

# 反应物分子初始振动激发对 $O + HCl \rightarrow OH + Cl$ 反应的立体动力学性质的影响\*

许雪松<sup>1)2)†</sup> 张文芹<sup>2)</sup> 金 坤<sup>1)</sup> 尹淑慧<sup>1)</sup>

1) (大连海事大学物理系, 大连 116026)

2) (大连理工大学物理与光电工程学院, 大连 116024)

(2009 年 12 月 21 日收到; 2010 年 1 月 19 日收到修改稿)

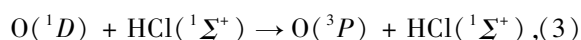
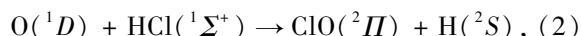
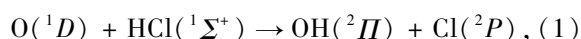
在 Peterson 的高精度从头计算势能面上, 运用准经典轨线方法讨论了反应物分子初始振动激发对  $O + HCl \rightarrow OH + Cl$  反应的立体动力学性质的影响. 反映两矢量  $k-j'$  相关的  $P(\theta_r)$  函数的分布说明产物的转动角动量  $j'$  在垂直于反应物相对速度矢量  $k$  的方向上的排列取向程度随着初始反应物振动量子数的增加而增加; 反映三矢量  $k-k'-j'$  相关的极角分布函数  $P(\phi_r)$  显示产物的转动角动量有比较弱的定向效应, 且随着初始振动量子数的增加, 这种弱的定向效应由沿 Y 轴负向变为沿 Y 轴正向. 说明反应物分子的初始振动激发有利于增强产物分子的转动排列取向效应, 但对产物分子  $P(\phi_r)$  分布的影响则不明显.

**关键词:** 极化微分反应截面, 矢量相关, 立体动力学, 准经典轨线方法

**PACC:** 3450L, 3425, 7920N

## 1. 引 言

在大气平流层中, 臭氧  $O_3$  的消耗是靠 ClO 和 Cl 这样的自由基的催化来实现的<sup>[1]</sup>. 当氟氯烃受太阳的紫外辐射时会产生大量的 Cl 原子, 这些 Cl 原子储存在 HCl 分子中. HCl 与 O 可以发生如下反应<sup>[2]</sup>:



三个反应过程的  $\Delta H$  分别为  $-44.4$  kcal/mol,  $-6.0$  kcal/mol 和  $-45.4$  kcal/mol ( $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$ ). 实验发现, 在  $O_3$  和 HCl 的光解反应中可以探测到 OH 和 ClO 产物<sup>[3]</sup>, 而在 Addison 的光谱研究中并没有观测到 ClO 产物<sup>[4]</sup>, 说明反应过程(1)是大气平流层的主流反应, 因而受到广泛关注.

早期的快速光解实验定性地说明产物 OH 的获得是反应物大量振动激发的结果. Luntz 等<sup>[5]</sup>用激

光诱导荧光(LIF)的方法探测到了反应(1)中产物 OH 的振动分布; Wiesenfeld, Sloan 等用快速时间分辨的傅里叶变换光谱同样探测到 OH 的振动分布<sup>[6,7]</sup>; Balucani 用 248 nm 激光光解 HCl/ $O_3$  的混合物, 用共振增强多光子电离方法探测 H 原子和 Cl 原子的产率, 在 7.6 kcal/mol 的碰撞能下获得的产物分支比为  $\sigma_{ClO}/\sigma_{OH} = 0.24 \pm 0.06$ <sup>[8]</sup>.

第一个理论研究  $O + HCl$  反应动力学的是 Schinke 等人<sup>[9]</sup>, 他们通过拟合未公开发表的 Liu 的从头计算数据获得解析势能面(SL), 然后采用准经典轨线计算方法(QCT)在 SL 势能面上计算分支比  $\sigma_{ClO}/\sigma_{OH}$ , OH 振/转分布以及角分布等, 这些定量计算的结果与后来发表的实验数据符合得很好. 然而, 用 SL 势能面获得的 ClO 产物通道是吸热反应而非放热反应, 该结论与实验结果相违背, 所以用该势能面获得的产物分支比也是不可靠的. Laganà 等在光谱数据和从头计算数据的基础上发展了  $O + HCl$  体系的 LAGROBO 势能面<sup>[10,11]</sup>, QCT 计算的结果与实验结果符合得也很好. 后来, Laganà 等在新的从头计算数据基础上用键级(bond order)多项

\* 辽宁省高校科研计划(批准号:2009A099), 中央高校基本科研业务专项资金(批准号:2009JC09), 辽宁省博士科研启动基金(批准号:20061047)资助的课题.

† E-mail: xxsdl@yahoo.com.cn

式拟合获得了新的势能面<sup>[12]</sup>, QCT 计算结果显示用该势能面计算出的 ClO 角分布与实验结果符合得很好, 但是在预测 OH 的振动分布时又与实验出现了偏差. Peterson 等用 MRCI + Q/CBS 从头计算方法发展了 HOCl 体系的近光谱精度的势能面 (PSB)<sup>[13,14]</sup>, Christoffel 等在该势能面上用准经典轨线方法 (QCT) 计算了 (1) 和 (2) 式两个反应通道的碰撞能为 12.2 kcal/mol 时的反应截面<sup>[15]</sup>, 计算结果与实验符合得很好, 成功的原因归结为高精度的势能面.

目前, 对反应通道 (1) 的研究主要局限在反应过程中标量性质的研究, 如产物的振动分布、反应截面等, 应该说对化学反应的认识还不全面, 要想进一步认识化学反应的全貌, 必须充分研究化学反应过程中反应物和产物的矢量相关性, 只有充分认识化学反应的矢量相关性才能提供更多的化学反应动力学细节信息<sup>[16-19]</sup>. 实验上, 极化分辨的荧光和极化激光诱导荧光技术均可用于测量反应物和产物的矢量相关性<sup>[20-22]</sup>; 理论方面, 准经典轨线方法、量子散射方法、波包动力学方法都可用于描述产物的角动量极化以及反应物和产物的矢量相关性<sup>[23-27]</sup>. 本文采用准经典轨线方法研究反应通道 (1) 的矢量相关性以及矢量相关性受初始反应物分子振动激发效应的影响, 期待给出反应通道 (1) 反应动力学性质的完整图像.

## 2. 准经典轨线方法理论

### 2.1. 坐标系的建立

计算过程中采用质心坐标系来描述  $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{k}'$  和  $\mathbf{j}'$  的分布, 如图 1 所示. 反应物的相对速度矢量  $\mathbf{k}$  平行于 Z 轴, Y 轴垂直于含有反应物相对速度  $\mathbf{k}$  和产物的相对速度  $\mathbf{k}'$  所组成的 X-Z 平面, 该平面也称为散射平面.  $\theta_r$  为产物的相对速度  $\mathbf{k}'$  和反应物相对速度  $\mathbf{k}$  的夹角, 即所谓的散射角.  $\theta_r$  和  $\phi_r$  分别为产物转动角动量  $\mathbf{j}'$  的极角和方位角.

### 2.2. 产物的转动极化

为了对立体动力学信息进行更为直观的描述, 需要计算两矢量相关或者三矢量相关的分布函数.

在通常情况下, 描述 ( $\mathbf{k}\cdot\mathbf{j}'$ ,  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{k}'$  或  $\mathbf{k}'\cdot\mathbf{j}'$ ) 两矢量相关的函数可以展开为一系列 Legendre 多项式的表达形式, 其中描述  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{j}'$  相关的分布函数  $P(\theta_r)$

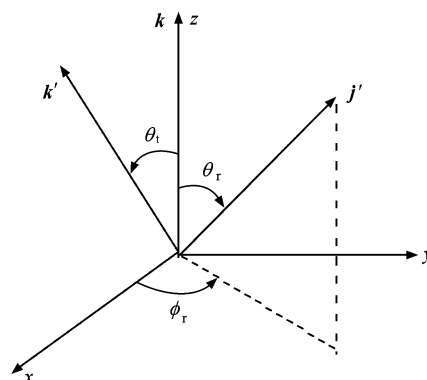


图 1 描述  $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{k}'$  和  $\mathbf{j}'$  分布的质心坐标系

可以展开为如下系列 Legendre 多项式<sup>[23-25]</sup>, 即

$$P(\theta_r) = \frac{1}{2} \sum_k (2k+1) a_0^{(k)} P_k(\cos\theta_r), \quad (4)$$

其中,  $a_0^{(k)} = \int_0^\pi P(\theta_r) P_k(\cos\theta_r) \sin\theta_r d\theta_r = \langle P_k(\cos\theta_r) \rangle$ , 展开系数被称为定向系数 (奇数) 或取向系数 (偶数). 尖括号表示对所有的轨线求平均, 当  $P(\theta_r)$  展开到  $k = 18$  时计算结果可以收敛得很好.

描述  $\mathbf{k}\cdot\mathbf{k}'\cdot\mathbf{j}'$  三矢量相关的二面角分布函数可以用  $P(\phi_r)$  的函数来表征<sup>[28-30]</sup>, 该函数可以用 Fourier 级数展开, 即

$$P(\phi_r) = \frac{1}{2\pi} \left( 1 + \sum_{\text{even}, n \geq 2} a_n \cos n\phi_r + \sum_{\text{odd}, n \geq 1} b_n \sin n\phi_r \right), \quad (5)$$

其中

$$a_n = 2 \langle \cos n\phi_r \rangle, \quad (6)$$

$$b_n = 2 \langle \sin n\phi_r \rangle, \quad (7)$$

在计算过程中,  $P(\phi_r)$  展开到  $n = 24$  就可以得到理想的收敛结果.

定义产物转动角动量  $\mathbf{j}'$  的方向的概率密度函数可以表达为

$$P(\theta_r, \phi_r) = \frac{1}{4\pi} \sum_{kq} [k] a_q^k C_{kq}(\theta_r, \phi_r)^* = \frac{1}{4\pi} \sum_k \sum_{q \geq 0} [a_{q\pm}^k \cos q\phi_r - a_{q\mp}^k \sin q\phi_r] C_{kq}(\theta_r, 0). \quad (8)$$

计算中, 极化参数展开为

$$a_{q\pm}^k = 2 \langle C_{klql}(\theta_r, 0) \cos q\phi_r \rangle, \quad k \text{ 为偶数}, \quad (9)$$

$$a_{q\mp}^k = 2i \langle C_{klql}(\theta_r, 0) \sin q\phi_r \rangle, \quad k \text{ 为奇数}. \quad (10)$$

计算过程中  $P(\theta_r, \phi_r)$  展开  $k = 7$  到便可以得到很好的收敛结果.

在质心坐标系下,与  $\mathbf{k}\text{-}\mathbf{k}'\text{-}\mathbf{j}'$  相关的全三维角分布函数可以用极化微分反应截面(PDDCS)来表示.全相关的质心坐标系下的角分布可以表示为<sup>[28-32]</sup>

$$P(\omega_1, \omega_r) = \sum_{kq} \frac{[k]}{4\pi} \frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma_{kq}}{d\omega_1} C_{kq}(\theta_r, \phi_r)^*, \quad (11)$$

其中,  $[k] = 2k + 1$ ,  $\sigma$  是积分反应截面,  $C_{kq}(\theta_r, \phi_r)$  表示修正的球谐函数<sup>[22]</sup>, 而  $\frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma_{kq}}{d\omega_1}$  就是所谓的极化微分反应截面(PDDCS). 对于  $\frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma_{kq}}{d\omega_1}$  的取值有如下关系式<sup>[33,34]</sup>:

$$\frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma_{k0}}{d\omega_1} = 0 \quad (k \text{ 为奇数}), \quad (12)$$

$$\frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma_{kq+}}{d\omega_1} = \frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma_{kq}}{d\omega_1} + \frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma_{k-q}}{d\omega_1} = 0, \quad (13)$$

$k$  为偶数  $q$  为奇数;  $k$  为奇数  $q$  为偶数,

$$\frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma_{kq-}}{d\omega_1} = \frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma_{kq}}{d\omega_1} - \frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma_{k-q}}{d\omega_1} = 0, \quad (14)$$

$k$  为偶数  $q$  为偶数;  $k$  为奇数  $q$  为奇数.

极化微分反应截面可进一步写成

$$\frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma_{kq\pm}}{d\omega_1} = \sum_{k_1} \frac{k_1}{4\pi} S_{kq\pm}^{k_1} C_{k_1-q}(\theta_1, 0), \quad (15)$$

其中,  $S_{kq\pm}^{k_1} = \langle C_{k_1q}(\theta_1, 0) C_{kq}(\theta_r, 0) [(-1)^q e^{iq\phi_r} \pm e^{-iq\phi_r}] \rangle$ , 尖括号表示对所有的角度求平均值. 当  $q = 0$  时, 极化微分反应截面(PDDCSs)进一步表示为

$$\frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma_{k0}}{d\omega_1} = \frac{1}{4\pi} \sum_{k_1} [k_1] S_{k0}^{k_1} P_{k_1}(\cos\theta_1), \quad (16)$$

其中,

$$S_{k0}^{k_1} = \langle P_{k_1}(\cos\theta_1) P_k(\cos\theta_r) \rangle.$$

在诸多光诱导的双分子反应实验中<sup>[30]</sup>, 人们只对  $k=0$  和  $k=2$  的极化微分截面感兴趣, 这里只计算  $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_1)$ ,  $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_1)$ ,  $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_1)$  和  $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_1)$  四个微分反应截面.

### 2.3. 准经典轨线计算

准经典轨线计算是在 Peterson 开发的势能面上展开的, 该势能面用外推的完全基组的组态相互作用从头计算方法拟合出解析表达式<sup>[35,36]</sup>, 用该势能面计算出的光谱参数可以跟实验中确定的光谱参数相比拟, 是具有实验精度的高精度势能面. 该势能面相互作用势的多体展开式为

$$V_{\text{HOCl}}(R_1, R_2, R_3) = V^{(1)} + V_{\text{OH}}^{(2)}(R_1)$$

$$+ V_{\text{HCl}}^{(2)}(R_2) + V_{\text{ClO}}^{(2)}(R_3) + V_{\text{HOCl}}^{(3)}(R_1, R_2, R_3), \quad (17)$$

其中  $R_1, R_2$  和  $R_3$  分别为 OH, HCl 和 ClO 之间的距离. 在准经典轨线的计算过程中, 经典的 Hamilton 方程是三维空间中的数值积分, 数值积分的准确程度通过检查每个轨道的总能量和总角动量是否守恒来实现. 参照已有的实验和理论计算的数据, 碰撞能选为 12.2 kcal/mol. 计算过程中, 反应物分子的振动能级  $\nu = 0-4$ , 转动能级  $j = 0$ . 反应物分子的初始极角和方位角利用 Monte Carlo 理论随机取样. 反应物相对速度  $\mathbf{k}$  与产物转动角动量  $\mathbf{j}'$  的夹角  $\theta_r$  从  $0^\circ$  到  $180^\circ$ ; 描述反应物的相对速度  $\mathbf{k}$ 、产物的相对速度  $\mathbf{k}'$  和产物转动角动量  $\mathbf{j}'$  三矢量相关的  $\phi_r$  从  $0^\circ$  到  $360^\circ$ . 对每一个反应, 积分步长选为 0.1 fs, 运行轨线数为 1500000 条.

## 3. 结果和讨论

### 3.1. 产物的转动极化

图 2 描述的是  $\text{O} + \text{HCl} \rightarrow \text{OH} + \text{Cl}$  反应产物分子 OH 的  $P(\theta_r)$  的分布情况.  $P(\theta_r)$  的分布反映的是  $\mathbf{k}\text{-}\mathbf{j}'$  两矢量相关关系. 从图 2 中可以清楚地看出,  $P(\theta_r)$  的分布在  $\theta_r$  为  $90^\circ$  处有一个明显的峰, 并且关于  $90^\circ$  呈现对称分布. 这说明产物分子的转动角动量倾向于在垂直于  $\mathbf{k}$  矢量的方向上排列取向分布. 随着初始反应物振动量子数的增加,  $P(\theta_r)$  分布的峰明显变高、变窄, 这说明产物的转动角动量  $\mathbf{j}'$  在垂直于反应物相对速度矢量  $\mathbf{k}$  的方向上的排列取向程度随着初始反应物振动量子数的增加急剧增加. 对于  $\text{O} + \text{HCl} \rightarrow \text{OH} + \text{Cl}$  反应, 反应物分子的初始振动激发对反应产物 OH 的取向影响非常显著.

描述  $\text{O} + \text{HCl} \rightarrow \text{OH} + \text{Cl}$  反应的  $\mathbf{k}\text{-}\mathbf{k}'\text{-}\mathbf{j}'$  三矢量相关的极角分布函数  $P(\phi_r)$  分布如图 3 所示. 从图中可以看出  $P(\phi_r)$  分布关于  $\phi_r = 180^\circ$  并不对称, 这种不对称分布反映了产物转动角动量的强烈极化.  $P(\phi_r)$  分布在  $\phi_r = 90^\circ$  和  $\phi_r = 270^\circ$  处各有一个明显的峰, 说明产物转动角动量的二面角分布在沿着 Y 轴上有一个明显的排列取向效应. 但是  $P(\phi_r)$  的值很小, 说明产物转动角动量的二面角的极化很弱. 当反应物分子处于  $\nu = 0, j = 0$  的基态时,  $\phi_r = 90^\circ$  的峰值稍小于  $\phi_r = 270^\circ$  的峰值, 说明产物分子 OH 的角动量  $\mathbf{j}'$  不仅有沿 Y 轴的排列取向

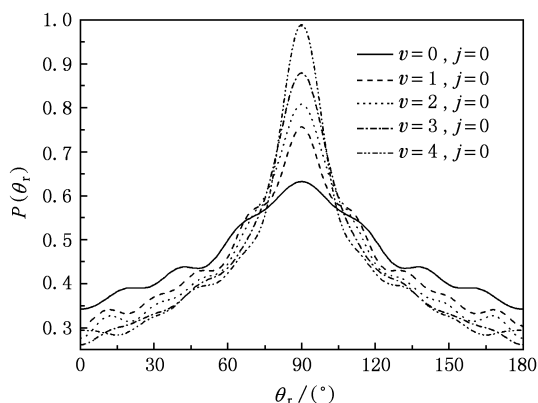


图2  $O + HCl \rightarrow OH + Cl$  反应的  $k$ - $j'$  两矢量相关的  $P(\theta_r)$  分布

效应, 并且还有具有沿  $Y$  轴负向的定向效应, 但其定向效应比较弱. 当反应物分子被振动激发到较高的激发态时,  $P(\phi_r)$  在  $\phi_r = 270^\circ$  处的峰值变化不大, 但是随着初始振动量子数的增加,  $P(\phi_r)$  在  $\phi_r = 90^\circ$  的峰逐渐变高变窄, 这说明产物分子的转动排列取向效应随着反应物的振动激发而增强. 当反应物分子的振动量子数增加到  $v = 4$  时,  $\phi_r = 90^\circ$  的峰值稍高于  $\phi_r = 270^\circ$  的峰值, 说明在高的初始振动激发态时, 产物的转动角动量不仅有强烈的沿  $Y$  轴的排列取向效应, 而且还有沿  $Y$  轴正向的定向效应, 只是这个定向效应较弱. 所以随着初始振动量子数的增大, 产物转动角动量的定向效应由沿着  $Y$  轴负向变向沿着  $Y$  轴正向, 但这种定向效应比较微弱. 总之, 振动量子数的变化对产物分子  $P(\phi_r)$  的分布的影响并不明显.

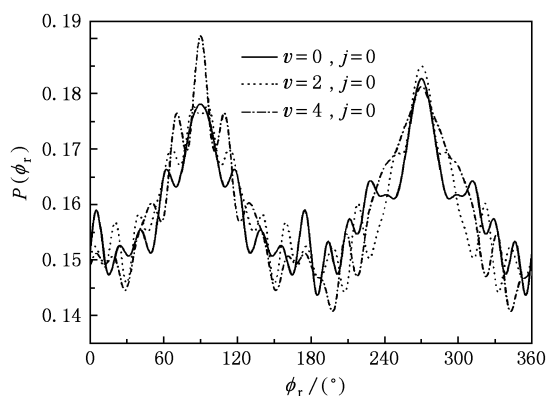


图3  $O + HCl \rightarrow OH + Cl$  反应的  $k$ - $k'$ - $j'$  三矢量相关的  $P(\phi_r)$  分布

为了获得更加直观的关于产物转动角动量的转动极化分布, 计算了  $O + HCl \rightarrow OH + Cl$  反应的产物转动角动量  $j'$  的空间分布函数  $P(\theta_r, \phi_r)$ , 它是整

个  $P(\omega_i, \omega_r)$  分布对散射角的平均, 如图4所示. 从图中可以看出,  $P(\theta_r, \phi_r)$  分布在  $(90^\circ, 90^\circ)$  和  $(90^\circ, 270^\circ)$  处有两个明显的分布, 这与前面讨论的  $P(\theta_r)$  分布和  $P(\phi_r)$  分布结果完全对应.

随着振动量子数的增加, 该分布  $P(\theta_r, \phi_r)$  在  $(90^\circ, 90^\circ)$  和  $(90^\circ, 270^\circ)$  处的分布变得越来越集中, 这说明产物的转动量的转动极化程度随着振动量子数的增加而增加, 但是变化比较小, 即当反应物分子处于基态和较低的振动激发态时, 振动量子数对该分布函数的影响不是十分明显. 当反应物处于振动基态时,  $P(\theta_r, \phi_r)$  在  $(90^\circ, 90^\circ)$  的分布比其在  $(90^\circ, 270^\circ)$  处的分布稍微稀疏一些, 这说明产物分子的转动角动量不仅有沿  $Y$  轴的排列取向分布, 还有一个微弱的沿  $Y$  轴负向的一个定向分布. 这与前面讨论的  $P(\theta_r)$  分布和  $P(\phi_r)$  分布结果完全对应. 随着初始振动量子数的增加,  $P(\theta_r, \phi_r)$  在  $(90^\circ, 90^\circ)$  的分布比其在  $(90^\circ, 270^\circ)$  处的分布也越来越集中, 这说明产物分子的沿着  $Y$  轴的转动排列取向效应也随之增加, 但其在  $(90^\circ, 90^\circ)$  的分布与其在  $(90^\circ, 270^\circ)$  处的分布差别不大, 这说明初始反应物分子的振动激发对产物分子的转动定向效应的影响不大.

### 3.2. 极化微分反应截面 (PDDCSs)

极化微分反应截面也是用来描述  $k$ - $k'$ - $j'$  三矢量的相关性, 基于 Peterson 势能面上的  $O + HCl$  反应的不同量子态  $v = 0 - 4, j = 0$  的极化微分反应截面如图5(a)~(d)所示. 极化微分截面  $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_i)$  阐明了  $k$ - $k'$  两矢量的相关或者说产物的散射方向, 与产物转动角动量矢量  $j'$  的定向和取向无关. 从图5(a)可以看出,  $O + HCl$  反应主要表现为强烈的前向散射和略弱的后向散射, 随着反应物分子所处的振动激发能级的升高, 前向散射略有增强, 而后向散射略有减弱的趋势.

图5(b)中极化微分反应截面  $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_i)$  的值为二阶 Legendre 动量的期望值, 与  $\langle P_2(\cos\theta_r) \rangle$  有关, 反映了产物转动角动量  $j'$  排列取向程度在散射角范围内的变化情况. 从图中可以看出产物转动角动量在产物分子的极端前向散射角范围内有强烈的极化, 在后向散射角内极化稍弱一些, 在侧向散射角范围内的极化非常弱. 随着初始振动量子数的增加, 产物转动排列取向效应在极端前向散射角范围内也随之增强, 而在后向

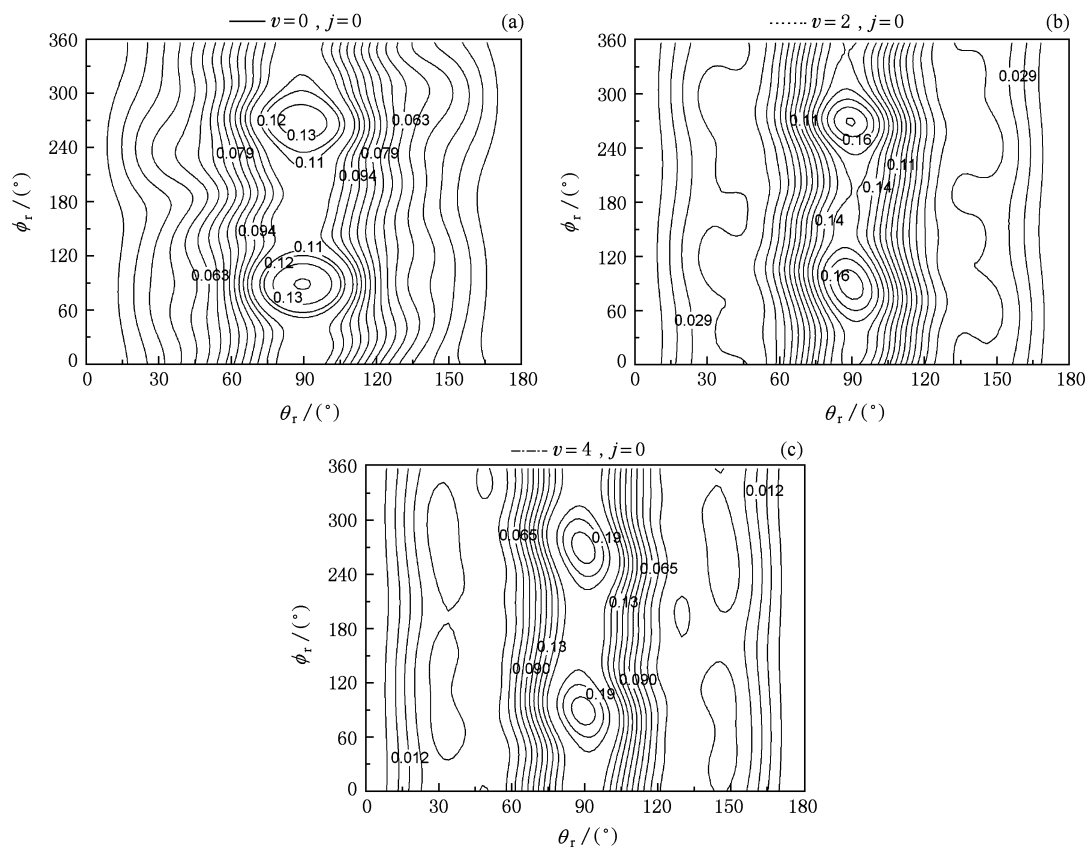


图4  $O + HCl$  反应的  $k-k'-j'$  三矢量相关的  $P(\theta_r, \phi_r)$  分布 (a)  $v=0, j=0$ ; (b)  $v=2, j=0$ ; (c)  $v=4, j=0$

散射角范围内则有所减弱,在侧向散射角内则无太大的变化。

前面两个截面均为  $q = 0$  的情形,对于  $q \neq 0$  的情况,在前向和后向散射的极限情况下,微分反应截面 PDDCSs 的值恒为 0,即当  $\theta_i = 0^\circ$  和  $\theta_i = 180^\circ$  时,  $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_i) = (2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_i) = 0$ , 这是因为,在这些极限散射角的情况下  $k-k'$  散射平面不确定,导致了 PDDCSs 其期望值在  $q \neq 0$  的情况必为 0. 而在远离前向和后向散射的极限时,两者的值又都不为 0,此时的极化微分散射截面提供了极角分布的信息,反映了二面角  $\phi_r$  在远离  $\theta_i = 0^\circ$  和  $\theta_i = 180^\circ$  这两个极限情况的分布. 从图 5(c) 和 5(d) 中两个  $q \neq 0$  时的极化微分截面  $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_i)$  和  $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_i)$  可以看出,对于所有的散射角微分反应截面  $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_i)$  和  $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_i)$  的值都很小,其中  $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_i)$  的值几乎均为负,表明产物分子具有沿着 Y 轴的强烈取向. 另外,极化微分反应截面  $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_i)$  与前三个反应截面相比较其值很小,几乎为零.

## 4. 结 论

利用具有光谱精度的 Peterson 从头计算势能面,采用准经典轨线(QCT)计算方法研究了反应物分子不同的初始振动态对  $O + HCl \rightarrow OH + Cl$  反应的立体动力学性质的影响. 计算结果表明,  $k-j'$  两矢量相关的函数分布  $P(\theta_r)$  随反应物分子初始振动态振动量子数的增加变窄、变高,表明产物分子的转动角动量  $j'$  在垂直于反应物相对速度矢量  $k$  的方向上的排列取向程度随初始反应物振动量子数的增加急剧增加. 极角分布函数  $P(\phi_r)$  显示随着初始振动量子数的增大,定向效应由沿着 Y 轴负向变向沿着 Y 轴正向,但这种定向效应比较微弱. 振动量子数的变化对产物分子  $P(\phi_r)$  的分布的影响不明显. 极化微分截面  $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_i)$  表明  $O + HCl$  反应主要表现为强烈的前向散射和略弱的后向散射,随着反应物分子所处的振动激发能级的升高,前向散射略有增强,而后向散射略有减弱的趋势. 极化微分反应截面  $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_i)$  反映了产物转动

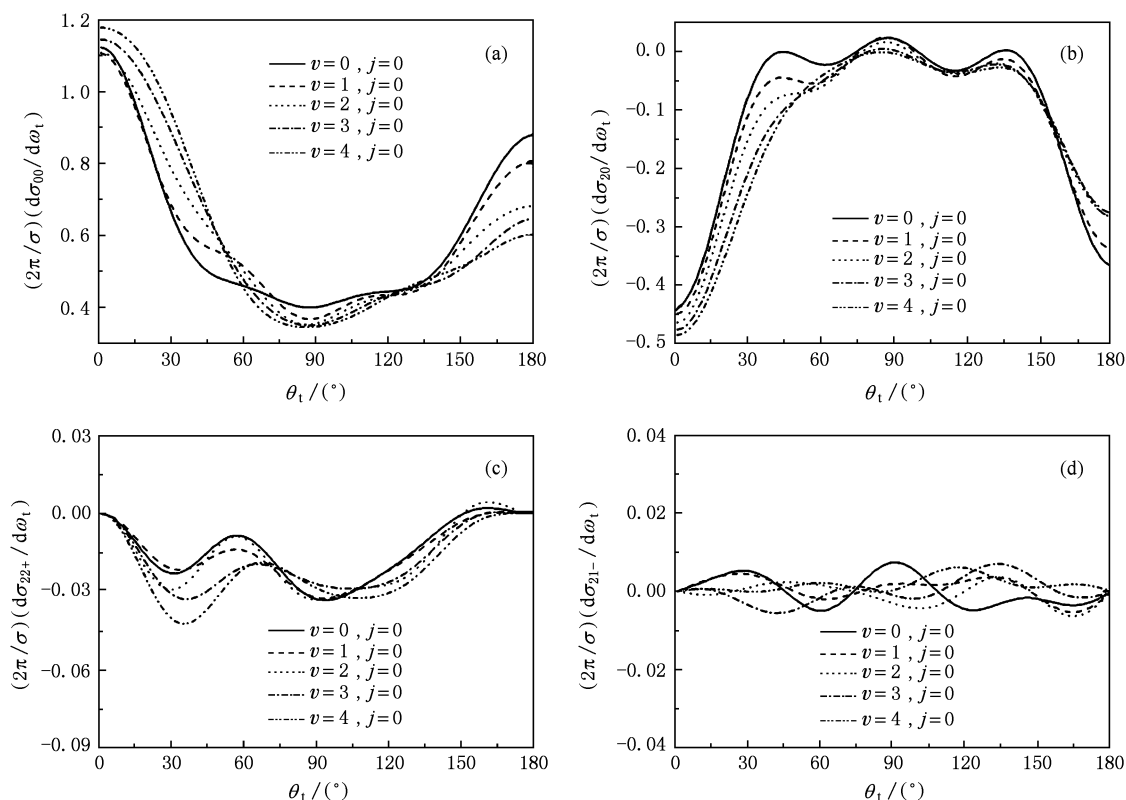


图5 极化微分反应截面 (a)  $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_1)$ ; (b)  $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_1)$ ; (c)  $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_1)$ ; (d)  $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_1)$

角动量在产物分子的极端前向散射角范围内有强烈的极化,在后向散射角内极化稍弱一些,在侧向散射角范围内的极化非常的弱.随着初始振动量子数的增加,产物转动排列取向效应在极端前向散射角范围内也随之增强,而在后向散射角范围内则有

所减弱,在侧向散射角内则无太大的变化. $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_1)$ 和 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_1)$ 两个极化微分反应截面都比较小,趋近于0.反应物分子的初始振动激发态对这几个极化微分反应截面的影响都不是很显著.

- [1] Molina M J, Rowland F S 1974 *Nature* **249** 810
- [2] Davidson J A, Sadowski C M, Schiff H I, Streit G E, Howard C J, Jennings D A, Schmeltekopf A L 1976 *J. Chem. Phys.* **64** 57
- [3] Basco N, Norrish R G W 1961 *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **260** 293
- [4] Addison M C, Donovan R J, Gillespie H M 1976 *Chem. Phys. Lett.* **44** 602
- [5] Luntz A C 1980 *J. Chem. Phys.* **73** 5393
- [6] Park P C, Wiesenfeld J R 1989 *Chem. Phys. Lett.* **163** 230
- [7] Kruus E J, Niefe B I, Sloan J J 1988 *J. Chem. Phys.* **88** 985
- [8] Balucani N, Beneventi L, Casavecchia P, Volpi G G 1991 *Chem. Phys. Lett.* **180** 34
- [9] Schinke R 1984 *J. Chem. Phys.* **80** 5510
- [10] Laganà A, Ochoa de Aspuru G, Garcia E 1995 *J. Chem. Phys.* **99** 17139
- [11] Laganà A, Ochoa de Aspuru G, Garcia E 1998 *J. Chem. Phys.* **108** 3886
- [12] Hernandez M L, Redondo C, Laganà A, Ochoa de Aspuru G, Rosi M, Sagamellotti A 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 2710
- [13] Skokov S, Peterson K A, Bowman J M 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 2662
- [14] Peterson K A, Skokov S, Bowman J M 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 2445
- [15] Christoffel K M, Kim Y, Skokov S, Bowman J M, Gray S K 1999 *Chem. Phys. Lett.* **315** 275
- [16] Case D A, McClelland G M, Heschbach D R 1978 *Mol. Phys.* **35** 541
- [17] Miranda M P, Clary D C 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 4509
- [18] Aoiz F J, Herrero V J, Saez-Rabanos S V 1992 *Chem. Phys.* **97** 7423

- [19] Han K L, He G Z, Lou N Q 1993 *Chin. Chem. Lett.* **4** 517
- [20] Loesch H 1997 *J. Phys. Chem. A* **101** 7461
- [21] Brouard M, Gatenby S D, Joseph D M, Vallance C 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 3162
- [22] Shafer Ray N E, Orr Ewing A J, Zare R N 1995 *J. Phys. Chem.* **99** 7591
- [23] Han K L, He G Z, Lou N Q 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 8699
- [24] Wang M L, Han K L, He G Z 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 5446
- [25] Chen M D, Wang M L, Han K L, Ding S L 1999 *Chem. Phys. Lett.* **301** 303
- [26] Luo W L, Ruan W, Zhang L, Zhu Z H, Fu Y B 2009 *Chin. Phys. B* **18** 167
- [27] Xu Y, Zhao J, Yue D G, Liu H, Zheng X Y, Meng Q T 2009 *Chin. Phys. B* **18** 5308
- [28] Aoiz F J, Brouard M, Enriquez P A 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 4964
- [29] Brouard M, Lambert H M, Rayner S P, Simons J P 1996 *Mol. Phys.* **89** 403
- [30] 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]
- [31] Zhang C H, Zhang W Q, Chen M D 2009 *J. Theor. Comput. Chem.* **8** 403
- [32] Zhang W Q, Cong S L, Zhang C H, Xu X S, Chen M D 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 4192
- [33] Aoiz F J, Brouard M, Herrero V J, Sáez Rábanos V, Stark K 1997 *Chem. Phys. Lett.* **264** 487
- [34] Xu Y, Zhao J, Wang J, Liu F, Meng Q T 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3885 (in Chinese) [许燕、赵娟、王军、刘芳、孟庆田 2010 物理学报 **59** 3885]
- [35] Peterson K A, Skokoy S, Bowman J M 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 7446
- [36] Skokov S, Peterson K A, Bowman J M 1999 *Chem. Phys. Lett.* **312** 494

## Effect of vibrational quantum number on stereodynamics of reaction $O + HCl \rightarrow OH + Cl^*$

Xu Xue-Song<sup>1)2)†</sup> Zhang Wen-Qin<sup>2)</sup> Jin Kun<sup>1)</sup> Yin Shu-Hui<sup>1)</sup>

1) (Department of Physics, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

2) (School of Physics and Optoelectronic, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(Received 21 December 2009; revised manuscript received 19 January 2010)

### Abstract

The stereodynamical properties of  $O + HCl \rightarrow OH + Cl$  reaction are studied by using the quasi-classical trajectory (QCT) method on Peterson *ab initio* potential energy surface. The vibrational level and the rotational level of the reactant molecule are taken as  $v = 0-4$  and  $j = 0$  respectively. The calculation results show that the vibrational quantum number has a considerable influence on the distribution of the  $k-j'$  vector correlation. The effects of vibrational quantum number on  $k-k'-j'$  three-vector correlation and on generalized polarization dependent differential cross section are minor. The effect of initial vibrational excited state of reactant molecule on the rotational alignment of product molecule is stronger than that on the  $P(\phi_r)$  distribution of product molecule.

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

**PACC:** 3450L, 3425, 7920N

\* Project supported by the Scientific Research Foundation of the Education Department of Liaoning Province of China (Grant No. 2009A099), the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant No. 2009JC09) and the Natural Science Foundation of Liaoning Province of China (Grant No. 20061047).

† E-mail: xxsdll@yahoo.com.cn