

碰撞能和同位素取代对 $\text{H} + \text{BrF} \rightarrow \text{HBr} + \text{F}$ 反应 立体动力学影响的理论研究*

许 燕 赵 娟 王 军 刘 芳 孟庆田[†]

(山东师范大学物理与电子科学学院, 济南 250014)

(2009 年 9 月 20 日收到; 2010 年 1 月 8 日收到修改稿)

基于拟合得到的 London-Eyring-Polanyi-Sato 势能面, 运用准经典轨线方法对 $\text{H} + \text{BrF} \rightarrow \text{HBr} + \text{F}$ 反应的立体动力学性质进行了理论研究. 计算了反映矢量相关的角分布和对光诱导的双分子反应实验敏感的四个极化微分散射截面. 结果表明: 随着碰撞能的增加, 产物的转动极化变强, 并且产物的后向散射占主导地位. 通过比较 $\text{D} + \text{BrF} \rightarrow \text{DBr} + \text{F}$ 和 $\text{H} + \text{BrF} \rightarrow \text{HBr} + \text{F}$ 反应的产物极化, 揭示了明显的同位素效应.

关键词: 矢量相关, 碰撞能, 同位素效应

PACC: 3450L, 8220K

1. 引 言

反应 $\text{H} + \text{XY}$ (X, Y 代表卤族元素, 在化合物 XY 中, X 代表弱电负性的原子, Y 代表强电负性的原子) 不仅是典型轻-重-重质量形式组合的基元反应, 而且还包含了重要的 H 原子转移过程^[1]. 由于是放热反应, 并且产生的部分卤化物处于高振动激发态, 所以对于化学激光的产生也非常重要. 在分子动力学领域, 它是一类重要的研究对象.

过去的几十年里, 人们从理论和实验两方面对这类反应进行了深入的研究. 在实验方面, Brandt 和 Polanyi^[1] 利用红外化学发光技术研究了一系列的 $\text{H} + \text{XY}$ 反应, 观察到了 HY 产物能量的双峰分布; Bykhalo 等^[2] 用超外差电子自旋共振测量了 H, D 原子与 $\text{FCl}, \text{ICl}, \text{BrF}$ 分子的反应速率常数和每个反应中的两个通道的分支比. 在理论方面, Last 等^[3] 利用修正的“分子中的双原子”(diatoms-in-molecules) 方法计算了 $\text{H} + \text{XY}$ ($\text{FCl}, \text{ClBr}, \text{ClI}$) 体系的势能面和势能对键角的依赖关系. Sayós 等^[4] 采用准经典轨线(QCT)方法对 $\text{H} + \text{FCl} \rightarrow \text{F} + \text{HCl}$ 反应产物的角分

布和能量分布及同位素取代作了研究, 并发现产物主要是后向散射的. 近来, Kornweitz 和 Persky^[5] 构造了体系 FHCl, FHBr 和 FHI 的 London-Eyring-Polanyi-Sato (LEPS) 势能面, 并基于这些势能面进行了量子 and QCT 方法的计算, 计算结果和实验测量符合很好.

对原子-分子碰撞反应^[6-21], 无论是理论还是实验研究, 以前总是主要关注反应的一些标量性质, 例如速率常数、能量分布等等. 然而, 化学反应的矢量性质, 比如速度和角动量, 不仅大小直接与平动能和转动能相关, 而且对反应过程中的方向也进行了严格的定义, 所以只有把标量和矢量性质综合起来考虑才能给出完整的动力学信息. 在近几十年中, 随着实验技术的迅速发展, 人们对基元反应的立体动力学信息的兴趣激增, 但是到目前为止还没有人对 $\text{H} + \text{BrF} \rightarrow \text{HBr} + \text{F}$ 这个典型的轻-重-重质量组合基元反应的矢量性质进行过全面的研究. 基于文献[5]构造的 LEPS 势能面, 我们使用 QCT 方法研究了此反应的立体动力学性质, 分析了碰撞能 E_c 和同位素取代对立体动力学性质的影响.

* 国家自然科学基金(批准号: 10574083)、山东省自然科学基金(批准号: Y2006A23)和国家重点基础研究发展计划(批准号: 2006CB806000)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: qtmeng@sdnu.edu.cn

2. 理 论

2.1. 势能面

在 QCT 计算中采用的扩展 LEPS 势能面为

$$V(r_1, r_2, r_3) = Q_1 + Q_2 + Q_3 - (J_1^2 + J_2^2 + J_3^2 - J_1 J_2 - J_2 J_3 - J_1 J_3)^{1/2}. \quad (1)$$

这里

$$Q_i = ({}^1E_i + {}^3E_i)/2,$$

$$J_i = ({}^1E_i - {}^3E_i)/2,$$

其中 1E_i 为双原子 Morse 势, 3E_i 为反 Morse 势.

$${}^1E_i = D_i(\{1 - \exp[-\beta_i(r_i - r_i^0)]\}^2 - 1),$$

$${}^3E_i = {}^3D_i(\{1 + \exp[-\beta_i(r_i - r_i^0)]\}^2 - 1),$$

$${}^3D_i = D_i(1 - S_i)/2(1 + S_i). \quad (2)$$

这里 S 是可调参数, 下标 $i = 1, 2, 3$ 分别代表 BrF, HBr 和 HF. 势能面参数见表 1.

本文基于以上给出的势能面, 选取 836.8, 9204.8, 17572.8 J/mol 三个不同的能量点进行计算, 并且在碰撞能为 836.8 J/mol 时与同位素取代反应做了比较. 每一条轨线的总能量和总角动量守恒, 保证了数值计算的精确性. 对每一个反应, 积分步长选为 0.1 fs, 而运行轨线条数为 300000.

表 1 势能面参数

	F-Br	H-Br	H-F
$D_i/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	249.8685	378.3591	590.8436
β_i/nm^{-1}	22.110	18.090	22.180
R_0/nm	0.1759	0.1414	0.0917
S_i	0.1500	0.3500	0.6000

2.2. 产物的转动极化

本文用的是韩克利等^[11,12,17]建立的产物转动极化理论, 基于这个理论已经开展了一些研究工作^[18-23], 在此我们仅介绍与目前工作相关的内容. 在如图 1 所示的质心坐标系中, 反应物相对速度 \mathbf{k} 平行于 z 轴; 由反应物相对速度 \mathbf{k} 和产物相对速度 \mathbf{k}' 组成的平面 $x-z$ 是散射平面, 其两者之间的夹角 θ_t 为散射角; θ_r 和 ϕ_r 分别表示产物转动角动量 \mathbf{j}' 的极角和方位角.

描述原子-双原子分子反应中 \mathbf{k} 和 \mathbf{j}' 两矢量相关的函数分布 $P(\theta_r)$ 可以用一系列的 Legendre 多项式展开

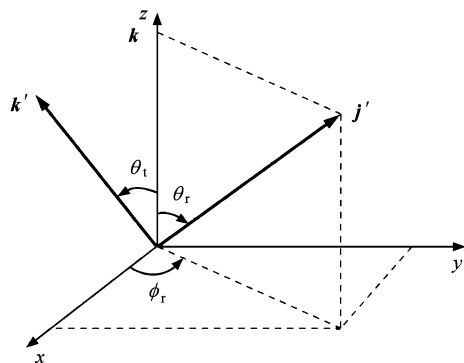


图 1 描述 \mathbf{k}, \mathbf{k}' 和 \mathbf{j}' 分布的质心坐标系

$$P(\theta_r) = \frac{1}{2} \sum_l (2l+1) a_0^{(l)} P_l(\cos\theta_r), \quad (3)$$

其中系数 a_0^l 又称为极化参数, 当 l 是偶数时称其为取向参数, l 是奇数时称其为定向参数.

描述 \mathbf{k}, \mathbf{k}' 和 \mathbf{j}' 三矢量相关的极角分布可以用角 ϕ_r 来表征. 极角 ϕ_r 的分布可以用傅里叶级数展开

$$P(\phi_r) = \frac{1}{2\pi} \left[1 + \sum_{2n \geq 2} a_{2n} \cos 2n\phi_r + \sum_{2n-1 \geq 1} b_{2n-1} \sin(2n-1)\phi_r \right], \quad (4)$$

其中 $n = 1, 2, 3, \dots$. 在计算中, $P(\theta_r)$ 和 $P(\phi_r)$ 分别展开到 $l = 18, n = 24$ 时就能得到理想的收敛结果.

描述反应中 \mathbf{k}, \mathbf{k}' 和 \mathbf{j}' 三矢量相关的角分布函数可以写为

$$P(\omega_t, \omega_r) = \sum_{mq} \frac{2m+1}{4\pi} \frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma_{mq}}{d\omega_t} \times C_{mq}(\theta_t, \phi_r)^*, \quad (5)$$

其中 $\frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma_{mq}}{d\omega}$ 是极化微分散射截面 (PDDCS). 在很多双分子反应的实验中, 人们只对 $m=0$ 和 $m=2$ 的 PDDCS 感兴趣. 为了方便与实验结果比较, 本文仅计算了 $\frac{2\pi}{\sigma} \frac{d\sigma_{00}}{d\omega}$, $\frac{2\pi}{\sigma} \frac{d\sigma_{20}}{d\omega}$, $\frac{2\pi}{\sigma} \frac{d\sigma_{22+}}{d\omega}$ 和 $\frac{2\pi}{\sigma} \frac{d\sigma_{21-}}{d\omega}$, 并且 PDDCS 展开到 $m=7$ 就能得到较好的收敛结果. 这里应用的是韩克利等^[11,12,17]发展起来的计算程序.

3. 结果及讨论

3.1. 碰撞能对反应立体动力学的影响

由 $\mathbf{k} \cdot \mathbf{j}' = \cos\theta_r$ 可知, $P(\theta_r)$ 分布能够描述 \mathbf{k} 和 \mathbf{j}'

两矢量相关(图2),而且它能够提供关于产物转动取向的信息.从图2可以看出, $P(\theta_r)$ 分布关于 $\theta_r = 90^\circ$ 对称并且在 $\theta_r = 90^\circ$ 处出现峰值,这表明产物转动角动量 \mathbf{j}' 在垂直于反应物相对速度方向有强烈的取向.虽然从图2看到随着能量的增加峰值越来越低,但是从整个 θ_r 的变化范围上考虑,取向效应却是增强的.由于增强的幅度不是很明显,从图2并不能直接看出,但这可以从产物转动取向参数 $\langle P_2(\cos\theta_r) \rangle$ 的值(即 $P_2(\cos\theta_r)$ 的期望值)得到.在给出的三种能量下, $\langle P_2(\cos\theta_r) \rangle$ 的值依次是 -0.078 , -0.091 及 -0.105 . $P_2(\cos\theta_r)$ 是(3)式中很重要的因子,当其越趋向于 -0.5 时,产物转动角动量 \mathbf{j}' 就越倾向垂直于反应物相对速度的方向极化.

由于 ϕ_r 是 $\mathbf{k}-\mathbf{k}'$ 平面和 $\mathbf{k}-\mathbf{j}'$ 平面之间的夹角,所以 $P(\phi_r)$ 分布不仅能够描述 \mathbf{k} , \mathbf{k}' 和 \mathbf{j}' 三矢量

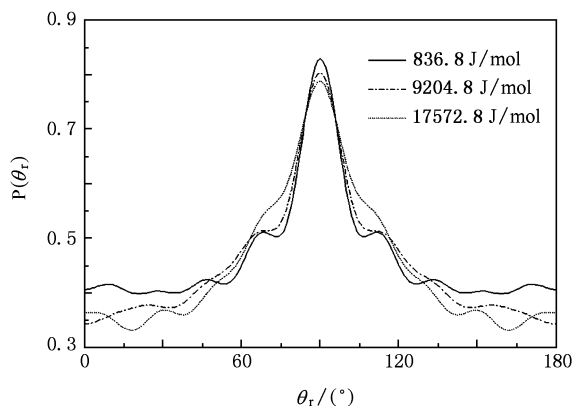


图2 反映 \mathbf{k} 和 \mathbf{j}' 两矢量相关的 $P(\theta_r)$ 分布

相关,而且能提供关于产物转动定向的动力学信息. $P(\phi_r)$ 分布如图3所示,在 $\phi_r = 90^\circ$ 和 270° 处出

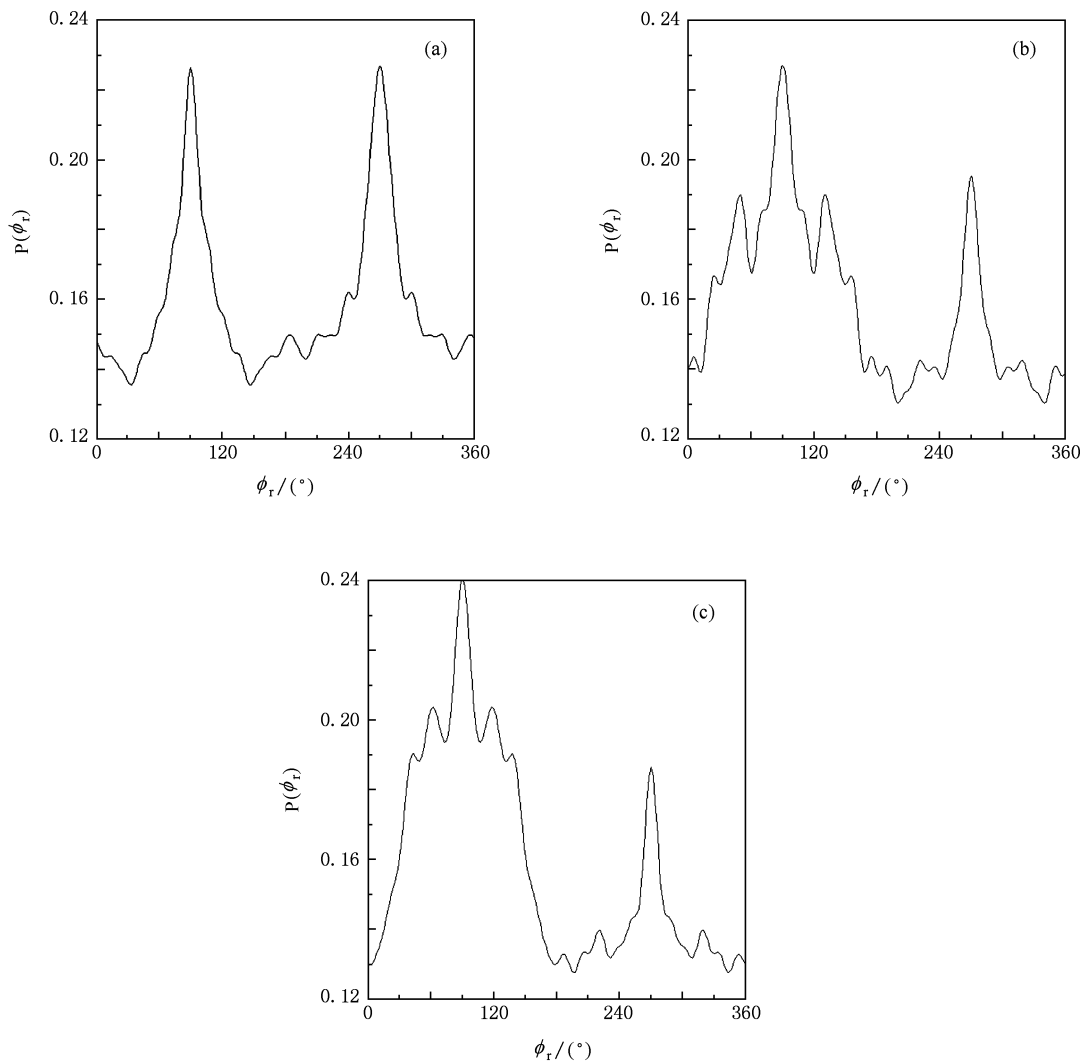


图3 三种不同的碰撞能下,关于 $\mathbf{k}-\mathbf{k}'$ 平面和 $\mathbf{k}-\mathbf{j}'$ 平面的 $P(\phi_r)$ 分布 (a) $E_c = 836.8 \text{ J/mol}$, (b) $E_c = 9204.8 \text{ J/mol}$, (c) $E_c = 17572.8 \text{ J/mol}$

现峰值,但其分布关于散射平面(即 $\phi_r = 180^\circ$)不对称,这直接反映了产物的极化.在碰撞能为 836.8 J/mol时, $\phi_r = 180^\circ$ 两侧的分布相差并不大,但随着能量增加, $\phi_r = 90^\circ$ 附近的 $P(\phi_r)$ 值越来越高, $\phi_r = 270^\circ$ 附近的值越来越低,说明产物分子被散射到 $\phi_r \leq 180^\circ$ 范围内越来越多,这不仅意味着产物分子 HBr 沿着逆时针旋转,而且说明 \mathbf{j}' 沿 y 轴正方向的定向效应变强. $P(\phi_r)$ 分布的不对称性也许是被 H—Br 原子间的排斥能打破了.韩克利等^[24]曾利用排斥模型计算了原子与双原子分子反应的产物转动角动量.由此可以得到,对于 $\text{H} + \text{BrF} \rightarrow \text{HBr} + \text{F}$ 反应,

$$\mathbf{j}' = L \sin^2 \beta + \mathbf{j} \cos^2 \beta + \mathbf{J}_1 m_{\text{Br}} / m_{\text{HBr}},$$

$$\mathbf{J}_1 = \sqrt{\mu_{\text{BrF}} R} (\mathbf{r}_{\text{HBr}} \times \mathbf{r}_{\text{FBr}}),$$

其中 L 是反应物轨道角动量, \mathbf{r}_{HBr} 和 \mathbf{r}_{FBr} 是 Br 原子分别指向 H 原子和 F 原子的单位矢量, μ_{BrF} 是 BrF 分子的约化质量, R 是排斥能.在化学键断裂与重新形成的过程中,这里的 $L \sin^2 \beta + \mathbf{j} \cos^2 \beta$ 项是对称的,但由于排斥能的存在,特别是在碰撞能较大时, $\mathbf{J}_1 m_{\text{Br}} / m_{\text{HBr}}$ 项会倾向于某一方向,从而导致 HBr 分子转动角动量有定向,即 HBr 分子在平行于散射平

面的平面内逆时针旋转.

\mathbf{k}, \mathbf{k}' 和 \mathbf{j}' 三矢量相关和产物散射方向的 PDDCS 可以用图 4 进行描述.图 4 (a) 中的 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_1)$ 仅描述 \mathbf{k} 和 \mathbf{k}' 两矢量相关,并正比于微分散射截面,即产物的散射方向.从图 4 (a) 可以看出,产物分子 HBr 向各个方向散射,但是后向散射更加突出,这和文献[4]的结果相同.随着能量增加,后向散射明显变强. $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_1)$ 是二阶 Legendre 矩的期望值 $\langle P_2(\cos\theta_r) \rangle$.从图 4 (b) 可以看到, $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_1)$ 的分布体现出与 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_1)$ 分布相反的趋势,说明产物 HBr 的角动量 \mathbf{j}' 趋于垂直于反应物的相对速度方向极化.在散射角 $\theta_1 = 180^\circ$ 时 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_1)$ 值最接近 -0.5 ,说明此处的产物极化最强.为了获得更多的动力学信息,我们还计算了 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_1)$ 和 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_1)$.如图 4 (c) 和 (d) 所示,对于 $q \neq 0$ 的 PDDCS,在极限散射(前向或后向)情况下, PDDCS 的值为零.由(5)式可知,

$$(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_1) \propto \langle \sin^2 \theta_r \cos 2\phi_r \rangle.$$

如 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_1)$ 是负值,则预示着产物取向沿着 y 轴,如 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_1)$ 是正值,则预示着

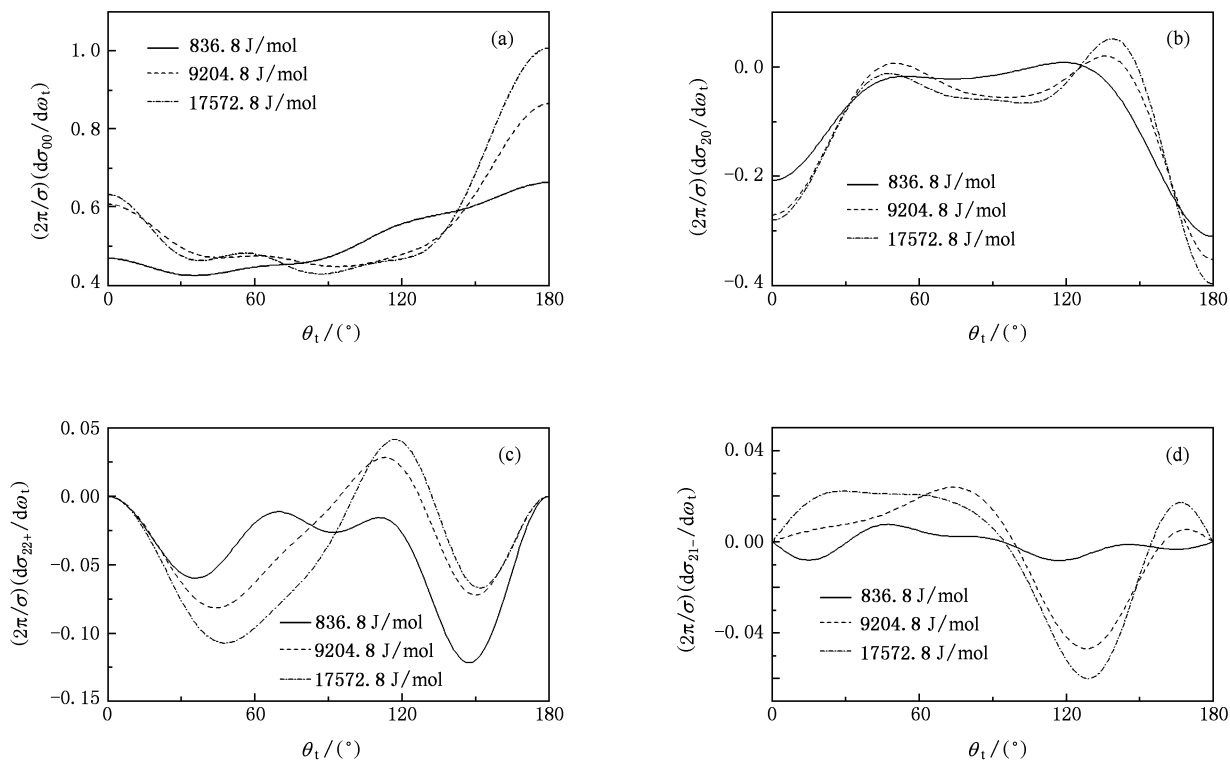


图 4 反应的 PDDCS 随散射角的变化 (a) $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_1)$, (b) $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_1)$, (c) $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_1)$, (d) $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_1)$

产物取向沿着 x 轴, 并且绝对值越大, 表明沿着对应轴的取向越强烈. 从图 4(c) 可见, 当 $E_c = 836.8 \text{ J/mol}$ 时, $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_t)$ 的所有值均为负, 预示着产物转动有取向于 y 轴的倾向; 当 $E_c = 9204.8 \text{ J/mol}$ 或 17572.8 J/mol 时, $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_t)$ 分别在 112° 和 116° 附近有明显的正值出现, 这就预示着在此处产物有取向于 x 轴转动的倾向. 从图 4(d) 可以看出, 随着碰撞能的增加, $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_t)$ 的波动程度增加, 即各向异性变强.

3.2. 同位素取代对反应立体动力学的影响

为了对同位素效应有更深刻的认识, 我们计算了在碰撞能为 836.8 J/mol 情况下, $\text{D} + \text{BrF} \rightarrow \text{DBr} + \text{F}$ 反应的产物角分布 $P(\theta_r)$ 和 $P(\phi_r)$, 并与 $\text{H} + \text{BrF} \rightarrow \text{HBr} + \text{F}$ 反应作了比较. 图 5 描述的是反映 \mathbf{k} 和 \mathbf{j}' 两矢量相关的 $P(\theta_r)$ 分布. 从图 5 可以看到, 当用 D 取代 H 时, $P(\theta_r)$ 的峰值明显降低, 这预示着产物 DBr 的转动角动量取向比 HBr 要弱得多. 这也可以从 $\langle P_2(\cos\theta_r) \rangle$ 的值分别是 -0.057 和 -0.092 得到. 由于这两个反应采用的是同一个势能面, 所以 $P(\theta_r)$ 分布的差异可能主要来自于质量因子的不同 (对原子 A 与双原子分子 BC 反应 $A + BC \rightarrow AB + C$, 质量因子为 $\cos^2\beta = m_A m_C / [(m_A + m_B)(m_B + m_C)]$), $\text{D} + \text{BrF} \rightarrow \text{DBr} + \text{F}$ 反应的质量因子为 $\cos^2\beta = 0.077$, $\text{H} + \text{BrF} \rightarrow \text{HBr} + \text{F}$ 反应的质量因子为 $\cos^2\beta = 0.041$. 由文献 [17, 25] 可知, 质量因子越大, 极化程度就越弱. 事实上, 同位素替换对 $P(\phi_r)$ 的分布也有显而易见的影响. 如图 6 所示, 对于 $\text{D} + \text{BrF} \rightarrow \text{DBr} + \text{F}$ 反应, 在 $\phi_r = 90^\circ$ 处的峰值比 $\phi_r = 270^\circ$ 处的峰值要高, 预示着产物分子 DBr 有明显的定向效

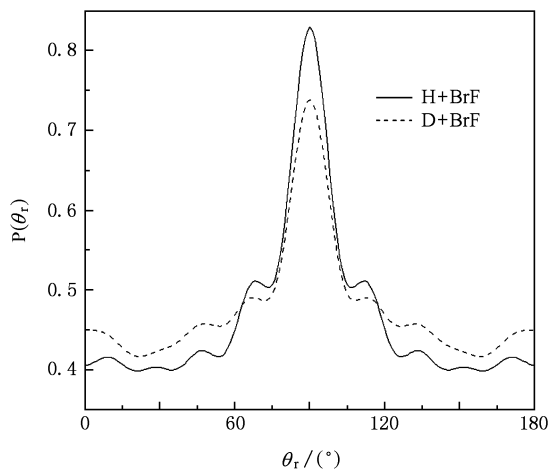


图 5 同位素取代前后反映 \mathbf{k} 和 \mathbf{j}' 两矢量相关的 $P(\theta_r)$ 分布

应, 并且产物转动角动量 \mathbf{j}' 有定向于 y 轴的趋势. 除此之外, 从图 7 也可以看到, 当用 D 取代 H 后, 后向散射变强. 这可能是由于过渡态分子 $\text{D} \cdots \text{BrF}$ 的约化质量 μ 较大, 使有效势垒减小所致. 如果约化质量 μ 较大, 则过渡态分子的振动频率 $(\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k/\mu})$ 较小, 零点能 $(E_0 = \frac{1}{2} h\nu)$ 较小, 相对有效势垒减小, 从而导致在相同的碰撞能下后向散射变强. 通过上述分析可知, 同位素取代在反应中扮演着重要的角色.

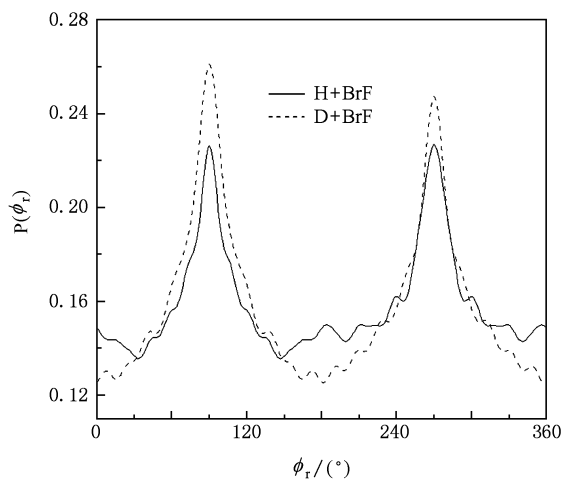


图 6 同位素取代前后关于 $\mathbf{k}-\mathbf{k}'$ 平面和 $\mathbf{k}-\mathbf{j}'$ 平面的 $P(\phi_r)$ 分布

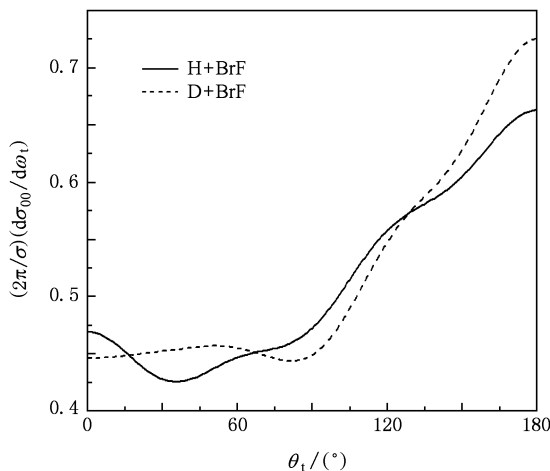


图 7 同位素取代前后反应的 PDDCS $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_t)$

4. 结 论

本文基于最新的 LEPS 势能面, 在碰撞能为 $836.8, 9204.8, 17572.8 \text{ J/mol}$ 时研究了 $\text{H} + \text{BrF} \rightarrow$

HBr + F 反应的矢量相关. 经过计算得到的 PDDCS 表明: 随着碰撞能的增加, 产物分子 HBr 的取向效应有微弱的加强, 但沿着 y 轴正方向的定向效应增强显著. 通过与同位素取代反应的计算结果相比较, 发现 $D + BrF \rightarrow DBr + F$ 反应的产物分子 DBr 极

化和后向散射程度都增强, 说明同位素取代对该反应的立体动力学特征有显著影响. 分析表明, 这是由于同位素取代后质量因子不同所引起. 希望本文的工作能为将来 $H + BrF$ 反应的实验研究提供有用的信息.

- [1] Brandt D, Polanyi J C 1978 *Chem. Phys.* **35** 23
- [2] Bykhalo I B, Filatov V V, Gordon E B, Perminov A P 1994 *Russ. Chem. Bull.* **43** 1637
- [3] Last I, Baer M 1984 *J. Chem. Phys.* **80** 3246
- [4] Sayós R, Hernando J, Francia R, González M 2000 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** 523
- [5] Kornweitz H, Persky A 2004 *J. Phys. Chem. A* **108** 140
- [6] 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]
- [7] Shen G X, Wang R K, Linghu R F, Yang X D 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 155 (in Chinese) [沈光先、汪荣凯、令狐荣锋、杨向东 2008 物理学报 **57** 155]
- [8] Wang R K, Shen G X, Linghu R F, Yang X D 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4138 (in Chinese) [汪荣凯、沈光先、令狐荣锋、杨向东 2008 物理学报 **57** 4138]
- [9] Kim S K, Herschbach D R 1987 *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **84** 159
- [10] Kim H L, Wickramaaratchi M A, Zheng X, Hall G E 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 2033
- [11] Han K L, He G Z, Lou N Q 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 8699
- [12] Chu T S, Zhang Y, Han K L 2006 *Int. Rev. Phys. Chem.* **25** 201
- [13] de Miranda M P, Clary D C 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 4509
- [14] Brouard M, Gatenby S D, Joseph D M, Vallance C 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 3162
- [15] Orr-Ewing A J, Zare R N 1994 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **45** 315
- [16] Zhang X, Han K L 2006 *Int. J. Quantum Chem.* **106** 1815
- [17] Chen M D, Han K L, Lou N Q 2002 *Chem. Phys. Lett.* **357** 483
- [18] Meng Q T, Zhao J, Xu Y, Yue D 2009 *Chem. Phys.* **362** 65
- [19] Xu Y, Zhao J, Yue D G, Liu H, Zheng X Y, Meng Q T 2009 *Chin. Phys. B* **18** 5308
- [20] Zhao J, Xu Y, Yue D G, Meng Q T 2009 *Chem. Phys. Lett.* **471** 160
- [21] Zhao J, Xu Y, Meng Q T 2009 *J. Phys. B* **42** 165006
- [22] Zhang C H, Zhang W Q, Chen M D 2009 *J. Theor. Comput. Chem.* **8** 403
- [23] Zhang W Q, Cong S L, Zhang C H, Xu X S, Chen M D 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 4192
- [24] Han K L, He G Z, Lou N Q 1989 *Chin. J. Chem. Phys.* **2** 323 (in Chinese) [韩克利、何国钟、楼南泉 1989 化学物理学报 **2** 323]
- [25] Li W L, Wang M S, Yang C, Liu W, Sun C, Ren T 2007 *Chem. Phys.* **337** 93

Influence of the collision energy and isotopic variant on the stereodynamics of reaction $\text{H} + \text{BrF} \rightarrow \text{HBr} + \text{F}^*$

Xu Yan Zhao Juan Wang Jun Liu Fang Meng Qing-Tian[†]

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

(Received 20 September 2009; revised manuscript received 8 January 2010)

Abstract

Quasi-classical trajectory calculations are carried out for the exothermic reaction $\text{H} + \text{BrF} \rightarrow \text{HBr} + \text{F}$ on the latest London-Eyring-Polanyi-Sato potential energy surface. The product angular distributions which reflect the vector correlation are calculated. Polarization dependent differential cross sections which are sensitive to many photoinitiated bimolecular reactions are presented in the center of mass frame. The calculated results suggest that the product rotational polarization becomes stronger as collision energy increases and the products were mainly backward scattered. By comparing the product polarization of reactions $\text{D} + \text{BrF} \rightarrow \text{DBr} + \text{F}$ and $\text{H} + \text{BrF} \rightarrow \text{HBr} + \text{F}$, the isotope effects have also been revealed.

Keywords: vector correlation, collision energy, isotope effect

PACC: 3450L, 8220K

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10574083), the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. Y2006A23) and the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2006CB806000).

[†] Corresponding author. E-mail: qtmeng@sdu.edu.cn