

O+DCI→OD+Cl反应的动力学性质研究*

许雪松† 杨鲲 孙佳石 尹淑慧

(大连海事大学物理系, 大连 116026)

(2013年12月20日收到; 2014年1月23日收到修改稿)

利用准经典轨线方法计算了O+DCI→OD+Cl反应的动力学性质. 所得到的积分反应截面反映出该反应为典型的放热反应, 这与势能面反应路径上没有能垒的特点一致. 其微分反应截面的分布表明反应产物的前向散射和后向散射是不对称的, 前向散射强于后向散射, 因此该反应遵循间接反应机理, 此机理通过对反应轨线进行抽样分析得到验证. 反映两矢量 $\mathbf{K}$ - $\mathbf{J}'$ 相关的分布函数 $P(\theta_r)$ 和取向系数 $\langle P_2(\mathbf{J}' \cdot \mathbf{K}) \rangle$ 值的变化趋势均反映出产物分子OD的取向程度随碰撞能的增加先减弱后增强. 反映三矢量 $\mathbf{K}$ - $\mathbf{K}'$ - $\mathbf{J}'$ 相关的二面角分布函数 $P(\phi_r)$ 表明产物分子转动角动量具有沿 y 轴的取向效应, 当碰撞能较高时出现了比较明显的沿 y 轴正向的定向效应. 随着碰撞能的增加, 产物分子的转动由“平面内”机理向“平面外”机理过渡.

关键词: O+DCI, 准经典轨线, 反应截面, 矢量相关

PACS: 34.50.Lf, 34.50.-s, 82.20.-w

DOI: 10.7498/aps.63.103401

1 引言

近几十年来, 对双分子反应的矢量相关性研究已取得了巨大的进展^[1-7]. 在实验方面, 非均匀六极场技术被提出后, Kramer和Bernstein^[8]运用该技术研究了极性陀螺分子的定向问题. Loesch和Remscheid^[9]改进了六极场技术并研究了具有极性的对称陀螺分子和非对称陀螺分子, 对双分子反应矢量相关性的研究迈出了重要的一步. 除六极场技术外, 运用极化分辨的化学激光、极化激光诱导荧光、电偏转法、共振增强多光子电离等实验手段都可以用来研究反应过程的产物取向效应等方面的矢量相关问题^[4-7], 所以目前对双分子反应过程矢量相关性研究的方法和手段都已经相当丰富. 在理论方面, 原子-双原子分子反应的立体动力学得到了广泛的研究^[10-15]. Aoiz等^[14]在质心坐标框架下, 利用准经典轨线(QCT)方法描述了 $\mathbf{K}$ - $\mathbf{K}'$ - $\mathbf{J}'$ 三矢量相关的角分布情况. 文献^[12, 16]则利用不同特点的势能面(吸引、排斥和混合势能面)讨论了不同质量分布的反应物的双分子反应的

产物分子的转动极化分布情况, 绘制出丰富的化学反应过程的立体动力学图像.

O和卤族氢化物在自然界中广泛存在, 二者之间的反应是大气平流层的主流反应, 这类反应的发生使大气臭氧层遭到严重破坏, 进而对人类的健康和整个生态环境都造成了极大的影响, 因此, 这类反应吸引了很多研究小组的兴趣^[17, 18]. 由于大气环境下卤族氢化物分子中丰度最高的是HCl分子, 因此人们倍加关注对O+HCl→OH+Cl反应的研究^[19-21]. 实验方面, 如用激光诱导荧光、快速时间分辨的傅里叶变换光谱等技术手段探测产物分子OH的振动分布^[22, 23]; 用共振增强多光子电离方法探测H原子和Cl原子的产率等^[17]. 理论方面, Schinke^[24]在解析势能面上计算了产物的分子比、振转分布等; Hernandez等^[25]利用自己拟合出的势能面预测OH的振动分布, 所得到的计算结果与实验值有一定的偏差; 此后, 人们还对O+HCl→OH+Cl反应开展了大量的研究工作^[26-32], 如Wei等不仅计算了单一碰撞能时角动量的极化分布以及反应物分子的振动激发、转动激

* 国家自然科学基金(批准号: 11304028)和中央高等学校基本科研基金(批准号: 3132014228)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: xxsudl@hotmail.com

发对产物的极化分布、极化微分反应截面等的影响^[31], 而且计算了同位素效应对产物的极化分布等的影响^[27]; Ge和Zheng^[26]讨论了反应物分子HCl的反应振动激发、转动激发对O(³P)+HCl→OH+Cl反应的立体动力学性质的影响.

尽管对O+HCl→OH+Cl反应的动力学性质有很多报道, 对其同位素反应O+DCl→OD+Cl的动力学性质也有研究, 但对于该反应过程的反应机理的讨论还不够充分. 为了获得更为丰富的关于O+DCl→OD+Cl反应的动力学信息, 本文用QCT方法进一步计算了O+DCl→OD+Cl反应(反应物振动量子数 $\nu = 0$, 反应物转动量子数 $j = 0$)的矢量相关以及矢量相关相关联的标量性质, 并深入讨论了该反应的反应机理.

2 理论

2.1 势能面

Peterson等一直致力于三原子体系势能面的研究, 他们采用外推的完全基组结合多参考组态相互作用方法计算了HOCl体系的能量, 拟合出全局势能面的解析表达式^[33,34], 并利用该势能面计算了O+HCl各反应通道的能量、O+HCl反应的量子散射、转动跃迁等动力学性质, 所得到的计算结果与实验值符合得很好, 同时表明该势能面在讨论体系的光谱和动力学性质等方面具有潜在的优势^[35]. 图1为DOCl体系中 R_{DO} 与 R_{OCl} 夹角 θ 为103°时的势能面(R_{DO} 为D原子与O原子之间的距离, R_{OCl} 为O原子与Cl原子之间的距离), 显然该势能面是典型的吸引型势能面, 势能面上没有势垒, 其出口谷处的势阱相对于产物能量的深度约为0.76 eV.

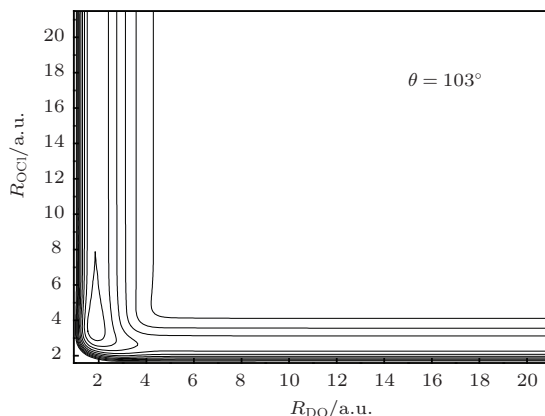


图1 DOCl体系 R_{DO} 与 R_{OCl} 夹角 θ 为103°时的势能面

2.2 QCT计算

本文采用的QCT计算方法与文献^[36—38]所用的QCT计算方法相同. 在三维坐标下, 对经典的Hamilton方程进行数值积分. 本文取振动量子数 $\nu = 0$ 和转动量子数 $j = 0$, 计算产物的转动极化情况. 为保证总能量守恒和总角动量守恒, 轨线的积分步长选为0.1 fs, O原子与DCl分子质心的起始距离为10 Å.

2.3 矢量相关的经典描述

由于Shafer-Ray等在极化微分反应截面方面的先驱性工作, 使得原子-分子反应的立体动力学得到了广泛的研究^[13,14,16,39—41]. Aoiz等^[14]描述了光诱导双分子反应中质心相关的 $\mathbf{K}-\mathbf{K}'-\mathbf{J}'$ 角分布的准经典处理. 产物转动极化的描述可参见文献^[10, 11, 15, 42—44], 这里只对与本文有关的细节予以阐述.

本文采用的质心坐标系如图2所示, 反应物相对速度矢量 $\mathbf{K}$ 平行于 z 轴, $x-z$ 平面为包含初始相对速度矢量和末态相对速度矢量($\mathbf{K}-\mathbf{K}'$)的散射平面, θ_t 为反应物相对速度矢量 $\mathbf{K}$ 与产物相对速度矢量 $\mathbf{K}'$ 之间的角度, 即所谓的散射角. θ_r 和 ϕ_r 分别为末态转动角动量 $\mathbf{J}'$ 的极角和二面角.

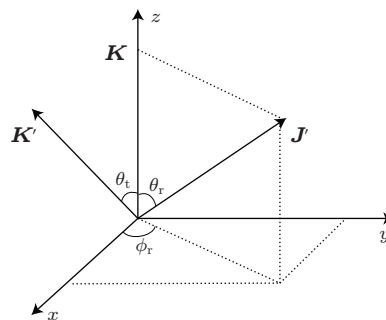


图2 描述 $\mathbf{K}$, $\mathbf{K}'$ 和 $\mathbf{J}'$ 相关矢量的质心坐标系

与三矢量 $\mathbf{K}-\mathbf{K}'-\mathbf{J}'$ 相关的三维角分布 $P(\omega_t, \omega_r)$ 可以表示为图2所示的质心坐标系下的极化微分反应截面, 具体表达式为^[14]

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

其中, $[k] = 2k + 1$, $\omega_t = \theta_t$, $\omega_r = \theta_r, \phi_r$, σ 为积分反应截面, $C_{kq}(\theta_r, \phi_r)$ 为修正的球谐函数^[45], $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{kq}/d\omega_t)$ 即为极化微分反应截面^[11].

极化微分反应截面可以进一步写成如下形式:

$$\frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma_{kq}}{d\omega_t} = \sum_{k_1} \frac{[k_1]}{4\pi} S_{kq\pm}^{k_1} C_{k_1q}(\theta_t, 0), \quad (2)$$

其中

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

计算中取 $k_1 = 7$ 便可以得到很好的收敛结果.

通常情况下, 描述 $\mathbf{K}-\mathbf{K}'$, $\mathbf{K}-\mathbf{J}'$ 和 $\mathbf{K}'-\mathbf{J}'$ 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 $\mathbf{K}-\mathbf{J}'$ 两矢量相关的分布函数 $P(\theta_r)$ 可以展开为^[16]

$$P(\theta_r) = \frac{1}{2} \sum_k (2k+1) a_0^{(k)} P_k(\cos \theta_r). \quad (3)$$

展开系数

$$a_0^{(k)} = \int_0^\pi P(\theta_r) P_k(\cos \theta_r) \sin \theta_r d\theta_r \\ = \langle P_k(\cos \theta_r) \rangle.$$

当 k 取奇数时, $a_0^{(k)}$ 被称为定向系数; 当 k 取偶数时, $a_0^{(k)}$ 被称为取向系数. $\langle \cdot \rangle$ 表示对所有反应轨线求平均. 当 $k = 2$ 时, a_0^2 的值表明产物的转动取向程度,

$$a_0^2 = \langle P_2(\cos \theta_r) \rangle = \langle P_2(\mathbf{J}' \cdot \mathbf{K}) \rangle \\ = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta_r - 1 \rangle. \quad (4)$$

计算时 $P(\theta_r)$ 式展开到 $k = 18$ 就会得到很好的收敛结果.

描述 $\mathbf{K}-\mathbf{K}'-\mathbf{J}'$ 三矢量相关的二面角分布函数 $P(\phi_r)$ 可以用傅里叶级数展开^[16],

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

其中, $a_n = 2\langle \cos(n\phi_r) \rangle$, $b_n = 2\langle \sin(n\phi_r) \rangle$. 计算过程中, $P(\phi_r)$ 式展开到 $n = 24$ 就可以得到理想的收敛结果.

3 结果及讨论

3.1 积分反应截面和微分反应截面

积分反应截面 $\sigma = \pi b_{\max}^2 (N_r/N)$, 即其由抓取半径 $b_{\max}$ 和反应轨线数 N_r 与总轨线数 N 的占比两个因素共同决定. 图 3 给出了 $O+DCI \rightarrow OD+Cl$ 反应的积分反应截面, 显然 σ 随碰撞能 E_c 的增加而减少, 该特点是由于势能面上出口谷处的势阱所导致, 使得 $O+DCI \rightarrow OD+Cl$ 反应过程没有反应域能, 呈现出典型的放能反应特征.

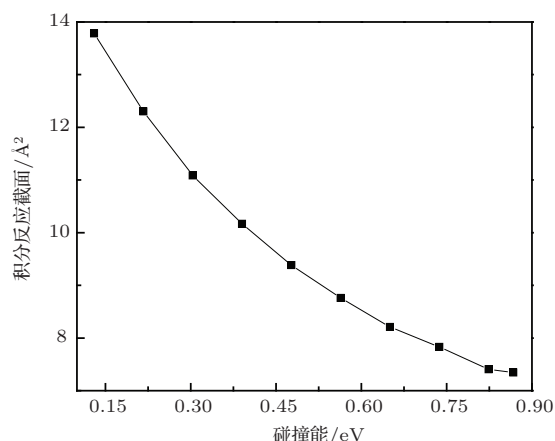


图 3 $O+DCI \rightarrow OD+Cl$ 反应的积分反应截面

反应过程中产物分子的散射方向对了解化学反应是非常重要的, 该散射方向由微分反应截面便可确定. 图 4 所示的不同碰撞能 E_c 下的微分反应截面分布表明该反应的前向散射和后向散射是不对称的, 随着碰撞能 E_c 的增加, 前向散射先减弱后增强, 而后向散射变化不大. 如果势能面上有深势阱, 当原子插入到双原子分子中时, 碰撞过程中会形成一个寿命较长的复合物, 使得前向散射和后向散射呈对称分布, 此反应应遵循插入反应机理^[46]. 而 $O+DCI \rightarrow OD+Cl$ 反应过程中沿反应路径上的势阱深度相对较浅, 所以在势阱中形成的复合物的寿命便相对有限, 即 $O+DCI \rightarrow OD+Cl$ 反应遵循的是类插入反应机理, 但不是典型的插入反应, 这就导致了反应产物的前向散射和后向散射的不对称性.

由于势能面上势阱的存在, 使得碰撞过程中形成了有一定寿命的复合物, 所以 $O+DCI \rightarrow OD+Cl$ 反应应该遵循间接反应机理. 为了进一步验证间接反应机理的推测, 对所有反应轨线进行抽样, 观察三个原子之间的核间距随反应时间的变化情况. 碰撞能为 0.13, 0.30, 0.56, 0.87 eV 时随机抽取反应轨

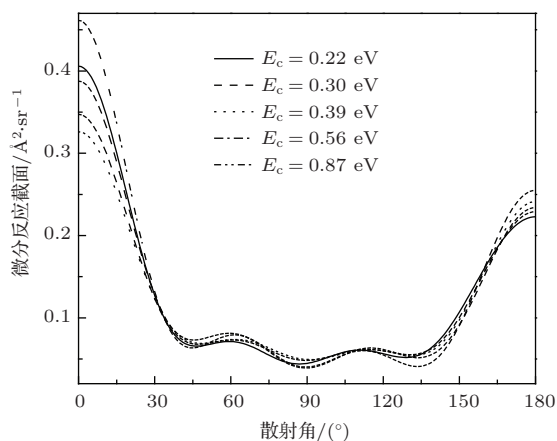


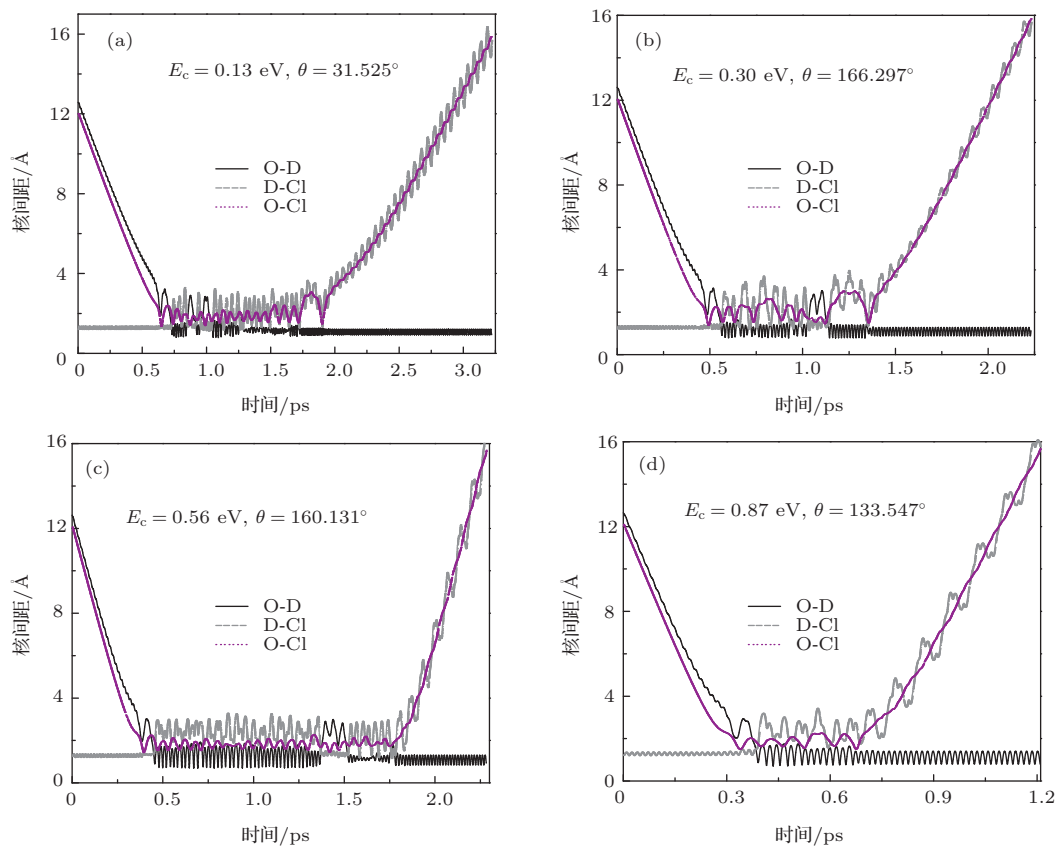
图4 O+DCI→OD+Cl反应的微分反应截面

线,得到的核间距随反应时间的变化如图5所示.从图5可以看出,攻击原子O在与靶分子DCI经历多次碰撞后才形成最终产物OD,也就是攻击原子在与DCI分子碰撞过程中经过多次碰撞形成了寿命相对较长的中间复合物,产物分子OD形成后马上与Cl原子弹开.从图5还可以看出,在不同碰撞能情况下,中间体的寿命有的稍大于1 ps,有的接近1 ps,有的小于1 ps,进一步证明了在该反应过

程中不能形成长寿命的复合物.因此,尽管该反应过程不遵循典型的间接反应机理,但是间接反应机理还是占主导地位.

3.2 产物的极化分布

为了得到更为细致的极化图像,我们计算了该反应的矢量分布函数 $P(\theta_r)$,结果如图6所示.从图6可以清楚地看出,当 $\theta_r = 90^\circ$ 时, $P(\theta_r)$ 出现了极大值,并且 $P(\theta_r)$ 关于 $\theta_r = 90^\circ$ 呈现对称分布.由此可以推断,产物的转动角动量 $\mathbf{J}'$ 在垂直于反应物相对速度矢量 $\mathbf{K}$ 的方向上有强烈的取向分布.另一方面,产物分子OD的分布峰高度随着碰撞能的增加先明显变低,但分布峰宽度几乎不变,这表明产物分子OD的取向程度随着碰撞能的增加有所减弱;随着碰撞能的继续增加,产物分子OD的取向程度又进一步增强.一般情况下, $\mathbf{J}'$ 的取向程度受势能面上势阱的影响,由于间接反应机理,在较高碰撞能时产物分子有充分的时间“忘记”最初的转动角动量的方向,从而导致高碰撞能时产物转动角动量的取向程度减弱.

图5 O-D, D-Cl, O-Cl的核间距随反应时间的变化 (a) $E_c = 0.13$ eV, $\theta = 31.525^\circ$; (b) $E_c = 0.30$ eV, $\theta = 166.297^\circ$; (c) $E_c = 0.56$ eV, $\theta = 160.131^\circ$; (d) $E_c = 0.87$ eV, $\theta = 133.547^\circ$

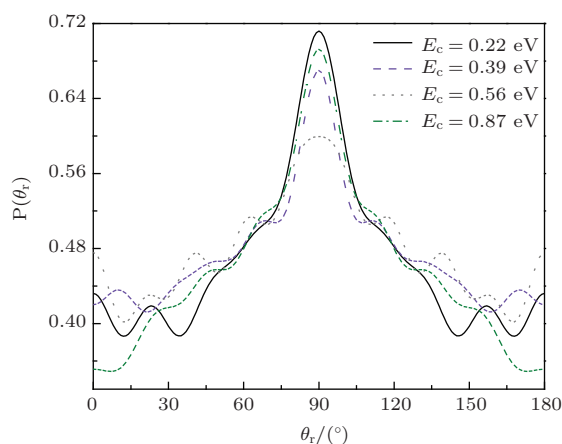


图6 在碰撞能 E_c 不同的情况下, $O+DCl \rightarrow OD+Cl$ 反应的矢量分布函数 $P(\theta_r)$

$\langle P_2(\mathbf{J}' \cdot \mathbf{K}) \rangle = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta_r - 1 \rangle$ 的值同样可以反映出产物分子转动角动量的取向程度. 当 $\theta_r = 90^\circ$ 时, $\langle P_2(\mathbf{J}' \cdot \mathbf{K}) \rangle$ 值最小, 为 -0.5 , 此时产物分子的转动角动量的取向程度最强. 图7给出了 $O+DCl \rightarrow OD+Cl$ 反应的 $\langle P_2(\mathbf{J}' \cdot \mathbf{K}) \rangle$ 随碰撞能的变化. 从图7可以看出, 随着碰撞能的增加, $\langle P_2(\mathbf{J}' \cdot \mathbf{K}) \rangle$ 值先增加后减小, 在 $E_c = 0.56$ eV 处出现了峰值, 说明 $E_c = 0.56$ eV 时产物分子的取向程度最弱, 而后随着碰撞能的增加而减小, 这与 $P(\theta_r)$ 的分布情况完全一致. 总体而言, 本文计算的碰撞能范围内, 由于 $\langle P_2(\mathbf{J}' \cdot \mathbf{K}) \rangle$ 值较大, 所以产物分子角动量的取向程度都不是很强. 这是因为间接反应机理会对反应的动力学性质 (特别是产物的转动分布) 产生影响. 当碰撞能较高时, 一些反应轨线并不沿着最小能量反应路径, 而是受间接反应机理控制, 也就是原子与分子要经过多次碰撞才能形成产物分子, 这会使产物分子的取向程度逐渐减弱. 当碰撞能继续增加到一定强度时, 反应便可以克服势阱的限制, 从而使产物分子的取向程度又逐渐增强.

描述 $\mathbf{K}-\mathbf{K}'-\mathbf{J}'$ 三矢量相关的极角分布函数 $P(\phi_r)$ 如图8所示. 从图8可以看出, 该函数关于 $\mathbf{K}-\mathbf{K}'$ 散射平面是不对称的, 这种不对称分布反映了转动角动量的强烈极化. 在 $\phi_r = 90^\circ, 270^\circ$ 两处, $P(\phi_r)$ 的极值分布说明产物转动角动量 $\mathbf{J}'$ 具有沿 y 轴的取向效应. 当碰撞能 E_c 增加到 0.87 eV 时, $\phi_r = 90^\circ$ 处的峰值与低碰撞能时的峰值相比变化不大, 而 $\phi_r = 270^\circ$ 处的峰值迅速减小, 这说明碰撞能的增加使得产物转动角动量 $\mathbf{J}'$ 具有了沿 y 轴正向的定向效应. 从图8还可以看出, 低碰撞能时, $\phi_r = 90^\circ, 270^\circ$ 处的峰比较窄, 产物分子的

转动属于“平面内”反应机理. 随着碰撞能的增加, $\phi_r = 90^\circ, 270^\circ$ 两处的峰逐渐加宽, 这说明产物分子的转动由“平面内”机理向“平面外”机理过渡. 另外, 由于该反应的重-轻-重质量组合和势能面上势阱的存在, 使得在各碰撞能下 $P(\phi_r)$ 的值都比较小 [10].

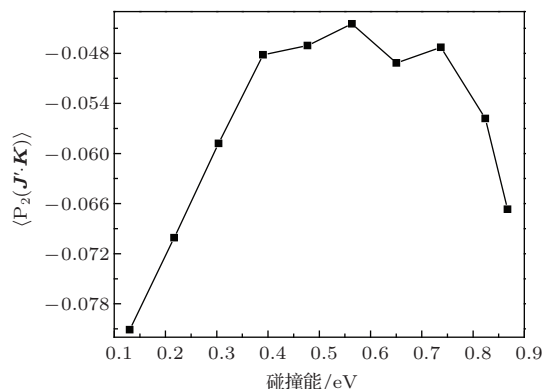


图7 $O+DCl \rightarrow OD+Cl$ 反应的 $\langle P_2(\mathbf{J}' \cdot \mathbf{K}) \rangle$ 随碰撞能的变化

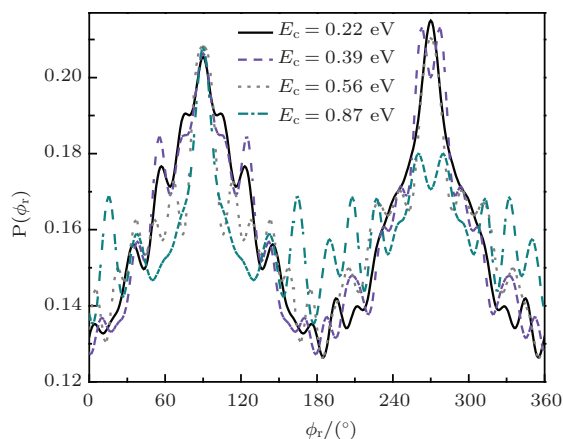


图8 不同碰撞能 E_c 情况下, $O+DCl \rightarrow OD+Cl$ 反应的极角分布函数 $P(\phi_r)$

4 结 论

本文采用QCT方法结合Peterson势能面计算了 $O+DCl \rightarrow OD+Cl$ 反应的动力学性质. 由于势能面上沿反应路径无能垒, 所以其积分反应截面呈现出典型的放热反应特点. 该反应的微分反应截面反映出反应产物前向散射和后向散射是不对称的, 且前向散射强于后向散射, 这是由于该反应的间接反应机理所致, 通过对反应轨线进行抽样分析该机理得到了充分验证. 反映 $\mathbf{K}$ 与 $\mathbf{K}'$ 两矢量相关的 $P(\theta_r)$ 的分布表明产物分子OD的转动角动量 $\mathbf{J}'$ 在垂直于反应物相对速度矢量 $\mathbf{K}$ 的方向上有强烈的排列取向, 取向程度受碰撞能的影响, 并通过 $\langle P_2(\mathbf{J}' \cdot \mathbf{K}) \rangle$ 值的分布对此结果加以验证. $P(\phi_r)$ 的

分布反映出产物转动角动量 J' 的强烈极化, 具有沿 y 轴的取向效应. 当碰撞能较高时, 在 $\phi_r = 270^\circ$ 处 $P(\phi_r)$ 的峰值明显降低, 说明高碰撞能时产物分子的转动角动量呈现出沿 y 轴正向的定向效应. 另一方面, 随着碰撞能的增加, 产物分子的转动由“平面内”机理向“平面外”机理过渡.

参考文献

- [1] Bernstein R B, Herschbach D R, Levine R D 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 5365
- [2] Xu G L, Liu P, Liu Y L, Zhang L, Liu Y F 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 223402 (in Chinese) [徐国亮, 刘培, 刘彦磊, 张琳, 刘玉芳 2013 物理学报 **62** 223402]
- [3] Li R J, Han K L, Li F E, Lu R C, He G Z, Lou N Q 1994 *Chem. Phys. Lett.* **220** 281
- [4] Hsu D S Y, Herschbach D R 1973 *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **55** 116
- [5] Tyndall G W, de Vries M S, Cobb C L, Martin R M 1992 *Chem. Phys. Lett.* **195** 279
- [6] Li R J, Li F E, Han K L, Lu R C, He G Z, Lou N Q 1993 *Proceedings of the International Conference on Lasers and Applications* Houston, USA, December 7–10, 1992 p456
- [7] Xia W Z, Yu Y J, Yang C L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 223401 (in Chinese) [夏文泽, 于永江, 杨传路 2012 物理学报 **61** 223401]
- [8] Kramer K H, Bernstein R B 1965 *J. Chem. Phys.* **42** 767
- [9] Loesch H J, Remscheid A 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 4779
- [10] Chen M D, Han K L, Lou N Q 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 4463
- [11] Wang M L, Han K L, He G Z 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 5446
- [12] Wang M L, Han K L, He G Z 1998 *J. Phys. Chem. A* **102** 10204
- [13] Shafer-Ray N E, Orr-Ewing A J, Zare R N 1995 *J. Phys. Chem.* **99** 7591
- [14] Aoiz F J, Herrero V J, Sáez Rábanos V 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 7423
- [15] Li H, Zheng B, Yin J Q, Meng Q T 2011 *Chin. Phys. B* **20** 123401
- [16] Han K L, He G Z, Lou N Q 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 8699
- [17] Balucani N, Beneventi L, Casavecchia P, Volpi G G 1991 *Chem. Phys. Lett.* **180** 34
- [18] Balucani N, Beneventi L, Casavecchia P, Stranges D, Volpi G G 1991 *J. Chem. Phys.* **94** 8611
- [19] Zhang R, van der Zande W J, Bronikowski M J, Zare R N 1991 *J. Chem. Phys.* **94** 2704
- [20] Mahmud K, Kim J S, Fontijn A 1990 *J. Phys. Chem.* **94** 2994
- [21] Rakestraw D J, McKendrick K G, Zare R N 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 7341
- [22] Park C R, Wiesenfeld J R 1989 *Chem. Phys. Lett.* **163** 230
- [23] Kruus E J, Niefe B I, Sloan J J 1988 *J. Chem. Phys.* **88** 985
- [24] Schinke R 1984 *J. Chem. Phys.* **80** 5510
- [25] Hernandez M L, Redondo C, Laganà A, Ochoa de Aspurú G, Rosi M, Sagamellotti A 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 2710
- [26] Ge M H, Zheng Y J 2012 *Chem. Phys.* **392** 185
- [27] Wei Q, Li T, Zhou B, Wu V W K 2009 *J. Mol. Struct.: Theochem.* **913** 162
- [28] Zhu T, Hu G D, Zhang Q G 2010 *J. Mol. Struct.: Theochem.* **948** 36
- [29] Ge M H, Zheng Y J 2011 *Theor. Chem. Acc.* **129** 173
- [30] Ge M H, Zheng Y J 2012 *J. At. Mol. Phys.* **29** 211 (in Chinese) [葛美华, 郑雨军 2012 原子与分子物理学报 **29** 211]
- [31] Wei Q, Wu V W K, Zhou B 2009 *J. Theor. Comput. Chem.* **8** 1177
- [32] Liu H R, Liu X G, Zhu T, Sun H Z, Zhang Q G 2010 *J. Theor. Comput. Chem.* **9** 1033
- [33] Peterson K A, Skokov S, Bowman J M 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 7446
- [34] Skokov S, Peterson K A, Bowman J M 1999 *Chem. Phys. Lett.* **312** 494
- [35] Bittererova M, Bowman J M, Peterson K A 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 6186
- [36] Last I, Baer M 1984 *J. Chem. Phys.* **80** 3246
- [37] Sayos R, Hernando J, Hijazo J, Gonzalez M 1999 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** 947
- [38] Sayos R, Hernando J, Francia R, Gonzalez M 2000 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** 523
- [39] Aoiz F J, Banares L, Herrero V J, Sáez Rábanos V, Stark K, Werner H J 1994 *Chem. Phys. Lett.* **223** 215
- [40] Bradley K S, Schatz G C 1998 *J. Chem. Phys.* **108** 7994
- [41] Wu G S, Schatz G C, Lendvay G, Fang D C, Harding L B 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 3150
- [42] Zhang X, Han K L 2006 *Int. J. Quantum Chem.* **106** 1815
- [43] Li W L, Wang M S, Yang C, Liu W, Sun C, Ren T 2007 *Chem. Phys.* **337** 93
- [44] Xu W W, Liu X G, Zhang Q G 2008 *Mol. Phys.* **106** 1787
- [45] Brouard M, Lambert H M, Rayner S P, Simons J P 1996 *Mol. Phys.* **89** 403
- [46] Duan L H, Zhang W Q, Xu X S, Cong S L, Chen M D 2009 *Mol. Phys.* **107** 2579

Dynamics for the reaction $\text{O} + \text{DCl} \rightarrow \text{OD} + \text{Cl}^*$ Xu Xue-Song[†] Yang Kun Sun Jia-Shi Yin Shu-Hui

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

(Received 20 December 2013; revised manuscript received 23 January 2014)

Abstract

With the quasi-classical trajectory method the stereodynamics of the $\text{O} + \text{DCl} \rightarrow \text{OD} + \text{Cl}$ reaction on the ground potential energy surface is investigated. The characteristic of calculated integral cross-section is consistent with that of the non-energy barrier reaction path on the potential energy surface, which implies that the title reaction is a typical exothermic reaction. The obtained differential reaction cross-section shows that the products tend to both forward and backward scattering, and the forward scattering is stronger than the backward one. So we can infer that the reaction follows the indirect reaction mechanism that has been verified by the randomly abstractive reaction trajectories. The distribution curves of $P(\theta_r)$ and $\langle P_2(\mathbf{J}' \cdot \mathbf{K}) \rangle$ reflect that the degree of rotational alignment of the product OD first increases and then decreases with collision energy increasing. The product rotational angular momentum vector $\mathbf{J}'$ is aligned along the y -axis direction but is oriented along the positive direction of y -axis at higher collision energy. With the increase of the collision energy the rotation mechanism of the product molecules transits from the “in-plane” mechanism to the “out-of-plane” mechanism.

Keywords: $\text{O} + \text{DCl}$, quasi-classical trajectory, reaction cross-sections, vector relation**PACS:** 34.50.Lf, 34.50.-s, 82.20.-w**DOI:** 10.7498/aps.63.103401

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11304028) and the Fundamental Scientific Research Foundation for the Central Universities of China (Grant No. 3132014228).

† Corresponding author. E-mail: xsxudl@hotmail.com