关的 GP 效应^[34–36], 所以基于现有的势能面来研究该体系的非绝热反应动力学可能是一项有意义的工作.

数据可用性说明

本篇论文的关联数据可以在科学数据银行 <https://doi.org/10.57760/sciencedb.j00213.00052> 中获取.

参考文献

- [1] Power D, Brint P, Spalding T 1984 *J. Mol. Struct.* **108** 81
- [2] Kalamos A, Dunning Jr T H, Mavridis A 2004 *Mol. Phys.* **102** 2597
- [3] Ball J R, Thomson C 1978 *Int. J. Quantum Chem* **14** 39
- [4] Allen W D, Schaefer H F 1986 *Chem. Phys.* **108** 243
- [5] Jasinski J M, Chu J O 1988 *J. Chem. Phys.* **88** 1678
- [6] Herzberg G, Lagerqvist A, McKenzie B J 1969 *Can. J. Phys.* **47** 1889
- [7] Dubois I, Herzberg G, Verma R D 1967 *J. Chem. Phys.* **47** 4262
- [8] Dubois I 1968 *Can. J. Phys.* **46** 2485
- [9] Thoman Jr J, Steinfeld J 1986 *Chem. Phys. Lett.* **124** 35
- [10] Ishikawa H, Kajimoto O 1991 *I. Mol. Spectrosc.* **150** 610
- [11] Hirota E, Ishikawa H 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 4254
- [12] Yurchenko S N, Bunker P R, Kraemer W P, Jensen P 2004 *Can. J. Chem.* **82** 694
- [13] Tokue I, Yamasaki K, Nanbu S 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 144307
- [14] Tokue I, Yamasaki K, Nanbu S 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 114308
- [15] Wu Y N, Zhang C F, Ma H T 2017 *RSC Adv.* **7** 12074
- [16] Cao J W, Wu Y N, Ma H T, Shen Z T, Bian W S 2021 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** 6141
- [17] Wang H N, Lü Y L, Chen J X, Song Y Z, Zhang C Y, Li Y Q 2022 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24** 7759
- [18] Skouteris D, Castillo J F, Manolopoulos D E 2000 *Comput. Phys. Commun.* **133** 128
- [19] Bulut N, Castillo J F, Jambrina P G, Klos J, Roncero O, Aoiz F J, Bañares L 2015 *J. Phys. Chem. A* **119** 11951
- [20] Chu T S, Zhang Y, Han K L 2006 *Int. Rev. Phys. Chem.* **25** 201
- [21] Lagana A, Lendvay G 2005 *Theory of Chemical Reaction Dynamics* (New York : Springer) p217
- [22] Lin S Y, Guo H 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 11602
- [23] Lin S Y, Guo H 2004 *J. Phys. Chem. A* **108** 2141
- [24] Gao F, Wang X L, Zhao W L, Song Y Z, Meng Q T 2018 *Eur. Phys. J. D* **72** 224
- [25] Gao F, Zhang L L, Zhao W L, Meng Q T, Song Y Z 2019 *J. Chem. Phys.* **150** 224304
- [26] Mandelshtam V A, Taylor H S 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 2903
- [27] Mandelshtam V A, Taylor H S 1995 *J. Chem. Phys.* **102** 7390
- [28] Tal-Ezer H, Kosloff R 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 3967
- [29] Neuhauser D, Baer M, Judson R S, Kouri D J 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 312
- [30] Althorpe S C 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 1601
- [31] Zhai H C, Lin S Y 2015 *Chem. Phys.* **455** 57
- [32] Zhang L L, Liu D, Yue D G, Song Y Z, Meng Q T 2020 *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **53** 095202
- [33] Harding L B, Guadagnini R, Schatz G C 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 5472
- [34] Peng Y, Jiang Z A, Chen J S 2017 *J. Phys. Chem. A* **121** 2209
- [35] Peng Y, Zhang H 2022 *J. Phys. Chem. A* **126** 1946
- [36] Buren B, Zhang J P, Li Y Q 2024 *J. Phys. Chem. A* **128** 5115

Quantum dynamics study of reaction $\text{H} + \text{SiH}$ using a new potential energy surface of $\text{SiH}_2(1^1\text{A}')^*$

Zhao Wen-Li¹⁾ Song Yu-Zhi²⁾ Ma Chao¹⁾ Gao Feng^{1)†} Meng Qing-Tian^{2)‡}

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

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

(Received 21 June 2024; revised manuscript received 12 August 2024)

Abstract

Initial state-selected and energy-resolved reaction probabilities, integral cross sections(ICSs), and thermal rate constants of the $\text{H}(^2\text{S}) + \text{SiH}(\text{X}^2\Pi; \nu = 0, j = 0) \rightarrow \text{Si}(^1\text{D}) + \text{H}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$ reaction are calculated within the coupled state(CS) approximation and accurate calculation with full Coriolis coupling(CC) by a time-dependent wave packet propagation method (Chebyshev wave packet method). Therefore, a new ab initio global potential energy surface (PES) of the electronic ground state ($1^1\text{A}'$) of the system, which was recently reported by Li et al. [*Phys. Chem. Chem. Phys.* 2022 **24** 7759], is employed. The contributions of all partial waves to the total angular momentum $J = 80$ for CS approximation and $J = 90$ for CC calculation are considered to obtain the converged ICSs in a collision energy range of $1.0 \times 10^{-3} - 1.0$ eV. The calculated probabilities and ICSs display a decreasing trend with the increase of the collision energy and show an oscillatory structure due to the SiH_2 well on the reaction path. The neglect of CC effect will lead to underestimation of the ICS and the rate constant due to the formation of an SiH_2 complex supported by the stationary points of the $\text{SiH}_2(1^1\text{A}')$ PES. In addition, the results of the exact calculation including CC effect are compared with those calculated in the CS approximation. For the reaction probability, CC and CS calculations change with similar trends, shown by their observations at small total angular momentum $J = 10, 20$ and 30 , and the CC results are larger than the CS results almost in the whole considered energy range at large total angular momentum $J = 40, 50, 60$ and 70 . The gap between CS and CC probability get more pronounced with increasing of J , which reveals that Coriolis coupling effects become more and more important with J increasing for the title reaction. Moreover, the exact quantum-wave calculations show that the thermal rate constant between 300 K and 1000 K for the title reaction shows a similar temperature independent behavior to that for the $\text{H} + \text{CH}$ reaction, but the value of the rate constant for the $\text{H} + \text{SiH}$ reaction is an order of magnitude larger than that for the $\text{H} + \text{CH}$ reaction.

Keywords: reaction probability, integral cross section, rate constant

PACS: 34.35.+a, 82.20.Kh, 82.20.Pm

DOI: 10.7498/aps.73.20240859

CSTR: 32037.14.aps.73.20240859

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12274265, 12104262), the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant Nos. ZR2022MA087, ZR2022MA006, ZR2020QA051), and the Program for Scientific Research Innovation Team of Young Scholar in Colleges and Universities of Shandong Province, China (Grant No. 2022KJ240).

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

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



基于一个新 $\text{SiH}_2(1^1\text{A}')$ 势能面的 $\text{H}+\text{SiH}$ 反应动力学研究

赵文丽 宋玉志 马超 高峰 孟庆田

Quantum dynamics study of reaction $\text{H}+\text{SiH}$ using a new potential energy surface of $\text{SiH}_2(1^1\text{A}')$

Zhao Wen-Li Song Yu-Zhi Ma Chao Gao Feng Meng Qing-Tian

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 203401 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240859

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240859>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

反应量子波包动力学研究

Quantum dynamics studies of the reaction

物理学报. 2022, 71(22): 228201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221155>

D + DBr反应的态-态动力学研究

State-to-state dynamics of D + DBr reaction

物理学报. 2020, 69(11): 113401 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200321>

基于新 CH_2O 势能面的 反应量子波包动力学

Wave packet quantum dynamics of reaction based on new CH_2O surface

物理学报. 2020, 69(8): 083401 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200132>

$\text{C}^+ + \text{H}_2$ 反应的动力学研究: 基于一个新构建的势能面

Dynamics of $\text{C}^+ + \text{H}_2$ reaction based on a new potential energy surface

物理学报. 2022, 71(9): 093402 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212241>

$\text{F} + \text{CHD}_3 \rightarrow \text{HF} + \text{CD}_3$ 反应C—H伸缩振动激发的量子动力学研究

Quantum dynamics study of C—H stretching vibrational excitation in the $\text{F} + \text{CHD}_3 \rightarrow \text{HF} + \text{CD}_3$ reaction

物理学报. 2024, 73(9): 098201 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231832>

圆柱曲面单光子量子雷达散射截面的理论研究

Theoretical study of single-photon quantum radar cross-section of cylindrical curved surface

物理学报. 2022, 71(3): 034204 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211295>