反应物振动激发对反应 $\text{He}+\text{H}_2^+\rightarrow\text{HeH}^++\text{H}$ 影响的准经典轨线研究

孔 浩 刘新国* 许文武 张庆刚

(山东师范大学物理与电子科学学院, 济南 250014)

摘要: 基于 PPA 势能面(Palmieri, P.; Puzzarini, C.; Aquilanti, V. *Mol. Phys.*, 2000, 98: 1835), 运用准经典轨线(quasi-classical trajectory)方法, 对反应 $\text{He}+\text{H}_2^+(v=0-2, j=0)\rightarrow\text{HeH}^++\text{H}$ 的立体动力学性质进行了理论研究. 结果表明, 反应物振动激发对反应的 $\mathbf{k}-\mathbf{j}'$ 两矢量相关和 $\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{j}'$ 三矢量相关分布都产生了较大影响. 除此之外, 极化微分反应截面对振动量子数 v 也非常敏感.

关键词: 矢量相关; 极化微分反应截面; 振动量子数; 准经典轨线方法

中图分类号: O643; O641

A Quasi-Classical Trajectory Study on the Effect of Reagent Vibrational Excitation on the Reaction of $\text{He}+\text{H}_2^+\rightarrow\text{HeH}^++\text{H}$

KONG Hao LIU Xin-Guo* XU Wen-Wu ZHANG Qing-Gang

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

Abstract: We studied the dynamical stereochemistry of the $\text{He}+\text{H}_2^+(v=0-2, j=0)\rightarrow\text{HeH}^++\text{H}$ reactions using the quasi-classical trajectory (QCT) method on a PPA surface (Palmieri, P.; Puzzarini, C.; Aquilanti, V. *Mol. Phys.*, 2000, 98: 1835). Results indicate that the reagent's vibrational excitation has a considerable influence on the distributions of the $\mathbf{k}-\mathbf{j}'$ correlation and the $\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{j}'$ correlation. In addition, polarization dependent generalized differential cross-sections were found to be sensitive to the vibrational number.

Key Words: Vector correlation; Polarization dependent differential cross section; Vibrational number; Quasi-classical trajectory method

在离子-分子反应动力学的发展过程中, $\text{He}+\text{H}_2^+$ 反应作为典型的化学反应, 多年以来引起了广泛的关注^[1-9]. 深入地探讨这个反应体系可以帮助我们研究更为复杂的反应体系, 尤其是反应物分子离子的振动激发对反应的立体动力学性质的影响. 2000 年, Palmieri 等人^[3]构建了 $\text{He}+\text{H}_2^+$ 反应的精确势能面, 并且在 $v=0-2, j=0$ 时, 对反应进行了理论计算, 结果表明: 在相同的碰撞能下, 不同振动量子数 v 对反应几率产生了较大影响, 而且发现随 v 增加积分反应截面逐渐变大. Aquilanti 等人^[4]基于三个势能面、在不

同 v 时, 对反应 $\text{He}+\text{H}_2^+$ 进行了理论计算, 得出了同样的结论. Tang 等人^[5]应用含时波包量子散射方法研究了 $\text{HD}^+(v=0-3, j_0=1)+\text{He}$ 碰撞, 结果跟实验符合得很好.

综上所述, 大多数研究都是关于反应物分子离子的振动激发对化学反应标量性质方面的研究. 双分子反应 $\text{A}+\text{BC}\rightarrow\text{AB}+\text{C}$ 存在着内在的各向异性特征, 化学反应中有很多物理量具有矢量的特性, 比如动量、角动量等不仅具有大小而且存在方向. 反应的矢量性质对于一个反应来说是至关重要的, 矢量相

Received: December 1, 2008; Revised: February 23, 2009; Published on Web: March 18, 2009.

*Corresponding author. Email: liuxinguo@sdu.edu.cn; Tel: +86531-86180892.

国家自然科学基金(10504017, 10474060, 10874104)、教育部科学技术研究重点基金(206093)及山东省自然科学基金(Z2007A05, Q2006A06)资助

关性能够更好地体现化学反应的各向异性的特征, 它可以呈现出很多重要的信息^[10-22]. 近些年来, 随着多普勒分辨技术和时间飞渡质谱技术的发展, 人们对光诱导的双分子反应的矢量相关性进行了大量研究. 在分子光解、气体-表面散射、分子弹性与非弹性散射等领域, 矢量相关性的研究在理解碰撞的立体特性方面起了重要作用, 通过测量和分析化学光谱而获得分子的化学几何形状. 所以, 只有综合考虑微观化学反应的标量和矢量性质, 才能给出反应动力学的完整图象.

另外, 在计算方面, 经典轨线是一种研究反应体系的有效方法, 多年来得到人们的广泛应用^[9-27]. 为获得 H_2 的振动激发对反应 $\text{He}+\text{H}_2$ 影响的矢量相关性信息, 本文在 $v=0-2$, $j=0$ 时, 对反应的立体动力学性质进行了理论研究.

1 理论

1.1 矢量相关(vector correlation)函数分布

计算中, 我们选用质心坐标系来描述反应物相对速度 $\mathbf{k}$ 、产物相对速度 $\mathbf{k}'$ 和产物转动角动量矢量 $\mathbf{j}'$ 的分布. 如图 1 所示, $\mathbf{k}$ 平行于 z 轴, y 轴垂直于含有 $\mathbf{k}$ 和 $\mathbf{k}'$ 的 x - z 平面, θ_r 和 ϕ_r 分别表示 $\mathbf{j}'$ 的极角和方位角. $\mathbf{k}$ 和 $\mathbf{k}'$ 的夹角用 θ_i 表示, 称为散射角.

在质心坐标系下, 描述原子-双原子分子反应中 $\mathbf{k}$ 和 $\mathbf{j}'$ 两矢量相关的分布函数 $P(\theta_r)$ 可以展开为一系列的 Legendre 多项式^[10]

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

其中, k 是量子数下标,

$$a_0^{(k)} = \int_0^\pi P(\theta_r) P_k(\cos\theta_r) \sin\theta_r d\theta_r = \langle P_k(\cos\theta_r) \rangle \quad (2)$$

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

Fig.1 The center-of-mass coordinate system used to describe the $\mathbf{k}$, $\mathbf{k}'$ and $\mathbf{j}'$ correlations

$\mathbf{k}$: reagent relative velocity vector; $\mathbf{k}'$: product relative velocity vector;
 $\mathbf{j}'$: product rotational angular momentum

展开系数被称为定向系数(奇数)或取向系数(偶数).

描述 $\mathbf{k}$ 、 $\mathbf{k}'$ 和 $\mathbf{j}'$ 三矢量相关的分布函数 $P(\phi_r)$ 可以用傅立叶级数展开^[10]

$$P(\phi_r) = \frac{1}{2\pi} \left(1 + \sum_{\text{even}, n \geq 2} a_n \cos n\phi_r + \sum_{\text{odd}, n \geq 1} b_n \sin n\phi_r \right) \quad (3)$$

其中, a_n 和 b_n 分别为

$$a_n = 2 \langle \cos n\phi_r \rangle \quad (4)$$

$$b_n = 2 \langle \sin n\phi_r \rangle \quad (5)$$

在计算中, $P(\phi_r)$ 被展开到 $n=24$ 时, 分布函数就收敛了.

在上述坐标系中, 通常用角 θ_r 和 ϕ_r 定义产物转动角动量 $\mathbf{j}'$ 的方向, $\mathbf{j}'$ 的空间分布可用下式展开^[15]:

$$\begin{aligned} P(\theta_r, \phi_r) &= \frac{1}{4\pi} \sum_{kq} [k] a_q^k C_{kq}(\theta_r, \phi_r)^* \\ &= \frac{1}{4\pi} \sum_k \sum_{q \geq 0} [a_{q\pm}^k \cos q\phi_r - \\ &\quad a_{q\mp}^k i \sin q\phi_r] C_{kq}(\theta_r, 0) \end{aligned} \quad (6)$$

这里, $[k]=2k+1$, q 是球谐函数的量子数, $C_{kq}(\theta_r, \phi_r)$ 表示修正的球谐函数, 参数 a_q^k 用下面的公式估计

$$a_{q\pm}^k = 2 \langle C_{kq}(\theta_r, 0) \cos q\phi_r \rangle \quad (k \text{ 为偶数}) \quad (7)$$

$$a_{q\mp}^k = 2i \langle C_{kq}(\theta_r, 0) \sin q\phi_r \rangle \quad (k \text{ 为奇数}) \quad (8)$$

在计算中, $P(\theta_r, \phi_r)$ 展开到 $k=7$ 时可以得到较好的收敛结果.

1.2 极化微分反应截面 (polarization dependent differential cross section)

联系 $\mathbf{k}$ 、 $\mathbf{k}'$ 和 $\mathbf{j}'$ 三矢量的全三维角分布函数可以写为^[16]:

$$P(\omega_i, \omega_r) = \sum_{kq} \frac{[k]}{4\pi} \frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma_{kq}}{d\omega_i} C_{kq}(\theta_r, \phi_r)^* \quad (9)$$

上式中, $\omega_i = \theta_i, \phi_i$; $\omega_r = \theta_r, \phi_r$. σ 表示积分反应截面,

$\frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma_{kq}}{d\omega_i}$ 表示极化微分反应截面(PDDCS).

PDDCS 可进一步写为

$$\frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma_{kq\pm}}{d\omega_i} = \sum_{k_1} \frac{[k_1]}{4\pi} S_{kq\pm}^{k_1} C_{k_1q}(\theta_i, 0) \quad (10)$$

其中, $[k_1]=2k_1+1$, $k_1 \geq q$,

$$S_{kq\pm}^{k_1} = \langle C_{k_1q}(\theta_i, 0) C_{kq}(\theta_r, 0) [(-1)^q e^{iq\phi_i} \pm e^{-iq\phi_i}] \rangle \quad (11)$$

上式中尖括号表示对所有的角度求平均值. 当 $q=0$ 时, PDDCS 进一步可以表示为

$$\frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma_{k0}}{d\omega_i} = \frac{1}{4\pi} \sum_{k_1} [k_1] S_{k0}^{k_1} P_{k_1}(\cos\theta_i) \quad (12)$$

其中, $S_{k0}^{k_1} = \langle P_{k_1}(\cos\theta_i) P_k(\cos\theta_r) \rangle \quad (13)$

在很多光诱导的双分子反应的实验中, 人们只

对 $k=0$ 和 $k=2$ 的极化分量感兴趣, 因此我们计算了 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_i)$ 、 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_i)$ 、 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22+}/d\omega_i)$ 和 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21-}/d\omega_i)$ 四个极化微分反应截面. 在计算中, PDDCS 展开到 $k_1=7$ 时, 就可以得到较好的收敛结果.

1.3 产物转动取向参数

产物转动角动量 $\mathbf{j}'$ 可以方便地用 Legendre 多项式来展开^[7], 其分布函数为

$$f(\theta_i) = \sum a_n P_n(\cos\theta_i) \quad (14)$$

其中, $n=0, 1, 2, 3 \dots$, θ_i 是 $\mathbf{j}'$ 和 $\mathbf{k}$ 的夹角.

当 $n=2$ 时,

$$\langle P_2(\mathbf{j}' \cdot \mathbf{k}) \rangle = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\theta_i - 1 \rangle \quad (15)$$

这里 $\langle P_2(\mathbf{j}' \cdot \mathbf{k}) \rangle$ 是 $P_2(\mathbf{j}' \cdot \mathbf{k})$ 对于整个 $\mathbf{j}'$ 分布的平均, 称为二阶取向参数.

1.4 准经典轨线计算

本文采用准经典轨线(QCT)方法, 基于 PPA 势能面, 对反应 $\text{He}+\text{H}_2^+(v=0-2, j=0)\rightarrow\text{HeH}^++\text{H}$ 的立体动力学性质进行了理论研究. 计算时, 对于不同的反应态, 碰撞能均选为 $183.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\mathbf{k}$ 与 $\mathbf{j}'$ 的夹角 θ_i 从 0° 到 180° ; 描述 $\mathbf{k}$ 、 $\mathbf{k}'$ 和 $\mathbf{j}'$ 三矢量相关的角 ϕ_i 从 0° 到 360° ; 积分步长为 0.1 fs , 运行总轨线 100000 条; 各个反应中 He 原子与 H_2^+ 分子离子质心之间距离均取为 2.5 nm ; $\text{He}+\text{H}_2^+(v=0, j=0)$ 、 $\text{He}+\text{H}_2^+(v=1, j=0)$ 和 $\text{He}+\text{H}_2^+(v=2, j=0)$ 三个反应的最大碰撞参数 $b_{\max}$ 分别为 0.0994 、 0.1180 和 0.1550 nm .

2 结果与分析

2.1 矢量相关函数分布

图 2 描述了反应 $\text{He}+\text{H}_2^+(v=0-2, j=0)$ 的 $\mathbf{k}$ 和 $\mathbf{j}'$

图 2 $\text{He}+\text{H}_2^+(v=0-2, j=0)\rightarrow\text{HeH}^++\text{H}$ 反应的 $\mathbf{k}-\mathbf{j}'$ 两矢量相关的 $P(\theta_i)$ 分布

Fig.2 The distribution of $P(\theta_i)$ reflecting the $\mathbf{k}-\mathbf{j}'$ correlation for $\text{He}+\text{H}_2^+(v=0-2, j=0)\rightarrow\text{HeH}^++\text{H}$ reactions

两矢量相关函数 $P(\theta_i)$ 的分布. 从图中可以看到, 三个反应的 $P(\theta_i)$ 分布在 $\theta_i=90^\circ$ 附近都存在极大的峰值, 而且呈现轴对称分布. 分布在 90° 附近的峰值, 说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. 除此外, 图中明显看出三个反应的 $\mathbf{j}'$ 取向程度明显不同, 随着振动量子数 v 的增大, $P(\theta_i)$ 分布在 $\theta_i=90^\circ$ 附近的峰逐渐变高, 取向程度逐渐变大, 反应物分子离子的振动激发的加强, 增加了 $\mathbf{j}'$ 的各向异性分布, 可见反应物分子离子 H_2^+ 的振动激发对 $\mathbf{j}'$ 的取向产生了较大影响.

描述反应产物极化的一个最简单的方式是利用质心坐标系中的产物转动角动量取向参数 $\langle P_2(\mathbf{j}' \cdot \mathbf{k}) \rangle$ ^[18]. 取向参数值越小, $\mathbf{j}'$ 相对于 $\mathbf{k}$ 的各向异性分布越强, 取向程度越大. 图 2 中 $\mathbf{k}-\mathbf{j}'$ 两矢量相关分布与表 1 所示的各个态反应的取向参数 $\langle P_2(\mathbf{j}' \cdot \mathbf{k}) \rangle$ 值是一致的. 随 v 的增大, $\langle P_2(\mathbf{j}' \cdot \mathbf{k}) \rangle$ 值变小, 取向程度逐渐变大, $\text{He}+\text{H}_2^+(v=2, j=0)$ 反应在 $\theta_i=90^\circ$ 附近的峰最高, 产物的转动取向最强烈.

图 3 描述了 $\text{He}+\text{H}_2^+(v=0-2, j=0)$ 反应的 $\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{j}'$ 三矢量相关函数 $P(\phi_i)$ 的分布. 我们发现三个反应的 $P(\phi_i)$ 分布关于 $\phi_i=\pi$ 不对称, 这种非对称分布反映了角动量的强烈极化, 产物转动角动量矢量 $\mathbf{j}'$ 在质心坐标系下, 不仅沿 y 轴存有取向效应 ($P(\phi_i)$ 分布在 $\phi_i=90^\circ$ 和 270° 都有峰值), 还有定向效应 ($P(\phi_i)$ 分布在 $\phi_i=90^\circ$ 和 270° 的峰值不同). 从图中容易看出, $\text{He}+\text{H}_2^+(v=0, j=0)$ 反应, $\phi_i=90^\circ$ 的峰值大于 $\phi_i=270^\circ$ 的峰值, 说明产物分子离子 HeH^+ 不仅仅取向于反应截面垂直的方向, 还定向于 y 轴正方向; 然而, $\text{He}+\text{H}_2^+(v=1, 2; j=0)$ 反应的情况恰好相反, $\phi_i=90^\circ$ 的峰值小于 $\phi_i=270^\circ$ 的峰值, 说明 HeH^+ 除了存在取向外, 还定向于 y 轴负方向. 对于 $P(\phi_i)$ 分布的非对称性, 可能是由反应物双原子分子离子的原子之间的排斥能所导致的. 根据瞬时碰撞模型^[19], 产物分子的转动角动量 $\mathbf{j}'$ 表示为 $\mathbf{j}' = \mathbf{L} \sin^2\beta + \mathbf{j} \cos^2\beta + \mathbf{J}_1 m_B / m_{AB}$, $\mathbf{L}$ 是反应物轨道角动量, $\mathbf{j}$ 表示反应物转动角动量, $\cos^2\beta = m_A m_B /$

表 1 反应 $\text{He}+\text{H}_2^+(v=0-2, j=0)$ 的产物转动取向参数 $\langle P_2(\mathbf{j}' \cdot \mathbf{k}) \rangle$

Table 1 The product rotational alignment parameters $\langle P_2(\mathbf{j}' \cdot \mathbf{k}) \rangle$ calculated for the reactions $\text{He}+\text{H}_2^+(v=0-2, j=0)$

Reaction system	$v=0$	$v=1$	$v=2$
$\text{He}+\text{H}_2^+$			
$\langle P_2(\mathbf{j}' \cdot \mathbf{k}) \rangle$	-0.080	-0.145	-0.342

图3 j' 相应于 $k-k'$ 平面的 $P(\phi_r)$ 极角的分布Fig.3 Dihedral angle distribution of j' , $(P(\phi_r))$ with respect to the $k-k'$ plane(a) $\text{He}+\text{H}_2^+(v=0, j=0)$ reaction; (b) $\text{He}+\text{H}_2^+(v=1, j=0)$ reaction; (c) $\text{He}+\text{H}_2^+(v=2, j=0)$ reaction

$m_{\text{AB}}m_{\text{BC}}, J_1 = \sqrt{\mu_{\text{BC}}R} (\mathbf{r}_{\text{AB}} \times \mathbf{r}_{\text{CB}})(\mathbf{r}_{\text{AB}}$ 和 $\mathbf{r}_{\text{CB}}$ 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), m_{A} 表示 A 原子质量, m_{AB} 表示 A 和 B 原子的总质量. 在化学键断裂与重新形成的过程中, $L\sin^2\beta + j\cos^2\beta$ 项是对称的, 但由于 $J_1 m_{\text{B}}/m_{\text{AB}}$ 中排斥能的作用, 导致了产物分子离子 HeH^+ 的定向效应.

2.2 产物转动角动量的空间分布

为了获得更加有效的立体动力学信息, 在图 4 中给出了反应 $\text{He}+\text{H}_2^+(v=0-2, j=0)$ 对应的产物转动角动量 j' 的空间分布, 用函数 $P(\theta_r, \phi_r)$ 表示. 空间分布, 是整个 $P(\omega_r, \omega_t)$ 分布对散射角的平均. 从图 4(a) 中可以看出, 对于 $\text{He}+\text{H}_2^+(v=0, j=0)$ 反应, $P(\theta_r, \phi_r)$ 在 $(90^\circ, 90^\circ)$ 附近存在一个明显分布外, 在 $(90^\circ, 270^\circ)$ 附近有略微分布; 然而, 在图 4(b, c) 中, 对于 $\text{He}+\text{H}_2^+(v=1, 2; j=0)$ 反应, 只在 $(90^\circ, 270^\circ)$ 附近有显著分布. 三反应的 $P(\theta_r, \phi_r)$ 分布与图 2 中对应的产物的 $k-j'$ 两矢量相关的 $P(\theta_r)$ 分布和图 3 中描述 $k-k'-j'$ 三矢量相关的 $P(\phi_r)$ 分布结果对应一致.

2.3 极化微分反应截面

极化微分反应截面描述了 $k-k'-j'$ 三矢量相关以及产物分子离子 HeH^+ 的散射方向. 基于 PPA 势能面上, 反应 $\text{He}+\text{H}_2^+(v=0-2, j=0)$ 的极化微分反应截面分别在图 5 中给出. $\text{PDDCS}(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_r)$ 是一个简单的微分截面, 它只描述了 $k-k'$ 两矢量的相关或者说是产物的散射方向, 而与 j' 的定向和取向没有联系. 从图 5(a) 中明显可以看出, $\text{He}+\text{H}_2^+(v=0, j=0)$ 反应主要表现为后向散射; 图 5(b) 所示, $\text{He}+\text{H}_2^+(v=1, j=0)$ 反应主要表现为前向和侧向散射; 在图 5(c) 所示的 $\text{He}+\text{H}_2^+(v=2, j=0)$ 反应表现为强烈的前向散射.

$\text{PDDCS}(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_r)$ 与二阶 Legendre moment $\langle P_2(\cos\theta_r) \rangle$ 的期望值有关^[15], 它的意义在于反映了 j' 在垂直于 k 的方向上有强烈的取向, 从图 5(a-c) 中容易看出, $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_r)$ 与对应的 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_r)$ 呈现相反分布趋势; 除此之外, 在图中还可以看出, 对于 $q \neq 0$ 的 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{2q}/d\omega_r)$ 和 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21}/d\omega_r)$ 分布, 在前向和后向散射的极限情形下, 两者的值恒为 0; 在远离前向和后向散射的极限时, 两者的值不为 0. 极化微分反应截面 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22}/d\omega_r)$ 和 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21}/d\omega_r)$ 的意义在于反映出产物的侧向和后向

图4 散射角平均的 $P(\theta_r, \phi_r)$ 分布Fig.4 Polar plots of $P(\theta_r, \phi_r)$ distribution averaged over all scattering angles(a) $\text{He}+\text{H}_2^+(v=0, j=0)$ reaction; (b) $\text{He}+\text{H}_2^+(v=1, j=0) \rightarrow \text{He}$ reaction; (c) $\text{He}+\text{H}_2^+(v=2, j=0)$ reaction

图 5 反应 $\text{He}+\text{H}_2^+(v=0-2, j=0)$ 的四个极化微分反应截面Fig.5 Four polarization dependent differential cross-sections of the reactions $\text{He}+\text{H}_2^+(v=0-2, j=0)$ (a) $\text{He}+\text{H}_2^+(v=0, j=0)$ reaction, (b) $\text{He}+\text{H}_2^+(v=1, j=0)$ reaction, (c) $\text{He}+\text{H}_2^+(v=2, j=0)$ reaction;— $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_i)$, - - $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_i)$, ... $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22}/d\omega_i)$, - · - $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{2-}/d\omega_i)$ 图 6 反应 $\text{He}+\text{H}_2^+(v=0-2, j=0)$ 的极化微分反应截面 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_i)$ 和 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22}/d\omega_i)$ Fig.6 PDDCSs $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_i)$ and $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22}/d\omega_i)$ of the reactions $\text{He}+\text{H}_2^+(v=0-2, j=0)$ (a) PDDCS $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_i)$, (b) PDDCS $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22}/d\omega_i)$; — $\text{He}+\text{H}_2^+(v=0, j=0)$, - - $\text{He}+\text{H}_2^+(v=1, j=0)$, ... $\text{He}+\text{H}_2^+(v=2, j=0)$

散射的各向异性.

为了获得 H_2^+ 的振动激发对反应 $\text{He}+\text{H}_2^+$ 影响的更多立体动力学信息, 在图6(a, b)中, 分别给出了 $v=0-2$ 和 $j=0$ 时反应的极化微分反应截面 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_i)$ 和 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22}/d\omega_i)$ 的分布. 从图6(a)中可以看出, 三个反应的 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_i)$ 呈现不同的分布, 这可能是由反应物分子离子的振动量子数所引起的. 如图6(b)所示, H_2^+ 的振动激发对 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22}/d\omega_i)$ 的分布也产生了较大影响, 反应 $\text{He}+\text{H}_2^+(v=0, j=0)$ 在整个散射角范围内都是负值, 暗示了产物沿 y 轴方向有明显的取向; 反应 $\text{He}+\text{H}_2^+(v=1, j=0)$ 和 $\text{He}+\text{H}_2^+(v=2, j=0)$ 的 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22}/d\omega_i)$ 分布呈现相同的极化趋势, 两个反应分别在 148° 和 141° 附近各存在一个强烈产物极化.

3 结 论

基于 PPA 势能面, 在碰撞能为 $183.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时, 采用准经典轨线方法, 对反应 $\text{He}+\text{H}_2^+ (v=0-2, j=0) \rightarrow \text{HeH}^++\text{H}$ 的 $\mathbf{k}-\mathbf{j}'$ 两矢量相关的 $P(\theta_i)$ 分布, $\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{j}'$ 三矢量相关的 $P(\phi_i)$ 分布以及极化微分反应截面进

行了理论研究. 计算结果表明, 随反应物分子离子的振动量子数 v 的增加, $\mathbf{k}-\mathbf{j}'$ 两矢量相关分布 $P(\theta_i)$ 在 $\theta_i=90^\circ$ 附近的峰值逐渐变高, 取向程度逐渐变大, 反应物分子离子的振动激发的加强, 增加了 $\mathbf{j}'$ 的各向异性分布; $\mathbf{k}-\mathbf{k}'-\mathbf{j}'$ 三矢量相关分布, 在 $v=0$ 时, $\mathbf{j}'$ 除存在取向效应外还定向于 y 轴的正方向, 而 $v=1, 2$ 时定向于 y 轴的负方向; 极化微分反应截面 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_i)$, 在 $v=0$ 时产物主要表现为后向散射, $v=1$ 时主要为侧向和前向散射, 而 $v=2$ 时产物表现为强烈的前向散射; 除此之外, 极化微分反应截面 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_i)$ 和 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22}/d\omega_i)$ 的分布受到振动激发的影响也很明显. 在计算时, 选取了相同的碰撞能, 而且各个反应的反应物分子离子均处于转动基态, 反应呈现出不同的立体动力学特征, 可能是由反应物分子离子的振动量子数所引起的.

References

- 1 Chupka, W. A.; Russel, M. E. *J. Chem. Phys.*, **1968**, *49*: 5426
- 2 Aguado, A.; Paniagua, M. *J. Chem. Phys.*, **1992**, *96*: 1265
- 3 Palmieri, P.; Pazzarini, C.; Aquilanti, V. *Mol. Phys.*, **2000**, *98*: 1835

- 4 Aquilanti, V.; Capecchi, G.; Cavalli, S. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, **318**: 619
- 5 Tang, X. N.; Ng, C. Y.; Chu, T. S.; Han, K. L. *J. Chem. Phys.*, **2007**, **127**: 1
- 6 Chu, T. S.; Lu, R. F.; Han, K. L.; Tang, X. N.; Xu, H.; Ng, C. Y. *J. Chem. Phys.*, **2005**, **122**: 244322
- 7 Tang, X. N.; Xu, H.; Ng, C. Y. *J. Chem. Phys.*, **2005**, **122**: 164301
- 8 Chu, T. S.; Zhang, Y.; Han, K. L. *Int. Rev. Phys. Chem.*, **2006**, **25**: 201
- 9 Xu, W. W.; Liu, X. G.; Luan, S. X.; Sun, S. S.; Zhang, Q. G. *Chin. Phys. B*, **2009**, **18**: 339
- 10 Chu, T. S.; Han, K. L. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2008**, **10**: 2431
- 11 Kim, S. K.; Herschbach, D. R. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **1987**, **84**: 159
- 12 Aoiz, F. J.; Herrero, V. J.; Saez-Rabanos, V. J. *J. Chem. Phys.*, **1992**, **97**: 7423
- 13 Case, D. E.; McClelland, G. M.; Herschbach, D. R. *Mol. Phys.*, **1978**, **35**: 541
- 14 Miranda, M. P.; Clary, D. C. *J. Chem. Phys.*, **1997**, **106**: 4509
- 15 Wang, M. L.; Han, K. L.; He, G. Z. *J. Chem. Phys.*, **1998**, **109**: 5446
- 16 Li, W. L.; Wang, M. S.; Yang, C. L.; Liu, W. W.; Sun, C.; Ren, T. Q. *Chem. Phys.*, **2007**, **337**: 93
- 17 Chen, M. D.; Han, K. L.; Lou, N. Q. *J. Chem. Phys.*, **2003**, **118**: 4463
- 18 Chen, M. D.; Han, K. L.; Lou, N. Q. *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, **357**: 483
- 19 Han, K. L.; He, G. Z.; Lou, N. Q. *Chin. J. Chem. Phys.*, **1989**, **2**: 323 [韩克利, 何国钟, 楼南泉. 化学物理学报, **1989**, **2**: 323]
- 20 Xu, W. W.; Liu, X. G.; Zhang, Q. G. *Mol. Phys.*, **2008**, **106**: 1787
- 21 Wang, M. L.; Han, K. L.; He, G. Z. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, **102**: 20204
- 22 Han, K. L.; He, G. Z.; Lou, N. Q. *J. Chem. Phys.*, **1996**, **105**: 8699
- 23 Zhang, T. L.; Yan, J. M.; Kong, F. A. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2001**, **17**(2): 119 [张天莉, 严继民, 孔繁放. 物理化学学报, **2001**, **17**(2): 119]
- 24 Li, Q.; Wang, H. Y.; Jiang, G.; Zhu, Z. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2002**, **18**(4): 302 [李 权, 王红艳, 蒋 刚, 朱正和. 物理化学学报, **2002**, **18**(4): 302]
- 25 Zhang, Z. H.; Chen, M. D.; Cong, S. L.; Han, K. L. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2006**, **22**(5): 557 [张志红, 陈茂笃, 丛书林, 韩克利. 物理化学学报, **2006**, **22**(5): 557]
- 26 Liu, X. Y.; Li, Q.; Jiang, G.; Zhu, Z. H.; Chen, H. D.; Jin, X. X.; Tang, Y. J. *Acta Phys. Sin.*, **2000**, **49**(12): 2340 [刘晓亚, 李 权, 蒋 刚, 朱正和, 陈涵德, 金行星, 唐永建. 物理学报, **2000**, **49**(12): 2340]
- 27 Xue, W. D.; Zhu, Z. H.; Ran, M.; Wang, H. Y.; Zou, L. X.; Sun, Y. *Acta Phys. Sin.*, **2002**, **51**(11): 2503 [薛卫东, 朱正和, 冉 鸣, 王红艳, 邹乐西, 孙 颖. 物理学报, **2002**, **51**(11): 2503]