

原子刚性转子散射几率的密耦合波包法计算*

任 廷 琦

烟台师范学院物理系,烟台,264000

杨 焕 旺 张 悻 慈

山东师范大学物理系,济南,250014

1991年2月8日收到

本文分别在方向固定于空间的质心坐标系(以下简称 SF 坐标系)和随体坐标系(以下简称 BF 坐标系)两种坐标系中,详细地讨论了最近发展起来的密耦合波包理论.以 He-H₂ 为碰撞体系,计算了其态-态跃迁几率.结果表明:(1)在两种坐标系中建立的理论是等价的,其计算结果与标准的密耦合(以下简称 CC)法计算的结果符合良好;(2)如果耦合项数增加,则在 BF 坐标系中密耦合波包法的计算效率将明显高于在 SF 坐标系中密耦合波包法的计算效率.

PACC: 3450

一、引 言

对原子-分子散射进行数值上精确的量子力学计算在原子与分子物理学、核物理学和理论化学中起着重要的作用.由于精确计算的步骤过于复杂,计算量极大,因而近年来发展了许多近似的计算方法,如:离心突然近似(CS)法^[1]、能量突然近似(ES)法^[2]、无穷阶突然近似 IOS)法^[3]等.这些近似方法的基本思想是解定态薛定谔方程,从满足边界条件的定态解中获得散射矩阵.然而这些近似方法不能处理与时间有关的散射问题,而且对边界条件极为复杂或不易确定的系统会遇到很大的困难.本文引进的密耦合波包(CCWP)法^[4]是通过解含时薛定谔方程,用初始条件代替边界条件,从而解决了上述困难.我们发现:CCWP法的计算量主要取决于势能项的耦合上,在不同的坐标系中势能的表达式不相同,因此,计算量也不相同.在BF坐标系中,势能耦合项大大减少,计算量比例于 $N^{3/2}$ (N 是耦合项数).在SF坐标系中,计算量比例于 N^2 ,而标准的CC法^[5]在SF坐标系中的计算量则比例于 N^3 .

* 国家自然科学基金资助的课题.

二、CCWP 理论

为计算方便,仅考虑由单原子和刚性双原子分子组成的系统,其相互作用势 V 仅与原子到分子质心的位矢 $\mathbf{R}$ 和 $\mathbf{R}$ 与分子内矢 $\mathbf{r}$ 的夹角 θ 有关。如图 1 所示,分子转动角动量 $\mathbf{j}$ 与系统的轨道角动量 $\mathbf{l}$ 构成总角动量 $\mathbf{J}$,即 $\mathbf{J} = \mathbf{j} + \mathbf{l}$ 。对于固定的 $\mathbf{J}$,系统所满足的含时薛定谔方程是

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} F^J = \left[I \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R \right) + V^J(R) \right] \cdot F^J, \quad (1)$$

式中 F^J 是径向波函数的矩阵式, I 是单位矩阵,

$$\mu = \frac{m_A(m_B + m_C)}{m_A + m_B + m_C}$$

是系统的折合质量, $V^J(R)$ 是有效势能矩阵

$$V^J(R) = V_{\text{rot}} + V_{\text{centr}} + V_{\text{int}}, \quad (2)$$

式中 $V_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I} \mathbf{j}^2$, 是分子的转动哈密顿算符, I 是分子的转动惯量, $V_{\text{centr}} = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \mathbf{l}^2$

是离心势算符, V_{int} 是标量函数 $V(R, \theta)$ 。在不同的坐标系中,这三项的形式是不同的,因而导致计算效率也不同。

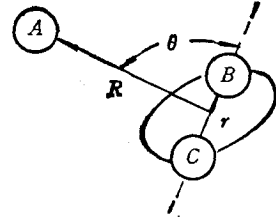


图 1

1. SF 坐标系中的势能矩阵

在 SF 坐标系中,分子和原子的本征函数分别是球谐函数 $Y_{lm_j}(\hat{r})$ 和 $Y_{lm_l}(\hat{R})$, $\hat{r}$ 和 $\hat{R}$ 分别是 $\mathbf{r}$ 和 $\mathbf{R}$ 的单位矢量。 m_j, m_l 分别是 $\mathbf{j}$ 和 $\mathbf{l}$ 固定于空间的分量,总角动量及其分量 M 的本征函数是

$$\langle \hat{R}, \hat{r} | JM \rangle = \mathcal{Y}_{JM}^M(\hat{R}, \hat{r}) = \sum_{m_j m_l} \langle j m_j l m_l | JM \rangle Y_{j m_j}(\hat{r}) Y_{l m_l}(\hat{R}), \quad (3)$$

式中 $\langle j m_j l m_l | JM \rangle$ 是 C-G 系数。若以 $|JM\rangle$ 为基矢(简写成 $|jl\rangle$),假定入射粒子相对动量彼此平行,并选此方向为 z 轴,考虑到空间各向同性及 Wigner-Eckart 定理,则系统的总波函数可写成

$$\phi(j_0 m_0 l_0 | \mathbf{R}, \hat{r}, t) = \sum_{jl} F^J(jl | j_0 l_0 | \mathbf{R}, t) \mathcal{Y}_{JM}^M(\hat{R}, \hat{r}). \quad (4)$$

在 $|jl\rangle$ 表象中,(2)式的 V_{rot} 和 V_{centr} 都是对角的,其矩阵元是

$$V_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2I} \delta_{jj'} \delta_{ll'}, \quad (5)$$

$$V_{\text{centr}} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R^2} \delta_{jj'} \delta_{ll'}. \quad (6)$$

V_{int} 是非对角的,其矩阵元是

$$\begin{aligned} \langle jl | V(R, \theta) | j'l' \rangle &= [V^J]_{jl, j'l'} \\ &= \iint d\hat{R} d\hat{r} \mathcal{Y}_{JM}^M(\hat{R}, \hat{r})^* \sum_l V_l(R) P_l(\theta) \mathcal{Y}_{JM}^M(\hat{R}, \hat{r}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_i V_i(R) \iint d\hat{R} d\hat{\theta} \mathcal{D}_{jm_0}^* P_i(\theta) \mathcal{D}_{i'j'}^m \\
&= \sum_i V_i(R) (-1)^{j+j'-l} [(2j+1)(2j'+1)(2l+1)(2l'+1)]^{1/2} \\
&\quad \cdot \begin{Bmatrix} J & l & j' \\ \lambda & j & l \end{Bmatrix} \begin{pmatrix} j & \lambda & j' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & \lambda & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (7)
\end{aligned}$$

式中 $\{\begin{smallmatrix}::: \end{smallmatrix}\}$, $(\begin{smallmatrix}::: \end{smallmatrix})$ 分别是 $6-j$ 和 $3-j$ 符号。

2. BF 坐标系中的势能矩阵

在 BF 坐标系中,若选 R 是 z 轴,则 l 在此轴的投影是零,若选 j 沿此轴的投影是 Q ,如图 2 所示,则 $M = Q$ 。若以 $|jQ\rangle$ 是基矢,据空间转动与群表示^[6],则系统的总波函数可写成

$$\Psi(k_0 j_0 m_0 | R, \theta, \tau) = \sum_{jQ} (2J+1) D_{j_0 m_0}^j(\hat{R}) Y_{jQ}(\theta, 0) F^j(jQ | j_0 m_0 | R, \tau), \quad (8)$$

式中 $D_{j_0 m_0}^j(\hat{R})$ 是 Wigner 转动矩阵元。在 $|jQ\rangle$ 表象中,(2)式的 $V_{r, \alpha}$ 是对角的,其矩阵元是

$$V_{r, \alpha} = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1) \delta_{jj'} \delta_{QQ'}. \quad (9)$$

V_{centr} 是三次对角的,其矩阵元是

$$V_{\text{centr}} = \begin{cases} \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} [2Q^2 - J(J+1) - j(j+1)], & \text{当 } Q = Q'. \\ \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} [J(J+1) - Q(Q\pm 1)]^{1/2} [j(j+1) - Q(Q\pm 1)]^{1/2}, & \text{当 } Q' = Q \pm 1. \end{cases} \quad (10)$$

V_{int} 是非对角的,其矩阵元是

$$\begin{aligned}
\langle j | V(R, \theta) | j' \rangle &= [V^Q]_{jj'} \\
&= 2\pi \int d(\cos\theta) Y_{jQ}^*(\theta, 0) \sum_i V_i(R) P_i(\theta) Y_{j'Q'}(\theta, 0) \\
&= 2\pi \sum_i V_i(R) (-1)^Q [(2j+1)(2j'+1)]^{1/2} \\
&\quad \cdot \begin{pmatrix} j & \lambda & j' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j & \lambda & j' \\ -Q & 0 & Q \end{pmatrix}. \quad (11)
\end{aligned}$$

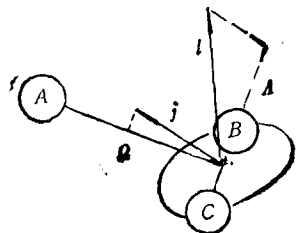


图 2

比较(11)式与(7)式可知,势能耦合项中解除了 j 与 l 的耦合,没有了 $6-j$ 符号,这给计算带来了很大方便。

同理,若选 r 是 z 轴,则 j 在此轴投影是零, l 在此轴投影 Λ 将等于 J 在此轴投影 M ,即 $M = \Lambda$ 。如图 2 所示,若以 $|l\Lambda\rangle$ 是基矢,则(2)式中的 V_{cont} 是对角的, V_{rot} 对 Λ 三次对角, V_{int} 是非对角的,对所有的 l 耦合,与上类似,不再赘述。

三种基矢 $|jl\rangle, |jQ\rangle, |j\Lambda\rangle$ 彼此间的关系可通过正交变换而得到,在 $|jl\rangle$ 与 $|jQ\rangle$ 间的变换是^[7]

$$|jl\rangle = \sum_Q \langle l0jQ | JQ \rangle D_{l0m_0}^l(\hat{R}) \left(\frac{2l+1}{4\pi} \right)^{1/2} |jQ\rangle. \quad (12)$$

由(12)式可得到在 SF 和 BF 坐标系中波函数间的关系是

$$F^J(jl|j_0|R, t) = \sum_{m_0 Q} (2l+1)^{1/2} (2l_0+1)^{1/2} (-1)^{Q+m_0} \begin{pmatrix} l_0 & j_0 & J \\ 0 & m_0 & -m_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & j & J \\ 0 & Q & -Q \end{pmatrix} \cdot F^J(jQ|j_0 m_0|R, t). \quad (13)$$

S 矩阵和跃迁几率 P^J 之间的关系是

$$S^J(jl|j_0 l_0|k) = \sum_{m_0 Q} (2l+1)^{1/2} (2l_0+1)^{1/2} (-1)^{Q+m_0} \begin{pmatrix} l_0 & j_0 & J \\ 0 & m_0 & -m_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & j & J \\ 0 & Q & -Q \end{pmatrix} \cdot S^J(jQ|j_0 m_0|k), \quad (14)$$

$$\sum_l P^J(jl|j_0 l_0|k) = \sum_Q P^J(jQ|j_0 m_0|k). \quad (15)$$

3. CCWP 方程

将(1)式写成

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} F^J = H \cdot F^J, \quad (16)$$

式中 $H = I \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R \right) + V^J(R)$, 因 H 不显含时间,所以(16)式的形式解是

$$F^J(R, t + dt) = \exp(-iHdt/\hbar) F^J(R, t). \quad (17)$$

将时间传播子 $\exp(-iHdt/\hbar)$ 作 Chebychev 展开

$$\exp(-iHdt/\hbar) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n T_n(W), \quad (18)$$

式中 $W = \frac{1}{E} [-Hdt + (E + G)I]$, 而 $E = \frac{dt}{2} (\lambda_{\max} - \lambda_{\min})$, $G = \lambda_{\min} dt$, $\lambda_{\max}, \lambda_{\min}$ 是哈密顿算符的值域。展开系数是

$$a_n = i^n C_n \exp[-i(E + G)] J_n(E), \quad C_n = \begin{cases} 1, & n = 0 \\ 2, & n \neq 0, \end{cases} \quad (19)$$

式中的 $J_n(E)$ 是整数阶贝塞耳函数,可以证明当 $n > E$ 时, $J_n(E)$ 指数率趋向于零^[8]。故可用 Chebychev 多项式近似(18)式,但最大展开项数 $n_{\max}$ 应至少满足 $n_{\max} \geq E -$

$\frac{\Delta t(\lambda_{\max} - \lambda_{\min})}{2}$, Δt 是波包传播时间。由此可见,借助于 Chebychev 多项式展开,可以从 t_0 时刻的波包求出任意 t 时刻的波包,而从散射后的波包中可求出我们所需要的物理量。

为求得散射矩阵,首先定义两个积分,即把任意 t 时刻的波包向出射渐近态上投影并积分:

$$I^{Jm_0}(k'j'l|j_0l_0) = \int dR d\hat{r} \mathcal{D}_{l'l_0}^{Jm_0}(\hat{R}, \hat{r}) i_{l'}(kR) \Psi(Jj_0m_0l_0|R, \hat{r}, t) \quad (\text{SF 坐标系}), \quad (20)$$

$$I^J(j'Q'|j_0m_0|k) = \sum_Q \int_0^\infty dR R^2 [g_{B'Q}^{Jj'}(kR)]^* F^J(jQ|j_0m_0|R, t) \quad (\text{BF 坐标系}), \quad (21)$$

式中 $i_{l'}(kR)$ 是球贝塞耳函数, $g_{B'Q}^{Jj'}(kR)$ 是 BF 坐标系中的球贝塞耳函数^[9], 二者之间的关系是

$$g_{B'Q}^{Jj'}(kR) = \sum_l i^l (2l+1) (-1)^{Q'+Q} \begin{pmatrix} l & j & J \\ 0 & Q & -Q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & j & J \\ 0 & Q' & -Q' \end{pmatrix} i_l(kR). \quad (22)$$

将 (20), (21) 式中的波函数用哈密顿算符的本征态展开, 根据定态波函数满足的 Lippman-Schwinger 方程及散射前后系统的总能量守恒

$$\left(\frac{\hbar^2 k'^2}{2\mu} + \frac{\hbar^2 j'(j'+1)}{2I} = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2\mu} + \frac{\hbar^2 j_0(j_0+1)}{2I} = E_0 \right),$$

便可得到以下两式:

$$S^J(k'j'l|j_0l_0) = \frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{k}{k_0}} \frac{\exp(iE_0 t/\hbar)}{A(k_0)} I^{Jm_0}(k'j'l|j_0l_0) \quad (\text{SF 坐标系}), \quad (23)$$

$$S^J(j'Q'|j_0m_0|k) = \frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{k}{k_0}} \frac{\exp(iE_0 t/\hbar)}{A(k_0)} I^J(j'Q'|j_0m_0|k) \quad (\text{BF 坐标系}). \quad (24)$$

式中 $A(k_0)$ 是动量表象中 $t = t_0$ 时刻的波函数, 即初始波包。

态-态跃迁几率是

$$P^J = |S^J|^2. \quad (25)$$

三、计算结果与讨论

用上述理论对 He-H₂ 非弹性散射几率作了计算, 为便于同标准的 CC 法进行比较, 我们选择了用 CC 法对该体系进行计算时所采用的模型势^[9].

$$V(R, \theta) = B \left[\left(\frac{R_m}{R} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_m}{R} \right)^6 \right] [1 + \alpha P_2(\cos \theta)], \quad (26)$$

式中 α 是势不对称量度, R_m 是势能取最小值 ϵ 时的径向 R 值, $B = \frac{2\mu\epsilon R_m^2}{\hbar^2}$. 初始条件选用的是高斯型波包, 计算中所用的有关参数值是

$$\mu = 1 \text{ a.u.}, \quad \frac{\mu R_m^2}{I} = 2.0, \quad \alpha = 0.4, \quad \frac{E_0}{\epsilon} = 1.5.$$

计算结果见表 1 和表 2. 为了比较, 表 1 中同时列出了用 CC 法计算该体系的结果。

表 1 SF 坐标系中 He-H₂ 的跃迁几率

$ S^J(j'l' j_0l_0) ^2; J=8, j_0=0, l_0=8$									
j', l'	0,8	2,6	2,8	2,10	4,4	4,6	4,8	4,10	4,12
CCWP	0.3847	0.1730	0.1335	0.2082	0.0232	0.0156	0.0159	0.0179	0.0286
CC	0.3854	0.1720	0.1337	0.2080	0.0227	0.0158	0.0160	0.0180	0.0289

表 2 BF 坐标系中 He-H₂ 的跃迁几率

j', Q'	$ S^Q(j'Q' 00) ^2$	j', Q'	$ S^Q(j'Q' 00) ^2$
0,0	0.385(0)	4,-1	0.110(-1)
2,0	0.324(-1)	4,2	0.159(-3)
2,1	0.852(-1)	4,-2	0.159(-3)
2,-1	0.852(-1)	4,3	0.210(-1)
2,2	0.158(0)	4,-3	0.210(-1)
2,-2	0.158(0)	4,4	0.203(-1)
4,0	0.059(-2)	4,-4	0.203(-1)
4,1	0.110(-1)		

注: 括号里的值是 10 的幂次。

表 1 表明,两种计算结果符合良好,这是因为 CCWP 法是在 CC 法(与时间无关的散射法)的基础上通过引进波包而形成的一种与时间有关的散射法。计算中所采用的主要近似同 CC 法基本一致(在 $R \rightarrow 0$ 时,用一刚球势取近似),所以精度较高。其误差主要来源于入射高斯波包,因高斯波包稳定性差,在传播过程中易变形,所以在选择高斯波包(体现在参量的选择)时要同势的选择结合起来,一是波包的宽度要明显小于势的作用域。二是势要缓变的,而且作用域又不长。三是尽量把波包中心靠近势作用域以减小传播时间,减弱波包的变形。

在表 1 和表 2 中,由固定的 j 分别对 l 和 Q 求和,得表 3。

表 3 两种坐标系中 ΣP^J 计算结果的比较

j	BF($\sum P^J$)	SF($\sum P^J$)
0	0.385	0.385
2	0.518	0.514
4	0.105	0.101

从表 3 可看出,(15)式是成立的,这说明在 BF 坐标系中建立的 CCWP 理论是正确的,用

表 4 两种坐标系中 He-H₂ 计算时间的比较

耦合道数 N	SF(s)	BF(s)
2	135	132
4	503	356
9	2248	1183

注: 全部计算均在 TJ-2230 计算机上进行。

它可以处理原子-分子的散射问题,并且计算时间更为节省,见表 4。

表 4 表明,用 BF 坐标系建立的 CCWP 理论,计算时间明显少于用 SF 坐标系建立的 CCWP 理论的计算时间,且随着 N 的增加,节省时间越明显。这是因为在 SF 坐标系中,势能项对所有的 j 和 l 耦合,如(7)式所示,对一组固定的 il, V' 对 $j'l'$ 取和,而 $il, j'l'$ 均有 N 组取值,故计算量正比于 N^2 ,而在 BF 坐标系中,势能项仅对 j 耦合,如(11)式所示,对一组确定的 iQ (共有 N 组取值), V'' 仅对 j' 取和,而 j' 可以取 $\left(\frac{j_{\max}'}{2} + 1\right) - N^{1/2}$ 个值 ($J > j_{\max}'$), 故计算量正比于 $N^{3/2}$ 。可见,用 BF 坐标系建立起来的 CCWP 理论可以计算耦合道数较多的系统。因为 N 越大,则节省时间越多,优势越明显,而且由于 BF 坐标系的引进,为我们在含时散射理论中进一步采用其他的近似如 CS 近似提供了方便。

尽管用 CCWP 法计算原子-分子的散射具有许多优点,但也有弊端,例如:耦合方程的数目仍然很多。因此我们进一步的工作就是在 CCWP 法的基础上引进 CS 近似,以减少耦合方程数,进一步提高计算效率,使之在小型机上能够计算较复杂的多道散射问题。

感谢美国休斯顿大学 D. J. Kouri 教授提供了原程序。

- [1] K. McLenithan and D. Secrest, *J. Chem. Phys.*, **80**(1984), 2480.
- [2] V. Khare, *J. Chem. Phys.*, **68**(1978), 4631.
- [3] R. Goldflam, S. Green and D. J. Kouri, *J. Chem. Phys.*, **67**(1977), 4149.
- [4] T. Q. Ren, H. W. Yang and Y. C. Zhang, *J. Atomic and Molecular Physics*, **7**(1990), 1670; D. J. Kouri *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **87**(1987), 339; D. J. Kouri *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **90**(1988), 241.
- [5] W. A. Lester, Jr. and R. B. Bernstein, *J. Chem. Phys.*, **48**(1968), 4896.
- [6] M. E. Rose, *Elementary Theory of Angular Momentum*, Wiley, New York, (1963).
- [7] R. B. Walker and I. C. Light, *Chem. Phys.*, **7**(1975), 84.
- [8] 王竹溪、郭敦仁,特殊函数论,科学出版社,北京,(1979).
- [9] D. J. Kouri *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **65**(1976), 226.

CLOSE COUPLING WAVE PACKET THEORY OF ATOM-DIATOM SCATTERING

REN TING-QI

Department of Physics, Yantai Teacher's College, Yantai, 264000

YANG HUAN-WANG ZHANG YI-CI

Department of Physics, Shandong Normal University, Jinan, 250014

(Received 8 February 1991)

ABSTRACT

In the space-fixed(SF)coordinate frame and body-fixed(BF) coordinate frame, we calculate the state to state transitional probabilities for the He-H₂ system by using the recently developed close coupling wave packet method. The results shows that (1) the two theories formulated in the SF frame and BF frame are equivalent, and the calculated results of the two method coincide with that of close coupling method, (2) the calculational efficiency in the SF frame is higher than that in the BF frame as the number of coupled terms increases.

PACC: 3450