

1003-7713/2005/06-849-7

综 述

量子反应散射理论及其应用*

张 君, 孙孝敏, 蔡政亭**, 冯大诚

(山东大学理论化学研究所, 济南 250100)

摘 要: 用交叉分子束和激光技术能够获得从反应物到产物化学变化过程中全部微观的、动态的知识, 从而把化学反应动力学发展到基元反应的态-态层次. 量子反应散射理论能够对自然定律所容许的所有基元双分子态-态反应作出最完整的描述. 对当前分子反应动力学领域常用的几种量子反应散射理论计算方法, 如含时波包传播法, 紧耦合微分方程法, 散射矩阵变分法及排列通道线性组合-散射波函数法的原理及其应用作简单介绍, 同时对发展动向作出展望.

关键词: 基元化学反应; 态-态反应; 分子反应动力学; 量子反应散射理论

中图分类号: O641.121

文献标识码: A

Quantum Mechanical Reactive Scattering Theories and Their Applications*

Zhang Jun, Sun Xiaomin, Cai Zhengting**, Feng Dacheng

(*Institute of Theoretical Chemistry, Shandong University, Ji'nan 250100*)

Abstract All the microscopic and dynamic information of a chemical change from the reactant to the product can be obtained using the laser and crossed molecular beam techniques. They can yield many interesting physical measurements such as differential reaction cross section, integral reaction cross section, excitation function, quantum state distribution and *et al.* Based on this, the chemical reaction kinetics were developed from the macroscopic to the microscopic elementary state-to-state level. Quantum mechanical reactive scattering theories can give the most complete description of all elementary state-to-state bimolecular reactions allowed by natural law. In this review, several current quantum mechanical reactive scattering methods, such as time-dependent wave packet propagation, closed-coupling differential equation, the S-matrix variational approach and a linear combination of arrangement channels-scattering wavefunction and their applications are given. In addition, further development of the aforementioned theories is also explored.

Key words Elementary chemical reaction, State-to-state change process, Molecular reaction dynamics, Quantum mechanical reactive scattering theories

1 引 言

自上世纪 60 年代发明了交叉分子束装置以来, 化学反应动力学由总包反应的宏观水平逐渐发展到

基元反应的态-态层次, 即用交叉分子束和激光技术获得了从反应物到产物化学变化过程中全部微观的、动态的知识, 例如反应物分子的初始量子态、相对平动速度、轨道角动量、分子相互碰撞的方位、被

* National Natural Science Foundation of China (20573064, 20073024) and the Special Ph D Foundation of Chinese Educational Department (20020422027).

** Corresponding author, Email: zhtcai@sdu.edu.cn. Received 14 June 2005; in final form 15 September 2005.

激发分子的寿命、活化络合物的寿命与构型、总能量在产物各个自由度上的分配、产物的量子态、产物分子的角度分布以及产物分子的相对平动速度等等。交叉分子束技术的发明者 Herschbach、Lee 和 Polanyi 荣获了 1984 年度 Nobel 化学奖。这是化学反应动力学发展史上的一个新的里程碑^[1-4]。与此同时,理论化学家面临着新的挑战。尽管科学界普遍承认,量子反应散射理论能够对基本的自然定律所容许的基元双分子化学反应作出最完整的描述,但是如何将量子反应散射理论发展到对实际化学反应的微观可测量进行有效计算仍是一项艰巨任务。量子反应散射理论的基本思想是在给定的势能面上求解反应体系核运动的 Schrödinger 方程,由方程的解可以得到化学反应的几率、散射截面等诸多动力学信息。由于态-态反应的新实验现象不断被发现,因此量子反应散射理论的发展应该是与时俱进的。理论模拟的功能不仅是诠释实验结果而且能够预言新的实验现象,揭示内在规律并对实验研究提供理论指导^[5-11]。

本工作对当前分子动力学领域常用的几种量子反应散射理论计算方法(包括含时波包传播法,紧耦合微分方程法,散射矩阵变分法和排列通道线性组合-散射波函数法等)及其应用作简要评述,同时对发展动向作出展望。

2 含时波包传播法

含时波包传播法(Time-dependent wave packet propagation, TDWPP)法的目的是求解下述含时 Schrödinger 方程^[12-18]

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi \quad (1)$$

在 Jacobi 坐标下, H 算子写作:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{(J-j)^2}{2\mu_r r^2} + \frac{j^2}{2\mu_r r^2} + V(r, R) + h(r) \quad (2)$$

式中, μ_R 、 μ_r 为折合质量; R 和 r 为平动位移矢量和内坐标矢量; J 和 j 为总角动量和分子角动量; $V(r, R)$ 为体系势函数(即势能面); $h(r)$ 为分子内参考 Hamilton 算子。

选取平动(u_m)及振-转(φ_N 及 Y_{jk})基函数之后, (1)式中的波函数可展开为:

$$\Psi_{N_0 j_0 k_0}^{JM\varepsilon}(r, R, t) = \sum_N \sum_j \sum_k F_{Nvj k, v_0 j_0 k_0}^{JM\varepsilon}(t) \times u_{nvjk}(R) \phi_{vj k}(r) Y_{jk}(r, \hat{R}) \quad (3)$$

M 为 J 在体定系 z 轴的投影; K 为 J 在空定系 z 轴的投影; ε 为宇称; v_0 、 j_0 、 k_0 为初态量子数。

为了获得满足边界条件的波函数,通常采用分裂算子(splitting operator)法、Chebychev 多项式展开法或 Lanczos 方法。例如,采用分裂算子方法,则以 t 时刻的波函数经传播得到 $t + \Delta t$ 时刻的波函数如下:

$$\Psi(t + \Delta t) = e^{-iH_0 \Delta t/2} e^{-iV \Delta t} e^{-iH_0 \Delta t/2} \quad (4)$$

实际上,在选定了初始波包之后,也就是传播(3)式中的展开系数 $F(t)$, 即

$$F(t + \Delta t) = e^{-iH_0 \Delta t/2} e^{-iV \Delta t} e^{-iH_0 \Delta t/2} \quad (5)$$

其中, H_0 为参考 Hamilton 算子; V 为有效势,分别为:

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + h(r) \quad (6)$$

$$V = \frac{(J-j)^2}{2\mu_R R^2} + \frac{j^2}{2\mu_r r^2} + V(r, R) \quad (7)$$

按(5)式传播直至设定的边界,便得到终态波包。再经过一个 Fourier 变换,得到稳态波函数 $\Psi_{v_0 j_0 E}^+$, 最后按下式计算选态反应几率:

$$P_{v_0}^J(E) = \frac{\hbar^2}{\mu_r} \left| \left\langle \Psi_{v_0 j_0 E}^+ \left| \delta(r - r_0) \frac{\partial}{\partial r} \right| \Psi_{v_0 j_0 E}^+ \right\rangle \right| \quad (8)$$

选态反应截面为:

$$\sigma_{v_0}^J(E) = \frac{\pi}{k_{v_0 j_0}^2} \sum_J (2J+1) P_{v_0}^J(E) \quad (9)$$

$\sigma_{v_0}^J(E)$ 为实验可观测量,在交叉分子束实验中可测量到。

经过 Zhang 等人的努力,目前已经可以用 TDWPP 方法精确处理四原子反应体系,并得到满意结果。但处理更复杂(五原子及以上)的体系时,存在许多有待克服的问题,其中最重要的是构造达到化学精度(4.2 kJ/mol)的势能面。一旦此问题得到解决,TDWPP 法会得到很大的推广。此外,现代激光和交叉分子束技术能够揭示态-态反应(即反应物的初量子态选定,产物的末量子态上的布居可分辨),而目前的 TDWPP 法大多应用于计算选态反应。因此,TDWPP 法另一个重要工作是计算态-态几率和态-态截面。这方面的工作正在 Zhang 研究组进行^[16]。Zhang 采用半刚性振转子模型将 TDWPP 法发展到将计算任意复杂的分子反应^[17],韩克利等则将 TDWPP 方法推广到包含多个电子态交叉的非绝热化学反应^[18]。用 TDWPP 法计算 $H + CH_4 \rightarrow H_2$

+ CH₃ 反应几率见图 1^[19].

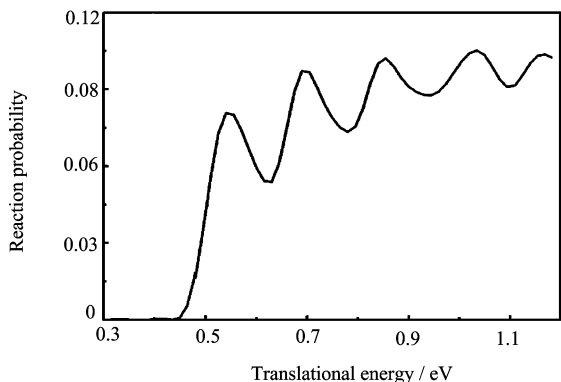


图 1 基态反应 H + CH₄ → H₂ + CH₃ (v = J = 0) 的反应几率随能量的变化曲线

Fig. 1 The energy dependence of reaction probability for the reaction H + CH₄ → H₂ + CH₃ from the initial ground state (v = J = 0)

3 紧耦合微分方程法

与 TDWPP 法不同, 紧耦合微分方程法 (closed coupling differential equation, CCDE) 是一种非含时 Schrödinger 方程解法^[20-25], 即解下述方程:

$$H\Psi = E\Psi \quad (10)$$

Hamilton 算子形式上写作:

$$H = T + V \quad (11)$$

在自然碰撞坐标 (Natural Collision Coordinate, NCC) 中动能算子写作:

$$T = T_{tr} + T_{vib} + T_{rot} + T_{coup} \quad (12)$$

其中

$$T_{tr} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\eta g} \frac{\partial}{\partial S} \frac{g}{\eta} \frac{\partial}{\partial S} \quad (13)$$

$$T_{vib} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{(r-q)^2} \frac{\partial}{\partial q} (r-q)^2 \frac{\partial}{\partial q} \quad (14)$$

$$T_{rot} = T_{st} + T_{asym} + T_{cor} + T_{bend} \quad (15)$$

式中, r, q, s 为自然碰撞坐标; T_{tr}、T_{vib}、T_{rot} 分别为平动、振动和转动算子; T_{coup} 为平动、振动、转动之间的耦合项; T_{st}、T_{asym}、T_{cor}、T_{bend} 分别为对称、非对称、Coriolis 和弯曲转动项。

选定振动和转动基函数 H_{v(r,R)} 和 Y_{jk}(β, θ) 之后, (10) 式的波函数 Ψ 可展开如下:

$$\begin{aligned} \Psi_{vj}^M(\theta, \varphi, x, R, r, \beta) \\ = \frac{1}{rR} \sum_{k=-j}^j D_{kM}^J(\theta, \varphi, x) \times \end{aligned}$$

$$\sum_{v'} \sum_{j'=1,kl}^{\infty} g_{v'j'k'}^{Jvj} (R) H_{v'j'}(r, R) Y_{j'k'}(\beta, \theta) \quad (16)$$

其中, D_{kM}^J 为转动矩阵; g_{v'j'k'}^{Jvj} 为平动波函数 (待求); H_{vj} 为振动基函数, 通常是谐振子函数或 Morse 振子函数; Y_{j'k'} 为转动基函数, 即球谐函数。

将 (16) 代入到 (10) 式, 以 H_{v'j'}^{*}、Y_{j'k'}^{*} 左乘之, 然后作内积, 积分遍及 θ、φ、x、r、β, 则得到平动波函数 g_{v'j'k'}^{Jvj}(R) 所满足的微分方程, 即 CCDE, 写作矩阵形式如下:

$$Sg'' + Dg' + Ug = 0 \quad (17)$$

其中 S 为重叠矩阵; g、g'、g'' 分别为平动波函数及其一、二阶导数。(17) 式的求解很困难。例如对于 A + BC → AB + C 和 AC + B 含有不同的排列通道, 通常是按每一种排列通道由很大的 R, 通过数值传播方式, 直到势能面上的过渡态, 然后在过渡态上实现三种排列通道的匹配, 这是边界条件所要求的。这个过程很费时。直到上世纪 80 年代末, 人们对求解 CCDE 的重点是采取各种近似方法, 如畸变波近似 (Distorted wave approximation, DWA)、J_z 宇恒近似 (J_z-Conservation approximation, J_z-CA) 等。后来 Kuppermann 等对共线反应采取了超球坐标, 之后 Schatz 对三维反应也采取超球坐标法求解。超球坐标是一种 NCC, 可以省去在过渡态鞍点实现匹配的步骤, 从而使得 CCDE 法成为分子动力学的主要方法之一。

不论用何种数值传播方法, 只要解出了 (17) 式, 对 g_{vj↔v'j'0}^J(R) 作渐近分析, 便可由下式解得散射矩阵元 S_{vj↔v'j'0}^J:

$$\begin{aligned} g_{vj↔v'j'0}^J \approx k_{vj}^{-1/2} \left[e^{-i(k_{vj}R_{\alpha} - l\pi/2)} \delta_{v'j'0} \delta_{j'j_0} - \left(\frac{k_{vj}}{k_{v'j'}} \right)^{1/2} S_{vj↔v'j'0}^J(E) e^{i(k_{v'j'}R - l'\pi/2)} \right] \quad (18) \end{aligned}$$

由散射矩阵元 S_{vj↔v'j'0}^J(E), 按下式计算 (v₀j₀) → (vj) 态-态反应几率:

$$P_{vj↔v'j'0}^J(E) = |S_{vj↔v'j'0}^J|^2 \quad (19)$$

式中, k_{vj}、k_{v'j'} 为末态和初态波数; J 为总角动量子数。

用 CCDE 法几乎研究了全部单原子-双原子分子反应, 如 H + H₂、F + H₂、Cl + H₂、H + O₂ 等^[20-25]。

目前, 用超球坐标解 CCDE 的方法也已推广到含多个电子态的非绝热反应^[25], 但其中引入了某些近似。图 2 是 Kuppermann 等在超球坐标下计算 I + HI → IH + I 反应的几率^[23]。容易看到, 几率峰很尖

锐,表明散射共振态的寿命很长.

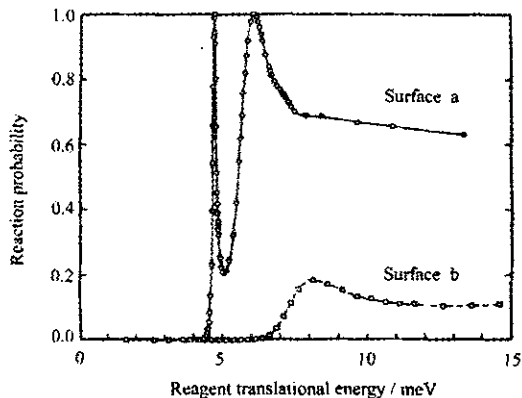


图2 在两个相似的势能面(a和b)上得到的共线交换反应 $I + HI(v=0) \rightarrow IH(v'=0) + I$ 的量子力学反应几率 P_{00}^R 随初始平动能的变化曲线

Fig. 2 Quantum mechanical probabilities P_{00}^R for the collinear exchange reaction $I + HI(v=0) \rightarrow IH(v'=0) + I$ on two similar potential energy surfaces (a and b) as functions of initial relative translational energy

4 散射矩阵变分法

Miller 的散射矩阵变分法(S-matrix Variational method)^[26-35]是在 Kohn 变分法的基础上发展起来的. Kohn(曾因发展了密度泛函理论 DFT 而与 Pople 分享了 1998 年度的 Nobel 化学奖)将量子力学的变分原理推广到原子间碰撞(散射)的情形,实现了用代数方程方法直接求解散射体系 Schrödinger 方程.

Miller 则对原子-分子反应碰撞体系推广和发展了 Kohn 的变分方案,得到了态-态反应的几率、截面等动力学信息. Miller 提出了如下的泛函变分:

$$S_{n_1 n_2}^{\alpha_1 \alpha_2}(\tilde{\Psi}) = \text{ext} \left\{ C_{ln_1 n_2}^{\alpha_1 \alpha_2} + \frac{i}{\hbar} \langle \tilde{\Psi}_{n_1 n_2} | H - E | \tilde{\Psi}_{\alpha_1 \alpha_2} \rangle \right\} \quad (20)$$

其中, $C_{ln_1 n_2}^{\alpha_1 \alpha_2}$ 为常数; $\tilde{\Psi}$ 为试探波函数; α_i 为通道指数; n_i 为内量子数; H 为体系的 Hamiltonian 算符; E 为总能量且在碰撞过程中为指定值; ext 为求极值符号. 很显然,这里变分的结果是直接求出散射矩阵元 $S_{n_1 n_2}^{\alpha_1 \alpha_2}$, 而不是求波函数,这一点与量子化学上通过变分确定波函数和本征能是不同的.

对 $A + BC$ 反应体系而言,共有 $A + BC$ 、 $AB + C$ 及 $AC + B$ 三种不同的排列通道,当选定了符合边界条件的基组 u (平动)、 ϕ (内态波函数即振-转波函数)之后,用以展开(20)式中的试探波函数 $\tilde{\Psi}$,即:

$$\tilde{\Psi}_{\alpha_1 n_1} = -u_{l\alpha_1 n_1} \varphi_{\alpha_1 n_1} + \sum_{\alpha' l' n'} u_{\alpha' l' n'} \varphi_{\alpha' n'} C_{ln_1 n_2}^{\alpha_1 \alpha_2} \quad (21)$$

$$\tilde{\Psi}_{\alpha_2 n_2} = -u_{l\alpha_2 n_2} \varphi_{\alpha_2 n_2} + \sum_{\alpha' l' n'} u_{\alpha' l' n'} \varphi_{\alpha' n'} C_{l' n_2}^{\alpha_1 \alpha_2} \quad (22)$$

经过变分确定了式(21)及(22)中的展开系数 $C_{ln_1 n_2}^{\alpha_1 \alpha_2}$ 及 $C_{l' n_2}^{\alpha_1 \alpha_2}$, 便得到了散射矩阵元 $S_{n_1 n_2}^{\alpha_1 \alpha_2}$, 写成矩阵形式如下:

$$S = \frac{i}{\hbar} (M_{00} - M_0^T M^{-1} M_0) \quad (23)$$

$$M_{00} = \langle u_{0\alpha_2 n_2} \varphi_{\alpha_2 n_2} | H - E | u_{0\alpha_1 n_1} \varphi_{\alpha_1 n_1} \rangle \quad (24)$$

$$M_0 = \langle u_{l\alpha n} \varphi_{\alpha n} | H - E | u_{0\alpha' n'} \varphi_{\alpha' n'} \rangle \quad (25)$$

$$M = \langle u_{l\alpha n} \varphi_{\alpha n} | H - E | u_{l'\alpha' n'} \varphi_{\alpha' n'} \rangle \quad (26)$$

$$l, l' = 1, 2, \dots, N$$

在实际计算中,将实部虚部分离开来更方便,虚部来自平动及转动基函数,因此,(23)式又可写为:

$$S = \frac{i}{\hbar} (B - C^T B^{*-1} C) \quad (27)$$

$$B = M_{00} - M_0^T M^{-1} M_0 \quad (28)$$

$$C = M_{10} - M_0^{*T} M^{-1} M_0 \quad (29)$$

$$M_{10} = \langle u_{l\alpha n} \varphi_{\alpha n} | H - E | u_{0\alpha' n'} \varphi_{\alpha' n'} \rangle \quad (30)$$

Zhang 将上述方法程序化,给出了 $H + H_2$ 、 $D + H_2$ 、 $F + H_2$ 等反应体系的成功算例^[30,31]. 在当时的分子反应动力学学术界引起普遍关注和高度评价^[32], 认为 S 矩阵变分法使一度平淡的量子反应散射学术研究又趋活跃起来. S 矩阵变分法不仅用来处理原子-双原子分子反应,而且在简化模型下可以处理气-固表面化学反应. 我们则将其推广到两电子态势能面体系^[33-35], 用以计算了 $M + I_2 \rightarrow M^+ + I_2^-$ ($M = Na, K, Cs$) 离子对生成反应. 图 3 是 Zhang 等用 S 矩阵变分法计算 $F + H_2$ 反应的几率曲线^[30], 与 $I + IH$ 体系相比,几率峰要宽的多,因而散射共振态的寿命很短. 这些重要的理论结果已被实验所证实.

5 排列通道线性组合-散射波函数方法

S 矩阵变分法是对反应和非反应散射矩阵元直接变分获得确定的散射矩阵,并且可以表达为解析形式. 因此自然地包含了边界条件,而不是像 CCDE 方法那样,需要在过渡区的边界上实现匹配. 但是,变分也是一项繁琐的工作,再者,Miller 在变分过程中为了消除奇异点,人为规定了左矢是右矢的转置而不共轭的限定,而这并不是量子力学基本原理所要求的. 邓从豪曾在分析 S 矩阵变分法的基础上提

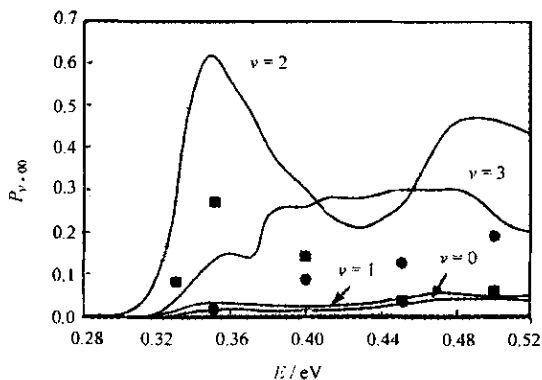


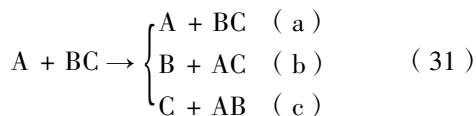
图 3 总角动量 $J=0$ 时 $F + H_2$ 的反应几率随总能量的变化曲线

Fig. 3 Reaction probabilities of $F + H_2$ reaction for total angular momentum $J = 0$, as a function of total energy

出了排列通道线性组合-散射波函数方法(LCAC-SW)方法^[36-45],其大概如下:

反应散射体系的波函数与量子化学上的分子轨道具备相似性和区别,相似性是指分子轨道(MO)可用原子轨道线性组合来表示,即LCAO-MO;散射体系波函数(SW)可用散射体系的包含反应的和非反应的排列通道线性组合来获得,即LCAC-SW.区别在于LCAO-MO的组合系数和分子体系的本征能需要解久期方程同时得到,而在LCAC-SW中,反应体系的总能量 E 是给定的,不是久期方程的根,从而组合系数的获得也不需要变分步骤.

对 $A + BC$ 反应散射体系,可能的排列通道为:



根据LCAO-MO与LCAC-SW的相似性和区别,SW可写为:

$$\Psi = u_{0an}(r_\alpha)\varphi_{an}(R_\alpha) + \sum_{\alpha'l'n'} C_{\alpha'l'n'} u_{\alpha'l'n'}(r_{\alpha'})\varphi_{\alpha'l'n'}(R_{\alpha'}) \quad (32)$$

$l' \neq 0, \alpha' = a, b, c$

反应散射体系的 Schrödinger 方程为:

$$H\Psi = E\Psi \quad (33)$$

式中 H 有三种表达式:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_\alpha} \nabla_\alpha^2 + H_\alpha(R_\alpha) + V_\alpha(r_\alpha, R_\alpha) \quad (34)$$

$\alpha = a, b, c$

m_α 为入射原子质量; r_α 为原子到分子质心的位移矢量; R_α 为双原子分子内原子间距矢量; H_α 为双

原子分子 Hamiltonian 算符; V_α 为原子与双原子分子间作用势. 三种排列通道的 H 彼此等价并通过动力学角的转动而互相转化. E 为反应散射体系的总能量,随输入而给定,并不是求解(33)式而得到的本征值.

将式(32)代入式(33),两边同乘以 $u_{\alpha'n'l'}^* \varphi_{\alpha'n'l'}^*$, 对 r_α, R_α 积分,得到:

$$-\langle \alpha'n'l'' | H - E | \alpha n 0 \rangle = \sum_{\alpha'n'l'} C_{\alpha'n'l'} \langle \alpha'n'l'' | H - E | \alpha'n'l' \rangle \quad (35)$$

$l', l'' = 1, 2, \dots, N$

由于 α'' 与 α' 及 n'' 与 n', l'' 与 l' 取值范围相同,因此,(35)式是关于 $C_{\alpha'n'l'}$ ($l' \neq 0$) 的联立代数方程,写成矩阵形式为:

$$-M_0 = MC \quad (36)$$

$$M = \langle \alpha'n'l' | H - E | \alpha n l \rangle \quad (37)$$

$$M_0 = \langle \alpha'n'l' | H - E | \alpha n 0 \rangle$$

由 C 可以求得开通道组合系数 $C_{\alpha n l}$, 并且可以证明其与 Miller 的 S 矩阵元的关系为:

$$C_{\alpha'n'l'} = -S_{\alpha'n'l' \leftarrow \alpha n}^J \quad (38)$$

由上面的分析可见,LCAC-SW方法与S矩阵变分法得到了相同的结果(二者之差负号,计算反应几率时则完全相同),但省去了变分步骤,又不需要限定“左矢是右矢的转置而不共轭”.我们在各种模型势和从头算势能面上用LCAC-SW方法研究 $H + H_2$ 、 $F + H_2$ 等体系,得到了满意的结果,之后又将其推广到离子对生成反应的两电子态耦合体系.实际结果表明LCAC-SW方法是可行的,尤其是对非绝热反应及反应散射共振态的研究,结果是满意的.图4是我们用LCAC-SW方法计算 $Na + I_2 \rightarrow Na^+ + I_2^+$ 离子对生成几率的结果^[42],表明在电子传输过程中也会出现散射共振态.散射共振态已成为化学反动力学领域的重要研究课题.

6 展 望

TDWPP是一种求解含时 Schrödinger 方程的方法,其他三种方法则是求解非含时 Schrödinger 方程的方法.这些方法各具特点,在求微观反应动力学量方面有着相同的功能.上述方法的成功在很大程度上依赖于势能面的精确度,势能面的构造可以认为是制约量子反应散射理论发展的一个瓶颈,近年来随计算机软硬件技术及计算方法的发展已经有了很大进展^[46].对量子反应散射动力学方法的本身而

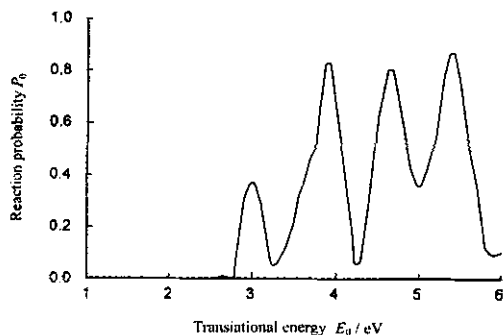


图4 共线反应 $\text{Na} + \text{I}_2(0) \rightarrow \text{Na}^+ + \text{I}_2^+$ 的选态反应几率 P_0 随初始动能的变化曲线

Fig. 4 The selected-state reaction probability P_0 for the collinear $\text{Na} + \text{I}_2(0) \rightarrow \text{Na}^+ + \text{I}_2^+$ system as a function of initial relative translational energy

言,一个重要的发展方向是研究多原子分子的反应动力学,担当此项重任的是 TDWPP 方法,四原子反应已经较为普遍,也有研究五原子、六原子甚至七原子反应的工作^[47]。

另外,近年来交叉分子束和飞秒化学实验技术的另一项重大进展,是直接地观测到化学反应的散射共振态^[48]以及反应中的电子非绝热效应^[49],这就向量子反应散射理论提出新的挑战,一方面需要在势能面构造尤其是鞍点附近的精细结构研究方面作出努力,另一方面量子反应散射计算需要包括多个电子态以及旋轨耦合项等。只有比以往的散射计算方法考虑得更全面更细致,并发展新的计算方法(例如边文生教授提出了在超球坐标下优化相空间的方法^[50],很有可能对势能面和量子反应散射计算带来实质性的变革),才能达到从理论和实验两个方面更深入更全面地揭示化学反应微观机理和速率过程,并推动化学反应动力学发展到一个新水平。

参 考 文 献

- [1] Herschback D R. *Pure & Appl. Chem.*, 1976, **47**: 61
- [2] Sparks R K, Hayden C C, Shobatake K, Neumark D N, Lee Y T. In "Horizons of Quantum Chemistry", Ed. by Fukui K, Pullman B, Reidel D. Publishing Corp., Boston, 1980. 91
- [3] Carrington T, Polanyi J C. *Chem. Kinetics*, Ed. by Polanyi J C, Butterworth, London, 1972.
- [4] Bernstein R B. *Chemical Dynamics via Molecular Beam and Laser Technologies*, Clarendon Press, London, 1982. Chapt. 2 - 7
- [5] Schatz G C, Mark A, Ratner, *Quantum Mechanics in Chemistry* Ed. by Schatz G C, Dover Publications, New York, 2001. Chapt. 8
- [6] Schatz G C. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1988, **39**: 317
- [7] Miller W H. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1990, **41**: 245
- [8] Skodje R T. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1993, **44**: 145
- [9] Levine R D, Bernstein R B. *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity*, Oxford Univ. Press, New York, 1987. Chapt 2 - 5
- [10] Zhang J Z H. *Theory and Application of Quantum Molecular Dynamics*, World Scientific Inc., Singapore, 1998. Chapt 2 - 6
- [11] Eyring H, Lin S H, Lin M C. *Basic Chemical Kinetics*, Plenum Press, New York, 1980. Chapt 3 - 5
- [12] Zhang D H., Zhang J Z H. *Time-dependent Quantum Dynamics for Gas-phase and Gas-surface Reaction*, in "Dynamics of Molecules and Chemical Reaction", Ed. by Wyatt R E, Zhang J Z H. Marcel Dekker, Inc., New York, 1996. 231
- [13] Zhang J Z H. *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**: 324
- [14] Zhang J Z H. *Comput. Phys. Commun.*, 1991, **63**: 28
- [15] Zhang J Z H, Zhang D H. *Theor. Chem. Acc.*, 2000, **103**: 300
- [16] Zhang D H, Collins M A, Lee S Y. *Science.*, 2000, **290**: 961
- [17] Zhang J Z H. *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**: 3929
- [18] Zhang Y (张岩), Xie T X (解廷献), Han K L (韩克利). *Time-dependent Quantum wave Packet Calculation for Nonadiabatic $F(^2P) + H_2$ Reaction* (用含时波包法研究 $F(^2P) + H_2$ 反应的自旋轨道效应), The 8th National Conference on Chemical Reaction Kinetics, Lushan, 2003 (江西庐山第八届全国化学动力学会议), 2003. 181
- [19] Wang M L, Li Yimin, Zhang J Z H. *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**: 1802
- [20] Wyatt R E. *Direct-mode Chemical Reactions I: Methodology for Accurate Quantal Calculations*, in "Atom-molecule Collision Theory", Ed. by Bernstein R B. Plenum Press, New York, 1979. Chapter 14
- [21] Schatz G C, Kuppermann A. *J. Chem. Phys.*, 1975, **62**: 2502
- [22] Schatz G C, Kuppermann A. *J. Chem. Phys.*, 1976, **65**: 4642
- [23] Kaye J A, Kuppermann A. *Chem. Phys. Lett.*, 1981, **77**: 573
- [24] Schatz G C. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**: 7522
- [25] Schatz G C, McCabe P, Connor J N L. *Faraday Discuss.*

- 1998, **110**: 139
- [26] Kohn W. *Phys. Rev.* , 1948, **74**: 1763
- [27] Miller W H. *J. Chem. Phys.* , 1969, **50**: 407
- [28] Miller W H. *J. Chem. Phys.* , 1987, **86**: 6217
- [29] Zhang J Z H, Miller W H. *J. Chem. Phys.* , 1989, **91**: 1528
- [30] Zhang J Z H, Miller W H. *J. Chem. Phys.* , 1988, **88**: 4549
- [31] Zhang J Z H, Miller W H. *Chem. Phys. Lett.* , 1987, **140**: 329
- [32] Menslopoulos D E, Wyatt R E. *Chem. Phys. Lett.* , 1989, **159**: 123
- [33] Deng C H (邓从豪), Cai Z T (蔡政亭), Feng D C (冯大诚). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1990, **3**: 291
- [34] Feng D C, Mu Y G, Cai Z T, Deng C H. *Acta Chin. Sin.* , 1998, **56**: 943
- [35] Feng D C, Cai Z T, Deng C H. *Acta Chin. Sin.* , 1998, **56**: 956
- [36] Deng C H, Feng D C, Cai Z T. *Science in China*, 1994, **37**: 330
- [37] Cai Z T, Mu Y G, Deng C H. *Chin. Sci. Bul.* , 1996, **41**: 221
- [38] Lu W C, Deng C H. *Chin. J. Chem.* , 1996, **19**: 498
- [39] Lu W C, Cai Z T, Deng C H. *Science in China B*, 1998, **41**: 309
- [40] Lu W C, Cai Z T, Deng C H. *Chin. J. Chem.* , 1998, **16**: 317
- [41] Ma W Y, Cai Z T, Deng C H. *Chem. Phys. Lett.* , 1999, **304**: 121
- [42] Ma W Y, Cai Z T, Deng C H. *Chem. Phys. Lett.* , 1999, **304**: 117
- [43] Cai Z T, Kang C M, Qi C S, Feng D C. *Chin. J. Chem.* , 2001, **19**: 1033
- [44] Cai Z T, Ma W Y, Sun X. M, *et al.* *J. Chin. Chem. Soc.* , 2003, **50**: 703
- [45] Sun X M, Cai Z T, Feng D C, Bian W S. *Canada J. Chem.* , 2004, **82**: 1216
- [46] Bian W S, Werner H J. *J. Chem. Phys.* , 2000, **112**: 220
- [47] Zhang D H. Time-dependent Wave Packet Calculation for Polyatomic Reaction System, in “7th Chinese Conference on the Chemical Kinetics”, Lushan, Jiangxi Province, 2004. 1
- [48] Schatz G C. *Science* , 2000, **288**: 1599
- [49] Alexander MH, Capenchi G, Werner H J. *Science* , 2002, **296**: 715
- [50] Bian W S. Optimized Phase-space Approach in Super Spherical Coordinate and Its Applications, in “Advance Conference on Theoretical and Computational Chemistry of Chinese Scientific Academic”, Dalian, 2004. 14