

Si₄+Si₃ 反应动力学：振动激发态对反应的影响

许宗荣 高艳玲

(四川联合大学西区原子分子科学所, 成都 610065)

摘要 用准经典轨线方法研究了处于振动激发态的硅原子团簇与硅原子团簇碰撞的反应动力学. 计算表明: 对于 Si₄+Si₃ 反应, 当反应物团簇处于振动激发态时, 有利于生成更小团簇的碎片; 而对生成 Si₆+Si 及 Si₅+Si₂ 影响不大.

关键词: 硅原子团簇, 团簇反应动力学, 反应截面

自从 Kroto 等^[1] 在实验中发现了碳团簇 C₆₀ 以来, 对于原子团簇这种新的物质形态的实验与理论研究引起了人们的极大兴趣^[2]. 最近团簇与团簇反应动力学领域取得了重要进展^[3-5]. 在团簇反应动力学中, 理论研究仍起主要作用. 我们曾经用准经典轨线方法研究了硅团簇 Si₄ 与 Si₃ 反应动力学^[6]. 本文进一步研究处于振动激发态的硅原子团簇参与反应的过程, 以考察振动激发对反应的影响.

1 计算方法

反应体系的势能函数使用 Li, Johnston 和 Murrell 等^[7] 提出的解析势能函数 (以下简称 LJM 函数)

$$V = \sum_{j>i} V_{ij}^{(2)} + \sum_{j>i} \sum_{k>j} V_{ijk}^{(3)} \quad (1)$$

上式中势能函数的二体与三体项分别为

$$V_{ij}^{(2)} = -D_e(1 + a_2\rho_{ij})\exp(-a_2\rho_{ij}) \quad (2)$$

$$V_{ijk}^{(3)} = D_e P(Q_1, Q_2, Q_3)\exp(-a_3Q_1) \quad (3)$$

式中 $\rho_{ij} = (r_{ij} - r_e)/r_e$, r_{ij} 为原子 i 与 j 间的核间距, r_e 为其平衡核间距. (3) 式中 P 为对称内坐标 Q_i 的函数, Q_i 定义为

$$\begin{bmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ Q_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sqrt{1/3} & \sqrt{1/3} & \sqrt{1/3} \\ 0 & \sqrt{1/2} & -\sqrt{1/2} \\ \sqrt{2/3} & -\sqrt{1/6} & -\sqrt{1/6} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_1 \\ \rho_2 \\ \rho_3 \end{bmatrix} \quad (4)$$

现在 P 取以下形式.

1995-09-11 收到初稿, 1995-12-06 收到修改稿. 联系人: 许宗荣.

$$P = c_0 + c_1 Q_1 + c_2 Q_1^2 + c_3(Q_2^2 + Q_3^2) + c_4 Q_1^3 + c_5 Q_1(Q_2^2 + Q_3^2) + c_6(Q_3^3 - 3Q_3 Q_2^2) \\ + c_7 Q_1^4 + c_8 Q_1^2(Q_2^2 + Q_3^2) + c_9(Q_2^2 + Q_3^2)^2 + c_{10} Q_1(Q_3^3 - 3Q_3 Q_2^2) \quad (5)$$

式中势能参数 $D_e=2.918\text{eV}$, $r_e=2.389\text{\AA}$, $a_2 = a_3=6.50$, $c_0=3.598$, $c_1=-11.609$, $c_2=13.486$, $c_3=-18.174$, $c_4=-5.570$, $c_5=79.210$, $c_6=-6.458$, $c_7=23.383$, $c_8=-111.809$, $c_9=9.705$, $c_{10}=38.297$.

使用 LJM 函数, 应用分子动力学 (MD) 模拟技术优化 Si_3 与 Si_4 的结构. Si_3 存在三个稳定结构, 构型为 D_{3h} , C_{2v} 与 $D_{\infty h}$. 其中构型 D_{3h} 与 C_{2v} 的电子态为 $^3A_2'$ 与 1A_1 . $D_{\infty h}$ 构型能量较高. 另外优化过程中还发现存在两个过渡态几何, 构型皆为 C_{2v} . 按 LJM 函数优化 Si_4 几何, 唯一的稳定几何为 D_{4h} 构型, 同时存在一个 D_{2d} 构型的过渡态. 按 *ab initio* 计算结果, 稳定几何应为 D_{2h} 构型. D_{4h} 构型由于 Jahn-Teller 效应, 它应为过渡态构型.

团簇的简正振动分析由势能函数 (1) 所确定的二阶力场求出. $\text{Si}_4(D_{4h})$ 有 6 个简正振动模式, 其振动频率依次为 740.1485 , 523.9544 , 523.9544 , 467.7439 , 290.9013 , 12.5226 cm^{-1} . $\text{Si}_3(D_{3h})$ 有 3 个简正振动模式, 其振动频率分别为 832.9243 , 55.1948 , 55.1948 cm^{-1} .

反应动力学采用准经典轨线方法^[6], 在指定初始相对平动能 E_t 后, 团簇初始相对方位及团簇振动、转动位相均按 Monte Carlo 方法随机选取. 在初始条件确定后, 反应体系中各个原子的运动服从 Hamilton 运动方程. 方程求解使用 Runge-Kutta-Gill 方法与 Adams-Moulton 方法联合数值积分求解.

2 计算结果与讨论

本文研究了 Si_4+Si_3 的以下两个反应: 第一个反应为反应物分子 Si_4 第一振动模 (频率 740.1485 cm^{-1}) 量子数 $n_1=5$ 的振动激发态与振动基态 Si_3 的反应, 记为 $\text{Si}_4(n_1=5)+\text{Si}_3$; 第二个反应为反应物分子 Si_3 第一振动模 (频率 832.9243 cm^{-1}) 量子数 $n'_1=5$ 的振动激发态与振动基态 Si_4 的反应, 记为 $\text{Si}_4+\text{Si}_3(n'_1=5)$.

计算结果列于表 1、表 2 与图 1 与图 2 中. 为了比较也列出了 Si_4+Si_3 的计算结果. 所得结果有下述显著特点.

表 1 各反应通道的最大碰撞参数 $b_{\text{max}}/\text{\AA}$
Table 1 Impact parameters $b_{\text{max}}/\text{\AA}$ for the reactive channels

Product channel	Reactant channel		
	$\text{Si}_4(n_1=5)+\text{Si}_3$	$\text{Si}_4+\text{Si}_3(n'_1=5)$	Si_4+Si_3
Si_6+Si	6.35	6.35	6.35
Si_5+Si_2	7.14	7.41	7.14
Si_5+2Si	5.82	5.82	4.23
$\text{Si}_4+\text{Si}_2+\text{Si}$	4.23	3.70	0.00
$2\text{Si}_3+\text{Si}$	2.12	0.00	0.00
Si_3+2Si_2	1.59	2.65	0.00

(1) 在一定的 E_t 值下, 反应几率 P_r 与 b 的关系不满足余弦函数关系, 这与一般的气相分子间反应明显不同. 在三种反应物通道中, 生成产物为 Si_6+Si 的 P_r 值随 b 增大而减小, 而生成 Si_5+Si_2 的 P_r 对 b 的曲线有一极大值约在 $b \approx 4.23 \text{\AA}$ 处. 产物通道是开放型的, 主要由能量因素起作用, 这在小碰撞参数时尤为明显. 这时小的原子团簇反应的产物主要为生成一个较小团簇与一个较大的原子团簇, 符合非完全聚合机理. 这可能是较大原子团簇生长的主要过程.

表 2 各反应通道的反应截面 $\sigma_r/\text{\AA}$

Table 2 Reactive cross section, $\sigma_r/\text{\AA}$, for the reactive channels

Product channel	Reactant channel		
	$\text{Si}_4(n_1=5)+\text{Si}_3$	$\text{Si}_4+\text{Si}_3(n'_1=5)$	Si_4+Si_3
Si_6+Si	50.8851	46.7890	58.85
Si_5+Si_2	38.9053	37.7369	38.67
Si_5+2Si	2.4837	2.8296	0.90
$\text{Si}_4+\text{Si}_2+\text{Si}$	0.3441	0.5065	0.00
$2\text{Si}_3+\text{Si}$	0.0282	0.0000	0.00
Si_3+2Si_2	0.0099	0.5498	0.00

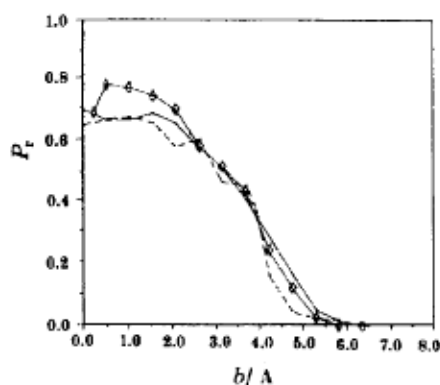


图 1 反应产物为 Si_6+Si 的反应几率对碰撞参数的关系图 $E_t=5\text{eV}$

Fig.1 Reactive probability P_r of product Si_6+Si vs. impact parameter b ($E_t=5\text{eV}$)

○ reactant Si_4+Si_3
 - - reactant $\text{Si}_4(n_1=5)+\text{Si}_3$
 · · · reactant $\text{Si}_4+\text{Si}_3(n'_1=5)$

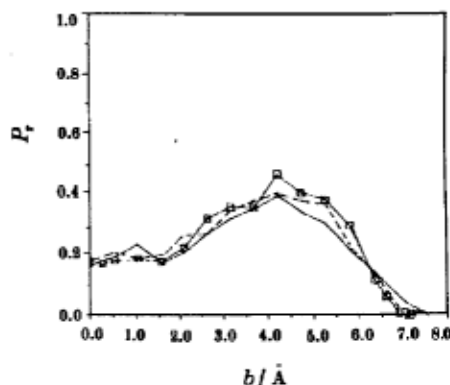


图 2 反应产物为 Si_5+Si_2 的反应几率对碰撞参数的关系图 $E_t=5\text{eV}$

Fig.2 Reactive probability P_r of product Si_5+Si_2 vs. impact parameter b ($E_t=5\text{eV}$)

○ reactant Si_4+Si_3
 - - reactant $\text{Si}_4(n_1=5)+\text{Si}_3$
 · · · reactant $\text{Si}_4+\text{Si}_3(n'_1=5)$

(2) 参与反应的团簇处于振动激发态时, 产物通道为 Si_6+Si 及 Si_5+Si_2 受影响较小. 这表现为反应几率 P_r 与 b 的关系极为相似, 还表现为最大碰撞参数 b_{max} 值与反应截面 σ_r 变化也不大.

(3) 参与反应的团簇处于振动激发态时, 有利于产物通道 Si_5+2Si , $\text{Si}_4+\text{Si}_2+\text{Si}$, $2\text{Si}_3+\text{Si}$, 及 Si_3+2Si_2 , 即产物倾向于形成更小因而更多的碎片.

以上现象反映出: 反应物团簇的振动激发, 促进反应从非完全聚合机理逐渐转化为深度非弹性碰撞过程. 这种类似行为已为最近的 $\text{C}_{60}+\text{C}_{60}$ 碰撞实验观察到^[4], 很可能这具有一定的普遍意义. 若如此, 则将可能通过控制反应物的振动激发来有目的地控制产物通道.

参 考 文 献

- 1 Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, *et al.* *Nature*, **1985**, **318**:162
- 2 Weltner Jr W, van Zee R J. *Chem. Phys.*, **1989**, **89**:1713
- 3 Schmidt R, Seifert G, Lutz H O. *Phys. Lett. A*, **1991**, **158**:231
- 4 Campbell E E B. *Phys. Rev. Lett.*, **1993**, **70**:263
- 5 Liu L, Cheng K, Li Y. *Chin. Phys. Lett.*, **1993**(10): 720
- 6 俞华根, 许宗荣, 程汲源. *科学通报*, **1994**, **39**(18): 1672
- 7 Li S, Johnston R L, Murrell J N. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1992**, **88**:1229

Reactive Dynamics for $\text{Si}_4 + \text{Si}_3$: Influences of Vibrationally Excited State to Reaction

Xu Zongrong Gao Yanling

(*Institute of Atomic and Molecular Sciences, Sichuan Union University, Chengdu 610065*)

Abstract Using the quasiclassical trajectory method, the influences of the vibrationally excited state of reactant cluster in $\text{Si}_4 + \text{Si}_3$ have been studied. The reactive cross sections for each channel in reaction $\text{Si}_4 + \text{Si}_3$, $\text{Si}_4(n_1=5) + \text{Si}_3$ and $\text{Si}_4 + \text{Si}_3(n'_1=5)$ have been calculated and the results show that the cluster(s) in the vibrationally excited state(s) is in favor of the deeply inelastic collision. One can control the product channels by means of controlling the vibrational excitation of the reactant channel.

Keywords: Si_n cluster, Clusters reactive dynamics, Reactive cross section