

Ar + N₂ 体系在长势域上转动非弹性 散射的 Opacity 函数*

任廷琦 柳盛典

(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)

(1993 年 8 月 11 日收到)

用一种新的方法研究了 $A + BC$ 体系的转动非弹性散射, 即对体系总 Hamilton 量中的平动能部分在坐标表象中的显示式用代数方法解析求出, 离心势能部分采用 centrifugal sudden(缩写为 CS)近似, 转动能部分采用 Fourier 变换处理, 并利用二阶差分 (SOD) 法近似含时间的 Schrödinger 方程中的时间偏导, 由此得到散射波函数. 利用该法对 $Ar + N_2$ 体系的非弹性散射 opacity 函数做了详细的计算, 结果表明, 本法比常用的波包 (close coupling wave packet, 缩写为 CCWP) 法更适用于计算长势域上的高 J (总角动量) 值散射, 且计算量较后者小.

PACC: 3450; 3150

1 引言

分子散射的量子理论计算遇到的一个主要问题是总角动量 J 较大时, 碰撞引起大量转动态的强烈耦合, 从而必须同时求解一个维数巨大的耦合径向方程组. 虽然超级计算机 (supercomputer) 的发展已使这类计算成为可能, 但对这类体系的非弹性散射过程和反应散射过程的精确的密耦 (CC) 计算所需费用仍很昂贵, 甚至受限制. 因此探索能够给出较精确的结果且又简单易行的近似计算方法是很有意义的. Kouri 等^[1]曾用 CCWP 法研究了 $A + BC$ 体系的转动非弹性散射问题, 但该法仅适用于总角动量 J 和径向距离 R 均较小的密耦合区, 而对 J 和 R 均较大的渐近区散射, 会产生较大的误差. 本文考虑了在 CCWP 法中所用的 Schrödinger 表象 (简称 S 表象) 波函数在长势域 (大 R 区) 上的演化会产生严重畸变, 以及使用快速傅里叶变换 (FFT)^[2] 算法处理演化算子 $\exp[-iH_0t/\hbar]$ 时在边界上产生严重反射等问题, 改用了相互作用表象 (I 表象), 通过对矩阵元 $\langle R | \exp[-iH_0t/\hbar] | R' \rangle$ 的解析求解, 对分子的转动部分用 Fourier 变换处理等, 提出了一种适合于计算高 J 值和长势域上散射的含时间量子计算方法.

* 国家自然科学基金和山东省自然科学基金资助的课题.

2 理论方法

由单原子 A 和刚性双原子分子 BC 组成的散射系统的 Hamilton 量为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 + H_{\text{rot}}(\hat{r}) + V(R, \hat{r}) - H_0 + U(R, \hat{r}), \quad (1)$$

式中 R 是 A 原子到 BC 分子质心的位矢, $\hat{r}$ 是 BC 分子内矢 r 方向上的单位矢, μ 是系统的折合质量, $V(R, \hat{r})$ 是 $A + BC$ 系统的相互作用势能, $H_{\text{rot}}(\hat{r})$ 是 BC 分子的转动动能, 其形式为

$$H_{\text{rot}}(\hat{r}) = -\frac{\hbar^2}{2mr^2} \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right), \quad (2)$$

式中 $\hat{r} = (\theta, \phi)$, θ, ϕ 分别是分子轴相对于 z, x 轴的极角和方位角, $mr^2 = I$ 为 BC 分子的转动惯量。取 I 表象, 系统的波函数 $\Psi_1(R, \theta, \phi, t)$ 满足方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_1(R, \theta, \phi, t) = H_1 \Psi_1(R, \theta, \phi, t), \quad (3)$$

式中

$$\begin{aligned} \Psi_1(R, \theta, \phi, t) &= \exp[i(H_0/\hbar)t] \Psi_s(R, \theta, \phi, t), \\ H_1 &= \exp[i(H_0/\hbar)t] U(R, \hat{r}) \exp[-i(H_0/\hbar)t], \end{aligned} \quad (4)$$

Ψ_s 为 S 表象波函数, 满足方程

$$\Psi_s(R, \theta, \phi, t) = \exp[-i(H/\hbar)t] \Psi(R, \theta, \phi, 0). \quad (5)$$

已经证明^[3], 采用 I 表象、借助于 FFT 方法可大大减弱波函数在演化过程中的畸变, 但却无法回避 FFT 方法中当 S 表象波函数抵达边界 R_L (作用域) 时所引起的反射, 这在计算 S 矩阵元时将会引起很大的误差。要消除边界上的多重散射, 一种方法是增大 R_L , 但这会引起计算网格数的增加, 导致计算过程更加复杂; 另一种方法是去掉 S 表象波函数在边界上的反射, 将(3)式中自由演化算子在坐标表象中的显式解析求出, 即将(3)式重新改写成

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_1(R, \theta, \phi, t) &= \sum_{j'j''} \sum_{l'l''} \iint \langle Rjl | \exp[i(H_{0,l}/\hbar)t] | R''j''l'' \rangle U(R'', \hat{r}) \\ &\quad \times \langle R''j''l'' | \exp[-i(H_{0,l}/\hbar)t] | R'j'l' \rangle \Psi_1(R', \theta, \phi, t) dR'' dR' \\ &= \iint \langle R | \exp[i(H_{0,l}/\hbar)t] | R'' \rangle U(R'', \hat{r}) \langle R'' | \exp[-i(H_{0,l}/\hbar)t] | R' \rangle \\ &\quad \times \Psi_1(R', \theta, \phi, t) dR'' dR', \end{aligned} \quad (6)$$

式中 j, l 分别是 BC 分子的转动角动量和系统的轨道角动量。 $\langle R | \exp[-i(H_{0,l}/\hbar)t] | R' \rangle$ 是矩阵元, 可通过原点和无穷远处的边界条件, 利用关系式 $\int_0^\infty dk k^2 |kl\rangle \langle kl|, H_{0,l} |kl\rangle = (\hbar^2 k^2 / 2\mu) |kl\rangle$ 和 $\langle R | kl\rangle = J_l(kR)$ (J_l 是球 Bessel 函数) 解析求出。同时为计算方便, 将 $H_{0,l}$ 中的离心项取 CS 近似^[4], 得

$$\langle R | \exp[-i(H_{0,l}/\hbar)t] | R' \rangle$$

$$= \frac{\pi}{2} \int_0^\infty dk k^2 J_l(kR) \exp(-i\hbar^2 k^2 t / 2\mu) J_l(kR') \\ = \left(i \frac{t}{\mu} \right)^{-1} \left(\frac{\pi}{2} \right)^{1/2} \exp(-i\pi l / 2) J_l \left(\frac{\mu R R'}{t} \right) \exp \left[\frac{i\mu}{2t} (R^2 + R'^2) \right], \quad (7)$$

式中 l 是 l 的本征值。将(7)式代入(6)式并将积分换成求和,得

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_l(\mathbf{R}_i, \theta, \phi, t) = \sum_{k=1}^{N_t} \sum_{j=1}^N \langle \mathbf{R}_i | \exp[i(H_{0,l}/\hbar)t] | \mathbf{R}_k \rangle \\ \times [H_{\text{rot}}(\hat{\mathbf{r}}) + V(\mathbf{R}_k, \hat{\mathbf{r}})] W_k \langle \mathbf{R}_k | \exp[-i(H_{0,l}/\hbar)t] | \mathbf{R}_j \rangle \Psi_l(\mathbf{R}_j, \theta, \phi, t) W_j \\ = \frac{\pi}{2} \left(\frac{i\mu}{t} \right)^2 \sum_{k=1}^{N_t} \sum_{j=1}^N \exp \left(-i \frac{\mu}{2t} R_i^2 \right) J_l \left(\frac{\mu}{t} R_i R_k \right) [H_{\text{rot}}(\hat{\mathbf{r}}) + V(\mathbf{R}_k, \hat{\mathbf{r}})] \\ \times W_k J_l \left(\frac{\mu}{t} R_k R_j \right) \exp \left(i \frac{\mu}{2t} R_j^2 \right) \Psi_l(\mathbf{R}_j, \theta, \phi, t) W_j, \quad (8)$$

式中 N_t, N 分别是双重积分的离散格点数, W_k, W_j 是各自的积分权重。从(8)式可以看出,自由演化算子在坐标表象中的矩阵元被解析出,而没有使用 FFT 方法,故此, S 表象波函数在边界上的反射问题已不复存在。利用(7)式还可以得到 Ψ_s 与 Ψ_l 的关系如下:

$$\Psi_s(\mathbf{R}, \theta, \phi, t) = \int \langle \mathbf{R} | \exp[-i(H_{0,l}/\hbar)t] | \mathbf{R}' \rangle \Psi_l(\mathbf{R}', \theta, \phi, t) d\mathbf{R}' \\ = \left(\frac{\pi}{2} \right)^{1/2} \left(i \frac{t}{\mu} \right)^{-1} \exp(-i\pi l / 2) \exp \left(i \frac{\mu}{2t} R^2 \right) \int J_l \left(\frac{\mu}{t} R R' \right) \\ \times \exp \left(i \frac{\mu}{2t} R'^2 \right) \Psi_l(\mathbf{R}', \theta, \phi, t) d\mathbf{R}'. \quad (9)$$

为节省计算机内存空间,避开高维矩阵的内乘,(8)式中的 $H_{\text{rot}}(\hat{\mathbf{r}})$ 对 Ψ_l 的作用可通过 Fourier 变换得到。因 H_{rot} 仅对 Ψ_l 中的 θ, ϕ 变量起作用,即仅对球谐函数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 发生作用,故分别对其中的 θ, ϕ 变量做 Fourier 变换得

$$H_{\text{rot}}(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi) = -\frac{\hbar^2}{2I} \left[\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} g(k_\theta, \phi) \exp(-ik_\theta \theta) dk_\theta \right) \right. \\ \left. + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} g(k_\theta, \phi) \exp(-ik_\theta \theta) dk_\theta \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right. \\ \left. \times \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} h(\theta, k_\phi) \exp(-ik_\phi \phi) dk_\phi \right) \right], \quad (10)$$

$$\text{式中} \quad g(k_\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} Y_{lm}(\theta, \phi) \exp(ik_\theta \theta) d\theta, \\ h(\theta, k_\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} Y_{lm}(\theta, \phi) \exp(ik_\phi \phi) d\phi \quad (11)$$

分别为函数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 关于变量 θ, ϕ 的 Fourier 变换。改变(10)式微分、积分的次序,分别用 ik 和 $-k^2$ 代替一、二阶导数对波函数的作用得

$$H_{\text{rot}}(\theta, \phi) Y_{lm}(\theta, \phi) = \frac{\hbar^2}{2I} \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} k_\theta^2 g(k_\theta, \phi) \exp(-ik_\theta \theta) dk_\theta \right.$$

$$+ \frac{\cot\theta}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} i k_{\theta} g(k_{\theta}, \phi) \exp(-i k_{\theta} \theta) dk_{\theta} + \frac{1}{\sqrt{2\pi \sin^2 \theta}} \int_{-\infty}^{\infty} k_{\phi}^2 h(\theta, k_{\phi}) \times \exp(-i k_{\phi} \phi) dk_{\phi} \Big]. \quad (12)$$

(10)–(12)式的 Fourier 变换不存在边界反射问题, 因为参与演化过程的波函数仅有平动部分存在边界反射问题, 而上述是在其转动部分取了 Fourier 变换。另外, θ, ϕ 的取值范围分别是 $0-\pi$ 和 $0-2\pi$, 但考虑 H_{ro} 在 $\theta = n\pi (n=0,1)$ 处存在极点, 故 θ 的取值范围须是 $0 < \theta < \pi$ 。关于(8)式中的势能函数对 Ψ_1 的作用, 因是定域的, 故可在每个网格上利用势能追踪法等^[5]求得。

为得到任意 t 时刻的散射波函数, 运用第二类差分 (SOD)^[6] 法近似(8)式的时间偏导, 得

$$\Psi_1(t_{n+1}) = -2i\Delta t H_1 \Psi_1(t_n) + \Psi_1(t_{n-1}), \quad (13)$$

即利用前一时刻的已知波函数求得下一时刻的未知波函数, 继而获得散射波函数 $\Psi_1(t_{\infty})$ 。

然后通过 $S(E) = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle E | \Psi_1(t) \rangle [\langle E | \Psi(0) \rangle]^{-1}$ 求得 S 矩阵和 opacity 函数^[7] $(2J +$

$$1)P_j(j \rightarrow j'), \text{ 其中 } P_j(j \rightarrow j') = \frac{1}{2j+1} \sum_{i,i'} |\delta_{ji'}\delta_{ii'} - S_{ji',ii}^j|^2.$$

3 计算结果与讨论

选择 $\text{Ar} + \text{N}_2$ 的散射系统, 对入射能量为 0.026eV (低能慢散射) 在 $V = \varepsilon \left\{ \left(\frac{1}{R} \right)^{12} - \left(\frac{1}{R} \right)^6 + P_2(\cos\theta) \left[\alpha_{12} \left(\frac{1}{R} \right)^{12} - \alpha_6 \left(\frac{1}{R} \right)^6 \right] \right\}$ 的长势域部分从 $j=0$ 到 $j=2$ 的 opacity 函数做了计算。势参数的选择同文献[7], 入射波函数为高斯型, 其形式为^[8]

$$\Psi(R, \theta, \phi, t=0) = \delta_{jj_0} \delta_{mm_0} \delta_{ll_0} (2\pi\delta^2)^{-1/4} \exp[-(R-R_0)^2/4\delta^2] \exp(-ik_0 R), \quad (14)$$

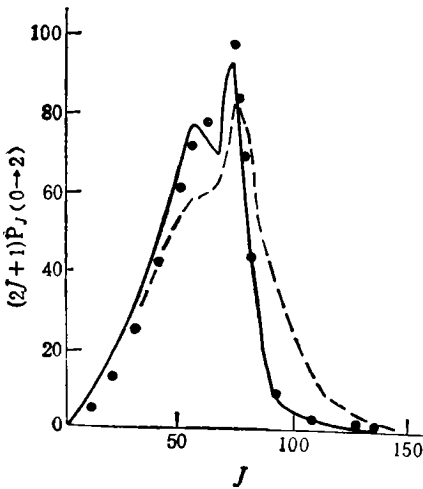


图1 $\text{Ar} + \text{N}_2$ 在长势域上散射的 opacity 函数
——为本文方法; ---为 CCWP 方法; ...为 CC 法

式中的常数取值分别是: $R_0=5\text{au}$, $k_0=3.0\text{au}$, $\delta=0.45\text{au}$; 时、空步长的取值分别是: $\Delta t=0.1\text{au}$, $\Delta R=0.4\text{au}$; R 的取值范围是 $[0, R_L=15\text{au}]$ 。文献[8]的式中积分格点数 N_r , N 视程序收敛程度而定, 本文分别取为 20 和 38。图 1 给出用本文方法、CCWP 方法^[1] 和标准的 CC 法计算 $\text{Ar} + \text{N}_2$ 系统在长势域上从 $j=0-2$ 跃迁的 opacity 函数。从图 1 可以看出, 对长势域散射, 本文方法与 CC 法拟合较好, 而 CCWP 法却产生了很大的误差, 其主要原因是由于 CCWP 法所用 S 表象波函数在较长势域上的慢演化产生严重畸变, 以及使用 FFT 算法计算自由演化算子的矩阵元时人为地引进许多边界条件导致 S 表象波函数在其边界上产生多

重散射所致,而在本文方法中,由于避开了上述弊端,从而使计算精度大大提高。另外,从图1还可看出,随着 J 值的增大,CCWP法与CC法的计算结果拟合得越来越差,而本文结果一直拟合较好,这主要是因为本文方法中采用了Fourier变换处理 $H_{\text{rot}}Y_{jm}$,可节省大量的计算机内存空间,较容易地计算高 J 值对opacity函数的贡献,而CCWP法采用的是多维矩阵的内乘,对高 J 值的计算会受到计算机内存空间的限制,因此,CCWP法中略去了高 J 值对opacity函数的贡献,从而导致误差越来越大。

图2给出两种表象波函数的模平方随时间演化的关系。其中 θ 角取为 90° 。图2显示出,S表象波函数随时畸变是很严重的,且当 $t=300\text{au}$ 时,在边界 $R_L=15\text{au}$ 处产生反射,而I表象波函数则无上述现象发生。可见,用I表象波函数代表粒子散射后的行为则可大大提高计算的精度。事实表明,用 $\Psi_I(t \rightarrow \infty)$ 计算opacity函数与CC法比较,二者结果的最大误差小于8%,而用 $\Psi_S(t \rightarrow \infty)$ 计算的结果与CC法结果的最大误差在30%左右。另外,在本文方法中,因对转动算符采用了FFT处理,对离心算符采用了CS近似,对平动能算符采用了初等代数的解析求解,从而使计算速度明显提高,与CCWP法,CC法计算同一系统所需的时间之比为1:3.8:25。

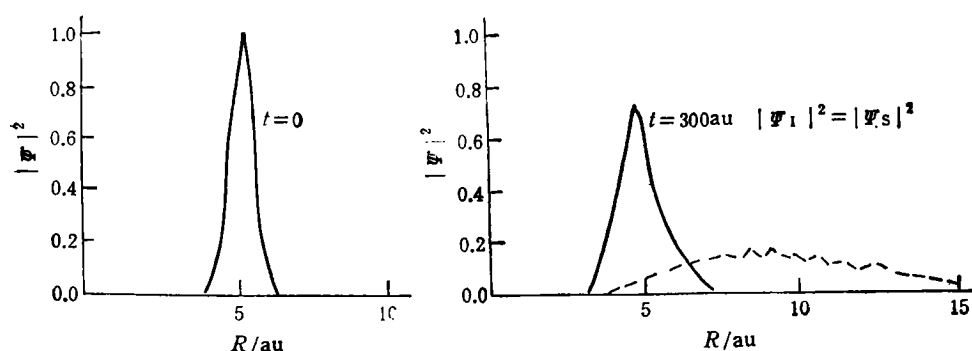


图2 波函数的模平方随 R 的分布
实线为I表象; 虚线为S表象

- [1] Y. Sun *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **87** (1987), 339.
- [2] D. Kosloff *et al.*, *J. Comput. Phys.*, **52** (1983), 35.
- [3] J. Z. H. Zhang, *J. Chem. Phys.*, **92** (1990), 324.
- [4] D. J. Kouri, In: *Atom-Molecule Collision Theory*, ed. R. B. Bernstein (Plenum, New York, 1979).
- [5] 任廷琦等,中国科学(A辑),(22)(1992),1287.
- [6] 任廷琦等,物理学报,42(1993),1580.
- [7] D. E. Fitz *et al.*, *Chem. Phys.*, **47** (1980), 193.
- [8] 任廷琦等,物理学报,41(1992),18.

OPACITY FUNCTION FOR ROTATIONALLY INELASTIC SCATTERING OF $\text{Ar} + \text{N}_2$ SYSTEM IN IT'S LONG-RANGE POTENTIALS

REN TING-QI LIU SHENG-DIAN

(Department of Physics, Yantai Normal College, Yantai 264025)

ZHANG QING-GANG ZHANG YI-CI

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

(Received 11 August 1993)

ABSTRACT

A new method is proposed to deal with the rotationally inelastic scattering of $A + BC$ collision system. The matrix element $\langle R | \exp[-i(H_{0,J}/\hbar)t] | R' \rangle$ is obtained analytically, the centrifugal potential takes the CS approximation, the rotationally term in the total Hamiltonian is treated by the Fourier transform and the time-dependent Schrödinger equation is approximated by the SOD method. Using this method the opacity function for $\text{Ar} + \text{N}_2$ scattering system is calculated. The results show that the method introduced in the present paper is more suitable than the CC-WP method in calculating the transition for long-range $\text{Ar} + \text{N}_2$ potentials. And the calculational efficiency of our method is higher than the latter.

PACC: 3450; 3150