

# D + CD<sub>4</sub> → CD<sub>3</sub> + D<sub>2</sub> 反应的四维量子散射计算\*

白丽华<sup>†</sup> 张庆刚 刘新国

( 山东师范大学物理系, 济南 250014 )

( 2002 年 12 月 31 日收到, 2003 年 2 月 17 日收到修改稿 )

运用约化维数量子动力学理论, 利用含时波包法, 对反应 D + CD<sub>4</sub> → CD<sub>3</sub> + D<sub>2</sub> 进行了四维量子散射计算. 将反应多原子 CD<sub>4</sub> 看作双原子 D—CD<sub>3</sub>, 反应 D + CD<sub>4</sub> → CD<sub>3</sub> + D<sub>2</sub> 看作单原子-双原子反应, 把体系的反应简化为四维散射问题. 波函数的传播采用分裂算符法, 为避免格点边界处含时波函数的边界反射, 采用了光学吸收势法, 在格点边界处引入光学势, 消除边界反射. 根据 CD<sub>4</sub> 分子的 C<sub>3v</sub> 对称性, 选取了 Jordan 和 Gilbert 提出的半经验势能面. 计算结果表明, 反应概率随平动能的变化图像, 呈现出显著的量子共振特性, 这是很多提取反应的共同特征. 而不同振动态下的反应概率随平动能的变化表明, 随振动量子数的增大, 反应概率有明显提高, 且反应阈能明显降低, 这说明反应分子的振动能对分子的碰撞反应有重要贡献. 而对基态和第一振动激发态时散射截面的计算, 也证明了这一结论. 同时, 还分别通过计算量子数  $j, k, m$  对反应概率的影响, 对该反应的空间取向效应进行了研究, 并与 H + CH<sub>4</sub> → CH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub> 反应进行了比较.

关键词: 含时波包, 量子散射, 反应概率

PACC: 3450D, 8230C, 3480B

## 1. 引言

近年来, 随分子动力学的发展<sup>[1, 2]</sup>, 三原子以上反应体系的量子处理已引起人们的广泛关注, 态-态化学反应动力学第一性原理研究已成为量子散射计算中的主要任务. 在过去的 20 年里, 人们发展了一些量子散射理论, 将精确量子反应散射计算提高到了包含 4 个原子的计算, 并已将这些理论计算方法成功地运用于 H<sub>2</sub> + OH ↔ H + H<sub>2</sub>O<sup>[3-5]</sup>, H<sub>2</sub> + CN ↔ H + HCN<sup>[6, 7]</sup> 等反应, 并得到了它们的全维量子动力学结果. 由于化学和生物学所感兴趣的绝大多数反应是 4 个原子以上的多原子体系反应, 为了进行精确的量子计算, 发展一种适用于多原子体系反应的计算方法非常必要. 然而, 对更多原子的反应体系, 目前只能采用约化维数计算. 人们提出了各种理论<sup>[8-10]</sup> 方法, 如绝热修正方法、固定几何性质近似理论, 以及半经典动力学理论等, 对多原子反应体系进行了量子动力学计算. 1994 年, Clary 等人提出了转动键近似方法<sup>[11, 12]</sup>, 将该方法应用于 CH<sub>4</sub> + OH →

CH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O 反应<sup>[13]</sup>. 同时, Bowman 等人又发展了一种振动绝热近似方法<sup>[14, 15]</sup>, 并成功地对 H + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> → H<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sup>[16]</sup> 反应进行了计算. 1999 年, 半刚体振动转子靶<sup>[17]</sup> (SVRT) 模型的提出, 为人们提供了一种处理某些多原子体系反应的精确定量计算方法, 并已成功用于一些多原子体系碰撞反应<sup>[18, 19]</sup> 研究. 本文运用 SVRT 模型, 利用含时波包法, 对反应 D + CD<sub>4</sub> → CD<sub>3</sub> + D<sub>2</sub> 进行了量子含时动力学计算. D + CD<sub>4</sub> → CD<sub>3</sub> + D<sub>2</sub> 反应是一个典型的六原子反应体系, 本文是对多原子体系量子散射计算的完善和验证. 另外, 因为这个反应体系是一个在实验上可以被测量的体系, 所以, 本文得到的结果对于实验研究具有一定的参考意义. 目前, 对该体系尚无全维量子动力学精确解.

## 2. 理论模型与计算方法

### 2.1. 反应多原子分子的哈密顿量

现将反应多原子分子(靶分子) 看成是一个双原子

\* 国家自然科学基金(批准号: 19874040 和 10174046) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: bingerbai@sina.com.cn

分子(图1),  $T = B-C$  ( $T$ 代表反应多原子分子),  $B$ ,  $C$  两部分都是刚体. 在碰撞反应中, 分子分裂成  $B$ ,  $C$  两部分. 它们与入射物分子  $A$  的碰撞反应可以表示为  $A + T \rightarrow R - B + C$  或  $A + T \rightarrow R - C + B$ . 我们把靶分子看作一个半刚体振动转子, 其中  $B$ ,  $C$  作沿坐标  $r$  ( $r$  连接  $B$ ,  $C$  两部分的质心) 的相对运动, 同时, 反应多原子分子作绕分子轴 ( $z$  轴, 即  $r$  轴) 的转动,  $\chi$  为转角. 分子的经典精确哈密顿量<sup>[18]</sup>为

$$H_{\text{ex}} = \frac{1}{2} \sum_{ij} (\Pi_i - \pi_i) G'_{ij} (\Pi_j - \pi_j) + \sum_k P_k^2 + V_T, \quad (1)$$

其中  $\Pi_i$  为转动角动量,  $\pi_i$  为  $B$ ,  $C$  内部的振动角动量,  $P_k^2$  为动能项,  $V_T$  为分子的势能. 可以看出, 等号右端第一项存在振动与转动的耦合项, 从而会导致计算量的急剧增大. 为了简化计算, 将不重要的角动量  $\pi$  去掉, 得到简化的经典精确哈密顿量为

$$H_T = \frac{1}{2} \sum_{ij} \Pi_i G'_{ij} \Pi_j + \frac{P_r^2}{2\mu_T} + V_T(r), \quad (2)$$

其中等号右端第一项为靶分子的转动能, 第二项为振动能, 第三项为  $B$ ,  $C$  间的相互作用势.

$$\mu_T = \frac{M_B M_C}{M_B + M_C} \quad (3)$$

为  $B-C$  靶分子的约化质量. 由(2)式可以看出, 振动项和转动项不再耦合, 从而简化了计算. 相应地, 简化的经典精确哈密顿量的量子形式为

$$\hat{H}_T = \frac{1}{2} \sum_{ij} \hat{\Pi}_i G'_{ij} \hat{\Pi}_j - \frac{\hbar^2}{2\mu_T} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_T(r). \quad (4)$$

在该反应中,  $B$  为  $D$  原子,  $C$  为  $CD_3$  部分.

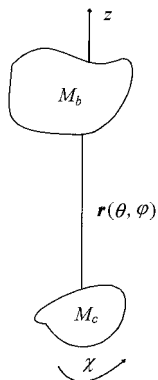


图1 反应多原子分子的 SVRT 模型

## 2.2. 单原子-多原子分子反应的哈密顿量

入射单原子  $A$  与多原子分子  $T$  分子碰撞反应的哈密顿量为

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{ap}} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hat{L}^2}{2\mu R^2} + \hat{H}_T + V, \quad (5) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hat{L}^2}{2\mu R^2} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \hat{\Pi}_i G'_{ij} \hat{\Pi}_j \\ &\quad - \frac{\hbar^2}{2\mu_T} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_T(r) + V, \quad (6) \end{aligned}$$

其中  $R$  为单原子与  $T$  分子质心坐标间的距离,  $\hat{L}$  为轨道角动量算符,  $\mu = \frac{M_A M_T}{M_A + M_T}$ , 为整个反应体系的约化质量, 其中  $M_T = M_B + M_C$ ,  $V$  为相互作用势, 依赖于 4 个内坐标, 可选  $R$ ,  $r$ ,  $\theta$ ,  $\chi$ , 极角  $\theta$  为  $R$  与  $r$  间的夹角, 角  $\chi$  为  $T$  分子绕分子轴  $z$  轴的转角. 反应物的雅可比坐标如图 2 所示.

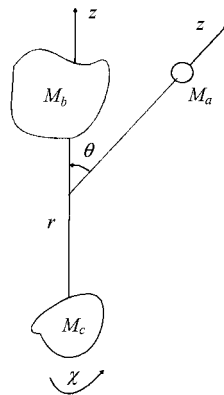


图2 单原子-多原子反应的 SVRT 模型

## 2.3. 含时波函数

由含时波包法<sup>[20]</sup>, 得含时薛定谔方程为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(t) = H\Psi(t). \quad (7)$$

将含时波函数  $\Psi(t)$  按平动-振动-转动本征函数展开:

$$\Psi(t) = \sum_{p, l, k, n} U_p^*(R) Z_{jk}^{lM}(\hat{\omega}, \theta, \chi) \Phi_v(r) C_{p, l, k, n}(t), \quad (8)$$

其中  $U_p^*(R)$  为平动基函数,  $\Phi_v(r)$  为振动基函数,  $Z$  为体定总角动量本征函数.

为了有效地节省计算量, 含时波包通过分裂算符法<sup>[21]</sup> (split operator method) 传播:

$$\Psi(t + \Delta) = e^{-i\hat{H}_0 \Delta/2} e^{-i\hat{U} \Delta} e^{-i\hat{H}_0 \Delta/2} \Psi(t), \quad (9)$$

$\hat{H}_0$  为参考哈密顿量

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial Z^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_T} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_T(r), \quad (10)$$

$\hat{U}$  为有效势算符

$$\hat{U} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \hat{\Pi}_i G_{ij} \hat{\Pi}_j + V(Z, r, \theta, \chi). \quad (11)$$

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. 计算步骤

选取  $D + CD_4$  反应体系 12 个坐标中的 4 个自由度进行了动力学计算, 分别计算了不同振动态、转动态的反应概率, 以及散射截面. 并与  $H + CH_4 \rightarrow CH_3 + H_2$  反应进行了比较. 在计算过程中, 采用了以下几个步骤:

1) 将 SVRT 模型应用于反应体系, 写出其哈密顿量.

2) 选取合适的基组, 利用含时波包法将波函数按平动-振动-转动基组展开.

3) 选取合适的四维势能面.

4) 求解薛定谔方程, 根据公式计算出反应概率、散射截面, 并作出图形.

#### 3.2. 势能面

利用量子含时波包法模拟  $D + CD_4 \rightarrow CD_3 + D_2$  反应, 采用了 Jordan 和 Gilbert 提出的半经验势能面<sup>[22]</sup>, 这个势能面是根据可得实验数据及 Joseph 等人建立的函数形式<sup>[23]</sup>建立起来的. 它与其他势能面最大的不同在于这个势能面中  $CH_4$  分子的 4 个氢原子都被看作是活动的. 而其他势能面, 比如在 Bunker 和 Pattengill 提出的势能面<sup>[24]</sup>中, 只有一个氢原子被认为是活动的, 亦即分子的对称性完全被忽略掉, 并且其余三个氢原子与其他原子的耦合也被忽略掉. 而根据分子轨道从头计算<sup>[25]</sup>, 对该反应, 沿反应坐标的分子几何性质具有  $C_{3v}$  对称, 即分子中 4 个氢原子都应该是活动的, 所以我们选择 Jordan 和 Gilbert 的从头计算势能面.

#### 3.3. SVRT 模型应用于 $D + CD_4$ 反应

如图 3 所示, 反应多原子分子  $D-CD_3$  被看作一个半刚体振动转子, 由一个 D 原子和  $CD_3$  两部分组成, 由于在反应过程中,  $D-CD_3$  分子保持  $C_{3v}$  对称, 所以, 所有几何参数的选取都必须保持分子的  $C_{3v}$  对称. 比如  $CD_3$  部分任意两 C—D 键间的夹角, 它的选取应使由约化势能面得到的反应能垒高度与由全维势能面得到的能垒高度一致. 这里选取其过渡态

的值, 因为, 当夹角取这个值时, 能垒高度与实验值 11—12 kcal/mol 最为接近. 计算中, C—D 键的键长也取其过渡态的值. 由此, 便确定了  $D-CD_3$  的几何性质, 从而确定了相互作用势.

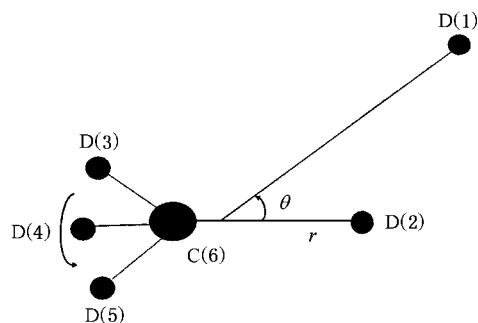


图 3 SVRT 模型用于  $D + CD_4$  反应

#### 3.4. 反应概率

为避免格点边界处含时波函数的边界反射, 采用光学吸收势法, 在格点边界处引入光学势, 消除边界反射. 光学势的引入, 等效于在波包传播的每一步, 在波函数上乘以一个边界附近坐标的延迟函数, 即波函数仍旧在原来的实势区域传播, 但在每步传播后, 都乘以一个位阻因子. 为了得到充分收敛的结果, 在波函数的展开式中, 共选取了 30 个振动基函数, 90 个随  $R$  变化的平动基函数 ( $R$  值从 1.4 到 12.4 Bohr), 分子的最大转动量子态达到  $j = 38$ , 初始波包位于  $R = 10.0$  Bohr 处, 且选取的总传播时间为 4000 a.u., 时间步长为 20 a.u.

##### 3.4.1. 基态的反应概率

图 4 给出总角动量  $J = 0$  时  $D + CD_4$  在  $CD_4$  的初始基态 ( $v = 0, j = 0, k = 0, m = 0$ ) 下的反应概率随动能的变化图, 这里需要注意, 由于反应分子  $CD_4$  分子中的 4 个 D 是可标记的, 所以由动力学计算得到的反应概率应乘以 4, 图 4 中的结果是乘以 4 以后的结果. 由图 4 可以得到以下结论:

首先, 在平动能小于能垒高度时就出现了反应概率不为零的现象, 在平动能接近能垒高度时, 反应概率已经达到 0.00712. 这说明量子隧道效应非常显著. 这是因为反应中的约化质量非常小, 仅仅比一个 D 原子的质量大一点.

其次, 平动能超过能垒继续增大时, 反应概率呈现出共振振荡结构. 这是因为反应是在排斥势的作

用下发生的,且该反应属于提取反应.很多提取反应如  $\text{H} + \text{H}_2$  反应<sup>[26]</sup>、 $\text{H} + \text{CH}_4$  反应<sup>[19]</sup>等,其反应概率随动能的变化都呈现出这种类似共振的量子动力学振荡.这种现象还有待于作进一步的理论研究.

### 3.4.2. 与反应 $\text{H} + \text{CH}_4$ 基态反应概率的比较

图 4 同时给出基态时  $\text{H} + \text{CH}_4$  反应的反应概率随平动能的变化曲线.结果表明:在平动能相同时,该反应的反应概率比反应  $\text{H} + \text{CH}_4$  的反应概率<sup>[19]</sup>要低,这是由同位素效应引起的.首先, $\text{CD}_4$  分子的零点能比  $\text{CH}_4$  分子的零点能要低.此外, $\text{CH}_4$  分子的量子隧道效应更显著.而对较大质量的  $\text{CD}_4$  分子,量子隧道效应不很重要.

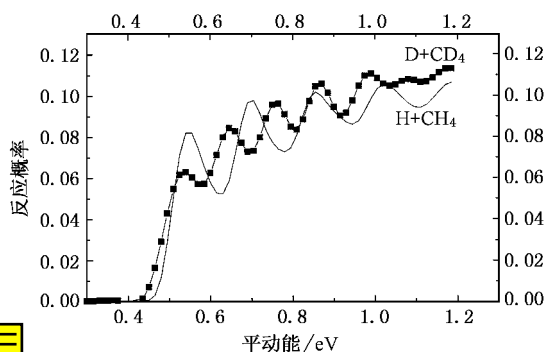


图 4 随平动能变化的基态反应概率以及  $\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$  基态反应概率的比较

### 3.4.3. 振动激发效应

计算了不同振动激发态下  $\text{D} + \text{CD}_4 \rightarrow \text{CD}_3 + \text{D}_2$  反应的反应概率.这里量子数  $v$  代表反应  $\text{D}$  原子和  $\text{CD}_3$  部分之间的振动.本文计算了  $\text{CD}_4$  分子的转动量子数  $j=0$  时初始振动态  $v$  从 0 到 4 时的反应概率.图 5 给出各种振动态的反应概率随平动能的变化.可以看出:

1) 随振动量子数的增大,反应概率有极大的提高.尤其是在动能较低且动能相同时,振动激发态的反应概率比基态的反应概率大得多.

2) 当振动量子数增大时,反应阈能不断降低,当  $v$  由 0 变为 1 时,反应阈能降低约  $0.2\text{eV}$ .随  $v$  的增大,反应阈能继续降低,但降低的幅度越来越小.这说明反应分子的振动能对  $\text{C}-\text{D}$  键的断裂有很大的贡献.

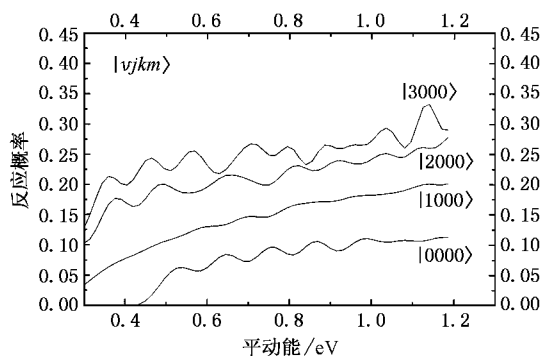


图 5  $j = k = m = 0$  时不同振动态下的反应概率

### 3.4.4. 转动取向效应

在化学反应中,反应分子的空间取向起着非常重要的作用.这是因为对大多数直接反应而言,键的断裂和生成总是发生在那些反应阈能最低的空间组态附近,这种现象称作空间效应.所以当分子的转动运动恰好在那些空间组态时,键的断裂和生成的可能性最大,这可以通过反应概率的提高体现出来.也就是对反应体系,反应分子的初始转动方向将决定反应概率的大小.所以通过对反应分子转动取向效应的研究,可以根据需要设计反应分子的相对方向,来控制反应概率.下面计算了振动基态下( $v=0$ )反应分子  $\text{CD}_4$  的不同初始转动态  $|v j k m\rangle$  对反应概率的影响,这里量子数  $j, k, m$  分别代表反应分子的角动量子数、角动量子数在体定坐标轴  $R$  上的投影,以及角动量子数在对称的分子轴  $r$  上的投影.

#### 3.4.4.1. $j$ 对反应概率的影响

图 6 给出总角动量  $J=0$ ,  $j$  取不同值时,反应概率随平动能的变化,其中取  $k=0, m=0, v=0$ ,即量子态  $|v j k m\rangle = |0 j 0 0\rangle$ .比较  $j=0$  和  $j=1$  时的反应概率图形,可以看出  $j=1$  时的反应概率比  $j=0$  时有极大的提高.而当  $j$  增大到 2 和 3 时,反应概率继续增大,但增大的幅度不大.当  $j$  继续增大到 4 时,反应概率不再增大,甚至在平动能较高时  $j=4$  的反应概率有所下降.并且,由图 6 还可以看出,反应概率的增大,主要表现在位于反应阈能附近碰撞能较低的地方.而  $j$  不同时,反应阈能变化不大,这说明由  $j$  的变化引起的分子转动能的增加,对提取反应有重要贡献,但基本不影响反应阈能.

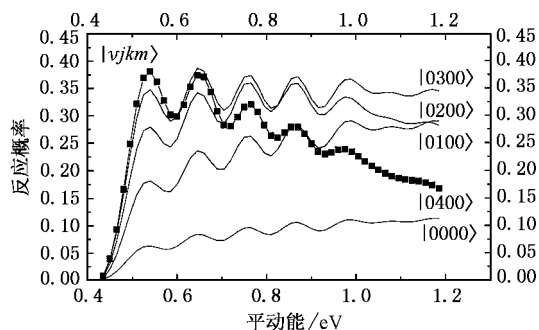


图 6  $J=0, v=k=m=0$  下不同角动量子数  $j$  由 0—4 的反应概率

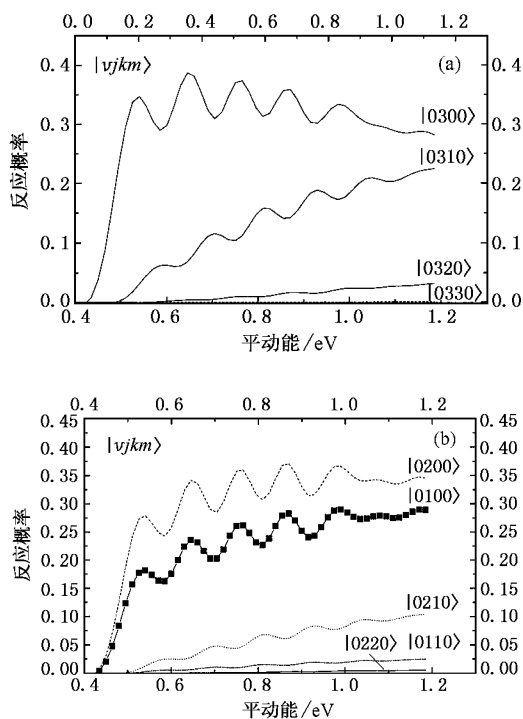


图 7  $j=3$  时 ( $v=m=0$ ),  $k$  从 0 到 3 时的反应概率 (a) 和  $j=1, 2$  时 ( $v=m=0$ ),  $k$  分别从 0 到 1 及 0 到 2 时的反应概率 (b)

### 3.4.4.2. $k$ 对反应概率的影响

我们对  $k$  从 0 到 3 时, 转动态  $|3k0\rangle$  的反应概率进行了计算. 计算中取体系的总角动量  $J$  值和  $k$  值相等. 由图 7 (a) 可以看出, 随  $j$  的增大, 反应概率急剧下降, 尤其是在反应阈能附近, 这种变化更加明显. 这是因为角动量  $j$  在分子轴  $r$  上的投影为零, 即  $j$  垂直于  $r$ . 当  $k=0$  时,  $j$  也垂直于  $R$ . 随  $k$  的增大,  $j$  向  $R$  倾斜, 矢量  $R$  和  $r$  不再位于同一个平面内. 因

此转动波函数在  $\theta=0$  处分布很小, 从而导致了过渡态线性  $\theta=0$  处反应概率的急剧下降, 这在共线反应占主导地位的单原子-双原子分子反应中也是一个普遍存在的现象. 还计算了  $j=1$  和  $j=2$  时,  $k$  分别从 0 到 1, 以及从 0 到 2 时, 转动态  $|1k0\rangle$  和  $|2k0\rangle$  时的反应概率. 由图 7 (b) 也可以看到类似的情况, 随  $k$  的增大, 反应概率明显下降.

### 3.4.4.3. $m$ 对反应概率的影响

本文对转动态  $|30m\rangle$ ,  $m$  取 0 到 2 时的反应概率作了计算, 如图 8 (a) 所示. 结果表明, 随量子数  $m$  的增大, 反应概率有很大的下降. 还计算了  $j=1$  和  $j=2$  时的情况, 如图 8 (b) 所示. 随  $m$  的增大, 反应概率也有很大的下降. 引起这种现象的原因与量子数  $k$  变化时反应概率下降的原因相同.

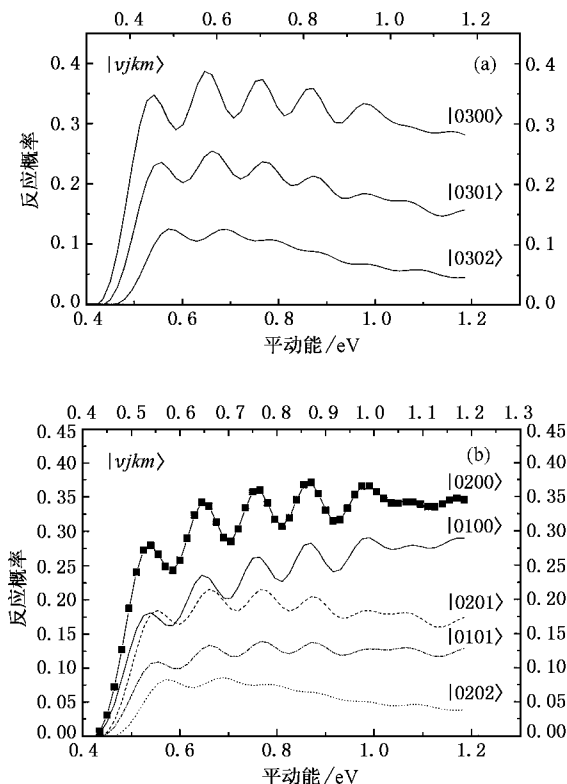


图 8  $j=3$  时 ( $v=k=0$ ),  $m$  从 0 到 2 时的反应概率 (a) 和  $j=1, 2$  时 ( $v=k=0$ ),  $m$  分别从 0 到 1 及 0 到 2 时的反应概率 (b)

## 3.5. 散射截面的计算

### 3.5.1. 振动基态和第一激发态的散射截面

以上对振动激发效应的研究是在总角动量

$J = 0$  的情况下进行的. 现在取  $J > 0$  根据公式

$$\sigma_v(E) = \frac{\pi}{k^2} \sum_J (2J+1) P_v^J(E) \quad (12)$$

来计算散射截面. 图 9 给出转动基态 ( $j = k = m = 0$ ) 下振动基态和第一激发态的散射截面. 由图 9 可以看出:

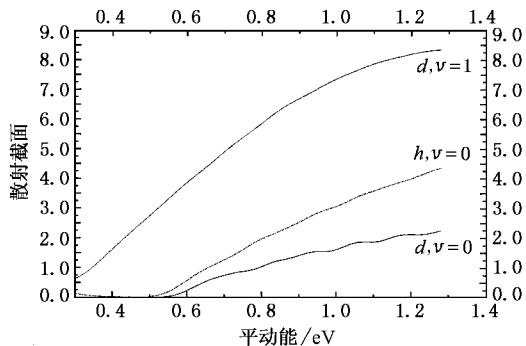


图 9 基态和第一振动激发态的散射截面及  $H + CH_4 \rightarrow CH_3 + H_2$  基态散射截面

1) 振动量子数  $v$  由 0 变为 1 时, 反应散射截面有极大的提高, 碰撞能较高时,  $v = 1$  时的反应截面是  $v = 0$  时的 4 倍还多.

2)  $v$  由 0 变为 1 时, 反应阈能降低, 约为 0.2 eV, 这与图 5 中由反应概率得到的结果一致.

### 3.5.2. 与 $H + CH_4$ 振动基态反应散射截面的比较

图 9 同时给出基态时  $H + CH_4$  反应的散射截面随平动能的变化曲线. 结果表明: 在平动能相同时, 该反应的散射截面比反应  $H + CH_4$  的散射截面<sup>[19]</sup>要低, 引起这种现象的原因与 3.4.2 中的原因相同.

本文只考虑了反应体系的一种振动模式, 实际上, 体系的其他振动模式也会对反应的发生产生一定的影响, 另外, 本文所采用的势能面为  $H + CH_4$  反应体系的从头计算势能面, 这必然会对计算结果产生一定的影响, 所有这些将来需要进一步做工作.

- |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>[ 1 ] Xue J M and Imanishi N 2002 <i>Chin. Phys.</i> <b>11</b> 1267</p> <p>[ 2 ] Xue J M and Imanishi N 2002 <i>Chin. Phys.</i> <b>11</b> 245</p> <p>[ 3 ] Zhang Z H, Dai J and Zhu W 1997 <i>J. Phys. Chem.</i> <b>101</b> 2746</p> <p>[ 4 ] Manthe U, Seideman T and Miller W H 1994 <i>J. Chem. Phys.</i> <b>101</b> 4759</p> <p>[ 5 ] Zhang D H, Light J C and Lee S Y 1998 <i>J. Chem. Phys.</i> <b>109</b> 79</p> <p>[ 6 ] Zhu W, Zhang Z H, Zhang Y C and Zhang D H 1998 <i>J. Chem. Phys.</i> <b>108</b> 3509</p> <p>[ 7 ] Light J C and Zhang D 1998 <i>Faraday Discuss.</i> <b>110</b> 105</p> <p>[ 8 ] Bowman J M 1991 <i>J. Chem. Phys.</i> <b>95</b> 4960</p> <p>[ 9 ] Clary D C 1994 <i>J. Chem. Phys.</i> <b>98</b> 10678</p> <p>[ 10 ] Szichman H, Last I and Baer M 1994 <i>J. Chem. Phys.</i> <b>98</b> 828</p> <p>[ 11 ] Clary D C 1992 <i>J. Chem. Phys.</i> <b>96</b> 3656</p> <p>[ 12 ] Nyman G and Clary D C 1994 <i>J. Chem. Phys.</i> <b>100</b> 3556</p> <p>[ 13 ] Nyman G and Clary D C 1994 <i>J. Chem. Phys.</i> <b>101</b> 5756</p> <p>[ 14 ] Sun Q and Bowman J M 1990 <i>J. Chem. Phys.</i> <b>92</b> 5201</p> | <p>[ 15 ] Bowman J M 1991 <i>J. Chem. Phys.</i> <b>95</b> 4960</p> <p>[ 16 ] Wang D and Bowman J M 1994 <i>J. Chem. Phys.</i> <b>101</b> 8646</p> <p>[ 17 ] Zhang Z H 1999 <i>J. Chem. Phys.</i> <b>111</b> 3929</p> <p>[ 18 ] Zhang D H and Zhang Z H 2000 <i>J. Chem. Phys.</i> <b>112</b> 585</p> <p>[ 19 ] Wang M L, Li Y M and Zhang Z H 2000 <i>J. Chem. Phys.</i> <b>113</b> 1802</p> <p>[ 20 ] Zhang Z H 1998 <i>Theory and Application of Quantum Molecular Dynamics</i> (Singapore: World Scientific)</p> <p>[ 21 ] Fleck J A, Morris J R and Feit M D 1976 <i>Appl. Phys.</i> <b>10</b> 129</p> <p>[ 22 ] Jordan M J T and Gilbert R G 1995 <i>J. Chem. Phys.</i> <b>102</b> 5669</p> <p>[ 23 ] Joseph T, Steckler R and Truhlar D G 1987 <i>J. Chem. Phys.</i> <b>87</b> 7036</p> <p>[ 24 ] Bunker D L and Pattengill M D 1970 <i>J. Chem. Phys.</i> <b>53</b> 3041</p> <p>[ 25 ] Walch S P 1980 <i>J. Chem. Phys.</i> <b>72</b> 4932</p> <p>[ 26 ] Miller W H 1990 <i>Annu. Rev. Phys. Chem.</i> <b>41</b> 245</p> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

# Four-dimensional quantum scattering calculations on the $D + CD_4 \rightarrow CD_3 + D_2$ reaction<sup>\*</sup>

Bai Li-Hua Zhang Qing-Gang Liu Xin-Guo

(*Department of Physics, Shandong Normal University, Jinan 250014, China*)

(Received 31 December 2002; revised manuscript received 17 February 2003)

## Abstract

The dynamics for the  $D + CD_4 \rightarrow CD_3 + D_2$  reaction have been studied using reduced dimensionality quantum-mechanical theory. By the theory, the reactive polyatomic molecule  $CD_4$  was treated as a diatomic molecule  $D-CD_3$ , so the system can be treated as a linear atom-diatom reaction, reducing the system to a four-dimensional scattering problem. In calculations, the Hamiltonian of the reaction system has been carried out using the time-dependent wave packet method, and the propagation of wave packets by the split-operator method. The semiempirical potential energy surface which has been developed by Jordan and Gilbert is employed. The energy dependence of the calculated reaction probability shows oscillatory structures, similar to those observed in abstraction reactions  $H + H_2$ ,  $H + CH_4$ , etc. The excitation of the stretching vibration of reactive molecule  $D-CD_3$  gives a significant enhancement of reaction probability, the reaction threshold decreases with the enhancement of the vibrating excitation. Detailed study of the influence of initial rotational states on reaction probability shows a strong steric effect. The integral cross sections of translational energy for  $CD_4$  at both  $v = 0$  and  $v = 1$  at ground rotational state show that the vibrational excitation significantly enhances the reaction cross section. And the reaction threshold decreases by about 0.2 eV, consistent with that of reaction probability. The significant enhancement of the reaction probability of reaction  $H + CH_4$  at ground state when compared with  $D + CD_4$  can be explained reasonably in terms of quantum mechanical zero-point energies and the tunneling effect.

**Keywords** : time-dependent wave packet, quantum scattering, reaction probability

**PACC** : 3450D, 8230C, 3480B

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 19874040 and 10174046).