

Li+HF($v = 0-3, j = 0$) \rightarrow LiF+H 反应的立体动力学理论研究*

谭瑞山 刘新国[†] 胡梅

(山东大学物理与电子科学学院, 济南 250014)

(2012年10月10日收到; 2012年11月21日收到修改稿)

基于2003年 Alfredo Aguado 等人构造的新势能面 (Aguado 和 Paniagua. *J. Chem. Phys.*, Vol. 119, No. 19, 2003), 本文结合振动激发和碰撞能两个因素, 采用准经典轨线的方法对反应 Li+HF($v = 0-3$) 的 $\mathbf{k}-\mathbf{j}'$ 两矢量相关和 $\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{j}'$ 三矢量相关的分布函数及极化微分反应截面进行了详细的立体动力学研究. 结果表明, 描述三原子分子反应的 $\mathbf{k}-\mathbf{j}'$ 两矢量相关联的函数 $P(\theta_r)$ 分布不受振动激发影响, 而碰撞能则对其影响较大. 描述 $\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{j}'$ 三矢量相关的函数 $P(\phi_r)$ 分布和极化微分反应截面对振动激发较敏感, 同时我们发现碰撞能对 $P(\phi_r)$ 分布和极化微分反应截面也有较大影响.

关键词: 矢量相关, 立体动力学, 准经典轨线方法, 极化微分反应截面

PACS: 31.15.xv, 87.15.H-, 34.50.-s

DOI: 10.7498/aps.62.073105

1 引言

作为典型的原子-双原子分子反应, Li+HF 反应在天体物理、等离子体物理和高能物理中有着极其重要的应用. 而要想认识一个基元化学反应, 不仅要研究它们的标量性质, 还要研究它们的矢量性质. 矢量性质即立体反应动力学性质. 有关立体动力学的研究是近几年比较热的课题, 吸引了众多小组的研究^[1-10]. Li+HF 反应无论在实验上^[11-19]还是在理论上^[20,21]都被广泛的研究. 锂原子、氢原子和氟原子分别是三个不同主族中最轻的原子且含有各自族中最少的电子(总共13个电子). 电子数少是得到准确势能面的一个重要前提, 从而为能在理论上准确研究立体动力学性质提供有力的保障. 在实验上, Becker 和 Loesch 利用交叉分子束等实验研究了不同碰撞能下产物 LiF 的角分布情况^[22]. Hobel 等人也对反应 Li+HF 进行了实验研究发现在 130 meV 时为后向散射, 而在 377 meV 时有着强烈的前向散射, 并提出在低碰撞能时存在寿命

较长的中间产物, 但随着碰撞能的增加而减少^[11].

在1995年, Aguado 等人基于高斯基组采用 MRDCI 的从头算方法计算了 LiHF 体系的 570 个核构型能量点, 但他们并没有对这些能量点进行拟合. 在计算中, 他们发现在过渡态的前后形成两个有较稳定能量的相似的弯曲复合体^[23]. 随后在1997年, Aguado 等人对他们在1995年计算的能量点进行了拟合, 并运用三维含时量子方法研究了体系的动力学性质. 在这篇文章中, 他们摒弃了以往使用的雅克比坐标, 在局部坐标上用三维含时波包的方法进行计算, 使得可以在同一坐标下研究反应物和产物的属性, 而不需要进行坐标转换^[24]. 1997年势能面与1995年势能面最大差异是势能面垒的形状不同而并非是它的高度的差异, 出现这种差异因为采用了更严格的多维近似方法. 基于1997年势能面的量子动力学研究比较多, 但有关立体动力学的研究比较缺乏, 直到最近几年才出现有关此体系的立体动力学研究. 在2010年, Yuan 等人基于1997年势能面利用准经典轨线方法研究了 Li+HF 反应产物的矢量相关特性, 包括函数 $P(\phi_r)$ 分布与

* 国家自然科学基金(批准号: 11274205, 11274206)资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: liuxinguo@sdu.edu.cn

\mathbf{k} - \mathbf{k}' - \mathbf{j}' 的关系及其 $P(\theta_r, \phi_r)$ 与产物转动角动量的关系 [25]. 2011 年, 王桃等人同样基于 1997 年势能面利用准经典轨线的方法, 研究了 $\text{F}+\text{LiH}$ 反应的产物极化及同位素效应 [26]. 以上这些研究都是基于单一影响因素对立体动力学所进行探讨, 而没有对多因素影响进行综合计算, 且是基于较早的势能面. 有关 LiHF 体系更精确的势能面在随后几年得到了很大发展. 在 2002 年, Truhlar 等人利用从头算的方法得到了 LiHF 的全新准绝热基态和激发态的势能面. 他们采用高斯基组拟合了 3500 个能量点得到了最低两个态的绝热势能面. 此过程准确地包含了长程相互作用以及电子态耦合 [27].

2003 年, Aguado 等人构造了 $\text{Li}+\text{HF}$ 反应的最新势能面, 此势能面的误差为 0.515 kcal/mol , 且这个势能面展现出令人感兴趣的特性: 由于该体系的反应物具有很强的偶极矩电场, 导致其在入口处出现较深的范德瓦尔斯势阱, 并在最小反应路径中出现一个势垒. 这些特性更加丰富了它的动力学性质 [28]. 因此, 本文基于上述 LiHF 体系最新势能面, 采用准经典轨线的方法并结合振动激发和碰撞能两方面因素对 $\text{Li}+\text{HF}$ ($v=0-3, j=0$) 四个反应的矢量特性进行了详细的研究.

2 理论

我们在实际计算中选用质心坐标系来描述反应物相对速度矢量 \mathbf{k} 、产物相对速度矢量 \mathbf{k}' 和产物转动角动量 \mathbf{j}' 的分布: 如图 1 所示, 反应物相对速度矢量 \mathbf{k} 与 Z 轴平行, Y 轴垂直于反应物相对速度矢量 \mathbf{k} 和产物相对速度矢量 \mathbf{k}' 所在的 XZ 平面, 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.

在质心坐标系下, 我们分别计算了描述三原子分子反应中 \mathbf{k} - \mathbf{j}' 两矢量相关联的函数 $P(\theta_r)$ 分布 [29-34], \mathbf{k} - \mathbf{k}' - \mathbf{j}' 三矢量相关的函数 $P(\phi_r)$ 分布以及用极化微分反应截面 (PDDCSs) 描述的全相关 \mathbf{k} - \mathbf{k}' - \mathbf{j}' 三矢量的角分布 [9,35-39]. 计算时, 轨线的积分步长取 0.1 fs ; 反应物 HF 分子的转动态被限定在基态; 在碰撞能为 5 kcal/mol — 20 kcal/mol 范围内选取能量点每个碰撞能量点分别计算了 50000 条轨线此外, 我们还给出了体系的势能面 (如图 2(a)), 从图中可以看出, 反应在 73° 处有一个势井, 在图 2b 中我们描绘了此处的等高线图. 这与 Aguado 等人得到的等高线图是一致的.

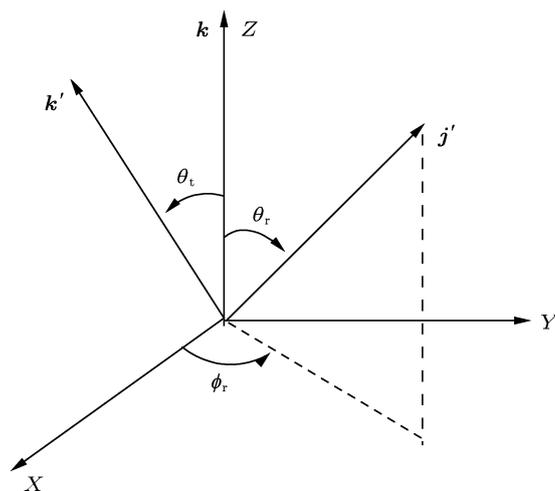


图 1 描述 \mathbf{k} , \mathbf{k}' 和 \mathbf{j}' 分布的质心坐标系

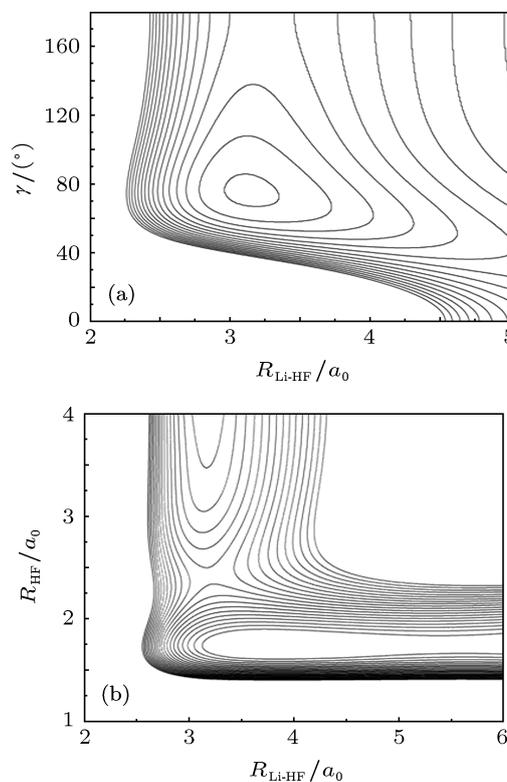


图 2 势能面的等高线图

3 结果与分析

$P(\phi_r)$ 分布描绘的是反应物分子的相对速度 \mathbf{k} 、产物分子的相对速度 \mathbf{k}' 、产物分子的转动角动量 \mathbf{j}' 之间的矢量相关. 如果它不关于 $\mathbf{k}-\mathbf{k}'$ 散射平面或 $\phi_r = 180^\circ$ 对称, 则说明产物分子的转动角动量强烈的极化效应. 如果在 $\phi_r = 90^\circ$ 和 $\phi_r = 270^\circ$ 处出现峰值, 则意味着产物的转动角动量矢量沿着质心坐标系中的 Y 轴有取向效应. 在不同碰撞能下, 我们

计算了 $\text{Li}+\text{HF}(v=0-3, j=0)$ 四个反应的 $\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{j}'$ 三矢量相关函数 $p(\phi_r)$ 的分布. 从图 3(a)—(d) 我们容易看出, 四个反应的 $p(\phi_r)$ 分布关于 $\phi_r = \pi$ 不对称, 这直接表明了产物转动角动量的强烈极化. 对于 $\text{Li}+\text{HF}(v=0, j=0)$ 反应, $\phi_r = 270^\circ$ 的峰值远远高于 $\phi_r = 90^\circ$ 的峰值, 说明产物分子 LiF 转动角动量 \mathbf{j}' 不仅在 Y 轴上有取向效应, 而且强烈定向于 Y 轴负方向. $\text{Li}+\text{HF}(v=1-3, j=0)$ 反应的情况恰好相反, $\phi_r = 90^\circ$ 的峰值远高于 $\phi_r = 270^\circ$ 的峰值, 说明了 LiF 转动角动量 \mathbf{j}' 除了存在取向外, 还定向于 Y 轴正方向. 且随振动量子数 v 由 1 到 3 的增大 $P(\phi_r)$ 分布的峰值呈现逐渐增大的趋势, 这说明振动激发

对产物转动角动量矢量 \mathbf{j}' 极化强度影响较大. 同时随碰撞能的增加, $P(\phi_r)$ 的峰值基本未发生改变, 说明碰撞能对产物转动角动量矢量 \mathbf{j}' 极化强度影响较小. 根据瞬时碰撞模型^[40], 产物分子的转动角动量 \mathbf{j}' 可表示为: $\mathbf{j}' = L \sin^2 \beta + \mathbf{j} \cos^2 \beta + \mathbf{J}_1 m_B / m_{AB}$, L 是反应物轨道角动量, \mathbf{j} 表示反应物转动角动量, $\mathbf{J}_1 = \sqrt{\mu_{BC} R} (\mathbf{r}_{AB} \times \mathbf{r}_{CB})$ (\mathbf{r}_{AB} 和 \mathbf{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, $L \sin^2 \beta + \mathbf{j} \cos^2 \beta$ 项是对称的, 但由于 $\mathbf{J}_1 m_B / m_{AB}$ 中排斥能的作用, 导致了产物分子的定向效应.

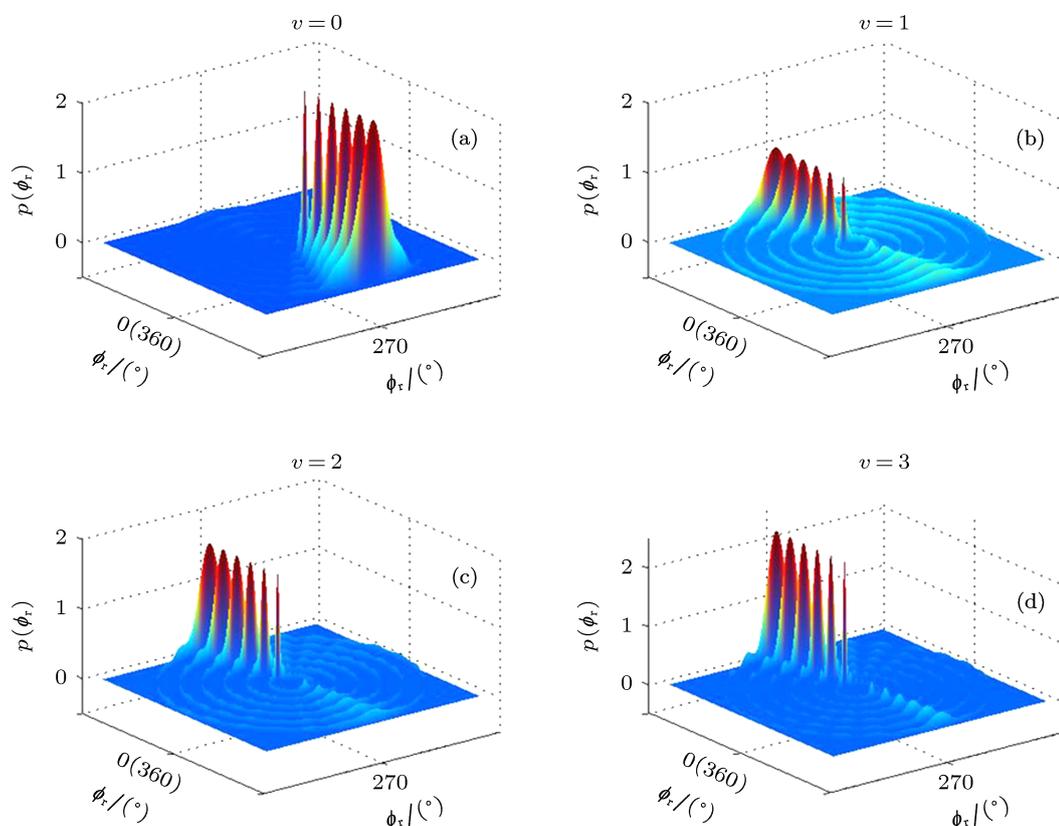


图 3 $\text{Li}+\text{HF}(v=0-3, j=0)$ 四个反应在碰撞能 5 kcal/mol—20 kcal/mol 时的 $P(\phi_r)$ 的分布, 由内及外依次是 5 kcal/mol, 6 kcal/mol, 7 kcal/mol, 10 kcal/mol, 15 kcal/mol 和 20 kcal/mol

$P(\theta_r)$ 分布描绘的是反应物分子的相对速度矢量 \mathbf{k} 和产物分子的角动量矢量 \mathbf{j}' 之间的矢量关系. 从图 4 中可以看出, 在不同碰撞能和振动量子数条件下, $P(\theta_r)$ 在 $\theta_r = 90^\circ$ 时都出现最大值, 而且关于 $\theta_r = 90^\circ$ 呈轴对称分布. 这表明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} 的方向上有强烈的取向分布. 对于 $\text{Li}+\text{HF}(v=0, j=0)$ 来说, 当碰撞能在 5 kcal/mol—20 kcal/mol 之间变化

时, $P(\theta_r)$ 在 $\theta_r = 90^\circ$ 时的峰值随碰撞能的增加呈现出逐渐变大的趋势, 当碰撞能在大约 20 kcal/mol 时, $P(\theta_r)$ 的峰值达到最大, 这说明碰撞能对产物转动角动量 \mathbf{j}' 的取向影响明显. 我们之前还研究了 $v=0$ 时的高碰撞能反应, 发现峰值并不会一直增加. 当碰撞能大约为 50 kcal/mol 时, $P(\theta_r)$ 在 $\theta_r = 90^\circ$ 峰值最大, 随碰撞能的进一步增加 $P(\theta_r)$ 在 $\theta_r = 90^\circ$ 峰值趋于平缓. 对于反应 $\text{Li}+\text{HF}(v=1-3,$

$j = 0$) 而言, $P(\theta_r)$ 的峰值随碰撞能的变化趋势与 $v = 0$ 的反应变化趋势基本一致. 综合图 4 中的四种情况可以得出: 在同一碰撞能条件下, 振动激发对峰值的影响微乎其微. 对于 $A + BC \rightarrow AB + C$ 反应^[30,31,35,41], $\mathbf{k}-\mathbf{j}'$ 两矢量相关的 $P(\theta_r)$ 分布只对两个因素较为敏感^[30,42]: 一是势能面的结构特征; 另一个是质量因子 $\cos^2 \beta = m_A m_C / (m_A + m_B)(m_B + m_C)$. 这与我们得到的计算结果相一致.

为了进一步验证上述结果, 我们给出了 Li+HF ($v = 0-1, j = 0$) 反应的 $P(\theta_r, \phi_r)$ 分布 (如图 5 和图 6 所示), 从图中可以看出, Li+HF ($v = 0, j = 0$)

反应的 $P(\theta_r, \phi_r)$ 分布, 在 $(90^\circ, 270^\circ)$ 处有一个极大峰值; Li+HF ($v = 1, j = 0$) 反应的 $P(\theta_r, \phi_r)$ 分布, 在 $(90^\circ, 90^\circ)$ 处有一个极大峰值, 并在 $(90^\circ, 270^\circ)$ 处有一个较小峰值. 上述现象的出现与图 3 $\mathbf{k}-\mathbf{j}'$ 两矢量相关的 $P(\theta_r)$ 分布和图 4 $\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{j}'$ 三矢量相关的 $P(\phi_r)$ 分布的峰值相对应. 在图 5 和图 6 中, 我们分别给出碰撞能为 (a) 5 kcal/mol, (b) 10 kcal/mol, (c) 15 kcal/mol 和 (d) 20 kcal/mol 时的 $P(\theta_r, \phi_r)$ 分布, 与图 3、图 4 结果完全符合. 关于 Li+HF ($v = 2-3, j = 0$) 反应的 $P(\theta_r, \phi_r)$ 分布, 限于篇幅, 我们在这不一列出了.

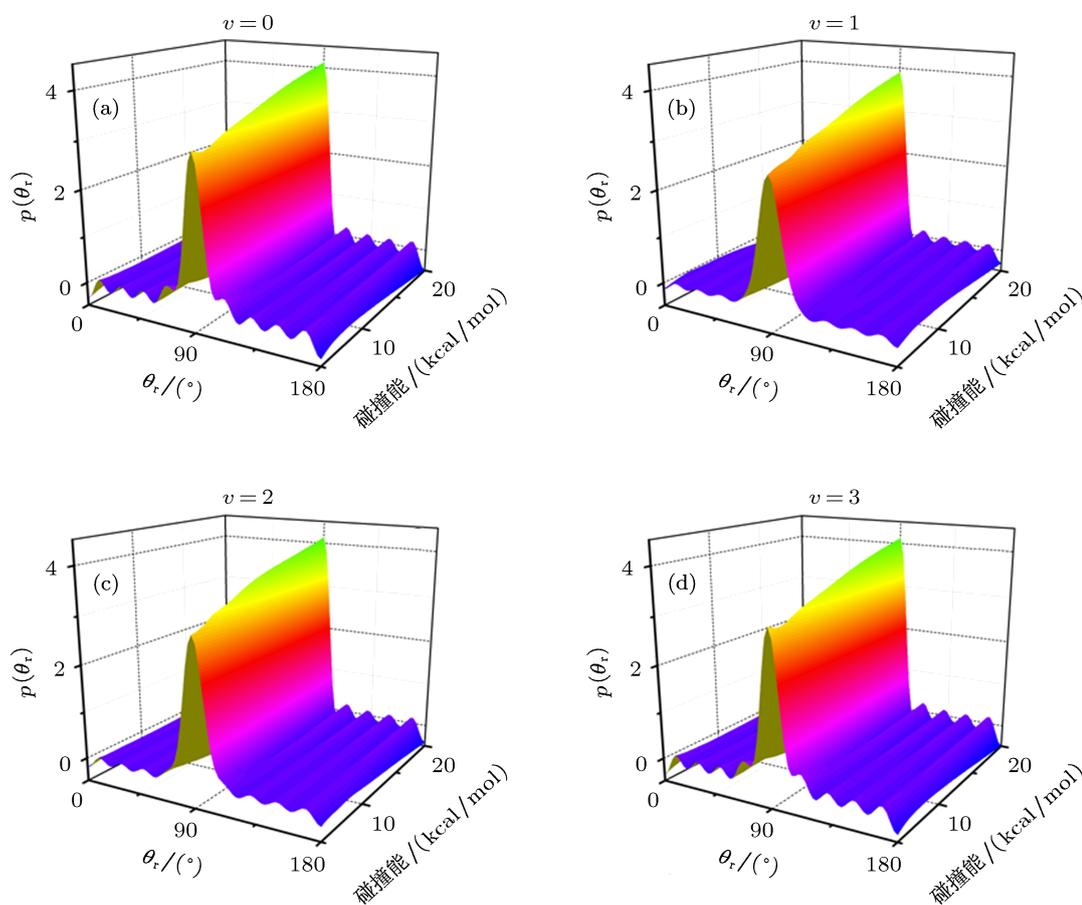


图 4 Li+HF ($v = 0-3, j = 0$) 四个反应在碰撞能 5 kcal/mol—20 kcal/mol 时的 $P(\theta_r)$ 的分布, 碰撞能分别为 5 kcal/mol, 6 kcal/mol, 7 kcal/mol, 10 kcal/mol, 15 kcal/mol 和 20 kcal/mol

为了更深层次上揭示该体系的动力学性质, 我们研究了碰撞能为 5 kcal/mol—20 kcal/mol 时 Li+HF ($v = 0-3, j = 0$) 反应的四个极化微分反应截面 (PDDCSs), 即: $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_r)$, $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_r)$, $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_r)$ 和 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_r)$, 它们描述了 $\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{j}'$ 之间的矢量相关及产物分子的散射方向. 反应 Li+HF ($v = 0-3, j = 0$) 的 PDDCSs $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_r)$

和 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_r)$ 如图 6 所示. PDDCS $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_r)$ 是一个简单的微分截面, 它仅描述了 $\mathbf{k}-\mathbf{k}'$ 两矢量的相关或者说是产物的散射方向, 而与 \mathbf{j}' 的定向和取向没有联系. 很明显这四个反应表现的散射的方向是不同的: 对于反应 Li+HF ($v = 0, j = 0$), 其散射的方向和散射强度都随碰撞能变化而发生变化. 在碰撞能为 5 kcal/mol—6 kcal/mol 时, 主要表现为后向散射, 并且强度是

明显变大. 在碰撞能大于 6 kcal/mol 表现为前向散射, 其强度随能量的变大先变大后变小, 在碰撞能 20 kcal/mol 时, 主要表现为前向散射, 后向散射变得很弱. 对于 Li+HF ($v = 1-3, j = 0$) 反应, 随碰撞能的变化散射强度基本不变, 而散射方向随

着振动量子数的增加由后向散射逐渐演化为前向散射. 由此可得, 碰撞能在 $v = 0$ 时, 对 PDDCS ($2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_r)$ 影响较大, 而碰撞能在 $v = 1-3$ 时对 PDDCS ($2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_r)$ 影响较小. 总体来说, 振动激发对散射方向影响较大.

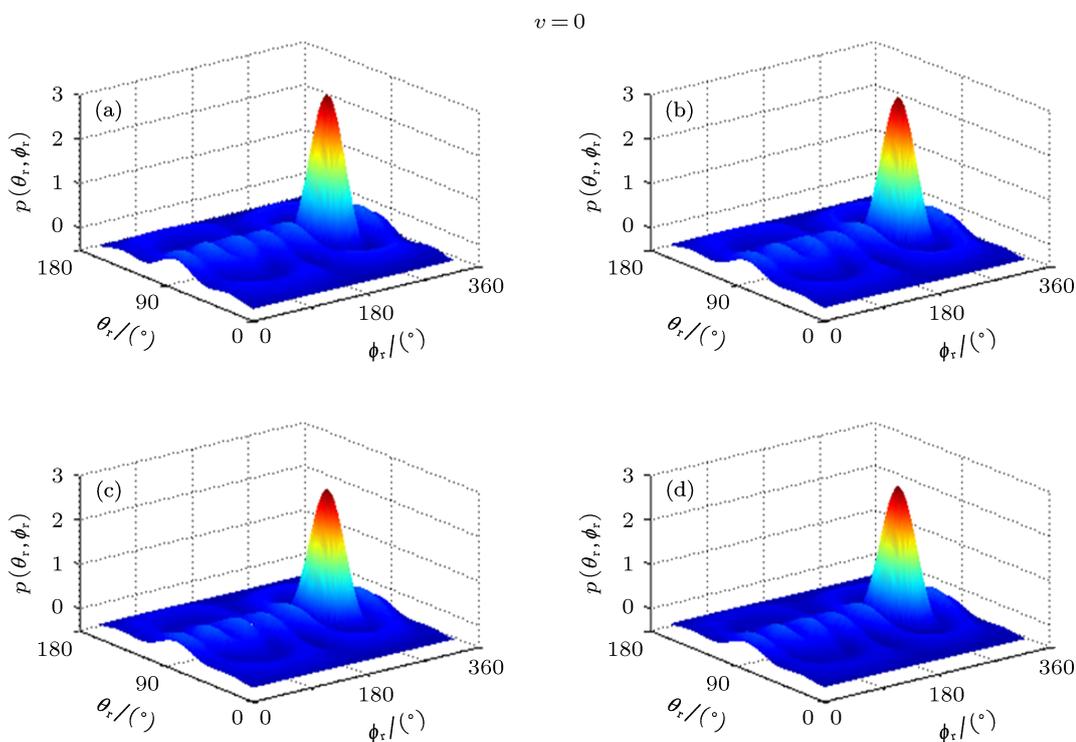


图5 Li+HF($v = 0, j = 0$) 反应在碰撞能 5 kcal/mol—20 kcal/mol 时的 $P(\theta_r, \phi_r)$ 的分布 (a) 5 kcal/mol; (b) 10 kcal/mol; (c) 15 kcal/mol; (d) 20 kcal/mol

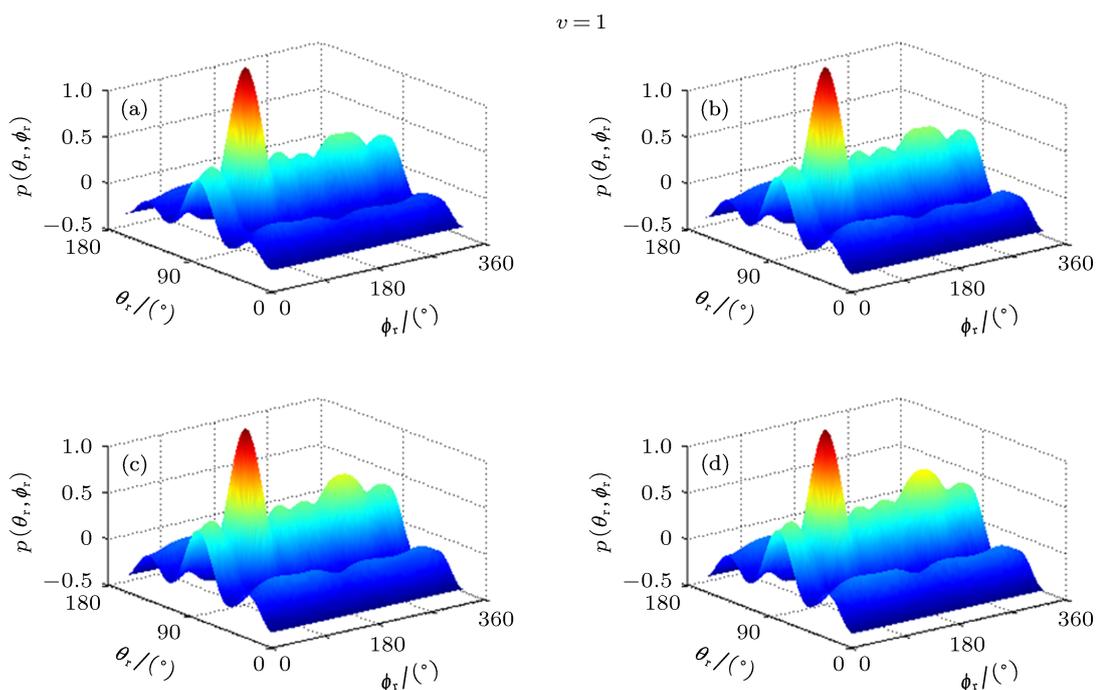


图6 Li+HF($v = 1, j = 0$) 反应在碰撞能 5 kcal/mol—20 kcal/mol 时的 $P(\theta_r, \phi_r)$ 的分布 (a) 5 kcal/mol; (b) 10 kcal/mol; (c) 15 kcal/mol; (d) 20 kcal/mol

图 7 中的下半部分表示的是 PDDCS $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_t)$, 它的值是 Legendre 二阶展开 $\langle 3\cos^2\theta_r - 1 \rangle$ 的期望值, 呈现了产物分子的取向程度在散射角范围内的分布情况. 从图中还可以得出 $\langle 3\cos^2\theta_r - 1 \rangle$ 是负值, 表明产物分子的转动角动量 j' 在垂直于 k 的方向上有强烈的取向. 对于 $\text{Li}+\text{HF}(v=0)$ 反应 PDDCS $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_t)$ 随能量变化不大, 但对于 $\text{Li}+\text{HF}(v=1-3, j=0)$ 反应, 随振动量子数的增大, PDDCS $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_t)$ 后向极小散射角范围内的绝对值明显变小, 这表明 j' 在这些散射角范围内倾向于 k 垂直方向的取向分布趋势明显变弱. 我们还可以发现, 即使改变碰撞能, PDDCS $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_t)$ 在后向极小散射角范围内的绝对值几乎不变, 这说明 j'

在这些散射角范围内倾向于 k 垂直方向取向分布的趋势基本不变. 由此可见, 振动激发对 PDDCS $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_t)$ 的影响比碰撞能影响大.

图 8 给出的是 $\text{Li}+\text{HF}(v=0-3, j=0)$ 反应在碰撞能 5 kcal/mol—20 kcal/mol 时 PDDCS $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_t)$ 和 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_t)$ 的分布. 从图中可以看出, $q \neq 0$ 的 PDDCS $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_t)$ 和 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_t)$, 在 $\theta_r = 0^\circ, 180^\circ$ 都为 0. 这是因为在这些受限制的散射角范围内, $k-k'$ 的散射面是不能确定的, 所以 $q \neq 0$ 的 PDDCSs 在 $\theta_r = 0^\circ, 180^\circ$ 一定为 0. 而在远离这些极端前向和后向散射的情况下, $q \neq 0$ 的 PDDCSs 值反映了极角 θ_r 的分布的信息. 在 $\theta_r = 0^\circ, 180^\circ$ 之间的散射角范围内 PDDCS $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_t)$ 的值

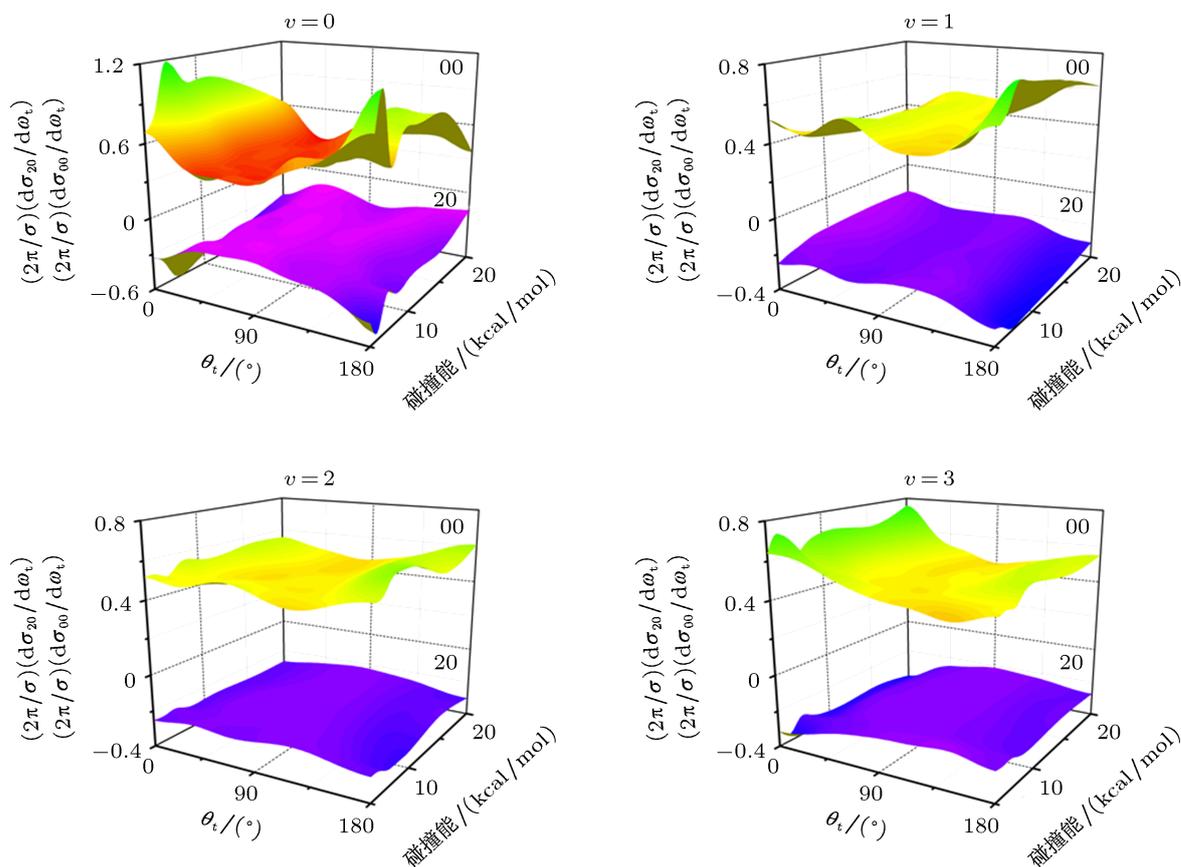


图 7 $\text{Li}+\text{HF}(v=0-3, j=0)$ 反应在碰撞能 5 kcal/mol—20 kcal/mol 时的 PDDCSs $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_t)$ 和 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_t)$ 的分布

基本为零, 说明对于产物的侧向散射和前向后向散射来说, PDDCS 的分布是各向同性的. 而 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_t)$ 的值在 $\theta_r \neq 0^\circ, 180^\circ$ 不为 0 时, 这表示对于产物的侧向散射和前向后向散射而言, PDDCS $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_t)$ 的分布是各向

异性的; 并且 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_t)$ 在所有的散射角范围内的值都是负的, 这表明产物的转动角动量 j' 倾向于在 Y 轴方向取向分布. 从图 8 中还可以看出, 四个反应产物的转动角动量都出现了极化现象: 对 $\text{Li}+\text{HF}(v=0, j=0)$ 反应来说, 是

在 $\theta_r = 150^\circ$ 出现强烈的极化现象并且峰值随碰撞能增大而逐渐变小, 在碰撞能为 5 kcal/mol 处极化程度最强; 而对 Li+HF ($v = 1-2, j = 0$) 反应 PDDCS $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_r)$ 随碰撞能的增大极化程度变化不明显. 当振动量子数 $v = 3$ 时, PDDCS

$(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_r)$ 在 $\theta_r = 35^\circ$ 出现峰值, 并且峰值随碰撞能增大而变小, 这说明对于 $v = 3$ 的反应振动激发和碰撞能同时起作用. 总体而言, 极化微分反应截面对于振动激发和碰撞能的变化都是非常敏感的.

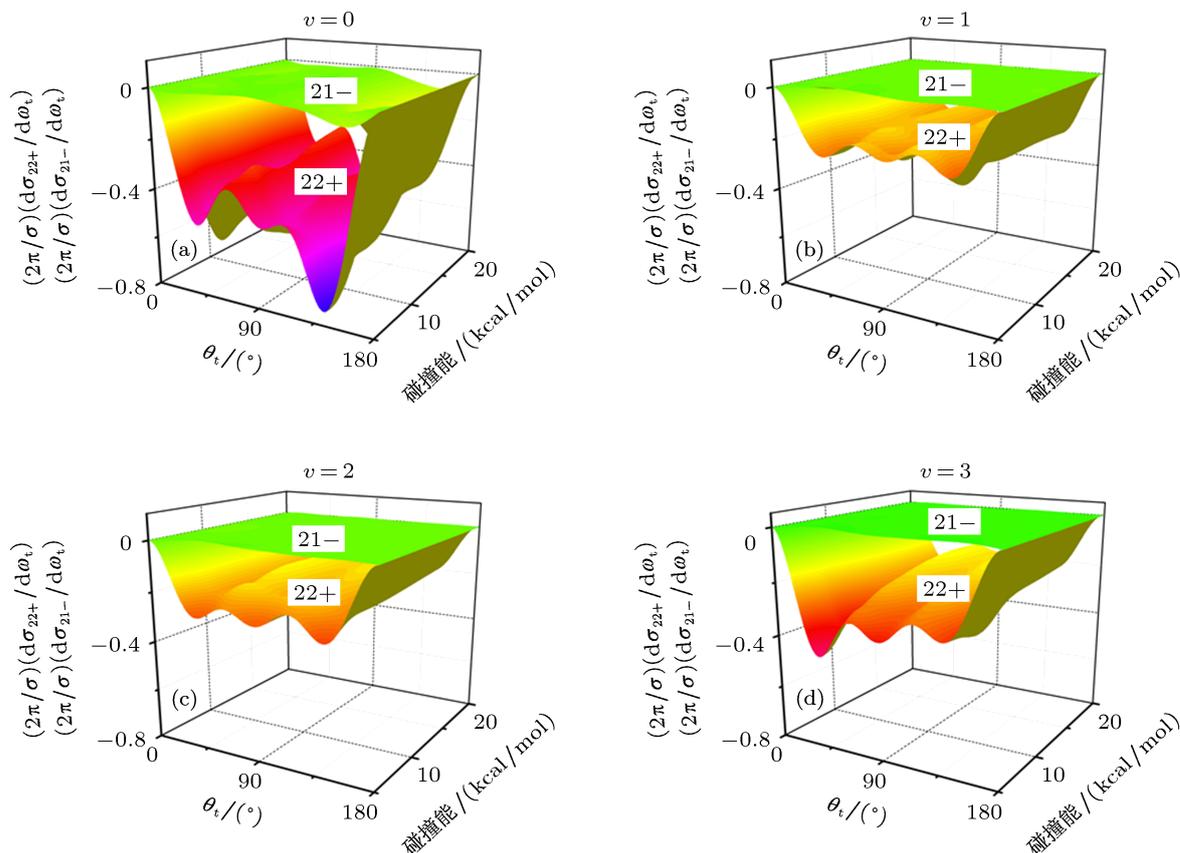


图 8 Li+HF($v = 0-3, j = 0$) 反应在碰撞能 5 kcal/mol—20 kcal/mol 时的 PDDCSs $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_r)$ 和 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_r)$ 的分布

4 结论

在本文中, 我们基于 2003 年 Aguado 等人构造的新基态势能面, 运用准经典轨线方法研究了 Li+HF ($v = 0-3, j = 0$) \rightarrow LiF+H 的立体动力学性质. 通过计算表明: 振动激发对产物分子转动角动量定向影响很大, 当振动量子数 $v = 0 \rightarrow v = 1$ 时, 其产物分子的转动角动量由定向 Y 轴正方向变为 Y 轴负方向. 同时, 产物分子的角动量的取向仅受碰撞能的影响, 其峰值随碰撞能的增大而增大. 通过比较振动激发和碰撞能对反应的极化微分反应截

面的影响, 我们发现在同一碰撞能条件下随振动量子数的增加, 极化微分反应截面由后向散射变为前向散射; 但在同一振动激发的条件下, 随碰撞能的变化极化微分反应截面的散射方向不会发生改变, 改变的只是它的强度, 且变化不是很大. 因此, 我们得到这样一个结论, 振动激发比碰撞能的变化对极化微分反应截面散射方向影响更大. 我们还研究了同一碰撞能下不同的振动激发和同一振动激发态下不同碰撞能对反应的影响, 反应都呈现出不同的立体动力学性质, 说明振动激发和碰撞能对反应至关重要.

- [1] Xu W W, Liu X G, Luan S X, Sun S S, Zhang Q G 2009 *Chin. Phys. B* **18** 339
- [2] Liu X G, Sun H Z, Liu H R, Zhang Q G 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 779 (in Chinese) [刘新国, 孙海竹, 刘会荣, 张庆刚 2010 物理学报 **59** 779]
- [3] Xiao J, Yang C L, Wang M S 2012 *Chin. Phys. B* **21** 043101
- [4] Liu Y F, He X H, Shi D H, Sun J F 2011 *Chin. Phys. B* **20** 078201
- [5] Xu W W, Liu X G, Luan S X, Zhang Q G 2009 *Chem. Phys.* **355** 21
- [6] Kong H, Liu X G, Xu W W, Liang J J, Zhang Q G 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6926 (in Chinese) [孔浩, 刘新国, 许文武, 梁景娟, 张庆刚 2009 物理学报 **58** 6926]
- [7] Zhang W Q, Cong S L, Zhang C H, Xu X S, Chen M D 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 4192
- [8] Zhang W Q, Li Y Z, Xu X S, Chen M D 2010 *Chem. Phys.* **367** 115
- [9] Duan L H, Zhang W Q, Xu X S, Cong S L, Chen M D 2009 *Mol. Phys.* **107** 2579
- [10] Zhang C H, Zhang W Q, Chen M D 2009 *J. Theor. Comput. Chem.* **8** 403
- [11] Hobel O, Paladini A, Russo A, Bobbenkamp R, Loesch H J 2004 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6** 2198
- [12] Herschbach D R 1996 *Adv. Chem. Phys.* **10** 319
- [13] Odiome T J, Brooks P R, Kasper J V V 1971 *J. Chem. Phys.* **55** 1980
- [14] Pruett J G, Zare R N 1976 *J. Chem. Phys.* **64** 1774
- [15] Karny Z, Estler R C, Zare R N 1978 *J. Chem. Phys.* **69** 5199
- [16] Karny Z, Zare R N 1978 *J. Chem. Phys.* **68** 3360
- [17] Bartoszek F E, Blackwell B A, Polanyi J C, Sloan J J 1981 *J. Chem. Phys.* **74** 3400
- [18] Zhang R, Rakestraw D J, McKendrick K G, Zare R N 1988 *J. Chem. Phys.* **89** 6283
- [19] Hoffmeister M, Schleysing R, Stienkemeier F, Loesch H J 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 3528
- [20] Aguado A, Paniagua M 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 1265
- [21] Suarez C, Aguado A, Tablero C, Paniagua M 1994 *Int. J. Quantum Chem.* **52** 935
- [22] Becker C H, Casavecchia P, Tiedemann P W, Valentini J J, Lee Y T 1980 *J. Chem. Phys.* **73** 2833
- [23] Aguado A, Sufirez C, Paniagua M 1995 *Chem. Phys.* **201** 107
- [24] Aguado A, Paniagua M 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 1013
- [25] Yuan M H, Zhao G J 2010 *Int J Quantum Chem* **110** 1842
- [26] Wang T, Yue X F 2011 *Chin. Phys. Lett.* **28** 023101
- [27] Jasper A W, Hack M D, Truhlar D G 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 8353
- [28] Aguado A, Paniagua M 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 10088
- [29] Aoiz F J, Brouard M, Herrero V J, SaezRabanos V, Stark K 1997 *Chem. Phys. Lett.* **264** 487
- [30] Wang M L, Han K L, He G Z 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 5446
- [31] Chen M D, Han K L, Lou N Q 2002 *Chem. Phys. Lett.* **357** 483
- [32] Chen M D, Han K L, Lou N Q 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 4463
- [33] Ma J J, Chen M D, Cong S L, Han K L 2006 *Chem. Phys.* **327** 529
- [34] Brouard M, Lambert H M, Rayner S P, Simons J P 1996 *Mol. Phys.* **89** 403
- [35] Li W L, Wang M S, Yang C L, Liu W W, Sun C, Ren T Q 2007 *Chem. Phys.* **337** 93
- [36] Aoiz F J, Brouard M, Enriquez P A 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 4964
- [37] Han K L, He G Z, Lou N Q 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 8699
- [38] Zhang X, Han K L 2006 *Int. Quantum Chem.* **106** 1815
- [39] Chu T S, Zhang Y, Han K L 2006 *Int. Rev. Phys. Chem.* **25** 201
- [40] Han K L, He G Z, Lou N Q 1989 *Chin. J. Chem. Phys.* **2** 323
- [41] Li R J, Han K L, Li F E, Lu R C, He G Z, Lou N Q 1994 *Chem. Phys. Lett.* **220** 281
- [42] Wang M L, Han K L, He G Z 1998 *J. Phys. Chem. A* **102** 10204

Stereodynamics study of $\text{Li}+\text{HF}(\nu = 0-3, j = 0) \rightarrow \text{LiF}+\text{H}$ reaction*

Tan Rui-Shan Liu Xin-Guo[†] Hu Mei

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

(Received 10 October 2012; revised manuscript received 21 November 2012)

Abstract

The detailed stereodynamics of the reaction $\text{Li}+\text{HF}(\nu = 0-3)$ with different collision energy and in different vibration-excited state has been carried out by using the quasi-classical trajectory (QCT) method based on a new potential energy surface constructed by Aguado and Paniagua (Aguado and Paniagua J. Chem. Phys., Vol. 119, No. 19, 2003). The correlated $\mathbf{k}-\mathbf{j}'$, $\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{j}'$ angular distributions and the polarization-dependent differential cross sections (PDDCSs) are discussed in detail. The results indicate that the collision energy has more impact on the $P(\theta_r)$ distributions describing the $\mathbf{k}-\mathbf{j}'$ correlation than the vibration excitation does. The distributions of $P(\phi_r)$ describing the $\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{j}'$ correlation, as well as the polarization-dependent generalized differential cross-sections, are sensitive to the vibration excitation. Meanwhile, the collision energy also has more influence on them.

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

PACS: 31.15.xv, 87.15.H-, 34.50.-s

DOI: 10.7498/aps.62.073105

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11274205, 11274206).

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