

原子-振子散射振转激发跃迁几率 的理论计算*

任廷琦 王启新

烟台师范学院物理系,烟台 264025

张庆刚 张悻慈

山东师范大学物理系,济南 250014

在相互作用表象中,利用角动量耦合理论,导出了原子-振子散射的含时量子计算公式,并计算了 He-H₂ 体系的振转激发态-态跃迁几率和分散射截面. 结果表明:(1)相互作用表象波函数在坐标空间中具有较高的定域性,随时间演化几乎不变形,因此在计算散射量时具有很高的精度,与标准的密耦合(CC)法的计算结果符合很好;(2)增加的振动部分对计算时间的影响取决于对一势能矩阵的积分,而在该积分中仅含基态的计算就能给出较为理想的散射截面,与 CC 法相比节省近一倍的计算时间.

PACC: 3150; 3450

一、引 言

近年来发展起来的含时量子计算方法^[1-3]在研究和计算原子与刚性双原子分子及原子、分子与刚性表面的非弹性散射等方面已取得了一定的成功,但也存在以下问题:一是所用的 Schrödinger 表象(*S* 表象)波函数在演化过程中随时展宽,其展开宽度正比于散射时间 *t*,这对长势域散射及慢散射,波函数会严重畸变^[4],从而影响结果的精度;二是将分子视为刚性转子模型(忽略了分子的振动),因而不适于研究和计算近实际的散射问题. 为了避开上述问题,本文在相互作用表象(*I* 表象)中重建了原子-振子非弹性散射的含时量子计算方法,并对 He-H₂ 散射系统的振转激发态-态跃迁几率、分散射截面进行了详细的计算.

二、理论方法

1. *I* 表象中原子-振子非弹性散射的量子动力学方程

描述一入射单原子与靶振子(仅限双原子分子)组成的散射系统相对运动的含时 Schrödinger 方程为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_S(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \left[-\frac{1}{2\mu} \nabla_{\mathbf{R}}^2 - \frac{1}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \hat{R} \cdot \hat{r}) \right] \Psi_S(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t), \quad (1)$$

* 山东省自然科学基金资助的课题.

式中 Ψ_S 是 S 表象波函数, V 是系统的相互作用势, $\mu = \frac{m_1(m_2+m_3)}{m_1+m_2+m_3}$, $m = \frac{m_2m_3}{m_2+m_3}$ 分别是系统和振子的折合质量, \mathbf{R}, \mathbf{r} 分别是入射原子到靶振子质心的位矢和靶振子内矢, \hat{R}, \hat{r} 分别是 \mathbf{R}, \mathbf{r} 方向上的单位矢量. 将波函数 $\Psi_S(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t)$ 用振转基矢展开

$$\Psi_S(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \sum_{njl} \chi'_S(njl | n_0j_0l_0 | R, t) \phi_{n_j}(r) \mathcal{Y}'_{jl}{}^{m_0}(\hat{R}, \hat{r}), \quad (2)$$

式中 n, j 分别是振子的振、转角动量量子数, l 是系统的轨道角动量量子数, J 是总角动量量子数, ϕ_{n_j} 是振动基矢, $\mathcal{Y}'_{jl}{}^{m_0}$ 是耦合基矢, 描述散射系统的转动部分, χ'_S 是展开系数, 用高斯波包描述, 满足方程:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi'_S(n'j'l' | n_0j_0l_0 | R, t) = \sum_{njl} [\delta_{nn'} \delta_{jj'} \delta_{ll'} (-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2\mu R^2} + \epsilon_{n_j} + V^J(n'j'l' | njl | R)] \cdot \chi'_S(n'j'l' | n_0j_0l_0 | R, t), \quad (3)$$

式中 ϵ_{n_j} 是振转能级,

$$\begin{aligned} V^J(n'j'l' | njl | R) &= \int d\hat{R} d\hat{r} \mathcal{Y}'_{j'l'}{}^{m_0}(\hat{R}, \hat{r}) \sum_{\lambda} P_{\lambda}(\hat{R} \cdot \hat{r}) \mathcal{Y}'_{jl}{}^{m_0}(\hat{R}, \hat{r}) \\ &\quad \cdot \int_0^{\infty} dr r^2 \phi_{n_j}^*(r) V_{\lambda}(R, r) \phi_{n_j}(r) \\ &= \sum_{\lambda=0}^{\infty} \int d\hat{R} d\hat{r} \mathcal{Y}'_{j'l'}{}^{m_0}(\hat{R}, \hat{r}) P_{\lambda}(\hat{R} \cdot \hat{r}) \mathcal{Y}'_{jl}{}^{m_0}(\hat{R}, \hat{r}) \cdot V_{\lambda}(n'j'l' | njl | R) \\ &= \sum_{\lambda=0}^{\infty} f_{\lambda}(j'l' | jl | J) V_{\lambda}(n'j'l' | njl | R), \end{aligned} \quad (4)$$

$f_{\lambda}(j'l' | jl | J)$ 是 Percival-Seaton 系数^[1],

$$V_{\lambda}(n'j'l' | njl | R) = \int_0^{\infty} dr r^2 \phi_{n_j}^*(r) V_{\lambda}(R, r) \phi_{n_j}(r). \quad (5)$$

(5) 式是考虑了分子的振动后增加的势能积分. 将(3)式写成矩阵式:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi'_S(n_0j_0l_0 | R, t) &= [\mathbf{I}(-\frac{1}{2\mu} \nabla_R^2) + \boldsymbol{\epsilon} + \mathbf{V}^J(R)] \cdot \chi'_S(n_0j_0l_0 | R, t) \\ &= \mathbf{H} \cdot \chi'_S(n_0j_0l_0 | R, t), \end{aligned} \quad (6)$$

式中 $[\chi'_S(n_0j_0l_0 | R, t)]_{n'j'l'} = \chi'_S(n'j'l' | n_0j_0l_0 | R, t)$, $[\mathbf{I}]_{n'j'l', njl} = \delta_{nn'} \delta_{jj'} \delta_{ll'}$, $[\boldsymbol{\epsilon}]_{n'j'l', njl} = \delta_{nn'} \delta_{jj'} \cdot \delta_{ll'}$, ϵ_{n_j} , $[\mathbf{V}^J(R)]_{n'j'l', njl} = V^J(n'j'l' | njl | R)$. 因 \mathbf{H} 不显含时间, 故(6)式的形式解为

$$\chi'_S(n_0j_0l_0 | R, t) = \exp(-i\mathbf{H}t/\hbar) \cdot \chi'_S(n_0j_0l_0 | R, 0). \quad (7)$$

若给定初始波包, 则经上式演化便可求得任意 t 时刻的波包^[3]. 如给定初始波包为

$$\chi^J(R, 0) = (2\pi\xi^2)^{1/2} \exp[-(R - R_0)^2/4\xi^2 - ik_0R], \quad (8)$$

在自由空间中演化, 则经 t 时刻得到的波包的模平方为

$$|\chi'_S(R, t)|^2 = [2\pi\xi^2(1 + \frac{\hbar^2 t^2}{4\mu^2 \xi^4})]^{-1/2} \exp\left\{\frac{[R - R_0 + (\hbar k_0 t/\mu)]^2}{2\xi^2[1 + (\hbar^2 t^2/4\mu^2 \xi^4)]}\right\}. \quad (9)$$

从(9)式可看出, 波包的展开宽度是 $\Delta R \approx \hbar t/2\mu\xi$, ξ 是初始波包的宽度, t 是散射时间. 可见, 对长势域散射和慢散射, 波包将会产生严重畸变, 已不能代表原子-振子散射后的行为, 为此我们选用了 I 表象.

令 χ_I' 为 I 表象中的径向波函数, 与 S 表象径向波函数的关系为

$$\chi_I'(n_0 j_0 l_0 | R, t) = \exp[i\mathbf{H}_0 t / \hbar] \cdot \chi_S'(n_0 j_0 l_0 | R, t). \quad (10)$$

将(7)式代入(10)式

$$\chi_I'(n_0 j_0 l_0 | R, t) = \exp[i\mathbf{H}_2 t / \hbar] \cdot \exp[-i\mathbf{H}t / \hbar] \cdot \chi_I'(n_0 j_0 l_0 | R, 0). \quad (11)$$

(11)式的物理意义是将 $t=0$ 时刻的波包分别在总哈密顿量和自由哈密顿量的作用下, 经往返演化而得到的任意 t 时刻的波包, 因而大大减弱了由于动能的作用而引起的波包扩散等影响. 将方程(11)两端对时间 t 取偏微分, 得

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_I'(n_0 j_0 l_0 | R, t) = \mathbf{H}_I \cdot \chi_I'(n_0 j_0 l_0 | R, t), \quad (12)$$

式中

$$\mathbf{H}_I = \exp[i\mathbf{H}_0 t / \hbar] \cdot \mathbf{V}'(R) \cdot \exp[-i\mathbf{H}_0 t / \hbar]. \quad (13)$$

在离散空间中, (12)式可近似写成

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \chi_I'(n_0 j_0 l_0 | R_m, t_n) = \mathbf{H}_I^n \cdot \chi_I'(n_0 j_0 l_0 | R_m, t_n), \quad (14)$$

式中 $\chi_I'(n_0 j_0 l_0 | R_m, t_n)$ 是 N 维 Cartesian 空间中位于 $R_m = (i_m - 1)\Delta R_m, t_n = (n - 1)\Delta t$ 处的径向波函数, ΔR 与 Δt 分别是空、时步长. 用有限差分法近似(14)式中的时间偏导, 得

$$\chi_I^{n+1}(n_0 j_0 l_0 | R_m, t_{n+1}) = \chi_I^{n-1}(n_0 j_0 l_0 | R_m, t_{n-1}) - 2i\Delta t \mathbf{H}_I^n \chi_I^n(n_0 j_0 l_0 | R_m, t_n). \quad (15)$$

(15)式等号右端第一项可通过(11)式对初始波包进行往返演化而得到, 方法是将(11)式中仅由动力学量 $\mathbf{V}'(R)$ 所决定的演化算符作 Chebychev 展开^[5], 由其递推关系及势能追踪法^[6]等得演化算符对初始波包的作用; 第二项可借助于(13)式用同样的方法得到. 但要注意的是, 前者是在势域空间中演化, 时、空步长不宜选得过大, 而后者是在自由空间中演化, 时、空步长可选大些. 展开项中有 Laplace 算符 ∇_R 对波函数的作用, 可通过 FFT 算法^[7]来获得. 初始波包的选取是高斯型的, 其形式为

$$\chi_I'(n j l | n_0 j_0 l_0 | R, 0) = \delta_{m_0} \delta_{i_0} \delta_{u_0} \zeta(R, R_0), \quad (16)$$

式中 $\zeta(R, R_0)$ 是高斯分布函数, 取为(8)式.

2. 波包长时间渐近行为的理论分析

为得到散射量的具体表示式, 定义一积分, 即把任意 t 时刻的波包向出射渐近态上投影, 并对空间积分, 得

$$\begin{aligned} & I^{j m_0}(k n' j' l' | n_0 j_0 l_0) \\ &= \int d\mathbf{R} d\mathbf{r} \mathcal{D}_{j' l_0}^{j m_0}(\hat{R}, \hat{r}) \phi_{n' j'}^*(r) j_{l'}(kR) \Psi_I(J n_0 j_0 m_0 l_0 | \mathbf{R}, \mathbf{r}, t), \end{aligned} \quad (17)$$

式中 $j_{l'}(kR)$ 是球贝塞耳函数, k 是波矢. 把 Ψ_I 用哈密顿算符的本征态 $\Psi_I^+(k_0 J n_0 j_0 m_0 l_0 | \mathbf{R}, \mathbf{r})$ 展开

$$\begin{aligned} \Psi_I(J n_0 j_0 m_0 l_0 | \mathbf{R}, \mathbf{r}, t) &= \int_0^\infty dk_0 k_0^2 A(k_0) \exp[-i(\frac{\hbar^2 k_0^2}{2\mu} + \epsilon_{n_0 j_0})t / \hbar] \\ &\quad \cdot \Psi_I^+(k_0 J n_0 j_0 m_0 l_0 | \mathbf{R}, \mathbf{r}). \end{aligned} \quad (18)$$

定态波函数 Ψ_I^+ 满足 Lippmann-Schwinger 方程

$$\Psi_I^+(k_0 J n_0 j_0 m_0 l_0 | \mathbf{R}, \mathbf{r}) = \mathcal{D}_{j_0 l_0}^{j m_0}(\hat{R}, \hat{r}) \phi_{n_0 j_0}(r) j_{l_0}(k_0 R)$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{2}{\pi} \sum_{nj'l'} \int d\mathbf{R}' d\mathbf{r}' \mathcal{Y}_{j_l'}^{m_0}(\hat{R}', \hat{r}') \phi_{n_j}(r) \int_0^\infty \frac{dk' k'^2 j_l(k'R) j_l(k'R')}{E_{k_0} + \epsilon_{n_0 j_0} - E_{k'} - \epsilon_{n_j} + i\epsilon} \\
& \times \phi_{n_j}^*(r') \mathcal{Y}_{j_l'}^{m_0^*}(\hat{R}', \hat{r}') V(R', r', \hat{r}' \cdot \hat{R}') \Psi_l^+(k_0 J n_0 j_0 m_0 l_0 | \mathbf{R}', \mathbf{r}'). \quad (19)
\end{aligned}$$

将 Ψ_l^+ 中的振动与转动部分分离出来

$$\begin{aligned}
& \Psi_l^+(k_0 J n_0 j_0 m_0 l_0 | \mathbf{R}, \mathbf{r}) \\
& = \sum_{nj'l'} \mathcal{Y}_{j_l'}^{m_0}(\hat{R}, \hat{r}) \phi_{n_j}(r) \chi_l^{j'}(njl | n_0 j_0 l_0 | R). \quad (20)
\end{aligned}$$

把(20)式代入(19)式,得

$$\begin{aligned}
& \Psi_l^+(k_0 J n_0 j_0 m_0 l_0 | \mathbf{R}, \mathbf{r}) = \mathcal{Y}_{j_0}^{m_0}(\hat{R}, \hat{r}) \phi_{n_0 j_0}(r) j_{l_0}(k, R) \\
& + \frac{\hbar^2}{2\pi i \mu} \sum_{nj'l'} \phi_{n_j}(r) \mathcal{Y}_{j_l'}^{m_0}(\hat{R}, \hat{r}) \cdot \int_0^\infty \frac{dk' k'^2 j_l(k'R) \tilde{T}_l^j(njl | n_0 j_0 l_0)}{E_{k_0} + \epsilon_{n_0 j_0} - E_{k'} - \epsilon_{n_j} + i\epsilon}, \quad (21)
\end{aligned}$$

式中

$$\tilde{T}_l^j(njl | n_0 j_0 l_0) = \frac{4\mu\dot{a}}{\hbar^2} \sum_{n'j'l'} \int_0^\infty dR R^2 j_l(k'R) V^j(njl | n'j'l' | R) \cdot \chi_l^{j'}(n'j'l' | n_0 j_0 l_0 | R) \quad (22)$$

称为离能壳 T 矩阵,与壳上 T 矩阵的关系为^[1] $T_l^j = (k/k_0)^{1/2} \tilde{T}_l^j$. 把(18)式代入(17)式,并考虑到(19), (20)式,得

$$\begin{aligned}
& I^{lm_0}(kn'j'l' | n_0 j_0 l_0) \\
& = \int d\mathbf{R} d\mathbf{r} \mathcal{Y}_{j_l'}^{m_0}(\hat{R}, \hat{r}) \phi_{n_j}^*(r) j_{l'}(kR) \cdot \int_0^\infty dk_0 k_0^2 A(k_0) \exp[-i(\frac{\hbar^2 k_0^2}{2\mu} + \epsilon_{n_0 j_0})t/\hbar] \\
& \cdot \left\{ j_{l_0}(k_0 R) \phi_{n_0 j_0}(r) \mathcal{Y}_{j_0}^{m_0}(\hat{R}, \hat{r}) + \frac{\hbar^2}{2\pi i \mu} \sum_{nj'l'} \phi_{n_j}(r) \mathcal{Y}_{j_l'}^{m_0}(\hat{R}, \hat{r}) \right. \\
& \left. \cdot \int_0^\infty \frac{dk' k'^2 j_l(k'R) \cdot \tilde{T}_l^j(njl | n_0 j_0 l_0)}{E_{k_0} + \epsilon_{n_0 j_0} - E_{k'} - \epsilon_{n_j} + i\epsilon} \right\}. \quad (23)
\end{aligned}$$

上式积分在 $E_0 = E_{k_0} + \epsilon_{n_0 j_0} = E_{k'} + \epsilon_{n_j} - i\epsilon$ 处有一奇点, \tilde{T}_l^j 也存在奇点,选取闭合积分回路,回路中只含 $-\epsilon$. 为消除辅加路径对积分的影响,必须取时间 t 足够长,以使 $\exp(-iE_0 t/\hbar) = \exp[-i(\text{Re}E_0 - i\text{Im}E_0)t/\hbar] \rightarrow 0$. 利用柯西留数定理对(23)式积分,并考虑到球谐函数、球贝塞耳函数等的正交关系及壳上能量守恒关系,得

$$S^j(n'j'l' | n_0 j_0 l_0) = \frac{2}{\pi} (k/k_0)^{1/2} \frac{\exp(iE_0 t/\hbar) \cdot I^{lm_0}(kn'j'l' | n_0 j_0 l_0)}{A(k_0)}, \quad (24)$$

式中 $A(k_0)$ 是动量表象中的初始波包. 故态-态跃迁几率为

$$P^j(n'j'l' | n_0 j_0 l_0) = |S^j(n'j'l' | n_0 j_0 l_0)|^2, \quad (25)$$

分散射截面为

$$\sigma^j(n_0 j_0) = \sum_{n'} \sum_j [4\pi k/(2j_0 + 1)k_0] \sum_{l_0} \sum_{l'} (2J + 1) |T_l^j(n'j'l' | n_0 j_0 l_0)|^2, \quad (26)$$

式中 $T_l^j(n'j'l' | n_0 j_0 l_0) = \delta_{n'n_0} \delta_{j_j j_0} \delta_{l_l l_0} - S^j(n'j'l' | n_0 j_0 l_0)$.

三、计算结果与讨论

运用上述理论方法编写的 FORTRAN 77 计算程序(在原子-刚性转子散射模型计算

程序基础上的拓宽),在 TJ-2230 计算机上对 He-H₂ 散射系统的振转激发态-态跃迁几率、分散射截面进行了计算. 为计算方便,能量单位取为 $\epsilon_0 = 0.2688\text{eV}$ (H₂ 的零点能), R 的单位取为 $\hbar/(2\mu\epsilon_0)^{1/2} = 0.7615 \times 10^{-9}\text{cm}$, r 的单位取为 $\hbar/(2m\epsilon_0)^{1/2} = 0.1242 \times 10^{-8}\text{cm}$. 相互作用势选为^[8]

$$V(R, r, \hat{R} \cdot \hat{r}) = A \exp(-\alpha_0 R + \alpha_1 R \Delta r) \cdot [(1 + \gamma_0 \Delta r) + \beta(1 + \gamma_2 \Delta r) P_2(\hat{R} \cdot \hat{r})], \quad (27)$$

式中 $\Delta r = r - r_0$, $r_0 = 6.0514$, 是 H₂ 的平衡核间距, P_2 是 Legendre 多项式. (27) 式的单位与上述规定的单位相同, 其中的常数是 $A = 1127.9$, $\alpha_0 = 0.2792$, $\alpha_1 = 0.008445$, $\beta = 0.251$, $\gamma_0 = -0.07417$, $\gamma_2 = 0.2298$. 为计算势能矩阵(5)式, 必须确定分子的振动波函数 $\phi_{nj}(r)$ 和能级 ϵ_{nj} . 由(1)式 $\phi_{nj}(r)$ 满足方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{j(j+1)}{2mr^2} \hbar^2 + V_0(r) \right] \phi_{nj}(r) = \epsilon_{nj} \phi_{nj}(r), \quad (28)$$

式中 $V_0(r) = \lim_{R \rightarrow \infty} V(R, r, \hat{r} \cdot \hat{R})$. 方程(28)的解为

$$\begin{aligned} \phi_{nj}(r) &= (\pi^{1/2} 2^n n!)^{-1/2} H_n(r - r_0) \exp\left[-\frac{1}{2}(r - r_0)^2\right], \\ \epsilon_{nj} &= 2n + 1 + j(j+1)/(r_0^2 + n + \frac{1}{2}), \end{aligned} \quad (29)$$

式中 H_n 是 Hermite 多项式. 包含在(5)式中 H₂ 的态数($n' j'$)由实验决定. 显然, 所含态数越多, 计算精度越高, 但势能矩阵的维数愈大, 计算时间愈长, 故确定用哪些态来计算(5)式的积分以获得足够的精度是很重要的. 表 1 给出(5)式积分中包含不同的 H₂ 态时, He-H₂ 散射系统的振转激发态-态跃迁几率. 表 1 表明, 在计算从基态到转动激发态及第一振动激发态的跃迁时, 包含在(5)式积分中的(0, 8)态及更高的转动态可忽略. 当有振动激发产生时, 积分中仅含(0, 0), (0, 2), (0, 4), (0, 6), (1, 0), (1, 2) 6 个态便可给出较高的精度, 更高的态如(1, 4)–(1, 8), (2, 0)–(2, 4)等在积分中可忽略. 另外, 从表 1 的数据还可看出, 即使无振动激发产生, 刚性转子近似仍有误差存在, 显然, 其误差随着振动激发的产生而增大.

表 1 He + H₂(n_0, j_0) → He + H₂(n', j') 的跃迁几率

入射能量 $E_0 = 1.6\text{eV}$	$n', j' (J = n_0 = j_0 = l_0 = 0)$				
积分所含 H ₂ 态(n', j')	(0, 0)	(0, 2)	(0, 4)	(1, 0)	(1, 2)
(0, 0)–(0, 2)–(0, 4) 3 态	1.7320(–1)	5.4520(–1)	3.3098(–1)		
(0, 0)–(0, 6) 4 态	1.7381(–1)	4.8297(–1)	3.4102(–1)		
(0, 0)–(0, 8) 5 态	1.7899(–1)	4.8010(–1)	3.3983(–1)		
(0, 0)–(0, 6)–(1, 0)–(2, 0) 6 态	1.9421(–1)	4.6287(–1)	3.1038(–1)	2.6871(–3)	
(0, 0)–(0, 8)–(1, 0)–(2, 0) 7 态	1.9462(–1)	4.6325(–1)	3.1129(–1)	2.6892(–3)	
(0, 0)–(0, 6)–(1, 0)–(1, 2) 6 态	1.6586(–1)	5.1560(–1)	2.9817(–1)	2.4385(–4)	2.8610(–4)
(0, 0)–(0, 6)–(1, 0)–(1, 4) 7 态	1.6930(–1)	5.0401(–1)	3.0389(–1)	3.7868(–5)	4.3921(–4)
(0, 0)–(0, 6)–(1, 0)–(1, 6) 8 态	1.6941(–1)	5.0428(–1)	3.0378(–1)	4.0973(–5)	9.6233(–5)
(0, 0)–(0, 6)–(1, 0)–(1, 8) 9 态	1.6952(–1)	5.0430(–1)	3.0320(–1)	4.0989(–5)	9.6725(–5)

注: 括号里的值是 10 的幂次. 表 2 同.

表 2 给出在不同的 J 值下,用 1 个态((0,0))和 5 个态((0,0)(0,2)(0,4)(1,0)(1,2))分别计算的分散射截面 $\sigma'_\alpha(0,0)$ ($\alpha=1,5$, 分别代表 1 个态和 5 个态)和 $\sum_{\beta=0}^J \sigma'_\alpha(0,0)$ 的部分结果,入射能量 $E_0=0.7\text{eV}$. 从表 2 可看出,在 J 值较小时,1 个态和 5 个态的分散射截面结果符合不好,但在 J 值较大时,两者符合较好,而分散射截面的和一致,符合较好,这说明在精度许可的范围内,(5)式积分中仅含基态(0,0)就能得出较为合理的计算结果,因此可节省许多计算时间,并能在超小型计算机上运行.

表 2 1 个态与 5 个态计算的分散射截面 (nm^2)

J	$\sigma'_1(0,0)$	$\sigma'_5(0,0)$	$\sum_{\beta=0}^J \sigma'_1(0,0)$	$\sum_{\beta=0}^J \sigma'_5(0,0)$
5	51.4(-4)	51.7(-4)	99.3(-4)	97.9(-4)
10	94.8(-4)	88.6(-4)	312.1(-4)	313.0(-4)
15	8.8(-4)	28.6(-4)	572.9(-4)	580.8(-4)
20	183.3(-4)	179.1(-4)	1088.5(-4)	1095.6(-4)
30	54.3(-4)	62.1(-4)	2121.8(-4)	2122.6(-4)
40	104.5(-4)	104.9(-4)	4440.1(-4)	4437.5(-4)
50	2.6(-4)	2.6(-4)	4690.4(-4)	4686.3(-4)
60	5.8(-6)	5.8(-6)	4694.4(-4)	4691.9(-4)

表 3 两种方法计算 $|S^J(n' j' l' | 000)|^2$ 的结果 ($J=0, E_0=1\text{eV}$)

(n', j')	(0,0)	(0,2)	(0,4)	(1,0)	(1,2)	CPU/h
含时算法	2.7593×10^{-1}	6.0197×10^{-1}	1.1988×10^{-1}	2.1022×10^{-6}	8.9982×10^{-7}	1.23
CC 法	2.7628×10^{-1}	6.0189×10^{-1}	1.1972×10^{-1}	1.8900×10^{-6}	9.8775×10^{-7}	2.41

为检验在 I 表象中建立的含时量子计算方法的精度及计算效率,表 3 列出用该法和 CC 法分别计算的 He-H₂ 体系的振转激发态-态跃迁几率及计算 5 个道的跃迁几率所需的 CPU 时间. 由表 3 可见,两种方法的计算结果符合很好,主要是因为 I 表象中建立的含时量子计算方法避开了 S 表象波函数的扩散,且计算采用的近似同 CC 法基本一致,而计算所需的时间仅是 CC 法的一半,这为进一步研究和计算复杂体系的多道散射问题带来了方便.

- [1] Y. Sun *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **87**(1987),339.
- [2] R. C. Mowrey *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **86**(1987),2441.
- [3] R. C. Mowrey *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **86**(1987),6140.
- [4] 任廷琦等,计算物理,**9**(1992),426.
- [5] 任廷琦等,物理学报,**41**(1992),18.
- [6] L. D. Thomas, *J. Comput. Phys.*, **41**(1981),407.
- [7] R. Bisseling *et al.*, *J. Comput. Phys.*, **59**(1985),136.
- [8] M. D. Gordon *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **52**(1970),120.

**THEORETICAL CALCULATION OF VIBRATIONAL AND
ROTATIONAL TRANSITION PROBABILITIES FOR
THE ATOM-OSCILLATOR SCATTERING**

REN TING-QI WANG QI-XIN

Department of Physics, Yantai Teachers College, Yantai 264025

ZHANG QING-GANG ZHANG YI-CI

Department of Physics, Shandong Normal University, Jinan 250014

(Received 31 August 1992)

ABSTRACT

In the interaction representation, the time-dependent quantum calculation formulas for the atom-oscillator scattering are derived by using angular momentum coupling theory, and the vibrational and rotational transition probabilities and the partial cross sections for the He-H₂ system are calculated. The results show that: (1) the interaction picture wave function is highly localized in coordinate space and varies slowly in time, therefore, we are able to obtain higher accuracy in calculating scattering quantities, and the calculated results are in excellent agreement with that of CC method; (2) the effect of the vibration term on the calculating time is dependent upon the integration of the potential matrix, in which a calculation including only the ground state gives remarkably good results.

PACC: 3150; 3450