

多原子分子在金属表面解离吸附的量子动力学研究^y

刘新国, 白丽华, 张庆刚

(山东师范大学物理系, 山东 济南 250014)

摘要: 利用 SVRT 模型计算 CD₄ 在 Ni(100) 表面的解离几率随动能的变化关系, 给出对应初始状态($v=1, 2, 3, j=1$) 和($v=2, j=1, 3, 5$) 时的计算结果, 画出了解离关系曲线.

关键词: 半刚性振动转子靶模型; 解离几率; 含时波包

中图分类号: O561.5 文献标识码: A

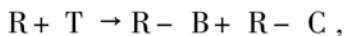
1 引言

当前分子反应动力学领域所面临的一个主要课题就是发展一种适用于多原子分子碰撞反应的精确计算方法. 1999 年, 张增辉教授提出了一种半刚性振动转子靶(SVRT)模型^[1], 用以处理多原子分子的散射反应. 该模型已成功应用于单原子分子-多原子分子碰撞反应的量子化计算研究中, 但尚未见到该模型对多原子分子与固体表面反应的应用. 本文运用 SVRT 模型, 对多原子分子在固体表面解离吸附的反应过程进行了研究.

2 理论方法

2.1 多原子分子-固体表面反应的 SVRT 模型

在 SVRT 模型中, 多原子分子 T 被处理为一个半刚性转子, 由 B 和 C 两个刚体组成(见图 1). B 和 C 沿以它们的质心连线为坐标轴 r 进行一维运动. 对任一给定的 r 值, 整个分子 T 视为刚性转子在三维空间中转动. 多原子分子与固体表面的解离吸附过程可表示为:



其中 R 表示固体表面, 上式表示反应过程中 T 分子分裂成两部分 B 和 C, 然后 B 和 C 分别与固体表面结合. SVRT 分子与固体表面碰撞反应的 Hamiltonian 可表示为:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{ps} &= -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 + \hat{H}_T + V \\ &= -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \\ &\quad \frac{1}{2} \sum_{ij} \hat{\Pi}_i G_{ij} \hat{\Pi}_j + h(r) + V, \end{aligned} \quad (1)$$

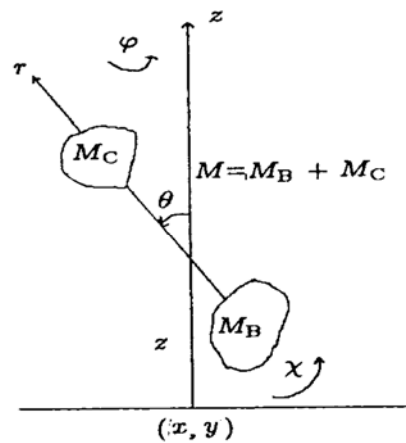


图 1 多原子分子-表面反应的 SVRT 模型

其中 $M = M_B + M_C$ 是分子 T 的总质量, (x, y, z) 是分子 T 的质心坐标, V 是分子 T 与固体表面间的相互作用能, 它是 (x, y, z) 和 4 个分子坐标 $(r, \varphi, \theta, \chi)$ 的函数. $h(r)$ 为参考 Hamiltonian, 定义为

$$h(r) = -\frac{\hbar^2}{2\mu_T} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_T(r), \quad (2)$$

满足 Schrödinger 方程 $i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = \hat{H} \Psi(t)$ 的含时波函数可以用定体(Body-Fixed)坐标系中的平动-振动-转动本征函数 $\{u_n^v(R) \phi_b(r) \bar{D}_{mk}^*(\Omega)\}$ 展开,

^y 收稿日期: 2002 - 04 - 10; 修改日期: 2002 - 05 - 31

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(19874040); 山东省自然科学基金资助项目(Ya7A18023)

作者简介: 刘新国(1972-), 男(汉族), 山东长清人, 博士研究生, 从事原子与分子物理研究.

$$\Psi(t) = \sum_{mjmk} \mu_n^v(R) \phi_v(r) \overline{D}_{mk}^*(\Omega) C_{mjmk}(t), \quad (3)$$

其中, n 是平动基量子数, v, j 分别表示振动和转动量子数, m 为 J 在空间固定坐标系中 z 轴上的投影量子数. 为有效地节省计算量, 含时波包通过分裂算符法^[2] (Split Operator Method) 传播,

$$\Psi(t + \Delta) = e^{-i\hat{H}_0 \Delta/2} e^{-i\hat{U}\Delta} e^{-i\hat{H}_0 \Delta/2} \Psi(t), \quad (4)$$

式中, \hat{H}_0 为参考 Hamiltonian, \hat{U} 为有效势算符,

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_T} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_T(r), \quad (5)$$

$$\hat{U} = \frac{1}{2} \sum_j \hat{\Pi}_j G_{jj} \hat{\Pi}_j + V = V_{\text{rot}} + V. \quad (6)$$

若展开系数为 $C(t)$, 则(4)式的矩阵形式为

$$C(t + \Delta) = e^{-i\hat{H}_0 \Delta/2} T e^{-iU\Delta} T e^{-i\hat{H}_0 \Delta/2} C(t), \quad (7)$$

上式中的 T 和 T 是基矢表象与 DVR 表象之间的变换矩阵. 为有效地消除边界反射, 在格点边界处引入光学吸收势, 以吸收反射波函数, 即在波包传播的每一步, 在波函数上乘以一个边界附近坐标的延迟函数, 用数学公式表示如下:

$$\Psi(t + \Delta) \rightarrow F_{\text{abs}} \Psi(t + \Delta), \quad (8)$$

在计算中, 选 F_{abs} 为

$$F_{\text{abs}} = \begin{cases} \exp\left[-C_{\text{abs}} \left| \frac{(x - x_0)}{(x_{\text{max}} - x_0)^{p_{\text{abs}}}} \right| \right], & x_0 < x < x_{\text{max}} \\ 1, & x < x_0 \end{cases} \quad (9)$$

在表面反应的固定位模型中, 分子 T 的质心的平面坐标 (x, y) 是固定的, 相应的 Hamiltonian 简化为:

$$\hat{H}_{\text{ps}}^{\text{fs}} = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{1}{2} \sum_j \hat{\Pi}_j G_{jj} \hat{\Pi}_j - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_T(r) + V, \quad (10)$$

上式中 V 的平面坐标 (x, y) 是固定的, 所以上式的 SVRT 模型具有五维自由度, 含时波包展开形式为

$$\Psi(t) = \sum_{mjmk} \mu_n^v(z) \phi_v(r) \overline{D}_{mk}^*(\Omega) C_{mjmk}(t), \quad (11)$$

如果再假定相互作用势 V 与进动角 φ 无关, 即固体表面是光滑的, 则相互作用势 V 仅与 4 个坐标 $(z,$

$r, \theta, x)$ 有关. 相应的 Hamiltonian 可表示为

$$\hat{H}_{\text{ps}}^{\text{fs}} = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{1}{2} \sum_j \hat{\Pi}_j G_{jj} \hat{\Pi}_j - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_T(r) + V(z, r, \theta, x), \quad (12)$$

相应的含时波函数可表示为

$$\Psi(t) = \sum_{mjmk} \mu_n^v(z) \phi_v(r) \overline{D}_{mk}^*(\Omega) C_{mjmk}(t), \quad (13)$$

上式中分子 T 的角动量沿空间固定坐标系 z 轴的投影量子数 m 是守恒量.

2.2 绝热的 SVRT 模型

由于分子内部的结构会随着反应过程的进行而不断改变, 为了正确描述反应的能量状态, 在动力学模型中让分子内部发生改变是必要的. 在推广的 SVRT (Generalized SVRT, 简称 GSVRT) 模型中, 分子表面反应的 Hamiltonian 可表示为

$$\hat{H}_{\text{ps}}^{\text{g}} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 + \frac{1}{2} \sum_j \hat{\Pi}_j G_{jj} \hat{\Pi}_j - \frac{\hbar^2}{2\mu_T} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \sum_k \left| -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial q_k^2} \right| + V_{\text{int}}(r, q_1, q_2, \dots, q_N) + V. \quad (14)$$

在 GSVRT 模型中, 允许内部振动坐标 q_k 和外部坐标 (R, r, Ω) 之间的能量交换, 因此更加切合实际. 每一个振动坐标的增加都将会导致计算量的显著增加, 因此附加的振动坐标数应保持在尽量低的水平. 实际上, 若温度不高, 碰撞能量较低, 则刚体 B 和 C 内部的结构变化近似认为是绝热的, 认为只是坐标 r 的函数, 这时就可以用绝热近似来处理. 在绝热的 SVRT (ASVRT) 模型中, 势能 V_{int} 近似地作为各个振动势能的和:

$$V_{\text{int}}(q_1, \dots, q_N, r) \approx \sum_k v_k(q_k | r) + V_T(r), \quad (15)$$

其中 $v_k(q_k | r)$ 是第 k 个振动模式的振动势, 内部振动状态用绝热波函数 $\phi_k(q_k | r)$ 描述, 满足绝热振动本征方程

$$\left| -\frac{\hbar^2}{2} \frac{d^2}{dq_k^2} + v_k(q_k | r) \right| \phi_k(q_k | r) = \epsilon_k^{\text{a}}(r) \phi_k(q_k | r), \quad (16)$$

通过绝热近似修正, ASVRT 模型的哈密顿为

$$\hat{H}_{\text{ps}}^{\text{a}} = \langle \phi_1 \dots \phi_N | \hat{H}_{\text{ps}} | \phi_1 \dots \phi_N \rangle$$

$$= -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 + \frac{\hat{L}^2}{2\mu R^2} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \hat{\Pi}_i \bar{G}_{ij} \hat{\Pi}_j - \frac{\hbar^2}{2\mu_T} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_T(r) + \bar{V}(R, r, \Omega), \quad (17)$$

其中 \bar{G}_{ij} , \bar{V} 分别是 G_{ij} , V 在绝热表象中的表示:

$$\bar{G}_{ij} = \langle \phi_1 \dots \phi_N | G_{ij} | \phi_1 \dots \phi_N \rangle, \\ \bar{V} = \langle \phi_1 \dots \phi_N | V | \phi_1 \dots \phi_N \rangle + \sum_k \epsilon_k^a(r).$$

3 结果与讨论

利用 SVRT 模型和含时波包法计算了 CD_4 在 Ni (100)^[3] 表面的解离几率随动能的变化规律. 在动能从 0.3 到 0.8 eV 范围内, 初始状态为 ($v=2$, $j=1, 3, 5$) 时, 解离几率曲线如图 2(a) 所示. 可以看出, 对应初始振动态 $v=2$ 时, 随着转动量子数 j 的增加, 解离几率明显增加, 到 $j=5$ 时, 解离几率随动能近似成指数变化, 说明转动动能的增加促进了分子的解离. 在动能从 0.3 到 0.8 eV 范围内, 初始状态为 ($j=1$, $v=1, 2, 3$) 时, 解离几率曲线如图 2(b) 所示. 由图可以看出, 对应振动态 $v=1$ 时, 只有动能到 0.73 eV 时, 分子才开始解离; 而对应振

参 考 文 献:

- [1] Zhang Z H. The Semirigid Vibrating Rotor Target Model for Quantum Polyatomic Reaction Dynamics[J]. J Chem Phys, 1999, **111**(9): 3929.
[2] Zhang Z H. Theory and Application of Quantum Molecular Dynamics

动态为 $v=2$ 和 $v=3$, 当动能分别为 0.5 和 0.35 eV

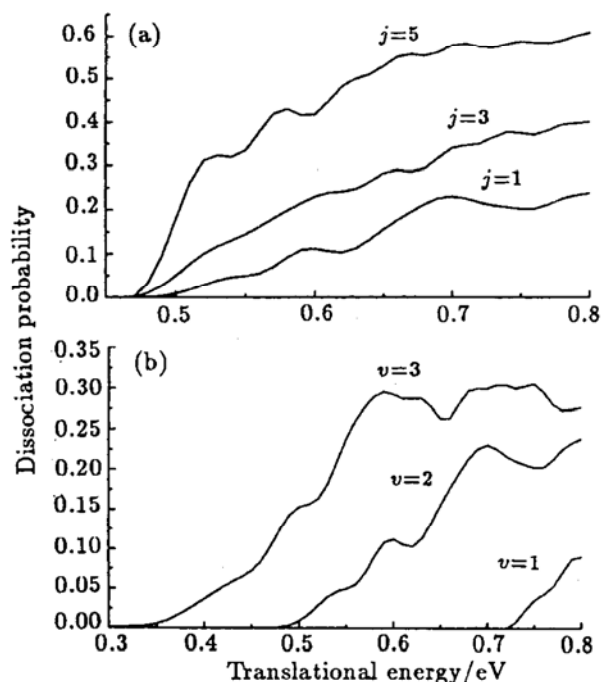


图 2 动能-解离几率曲线

(a) 初态为 ($v=2$, $j=1, 3, 5$), (b) 初态为 ($j=1$, $v=1, 2, 3$).

时分子就开始解离, 并且在我们的动能范围内, 解离几率能达到 0.25—0.3 左右, 说明较高的初始振动态更有利于分子的解离.

[M]. Singapore: World Scientific, 1998, 1.

- [3] Carre M N, Jackson B. Dissociative Chemisorption of CH_4 on Ni: The role of molecular orientation[J]. J Chem Phys, 1998, **108**(9): 3722.

The Quantum Dynamics Research of Polyatomic Molecule Dissociative Adsorption on Metal Surface*

LIU Xirguo, BAI Lirhua, ZHANG Qinggang

(Department of Physics, Shandong Normal University, Jinan 250014, China)

Abstract: The variation of dissociational probability of CD_4 on Ni (100) surface with its kinetic energy is calculated by using SVRT model and the time-dependent quantum wave packet method. The dissociative curves of the states ($v=1, 2, 3$, $j=1$) and ($v=2$, $j=1, 3, 5$) are presented.

Key words: semirigid vibrating rotor target model; dissociative probability; time-dependent wave packet

* Foundation item: National Natural Science Foundation of China(19874040); Natural Science Foundation of Shandong Province(Ya7A18023)