

一个新的用于反应散射计算的 L^2 平动基函数集合

胡旭光* 蔡宇民

(西安石油学院化学工程系, 西安, 710061)

李前树

(吉林大学理论化学研究所, 长春, 130021)

本文通过构造新的 L^2 平动基函数集合改进了 Shima-Baer 方法. 新集合中不再含有任何人工可调参数, 取而代之的是反应体系的分子特性常数. 由于在平动基函数中含有在非经典区域内的高度衰减因子, 从而大大提高了反应几率对平动基函数展开的收敛速度. 对共线交换反应 $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ 的计算结果表明, 对平动基函数展开的收敛速度已接近包含畸变势的计算结果. 改进后的 Shima-Baer 方法计算量明显降低.

关键词: 反应散射, 幅密度函数, 反应几率, BKLT 方程.

最近, 关于三维反应散射的处理方法已取得了重大进展^[1~4]. 其中, 反应通道耦合阵和 Fock 耦合方案两种方法在计算上具有更突出的优点, 两者的共同点在于最后都归结为求解反应体系的幅密度函数(amplitude density function) $|\zeta_{\alpha\alpha}\rangle$. 幅密度函数的性质是, 可以用一组平方可积(L^2)的基函数集合展开. 展开后, 反应散射的耦合积分方程便化为一组联立的代数方程组. 计算结果的优劣除与基函数的选择有关外, 还与反应体系 Green 函数的构造密切相关. 如果在非反应的 Hamiltonian 中包含平动自由度的畸变势, 那么, Green 函数就由相应的 Schrödinger 方程的畸变波解构成. 一般说来, 要想获得好的计算结果, 就必须考虑使用畸变势, 但对三维反应散射, 畸变势的选择往往有很大的任意性. 因此, 如何选择最佳畸变势是一个尚待解决的问题.

Shima 和 Baer^[5] 研究了在给定畸变势下, 反应几率在各种平动基函数集合展开下的收敛速度. 他们的研究表明, 选择一维势箱中的正弦函数集合可以获得相对好的计算结果. 并用此集合研究了无畸变势的 BKLT 方程的求解问题^[5], 用自由(渐近)平动波函数构造 Green 函数, 使得原来很复杂的一些积分可以获得解析表达式, 但反应几率对平动基函数展开的收敛速度要比有畸变势时慢得多. 总之, Shima 和 Baer 所建议的一维势箱中的正弦函数集合虽然在计算上取得了一定的成功, 但其不足之处是对每一个反应通道都有两个人工可调参数 $R_{\lambda,1}$ 和 $R_{\lambda,2}$, 而且对不同反应体系参数的选择也不同, 都需要通过与已知准确结果的比较来确定. 本文试图从求解无畸变势的 BKLT 方程出发, 用自由(渐近)平动波函数构造 Green 函数, 引进新的 L^2 平动基函数集合, 以提高展开的收敛速度. 该集合中的参数完全由反应体系的分子特性常数来确定, 无需人工调整, 因而也就成了反应散射计算的基础参数.

理论方法与计算结果

本文仅考虑三体两道共线型反应, 即



规定 α 代表反应物通道 ($A + BC$); β 代表产物通道 ($AB + C$). 该体系的总 Hamiltonian 可分解如下

$$H = H_\lambda + V_\lambda \quad \lambda = \alpha, \beta \quad (2)$$

其中 H_λ 在坐标空间中的表示形式为

$$H_\lambda = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial R_\lambda^2} + \frac{\partial^2}{\partial r_\lambda^2} \right] + W_\lambda(r_\lambda) \quad (3)$$

式中 R_λ 和 r_λ 分别为平动和振动的质量标度坐标, μ 是反应体系的广义折合质量, 即

$$\mu = \left(\frac{m_A m_B m_C}{m_A + m_B + m_C} \right)^{1/2} \quad (4)$$

$W_\lambda(r_\lambda)$ 是 λ 通道中自由 (渐近) 双原子分子内的相互作用势能函数; V_λ 是 λ 通道中的相互作用势能函数, 并满足条件

$$\lim_{R_\lambda \rightarrow \infty} V_\lambda(R_\lambda, r_\lambda) \rightarrow 0 \quad (5)$$

反应 (1) 的 BKLT 方程为^[6]

$$\begin{aligned} R_{\alpha\alpha} &= V_\alpha G_\beta R_{\beta\alpha} \\ R_{\beta\alpha} &= V_\beta + V_\beta G_\alpha R_{\alpha\alpha} \end{aligned} \quad (6)$$

$R_{\alpha\alpha}$ 和 $R_{\beta\alpha}$ 分别为非反应的和反应的 R 子矩阵; G_λ 是 λ 通道中相应的主值 Green 算符, 即

$$G_\lambda = P \left(\frac{1}{E - H_\lambda} \right) \quad (7)$$

若 $|\Psi_n^\lambda\rangle$ 是 Schrödinger 方程

$$H_\lambda |\Psi_n^\lambda\rangle = E |\Psi_n^\lambda\rangle \quad (8)$$

的解, 其中 E 是体系的总能量, 则 R 矩阵的矩阵元定义为

$$R_{mn}^{\lambda\alpha} = \langle \Psi_m^\lambda | R_{\lambda\alpha} | \Psi_n^\alpha \rangle \quad \lambda = \alpha, \beta \quad (9)$$

由 R 子矩阵和波函数 $|\Psi_n^\alpha\rangle$ 可以给出反应体系的幅密度函数定义

$$|\zeta_{n\alpha}^{\lambda\alpha}\rangle = R_{\lambda\alpha} |\Psi_n^\alpha\rangle \quad (10)$$

将式 (10) 代入式 (6), 并用坐标空间表示, 即可得到幅密度函数所满足的耦合积分方程

$$\begin{aligned} \zeta_{n\alpha}^{\alpha\alpha}(R_\alpha, r_\alpha) &= V_\alpha(R_\alpha, r_\alpha) \iint dR'_\beta d r'_\beta G_\beta(R_\beta r_\beta | R'_\beta r'_\beta) \zeta_{n\alpha}^{\beta\alpha}(R'_\beta, r'_\beta) \\ \zeta_{n\alpha}^{\beta\alpha}(R_\beta, r_\beta) &= V_\beta(R_\beta, r_\beta) \left\{ \Psi_{n\alpha}^\alpha(R_\alpha, r_\alpha) + \iint dR'_\alpha d r'_\alpha G_\alpha(R_\alpha r_\alpha | R'_\alpha r'_\alpha) \zeta_{n\alpha}^{\alpha\alpha}(R'_\alpha, r'_\alpha) \right\} \end{aligned} \quad (11)$$

Schrödinger 方程 (8) 的解在坐标空间中的具体表达式为

$$\Psi_{n\alpha}^\alpha(R_\alpha, r_\alpha) = R_{\alpha n\alpha}^{-1/2} \sin(k_{\alpha n\alpha} R_\alpha + \delta_{\alpha n\alpha}) \phi_{n\alpha}^\alpha(r_\alpha) \quad (12)$$

其中位相 $\delta_{\alpha n\alpha}$ 按 Shima 和 Baer 的说明取为 $-\hbar k_{\alpha n\alpha} R_{\alpha 0}$, $R_{\alpha 0}$ 是经质量标度过的硬核半径. 双原子分子的振动波函数满足 Schrödinger 方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr_\lambda^2} + W_\lambda(r_\lambda) - \varepsilon_m^\lambda \right] \phi_m^\lambda(r_\lambda) = 0 \quad (13)$$

$k_{\lambda m}$ 的定义为

$$k_{\lambda m} = \left[\frac{2\mu}{\hbar^2} (E - \varepsilon_m^\lambda) \right]^{1/2} \quad (14)$$

由方程(8)的解集合可以得到 Green 函数在坐标空间中的具体表达式为

$$G_\lambda(R_\lambda r_\lambda | R'_\lambda r'_\lambda) = \sum_m g_m^\lambda(R_\lambda | R'_\lambda) \phi_m^\lambda(r_\lambda) \phi_m^\lambda(r'_\lambda) \quad (15)$$

其中函数 $g_m^\lambda(R_\lambda | R'_\lambda)$ 对能量开态 ($E > \varepsilon_m^\lambda$) 的表达式为

$$g_m^\lambda(R_\lambda | R'_\lambda) = k_{\lambda m}^{-1} \sin(k_{\lambda m} R_\lambda^< + \delta_{\lambda m}) \cos(k_{\lambda m} R_\lambda^> + \delta_{\lambda m}) \quad (16)$$

按 Shima 和 Baer 的建议, 对能量闭态 ($E < \varepsilon_m^\lambda$), 其表达式取为

$$g_m^\lambda(R_\lambda | R'_\lambda) = |k_{\lambda m}|^{-1} \exp[-|k_{\lambda m}| R_\lambda^> + \delta_{\lambda m}] \operatorname{sh}(|k_{\lambda m}| R_\lambda^< - \delta_{\lambda m}) \quad (17)$$

式中 $R_\lambda^<$ 和 $R_\lambda^>$ 分别代表 R_λ 和 R'_λ 中的较小者和较大者; $\operatorname{sh}(x)$ 是双曲正弦函数. 将式(12)和式(15)代入式(11), 得到

$$\begin{aligned} \zeta_{n_\alpha}^{\alpha\alpha}(R_\alpha, r_\alpha) &= V_\alpha(R_\alpha, r_\alpha) \sum_m \phi_m^\beta(r_\beta) \iint dR'_\beta d r'_\beta g_m^\beta(R_\beta | R'_\beta) \phi_m^\beta(r'_\beta) \zeta_{n_\beta}^{\beta\alpha}(R'_\beta, r'_\beta) \\ \zeta_{n_\alpha}^{\beta\alpha}(R_\beta, r_\beta) &= V_\beta(R_\beta, r_\beta) k_{\alpha n_\alpha}^{-1/2} \sin(k_{\alpha n_\alpha} R_\alpha + \delta_{\alpha n_\alpha}) \phi_{n_\alpha}^\alpha(r_\alpha) \\ &\quad + V_\beta(R_\beta, r_\beta) \sum_n \phi_n^\alpha(r_\alpha) \iint dR'_\alpha d r'_\alpha g_n^\alpha(R_\alpha | R'_\alpha) \phi_n^\alpha(r'_\alpha) \zeta_{n_\alpha}^{\alpha\alpha}(R'_\alpha, r'_\alpha) \end{aligned} \quad (18)$$

对于三体共线反应体系, 坐标 (R_α, r_α) 和 (R_β, r_β) 之间的变换关系为

$$\begin{aligned} R_\lambda &= R_{\lambda'} \cos \theta + r_{\lambda'} \sin \theta \\ r_\lambda &= R_{\lambda'} \sin \theta - r_{\lambda'} \cos \theta \end{aligned} \quad (19)$$

式中 $\lambda, \lambda' = \alpha, \beta$, 但 $\lambda \neq \lambda'$; θ 是通常的斜角, 由下式确定

$$\begin{aligned} \cos \theta &= \left[\frac{m_A m_C}{(m_A + m_B)(m_B + m_C)} \right]^{1/2} \\ \sin \theta &= \left[\frac{m_B(m_A + m_B + m_C)}{(m_A + m_B)(m_B + m_C)} \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (20)$$

由变换式(19)还可以得出 R_λ 和 r_λ 之间的约束关系

$$r_\lambda < R_\lambda \tan \theta \quad (21)$$

即对 $\theta \neq 90^\circ$ 的体系, 仅当 R_λ 趋于无穷时, r_λ 才可能趋于无穷.

根据幅密度函数的另一等价定义形式

$$|\zeta_{n_0}^{\lambda\alpha}\rangle = V_\lambda |\Psi_{\alpha n_0}^+\rangle \quad (22)$$

其中 $|\Psi_{\alpha n_0}^+\rangle$ 是反应体系总 Hamiltonian 算符的本征函数, 并满足如下边界条件

$$\lim_{R_\lambda \text{ 或 } r_\lambda \rightarrow 0} \Psi_{\lambda m}^+(R_\lambda, r_\lambda) \rightarrow 0 \quad (23a)$$

$$\lim_{R_\lambda \rightarrow \infty} \Psi_{\lambda m}^+(R_\lambda, r_\lambda) \rightarrow \text{球面出射波} \quad (23b)$$

进一步考虑到 V_λ 的边界性质, 立即可以得到幅密度函数所满足的边界性质

$$\lim_{R_\lambda \text{ 或 } r_\lambda \rightarrow 0} \zeta_{n_0}^{\lambda\alpha}(R_\lambda, r_\lambda) \rightarrow 0 \quad (24a)$$

$$\lim_{R_\lambda \text{ 或 } r_\lambda \rightarrow \infty} \zeta_{n_0}^{\lambda\alpha}(R_\lambda, r_\lambda) \rightarrow 0 \quad (24b)$$

另外, 由式(22)还可以看出, 当 R_λ 和 r_λ 的取值在 $(0, \infty)$ 中时, 幅密度函数处处有限, 故 $|\zeta_{n_0}^{\lambda\alpha}\rangle$ 可用一组关于 (R_λ, r_λ) 的 L^2 基函数集合展开, 即

$$\zeta_{n_0}^{\lambda\alpha}(R_\lambda, r_\lambda) = \sum_{ikn_0} a_{ikn_0}^\lambda \Phi_{ikn_0}^\lambda(R_\lambda, r_\lambda) \quad (25)$$

式中 $\Phi_{ikn_0}^\lambda(R_\lambda, r_\lambda)$ 是 λ 通道中关于 (R_λ, r_λ) 的 L^2 函数, $a_{ikn_0}^\lambda$ 是相应的展开系数, n_0 是 α (反应物) 通道中双原子分子的振动量子数. 以下为了简洁起见, 略去下标 n_0 , 令

$$\Phi_{ik}^{\lambda}(R_{\lambda}, r_{\lambda}) = u_i^{\lambda}(R_{\lambda}) \phi_k^{\lambda}(r_{\lambda}) \quad (26)$$

其中 $\phi_k^{\lambda}(r_{\lambda})$ 是 λ 通道中 Schrödinger 方程(13)的解集合(属 L^2); $u_i^{\lambda}(R_{\lambda})$ 是 λ 通道中 L^2 平动基函数集合. 假设这两个集合都是正交归一的集合. 将式(25)和(26)代入式(18), 即得关于展开系数 a_{ik}^{λ} 的非齐次联立代数方程组

$$\begin{aligned} a_{ni}^{\alpha} &= \sum_{mj} c_{ni, mj}^{\alpha\beta} a_{mj}^{\beta} \\ a_{mj}^{\beta} &= b_{mj}^{\beta\alpha} + \sum_{ni} c_{mj, ni}^{\beta\alpha} a_{ni}^{\alpha} \end{aligned} \quad (27)$$

式中

$$\begin{aligned} c_{ni, mj}^{\alpha\beta} &= \int dR_{\alpha} u_i^{\alpha}(R_{\alpha}) v_{n, mj}^{\alpha\beta}(R_{\alpha}) \\ v_{n, mj}^{\alpha\beta}(R_{\alpha}) &= \int_0^{R_{\alpha} \tan \theta} dr_{\alpha} \phi_n^{\alpha}(r_{\alpha}) V_{\alpha}(R_{\alpha}, r_{\alpha}) \phi_m^{\beta}(r_{\beta}) F_{mj}^{\beta}(R_{\beta}) \\ F_{mj}^{\beta}(R_{\beta}) &= \int dR'_{\beta} g_m^{\beta}(R_{\beta} | R'_{\beta}) u_j^{\beta}(R'_{\beta}) \\ b_{mj}^{\beta\alpha} &= \int dR_{\beta} u_j^{\beta}(R_{\beta}) v_m^{\beta\alpha}(R_{\alpha}) \\ v_m^{\beta\alpha}(R_{\beta}) &= \int_0^{R_{\beta} \tan \theta} dr_{\beta} \phi_m^{\beta}(r_{\beta}) V_{\beta}(R_{\beta}, r_{\beta}) \phi_n^{\alpha}(r_{\alpha}) k_{\alpha n_0}^{-1} \sin(k_{\alpha n_0} R_{\alpha} + \delta_{\alpha n_0}) \end{aligned} \quad (28)$$

将通道指标作 $\alpha \leftrightarrow \beta$ 交换, 并记住指标 (mj) 属于 β 通道, (ni) 属于 α 通道, 便可得到相应的 $c_{mj, ni}^{\beta\alpha}$, $v_{m, ni}^{\beta\alpha}(R_{\beta})$ 和 $F_{ni}^{\alpha}(R_{\alpha})$ 的表达式. 至此, 全部完成了从耦合积分方程(11)向代数方程组(27)的转换. 余下的问题就是如何选择品优的 L^2 基函数集合. 对于振动基函数集合 $\phi_k^{\lambda}(r_{\lambda})$, 目前许多研究者都选用谐振子基函数集合, 虽然谐振子波函数与真实反应体系势能面中的双原子分子势不匹配, 但作为一级近似, 在一定程度上能够满足反应散射计算的要求, 本文也将采用此集合.

对于平动基函数集合, Shima 和 Baer^[5] 研究了一维势箱中的正弦函数集合, Gaussian 函数集合以及二者的乘积所构成的集合. 计算结果表明, 只要适当地选择一维势箱的两个端点 $R_{\lambda, 2}$ 和 $R_{\lambda, 1}$, 正弦函数集合将给出较其它集合更接近紧耦合(cc)值的结果, 但由于 $R_{\lambda, 2}$ 和 $R_{\lambda, 1}$ 是人工可调参数, 故而其普遍性大大降低. 本文从较一般的观点出发, 通过分析幅密度函数 $|\zeta_{\beta\alpha}\rangle$ 和波函数 $|\Psi_{\alpha n_0}^+\rangle$ 的自身性质, 构造了一组只涉及反应体系双原子分子特性常数的 L^2 基函数集合, 其具体形式为

$$\sin(l\pi \sqrt{R_{\lambda}^*/r_{\lambda', 0}^*}) \exp\{-b_{\lambda'} R_{\lambda}^* - \exp[-2b_{\lambda'}(R_{\lambda}^* - r_{\lambda', 0}^*)]\}, \quad l=1, 2, \dots \quad (29)$$

集合函数中, 坐标 R_{λ}^* 和 $r_{\lambda', 0}^*$ 是未经质量标度的, 其中 $r_{\lambda', 0}^*$ 是 λ' 通道中双原子分子的平衡核间距, $b_{\lambda'}$ 是相应通道中双原子分子 Morse 势能函数中的指数参数, 由下式确定

$$b_{\lambda'} = (k_{\lambda'}/2D_{\lambda'})^{1/2} \quad (30)$$

$k_{\lambda'}$ 和 $D_{\lambda'}$ 分别是 λ' 通道中双原子分子的力常数和离解能. 以下就三体两道共线反应体系(1), 扼要叙述一下式(29)的构造.

由幅密度函数的定义式(22)以及波函数 $|\Psi_{\alpha n_0}^+\rangle$ 和 V_{λ} 的边界条件式(23b)和式(5)可以看出, 边界条件式(24b)的收敛速度主要取决于边界条件式(5)的收敛速度, 因此, 在平动基函数中应当包含与边界条件式(5)同阶或更高阶的衰减因子. 当对反应体系(1)采取两体相互作用近似时, 则

$$\begin{aligned} V_{\alpha} &= V_{AB} + V_{AC} \\ V_{\beta} &= V_{BC} + V_{AC} \end{aligned} \quad (31)$$

进一步对 V_{AB} 和 V_{BC} 采用 Morse 势近似, 对 V_{AC} 采用 Yukawa 势近似, 则

$$\begin{aligned}\lim_{R_a^* \rightarrow \infty} V_a(R_a^*, r_a^*) &\rightarrow -e^{-b_a R_a^*} \\ \lim_{R_b^* \rightarrow \infty} V_b(R_b^*, r_b^*) &\rightarrow -e^{-b_b R_b^*}\end{aligned}\quad (82)$$

因此在平动基函数中出现因子 $e^{-b_a R_a^*}$. 对于波函数 $|\Psi_{ana}^+\rangle$ 所满足的 Schrödinger 方程

$$(H_\lambda + V_\lambda)|\Psi_{ana}^+\rangle = E|\Psi_{ana}^+\rangle \quad (83)$$

其解在两体及 Morse 势近似下, 往往含有因子 $\exp\{-\exp(-b_\lambda R_\lambda^*)\}$. 另外, 当 R_λ^* 很小时, 尤其是当每两个原子之间的距离小于其平衡核间距时, 原子间会产生强烈的排斥作用, 这种相互作用主要体现在 Morse 势中的左支. 因此, 在平动基函数中还应体现双原子分子的相互作用特征. 综合考虑, 则取因子 $\exp\{-\exp[-2b_\lambda(R_\lambda^* - r_{\lambda,0}^*)]\}$. 因子中的 2 是为了保证该因子在 $R_\lambda^* \rightarrow 0$ 时有足够高的衰减速度, 这样既弥补了幅密度函数展开式中函数 $g_m^*(R_\lambda|R_\lambda^*)$ 在 $R_\lambda^* \rightarrow 0$ 时衰减慢的缺陷, 又使边界条件式(24a)得到更好地满足. 式(29)中的正弦函数因子是 $|\Psi_{ana}^+\rangle$ 或 $|\zeta_{sa}\rangle$ 关于 R_λ 波动性的体现, 而 $(R_\lambda^*/r_{\lambda,0}^*)^{1/2}$ 是为了降低正弦函数关于 R_λ 的振荡程度, 这样得到的计算结果与精确值会更接近些.

应当指出, 集合式(29)中的函数彼此并不正交. 为了得到正交归一化的 L^2 基函数集合, 可采用 Schmidt 正交化法将集合式(29)正交归一化, 在此不作详述. 本文计算采用的是集合式(29)的正交归一化集合 $u_i^*(R_\lambda)$.

为了检验新的 L^2 平动基函数集合的有效性, 我们就共线交换反应 $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$ 进行计算, 并使用 Porter-Karplus 势能面^[7]. 如前所述, 谐振子波函数与 Porter-Karplus 势能面中的双原子分子势是不匹配的, 故这里会产生一定的计算误差. 由于交换反应的对称性, 所以 Morse 势参数的选择非常简单 ($r_{a,0}^* = r_{b,0}^* = 0.07414 \text{ nm}$, $b_a = b_b = 19.450 \text{ nm}^{-1}$). 同样, 位相 $\delta_{\lambda m} = -k_{\lambda m} R_{\lambda,0}$ 中的硬核半径 $R_{\lambda,0}$ 也有 $R_{a,0} = R_{b,0}$. 本文仅就 $R_{\lambda,0}^* = 0, 0.02, 0.0512 \text{ nm}$ 三种情况进行计算. 为了便于和 Shima-Baer 的结果进行比较, 对于振动基函数集合, 展开项数固定取 $N_v = 12$, 而对平动基函数集合 $u_i^*(R_\lambda)$, 展开项数分别取 $N_t = 12, 15, 18$ 三种情况进行计算. 结果列于表 1 中.

表 1 反应几率计算结果的比较

E/eV	势的硬核半径	反 应 几 率				
	$R_{\lambda,0}^*/\text{nm}$	$N_t=12$	$N_t=15$	$N_t=18$	Shima-Baer ^{a)}	cc 结果 ^{b)}
0.6	0	0.989	0.988	0.991	0.987	0.993
	0.02	0.991	0.993	0.994		
	0.0512	0.993	0.993	0.993	0.994	
0.7	0	0.990	0.991	0.991	0.974	0.995
	0.02	0.993	0.994	0.995		
	0.0512	0.994	0.995	0.996	0.991	

a) Shima-Baer 结果中 $N_t=18$, b) 取自文献[8, 9].

从表 1 中数据可以看出, 新构造的 L^2 平动基函数集合 $u_i^*(R_\lambda)$, 当 $N_t=12$ 时计算结果与紧耦合(cc)结果已达到相当好的吻合. 这说明该集合对计算反应几率的收敛速度是相当快的, 已接近包含畸变势的收敛速度. 在 Shima-Baer 方法中, N_t 需取到 18 项方能与紧耦合结果基本吻合.

结 论

利用畸变弹性波函数构造反应体系的 Green 函数的优点是能够明显提高计算的准确度和反应几率对 L^2 基函数展开的收敛速度, 缺点是只能通过 Schrödinger 方程的数值解得到畸变弹性波函数, 实际上计算量并没有明显降低. 另一方面, 所选畸变势的优劣往往会影响整个计算过程. 本文主要从两个方面改进了 Shima-Baer 方法. 第一, 利用新构造的 L^2 平动基函数集合明显地提高了反应几率对平动基函数展开的收敛速度. 这可能是由于基函数中含有在非经典区域内高度衰减的因子所致, 弥补了用自由平动波函数构造的 Green 函数在非经典区内衰减慢的缺陷. 第二, 集合式(29)中不再含有人工可调参数, 取而代之以反应体系静态分子的特性常数. 计算结果表明, 这些分子特性常数的引入是合理的. 总之, 改进后的 Shima-Baer 方法计算量明显降低, 准确度大大提高. 可以预计, 对任何一个三体共线反应体系, 只要获得该体系的精确势能面以及静态分子的特性常数, 那么反应几率的计算将是简单和方便的. 本文后续工作将通过计算态-态跃迁几率来进一步完善 Shima-Baer 方法.

参 考 文 献

- [1] Haug, K.; Schwenke, D. W.; Shima, Y.; Truhlar, D. G.; Zhang, J. Z. H.; Kouri, D. J., *J. Phys. Chem.*, **1986**, *90*, 6757.
- [2] Zhang, J. Z. H.; Kouri, D. J.; Haug, K.; Schwenke, D. W.; Shima, Y.; Truhlar, D. G., *J. Chem. Phys.*, **1988**, *88*, 2492.
- [3] Baer, M.; Shima, Y., *Phys. Rev. A*, **1987**, *35*, 5252.
- [4] Baer, M., *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*, 3043.
- [5] Shima, Y.; Baer, M., *Phys. Rev. A*, **1986**, *34*, 846; **1989**, *40*, 3571.
- [6] Baer, M., ed., "Theory of Chemical Reaction Dynamics", Vol. 1, CRC Press, Boca Raton, FL, **1985**.
- [7] Porter, P. N.; Karplus, M., *J. Chem. Phys.*, **1964**, *40*, 1105.
- [8] Shima, Y.; Kouri, D. J.; Baer, M., *J. Chem. Phys.*, **1983**, *78*, 6666.
- [9] Diestler, D. J., *J. Chem. Phys.*, **1971**, *54*, 4547.

A New L^2 Translational Basis Set for the Calculation of Reactive Scattering

Hu, Xu-Guang* Cai, Yu-Min

(Department of Chemical Engineering, Xi'an Petroleum Institute, Xi'an, 710061)

Li, Qian-Shu

(Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun, 130023)

Abstract

In the present paper, Shima-Baer's method without a distortion potential is improved by introducing a new L^2 translational basis set in which no adjustable parameters are involved, but only molecular constants of the reactive system are included. The rate of convergence of reaction probabilities with respect to the translational basis functions is faster than before due to the existence of highly decaying factors in basis functions within the nonclassical regions. It is found from calculational results for collinear exchange reaction $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ that the rate of convergence with respect to the translational basis functions is close to that with a distortion potential, and the amount of computer work is obviously saved.