

$O^+ + H_2 \rightarrow OH^+ + H$ 反应的动力学研究

袁美玲 李文涛

Dynamics studies of $O^+ + H_2 \rightarrow OH^+ + H$ reaction

Yuan Mei-Ling Li Wen-Tao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 083401 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20182141

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182141>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

碰撞能对 $H + CH^+ \rightarrow C^{++} + H_2$ 反应立体动力学性质的影响

Influence of collision energy on the stereodynamics of the $H + CH^+ \rightarrow C^{++} + H_2$ reaction

物理学报. 2017, 66(2): 023401 <https://doi.org/10.7498/aps.66.023401>

$H + Li_2$: 一个典型的释能反应体系及其含时动力学研究

$H + Li_2$: a typical exothermic reactive system and its time-dependent dynamics investigation

物理学报. 2015, 64(6): 063101 <https://doi.org/10.7498/aps.64.063101>

同位素效应对 $H + NH \rightarrow N + H_2$ 反应的立体动力学性质的影响

Influence of isotopic effect on the stereodynamics of reaction $H + NH \rightarrow N + H_2$

物理学报. 2015, 64(4): 043402 <https://doi.org/10.7498/aps.64.043402>

反应物分子初始振动激发对 $H + CH + C^{++} + H_2$ 反应的影响

Effect of reagent vibrational excitation on reaction of $H + CH + C^{++} + H_2$

物理学报. 2017, 66(12): 123401 <https://doi.org/10.7498/aps.66.123401>

采用量子含时波包方法研究 $H/D + Li_2 LiH/LiD + Li$ 反应

$H/D + Li_2 LiH/LiD + Li$ reactions studied by quantum time-dependent wave packet approach

物理学报. 2018, 67(10): 103401 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180324>

Ar-H₂(D₂, T₂)碰撞体系的振转相互作用势及散射截面的理论计算

Theoretical calculation of the vib-rotational interaction potential and the scattering cross section for the Ar-H₂ (D₂, T₂) collision system

物理学报. 2015, 64(13): 133101 <https://doi.org/10.7498/aps.64.133101>

$O^+ + H_2 \rightarrow OH^+ + H$ 反应的动力学研究*

袁美玲¹⁾ 李文涛^{2)3)†}

1) (枣庄学院光电工程学院, 枣庄 277160)

2) (渤海大学数理系, 锦州 121000)

3) (中国科学院大连化学物理研究所, 分子反应动力学国家重点实验室, 大连 116023)

(2018年12月5日收到; 2019年2月20日收到修改稿)

采用含时量子波包方法结合二阶分裂算符传播子对初始态为 ($v = 0, j = 0$) 的 $O^+ + H_2 \rightarrow OH^+ + H$ 反应体系在 0.01—1.00 eV 的碰撞能范围内进行了态分辨理论水平上的动力学计算. 对反应概率、积分截面、微分截面以及固定初始态的热速率常数等动力学信息进行了计算并与文献报道的实验和理论结果进行了比较. 结果表明本文的理论结果与实验结果十分符合. 从微分截面的散射信息可知, 在低碰撞能范围内, 插入反应机制在反应中占据主导地位. 随着碰撞能的增加, 反应机制逐渐由插入机制变为抽取反应机制.

关键词: OH_2^+ 体系, 反应概率, 积分截面, 微分截面

PACS: 34.50.Lf, 31.15.xv, 82.30.Cf

DOI: 10.7498/aps.68.20182141

1 引言

离子与分子类型反应的研究在星际化学、电荷转移、燃烧化学以及化学键的弱相互作用等领域都有着重要的意义^[1-3]. 此外, 包含离子的碰撞反应也是解释反应过程中多通道竞争现象的重要反应类型^[4]. 由于电子在不同电子态之间的跃迁导致多数的离子与分子类型反应存在透热效应, 因此无论是非绝热势能面的构建还是非绝热动力学的计算都充满了挑战. 而 $O^+ + H_2$ 反应是一个比较特殊的离子与分子反应, 在中低碰撞能下, 该反应是在绝热势能面上进行的. 这样的特性使得 $O^+ + H_2$ 反应体系无论是在实验上^[5-15] 还是在理论上^[16-24] 都受到了广泛的关注.

实验上, 1987年 Burley 等^[9] 采用导向离子束质谱测量了基态氧离子与 H_2 分子及其同位素反应的速率常数、分子比以及积分截面等动力学信息.

采用电荷转移探测方法、八极离子囚禁技术和 2—4 倍的八极装置, Li 等^[12] 在 0.02—12.0 eV 的碰撞能范围内测量了 $O^+(^4S, ^2D, ^2P) + H_2(D_2)$ 反应的积分截面.

理论上, 2004年 Martínez 等^[16] 采用 599 个头算能量点构建了 OH_2^+ 体系的解析势能面. Martínez 等^[16-19] 基于该势能面进行了一系列的动力学研究. 2005年, 采用准经典轨线方法 (QCT), Martínez 等^[17] 计算了 O^+ 与 H_2 分子及其 D_2 , HD 同位素的反应. 紧接着采用非含时的量子机制的紧密耦合方法结合超球坐标, Martínez 等^[18] 在 0.04—1.24 eV 的碰撞能范围内进一步研究了 $O^+ + H_2$ 反应. 2006年, 采用含时量子机制的实波包方法, Martínez 等^[19] 重新计算了 O^+ 离子与 H_2 分子及其同位素的反应. 文中把反应概率和积分截面与之前应用非含时量子方法计算的结果进行了比较, 以此来检测科里奥利耦合效应在反应过程中的作用. 之后基于 Martínez 等^[16] 的势能面, Xu 等^[21],

* 辽宁省教育厅青年项目 (批准号: LQ2017001) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wtlee1982@163.com

Gómez-Carrasco 等 [22], Bulut 等 [23] 使用含时量子波包方法 (TDWP) 进行了 $O^+ + H_2$ 反应体系的动力学计算, 报道了该反应的反应概率、积分截面和速率常数等动力学性质. 由于 Martínez 等 [16] 的势能面仅包含 599 个从头算能量点, 不足以精确描述具有两个势阱一个势垒的复杂反应体系, 2018 年, Li 等 [24] 采用置换不变多项式神经网络方法对 63000 个从头算能量点进行了拟合, 构建了新的势能面. 并采用 TDWP 方法在新的势能面基础上进行了动力学计算. 文中对反应概率、积分截面和微分截面等动力学信息进行了报道, 并与之前的实验与理论结果进行了比较.

之前的研究主要集中于介绍势能面的性质, 并且对于长程相互作用势的描述还不充分. 本文对该体系在核间距较远的地方增加了一些从头算点并重新拟合构建了新势能面. 图 1 给出了当氢分子固定在平衡位置, O^+ 离子线性接近氢分子的图像. 由图 1 不难看出, 新势能面在长程相互作用势上对于老势能面有了很大的改善. 在新的势能面的基础上, 进行了 $O^+ + H_2$ 反应的动力学计算. 本文的结构如下: 第 2 小节简略介绍 TDWP 方法; 第 3 小节对动力学结果进行详细的分析和讨论; 第 4 小节给出结论.

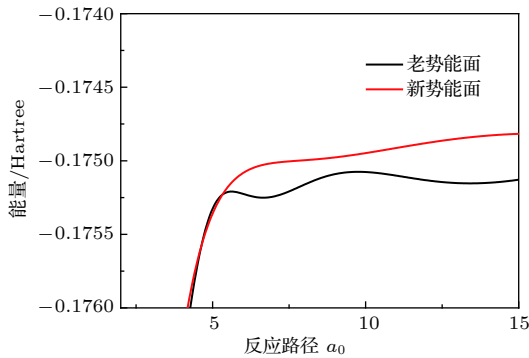


图 1 新旧两个势能面的长程相互作用势比较

Fig. 1. Comparison of the long range interaction potential for the old and new potential energy surfaces.

2 动力学计算方法

作为一个强有力的计算工具, TDWP 方法广泛应用于原子与双原子散射反应 [25–27] 以及包含多原子的反应 [28, 29] 中. 关于 TDWP 方法的详细信息可以参考文献 [30], 本文仅简单介绍 TDWP 方

法. 对于一个给定的总角动量 J , $O^+ + H_2$ 体系的哈密顿量可以写为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{(\hat{J} - \hat{j})^2}{2\mu_R R^2} + \frac{\hat{j}^2}{2\mu_r r^2} + V, \quad (1)$$

其中 μ_R 和 μ_r 分别为 R 和 r 方向的约化质量, J 是总角动量, j 是 H_2 分子的转动角动量. 含时波函数是由体坐标下的平动、振动和转动基矢构成

$$\left\{ u_n^v(R) \varphi_v(r) y_{jK}^{JMp}(\hat{R}, \hat{r}) \right\},$$

$$\begin{aligned} & \psi_{v_0 j_0 K_0}^{JMp}(R, r, t) \\ &= \sum_{n, v, j, K} F_{nvjK, v_0 j_0 K_0}^{JMp}(t) u_n^v(R) \varphi_v(r) \\ & \quad \times y_{jK}^{JMp}(\hat{R}, \hat{r}), \end{aligned} \quad (2)$$

其中下标 n 为平动基, p 为体系的宇称, (v_0, j_0, K_0) 是体系的初始振-转态, M 是总角动量 J 在空间坐标系下 z 轴的投影.

在采用 TDWP 方法计算过程中, 二阶分裂算符 [31] 用来传播初始波包. 如果 $\psi(R, r, t)$ 是 t 时刻的波包, 那么经过一个时间步, 波包可以写为

$$\begin{aligned} & \psi(R, r, t) \\ &= e^{-iV \Delta t / (2\hbar)} e^{-iT_j \Delta t / (2\hbar)} e^{-i(T_r + T_R) \Delta t / \hbar} \\ & \quad \times e^{-iT_j \Delta t / (2\hbar)} e^{-iV \Delta t / (2\hbar)} \times \psi(R, r, t + \Delta t), \end{aligned} \quad (3)$$

其中 V 是体系的势能, $T_j = [(J - j)^2 / (2\mu_R R^2)] + j^2 / (2\mu_r r^2)$ 是角动量算符, $T_r = -[\hbar^2 / (2\mu_r)] (\partial^2 / \partial r^2)$ 和 $T_R = -[\hbar^2 / (2\mu_R)] (\partial^2 / \partial R^2)$ 分别为 r 和 R 方向的径向动能算符.

最终, 通过传播初始波包和抽取态-态散射矩阵, 可以得到体系的反应概率、积分截面、微分截面和速率常数:

$$P_{v_0 j_0 K_0}^J(E) = \frac{\hbar}{\mu_R} \text{Im} \left[\left\langle \psi(E) \left| \delta(r - r_0) \frac{\partial}{\partial r} \right| \psi(E) \right\rangle \right], \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{v_v j_v \leftarrow v_0 j_0} &= \frac{\pi}{(2j_0 + 1) k_{v_0 j_0}^2} \sum_{K_v} \sum_{K_0} \sum_J (2J + 1) \\ & \quad \times |S_{v_v j_v K_v \leftarrow v_0 j_0 K_0}^J|^2, \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} & \frac{d\sigma_{v_v j_v \leftarrow v_0 j_0}(\vartheta, E)}{d\Omega} \\ &= \frac{1}{2j_0 + 1} \sum_{K_v} \sum_{K_0} \left| \frac{1}{2ik_{v_0 j_0}^2} \right. \\ & \quad \left. \times \sum_J (2J + 1) d_{K_v K_0}^J(\vartheta) S_{v_v j_v K_v \leftarrow v_0 j_0 K_0}^J \right|^2, \end{aligned} \quad (6)$$

$$k_{v_0j_0}(T) = \left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} (k_B T)^{-2} \times \int_0^\infty E e^{-E/(k_B T)} \sigma_{v_0j_0}(E) dE, \quad (7)$$

其中 $\psi(E)$ 可以通过对含时波函 $\psi(t)$ 进行快速傅里叶变换得到, $S_{v_v j_v K_v \leftarrow v_0 j_0 K_0}^J$ 是散射矩阵, ϑ 为散射角, k_B 为玻尔兹曼常数.

3 结果与讨论

图 2 给出了 $O^+ + H_2$ 反应势能面在 90° , 120° , 150° 和 180° 时的最小能量路径, 其中 180° 对应线性的 O^+-H-H 结构也是体系的最小能量反应路径. 由图 2 可知, $O^+ + H_2$ 反应是一个放热反应, 其放热能约为 0.54 eV (考虑了零点能). 随着碰撞能的增加, $O^+ + H_2$ 反应可以在偏离最小反应路径的位置进行, 在反应路径上多出一个势垒和一个势阱, 并且随着角度的减少, 势垒高度不断增加. 进一步了解势能面的特性, 读者可以参考文献 [24].

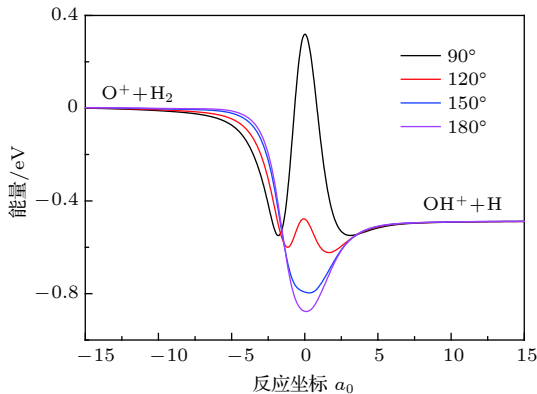


图 2 90° , 120° , 150° 和 180° 的最小能量路径

Fig. 2. The minimum energy paths at 90° , 120° , 150° , and 180° angles.

为了获得收敛的动力学结果, 在进行动力学计算之前需要对诸多动力学参数进行调试. 本文计算了总角动量 $J = 0$ 的反应概率, 得到了最优的动力学参数, 并将这些参数用于 J 大于 0 的计算中. 具体的参数见表 1

3.1 反应概率

图 3 给出了若干总角动量 J 的反应概率. 由图可知, 在反应概率上有很多共振峰, 并且这些共振峰随着能量和总角动量 J 的增加而变宽, 振幅变

表 1 计算中使用的参数 (除了特殊声明, 均采用原子单位 a.u.)

Table 1. Parameters used in the calculation (The atomic unit is used in the calculation unless otherwise stated).

格点范围和大小	$R \in [0.1, 16], N_R = 279, N_R^{\text{int}} = 159$ $r \in [0.1, 15], N_r = 279, N_r^{\text{asy}} = 159$
	$R_c = 11.0, k_0 = \sqrt{2E_0\mu R}$
初始波包	$\Delta_R = 0.2 \exp\left[-\frac{(R - R_c)^2}{2\Delta_R^2}\right] \cos(k_0 R);$ 其中 $E_0 = 0.5$ eV
总传播时间	30000
最大总角动量 J	70

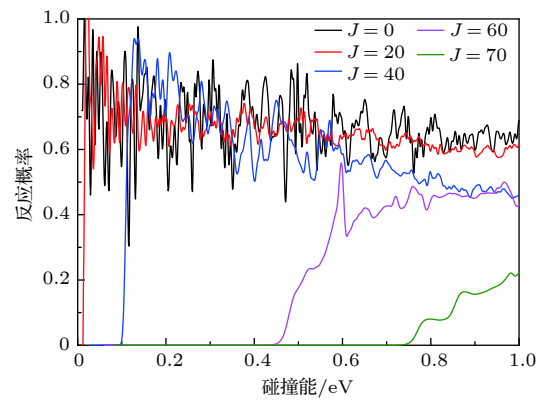


图 3 对于几个选定的总角动量 J 在能量范围 $0-1.0$ eV 的反应概率

Fig. 3. The total reaction probabilities for several selected total angular momentum J in the collision energy from 0 to 1.0 eV.

小. 这是由于在最小能量路径上有一个支持很多束缚态和准束缚态的深势阱. 随着碰撞能和 J 的增加, 中间络合物 O^+-H-H 的寿命变短, 因此反应概率上的共振峰变得不那么明显了. 此外, 还可以发现, 对于 $J < 40$, 随着碰撞能的增加其反应概率逐渐降低. 这是一个典型的放热反应特征, 这是因为随着碰撞能以及离心势的增加 O^+ 离子的速率越来越快, H_2 分子来不及与 O^+ 离子形成 OH 键, O^+ 离子就跑开了, 因此反应概率会越来越低. 而对于 $J > 60$, 其反应概率随着碰撞能的增加逐渐升高. 结合图 1, 本文认为这是因为随着碰撞能和离心势的增加, $O^+ + H_2$ 反应已经不局限在最小反应路径上, 反应可以在其他角度的能量路径上进行, 在反应路径上将会有势垒的存在, 这导致反应概率随着碰撞能的增加而增加.

图 4 给出了 $J = 0$ 反应概率的振动分辨. 由图可知, 产物 OH^+ ($v' = 0, 1$) 的振动态在低能时就是打开的, 随着碰撞能的增加, 其他振动激发态陆续打开, 这表明随着碰撞能的增加有更多的能量转化为体系的内能. 从图 4 中不难看出, $v' = 0$ 和 $v' = 1$ 所占据的反应概率的比重一直是最高. 随着产物振动态的增加, 其所占的比例越低. 这表明在 $\text{O}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH}^+ + \text{H}$ 反应过程中振动激发的效率

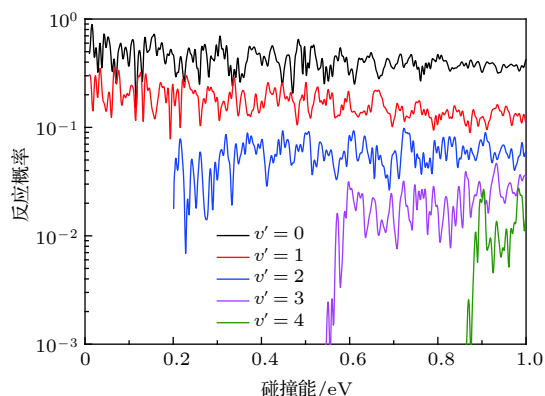


图 4 总角动量 $J = 0$ 反应概率的振动分辨

Fig. 4. The vibrational resolved reaction probabilities of the total angular momentum $J = 0$.

不高, 这可能是因为 OH^+ 产物振动态之间的能隙间隔过宽所致.

图 5 给出了 $J = 0$ 反应概率的转动分辨. 图 5 展示了所有共振结构的特征, 如上所述, 这是由反应路径上的深势阱所致. 产物 OH^+ ($v' = 0$) 的转动通道在 $j = 11$ 之前都是打开的. 在图 5 中仅列出 j 从 0 到 5 的反应概率. 对比 $J = 0$ 反应概率的振动分辨, 发现 OH^+ 的转动激发更容易实现. 图 5 有一个奇怪的现象, 产物 OH^+ ($v' = 0, j = 1$) 的激发效率远低于其他转动态. 这可能是过渡态产物的特性导致的.

3.2 积分截面

图 6 给出了 $\text{O}^+ + \text{H}_2$ 反应体系在 0.01—1.0 eV 能量范围内的总积分截面. 为了与理论和实验文件进行比较, 由文献 [22] 获得理论结果和文献 [8] 得到的实验结果也在图 6 中给出. 由图 6 可知, 总积分截面随着碰撞能的增加而降低. 比较文献 [22] 的理论结果与本文的结果, 当碰撞能小于 0.1 eV 时, 文献 [22] 的结果高于本文结果, 当碰撞能大于 0.4 eV 时, 本文的结果略高于文献 [22] 的结果. 通过与实

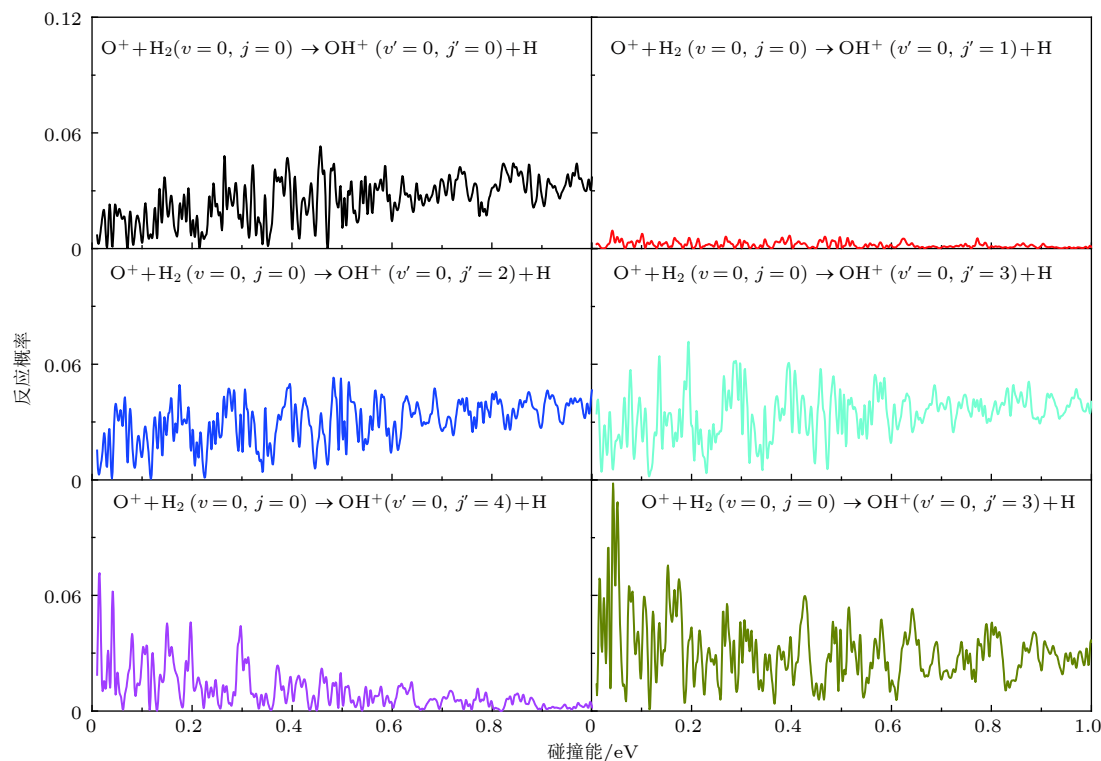


图 5 $\text{O}^+ + \text{H}_2(v = 0, j = 0) \rightarrow \text{OH}^+(v' = 0, j') + \text{H}$ 反应在总角动量 $J = 0$ 时转动分辨的反应概率

Fig. 5. Rotationally resolved reaction probabilities for the $\text{O}^+ + \text{H}_2(v = 0, j = 0) \rightarrow \text{OH}^+(v' = 0, j') + \text{H}$ reaction at total angular momentum $J = 0$.

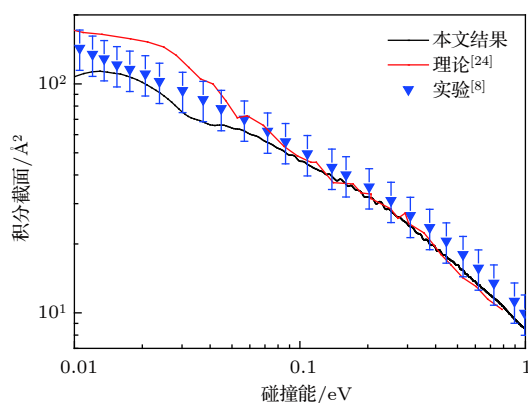


图 6 $O^+ + H_2$ 反应的积分截面以及文献 [22] 的理论结果和文献 [8] 的实验结果

Fig. 6. The integral cross section of the $O^+ + H_2$ reaction as well as the theoretical and experimental results obtained from Ref. [22] and Ref. [8], respectively.

验结果的比较可知, 本文结果与实验结果符合得更好, 而文献 [22] 的结果在低碰撞能范围内略高于实验结果.

3.3 微分截面

图 7 给出了 $O^+ + H_2$ 反应若干能量点的微分截面. 由图 7 可知, 微分散射的信号主要集中在前向 (0°) 和后向 (180°) 的方向上. 边缘散射的信号分布很少, 并且随着碰撞能的升高逐渐降低. 从图 7 左图相应的低能部分可以看出, 前向散射的信号和后向散射的信号都非常明显, 但是偏向于前向散射. 在低碰撞能时, 反应主要是在最低能量路径上进行, 反应路径上的深势阱所产生的中间络合物具有很长的寿命. 因此, 产物既可以向前又可以向后散射, complex-forming 反应机制占据主导地位. 从图 7 右图可以看出, 随着碰撞能的增加, 反应已经不局限于最小能量路径上, 反应路径上出现了一个势垒两个势阱, 前向散射明显高于后向散射. 这说明 O^+ 离子碰撞 H_2 分子直接形成 OH 键并带走一个 H 原子, 没有经过过多的振荡, 表明反应机制逐渐由间接的插入机制转变为直接的抽取机制.

3.4 速率常数

图 8 给出了 $O^+ + H_2$ 反应在 200—1000 K 温度范围内的速率常数. 从图 8 可以看出, 随着温度的增加, 速率常数以约 1.25 的因子增加. 通过与实验比较发现, 本文的理论结果明显偏低. 速率常数可以通过积分截面获得, 由图 6 可以看出本文的积

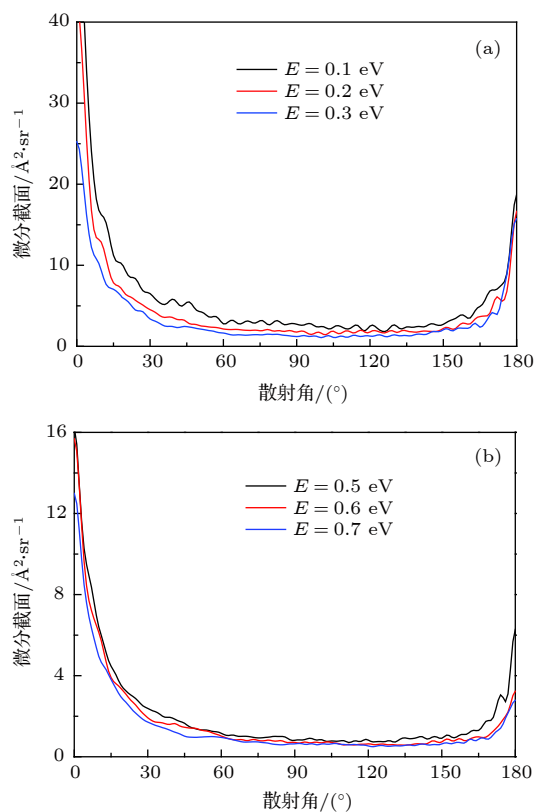


图 7 $O^+ + H_2$ 反应若干能量点的微分截面 (a) 低能部分; (b) 高能部分

Fig. 7. The differential cross sections of $O^+ + H_2$ reaction for several collision energies: (a) The low energy; (b) the high energy part.

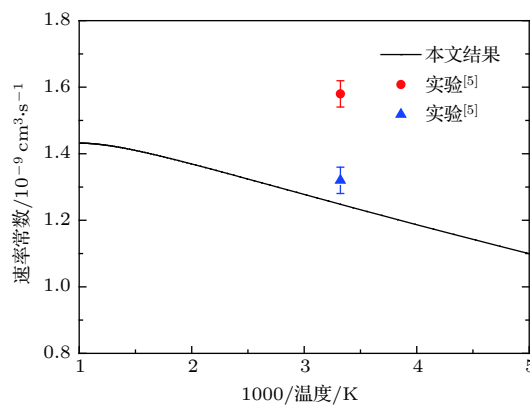


图 8 $O^+ + H_2$ 反应的速率常数和文献 [5] 的实验结果

Fig. 8. The rate constant of the $O^+ + H_2$ reaction and the experimental values obtained from Ref. [5] in the temperature range of 200 to 1000 K.

分截面与实验结果十分吻合, 所以预期本文的速率常数结果将会与实验结果有比较好的符合. 然而通过图 8 可以看出, 两者有较大的差别. 本文认为导致这个差距的原因主要源于和实验数据进行对比需要包含反应物 H_2 分子的转动激发态的影响, 而

本文的计算为初始态为 ($v = 0, j = 0$) 的动力学计算, 没有包含转动激发的影响.

4 结 论

本文采用含时量子波包方法和二阶分裂算符传播子, 并基于新势能面进行 $O^+ + H_2 \rightarrow OH^+ + H$ 反应的态-态动力学计算. 对反应概率、积分截面、微分截面和速率常数等动力学信息进行了计算, 并与之前的理论和实验结果进行了比较. 结果表明本文得到的积分截面与实验符合得很好, 而本文的速率常数数值低于实验值. 从微分截面得到的信息可知, 在反应过程中的低能部分 complex-forming 反应机制占据主导地位. 随着碰撞能的升高, 反应机制由间接变为直接, 在高中能部分抽取反应机制占据主导地位.

参考文献

- [1] Duley W W, Williams D A 1984 *Interstellar Chemistry* (New York: Academic Press) p251
- [2] Armentrout P 2000 *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **200** 21933
- [3] Jambriña P G, Alvarino J M, Gerlich D, Hankel M, Herrero V J, Saez-Rabanos V, Aoiz F J 2012 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 3346
- [4] Wang B B, Han Y C, Gao W, Cong S L 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 22926
- [5] Fehsenfeld F C, Schmeltekopf A L, Ferguson E E 1967 *J. Chem. Phys.* **46** 2802
- [6] Kim J K, Theard L P, Huntress W T 1975 *J. Chem. Phys.* **62** 45
- [7] Federer W, Villinger H, Howorka F, Lindinger W, Tosi P, Bassi D, Ferguson E 1984 *Phys. Rev. Lett.* **52** 2084
- [8] Smith D, Adams N G, Miller T M 1978 *J. Chem. Phys.* **69** 308
- [9] Burley J, Ervin K M, Armentrout P 1987 *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process* **80** 153
- [10] Sunderlin L, Armentrout P 1990 *Chem. Phys. Lett.* **167** 188
- [11] Flesch G D, Ng C Y 1991 *J. Chem. Phys.* **94** 2372
- [12] Li X, Huang Y L, Flesch G D, Ng C Y 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 564
- [13] Gillen K T, Mahan B H, Winn J S 1973 *J. Chem. Phys.* **58** 5373
- [14] Gillen K T, Mahan B H, Winn J S 1973 *J. Chem. Phys.* **59** 6380
- [15] Ng C Y 2002 *J. Phys. Chem. A* **106** 5953
- [16] Martínez R, Millán J, González M 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 4705
- [17] Martínez R, Sierra J D, González M 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 174312
- [18] Martínez R, Lucas J M, Giménez X, Aguilar A, González M 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 144301
- [19] Martínez R, Sierra J D, Gray S K, González M 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 164305
- [20] Klos J, Bulut N, Akpınar S 2012 *Chem. Phys. Lett.* **532** 22
- [21] Xu W, Li W, Lv S, Zhai H, Duan Z, Zhang P 2012 *J. Phys. Chem. A* **116** 10882
- [22] Gómez-Carrasco S, Godard B, Lique F, Bulut N, Klos J, Roncero O, Aguado A, Aoiz F J, Castillo J F, Goicoechea J R 2014 *Astrophys. J.* **794** 33
- [23] Bulut N, Castillo J F, Jambriña P G, Klos J, Roncero O, Aoiz F J, Bañares L 2015 *J. Phys. Chem. A* **119** 11951
- [24] Li W T, Yuan J C, Yuan M L, Zhang Y, Yao M H, Sun Z G 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 1039
- [25] Duan Z X, Qiu M H, Yao C X 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 063402 (in Chinese) [段志欣, 邱明辉, 姚翠霞 2014 物理学报 **63** 063402]
- [26] Li W T, Yu W T, Yao M H 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 103401 (in Chinese) [李文涛, 于文涛, 姚明海 2018 物理学报 **67** 103401]
- [27] Zhang J, Wei W, Gao S B, Meng Q T 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 063101 (in Chinese) [张静, 魏巍, 高守宝, 孟庆田 2015 物理学报 **64** 063101]
- [28] Zhao B, Sun Z G, Guo H 2016 *J. Chem. Phys.* **144** 214303
- [29] Zhao B, Sun Z G, Guo H 2016 *J. Chem. Phys.* **144** 064104
- [30] Li W T, Chen M D, Sun Z G 2015 *Chin. J. Chem. Phys.* **28** 415
- [31] Fleck J A, Morris J R, Feit M D 1976 *Appl. Phys.* **10** 129

Dynamics studies of $\text{O}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH}^+ + \text{H}$ reaction*

Yuan Mei-Ling¹⁾ Li Wen-Tao^{2)3)†}1) (*School of Opt-Electronic Engineering, Zaozhuang University, Zaozhuang 277160, China*)2) (*Department of Mathematics and Physics, BoHai University, Jinzhou 121000, China*)3) (*State Key Laboratory of Molecular Reaction Dynamics, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China*)

(Received 5 December 2018; revised manuscript received 20 February 2019)

Abstract

In the present work, the long-range interaction potential part of potential energy surface (PES) of OH_2^+ system is revised and the new resulting PES apparently is more reasonable than the old one in the long-range part. Based on the new PES, the dynamics calculations of $\text{O}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH}^+ + \text{H}$ reaction are carried out at a state-to-state level of theory by using time-dependent quantum wave packet method with second order split operator in a collision energy range from 0.01 to 1.0 eV. The dynamic properties such as reaction probability, ro-vibrational resolved state reaction probability, integral cross section, differential cross section, and state specific rate constant are calculated and compared with available theoretical and experimental results. The results of ro-vibrational resolved state reaction probability reflect some dynamic properties such as resonances which is attributed to the deep well located on the reaction path. The vibrational resolved state reaction probability indicates that the excitation efficiency of the OH^+ product is relatively low. The results of integral cross sections indicate that the present results are in better agreement with the experimental values than with previous theoretical calculations, especially in the low collision energy region. However, the state specific rate constant results underestimate the experimental values. The comparison between our calculations and the experimental results indicates that the contribution of the rotational excitation of H_2 molecule should be included in the calculations. However, only the initial state $v = 0, j = 0$ is calculated in the present work. We suppose that the deviation of the present results from the experimental data is due to the fact that the rotational excitation of reactant is not included in the present calculation. The differential cross section signals indicate that the complex-forming reaction mechanism is dominated in the case of low collision energy, but it transforms into abstract reaction mechanism as the collision energy further increases.

Keywords: OH_2^+ system, reaction probability, integral cross section, differential cross section

PACS: 34.50.Lf, 31.15.xv, 82.30.Cf

DOI: 10.7498/aps.68.20182141

* Project supported by the Youth Fund of Education Department of Liaoning Province, China (Grant No. LQ2017001).

† Corresponding author. E-mail: wlee1982@163.com