

$O^+ + H_2$ 及其同位素取代反应的立体动力学研究*

刘新国[†] 孙海竹 刘会荣 张庆刚

(山东师范大学物理与电子科学学院, 济南 250014)

(2010 年 1 月 5 日收到; 2010 年 1 月 26 日收到修改稿)

运用准经典轨线方法, 基于 RODRIGO 势能面, 对碰撞能为 20 kcal/mol 时, $O^+ + H_2$ 及其同位素取代反应的立体动力学性质进行了理论研究, 对 $k \cdot j'$ 两矢量相关和 $k \cdot k' \cdot j'$ 三矢量相关的分布函数、极化微分反应截面, 以及产物转动取向参数进行了详细的讨论. 结果表明, $O^+ + H_2 \rightarrow OH^+ + H$, $O^+ + DH \rightarrow OD^+ + H$ 和 $O^+ + TH \rightarrow OT^+ + H$ 反应的立体动力学性质对体系的质量因数非常敏感.

关键词: 立体动力学, 准经典轨线方法, 矢量相关, 极化微分反应截面

PACC: 3425, 3450L, 7920N, 7115Q

1. 引 言

作为经典的离子-分子反应 $O^+ + H_2 \rightarrow OH^+ + H$ 及其同位素取代反应, 在星际化学^[1]、地球电离层^[2]等中有着极其重要的作用. 在密集的星际云层中, $O^+ + H_2 \rightarrow OH^+ + H$ 的反应起了重要的作用^[3].

立体化学动力学主要研究反应过程中的矢量性质, 比如: 反应物与产物的相对速度方向、角动量取向、以及这些矢量间的相互关系. 矢量性质的重要性在于化学反应从本质上来说是各向异性的, 这种各向异性由控制原子间相互作用及联系反应物与产物的势能面诱导产生. 可以得到微观反应的更加详细的动力学信息, 从而加深对反应机理的了解, 因此矢量性质的研究成为了现今化学反应动力学的又一热点^[4-26].

在 2004 年, Rodrigo^[27] 等构建了 $O^+ + H_2$ 反应的精确势能面 (potential energy surface, PES) 后, 基于此势能面, 出现了很多关于 $O^+ + H_2$ 反应的理论研究. Rodrigo^[3] 等用准经典轨线的方法研究了 $O^+ + H_2 \rightarrow OH^+ + H$ 反应的反应散射截面、最大碰撞参数和反应概率及其同位素 D_2 , HD 取代反应, 理论结果与 Burley^[28] 等的实验结果基本一致. 随后, Rodrigo 等人用超球面紧耦合^[29] (the close-coupling hyperspherical

, CCH) 的方法研究了 $O^+ + H_2 (v=0, j=0) \rightarrow OH^+ + H$ 反应的积分反应截面并与准经典轨线 (QCT) 积分反应截面进行了比较. 2006 年 Rodrigo 等人又用含时波包量子散射方法^[30] 研究了 $O^+ + H_2 (v=0, j=0) \rightarrow OH^+ + H$ 及其同位素 D_2 , HD 取代反应.

为了获得 $O^+ + H_2$ 反应体系的相同位置上 H 原子同位素取代反应的理想立体动力学信息, 本文运用准经典轨线的方法对 $O^+ + H_2$, $O^+ + DH$ 和 $O^+ + TH$ 反应的矢量相关性进行了详细的研究. 在计算过程中, 碰撞能为 20 kcal/mol (1 cal = 4.184 J) 时同位素效应最为明显, 通过比较三个反应体系的立体动力学性质, 得出了一些有意义的结论.

2. 理 论

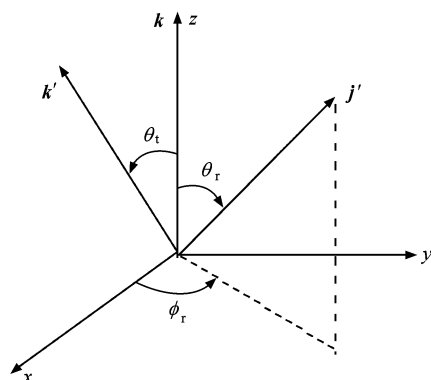
2.1. 矢量相关函数分布

在计算的过程中, 选用质心坐标系来描述 k 和 k' 的分布: 反应物相对速度 k 平行于 z 轴, y 轴垂直于含有反应物相对速度 k 和产物相对速度 k' 的 XZ 平面, θ_r 和 φ_r 分别表示产物转动角动量 j' 的极角和方位角.

描述原子-双原子分子反应中 k 和 j' 两矢量相关的函数 $P(\theta_r)$ 的分布在质心坐标系下可以展开为

* 国家自然科学基金 (批准号: 10504017, 10874104), 教育部科学技术研究重点项目 (批准号: 206093) 和山东省自然科学基金 (批准号: Z2007A05), 山东省优秀中青年科学家奖励基金 (批准号: 2008BS01013) 资助的课题.

[†] E-mail: liuxinguo@sdu.edu.cn

图1 描述 k, k' 和 j' 分布的质心坐标系

Legendre 多项式^[10]

$$P(\theta_r) = \frac{1}{2} \sum_k (2k+1) a_0^{(k)} P_k(\cos\theta_r), \quad (1)$$

在上式的计算中, 展开系数

$$\begin{aligned} a_0^{(k)} &= \int_0^\pi P(\theta_r) P_k(\cos\theta_r) \sin\theta_r d\theta_r \\ &= \langle P_k(\cos\theta_r) \rangle, \end{aligned} \quad (2)$$

称为定向系数(odd)或取向系数(even)。

描述 k, k' 和 j' 三矢量相关的函数 $P(\phi_r)$ 分布可以用傅里叶级数展开

$$\begin{aligned} P(\phi_r) &= \frac{1}{2\pi} \left(1 + \sum_{\text{even}, n \geq 2} a_n \cos n\phi_r \right. \\ &\quad \left. + \sum_{\text{odd}, n \geq 1} b_n \sin n\phi_r \right), \end{aligned} \quad (3)$$

其中 a_n 和 b_n 可以分别有 $a_n = 2\langle \cos n\phi_r \rangle$ 和 $b_n = 2\langle \sin n\phi_r \rangle$ 计算得出。为了保证收敛性, 在计算的过程中, $P(\phi_r)$ 展开到 $n=24$ 。

2.2. 产物转动角动量的空间分布

在质心坐标系下, 通常用角 θ_r 和 ϕ_r 定义 j' 的方向, 产物转动角动量 j' 的空间分布可用如下公式展开^[17]。

$$\begin{aligned} P(\theta_r, \phi_r) &= \frac{1}{4\pi} \sum_{kq} [k] a_q^k C_{kq}(\theta_r, \phi_r)^* \\ &= \frac{1}{4\pi} \sum_k \sum_{q \geq 0} [a_{q\pm}^k \cos q\phi_r \\ &\quad - a_{q\mp}^k \sin q\phi_r] C_{kq}(\theta_r, 0), \end{aligned} \quad (4)$$

其中 $C_{kq}(\theta_r, \phi_r)$ 表示修正的球谐函数, k 为偶数和奇数时参数 a_q^k 分别用下面的公式估计:

$$a_{q\pm}^k = 2\langle C_{k|q|}(\theta_r, 0) \cos q\phi_r \rangle, \quad k \text{ 为偶数}, \quad (5)$$

$$a_{q\mp}^k = 2i\langle C_{k|q|}(\theta_r, 0) \sin q\phi_r \rangle, \quad k \text{ 为奇数}, \quad (6)$$

在计算中, $P(\theta_r, \phi_r)$ 展开到 $k=7$ 就可以得到较好

的收敛结果。

2.3. 极化微分反应截面 (polarization dependent differential cross sections)

联系 k, k' 和 j' 三矢量的角分布函数可以写为^[13]

$$P(\omega_i, \omega_r) = \sum_{kq} \frac{[k]}{4\pi} \frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma_{kq}}{d\omega_i} C_{kq}(\theta_r, \phi_r)^* \quad (7)$$

上式中, $[k] = 2k+1$, $\omega_i = \theta_i, \phi_i$ 和 $\omega_r = \theta_r, \phi_r$. σ 表示积分反应截面, $C_{kq}(\theta_r, \phi_r)$ 是修正的球函数, $\frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma_{kq}}{d\omega_i}$ 是广义极化微分反应截面 (PDDCSs). 可进一步写为

$$\frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma_{kq\pm}}{d\omega_i} = \sum_{k_1} \frac{[k_1]}{4\pi} S_{kq\pm}^{k_1} C_{k_1q}(\theta_i, 0), \quad (8)$$

其中

$$\begin{aligned} [k_1] &= 2k_1 + 1, \quad k_1 \geq q, \\ S_{kq\pm}^{k_1} &= \langle C_{k_1q}(\theta_i, 0) C_{kq}(\theta_r, 0) \\ &\quad \times [(-1)^q e^{iq\phi_r} \pm e^{-iq\phi_r}] \rangle. \end{aligned} \quad (9)$$

尖括号表示对所有角度求平均。

在很多光诱导的双分子反应的实验中, 人们只对 $k=0$ 和 $k=2$ 的极化分量感兴趣, 因此我们计算了 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_i)$, $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_i)$, $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_i)$ 和 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_i)$ 四个极化微分反应截面。为保证收敛, 在计算中, 极化微分反应截面展开到 $k_1=7$ 。

2.4. 产物转动取向参数

在质心坐标系下, 产物的转动角动量 j' 可以方便地用 Legendre 多项式来展开^[22]

$$f(\theta_r) = \sum_n a_n P_n(\cos\theta_r), \quad (10)$$

其中 $n=0, 1, 2, 3, \dots$, θ_r 是反应物相对速度 k 和产物的转动角动量 j' 的夹角。

当 $n=1, 2$ 时

$$\langle P_1(j' \cdot k) \rangle = \langle \cos\theta_r \rangle, \quad (11)$$

$$\langle P_2(j' \cdot k) \rangle = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\theta_r - 1 \rangle, \quad (12)$$

其中, 尖括号表示对所有 $P_1(j' \cdot k)$ 和 $P_2(j' \cdot k)$ 的平均, $\langle P_2(j' \cdot k) \rangle$ 称为二阶取向参数。

2.5. 准经典轨线计算

在 RODRIGO 势能面上, 采用准经典轨线 (QCT) 的方法, 应用韩克利研究小组提供的计算程

序^[10-13],在反应物分子的振动和转动量子数为 $v = 0$ 和 $j = 0$ 时,对反应 $O^+ + H_2$ 及其同位素取代反应进行了详细的研究. 计算时,选择碰撞能为 20 kcal/mol,反应物相对速度 \mathbf{k} 与产物的转动角动量 \mathbf{j}' 的夹角 θ_r 从 0° 到 180° ;描述反应物相对速度 \mathbf{k} 、产物相对速度 \mathbf{k}' 和产物的转动角动量 \mathbf{j}' 三矢量相关的 ϕ_r 从 0° 到 360° ;积分步长为 0.001 ps,运行轨线 20000 条;反应中 O^+ 离子与 HH, DH, TH 分子质心之间的距离均为 12.000 Å;三个反应的最大碰撞参数 b_{\max} 分别为 1.567, 1.370, 1.300 Å.

3. 结果与分析

在碰撞能为 20 kcal/mol 时计算了 $O^+ + H_2 \rightarrow OH^+ + H$ 、 $O^+ + DH \rightarrow OD^+ + H$ 和 $O^+ + TH \rightarrow OT^+ + H$ 三个反应. 图 2 中描述了 $O^+ + H_2 \rightarrow OH^+ + H$ 反应的反应物相对速度矢量 \mathbf{k} 和产物的转动角动量矢量 \mathbf{j}' 两矢量相关的函数 $P(\theta_r)$, $\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{j}'$ 三矢量相关的 $P(\phi_r)$ 以及 $P(\theta_r, \phi_r)$ 的分布.

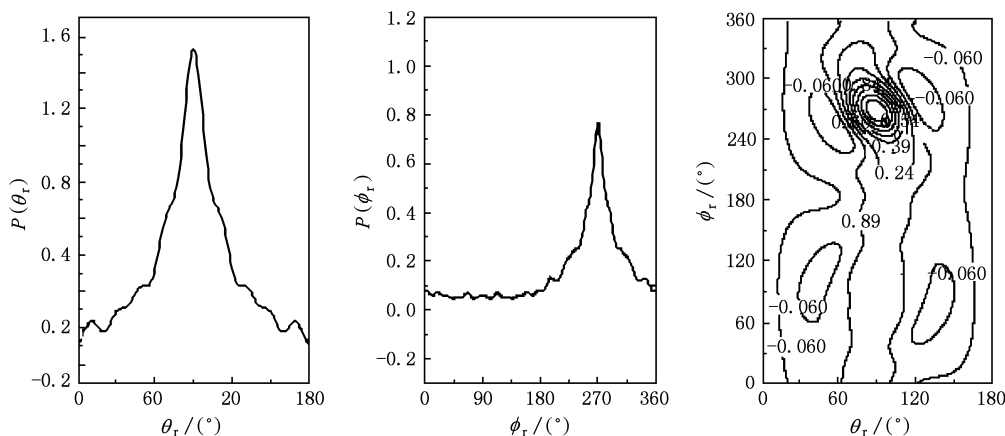


图 2 $O^+ + H_2 \rightarrow OH^+ + H$ 反应中函数 $P(\theta_r)$ 、 $P(\phi_r)$ 以及 $P(\theta_r, \phi_r)$ 的分布

从图中可以看出,反应物相对速度矢量 \mathbf{k} 和产物的转动角动量矢量 \mathbf{j}' 两矢量相关的函数 $P(\theta_r)$ 在 $\theta_r = 90^\circ$ 时,存在一个极大值,具有很强的取向,在图 2(b)中, $\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{j}'$ 三矢量相关的 $P(\phi_r)$ 的分布在 270° 时存在一个峰值,说明了在质心坐标系下,有很强的定向效应. 图 2(c)描述了 $O^+ + H_2 \rightarrow OH^+ + H$ 反应对应的产物转动角动量 \mathbf{j}' 的空间分布 $P(\theta_r, \phi_r)$, 它的分布与图 2(a), (b)是一致的.

图 3 是三个反应的反应物相对速度矢量 \mathbf{k} 和产物的转动角动量矢量 \mathbf{j}' 两矢量相关的函数 $P(\theta_r)$ 的分布. 从图中可以看到,三个反应 $P(\theta_r)$ 分布在 $\theta_r = 90^\circ$ 时都存在个极大的峰值,而且分布关于 90° 对称. 由此可以推断,产物转动角动量矢量 \mathbf{j}' 在垂直于反应物相对速度矢量 \mathbf{k} 的方向上有着强烈的取向分布. 但是,图中明显看出三个反应的取向程度不同,随着取代原子质量的增大在 $\theta_r = 90^\circ$ 的峰值逐渐降低, $O^+ + H_2$ 反应的取向程度最大,峰值最高; $O^+ + DH$ 反应的取向程度次之; $O^+ + TH$ 反应的取向程度最弱,峰值最低. 描述反应产物极化的一个最简单的方式是利用质心坐标系中的产物转动角动量取

向参数 $\langle P_2(\mathbf{j}' \cdot \mathbf{k}) \rangle$ ^[15]. 图 3 中 $P(\theta_r)$ 分布与表 1 所示的三个反应对应的取向参数 $\langle P_2(\mathbf{j}' \cdot \mathbf{k}) \rangle$ 是一致的.

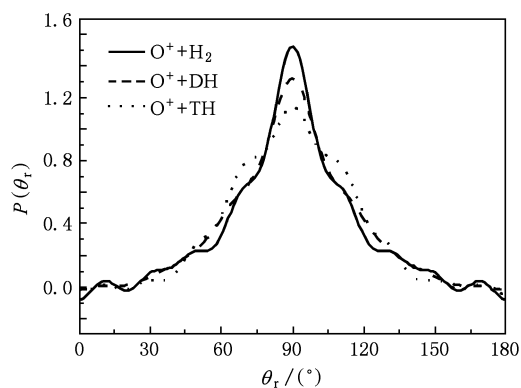


图 3 $O^+ + H_2 \rightarrow OH^+ + H$ 、 $O^+ + DH \rightarrow OD^+ + H$ 和 $O^+ + TH \rightarrow OT^+ + H$ 三个反应的 $\mathbf{k}-\mathbf{j}'$ 两矢量相关的 $P(\theta_r)$ 分布

对于 $A + BC \rightarrow AB + C$ 反应, $\mathbf{k}-\mathbf{j}'$ 两矢量相关的 $P(\theta_r)$ 分布对两个因素较为敏感:一是势能面的结构特征;另一个是质量因子 $\cos^2 \beta = m_A m_C / (m_A + m_B)(m_B + m_C)$ ^[10,11,13]. 在计算过程中三个反应基

于同一个势能面,因此 $P(\theta_r)$ 分布的差异是由不同质量因子产生的. 结果表明,质量因子的增加增强了产物转动角动量 j' 的各向异性分布. 从表 1 可以看出, $O^+ + H_2 \rightarrow OH^+ + H$, $O^+ + DH \rightarrow OD^+ + H$ 和 $O^+ + TH \rightarrow OT^+ + H$ 三个反应的质量因子依次降低,质量因子与三个反应 $P(\theta_r)$ 分布一一对应.

表 1 反应的产物转动角动量取向参数及质量因子

反应体系	$\langle P_2(j' \cdot k) \rangle$	$(\cos^2\beta)$
$O^+ + H_2$	-0.3308	0.4704
$O^+ + DH$	-0.3209	0.2963
$O^+ + TH$	-0.3174	0.2118

为了更好的反映同位素效应,在图 4 中分别给出了描述三个反应的 $k-k'-j'$ 三矢量相关的 $P(\phi_r)$ 分布.

由图 4 发现三个反应中 $k-k'-j'$ 三矢量相关的

$P(\phi_r)$ 的分布并不关于 $\phi_r = \pi$ 对称,在 $O^+ + H_2$ 及其同位素取代反应的 $P(\phi_r)$ 的分布在 $\phi_r = 270^\circ$ 时都存在一个峰值,这说明了,在质心坐标系中,产物的转动角动量 j' 有一定的定向效应. 从三个图中还可以看出,随着取代原子的质量的增加, $P(\phi_r)$ 的分布在 $\phi_r = 270^\circ$ 的峰值逐渐降低,并且域宽逐渐增加,由此推断, $P(\phi_r)$ 的分布对反应体系的质量因子非常敏感. 根据瞬时碰撞模型^[16],产物分子的转动角动量 j' 表示为: $j' = L \sin^2\beta + j \cos^2\beta + J_1 m_B / m_{AB}$, L 是反应物轨道角动量, j 表示反应物转动角动量, $J_1 = \sqrt{\mu_{BC} R} (r_{AB} \times r_{CB})$ (r_{AB} 和 r_{CB} 是 B 原子分别指向 A 原子和 C 原子的单位矢量, μ_{BC} 是 BC 分子的约化质量,而 R 指排斥能),在化学键断裂与重新形成的过程中, $L \sin^2\beta + j \cos^2\beta$ 项是对称的,但由于 $J_1 m_B / m_{AB}$ 中排斥能的作用,导致了产物分子的定向效应.

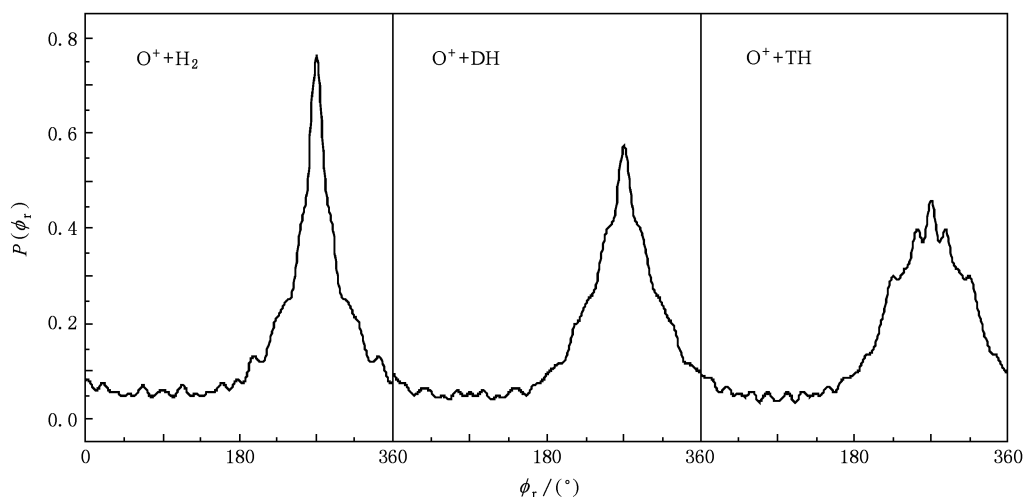


图 4 $O^+ + H_2 \rightarrow OH^+ + H$, $O^+ + DH \rightarrow OD^+ + H$ 和 $O^+ + TH \rightarrow OT^+ + H$ 三个反应的 $k-k'-j'$ 三矢量相关的 $P(\phi_r)$ 分布

图 5 中分别给出了 $O^+ + H_2 \rightarrow OH^+ + H$, $O^+ + DH \rightarrow OD^+ + H$ 和 $O^+ + TH \rightarrow OT^+ + H$ 三个反应对应的产物转动角动量 j' 的空间分布函数 $P(\theta_r, \phi_r)$ 的图形.

由图 5 可以看出函数 $P(\theta_r, \phi_r)$ 在 $(90^\circ, 270^\circ)$ 附近有明显的分布,但三者的峰值不同. $O^+ + H_2$ 及其他的同位素取代反应的 $P(\theta_r, \phi_r)$ 的分布图与图 3 中反应的 $k-j'$ 两矢量相关的 $P(\theta_r)$ 的分布和图 4 中三个反应的 $k-k'-j'$ 三矢量相关的 $P(\phi_r)$ 的分布是一致的.

极化微分反应截面描述了 $k-k'-j'$ 三矢量相关以及产物分子离子 $OH^+ / OD^+ / OT^+$ 的散射方向^[19].

图 6 中描述了三个反应的 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_1)$, $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_1)$, $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_1)$ 和 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_1)$ 四个极化微分反应截面. PDDCS $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_1)$ 是一个简单的微分截面,它只描述了 $k-k'$ 两矢量的相关或者说是产物的散射方向,而与 j' 的定向和取向没有联系. 从图中可以看出,四个极化微分反应截面呈现不同的分布, $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_1)$ 主要表现为后向散射,并且随着取代原子的质量的增加,其散射增强. PDDCS $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_1)$ 与二阶 Legendre moment $\langle P_2(\cos\theta_r) \rangle$ 的期望值有关^[10], 它的意义在于反映了 j' 在垂直于 k 的方向上有强烈的取向,

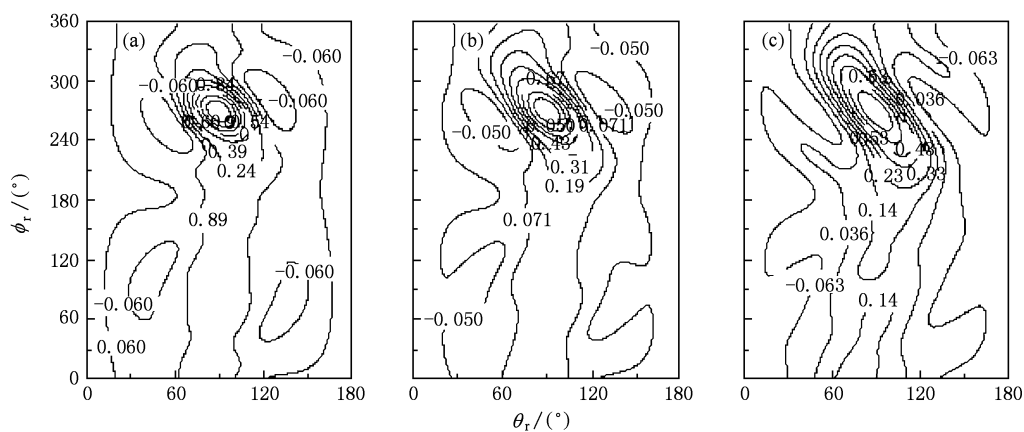


图5 $O^+ + H_2 \rightarrow OH^+ + H$, $O^+ + DH \rightarrow OD^+ + H$ 和 $O^+ + TH \rightarrow OT^+ + H$ 三个反应的 $P(\theta_r, \phi_r)$ 分布 (a) $O^+ + H_2 \rightarrow OH^+ + H$; (b) $O^+ + DH \rightarrow OD^+ + H$; (c) $O^+ + TH \rightarrow OT^+ + H$

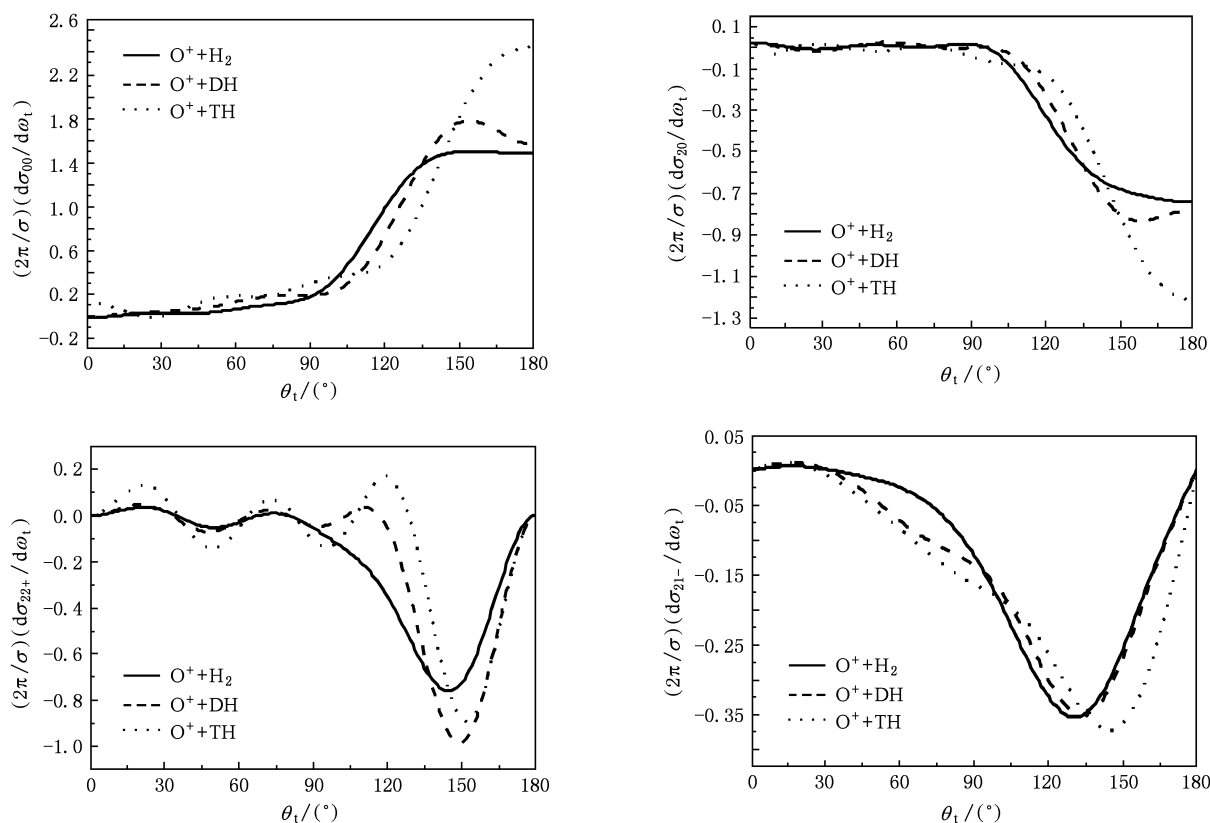


图6 $O^+ + H_2 \rightarrow OH^+ + H$, $O^+ + DH \rightarrow OD^+ + H$ 和 $O^+ + TH \rightarrow OT^+ + H$ 三个反应中的四个极化微分反应截面

由图可以看出 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_1)$ 呈现与 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_1)$ 相反的趋势. 对于 $q \neq 0$ 的 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_1)$ 和 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_1)$ 分布, 在前向和后向散射的极限情形下 ($\theta_1 = 0^\circ$ 和 $\theta_1 = 180^\circ$), 两者的值恒为 0, 都没有散射, 而在 $\theta_1 = 0^\circ$ 和 180° 之间随着散射角的不同发生了散射现象. $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_1)$ 在整个散射角范围内都是负值, 暗示了产物沿 y 轴方向有明显的取向. 极化微分

反应截面 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_1)$ 和 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_1)$ 的意义在于反映出产物的侧向和后向散射的各向异性. 由图 6 可见, 三个反应 $O^+ + HH$, $O^+ + DH$ 和 $O^+ + TH$ 的 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_1)$ 和 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_1)$ 分布呈现相似的极化趋势, 分别在 145° — 152° 和 130° — 145° 之间各存在一个强烈的产物极化. 除此之外, 从四个图中可以看出, 随着取代原子的不同, 极化微分反应截面也随之发生

了相应的变化,可见质量因子对极化微分反应截面有一定的影响.

4. 结 论

本文在 RODRIGO 势能面上,采用准经典轨线的方法计算了碰撞能为 20 kcal/mol 时, $O^+ + H_2 \rightarrow OH^+ + H$, $O^+ + DH \rightarrow OD^+ + H$ 和 $O^+ + TH \rightarrow OT^+ + H$ 三个反应的反应物相对速度矢量 \mathbf{k} 和产物的转动角动量矢量 \mathbf{j}' 两矢量相关的函数 $P(\theta_r)$, $\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{j}'$ 三矢量

相关的 $P(\phi_r)$ 以及 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_l)$, $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_l)$, $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_l)$ 和 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_l)$ 四个极化微分反应截面的分布. 计算结果表明,随着质量因子的减小, $\mathbf{k}-\mathbf{j}'$ 两矢量相关的函数 $P(\theta_r)$ 在 $\theta_r = 90^\circ$ 时的峰值逐渐降低,取向程度变弱. $\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{j}'$ 三矢量相关的 $P(\phi_r)$ 在 $\phi_r = 270^\circ$ 时的峰值也随着质量因子的减小而降低,其域宽增大. 极化微分反应截面也随着质量因子的变化发生了变化. 由此说明, $O^+ + H_2$ 及其同位素取代反应的立体动力学性质对体系的质量因子非常敏感.

- [1] Duley W W, Williams D A 1984 *Interstellar Chemistry* (New York, Academic) p86
- [2] Ng C Y 2002 *J. Phys. Chem. A* **106** 5953
- [3] Rodrigo M, Sierra J D, Miguel G 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 174312
- [4] Xu W W, Liu X G, Zhang Q G 2008 *Mol. Phys.* **106** 14
- [5] Xu W W, Liu X G, Luan S X, Sun S S, Zhang Q G 2009 *Chin. Phys. B* **18** 339
- [6] Xu W W, Liu X G, Luan S X, Zhang Q G 2009 *Chem. Phys.* **355** 21
- [7] Aoiz F J, Herrero V J, Saez-Rabanos V 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 7423
- [8] Case D E, McClelland G M, Herschbach D R 1978 *Mol. Phys.* **35** 541
- [9] Miranda M P, Clary D C 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 4509
- [10] Wang M L, Han K L, He G Z 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 5446
- [11] Wang M L, Han K L, He G Z 1998 *J. Phys. Chem. A* **102** 20204
- [12] Han K L, He G Z, Lou N Q 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 8699
- [13] Li W L, Wang M S, Yang C L, Liu W W, Sun C, Ren T Q 2007 *Chem. Phys.* **337** 93
- [14] Chu T S, Han K L 2008 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 2431
- [15] Chen M D, Han K L, Lou N Q 2002 *Chem. Phys. Lett.* **357** 483
- [16] Han K L, He G Z, Lou N Q 1989 *Chin. J. Chem. Phys.* **2** 323
- [17] Liu X Y, Li Q, Jiang G, Zhu Z H, Chen H D, Jin X X, Tang Y J 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2340 (in Chinese) [刘晓亚、李权、蒋刚、朱正和、陈涵德、金行星、唐永建 2000 物理学报 **49** 2340]
- [18] Xue W D, Zhu Z H, Ran M, Wang H Y, Zou L X, Sun Y 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2503 (in Chinese) [薛卫东、朱正和、冉鸣、王红艳、邹乐西、孙颖 2002 物理学报 **51** 2503]
- [19] Kong H, Liu X G, Xu W W, Liang J J, Zhang Q G 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 250 (in Chinese) [孔浩、刘新国、许文武、梁景娟、张庆刚 2009 物理学报 **58** 250]
- [20] Beauchamp J L 1975 *Interactions Between Ions and Molecules* edited by Ausloos P (New York, Plenum) p413
- [21] Zhang W Q, Cong S L, Zhang C H, Xu X S, Chen M D 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 4192
- [22] Chen M D, Han K L, Lou N Q 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 4463
- [23] Kong H, Liu X G, Xu W W, Zhang Q G 2009 *Acta Phys. - Chem. Sin.* **25** 935 (in Chinese) [孔浩、刘新国、许文武、张庆刚 2009 物理化学学报 **25** 935]
- [24] Kong H, Liu X G, Xu W W, Zhang Q G 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 053102
- [25] Han K L, He G Z, Lou G Z 1993 *Chin. Chem. Lett.* **4** 517
- [26] Duan L H, Zhang W Q, Xu X S, Cong S L, Chen M D 2009 *Molecular Physics* **107** 2579
- [27] Rodrigo M, Judith M, Miguel G 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 4705
- [28] Burley J D, Ervin K M, Armentrout P B 1987 *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **80** 152
- [29] Rodrigo M, Lucas J M, Xavier G, Antonio A, Miguel G 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 144301
- [30] Rodrigo M, Sierra J D, Stephen K Gray, Miguel G 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 164305

Stereodynamics study of $O^+ + H_2$ reaction and its isotopic variants*

Liu Xin-Guo[†] Sun Hai-Zhu Liu Hui-Rong Zhang Qing-Gang

(College of Physics and Electronics, Shandong Normal University, Jinan 250014, China)

(Received 5 January 2010; revised manuscript received 26 January 2010)

Abstract

The stereodynamics in the chemical reaction $O^+ + H_2$ and its isotopic variants at a collision energy of 20 kcal/mol are investigated by using the quasi-classical trajectory (QCT) method on RODRIGO surface. The correlated $k-j'$, $k-k'-j'$ angular distributions, polarization-dependent differential cross sections (PDDCSs) and the product rotational alignment are discussed in detail. The calculations indicate that the stereodynamic properties of the reactions of $O^+ + H_2 \rightarrow OH^+ + H$, $O^+ + DH \rightarrow OD^+ + H$ and $O^+ + TH \rightarrow OT^+ + H$ are sensitive to the mass factor and the repulsive energy of diatomic molecule.

Keywords: stereodynamics, quasi-classical trajectory method, vector correlation, polarization dependent differential cross sections (PDDCSs)

PACC: 3425, 3450L, 7920N, 7115Q

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10504017, 10874104), the Key Project of Chinese Ministry of Education, China (Grant No. 206093), the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. Z2007A05), the Scientific Research Award for the Excellent Middle-Aged and Young Scientists of Shandong Province, China (Grant No. 2008BS01013).

[†] E-mail: liuxinguo@sdu.edu.cn