

# H + H<sub>2</sub> 反应截面的全量子力学研究<sup>\*</sup>

孙桂华<sup>1)2)</sup> 杨向东<sup>1)†</sup>

<sup>1)</sup> 四川大学原子分子物理研究所,成都 610065)

<sup>2)</sup> 甘肃省河西学院物理系,张掖 734000)

(2001 年 7 月 20 日收到)

利用全量子力学耦合通道扭曲波近似(CCDWA)方法和三种势能面计算了 H + H<sub>2</sub>(*v<sub>a</sub>* = 0, *j<sub>a</sub>* = 0) → H<sub>2</sub>(*v<sub>β</sub>*, *i<sub>β</sub>*) + H 碰撞的反应截面,并与准经典弹道计算结果及公认较好的计算结果作了比较.研究表明:在相同的势能面下利用 CCDWA 方法得到的截面和公认较好的计算结果符合很好,而准经典弹道计算的反应截面误差较大.

关键词:反应散射,势能面,反应截面

PACC:3440

## 1 引 言

在化学反应的传统理论处理中,首先通过求解电子的 Schrödinger 方程确定势能面,然后求解关于这个势能面的核运动.整个处理的成功依赖于所用势能面的精确性.近年来,从头计算方法能将势能面确定在 1kcal/mol 内,这大大激发了碰撞动力学应用中的一些重大进展.

H + H<sub>2</sub> 及其同位素的交换反应是最简单的化学反应,它们能为任何化学动力学基本理论提供初步测试,常常作为理论和实验研究双分子反应的典型. H + H<sub>2</sub> 也是唯一一个势能面被精确确定的系统,早在 1963 年,Porter 和 Karplus<sup>[1]</sup>就提出了一个 H<sub>3</sub> 系统相互作用势的半经验解析表达式(PK),早期的散射计算中<sup>[2-4]</sup>大多使用这个势能面. H<sub>3</sub> 系统的第一个精确的基态势能面是 Truhlar 和 Horowitz 根据 Sieghahn 和 Liu 关于 267 个核间构型的从头计算能量提出的一个精确的解析表达式,称为 LSTH<sup>[5,6]</sup>势能面.自从 1978 年提出以来,LSTH 势能面被广泛地使用于各种散射计算.1987 年,Varandas 等人<sup>[7]</sup>提出了一个解析表达式(DMBE),在这个势能面的构造中加入了新的从头计算点.1991 年,Boothroyd,Keogh, Martin 和 Peterson<sup>[8]</sup>提出了一个新的势能面,使用了类似于 Truhlar 和 Horowitz 等人的函数形式和 772 个

从头计算点(BKMP).1996 年,他们又提出了一个改进的势能面<sup>[9]</sup>(BKMP2),使用的函数形式与 BKMP 相同,但拟合了 8701 个从头计算点.因此对于这个反应系统,如果给出充分的从头计算再加以仔细的从头拟合,就能得到一个更精确的势能面.

如果得到了势能面,各种动力学方法能用于确定反应截面和率常数.在反应碰撞动力学计算中使用最广泛的方法是准经典弹道方法(QCT:quasi-classical trajectory method).1964 年,Karplus,Porter 和 Shanna<sup>[10]</sup>首次对 H + H<sub>2</sub> 系统进行了广泛的三维准经典弹道计算,他们使用的是 PK 势能面,用 Monte Carlo 对初始条件求平均,计算了总的反应截面、率常数和其他反应属性.之后,QCT 方法被广泛地应用于各种反应散射系统,也有人用 QCT 方法对 F + H<sub>2</sub> → HF + H 等反应进行了研究<sup>[11-13]</sup>.一般认为如果弹道数目足够,QCT 计算在确定内部态和产物角分布方面比较可靠,但在预言量子力学隧道效应较为显著的阈能(反应概率为 0.01 时的能量<sup>[2]</sup>)附近的总截面、共振结构等方面,经典弹道计算并不很好.

尽管准经典弹道方法在处理反应动力学碰撞中比较成功,但是原子和分子的行为是严格的量子力学,共振、隧道效应等量子效应难以用准经典弹道理论来描述.对于一个给定的势能面,动力学的完全量子力学描述能够产生本质上准确的结果.近几年来,我们用量子力学方法对原子与双原子分子的弹性和

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号:19974028)及高等学校博士学科点专项科研基金(批准号:1999061015)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者.

非弹性碰撞做了大量的研究<sup>[14-16]</sup>,取得了很好的结果,但尚未涉及反应碰撞问题.本文使用全量子力学耦合通道扭曲波近似 CCDWA(coupled channel distorted wave approximation)方法研究 H+H<sub>2</sub> 碰撞过程的反应截面.

## 2 反应截面的计算方法

本文采用的 CCDWA 方法是一种根据  $T$  矩阵公式提出的近似方法.

对于反应散射过程  $A + BC(\alpha) \rightarrow AB + C(\beta)$ , 质心系中的入射通道的总 Hamiltonian 量可表示为(出射通道的情况与入射通道相似)

$$\begin{aligned} H &= H_a(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + V_a(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu_{A,BC}} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_{BC}} \nabla_r^2 \\ &\quad + V_{BC}(r) + V_a(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \end{aligned} \quad (1)$$

各坐标的物理意义见图 1.  $\mu_{A,BC}$  和  $\mu_{BC}$  为约化质量;

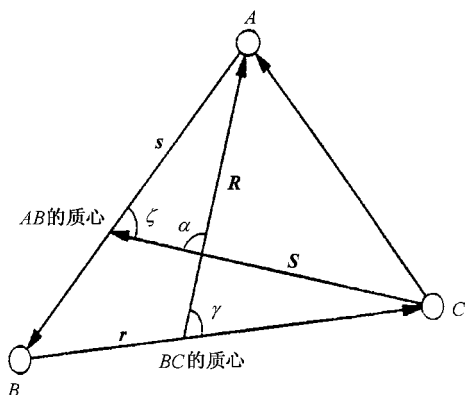


图 1 反应散射  $A + BC \rightarrow AB + C$  的几何构型

$V_{BC}(r)$  为靶分子  $BC$  的势能,  $V_a(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  为入射通道的相互作用势:

$$V_a = V_T - V_T|_{R=\infty} = V_T - V_{BC}, \quad (2)$$

其中  $V_T(\mathbf{R}, \mathbf{r})$  为三原子的全势能面,它只与原子间的相对距离有关.初通道波函数  $\Phi_a$  满足的方程和表达式分别为

$$H_a \Phi_a = E \Phi_a, \quad \Phi_a = \exp(i\mathbf{k}_a \cdot \mathbf{R}) \eta_{v_a j_a m_a}(\mathbf{r}), \quad (3)$$

其中  $v, j$  和  $m$  分别为分子的振动量子数、转动量子数以及转动在空间固定轴上的投影量子数;  $\mathbf{k}_a$  为入射通道的波矢;  $\eta_{vjm}$  为单个分子的振转波函数,满足的方程和表达式分别为

$$\begin{aligned} &\left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu_{BC}} \nabla_r^2 + V_{BC}(r) \right] \eta_{v_a j_a m_a}(\mathbf{r}) \\ &= \epsilon_{v_a j_a} \eta_{v_a j_a m_a}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (4)$$

$$\eta_{v_a j_a m_a}(\mathbf{r}) = \phi_{v_a j_a}(r) Y_{j_a m_a}(\hat{r}), \quad (5)$$

其中  $\epsilon_{v_j}$  为单个双原子分子的能级,  $Y_{jm}(\theta, \varphi)$  为球谐函数.

质心系中  $T$  矩阵的表达式为

$$T_{\beta\alpha} = \Psi_{\beta}^{(-)} | V_a | \Phi_a, \quad (6)$$

其中  $\Psi_{\beta}^{(-)}$  为系统散射波函数 ( $-$ ) 为入射的边界条件.(6)式表示的  $T$  矩阵元是精确的,  $T$  矩阵的精确计算要求系统的散射波函数,这要求满足适当边界条件的三体 Schrödinger 方程的解.这往往非常困难,需要引入近似的处理方法.本文中使用的 CCDWA 就是基于  $T$  矩阵的一种近似方法.在 CCDWA 中,反应  $T$  矩阵(6)式可以写成如下形式:

$$\begin{aligned} T_{\beta\alpha} &= 4\pi^{3/2} C_{\beta\alpha} \sum_{l_{\beta}^j} \sqrt{2l_{\alpha} + 1} l_{\beta} m_{\alpha} - m_{\beta} j_{\beta} m_{\beta} | J m_{\alpha} \\ &\quad \cdot l_{\alpha} 0 j_{\alpha} m_{\alpha} | J m_{\alpha} \bar{T}_{\beta\alpha}^j Y_{l_{\beta} m_{\alpha} - m_{\beta}}(\theta, \varphi), \end{aligned} \quad (7)$$

其中  $\theta, \varphi$  为以  $\mathbf{k}_a$  为  $z$  轴方向的坐标系中  $\mathbf{k}_{\beta}$  的极角;  $J$  为总角动量量子数;  $l$  为轨道角动量量子数;  $C_{\beta\alpha} = \hbar^2 (\mu_{A,BC} \mu_{C,AB} k_{\alpha} k_{\beta})^{1/2}$ ; 跃迁矩阵元  $\bar{T}_{\beta\alpha}^j$  可以通过原子和分子碰撞径向波函数  $g_{\gamma\alpha}^{(+j)}(R)$  求得:

$$\begin{aligned} \bar{T}_{\beta\alpha}^j &= \frac{(-1)^{\beta}}{2\sqrt{\pi} C_{\beta\alpha} k_{\beta} k_{\alpha} (2J+1)} \left[ \frac{(m_B + m_C)(m_A + m_B)}{(m_A + m_B + m_C)m_B} \right]^3 \\ &\quad \cdot \iint R dR dS \sum_{\sigma\gamma} g_{\sigma\beta}^{(+j)}(S) V_{\sigma\gamma}^j(S, R) g_{\gamma\alpha}^{(+j)}(R). \end{aligned} \quad (8)$$

径向函数  $g_{\gamma\alpha}^{(+j)}(R)$  满足耦合微分方程:

$$\begin{aligned} &\left( \frac{d^2}{dR^2} - \frac{l_{\gamma}(l_{\gamma} + 1)}{R^2} + k_{\gamma}^2 \right) g_{\gamma\alpha}^{(+j)}(R) \\ &= \frac{2\mu_{A,BC}}{\hbar^2} \sum_{\gamma} V_{\alpha\gamma}^j(R) g_{\gamma\alpha}^{(+j)}, \end{aligned} \quad (9)$$

$V_{\alpha\gamma}^j$  为势能矩阵元,通过体系的相互作用势和双原子分子的振转波函数计算:

$$\begin{aligned} V_{\alpha\gamma}^j(R) &= V_{\alpha v_j l_{\gamma} m_{\gamma} j_{\gamma} l_{\gamma}}^j(R) \\ &= \sum_{\lambda} C_{j_{\gamma} l_{\gamma} j_{\gamma} l_{\gamma}}^{j\lambda} V_{\alpha v_j l_{\gamma} m_{\gamma} j_{\gamma}}^{\lambda}(R), \end{aligned} \quad (10)$$

$$V_{\alpha v_j l_{\gamma} m_{\gamma} j_{\gamma}}^{\lambda}(R) = \int r^2 dr \phi_{v_j l_{\gamma}}^{\lambda}(r) V_{\alpha}^{\lambda}(R, r) \phi_{v_j l_{\gamma}}(r), \quad (11)$$

$$\begin{aligned} V_{\alpha}^{\lambda}(R, r) &= \frac{2\lambda + 1}{2} \int_0^{\pi} [V_T(R, r, \gamma) \\ &\quad - V_{BC}(r)] P_{\lambda}(\cos \gamma) \sin \gamma d\gamma, \end{aligned} \quad (12)$$

$$C_{j_{\gamma} l_{\gamma} j_{\gamma} l_{\gamma}}^{j\lambda} = [(2l_{\gamma} + 1)(2j_{\gamma} + 1)(2l_{\gamma} + 1)(2j_{\gamma} + 1)]^2$$

$$\cdot \frac{(-1)^{+J}}{2\lambda + 1} l_{\gamma} 0 l_{\gamma'} 0 | \lambda 0 \quad j_{\gamma} 0 j_{\gamma'} 0 | \lambda 0 \left\{ \begin{matrix} l_{\gamma} j_{\gamma} J \\ j_{\gamma'} l_{\gamma'} \lambda \end{matrix} \right\}. \quad (13)$$

$V_{\sigma\gamma}^J(S, R)$  入射通道和出射通道的耦合矩阵:

$$V_{\sigma\gamma}^J(S, R) = \int_0^{\pi} \sin \alpha d\alpha [V_{\sigma}(S, R, \alpha) B_{\sigma\gamma}^J(S, R, \alpha) - \sum_{\gamma'} B_{\sigma\gamma'}^J(S, R, \alpha) V_{\sigma\gamma'}^J(R)]. \quad (14)$$

矩阵  $B_{\sigma\gamma}^J(R, r, \alpha)$  定义如下:

$$B_{\sigma\gamma}^J(S, R, \alpha) = \left(\frac{1}{4\pi}\right)^{3/2} \phi_{v_{\sigma} j_{\sigma}}(s) \phi_{v_{\gamma} j_{\gamma}}(r) [(2l_{\gamma} + 1) \cdot (2l_{\sigma} + 1) \delta_{2j_{\sigma} + 1} \delta_{2j_{\gamma} + 1}]^2 \cdot \sum_{m_{\gamma}=0}^{\min(j_{\gamma}, J)} \sum_{m_{\sigma}} \epsilon(m_{\gamma}) \delta_{-1}^{(m_{\sigma} + |m_{\gamma} - m_{\sigma}| + |m_{\gamma}|) 2} \cdot l_{\sigma} m_{\sigma} j_{\sigma} m_{\gamma} - m_{\sigma} | J m_{\gamma} \quad l_{\gamma} 0 j_{\gamma} m_{\gamma} | J m_{\gamma} \cdot \left[ \frac{(j_{\gamma} - |m_{\gamma}|) (l_{\sigma} - |m_{\sigma}|) (j_{\sigma} - |m_{\gamma} - m_{\sigma}|)}{(j_{\gamma} + |m_{\gamma}|) (l_{\sigma} + |m_{\sigma}|) (j_{\sigma} + |m_{\gamma} - m_{\sigma}|)} \right]^{1/2} \cdot P_{l_{\sigma}}^{m_{\sigma}}(\cos \alpha) P_{j_{\sigma}}^{m_{\gamma} - m_{\sigma}}(\cos \theta') P_{j_{\gamma}}^{m_{\gamma}}(\cos \gamma), \quad (15)$$

$$\epsilon(m_{\gamma}) = \begin{cases} 1 & \text{当 } m_{\gamma} = 0, \\ 2 & \text{当 } m_{\gamma} \neq 0. \end{cases} \quad (16)$$

一旦计算出了矩阵元,就可利用下式计算反应截面.微分截面:

$$\frac{d\sigma_{\beta\alpha}}{d\Omega_{\mathbf{k}_{\beta}}} = \frac{\mu_{A,BC} \mu_{C,AB}}{(2\pi\hbar)^2} \frac{k_{\beta}}{k_{\alpha}} \frac{1}{2j_{\alpha} + 1} \cdot \sum_{m_{\alpha} m_{\beta}} |T_{\beta\alpha}(\mathbf{k}_{\beta}, \mathbf{k}_{\alpha})|^2, \quad (17)$$

积分截面:

$$\sigma_{\beta\alpha} = \frac{4\pi}{k_{\alpha}^2 (2j_{\alpha} + 1)} \sum_{J, l_{\alpha} l_{\beta}} (2J + 1) |\bar{T}_{\beta\alpha}^J|^2. \quad (18)$$

### 3 计算结果及讨论

本文采用 CCDWA 方法和 PK, LSTH, BKMP 三个势能面计算了  $H + H_2$  交换反应总能量 0.30—0.70 eV 的反应截面,并与准经典弹道结果<sup>[17,18]</sup>和公认较好的计算结果<sup>[3,4]</sup>相比较.计算中将靶分子  $H_2$  限制在振动和转动基态( $v_{\alpha} = j_{\alpha} = 0$ ),入射通道的基矢是  $v_{\gamma} = 0 \quad j_{\gamma} = 0, 2, 4, 6; v_{\gamma} = 1 \quad j_{\gamma} = 0, 2, 4, 6$  和  $v_{\gamma} = 2 \quad j_{\gamma} = 0, 2, 4, 6$ ; 由于产物分子  $H_2$  同核,只能耦合那些在波函数展开中有同样宇称的态,这样在出射通道中必须使用两套不同的基矢分别计算从  $j_{\alpha} = 0$  到  $j_{\beta} =$  偶数的跃迁和从  $j_{\alpha} = 0$  到  $j_{\beta} =$  奇数的跃迁.对于前一种跃迁,出射通道基矢与入射通道基矢相

似,态的构成是  $v_{\sigma} = 0 \quad j_{\sigma} = 0, 2, 4, 6; v_{\sigma} = 1 \quad j_{\sigma} = 0, 2, 4, 6$  和  $v_{\sigma} = 2 \quad j_{\sigma} = 0, 2, 4, 6$ .对于后一种跃迁,态的构成是  $v_{\sigma} = 0 \quad j_{\sigma} = 1, 3, 5, 7; v_{\sigma} = 1 \quad j_{\sigma} = 1, 3, 5, 7$  和  $v_{\sigma} = 2 \quad j_{\sigma} = 1, 3, 5, 7$  耦合构造出射通道波函数.

#### 3.1 积分截面

Schatz 和 Kuppermann<sup>[3]</sup>提出了  $H + H_2$  碰撞(PK 势能面)的反应和非反应截面(SK),Walker, Stechel 和 Light<sup>[4]</sup>用 LSTH 势能面做了类似的计算(WSL),一般认为这些结果比较好.本文使用 CCDWA 公式计算了  $H + H_2$  交换反应(PK, LSTH, BKMP 势能面)的反应截面,并将结果与公认较好的 SK 及 WSL 结果做了比较.

图 2 和图 3 为 CCDWA 计算结果与 SK 结果的比较.图 2 示出振转基态( $v_{\sigma} = j_{\sigma} = 0$ )到所有终态( $v_{\beta} = 0$  对  $j_{\beta}$  态求和)的总积分截面  $\sigma_{00}$  随总能量的变化规律.图 3 示出从振转基态到终态  $v_{\beta} = 0 \quad j_{\beta} = 2$  的

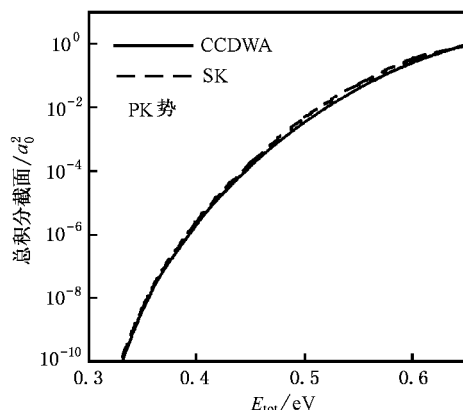


图 2 CCDWA 与 SK 总积分截面  $\sigma_{00}$  的比较

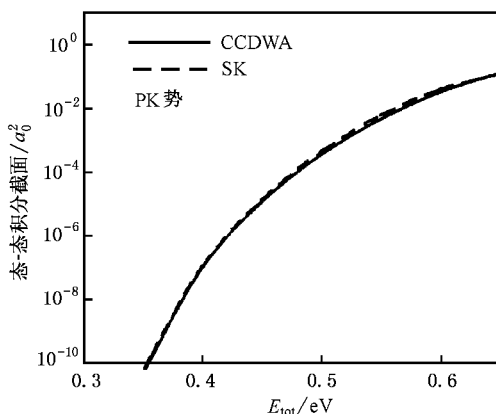


图 3 CCDWA 与 SK 态-态积分截面  $\sigma_{00-02}$  的比较

态-态积分截面  $\sigma_{00-02}$  随总能量的变化规律, 两种计算使用了相同的势能面 PK, 总能量从 0.3 到 0.65 eV. 从比较可以看出, 在采用相同势能面的情况下, 本文的 CCDWA 计算结果和公认较好的 SK 计算结果符合很好. 这表明在阈能附近的反应散射中, CCDWA 是一个优秀的近似方法.

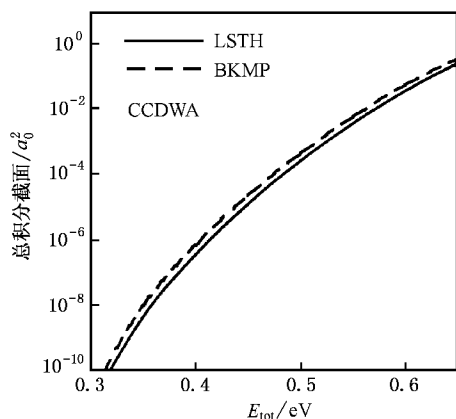


图 4 两种势能面总积分截面  $\sigma_{00}$  的比较

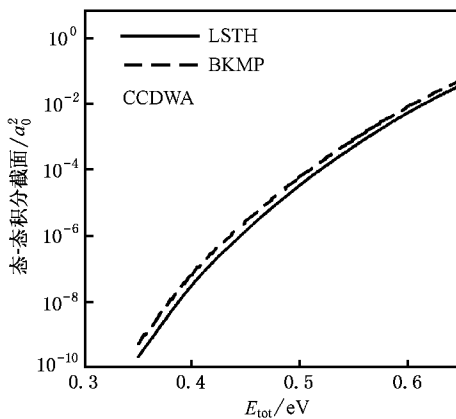


图 5 两种势能面态-态积分截面  $\sigma_{00-02}$  的比较

图 4 和图 5 为采用两个从头计算势能面 LSTH 和 BKMP 计算结果的比较. 图 4 表示振转基态 ( $v_\sigma = j_\sigma = 0$ ) 到所有终态 ( $v_\beta = 0$ , 对  $j_\beta$  态求和) 的总积分截面  $\sigma_{00}$  随总能量的变化规律. 图 5 表示振转基态到终态  $v_\beta = 0, j_\beta = 2$  的态-态积分截面  $\sigma_{00-02}$  随总能量的变化规律, 总能量从 0.3 到 0.65 eV. 从比较可以看出, 它们的反应截面都随能量的增加而增大, 并且有相似的规律. 但在能量相同的情况下截面的大小却有差别, LSTH 势能面的结果略小于 BKMP 势能面的数值. 产生这个差别的主要原因是它们的势垒高度不同, LSTH 的势垒高度为 9.80 kcal/mol, BKMP 的势垒高度为 9.54 kcal/mol. 可见势垒越高, 反应截面越小.

表 1 为本文的 CCDWA 计算结果与 QCT 计算结果<sup>[17]</sup>及公认较好的 WSL 计算结果<sup>[4]</sup>的比较. 从表 1 可以发现: 当势能面相同 (LSTH) 时, 本文的 CCDWA 计算结果与 WSL 计算结果符合较好, 再一次说明本文的 CCDWA 方法可靠. 但本文的结果与 QCT 结果之间有较大的差别: 在  $E_{\text{tot}} = 0.58$  eV 时, QCT 的截面小于 CCDWA 截面, 而在  $E_{\text{tot}} = 0.63$  eV 时, QCT 的截面又大于 CCDWA 截面. 如前所述在与 WSL 结果可得几个能量的比较中, 已能说明本文的 CCDWA 结果可靠, QCT 截面与 CCDWA 截面这种显著的差别表明在阈能附近的量子力学隧道效应较为显著, QCT 方法不能很好地预言其截面. 此外, QCT 方法是统计性, 必须考虑它固有的误差范围, 这也容易引起数字的不确定性. 因此原子和分子的行为是严格的量子力学, 共振、隧道效应等量子效应不能用经典弹道来描述, 对于一个给定的势能面, 只有完全量子力学描述才能够产生本质上准确的结果.

表 1 总反应截面  $\sigma_{00}$  的比较 (势能面 LSTH)

$\sigma_{00}/a_0^2$	总能量 $E_{\text{tot}}/\text{eV}$						
	0.45	0.50	0.55	0.58	0.60	0.63	0.65
WSL <sup>[4]</sup>	1.2(-5)	2.8(-4)	4.6(-3)		0.053		0.30
QCT <sup>[15]</sup>				8(-3) ± 4(-3)		0.21 ± 0.02	
CCDWA	1.27(-5)	2.65(-4)	3.77(-3)	1.68(-2)	0.0370	0.134	0.2598

### 3.2 总微分截面

图 6 为总能量  $E_{\text{tot}} = 0.70$  eV 时本文用 CCDWA 方法计算的总微分截面与 QCT 计算结果<sup>[18]</sup>及 SK<sup>[3]</sup>

结果的比较. 原则上这些截面都是可观测的, 它们和质心系中的优先进退散射相符合, 即入射 H 原子碰撞  $\text{H}_2$  分子时, 产物分子  $\text{H}_2$  在背离入射原子来的方向优先. 从比较中可以看出: 本文的 CCDWA 计算结果与 SK 计算结果比较接近, 而 QCT 计算结果与本

文的 CCDWA 计算结果及 SK 计算结果的差别都较大.这又一次表明只有完全量子力学才能够准确地描述原子和分子行为.

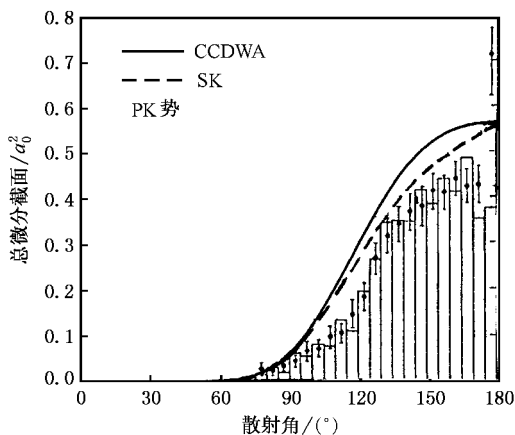


图6 CCDWA 和 SK, QCT 总微分截面的比较  $E_{\text{tot}} = 0.70\text{eV}$  PK 势能面. — 为本文的计算结果, --- 为 SK 计算结果, 矩形为 QCT 矩形图, 黑点为 QCT 平滑点

## 4 结 语

本文用 CCDWA 方法研究了  $\text{H} + \text{H}_2(v_a = 0, j_a = 0) \rightarrow \text{H}_2(v_\beta, j_\beta) + \text{H}$  反应散射, 计算了总能量从 0.30 到 0.70eV 的积分截面和微分截面, 计算中采用了 PK, LSTH 和 BKMP 三种势能面. 研究发现在相同的势能面下利用 CCDWA 方法得到的截面和公认较好的 SK, WSL 计算结果符合很好, 说明 CCDWA 方法的精确性可靠. 但 CCDWA 计算结果与 QCT 计算结果却有明显的不同, 这表明在阈能附近的量子力学隧道效应较为显著, QCT 方法不能很好地预言其截面. 对于一个给定的势能面, 只有完全的量子力学才能够正确描述原子和分子的行为, 产生本质上准确的结果. 此外, 本文用 LSTH 和 BKMP 两个不同的势能面计算时, 得到的反应截面有差别, 说明反应截面的研究能为势能面的准确性提供检验的依据.

[ 1 ] Porter R N and Karplus M 1964 *J. Chem. Phys.* **40** 1105  
 [ 2 ] Schatz G C and Kuppermann A 1975 *Phys. Rev. Lett.* **35** 1266  
 [ 3 ] Schatz G C and Kuppermann A 1976 *J. Chem. Phys.* **65** 4668  
 [ 4 ] Walker R B, Stechel E B and Light J C 1978 *J. Chem. Phys.* **69** 2922  
 [ 5 ] Liu B 1973 *J. Chem. Phys.* **58** 1925  
 Siegbahn P and Liu B 1978 *J. Chem. Phys.* **68** 2457  
 [ 6 ] Truhlar D G and Horowitz C J 1978 *J. Chem. Phys.* **68** 2466  
 Truhlar D G *et al* 1979 *J. Chem. Phys.* **71** 1514E  
 [ 7 ] Varandas A J C, Brown F B, Mead C A, Truhlar D G and Garrett B C 1987 *J. Chem. Phys.* **86** 6258  
 [ 8 ] Boothroyd A I, Keogh W J, Martin P G and Peterson M R 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 4343  
 [ 9 ] Boothroyd A I, Keogh W J, Martin P G and Peterson M R 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 7139

[ 10 ] Karplus M, Porter R N and Sharma R D 1964 *J. Chem. Phys.* **40** 2033  
 [ 11 ] Wang F H, Zhu Z H and Huang Z 1996 *Chin. J. At. Mol. Phys.* **13** 397 (in Chinese) [ 王藩侯、朱正和、黄 整 1996 中国原子与分子物理学报 **13** 397 ]  
 [ 12 ] Liu H *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 409 (in Chinese) [ 刘 江等 2000 物理学报 **49** 409 ]  
 [ 13 ] Luo D L *et al* 2001 *Acta. Phys. Sin.* **50** 1896 (in Chinese) [ 罗德礼等 2001 物理学报 **50** 1896 ]  
 [ 14 ] Tang K T and Yang X D 1990 *Phys. Rev.* **42** 311  
 [ 15 ] Yang X D 1991 *Sci. China* **34** 48  
 [ 16 ] Yang X D, Zhang J Y and Jing F Q 1998 *Chin. Phys. Lett.* **15** 19  
 [ 17 ] Mayne H R and Toennies J P 1981 *J. Chem. Phys.* **75** 1794  
 [ 18 ] Barg G D, Mayne H R and Toennies J P 1981 *J. Chem. Phys.* **74** 1017

## Full quantum mechanical studies of the H + H<sub>2</sub> reaction cross section \*

Sun Gui-Hua<sup>1,2)</sup> Yang Xiang-Dong<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> (Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

<sup>2)</sup> (Department of Physics, Hexi College, Zhangye 734000, China)

(Received 20 July 2001)

### Abstract

The reaction cross sections for the collision  $\text{H} + \text{H}_2(v_\alpha = 0, j_\alpha = 0) \rightarrow \text{H}_2(v_\beta, j_\beta) + \text{H}$  have been obtained by a full quantum mechanical coupled channel distorted wave approximation (CCDWA) calculations on the three potential-energy surfaces (PESs). The reaction cross sections have been compared with the quasiclassical trajectory (QCT) results and other calculations which have been regarded commonly as exact. A good agreement has been found between the CCDWA and the exact reaction cross sections for the H + H<sub>2</sub> reactions on the same PES. The discrepancy between the exact calculations and QCT results is remarkable.

**Keywords** : reaction scattering, potential energy surface, reaction cross section

**PACC** : 3440

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19974028) and the Doctoral Program Foundation of Institutions of Higher Education of China (Grant No. 1999061015).