

目 录

| | | |
|------------|---------------------|-----|
| 第一章 | 基本概念 | 1 |
| 1-1 | 绪言 | 1 |
| 1-2 | 散射实验 | 2 |
| 1-3 | 散射截面 | 6 |
| 1-4 | 实验室坐标系和质心坐标系 | 9 |
| 第二章 | 位能面的计算 | 13 |
| 2-1 | 位能面的概念 | 13 |
| 2-2 | 变分原理 | 20 |
| 2-3 | 组态波函数的构成 | 25 |
| 2-4 | 自治场方法 | 33 |
| 2-5 | 多中心积分 | 43 |
| 第三章 | 反应途径解析 | 58 |
| 3-1 | 反应坐标 | 58 |
| 3-2 | 能量梯度方法 | 65 |
| 3-3 | 轨道积分导数 | 76 |
| 3-4 | 对称性规则 | 84 |
| 第四章 | 弹性散射 | 92 |
| 4-1 | 运动分离 | 92 |
| 4-2 | 自由粒子的运动 | 94 |
| 4-3 | 中心力场的散射 | 104 |
| 4-4 | 非中心力场的散射 | 111 |
| 4-5 | 散射截面的计算 | 119 |

| | | |
|------------|--------------------------|------------|
| 4-6 | 散射过程的量子效应 | 124 |
| 第五章 | 激发散射 | 142 |
| 5-1 | 运动分离 | 142 |
| 5-2 | 角动量的耦合 | 146 |
| 5-3 | 旋转变换 | 161 |
| 5-4 | 转动激发 | 178 |
| 5-5 | 振转激发 | 194 |
| 第六章 | 反应散射的微分方程方法 | 211 |
| 6-1 | 运动分离 | 211 |
| 6-2 | 共线反应系统 | 219 |
| 6-3 | 三维反应系统 | 231 |
| 第七章 | 反应散射的积分方程方法 | 264 |
| 7-1 | 形式理论 | 264 |
| 7-2 | 算子方程 | 279 |
| 7-3 | 反应散射 | 290 |
| 第八章 | 速率理论基础 | 307 |
| 8-1 | 跃迁几率和速率 | 307 |
| 8-2 | 微观速率常数 | 317 |
| 8-3 | 广义Ehrenfest定理 | 328 |
| 8-4 | 宏观速率常数 | 336 |

第一章 基本概念

1-1 绪言

众所周知，化学动力学是物理化学的重要组成部分。化学动力学的任务是研究化学反应的机理和速度，以及浓度、温度和催化剂等宏观因素对反应机理和速度的影响。化学动力学问世100多年来，虽然已经取得了很大的成就，但与化学热力学相比较，化学动力学理论无论是在严谨性和普遍性方面，都远没有达到完善的地步。

这种困难的产生是有其深刻的理论根源的。如果说化学热力学理论的基础，即热力学三个定律是从大量宏观现象归纳总结出来的经验规律，它不涉及物质的微观结构，却可以处理化学反应的方向和限度这类在理论和实践上都具有重大意义的问题。而对于化学动力学来说，目前还没有类似于热力学定律这样普遍化的，关于速率过程的一般性宏观唯象理论，所以化学动力学的理论基础就必须建立在物质的微观理论之上。

分子反应动力学是在分子水平上研究化学反应过程的一门科学。分子反应动力学的出现，使人们第一次有可能从实验和理论上去研究和揭示化学反应的基本规律，深化对于化学反应本质的了解。近20年来，随着分子束技术的发展和完善，大型高速电子计算机的普及和推广，使得分子反应动力

学取得了迅速的进步。迄今为止，分子反应动力学的研究工作所取得的成就，已使得人们对于化学反应过程的认识发生了从宏观到微观，从定性到定量，从静态到动态的根本性变革。

分子反应动力学是一门新兴学科。它的实验方法和检测手段涉及到许多当代新技术和新设备，而它的理论研究工作与物理和化学的若干近代理论方法有着非常密切的联系。

分子反应动力学是一门边缘学科。它所研究的基元物理化学过程是物理和化学工作者共同关心的课题，分子反应动力学从这些学科中汲取方法和手段，反过来又促进了它们的发展和交汇。

分子反应动力学也是一门应用前景非常广泛的学科。许多当代科学的重要课题，例如大气和环境的污染与防治，新型能源的开发与研制，分子光合作用机理研究与应用，分子催化与分子设计等为分子反应动力学提供了广阔的用武之地，而分子反应动力学又为这些研究课题提供了必须的理论工具。

由于以上特点，分子反应动力学已成为当代科学中一个引人注目和十分活跃的研究领域。华裔科学家李远哲教授等人由于在分子反应动力学方面开创性的工作以及所作出的杰出贡献而荣获1986年诺贝尔化学奖。

1-2 散射实验

从量子力学的观点来看，为了确定分子的状态，必须指定分子的平动、转动、振动和电子运动的量子状态。从具有确

定量子态的反应物分子反应而生成具有确定量子态产物分子的过程称为“态-态反应”。态-态反应的速率和机理的研究是分子反应动力学的中心内容。

从实验上研究态-态反应包括反应物的初态选择，分子碰撞过程和产物的终态分析。即首先制备具有确定的平动、转动、振动和电子量子态的反应物分子，然后实现具有确定选态的反应物分子间的单次碰撞，最后检测碰撞后生成的产物分子的角度分布和能量分布，获得态-态反应的全部信息。图1-1给出了一个典型的交叉分子束实验的示意图。

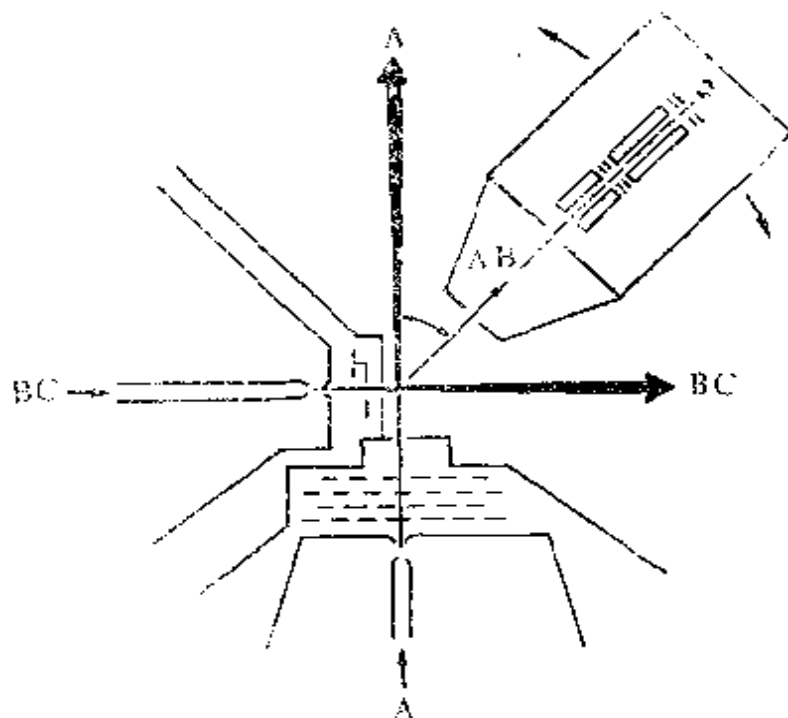


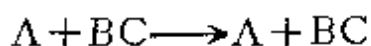
图 1-1 交叉分子束实验示意图

在束源中产生出的气态原子或分子，采用直接加热、低压放电和激光辐射等方法，可以激发原子或分子，使其发生转动、振动和电子态的跃迁，形成具有一定平动速度分布和

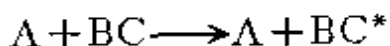
内部状态分布的气体，并从束源喷出。经过选择装置对其平动、转动、振动和电子态进行选择，并对其运动方向进行准直而形成一束速度相同、内态确定且单向运动的低密度粒子束。由两个束源产生的两种粒子束，以相互垂直的方式射向散射室，在散射中心相交并且有部分粒子发生碰撞。发生碰撞的粒子以散射中心为原点呈球形散开，而未发生碰撞的粒子沿入射方向继续向前运动。检测器可在以散射中心为原点的球面上任意移动，因而可以收集到从散射中心按任意角度射出的粒子，并对粒子的密度、化学组成、平动速度和内部状态进行分析。为了避免粒子间的多次碰撞，整个分子束实验装置被放置于一个高真空系统之中。

在散射中心发生了碰撞的粒子，可能出现几种不同的结果，以原子A和双原子分子BC碰撞为例，可能的结果为

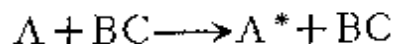
①弹性散射 原子A和分子BC在碰撞之后，它们各自的内部状态和化学组成不变，相对运动速度的大小不变，相对运动速度的方向发生了变化，表示为



②激散发射 原子A和分子BC在碰撞之后，它们的相对运动速度大小和方向都发生了变化，内部状态也发生了变化，例如碰撞导致了转动、振动和电子态的激发及跃迁，但化学组成没有变化。激散发射又称为非弹性散射，表示为

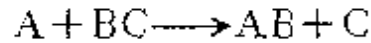


或



或 $A + BC \longrightarrow A^* + BC^*$

③反应散射 原子A和分子BC在碰撞之后，不但它们的相对运动速度和内部状态都发生了变化，而且化学组成也发生了变化，例如原子间的重新组合或分子解离。反应散射又称为重排散射，表示为



或 $A + BC \longrightarrow AC + B$

或 $A + BC \longrightarrow A + B + C$

在散射实验中，把体系中原子间不同的组合方式称为“道”。以原子A和分子BC系统为例，一共存在四种不同的道，即A+BC，B+AC，C+AB，A+B+C。而在每个道中，在体系总能量守恒的前提下，能量在各种运动形式上的分配还有多种不同的方式可供选择，而每一种分配方式称为一个“态”。以道A+BC为例，原子A的电子能量，分子BC的振动、转动和电子能量，以及A相对于BC运动的平动能量之和称为系统总能量。在总能量不变条件下，上述的各种运动形式的能量还可以在一定范围内取若干的不同值，因而一个道还包括了许多不同的态。

散射过程可以看成是一个具有确定的道和态的系统在发生相互作用之后，跃迁到了另一个确定的道和态。按照道和态的观点分类，可以说弹性散射是一种单道单态过程，激发散射是一种单道多态过程，反应散射过程是一种多道多态过程。与量子力学中其它跃迁现象类似，碰撞导致的跃迁过程能否实现，为一系列守恒定律所限制。这些守恒定律包括电荷守恒，宇称守恒，对称性守恒，总质量守恒，总能量守恒

和总角动量守恒。对于确定的初道和初态，为守恒定律所允许的终道和终态称为对于给定的初道和初态是开放的，反之则称为是闭合的。

1-3 散射截面

散射实验所获得的最重要的物理量是散射截面，其意义为：在若干次具有相同的初始条件下进行的碰撞过程中，某种类型的碰撞发生的次数与总碰撞次数之比，或者说是某类散射结果在总散射实验中发生的几率。

下面以原子A和分子BC的散射实验为例，导出散射截面的表达式。我们选择一坐标系OXYZ，让原点O与散射中心重合，而原子束A以相对速度

$$\vec{v} = \vec{v}_A - \vec{v}_{BC} \quad (1-1)$$

从Z轴的负方向向散射中心运动。分子BC静止地位于散射中心，并且假定在散射过程中，在位于散射中心的体积元内，分子BC的粒子密度保持不变。原子A与分子BC在散射中心相遇，部分原子与分子发生了碰撞，这些碰撞包括弹性碰撞，激发碰撞和反应碰撞，另一部分未与分子碰撞的原子沿Z轴继续前进，由各种类型的碰撞所形成的处于不同的道和态的粒

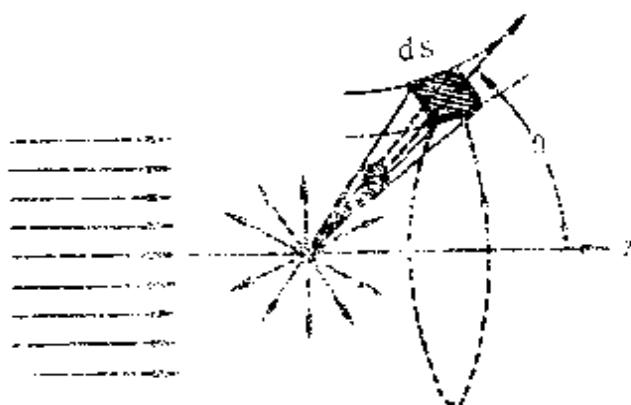


图 1-2 粒子散射示意图

子，以散射中心为原点呈球形散开。图1-2是一个典型的粒子散射示意图。

粒子流强度定义为：单位时间内通过单位面积的粒子数。对于入射原子束A，流强度为

$$I_A = n_A v \quad (1-2)$$

其中 n_A 是入射束的密度， v 是相对运动速度，所以入射束粒子流强度等于单位时间内，通过与入射束运动方向垂直的面积元 $d\sigma$ 的粒子数。单位时间内，散射到球面积元 dS 上具有确定的终道和终态的粒子数 dn 应与 dS 成正比，而与 dS 到散射中心的距离 r 的平方成反比。因为球面积元 dS 与其所对球心张成的立体角 $d\Omega$ 有关系

$$dS = r^2 d\Omega \quad (1-3)$$

所以 dn 与 $d\Omega$ 成正比，同时 dn 还应与入射粒子束流强度 I_A 成正比，这样就有

$$dn = q(\theta, \varphi) I_A d\Omega \quad (1-4)$$

这里用 $q(\theta, \varphi)$ 来表示这个比例关系中的比例系数，它是被散射粒子出射角度的函数。当入射束粒子流强度固定时，单位时间内散射到 (θ, φ) 方向的粒子数 dn 由 $q(\theta, \varphi)$ 决定， $q(\theta, \varphi)$ 的量纲由(1-4)中各量的量纲决定。因为

$$[dn] = [\text{粒子数}] \cdot [\text{时间}]^{-1}$$

$$[I_A] = [\text{粒子数}] \cdot [\text{面积}]^{-1} \cdot [\text{时间}]^{-1}$$

$$[d\Omega] = [\text{立体角}]$$

所以 $q(\theta, \varphi)$ 的量纲为 $[\text{面积}] \cdot [\text{立体角}]^{-1}$ ，记为

$$q(\theta, \varphi) = d\sigma/d\Omega \quad (1-5)$$

将 $q(\theta, \varphi)$ 对所有散射方向积分, 有

$$\sigma = \int q(\theta, \varphi) d\Omega = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi q(\theta, \varphi) \sin\theta d\theta d\varphi \quad (1-6)$$

明显地, σ 具有面积的量纲。我们称 σ 为散射截面, 而把 $q(\theta, \varphi)$ 称为散射微分截面。

根据散射微分截面可以作出一种密度—速度—角度分布图

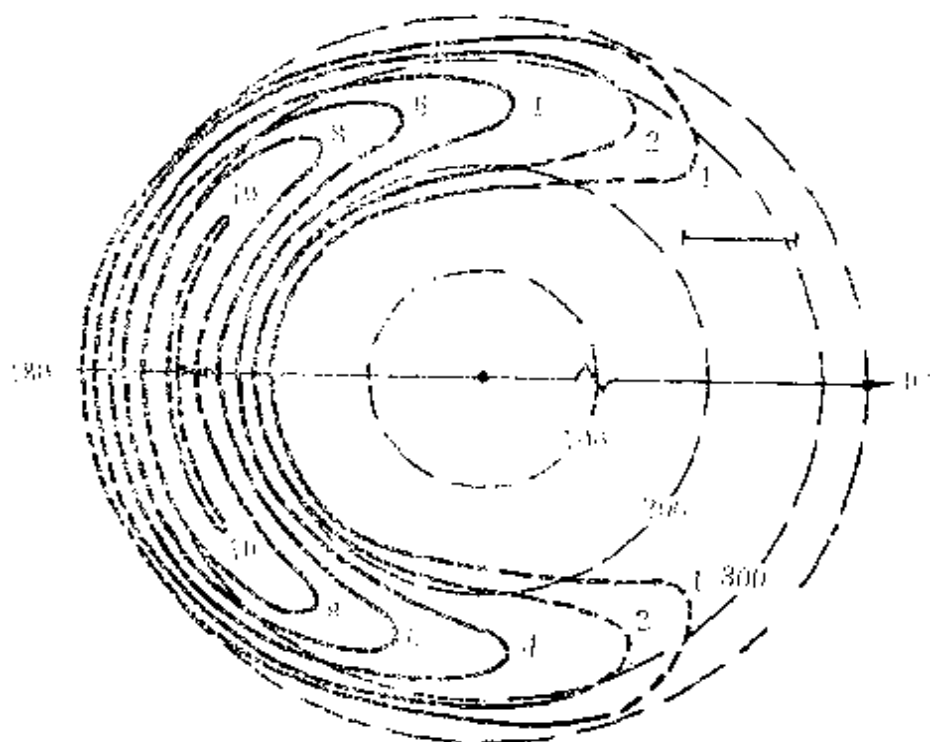


图 1-3 密度—速度—角度分布图

以反应散射 $A + BC \rightarrow AB + C$ 为例, 图中的角度表示出射的产物分子AB, 相对于入射的反应物原子A入射方向的散射角 θ , 虚线同心圆表示产物分子AB的平动速度, 它的标度是从内到外逐渐增大, 图中的等值线表示产物分子AB的密度。散射过程的能量守恒关系为

$$E_T = \varepsilon_{tr} + \varepsilon_{int} = \varepsilon'_{tr} + \varepsilon'_{int} + \Delta E \quad (1-7)$$

E_T 是总能量, ε_{tr} 和 ε_{int} 分别表示反应物的相对运动平动能和内部能量, ε'_{tr} 和 ε'_{int} 分别表示产物的相对运动平动能和内部能量, ΔE 表示分子AB与分子BC的解离能的差值。如果反应物的 ε_{tr} 和 ε_{int} 是已知的, 并且由散射实验测出了产物的相对运动速度, 则可以根据能量守恒关系计算出产物的内部能量, 这样我们就可以从密度—速度—角度图获得产物分子AB的密度分布, 角度分布, 速度分布和内态分布。

散射截面是分子反应动力学的一个基本概念, 它包括了分子碰撞过程的全部信息, 从实验中测量散射截面和从理论上计算散射截面是分子反应动力学研究的中心内容, 而散射截面也是联系实验工作和理论工作的桥梁。

1-4 实验室坐标系和质心坐标系

微分散射截面的实验测量, 通常是在实验室坐标系中进行的, 在这个坐标系中, 观察者被认为是静止的。微分散射截面的理论计算通常是在质心坐标系中完成的, 在这个坐标系中, 观察者随系统质心运动。为了进行实验和理论工作的比较, 必须建立两种坐标系之间的关系。

如前所述, 散射截面代表某类散射事件, 在总散射事件中发生的几率, 它是一个可测物理量, 不随坐标系的选择而改变, 因此有

$$\sigma = \int q_L(\theta_L, \varphi_L) d\Omega_L = \int q_C(\theta_C, \varphi_C) d\Omega_C \quad (1-8)$$

其中 q_L 和 q_C 分别表示实验室坐标系和在质心坐标系的微分

散射截面， $d\Omega_L$ 和 $d\Omega_C$ 分别表示在实验室坐标系和质心坐标系的立体角元。由(1-8)可以得出

$$q_L(\theta_L, \varphi_L) d\Omega_L = q_C(\theta_C, \varphi_C) d\Omega_C \quad (1-9)$$

或 $q_L(\theta_L, \varphi_L) = q_C(\theta_C, \varphi_C) |\partial\Omega_C/\partial\Omega_L| \quad (1-10)$

式中 $|\partial\Omega_C/\partial\Omega_L|$ 是从质心坐标系到实验室坐标系的Jacobi变换因子，(1-10)给出了在两个坐标系中微分散射截面之间的关系。

根据微分散射截面的定义，它是碰撞前某种入射粒子运动方向，与碰撞后某种出射粒子运动方向之间的夹角的函数的函数。如果规定入射粒子是沿坐标系的 z 轴正向运动，则微分散射截面就是出射粒子运动方向立体角的函数。因此要确定在实验室坐标系和质心坐标系中微分散射截面的关系，首先需要确定某种出射粒子在两个坐标系中运动方向立体角之间的关系。这种关系的确定需要应用Newton矢量图。见图1-4。

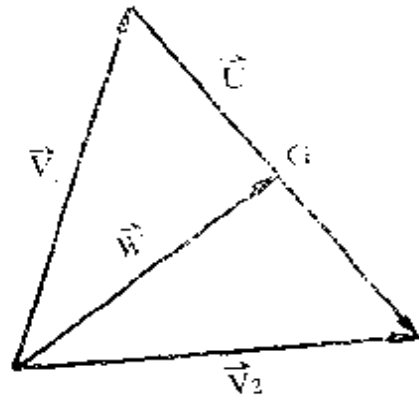


图 1-4 Newton矢量图

图中 \vec{V}_1 和 \vec{V}_2 分别表示两个碰撞粒子在实验室坐标系的运动速度， \vec{W} 和 \vec{U} 分别表示两个碰撞粒子在质心坐标系的质心速度和相对速度，它们与 \vec{V}_1 和 \vec{V}_2 的关系为

$$\vec{W} = (m_1 \vec{V}_1 + m_2 \vec{V}_2) / (m_1 + m_2) \quad (1-11)$$

$$\vec{U} = \vec{V}_1 - \vec{V}_2 \quad (1-12)$$

其中 m_1 和 m_2 是两个粒子的质量。由质心动量守恒原理，在各类碰撞过程中质心运动速度 \vec{W} 的大小和方向是保持不变的。我们用 \vec{V}_1' 和 \vec{V}_2' 分别表示两个粒子碰撞后，在实验室坐标系的运动速度，用 \vec{U}' 表示它们碰撞后在质心坐标系的相对速度，则可以作出各类碰撞过程的Newton图。

对于弹性散射，Newton矢量图为图1-5。在图中，矢量 \vec{V}_1 和 \vec{V}_1' 的夹角 θ_L 确定在实验室坐标系中的散射角，矢量 \vec{U} 和 \vec{U}' 的夹角 θ_C 确定在质心坐标系中的散射角。从图可见，在弹性散射中，矢量 \vec{V}_1' 和 \vec{V}_2' 的大小和方向可以不同于 \vec{V}_1 和 \vec{V}_2 ，但由于

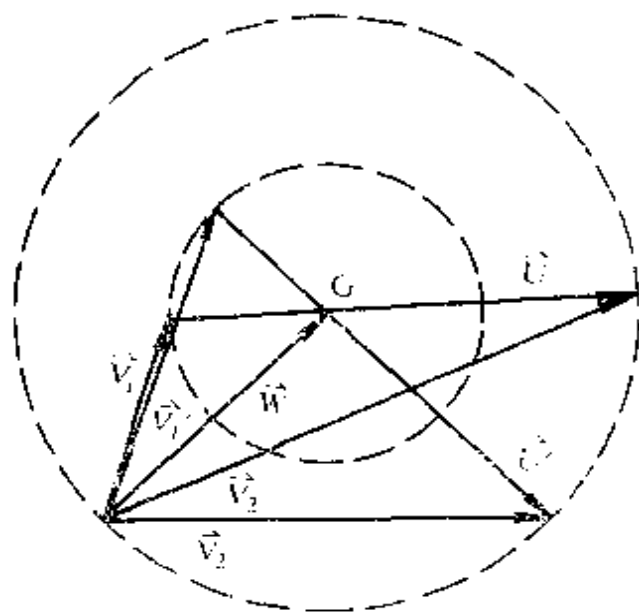


图 1-5 弹性散射Newton矢量图

于动量守恒的缘故， \vec{U}' 和 \vec{U} 仅是方向不同而大小相等。质量中心G点将 \vec{U}' 和 \vec{U} 的长度分成两段，且有 $K_1=K_3$ ， $K_2=K_4$ ，这表明在弹性散射过程中，各个粒子的质量是不变的。

对于激发散射，Newton矢量图为图1-6。

在图中，矢量 \vec{U}' 相对于 \vec{U} 来说，大小和方向都发生了变化，这是由于碰撞粒子间的相对运动的平动能量和粒子的内部运动能量间发生了交换，如果碰撞导致内态激发，则 \vec{U}' 相对于 \vec{U} 来说将变短，反之则变长。但是由G点划分的线段

K_1, K_2, K_3 和 K_4 满足比例关系 $K_1/K_3 = K_2/K_4$, 这表明在激发散射过程中, 各个粒子的质量仍然是不变的。

对于反应散射, Newton 矢量图为图 1-7。在图中, \vec{U} 是指反应物间的相对运动速度, \vec{U}' 是指产物间的相对运动速

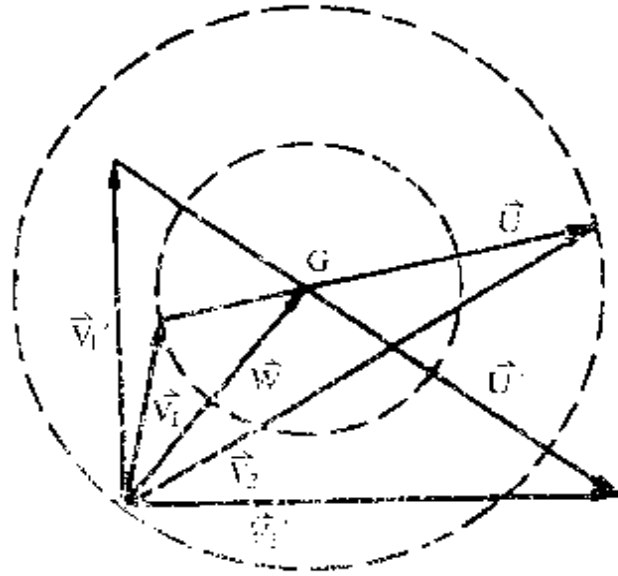


图 1-6 激发散射Newton矢量图

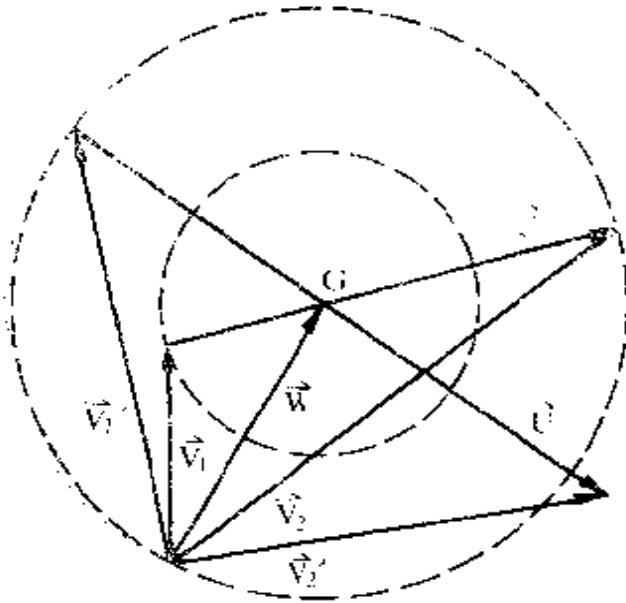


图 1-7 反应散射Newton矢量图

度。质量中心G点对 \vec{U} 和 \vec{U}' 的划分取决于反应物之间和产物之间的质量比。

一但我们确定了反应体系, 并且知道各反应物和产物的质量和速度, 就可以作出散射过程的Newton矢量图。应用简单的三角学知识就可以确定 θ_L 和 θ_C 的关系,

另外由 φ_L 等于 φ_C 的条件, 就不难确定Jacobi变换因子, 因而找出微分散射截面 $q_L(\theta_L, \varphi_L)$ 和 $q_C(\theta_C, \varphi_C)$ 的关系。

第二章 位能面的计算

分子反应是通过原子和分子间的碰撞来实现的，从理论上研究原子和分子的碰撞问题，原则上需要求解反应体系的 Schrödinger 方程

$$[\hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}(\vec{r}_a, \vec{r}_i)]\Psi(\vec{r}_a, \vec{r}_i) = E\Psi(\vec{r}_a, \vec{r}_i) \quad (2-1)$$

其中

$$\hat{T}_n = -\sum_a \frac{\hbar^2}{2m_a} \nabla_{a_i}^2; \quad \hat{T}_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2$$

$$\hat{V}(\vec{r}_a, \vec{r}_i) = -\sum_a \sum_i \frac{Z_a e^2}{r_{ia}} + \sum_{a < \beta} \sum_i \frac{Z_a Z_\beta e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}}$$

上式中 \vec{r}_a 和 \vec{r}_i 分别表示原子核和电子的坐标集合， m_a 和 m 分别表示原子核和电子的质量， \hat{T}_n 和 \hat{T}_e 分别表示原子核和电子的动能算符， $\hat{V}(\vec{r}_a, \vec{r}_i)$ 表示反应体系中所有相互作用势能算符， E 是体系总能量， $\Psi(\vec{r}_a, \vec{r}_i)$ 是体系总波函数。

2-1 位能面的概念

采用直接求解 (2-1) 来研究碰撞问题是非常困难的。但是我们注意到这样一个事实，即电子与核的质量相差三个

数量级以上。这样在电子与核之间的相互作用力作用下，电子的运动速度远大于核运动速度，当核发生任何微小的运动时，电子都能立即进行调整，建立起与变化后的核力场相适应的运动状态。因此，当我们讨论电子运动时，原子核可以看成是固定不动的，而在讨论核运动时，原子核之间的相互作用可以用一个与电子坐标无关的等效势来表示。所以我们可以把电子的运动和核的运动分离开来处理，这种运动可分离近似称为Born-Oppenheimer近似。

设对于反应体系中原子核的任意空间构型都存在电子波函数 $u_k(\vec{r}_e, \vec{r}_i)$ ，它参数地依赖于核坐标，并随核坐标的变化而连续变化，且满足本征方程

$$\begin{aligned} [\hat{T}_e + \hat{V}(\vec{r}_e, \vec{r}_i)] u_k(\vec{r}_e, \vec{r}_i) = E_k(\vec{r}_e) \\ \cdot u_k(\vec{r}_e, \vec{r}_i) \end{aligned} \quad (2-2)$$

$\{u_k\}$ 形成一个正交归一的完全集合，则体系的总波函数 $\Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_i)$ 可以用这个完全集合来展开

$$\Psi(\vec{r}_e, \vec{r}_i) = \sum_k v_k(\vec{r}_e) u_k(\vec{r}_e, \vec{r}_i) \quad (2-3)$$

上式中 $v_k(\vec{r}_e)$ 是描述核运动的波函数。把(2-3)代入(2-1)有

$$\begin{aligned} \sum_k u_k(\vec{r}_e, \vec{r}_i) [\hat{T}_n + E_k(\vec{r}_e) - E] v_k(\vec{r}_e) = - \sum_k \\ \left\{ \hat{T}_n u_k(\vec{r}_e, \vec{r}_i) v_k(\vec{r}_e) + \sum_a \frac{1}{m_a} \hat{P}_a u_k(\vec{r}_e, \vec{r}_i) \right\} \end{aligned}$$

$$\cdot \hat{P}_a u_k(\vec{r}_a) \}$$

其中 $\hat{P}_a = -i\hbar\nabla_a$ 。用 $u_i^*(\vec{r}_a, \vec{r}_i)$ 乘上式，并对电子坐标 \vec{r}_i 积分有

$$\begin{aligned} [\hat{T}_a + E_i(\vec{r}_a) - E] u_i(\vec{r}_a) = \sum_k [C_{ik}(\vec{r}_a) \\ + D_{ik}(\vec{r}_a)] u_k(\vec{r}_a) \end{aligned} \quad (2-4)$$

其中

$$C_{ik}(\vec{r}_a) = - \int u_i^*(\vec{r}_a, \vec{r}_i) \hat{T}_a u_k(\vec{r}_a, \vec{r}_i) d\vec{r}_i$$

$$\begin{aligned} D_{ik}(\vec{r}_a) = - \sum_a \frac{1}{m_a} \int u_i^*(\vec{r}_a, \vec{r}_i) \\ \cdot \hat{P}_a u_k(\vec{r}_a, \vec{r}_i) d\vec{r}_i \cdot \hat{P}_a \end{aligned}$$

因为 \hat{P}_a 是一个厄米算符，所以有

$$\begin{aligned} \int u_i^*(\vec{r}_a, \vec{r}_i) \hat{P}_a u_k(\vec{r}_a, \vec{r}_i) d\vec{r}_i \\ = \int [\hat{P}_a u_i(\vec{r}_a, \vec{r}_i)]^* u_k(\vec{r}_a, \vec{r}_i) d\vec{r}_i \end{aligned}$$

如果将电子波函数取为实函数，则上式可以写成

$$\int u_i(\vec{r}_a, \vec{r}_i) \hat{P}_a u_k(\vec{r}_a, \vec{r}_i) d\vec{r}_i$$

$$= \frac{1}{2} P_a \int u_i(\vec{r}_a, \vec{r}_1) u_k(\vec{r}_a, \vec{r}_1) d\vec{r}_1$$

考虑到电子波函数的正交归一性质，实际上 $D_{lk}(\vec{r}_a)$ 是为零的。所以 (2-4) 为

$$\begin{aligned} & [\hat{T}_n + E_l(\vec{r}_a) - C_{ll}(\vec{r}_a) - E] u_l(\vec{r}_a) \\ &= \sum_{k \neq l} C_{lk}(\vec{r}_a) u_k(\vec{r}_a) \end{aligned} \quad (2-5)$$

(2-5) 是一个无穷阶耦合微分方程组，方程右端的各项表示不同电子态之间的相互作用，通常称为非绝热效应，这种效应可以看成是一种微扰，因而可以按不同的近似程度来处理。在零级近似中，我们忽略所有的耦合项，则 (2-5) 为

$$[\hat{T}_n + E_l(\vec{r}_a)] u_l(\vec{r}_a) = E u_l(\vec{r}_a) \quad (2-6)$$

这是一个描述核运动的 Schrödinger 方程，其中势能部分等于第 l 个电子态的能量，核运动仅与这个电子态有关，所以零级近似通常又称为绝热近似。

在一级近似中，我们忽略掉 $k \neq l$ 的耦合项，这时 (2-6) 中 $E_l(\vec{r}_a)$ 用

$$U_l(\vec{r}_a) = E_l(\vec{r}_a) - C_{ll}(\vec{r}_a) \quad (2-7)$$

代替， $U_l(\vec{r}_a)$ 称为有效势。在二级近似中，我们必须考虑与第 l 个电子态相邻的那些态与这个电子态的耦合项，这样需要求解一个有限阶耦合微分方程组。

如果在反应体系的所有核构型变化中，不存在不同电子

态的简并或近似简并，而且在碰撞过程中，核运动是足够的缓慢而不至于发生电子态的跃迁，则绝热近似是足够精确的。

由(2-6)可见，电子能量 $E_1(\vec{r}_a)$ 在核运动方程中具有势能的意义，它是核坐标的函数并且随核坐标的变化而变化。从几何上看，它可以表示为以核坐标为基矢的高维空间中的一个超曲面，因此通常将 $E_1(\vec{r}_a)$ 称为位能面。一个能正确地反映核间相互作用的位能面必须满足下列基本要求。

①在产物或反应物通道的渐近区，位能面能正确的描述出稳定分子的电子状态或不稳定分子的解离行为。

②在相互作用区，位能面能正确的描述反应过程中出现的过渡态或中间亚稳态的能量和构型。

③在相互作用区和渐近区之间，位能面能正确的描述它们的关联关系，并且反映出反应体系具有的对称性质。

位能面通常被表示成图形形式或函数形式，前者用于研究位能的拓扑性质，而后者用于动力学计算。

在位能面的图形表示中，最常用的方法是用一系列等值图来表示一个高维超曲面。我们在势能 $E_1(\vec{r}_a)$ 包括的核坐标变量中根据问题的需要选出两个变量，用二维平面上的 X 和 Y 坐标表示，在固定其它变量不变的条件下，让这两个变量变化，这样就可以对二维平面上的每个点 (X, Y) 确定一个与之相对应的势能值。把二维平面上所有具有相同势能值的点用一条等值线连接起来，若干条这样的等值线就构成了一个等值图；显而易见，每个等值图只能局部地反映出位能面的拓扑特征。

对于由原子 A 和分子 BC 组成的反应体系，常用这样两类



Fig. 2-1

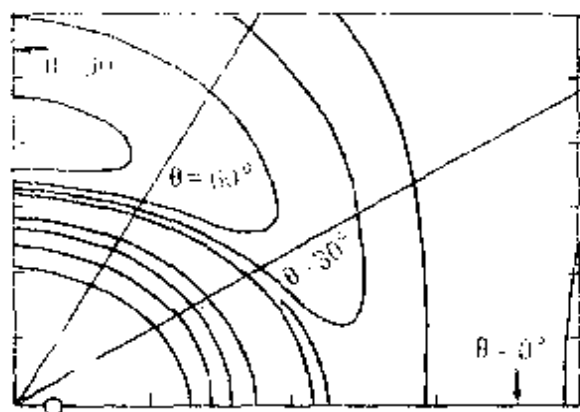


图2-1 键长固定和键角固定位能面

等值图，一类称为键长固定位能面，另一类称为键角固定位能面。在键长固定位能面中，将分子 BC 的键长固定不变，并将键的中点置于平面坐标系的原点。所选择的两个变量中，一个是原子 A 到分子 BC 键中点的距离 $r_{A,BC}$ ，另一个是 $r_{A,BC}$ 与 X 轴正方向所成夹角 θ ，这类位能面特别适合讨论在反应开始时，原子 A 趋近于分子 BC 的方位效应。在键角固定的位能面中，所

选择的两个变量中，一个是原子 A 和 B 之间的距离 r_{AB} ，另一个是原子 B 和 C 之间的距离 r_{BC} ， r_{AB} 和 r_{BC} 之间的夹角 θ 固定不变，这类位能面特别适合讨论反应过程中过渡态或中间态的能量和构型。

采用量子化学从头计算方法得到的位能面，通常是给出一个数据表格形式的结果。为了进行动力学计算，需要将这个数表转换成一个解析函数，而这个解析函数就称为位能面的函数表示。

为了得到位能面的函数表示，一般是将反应过程中涉及到的核构型空间划分成若干个区间，对不同的区间采用不同形式的解析函数对从头计算方法的结果进行数值拟合。这些解析函数可能具有某种物理意义，也可能只是纯数学的，一般要求这些解析函数包含若干待定参数，这些参数由拟合过程确定。按不同区间拟合完毕后，需要将这些分段光滑的解析函数平滑的关联起来，这样就获得了一个完整的位能面函数表示。

对于由原子A和分子BC组成的反应体系，在一定的核间距离变化范围内，常用的位能面函数表示形式是London方程

$$V(r_1, r_2, r_3) = \sum_{i=1}^3 Q(r_i) - \left\{ \frac{1}{2} \sum_{i>j} [J(r_i) - J(r_j)]^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (2-8)$$

上式中 r_1 、 r_2 、 r_3 分别表示原子对AB、BC、AC的核间距离，而

$$Q(r_i) = \frac{1}{2} [{}^1E(r_i) + {}^3E(r_i)] ;$$

$$J(r_i) = \frac{1}{2} [{}^1E(r_i) - {}^3E(r_i)]$$

${}^1E(r_i)$ 和 ${}^3E(r_i)$ 分别是Morse函数和Rydberg函数

$${}^1E(r_i) = D_i \{ \exp [-2a_i (r_i - r_i^0)] - 2 \exp$$

$$[-a_i(r_i - r_i^0)] \}$$

$${}^s E(r_i) = a_i (1 + \beta r_i + \gamma_i r_i^2) \exp(-\delta_i r_i)$$

上式中 D_i , a_i , α_i , β_i , γ_i , δ_i 都是待定参数, r_i^0 是原子对平衡核间距, 它可以从光谱数据获得。

2-2 变分原理

为了计算反应位能面, 我们必须在反应的核构型空间中逐点求解电子 Schrödinger 方程, 为方便起见, 我们采用原子单位, 将 (2-2) 重写成

$$\hat{H}_e u(\vec{X}_i) = E_e u(\vec{X}_i) \quad (2-9)$$

其中 $u(\vec{X}_i)$ 是电子波函数, \vec{X}_i 代表电子的空间坐标 \vec{r}_i 和自旋坐标 σ_i , 而

$$\hat{H}_e = -\sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i < j} \sum \frac{1}{r_{ij}}$$

称为电子 Hamilton 算符,

$$E_e = E(\vec{r}_A) - \sum_{A < B} \sum \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}$$

称为电子能量, 电子波函数和电子能量参数地依赖于核坐标。由于 \hat{H}_e 不显含电子的自旋坐标, 所以 (2-9) 实际上是一个包含有 $3n$ 个变量的偏微分方程, 而 n 是反应体系中的电子数目。(2-9) 能否精确求解取决于它是否可以约化成由 $3n$

个常微分方程构成的方程组，而这种约化有无可能，又取决于能否找出 $3n-1$ 个相互对易且又与 \hat{H}_e 对易的力学量算符。由量子力学原理已知，只有当这 $3n-1$ 个对易算符对应的力学变量是经典意义上的运动常数时，它们才能相互对易且与 \hat{H}_e 对易。对于一个 n 粒子系统只有五个力学变量是经典力学意义上的运动常数，它们是体系质心平动能的三个分量，体系的总角动量和它的一个分量。当 n 粒子系统内粒子间存在相互作用势时，则相互作用势产生的力使粒子的能量和角动量发生变化，因而个别粒子的能量和角动量不是经典力学意义上的运动常数。

五个运动常数最多只能使二个粒子系统的 Schrödinger 方程约化，对于多于二个粒子的系统，我们不能指望能精确求解相应的 Schrödinger 方程，而只能采用近似解法。常用的近似方法是变分法和微扰法，这里采用变分法来求解（2-9）。根据量子力学原理，设 u 是体系满足归一化条件的波函数，则体系的能量平均值为

$$\bar{H} = \int u^* \hat{H}_e u d\tau = \langle u | \hat{H}_e | u \rangle \quad (2-10)$$

上式表明，能量平均值是波函数的泛函。对于满足归一化条件的波函数，求解能量泛函极值问题一般采用 Lagrange 待定乘子法，即令能量泛函为

$$G = \langle u | \hat{H}_e | u \rangle - E_e \langle u | u \rangle \quad (2-11)$$

其中 E_e 在这里代表 Lagrange 待定乘子，则泛函变分为

$$\delta G = \langle \delta u | \hat{H}_e | u \rangle + \langle u | \hat{H}_e | \delta u \rangle - E_e \langle \delta u | u \rangle - E_e \langle u | \delta u \rangle$$

在 $\delta G=0$ 时, 有

$$\langle \delta u | \hat{H}_e - E_e | u \rangle + \langle u | \hat{H}_e - E_e | \delta u \rangle = 0$$

即

$$\delta \langle u | \hat{H}_e - E_e | u \rangle = 0 \quad (2-12)$$

上式表明, 能量泛函取极值的必要条件是波函数满足本征方程

$$\hat{H}_e u = E_e u \quad (2-13)$$

这正是我们所熟悉的Schrödinger方程。从以上的讨论可知, 本征方程中能量本征值都对应于能量泛函的极值, 并且可以证明这些极值都是极小值。而本征方程中的本征函数是体系的精确波函数。如果我们知道体系的精确波函数的具体形式, 就不必用能量泛函变分来求得体系的精确能量谱。

设 ψ 是体系的近似波函数, 它具有与体系精确波函数相同的变量和满足同样的边界条件, 则由近似波函数所确定的体系能量平均值为

$$\bar{H}' = \int \psi^* \hat{H}_e \psi d\tau = \langle \psi | \hat{H}_e | \psi \rangle \quad (2-14)$$

在归一化条件下, 由能量泛函变分同样可以得到一个近似能量谱。可以证明, 体系的近似能量 E'_k 是精确能量的上限, 即有

$$E'_k > E_k \quad (k=0, 1, 2, \dots)$$

因此, 原则上我们可以采用构成体系的近似波函数, 通过能量泛函变分的方法求体系的近似能量而获得位能面。

在实际应用中，最常用的近似波函数是由一组线性独立的组态函数线性组合而成。近似波函数表示为

$$\Psi(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_n) = \sum_I A_I \Phi_I(\vec{X}_1, \vec{X}_2, \dots, \vec{X}_n) \quad (2-15)$$

近似波函数包含若干个参数 A_I ，我们可以把能量泛函对近似波函数的变分换成对参数 A_I 的变分，并由此来确定一个近似能量谱和近似本征函数谱，这种方法称为线性变分法。

把(2-15)代入(2-14)有

$$\bar{H} = \langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle = \sum_I \sum_J A_I A_J H_{IJ}$$

其中

$$H_{IJ} = \langle \Phi_I | \hat{H}_e | \Phi_J \rangle$$

归一化条件为

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \sum_I \sum_J A_I A_J S_{IJ} = 1$$

其中

$$S_{IJ} = \langle \Phi_I | \Phi_J \rangle$$

能量泛函为

$$G = \sum_I \sum_J A_I A_J H_{IJ} - E \sum_I \sum_J A_I A_J S_{IJ}$$

能量泛函对参数 A_I 变分有

$$\delta G = 2 \left(\sum_I \delta A_I \sum_J A_J H_{IJ} - E \sum_I \delta A_I \sum_J A_J S_{IJ} \right)$$

当 $\delta G=0$ 时，有

$$\sum_I \delta A_I \left(\sum_J A_J H_{IJ} - E \sum_J A_J S_{IJ} \right) = 0$$

因为 δA_I 是一非零的微小变化，则有

$$\sum_J (H_{IJ} - ES_{IJ}) A_J = 0 \quad (2-16)$$

在 I 固定的情况下(2-16)是含有若干个独立变量 A_J 的齐次线性方程组，解此方程组可以获得体系的第 I 个能级的近似能量 E_I ，并且解出的一组 $\{A_J\}$ 可以确定与这个能级相对应的近似波函数。在 I 变化的一般情况下，(2-16)可以写成矩阵形式的广义本征方程

$$HA = SA E \quad (2-17)$$

式中 A 是以 A_{IJ} 为元素的系数矩阵， E 是对角化的能量矩阵，而 H 和 S 的矩阵元亦如前面所定义的那样。

求解广义本征方程(2-17)，原则上是选择一系数矩阵 A ，使得在相似变换下有

$$A^+ S A = I \quad ; \quad A^+ H A = E$$

其中 I 是单位矩阵，而 E 矩阵的各个对角元素给出体系各能级的近似能量，与每个能量相对应的一组系数就确定了与这个能量相对应的一个近似波函数。

由前面的讨论已知，近似能量是精确能量的上限，它们二者的误差取决于近似波函数相对于精确波函数的近似程度。所以近似波函数的选择对能量计算的影响很大。在实际应用变分法作计算时，我们必须尽可能的让近似波函数接近于精确波函数，这样就可以让能量误差减小到最低限度。

2-3 组态波函数的构成

应用线性变分法进行计算，首先遇到的问题是怎样构造组态函数以及怎样进行线性组合的问题。一般而言， Φ_I 必须满足以下条件：第一是反对称条件，即 Φ_I 必须是满足Pauli原理的反对称波函数；第二是自旋匹配条件，即 Φ_I 必须是体系总自旋算符 \hat{S}^2 和它的分量 \hat{S}_z 的本征函数，第三是空间匹配条件，即 Φ_I 必须是体系核构型所属点群不可约表示的基函数。第一个条件是来自于量子力学原理的要求，而后面两个条件则主要是为提高计算效率。满足以上条件的波函数称为组态波函数。

组态波函数是一个 n 电子波函数，在一个多电子体系中，由于电子间的相互作用使得每个电子的运动不是独立的，因此从原则上讲不存在独立的单电子状态和能级。为了解决这个问题，我们必须采用准独立粒子模型或轨道近似，即认为在一个 n 电子体系中， $n-1$ 个电子对某个电子的瞬时作用可以用一个与 $n-1$ 个电子坐标无关的平均场来表示，这样可以认为体系中每个电子是在固定核和其它电子形成的平均场中独立的运动，因此每个电子具有一个能量本征值谱和本征波函数谱，记为

$$\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2 \dots \dots$$

$$\psi_0(\vec{X}), \psi_1(\vec{X}), \psi_2(\vec{X}) \dots \dots$$

通常将 ε_i 和 $\psi_i(\vec{X})$ 分别称为轨道能级和轨道波函数，轨道波函数构成一个单电子波函数完全集合，如果对体系中 n 个电子的单电子波函数完全集合作直积，则可以得到一个乘积

形式的 n 电子波函数

$$\Pi \psi_k(\vec{X}_i) = \psi_A(\vec{X}_1) \psi_B(\vec{X}_2) \cdots \psi_S(\vec{X}_n) \quad (2-18)$$

所形成的集合，原则上，多电子波函数可以用这个集合的线性展开来表示，这种用单电子乘积波函数来表示多电子波函数的方法称为轨道近似。

显而易见，无论单电子波函数或者乘积波函数的集合都是一个无穷集合。因此当我们从乘积波函数出发，所构成的组态波函数集合同样是一个无穷集。在线性变分法中，如果展开项取无穷多项，则我们可以得到体系精确的电子波函数 u ；如果展开只取有限项，则我们只能得到体系近似的电子波函数 ψ 。在实际计算中，我们只能是取有限个组态波函数来作线性展开，所以实际计算出的只能是体系的近似电子能量，而能量的近似程度取决于到底选择哪些组态波函数和组态波函数的数目的多少。

从乘积波函数出发，为了构成组态波函数，我们需要使用反对称化算符，自旋投影算符和空间投影算符，分别介绍如下。

①反对称化算符 乘积波函数按单电子波函数的状态可以分成三类，第一类是单电子的状态全部相同，第二类是部分单电子的状态相同，第三类是每个单电子的状态都不相同。根据 Pauli 原理，前二类不能用于描述多电子波函数，而后一类不具有正确的交换性质。为了构成满足反对称条件的组态波函数，首先介绍置换算符，它记为

$$\hat{P} = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \cdots & n \\ \alpha_1 & \alpha_2 & \cdots & \alpha_n \end{pmatrix} \quad (2-19)$$

它表示 \hat{P} 作用于数字序列 $\{1, 2, \dots, n\}$ 的结果是使该序列按 $\{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n\}$ 重新排列, 对于由 n 个电子组成的集合, 一共存在 $n!$ 个置换算符, 它们组成置换群 S_n 。置换算符是么正算符, 即若 \hat{P}^+ 是 \hat{P} 的共轭算符, 则有

$$\hat{P}^+ = \hat{P}^{-1} \quad \text{或} \quad \hat{P}^+ \hat{P} = 1 \quad (2-20)$$

另外, 置换算符与Hamilton算符对易, 即

$$\hat{P} \hat{H}_e = \hat{H}_e \hat{P} \quad (2-21)$$

反对称化算符定义为

$$\hat{Q}_A = (n!)^{-1/2} \sum_{\hat{P}} \delta(\hat{P}) \hat{P} \quad (2-22)$$

式中 n 是电子数目, $\delta(\hat{P})$ 是符号因子, \hat{P} 是置换算符, 求和遍及 S_n 群。在反对称化算符中规定对于奇置换 $\delta(\hat{P})$ 为负, 对于偶置换 $\delta(\hat{P})$ 为正, 所以反对称化算符可写成

$$\hat{Q}_A = (n!)^{-1/2} (1 - \sum \hat{P}_{ij} + \sum \hat{P}_{ijk} - \dots) \quad (2-23)$$

式中 \hat{P}_{ij} 表示对任意两个电子的空间和自旋坐标同时置换, \hat{P}_{ijk} 表示对任意三个电子的空间和自旋坐标同时进行置换。容易证明 \hat{Q}_A 是一厄米算符, 对(2-23)取共轭并利用置换算符的么正性质有

$$\widehat{Q}_A^+ = (n!)^{-1/2} \sum_{\widehat{P}^+} \delta(\widehat{P}) \widehat{P}^+ = (n!)^{-1/2} \sum_{\widehat{P}^{-1}} \delta(\widehat{P}) \widehat{P}^{-1}$$

因为求和同样遍及 S_n 群，所以

$$\widehat{Q}_A^- = \widehat{Q}_A^+ \quad (2-24)$$

另外，由于反对称化算符中每一置换算符都与 \widehat{H}_e 算符对易，所以反对称化算符与 \widehat{H}_e 算符是对易的，即

$$\widehat{Q}_A \widehat{H}_e = \widehat{H}_e \widehat{Q}_A \quad (2-25)$$

用反对称化算符作用于乘积波函数就得到行列式形式的波函数，记为

$$\begin{aligned} \widehat{Q}_A \psi_{\text{prod}}(\vec{X}_i) &= (n!)^{-1/2} \left| \begin{array}{c} \psi_A(\vec{X}_1) \psi_B(\vec{X}_2) \\ \dots \\ \psi_S(\vec{X}_n) \end{array} \right| \end{aligned} \quad (2-26)$$

其中行指标为电子编号，列指标为电子状态，根据行列式的性质，当反对称化算符作用于第一和第二类乘积波函数而生成的行列式波函数中，至少有两行或两行以上是完全相同的，所以这些行列式实际上是为零的。同样根据行列式的性质，对于非零的行列式波函数，任意两个电子的交换相当于行列式中的两列互换，这样波函数将反号，所以行列式波函数是满足反对称条件的波函数。

② 自旋投影算符 由于 \widehat{H}_e 算符不含有自旋坐标，所以单电子波函数可以写成析因子形式

$$\psi(\vec{X}) = \varphi(\vec{r}) \theta(\sigma) \quad (2-27)$$

相应地，乘积波函数可以表示为

$$\Pi\Psi_K(\vec{X}_i) = \Omega(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \Theta(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n) \quad (2-28)$$

其中

$$\Omega = \varphi_A(\vec{r}_1) \varphi_B(\vec{r}_2) \dots \varphi_S(\vec{r}_n) \quad (2-29)$$

$$\Theta = \theta_A(\sigma_1) \theta_B(\sigma_2) \dots \theta_S(\sigma_n) \quad (2-30)$$

从多电子空间波函数 Ω 和多电子自旋波函数 Θ 出发，我们可以构成满足空间匹配条件和自旋匹配条件的组态波函数。

对于多电子体系，设 \widehat{S}^2 和 \widehat{S}_z 分别是总自旋角动量和Z分量算符， $F_{SM}(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n)$ 是自旋本征函数，则有

$$\left. \begin{aligned} \widehat{S}_z F_{SM} &= M F_{SM} \\ \widehat{S}^2 F_{SM} &= S(S+1) F_{SM} \\ -S &\leq M \leq S \\ M &= \sum_i m_i \\ S &= \sum_i s_i, \quad \sum_i s_i - 1, \dots \geq 0 \end{aligned} \right\} \quad (2-31)$$

其中 s_i 和 m_i 是第 i 个电子的自旋角动量和Z分量的本征值。

\widehat{S}_z 算符的本征值可直接从单电子自旋态确定，设多电子体系有 p 个 α 电子和 q 个 β 电子， \widehat{S}_z 的本征值为

$$M = \frac{1}{2} (p - q) \quad (2-32)$$

由此可见，在(2-30)中如果每个 $\theta_K(\sigma_i)$ 的自旋态一旦确

定，则可以确定 Θ 的 M 值，所以 Θ 是 \hat{S}_z 的本征函数。

\hat{S}^2 算符的本征值不仅取决于单电子的自旋态，还取决于由单电子自旋角动量构成总自旋角动量的耦合方式，换言之，由 n 个自旋态确定的单电子自旋角动量耦合成的总角动量可以具有多个本征值。所以一般而言， Θ 不是 \hat{S}^2 的本征函数，但是可以把它看成是由具有不同 S 和相同 M 值的自旋本征函数组合而成的。

$$\Theta_M(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n) = \sum_S F_{SM}(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n) \quad (2-33)$$

为了从 Θ_M 中找出具有确定的 S 和 M 值的自旋本征函数，我们可以采用自旋投影算符，定义为

$$\hat{Q}_S = \prod_{S' \neq S} \frac{[\hat{S}^2 - S'(S'+1)]}{[S(S+1) - S'(S'+1)]} \quad (2-34)$$

上式表示对 \hat{S}^2 的不等于 S 的其它所有本征值求积。显而易见，由于 \hat{S}^2 是厄米算符，所以 \hat{Q}_S 是一个厄米算符，即

$$\hat{Q}_S^\dagger = \hat{Q}_S \quad (2-35)$$

另外，由于 \hat{S}^2 与 \hat{H}_e 对易，所以自旋投影算符与 \hat{H}_e 算符是对易的，即

$$\hat{Q}_S \hat{H}_e = \hat{H}_e \hat{Q}_S \quad (2-36)$$

用自旋投影算符作用于自旋乘积波函数(2-33)时，因为

$$[\hat{S}^2 - S'(S'+1)] F_{S'M} = 0 \quad (S' \neq S)$$

所以有

$$\hat{Q}_S \Theta_M = \sum_{S'} \hat{Q}_S F_{S' M} = F_{SM} \quad (2-37)$$

可见自旋投影算符的作用是从 Θ_M 中消去所有 $S' \neq S$ 的成分，而得到一个具有指定 S 值的自旋本征函数，这是一个满足自旋匹配条件的波函数。

③空间投影算符 根据群表示理论，轨道波函数应该是核构型所属点群的不可约表示的基函数，同样，适合于描述体系电子状态的多电子波函数也应是相应点群的不可约表示的基函数，但是这里的不可约表示不是表示单个电子不同轨道的空间对称性质，而是表示体系中所有电子的总状态的对称性质。

群表示理论指出，多电子空间波函数(2-29)的对称性质是由各个函数因子 $\varphi_K(\vec{r}_i)$ 所属不可约表示的直积来确定。在某些情况下，这个直积表示可能属于点群的某个不可约表示，一般而言，这个直积表示是一个可约表示。为了构成满足空间匹配条件的组态波函数，我们需要将这个直积表示约化，相应地，要从(2-29)中找出属于各个不可约表示的基函数。

类似于自旋波函数的讨论，我们可以认为多电子空间波函数 Ω 是点群的不可约表示基函数的线性组合。

$$\Omega(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \sum_i \sum_v G_{v_i}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \quad (2-38)$$

式中 G_{v_i} 表示点群第 v 个不可约表示第 i 行的基函数。为了从 Ω 中找出某个指定的 G_{v_i} ，我们可以采用空间投影算符，定义为

$$\hat{Q}_p = \frac{n_p}{g} \sum_{\hat{R}} D_{ii}^{(p)*}(\hat{R}) \hat{R} \quad (2-39)$$

式中 n_p 是第 p 个不可约表示的维数, g 是点群的阶, $D_{ii}^{(p)*}$ (\hat{R}) 是在第 p 个不可约表示中, 对称操作算符 \hat{R} 的矩阵的第 i 个对角矩阵元, 求和遍及点群中所有元素。对称操作算符是么正算符, 容易证明空间投影算符是一个厄米算符, 即有

$$\hat{Q}_p^\dagger = \hat{Q}_p \quad (2-40)$$

另外, 由于每个对称操作算符都与 \hat{H}_e 算符对易, 所以空间投影算符与 \hat{H}_e 算符对易, 即有

$$\hat{Q}_p \hat{H}_e = \hat{H}_e \hat{Q}_p \quad (2-41)$$

用空间投影算符作用于空间乘积波函数 (2-38) 时, 因为

$$\hat{R} G_{\nu i} = \sum_j G_{\nu j} D_{ji}^{(p)}(\hat{R})$$

$$\sum_{\hat{R}} D_{ii}^{(p)}(\hat{R}) D_{ii}^{(p)*}(\hat{R}) = \frac{g}{(n_p n_\mu)^{1/2}} \delta_{\nu\mu} \delta_{ii} \delta_{ii}$$

所以有

$$\hat{Q}_p \Omega = \sum_{\mu} \sum_i \hat{Q}_p G_{\mu i} = G_{\nu i} \quad (2-42)$$

可见空间投影算符的作用是从 Ω 中消除所有 $\mu \neq \nu, j \neq i$ 的不可约表示基函数, 而得到一个指定的第 p 个不可约表示第 i 行的基函数, 这是一个满足空间匹配条件的波函数。

从以上讨论可见, 在轨道近似的基础之上, 可以构成乘

积形式的多电子波函数，用反对称化算符，自旋投影算符，空间投影算符作用于乘积波函数上，则可以得到符合要求的组态波函数。在实际应用中，我们可以首先用反对称化算符作用于乘积波函数，得到行列式波函数，然后用自旋投影算符和空间投影算符作用于行列式波函数，找出具有确定的自旋本征值和空间对称性的行列式波函数，并将其线性组合成组态波函数。

根据量子力学原理，与体系 \hat{H} 算符对易的厄米算符和么正算符按其本征值将 \hat{H} 算符的本征态进行分类，而不同类的本征函数是相互正交的，因此采用组态波函数来构成体系的近似波函数将使广义本征方程中的矩阵分块对角化，这将大大简化广义本征方程求解的计算工作量。

2-4 自洽场方法

为了求解广义本征方程，首先要计算 H 和 S 矩阵的矩阵元。用来展开体系近似波函数的多电子基组函数，可以直接采用行列式波函数，也可以采用由行列式波函数组合而成的组态波函数，它们二者实际上是多电子波函数表示空间中的两套不同的基底，二者之间存在一个线性变换关系。从实际计算来看，用行列式波函数来展开，矩阵元计算比较简单，但因所形成的矩阵阶数高而使本征方程求解困难。用组态波函数来展开，由于对称性匹配条件的应用，矩阵分块对角化而使本征方程求解比较容易，但由于组态波函数是行列式波函数的线性组合而使矩阵元计算工作量增加。

无论采用哪种多电子基函数来展开，矩阵元都是由行列式波函数来构成的，所以首先介绍行列式波函数矩阵元的计

算。广义本征方程行列式波函数矩阵元为

$$S_{IJ} = \langle D_I | D_J \rangle \quad (2-43)$$

$$\hat{H}_{IJ} = \langle D_I | \hat{H}_e | D_J \rangle \quad (2-44)$$

在计算矩阵元之前，先介绍行列式波函数子式积分定理：

对于一个由正交归一的单电子轨道波函数构成的 n 阶行列式波函数，它的 m 阶子行列式的代数余子式是 $(n-m)$ 阶的，代数余子式与它本身的共轭子式之积对其依赖的电子坐标积分其值为 $(n-m)!$ ，与其它的代数余子式的共轭子式之积对其依赖的电子坐标积分其值为零。

现在考虑 S_{IJ} 的计算，由 (2-43) 有

$$\langle D_I | D_J \rangle = (n!)^{-1} \langle |\psi_A(\vec{X}_1)\psi_B(\vec{X}_2)\cdots\psi_S(\vec{X}_n)| | |\psi_C(\vec{X}_1)\psi_D(\vec{X}_2)\cdots\psi_T(\vec{X}_n)| \rangle$$

把积分中的两个行列式均按第一行展开，有

$$\langle D_I | D_J \rangle = (n!)^{-1} \sum_K \sum_L (-1)^{K+1} (-1)^{L+1} \langle \psi_K(\vec{X}_1) | \psi_L(\vec{X}_1) \rangle \langle |\psi_B(\vec{X}_2)\cdots\psi_S(\vec{X}_n)| | |\psi_D(\vec{X}_2)\cdots\psi_T(\vec{X}_n)| \rangle$$

根据子式积分定理，只有当 $|\psi_B(\vec{X}_2)\cdots\psi_S(\vec{X}_n)|^*$ 与 $|\psi_D(\vec{X}_2)\cdots\psi_T(\vec{X}_n)|$ 互为共轭的情况下积分值为 $(n-1)!$ ，否则为零，这意味着若积分不为零则必须有 $B=D, \dots, S=T$ 。而另一个积分因子 $\langle \psi_K(\vec{X}_1) | \psi_L(\vec{X}_1) \rangle$ 由于轨道波函数的正交

归一性质，只有 $K=L$ 时为一，否则为零。从以上分析可见，实际上只有当 D_I 和 D_J 为一个行列式波函数时，积分为一，否则为零。记为

$$S_{IJ} = \langle D_I | D_J \rangle = \delta_{IJ} \quad (2-45)$$

因此，在由正交归一的分子轨道波函数构成的行列式波函数作为多电子基组函数的情况下， S 矩阵变成单位矩阵，相应地，广义本征方程变成一般的本征方程

$$HA = AE \quad (2-46)$$

现在考虑 H_{IJ} 的计算，我们将 \hat{H}_e 写成

$$\hat{H}_e = \sum_i \hat{h}(i) + \sum_{i < j} \sum_{i < j} \hat{g}(i, j) \quad (2-47)$$

其中

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}}; \quad \hat{g}(i, j) = \frac{1}{r_{ij}}$$

因此，由 (2-44) 有

$$\begin{aligned} \langle D_I | \hat{H}_e | D_J \rangle &= \sum_i \langle D_I | \hat{h}(i) | D_J \rangle + \sum_{i < j} \sum_{i < j} \\ &\quad \langle D_I | \hat{g}(i, j) | D_J \rangle \end{aligned}$$

考虑到电子的全同性质，求和中每个积分项实际上相等，则上式可写成

$$\langle D_I | \hat{H}_e | D_J \rangle = n \langle D_I | \hat{h}(1) | D_J \rangle +$$

$$\frac{n(n-1)}{2} \langle D_I | \hat{g}(1,2) | D_I \rangle$$

首先考虑 $\langle D_I | \hat{h}(1) | D_I \rangle$ 的计算, 它可写成

$$\langle D_I | \hat{h}(1) | D_I \rangle = n \cdot (n!)^{-1} \langle | \psi_A(\vec{X}_1) \psi_B(\vec{X}_2) \cdots \psi_S(\vec{X}_n) | | \hat{h}(1) | | \psi_C(\vec{X}_1) \psi_D(\vec{X}_2) \cdots \psi_T(\vec{X}_n) | \rangle$$

把积分中的两个行列式均按第一行展开, 有

$$\langle D_I | \hat{h}(1) | D_I \rangle = [(n-1)!]^{-1} \sum_K \sum_L (-1)^{K+1} (-1)^{L+1} \langle \psi_K(\vec{X}_1) | \hat{h}(1) | \psi_L(\vec{X}_1) \rangle \langle | \psi_B(\vec{X}_2) \cdots \psi_S(\vec{X}_n) | | \psi_D(\vec{X}_2) \cdots \psi_T(\vec{X}_n) | \rangle$$

由子式积分定理. 在第二个积分因子中, 只有当两个子行列式互为共轭时, 积分值为 $(n-1)!$, 否则为零. 下面分几种情况讨论

①在 D_I 和 D_I 相同的情况下, $\psi_K(\vec{X}_1)$ 和 $\psi_L(\vec{X}_1)$ 必须是来自 D_I 和 D_I 相同的列时, 它们的代数余子式互为共轭, 所以有

$$\langle D_I | \hat{h}(1) | D_I \rangle = \sum_K \langle \psi_K(\vec{X}_1) | \hat{h}(1) | \psi_K(\vec{X}_1) \rangle$$

(2-48)

②在 D_I 和 D_I 有一个轨道波函数不同的情况下, 设为 $\psi_K(\vec{X}_1) \neq \psi_L(\vec{X}_1)$, 则只有 $\psi_K(\vec{X}_1)$ 和 $\psi_L(\vec{X}_1)$ 的代数余子式互为共轭, 所以有

$$\langle D_I | \hat{h}(1) | D_I \rangle = \langle \psi_K(\vec{X}_1) | \hat{h}(1) | \psi_L(\vec{X}_1) \rangle \quad (2-49)$$

③在 D_I 和 D_J 有二个或二个以上轨道波函数不同的情况下，则所有的代数余子式都不会互为共轭，所以有

$$\langle D_I | \hat{h}(1) | D_J \rangle = 0 \quad (2-50)$$

现在考虑 $\langle D_I | \hat{g}(1,2) | D_J \rangle$ 的计算，它可写成

$$\begin{aligned} \langle D_I | \hat{g}(1,2) | D_J \rangle &= \frac{n(n-1)}{2} (n!)^{-1} \langle | \psi_A(\vec{X}_1) \\ &\psi_B(\vec{X}_2) \cdots \psi_S(\vec{X}_n) | | \hat{g}(1,2) | | \psi_C(\vec{X}_1) \psi_D(\vec{X}_2) \\ &\cdots \psi_T(\vec{X}_n) | \rangle \end{aligned}$$

把积分中的两个行列式均按第一，二行展开，有

$$\begin{aligned} \langle D_I | \hat{g}(1,2) | D_J \rangle &= [2(n-2)]^{-1} \sum_K \sum_{K < P} \sum_L \sum_{L < Q} (-1)^{K+1+P+2} \\ &(-1)^{L+1+Q+2} \langle | \psi_K(\vec{X}_1) \psi_P(\vec{X}_2) | | \hat{g}(1,2) | | \psi_L \\ &(\vec{X}_1) \psi_Q(\vec{X}_2) | \rangle \\ &\langle | \psi_E(\vec{X}_3) \cdots \psi_S(\vec{X}_n) | | \psi_T(\vec{X}_3) \cdots \psi_T(\vec{X}_n) | \rangle \end{aligned}$$

由子式积分定理，在第二个积分因子中，只有当两个子行列式互为共轭时，积分值为 $(n-2)!$ ，否则为零。下面分几种情况讨论

①在 D_I 和 D_J 相同的情况下， $| \psi_K(\vec{X}_1) \psi_P(\vec{X}_2) |$ 和

$|\psi_L(\vec{X}_1)\psi_Q(\vec{X}_2)|$ 必须是来自 D_I 和 D_J 相同的子行列式时，它们的代数余子式互为共轭，所以有

$$\begin{aligned} \langle D_I | \hat{g}(1,2) | D_J \rangle &= \sum_{K} \sum_{K' < P} [\langle \psi_K(\vec{X}_1)\psi_P(\vec{X}_2) | \hat{g}(1,2) | \psi_{K'}(\vec{X}_1)\psi_P(\vec{X}_2) \rangle \\ &\quad - \langle \psi_K(\vec{X}_1)\psi_P(\vec{X}_2) | \hat{g}(1,2) | \psi_P(\vec{X}_1)\psi_{K'}(\vec{X}_2) \rangle] \quad (2-51) \end{aligned}$$

②在 D_I 和 D_J 有一个轨道波函数不同的情况下，设为 $\psi_K(\vec{X}_1) \neq \psi_L(\vec{X}_1)$ ，则只有包含有 $\psi_K(\vec{X}_1)$ 和 $\psi_L(\vec{X}_1)$ 的子行列式的代数余子式互为共轭，所以有

$$\begin{aligned} \langle D_I | \hat{g}(1,2) | D_J \rangle &= \sum_{F \neq K, L} [\langle \psi_K(\vec{X}_1)\psi_P(\vec{X}_2) | \hat{g}(1,2) | \psi_L(\vec{X}_1)\psi_P(\vec{X}_2) \rangle \\ &\quad - \langle \psi_K(\vec{X}_1)\psi_P(\vec{X}_2) | \hat{g}(1,2) | \psi_P(\vec{X}_1)\psi_L(\vec{X}_2) \rangle] \quad (2-52) \end{aligned}$$

③在 D_I 和 D_J 有二个轨道波函数不同的情况下，设为 $\psi_K(\vec{X}_1) \neq \psi_L(\vec{X}_1)$ ， $\psi_P(\vec{X}_2) \neq \psi_Q(\vec{X}_2)$ ，则只有 $|\psi_K(\vec{X}_1)\psi_P(\vec{X}_2)|$ 和 $|\psi_L(\vec{X}_1)\psi_Q(\vec{X}_2)|$ 的代数余子式互为共轭，所以有

$$\begin{aligned} \langle D_I | \hat{g}(1,2) | D_J \rangle &= \langle \psi_K(\vec{X}_1)\psi_P(\vec{X}_2) | \hat{g}(1,2) | \psi_L(\vec{X}_1)\psi_Q(\vec{X}_2) \rangle \\ &\quad - \langle \psi_K(\vec{X}_1)\psi_P(\vec{X}_2) | \hat{g}(1,2) | \psi_Q(\vec{X}_1)\psi_L(\vec{X}_2) \rangle \quad (2-53) \end{aligned}$$

④在 D_i 和 D_j 有三个和三个以上轨道波函数不同的情况下，则所有的代数余子式都不会互为共轭，所以有

$$\langle D_i | \hat{g}(1,2) | D_j \rangle = 0 \quad (2-54)$$

以上介绍的行列式波函数矩阵元计算规则，通常称为Slater规则。根据Slater规则 H_{ij} 可以一般的写成

$$\begin{aligned} H_{ij} = \langle D_i | \hat{H}_e | D_j \rangle = & \sum_{K,L} a_{KL}^{ij} \langle \psi_K(\vec{X}_1) | \hat{h}(1) | \psi_L(\vec{X}_1) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{K,PL,Q} b_{KPLQ}^{ij} \langle \psi_K(\vec{X}_1) \psi_P(\vec{X}_2) | \hat{g}(1,2) | \psi_L(\vec{X}_1) \psi_Q(\vec{X}_2) \rangle \end{aligned} \quad (2-55)$$

当 D_i 和 D_j 相同时，有

$$a_{KL}^{ij} = \delta_{KL}, \quad b_{KPLQ}^{ij} = (\delta_{KL}\delta_{PQ} - \delta_{KQ}\delta_{PL})$$

当 D_i 和 D_j 相差一个轨道波函数时，有

$$a_{KL}^{ij} = \delta_{KA}\delta_{LB}, \quad b_{KPLQ}^{ij} = 2(\delta_{PQ}\delta_{KA}\delta_{LB} - \delta_{PL}\delta_{KA}\delta_{QB})$$

当 D_i 和 D_j 相差二个轨道波函数时，有

$$a_{KL}^{ij} = 0, \quad b_{KPLQ}^{ij} = 2(\delta_{KA}\delta_{PB}\delta_{LC}\delta_{QD} - \delta_{KA}\delta_{PB}\delta_{QC}\delta_{LD})$$

当 D_i 和 D_j 相差二个以上轨道波函数时，有

$$a_{KL}^{ij} = 0, \quad b_{KPLQ}^{ij} = 0$$

为了计算 H_{ij} 的值，需要计算(2-55)中的积分，因此需要知道轨道波函数的具体形式。轨道波函数是单电子波函

数，但是要想采用求解Schrödinger方程来确定轨道波函数的具体形式是不可能的，因为即使在单电子的情况下，这个电子也是处于由体系核构型形成的非中心力场之中，电子的轨道角动量算符与 \hat{H} 算符不对易，这样就无法将角度变量和径向变量分离而求解。而在多电子情况下，除了核构型的力场外，还需要考虑其它电子的平均场，而这个平均场的确定又需要知道其它电子的轨道波函数的具体形式，换言之，在方程求解之前就需要知道方程的解，显而易见，这种问题只能用迭代方法求解。

为了求得轨道波函数，首先选择一个具有确定形式的单电子波函数完全集合，称为基组波函数，然后把轨道波函数向这个基组波函数集合展开，表示为

$$\psi_K(\vec{X}_i) = \sum_{\nu} C_{\nu K} \phi_{\nu}(\vec{X}_i) \quad (2-56)$$

式中 $C_{\nu K}$ 是展开系数， $\phi_{\nu}(\vec{X}_i)$ 是基组波函数，将(2-56)代入(2-55)得

$$\langle D_i | \hat{H}_0 | D_i \rangle = \sum_{K, L} \sum_{\nu, \mu} a_{KL}^i C_{\nu K} C_{\mu L} \langle \phi_{\nu}(\vec{X}_1) | \hat{h}(1)$$

$$| \phi_{\mu}(\vec{X}_1) \rangle + \frac{1}{2} \sum_{K, P, L} \sum_{Q, \nu, \mu} \sum_{\lambda, \sigma} b_{KPLQ}^i C_{\nu K} C_{\lambda P} C_{\mu L}$$

$$C_{\sigma Q} \langle \phi_{\nu}(\vec{X}_1) \phi_{\lambda}(\vec{X}_2) | \hat{g}(1, 2) | \phi_{\mu}(\vec{X}_1) \phi_{\sigma}(\vec{X}_2) \rangle$$

体系的能量可表示为

$$\begin{aligned}
E &= \sum_I \sum_J A_I A_J \langle D_I | \hat{H}_e | D_J \rangle \\
&= \sum_{K, L, \nu, \mu} D_{KL}^{IJ} C_{\nu K} C_{\mu L} h_{\nu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{K, PL, Q} \sum_{\nu, \lambda, \mu, \sigma} D_{KPLQ}^{IJ} \\
&\quad C_{\nu K} C_{\lambda P} C_{\mu L} C_{\sigma Q} g_{\nu\lambda\mu\sigma} \quad (2-57)
\end{aligned}$$

其中

$$D_{KL}^{IJ} = \sum_{I', J'} A_{I'} A_{J'} a_{KL}^{I'J'}; \quad D_{KPLQ}^{IJ} = \sum_{I', J'} A_{I'} A_{J'} b_{KPLQ}^{I'J'} \quad (2-58)$$

$$h_{\nu\mu} = \langle \phi_{\nu}(\vec{X}_1) | \hat{h}(i) | \phi_{\mu}(\vec{X}_1) \rangle \quad (2-59)$$

$$\begin{aligned}
g_{\nu\lambda\mu\sigma} &= \langle \phi_{\nu}(\vec{X}_1) \phi_{\lambda}(\vec{X}_2) | \hat{g}(1,2) | \phi_{\mu}(\vec{X}_1) \\
&\quad \phi_{\sigma}(\vec{X}_2) \rangle \quad (2-60)
\end{aligned}$$

现在我们在轨道波函数满足正交归一的条件下，对基组波函数的线性组合系数变分，由能量泛函的极值条件确定这组展开系数。能量泛函的形式为

$$\begin{aligned}
G &= E - \sum_K \sum_L \varepsilon_{KL} S_{KL} \\
&= E - \sum_K \sum_L \sum_{\nu} \sum_{\mu} \varepsilon_{KL} C_{\nu K} C_{\mu L} S_{\nu\mu} \quad (2-61)
\end{aligned}$$

其中 ε_{KL} 是 Lagrange 待定乘子，而

$$S_{\nu\mu} = \langle \phi_{\nu}(\vec{X}_1) | \phi_{\mu}(\vec{X}_1) \rangle \quad (2-62)$$

将(2-57)代入(2-61), 并对 $C_{\nu K}$ 变分得

$$\delta G = \sum_{K, L, \nu, \mu} D_{KL}^{II} \delta C_{\nu K} C_{\mu L} h_{\nu \mu} + \frac{1}{2} \sum_{K, P, L, Q} \sum_{\nu, \mu, \lambda, \sigma} D_{KPLQ}^{II} (\delta C_{\nu K} C_{\lambda P} C_{\mu L} C_{\sigma Q} + C_{\nu K} \delta C_{\lambda P} C_{\mu L} C_{\sigma Q}) g_{\nu \lambda \mu \sigma} - \sum_{K, L, \nu, \mu} \epsilon_{KL} \delta C_{\nu K} C_{\mu L} s_{\nu \mu}$$

在泛函 G 取极值时, 从上式得

$$\sum_{K, \nu} \delta C_{\nu K} \left(\sum_{L, \mu} D_{KL}^{II} C_{\mu L} h_{\nu \mu} + \sum_{P, L, Q} \sum_{\mu, \lambda, \sigma} D_{LQKP}^{II} C_{\lambda P} C_{\mu L} C_{\sigma Q} g_{\nu \lambda \mu \sigma} - \sum_{L, \mu} \epsilon_{KL} C_{\mu L} s_{\nu \mu} \right) = 0 \quad (2-63)$$

因为每个 $\delta C_{\nu K}$ 是独立变化的, 所以上式括号内表达式应为零, 令

$$F_{\nu \mu} = D_{KL}^{II} h_{\nu \mu} + \sum_{P, Q} \sum_{\lambda, \sigma} D_{KLPQ}^{II} C_{\lambda P} C_{\sigma Q} g_{\nu \lambda \mu \sigma} \quad (2-64)$$

则从(2-63)得到

$$\sum_{L, \mu} (F_{\nu \mu} - \epsilon_{KL} s_{\nu \mu}) C_{\mu L} = 0 \quad (2-65)$$

或

$$FC = SC\epsilon \quad (2-66)$$

其中 F 称为Fock矩阵, C 为系数矩阵, S 为重迭矩阵, ϵ 为能量矩阵。(2-66)是一个广义本征方程, 求解此方程得到的 ϵ 矩

阵对角元素给出轨道各能级的能量，而 C 矩阵的列向量给出各能级对应的一组展开系数。

(2-66) 虽然具有代数方程的形式，但却不能采用代数方法求解，这是因为 F 矩阵元中包含基组波函数的展开系数，而这正是方程本身待求的。另外， F 矩阵元中还包含行列式波函数的展开系数 A_I ，它需要从求解本征方程(2-46)确定，但求解此本征方程又需要预先知道轨道波函数的具体形式，即需要先求解(2-66)。所以实际计算中，必须将(2-46)和(2-66)联立，采用迭代方法求解，即先假设一组系数而形成一组轨道波函数，代入(2-46)解出 A_I ，然后将它代入(2-66)解出一组新的基组波函数组合系数而形成一组新的轨道波函数，重新代入(2-46)进行下一次循环，直到两次循环中得到的 A_I 和 $C_{\nu K}$ 基本一致为止，这种计算方法通常称为自洽场方法。

2-5 多中心积分

在自洽场方法中，涉及到(2-59)、(2-60)、(2-62)这样一些积分的计算。一般而言，积分中的基组波函数是以体系中不同原子核为中心的，所以它们通称为多中心积分。

类似于轨道波函数，基组波函数同样可以写成空间部分和自旋部分的乘积形式

$$\phi_{\nu}(\vec{X}) = \chi_{\nu}(\vec{r}) \theta_{\nu}(\sigma) \quad (2-67)$$

利用自旋本征函数的正交性质，可以直接对自旋坐标积分，所以多中心积分的实际计算仅涉及到空间坐标，它们可以分成下列几类

$$S_{\nu\mu} = \langle \chi_\nu | \chi_\mu \rangle \quad (2-68)$$

$$t_{\nu\mu} = \langle \chi_\nu | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \chi_\mu \rangle \quad (2-69)$$

$$v_{\nu\mu} = \langle \chi_\nu | \frac{Z_A}{r_A} | \chi_\mu \rangle \quad (2-70)$$

$$g_{\nu\lambda\mu\sigma} = \langle \chi_\nu \chi_\lambda | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\mu \chi_\sigma \rangle \quad (2-71)$$

分别称为重叠积分，动能积分，核吸引能积分和电子排斥能积分。根据积分中包含的坐标中心数目，它们又可分四类

①单中心积分

$$S_{\nu\mu} = \langle \chi_\nu(\vec{r}_A) | \chi_\mu(\vec{r}_A) \rangle$$

$$t_{\nu\mu} = \langle \chi_\nu(\vec{r}_A) | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \chi_\mu(\vec{r}_A) \rangle$$

$$v_{\nu\mu} = \langle \chi_\nu(\vec{r}_A) | \frac{Z_A}{r_A} | \chi_\mu(\vec{r}_A) \rangle$$

$$g_{\nu\lambda\mu\sigma} = \langle \chi_\nu(\vec{r}_{A1}) \chi_\lambda(\vec{r}_{A2}) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_\mu(\vec{r}_{A1}) \chi_\sigma(\vec{r}_{A2}) \rangle$$

②双中心积分

$$S_{\nu\mu} = \langle \chi_\nu(\vec{r}_A) | \chi_\mu(\vec{r}_B) \rangle$$

$$t_{\nu\mu} = \langle \chi_\nu(\vec{r}_A) | -\frac{1}{2}\nabla^2 | \chi_\mu(\vec{r}_B) \rangle$$

$$v_{\nu\mu} = \langle \chi_\nu(\vec{r}_A) | \frac{Z_A}{r_A} | \chi_\mu(\vec{r}_B) \rangle$$

$$g_{\nu\lambda\mu\sigma} = \langle \chi_{\nu}(\vec{r}_{A1}) \chi_{\lambda}(\vec{r}_{B2}) \mid \frac{1}{r_{12}} \mid \chi_{\mu}(\vec{r}_{A3})$$

$$\chi_{\sigma}(\vec{r}_{B2}) \rangle$$

③三中心积分

$$u_{\nu\mu} = \langle \chi_{\nu}(\vec{r}_A) \mid \frac{Z_B}{r_B} \mid \chi_{\mu}(\vec{r}_C) \rangle$$

$$g_{\nu\lambda\mu\sigma} = \langle \chi_{\nu}(\vec{r}_{A1}) \chi_{\lambda}(\vec{r}_{B2}) \mid \frac{1}{r_{12}} \mid \chi_{\mu}(\vec{r}_{A1})$$

$$\chi_{\sigma}(\vec{r}_{C2}) \rangle$$

④四中心积分

$$g_{\nu\lambda\mu\sigma} = \langle \chi_{\nu}(\vec{r}_{A1}) \chi_{\lambda}(\vec{r}_{B2}) \mid \frac{1}{r_{12}} \mid \chi_{\mu}(\vec{r}_{C1})$$

$$\chi_{\sigma}(\vec{r}_{D2}) \rangle$$

为了实际计算这些分子积分，首先需要选择一个基组波函数集合，简称为基函数。基函数应具备下列条件：第一，它是一个完备集合，因而由它们的线性组合可以得到任何轨道波函数。第二，它应具有对波函数一般性要求所满足的性质，因而有利于结果的物理解释。第三，它所定义的多中心积分必须易于计算，因而可以有效地提高计算效率。

目前量子化学计算中多采用Gauss型基函数，在O点为原点的直角坐标系中，以A核为中心的Gauss型基函数定义为

$$\chi(\vec{A}, \alpha, l, m, n) = N_A x_A^l y_A^m z_A^n e^{-\alpha r_A^2} \quad (2-72)$$

其中 N_A 是归一化常数, x_A, y_A, z_A 是电子相对于A核的直角坐标, l, m, n 为量子数, α 为指数系数, 而 r_A 与 x_A, y_A, z_A 有关系

$$r_A^2 = x_A^2 + y_A^2 + z_A^2$$

因而(2-72)可分离为三个函数的乘积

$$\chi = N_A x_A^l e^{-\alpha x_A^2} \cdot y_A^m e^{-\alpha y_A^2} \cdot z_A^n e^{-\alpha z_A^2}$$

根据这个性质, 分子积分可进行变量分离而简化计算。Gauss型基函数最重要的性质是以A为中心的基函数和以B为中心的基函数的乘积, 可以表示为以P为中心的一组基函数的线性组合, 即

$$\chi(\vec{A}, \alpha_1, l_1, m_1, n_1) \chi(\vec{B}, \alpha_2, l_2, m_2, n_2) = \sum_{l=0}^{l_1+l_2} \sum_{m=0}^{m_1+m_2} \sum_{n=0}^{n_1+n_2} C_{lmn} \chi(\vec{P}, \beta, l, m, n) \quad (2-73)$$

其中 $\vec{P} = (\alpha_1 \vec{A} + \alpha_2 \vec{B}) / \beta$, $\beta = \alpha_1 + \alpha_2$, 而式中 C_{lmn} 为线性组合系数, 各矢量关系如图2-2。

Gauss基函数的这个性质使我们有可能将多中心积

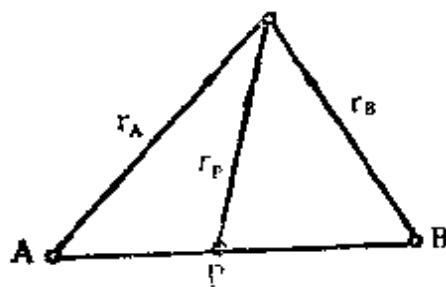


图2-2 双中心Gauss基函数矢量图

分用单中心积分解析表示出来，而使计算大为简化。

首先考虑重迭积分的计算

$$S_{AB} = \int \chi(\vec{A}, \alpha_1, l_1, m_1, n_1) \chi(\vec{B}, \alpha_2, l_2, m_2, n_2) d\tau = N_A N_B \int \chi_A^{l_1} \chi_B^{l_2} y_A^{m_1} y_B^{m_2} z_A^{n_1} z_B^{n_2} \cdot e^{-\alpha_1 r_A^2} e^{-\alpha_2 r_B^2} d\tau \quad (2-74)$$

由图2-2可见，存在矢量关系

$$\vec{AB} = \vec{r}_A - \vec{r}_B \quad \vec{r}_A = \vec{r}_P - \vec{PA} \quad \vec{r}_B = \vec{r}_P - \vec{PB}$$

因此可以得到

$$e^{-\alpha_1 r_A^2} e^{-\alpha_2 r_B^2} = e^{-\alpha_1 \alpha_2 \vec{AB}^2 / \beta} \cdot e^{-\beta r_P^2} \quad (2-75)$$

$$\begin{aligned} x_A^{l_1} x_B^{l_2} &= (x_P - \vec{PA}_x)^{l_1} (x_P - \vec{PB}_x)^{l_2} \\ &= \sum_{l=0}^{l_1+l_2} f_l(l_1, l_2, \vec{PA}_x, \vec{PB}_x) x_P^l \end{aligned} \quad (2-76)$$

上式最后一步用了牛顿二项式展开定理，对于给定的 Gauss 基函数和固定的核间距来说， $f_l(l_1, l_2, \vec{PA}_x, \vec{PB}_x)$ 是常数，根据积分公式

$$\left. \begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx &= \left(\frac{\pi}{a} \right)^{1/2} \frac{(2n-1)!!}{(2a)^n} \\ \int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n+1} e^{-ax^2} dx &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2-77)$$

其中 $(2n-1)!! = 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n-1)$ 。则关于 x 分量的积分为

$$\begin{aligned} & \sum_{l=0}^{l_1+l_2} f_{2l}(l_1, l_2, \vec{P}A_x, \vec{P}B_x) \int_{-\infty}^{+\infty} x_P^l e^{-\beta x_P^2} dx_P = \\ &= \sum_{l=0}^{[l_1+l_2]} f_{2l}(l_1, l_2, \vec{P}A_x, \vec{P}B_x) \left(\frac{\pi}{\beta} \right)^{1/2} \\ & \quad \frac{(2l-1)!!}{(2\beta)^l} \end{aligned} \quad (2-78)$$

其中 l 的求和中，它只能取偶数。对于 y 和 z 分量的积分，也有类似于(2-76)和(2-78)的表达式和求和指标的要求。另外注意到对于给定的Guass基函数和固定的核间距来说， $e^{-\frac{a_1 a_2 \vec{AB}^2}{\beta}}$ 同样是一个常数，因此重迭积分为

$$\begin{aligned} S_{AB} &= N_A N_B \left(\frac{\pi}{\beta} \right)^{3/2} e^{-a_1 a_2 \vec{AB}^2 / \beta} \\ & \left[\sum_{l=0}^{[l_1+l_2]} f_{2l}(l_1, l_2, \vec{P}A_x, \vec{P}B_x) \frac{(2l-1)!!}{(2\beta)^l} \right] \end{aligned}$$

$$\left[\sum_{m=0}^{[n_1+n_2]} f_{2m}(m_1, m_2, \vec{P}A_y, \vec{P}B_y) \frac{(2m-1)!!}{(2\beta)^m} \right]$$

$$\left[\sum_{n=0}^{[n_1+n_2]} f_{1n}(n_1, n_2, \vec{P}A_z, \vec{P}B_z) \frac{(2n-1)!!}{(2\beta)^n} \right] \quad (2-79)$$

其中求和的上限表示只对偶数求和。

其次考虑动能积分的计算

$$t_{AB} = \int \chi(\vec{A}, \alpha_1, l_1, m_1, n_1) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \chi$$

$$(\vec{B}, \alpha_2, l_2, m_2, n_2) d\tau \quad (2-80)$$

其中

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

算符 ∇^2 的 x 分量作用于 $\chi(\vec{B}, \alpha_2, l_2, m_2, n_2)$ 的 x 分量得

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} [x_B^{l_2} e^{-\alpha_2 x_B^2}] = [l_2(l_2-1)x_B^{l_2-2} - 2\alpha_2(2l_2+1)$$

$$x_B^{l_2} + 4\alpha_2^2 x_B^{l_2+2}] e^{-\alpha_2 x_B^2}$$

对于 y 和 z 分量也有类似的结果，代入 (2-80) 得

$$t_{AB} = -\frac{1}{2} \int \chi(\vec{A}, \alpha_1, l_1, m_1, n_1) \cdot \left\{ [l_2(l_2-1)$$

$$\begin{aligned}
& [x_B^{l_2-2} - 2a_2(2l_2+1)x_B^{l_2} + 4a_2^2x_B^{l_2+2}] y_B^{m_2} z_B^{n_2} + \\
& [m_2(m_2-1)y_B^{m_2-2} - 2a_2(2m_2+1)y_B^{m_2} + 4a_2^2 \\
& y_B^{m_2+2}] x_B^{l_2} z_B^{n_2} + [n_2(n_2-1)z_B^{n_2-2} - 2a_2(2n_2+1) \\
& z_B^{n_2} + 4a_2^2z_B^{n_2+2}] x_B^{l_2} y_B^{m_2} \} e^{-a_2 r_B^2} d\tau \quad (2-81)
\end{aligned}$$

若引入重迭积分记号

$$s(l_2, m_2, n_2) = \langle \chi(\widehat{A}, \alpha_1, l_1, m_1, n_1) | \chi(\widehat{B}, \alpha_2, l_2, m_2, n_2) \rangle$$

则动能积分可用一系列重迭积分表示出来

$$\begin{aligned}
t_{AB} = & \alpha_2 [2(l_2 + m_2 + n_2) + 3] s(l_2, m_2, n_2) \\
& - 2\alpha_2^2 [s(l_2 + 2, m_2, n_2) + s(l_2, m_2 + 2, n_2) \\
& + s(l_2, m_2, n_2 + 2)] - \frac{1}{2} [l_2(l_2 - 1) s(l_2 - 2, \\
& m_2, n_2) + m_2(m_2 - 1) \\
& s(l_2, m_2 - 2, n_2) + n_2 \\
& (n_2 - 1) s(l_2, m_2, n_2 \\
& - 2)] \quad (2-82)
\end{aligned}$$

第三考虑核吸引积分的计算

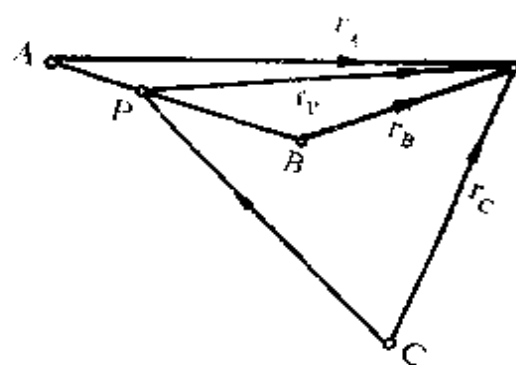


图2-3 三中心Gauss基函数矢量图

$$v_{ABC} = \int \chi(\vec{A}, \alpha_1, l_1, m_1, n_1) \frac{z_c}{r_c} \chi(\vec{B}, \alpha_2, l_2, m_2, n_2) d\tau \quad (2-83)$$

由2-3图可见，存在矢量关系

$$\vec{r}_c = \vec{CP} + \vec{r}_p$$

根据积分公式

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty k^{-2} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} d\vec{K} \quad (2-84)$$

则可将 r_c^{-1} 表示为

$$\frac{1}{r_c} = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty k^{-2} e^{i\vec{K} \cdot \vec{CP}} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_p} d\vec{K}$$

代入(2-83)，并将以A和B为中心的基函数乘积用以P为中心的基函数表出，得

$$v_{ABC} = \frac{z_c}{2\pi^2} N_A N_B e^{-\alpha_1 \alpha_2 \vec{AB}^2 / \beta} \sum_{l, m, n} f_l(l_1, l_2, \vec{PA}_x, \vec{PB}_x) \cdot f_m(m_1, m_2, \vec{PA}_y, \vec{PB}_y) f_n(n_1, n_2, \vec{PA}_z, \vec{PB}_z) \int_0^\infty k^{-2} e^{i\vec{K} \cdot \vec{CP}} d\vec{K} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}_p} x_p^l y_p^m z_p^n e^{-\beta r_p^2} d\tau \quad (2-85)$$

根据Guass积分变换公式

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i \nu x} x^n e^{-ax^2} dx = i^n \left(\frac{\pi}{a}\right)^{1/2} \left(\frac{1}{2\sqrt{a}}\right)^n H_n \left(\frac{b}{2\sqrt{a}}\right) e^{-b^2/4a} \quad (2-86)$$

其中 $H_n \left(\frac{b}{2\sqrt{a}}\right)$ 是 Hermite 多项式, 和积分公式

$$e^{-\delta k^2} = 2\delta k^2 \int_0^1 S^{-3} \exp(-\delta k^2/S^2) dS \quad (2-87)$$

则 (2-85) 中积分部分可写成

$$I = i^{l+m+n} \left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{3/2} \left(\frac{1}{2\sqrt{\beta}}\right)^{l+m+n} \cdot 2\delta \int_0^1 S^{-3} dS \\ \cdot \int_0^\infty \exp(-\delta k^2/S^2) H_l \left(\frac{k_x}{2\sqrt{\beta}}\right) H_m \left(\frac{k_y}{2\sqrt{\beta}}\right) \\ H_n \left(\frac{k_z}{2\sqrt{\beta}}\right) e^{i\vec{k} \cdot \vec{cP}} d\vec{K}$$

其中 $\delta = 1/4\beta$ 。利用 Hermite 多项式的展开公式

$$H_n(z) = n! \sum_{i=0}^{[n/2]} \frac{(-1)^i (2z)^{n-2i}}{i! (n-2i)!} \quad (2-88)$$

和 Gauss 积分变换公式, 上面积分的 x 分量为

$$I_x = i^l l! \left(\frac{\pi}{\delta}\right)^{1/2} \sum_{r=0}^{[l/2]} \frac{1}{r!} \sum_{u=0}^{[(l-2r)/2]} \frac{(-1)^u}{u! (l-2r-2u)!}$$

$$\left(\frac{S\vec{CP}_x}{\sqrt{\delta}}\right)^{l-2r-2u} \cdot S^{l-2r+1} \exp\left(-\frac{S^2\vec{CP}_x^2}{4\delta}\right)$$

对于 y 和 z 分量也有类似的表达式, 最后得到

$$\begin{aligned} u_{ABC} &= N_A N_B (2\pi\alpha_C/\beta) c^{-\alpha_1\alpha_2\vec{AB}^2/\beta} \\ &\cdot \sum_{l,r,u} A_{l,r,u}(l_1, l_2, A_x, B_x, C_x, \beta) \\ &\cdot \sum_{m,s,v} A_{m,s,v}(m_1, m_2, A_y, B_y, C_y, \beta) \\ &\cdot \sum_{n,t,w} A_{n,t,w}(n_1, n_2, A_z, B_z, C_z, \beta) \\ &\cdot F_k(P^2/4\delta) \end{aligned} \quad (2-89)$$

其中

$$A_{l,r,u}(l_1, l_2, A_x, B_x, C_x, \beta) = (-1)^{l+u} \cdot$$

$$\frac{l! f_1(l_1, l_2, \vec{AP}_x, \vec{BP}_x)}{r! u! (l-2r-2u)!} \cdot \vec{CP}_x^{l-2r-2u} \delta^{r+u}$$

l 的求和从0到 l_1+l_2 , r 的求和从0到 $[l/2]$, u 的求和从0到 $[(l-2r)/2]$ 。对 y 和 z 分量有类似表达式和求和上下限, $F_k(P^2/4\delta)$ 由积分

$$F_g(\lambda) = \int_0^1 S^{2g} e^{-\lambda S^2} dS$$

定义, 其中 $g = (l+m+n) - 2(r+s+t) - (u+v+w)$,

最后考虑电子排斥积分的计算

$$g_{ABCD} = \int \chi(\vec{A}, \alpha_1, l_1, m_1, n_1) \chi(\vec{C}, \alpha_3, l_3,$$

$$m_3, n_3) \frac{1}{r_{12}} \chi(\vec{B}, \alpha_2, l_2, m_2, n_2) \chi(\vec{D}, \alpha_4, l_4, m_4, n_4) d\tau \quad (2-90)$$

由图 2-4 可见, 存在
矢量关系

$$\vec{r}_{12} = \vec{PQ} + \vec{r}_{Q2} - \vec{r}_{P1}$$

根据积分公式 (2-84),

可将 r_{12}^{-1} 表示为

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty k^{-2}$$

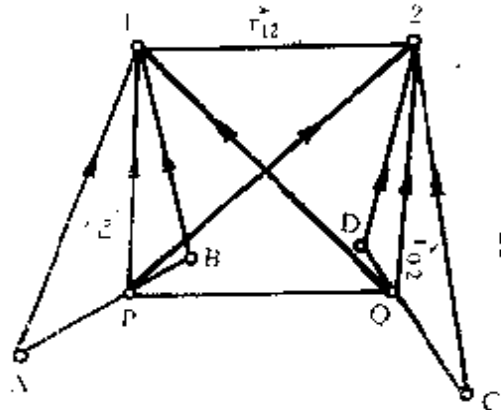


图2-4 四中心Gauss基函数矢量图

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{PQ}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_{Q2}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_{P1}} d\vec{K}$$

并将以A和B为中心的基函数乘积用以P为中心的基函数表示, 以C和D为中心的基函数乘积用以Q为中心的基函数表示, 一并代入 (2-90) 得

$$g_{ABCL} = N_A N_B N_C N_D (2\pi^2)^{-1} e^{-\alpha_1 \alpha_2 \vec{AB}^2 / \beta_1}$$

$$e^{-\alpha_3 \alpha_4 \vec{CD}^2 / \beta_2} \sum_{l_1 l_2} f_{g1}(l_1, l_2, \vec{AP}_x, \vec{BP}_x)$$

$$f_{h1}(m_1, m_2, \vec{AP}_y, \vec{BP}_y) f_{k1}(n_1, n_2, \vec{AP}_z, \vec{BP}_z) \cdot$$

$$\sum_{l_3 l_4} f_{g2}(l_3, l_4, \vec{CQ}_x, \vec{DQ}_x) f_{i2}(m_3, m_4, \vec{CQ}_y,$$

$$\begin{aligned}
& \vec{DQ}_y) f_{k_2}(n_3, n_4, \vec{CQ}_x, \vec{DQ}_z) \cdot \int x_{P_1}^{g_1} y_{P_1}^{i_1} z_{P_1}^{k_1} \\
& e^{-\beta_1 r_{P_1}^2} e^{-i \vec{k} \cdot \vec{r}_{P_1}} d\tau_1 \int x_{Q_2}^{g_2} y_{Q_2}^{i_2} z_{Q_2}^{k_2} e^{-\beta_2 r_{Q_2}^2} \\
& e^{i \vec{P} \cdot \vec{r}_{Q_2}} d\tau_2 \int k^{-2} e^{i \vec{k} \cdot \vec{PQ}} d\vec{K} \quad (2-91)
\end{aligned}$$

上式中第一和第二个积分因子是电子1和2的单中心积分，对第一个积分因子进行代换

$$\begin{aligned}
& \int x_{P_1}^{g_1} y_{P_1}^{i_1} z_{P_1}^{k_1} e^{-\beta_1 r_{P_1}^2} e^{-i \vec{K} \cdot \vec{r}_{P_1}} d\tau_1 = \\
& (-1)^{g_1+i_1+k_1} \int x_{P_1}^{g_1} y_{P_1}^{i_1} z_{P_1}^{k_1} e^{-\beta_1 r_{P_1}^2} e^{i \vec{K} \cdot \vec{r}_{P_1}} d\tau_1
\end{aligned}$$

后，利用(2-86)和(2-87)得(2-91)中积分部分为

$$I = 2\pi^3 \delta(\beta_1 \beta_2)^{-3/2} \int_0^1 I_x I_y I_z S^{-3} dS$$

其中 $\delta = (1/4\beta_1 + 1/4\beta_2)$ ，而 I_x, I_y, I_z 是 x, y, z 分量的积分。 I_x 为

$$\begin{aligned}
I_x = & \int_{-\infty}^{\infty} (-1)^{g_1} i^{g_1+g_2} \left(\frac{1}{2\sqrt{\beta_1}} \right)^{g_1} \left(\frac{1}{2\sqrt{\beta_2}} \right)^{g_2} \\
& H_{g_1} \left(\frac{k_x}{2\sqrt{\beta_1}} \right) H_{g_2} \left(\frac{k_x}{2\sqrt{\beta_2}} \right) e^{-\delta k_x^2 / S^2} e^{i k_x \vec{PQ}_x} dk_x
\end{aligned}$$

利用Hermite多项式展开公式和Guass积分变换公式，得

$$I_x = \sum_{g_1 g_2} \sum_{r_1 r_2} g_1! g_2! \left(\frac{1}{2\sqrt{\beta_1}} \right)^{g_1} \left(\frac{1}{2\sqrt{\beta_2}} \right)^{g_2}$$

$$\left(\frac{1}{\sqrt{\beta_1}}\right)^{g_1-2r_1} \left(\frac{1}{\sqrt{\beta_2}}\right)^{g_2-2r_2} \left(\frac{S^2\pi}{\delta}\right)^{1/2}$$

$$\left(\frac{S}{2\sqrt{\delta}}\right)^{g_1+g_2-2(r_1+r_2)} H_{g_1+g_2-2(r_1+r_2)}$$

$$\left(\frac{S\vec{PQ}_x}{2\sqrt{\delta}}\right) \frac{(-1)^{g_2}}{r_1!r_2!(g_1-2r_1)!(g_2-2r_2)!}$$

$$e^{-S^2\vec{PQ}_x^2/4\delta}$$

I_y 和 I_z 也有类似的表达式，最后得到

$$g_{ABCD} = N_A N_B N_C N_D \frac{\pi^2}{\beta_1 \beta_2} \left(\frac{\pi}{\beta_1 + \beta_2}\right)^{1/2} e^{-\alpha_1 \alpha_2 \vec{AB}^2 / \beta_1}$$

$$e^{-\alpha_3 \alpha_4 \vec{CD}^2 / \beta_2} \sum_{g_1, g_2, r_1, r_2, u} B_{g_1, g_2, r_1, r_2, u}(l_1,$$

$$l_2, l_3, l_4, A_x, B_x, C_x, D_x, \beta_1, \beta_2) \sum_{l_1, l_2, r_1, r_2, u}$$

$$B_{l_1, l_2, r_1, r_2, u}(m_1, m_2, m_3, m_4, A_y,$$

$$B_y, C_y, D_y, \beta_1, \beta_2) \sum_{k_1, k_2, r_1, r_2, u} B_{k_1, k_2, r_1, r_2, u}$$

$$(n_1, n_2, n_3, n_4, A_z, B_z, C_z, D_z, \beta_1,$$

$$\beta_2) F_k(\vec{PQ}^2/4\delta) \quad (2-92)$$

其中

$$B_{g_1, g_2, r_1, r_2, u}(l_1, l_2, l_3, l_4, A_x, B_x, C_x,$$

$$\begin{aligned}
D_x, \beta_1, \beta_2) &= (-1)^{g_2} f_{g_1}(l_1, l_2, \vec{AP}_x, \\
\vec{BP}_x) f_{g_2}(l_3, l_4, \vec{CQ}_x, \vec{DQ}_x) &\left(\frac{1}{4\beta_1}\right)^{g_1-r_1} \\
\left(\frac{1}{4\beta_2}\right)^{g_2-r_2} &\frac{g_1!g_2!}{r_1!r_2!(g_1-2r_1)!(g_2-2r_2)!} \\
\cdot \frac{[g_1+g_2-2(r_1+r_2)]! (-1)^u}{u! [g_1+g_2-2(r_1+r_2)-2u]!} \\
\cdot \frac{\vec{PQ}_x^{g_1+g_2-2(r_1+r_2)-2u}}{\delta^{g_1+g_2-2(r_1+r_2)-u}}
\end{aligned}$$

g_1 的求和从 0 到 l_1+l_2 , r_1 的求和从 0 到 $[g_1/2]$, u 的求和从 0 到 $[g_1+g_2-2(r_1+r_2)]/2$. 对于 y 和 z 分量有类似表达式和求和上下限, $F_h(\vec{PQ}^2/4\delta)$ 由积分

$$F_h(\lambda) = \int_0^1 S^{2h} e^{-\lambda S^2} dS$$

定义, 其中 $h = g_1 + g_2 - 2(r_1 + r_2) - u + j_1 + j_2 - 2(s_1 + s_2) - v + k_1 + k_2 - 2(t_1 + t_2) - w$.

至此我们给出了四种多中心积分的计算公式。

第三章 反应途径解析

分子反应动力学的目的是从分子水平上研究化学反应的速度和机理，关于反应机理的研究主要是探寻反应途径。反应途径可以认为是实际反应过程的理想路线，而真实的反应路线不仅与体系中相互作用势有关，还与反应体系起始动力学条件有关，尽管如此，反应途径与动力学因素无关的特点，表现出分子反应中的某些共性，有助于对化学反应本质的了解，因而它是分子反应动力学的重要组成部分。

3-1 反应坐标

反应途径定义为在反应体系位能面上联接反应始态，过渡态，中间态和反应终态的能量最低路线。显而易见，反应途径包含于位能面之中。原则上，我们可以通过计算位能面来确定反应途径，但是对于一个 N 个原子组成的反应体系，位能面依赖于 $3N-6$ 个坐标变量，而为了完整的表征沿某一个坐标体系势能变化的情况，至少需要计算在这个坐标上10个点的位能值。这样，为了完整的表示出一个 N 原子反应体系的位能面，所需作从头计算的点数不少于 $\sim 10^{3N-6}$ 。这个数目随原子数目的增加而迅速变大，计算位能面工作量的繁重和巨大就可想而知了。

而问题的另一方面是，作为确定反应途径来说，我们并

不需要知道整个位能面的详细情况。从化学反应的角度来说，一个位能面的特征是由位能面上的驻点性质所决定，而驻点性质包括反应始态，过渡态，中间态和反应终态在位能面上的位置，构型和能量。

我们用 $E(X_1, X_2, \dots, X_{3N})$ 来表示反应体系的位能函数，它是反应体系中 N 个原子的 $3N$ 个直角坐标的函数，因此它可以表示成一个 $3N+1$ 维空间中的超曲面。反应途径定义于这个超曲面上，因此它是 $3N+1$ 维空间中的一条曲线。

位能函数在 $3N$ 维核构型空间中的投影可以用一系列

$$E(X_1, X_2, \dots, X_{3N}) = C \quad (3-1)$$

的等势面表示。而反应途径在 $3N$ 维核构型空间中的投影称为反应坐标，它是 $3N$ 维空间的一条曲线，反应坐标与等势面相交并且穿过这些等势面。

现在过等势面与反应坐标的交点处作一切平面，则这个切平面方程为

$$\sum_a (X_a - X_a^0) \left. \frac{\partial E}{\partial X_a} \right|_{X_a = X_a^0} = 0$$

$$(a=1, 2, \dots, 3N) \quad (3-2)$$

其中 X_a^0 为交点处 N 个原子核的直角坐标。

另一方面，我们可以把直角坐标 X_a 用反应坐标 s 参数地表示为

$$X_a = X_a(s) \quad (a=1, 2, \dots, 3N) \quad (3-3)$$

则在等势面与反应坐标的交点处，反应坐标曲线在这一点斜率为

$$\left. (X_1 - X_1^0) / \frac{dX_1}{ds} \right|_{X_1 = X_1^0} = \dots = \left. (X_{3N} - X_{3N}^0) / \frac{dX_{3N}}{ds} \right|_{X_{3N} = X_{3N}^0} \quad (3-4)$$

如果我们要求反应坐标垂直于等势面，则这个条件可以表示为

$$\frac{dX_1}{ds} / \frac{\partial E}{\partial X_1} = \dots = \frac{dX_{3N}}{ds} / \frac{\partial E}{\partial X_{3N}} \quad (3-5)$$

求解这个方程，就可以得到形如(3-3)的一组解，它给出了在整个反应过程中，各原子核位置的变化情况，这样我们就可以了解化学反应的理想化的微观机理。把这组解代入位能函数表达式，我们就可以计算出反应途径，这样我们就可以了解化学反应过程体系势能的变化，以及反应的活化能。

为了求解(3-5)，必须给出初值条件，即给出反应坐标的原点，并且这个原点在位能函数上的对应点必须在反应途径上。

从反应途径的定义可知，反应始态，中间态，过渡态和反应终态均在反应途径之上，因此我们可以选择这些位能函数上的驻点坐标作为反应坐标的原点。但是，首先我们需要确定这些驻点的坐标。

位能函数对原子直角坐标的一阶偏导数称为能量梯度，其分量记为：

$$G_a = E^{\cdot} = \partial E / \partial X_a \quad (a=1, 2, \dots, 3N) \quad (3-6)$$

在上式中令 G_a 为零，则可写出 $3N$ 个非线性齐次方程构成的方程组

$$\left. \begin{array}{l} \partial E / \partial X_1 = 0 \\ \dots\dots \\ \partial E / \partial X_{3N} = 0 \end{array} \right\} \quad (3-7)$$

由于方程是非线性的，所以一般而言解组不是唯一的，而函数的驻点条件是一阶导数为零，所以 (3-7) 的每一组解给出位能函数的一个驻点坐标。

为了确定每个驻点的类型，需要应用 Hessian 矩阵。矩阵元是位能函数对原子直角坐标的二阶偏导数，记为

$$F_{ab} = E^{ab} = \partial^2 E / \partial X_a \partial X_b \quad (a, b=1, \dots, 3N) \quad (3-8)$$

设 $\{X_a^i\}$ 是 (3-7) 的第 i 组解，即位能函数上的第 i 个驻点坐标，则在这个驻点上的 Hessian 矩阵为

$$\left(\begin{array}{cccc} \partial^2 E / \partial X_1^i & \partial X_1^i & \dots & \partial^2 E / \partial X_1^i \partial X_{3N}^i \\ & & \dots\dots & \\ \partial^2 E / \partial X_{3N}^i & \partial X_{3N}^i & \dots & \partial^2 E / \partial X_{3N}^i \partial X_{3N}^i \end{array} \right) = F \quad (3-9)$$

通过求解本征方程

$$FC = KC \quad (3-10)$$

可以确定Hessen矩阵的本征值 K_a^i 和与其对应的本征矢

$\{C_{ab}^i\}$ 。所有本征矢构成一个变换矩阵 C ，有

$$\begin{pmatrix} Y_1^i \\ \vdots \\ Y_{3N}^i \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{1,1}^i & \cdots & C_{1,3N}^i \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ C_{3N,1}^i & \cdots & C_{3N,3N}^i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X_1^i \\ \vdots \\ X_{3N}^i \end{pmatrix} \quad (3-11)$$

$\{Y_a^i\}$ 形成一组新的坐标，称为正则坐标。在这组坐标下，Hessen 矩阵是对角化的，而正则坐标是相互正交的。

一般而言，Hessen 矩阵的 $3N$ 个本征值 K_a^i 中有六个是零的，这六个本征值对应的六个正则坐标是描述 N 原子反应系统整体的平动和转动的坐标，而其余的 $m=3N-6$ 个本征值对应的正则坐标是描述 N 原子反应系统内部原子相对运动的坐标。

根据 m 个本征值的符号，我们就可以判断第 l 个驻点的类型。

①如果所有的 m 个 $K_a^i > 0$ ，则这是位能函数上的一个极小点；

②如果所有的 m 个 $K_a^i < 0$ ，则这是位能函数上的一个极大点；

③如果所有的 m 个 K_a^i 中部分是大于零，而部分是小于

零，则这是位能函数上的一个鞍点。

反应始态，中间态和反应终态是位能函数上的极小点。一般而言，即使对于同一个化学反应，在位能相同的条件下，反应始态和终态的构型不是唯一的，所以相应的极小点也不是唯一的，这些极小点对应的构型称为反应物或生成物的等价构型。

对于反应的过渡态，因为要求只有唯一的反应途径通过这一点，所以它必须是位能函数上的单鞍点，即在过渡态上位能函数对 m 个正则坐标的二阶偏导数中只有一个是负值，其余的全部为正，否则将导致与反应途径定义相矛盾的结果，证明如下：

设在过渡态的 m 个正则坐标中，有两个坐标 Y_r 和 Y_s 的二阶偏导数为负。我们考虑在其它 Y 保持不变条件下，通过 $(Y_r \pm \delta Y_r, Y_s \pm \delta Y_s)$ 的能量最低途径。在这些点上将位能函数作 *Taylor* 展开，并考虑到一阶偏导数为零，有

$$\begin{aligned} E(Y_r \pm \delta Y_r, Y_s \pm \delta Y_s) &= E(Y_r, Y_s) \\ &+ \frac{1}{2} (\partial^2 E / \partial Y_r^2) \delta Y_r^2 + \frac{1}{2} (\partial^2 E / \partial Y_s^2) \delta Y_s^2 \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (3-12)$$

显而易见，在 $(Y_r \pm \delta Y_r, Y_s \pm \delta Y_s)$ 这些点的位能低于在 (Y_r, Y_s) 点的位能，则通过 $(Y_r + \delta Y_r, Y_s + \delta Y_s)$ ， $(Y_r + \delta Y_r, Y_s - \delta Y_s)$ ， $(Y_r - \delta Y_r, Y_s + \delta Y_s)$ ， $(Y_r - \delta Y_r, Y_s - \delta Y_s)$ 点的反应途径比通过 (Y_r, Y_s) 点的反应途径能量更低，这显然与反应途径的定义矛盾，所

以过渡态必须是位能函数上的单鞍点。

如果沿反应途径只存在反应始态，过渡态和反应终态，则该反应称为基元反应；如果还存在中间态，则存在多个过渡态把它们同始态，终态和其它中间态隔开，这样的反应称为非基元反应。如果我们把中间态看成是前一个基元反应的始态和后一个基元反应的始态，则非基元反应是由若干基元反应组合而成。

根据以上的讨论，现在我们可以确定反应坐标的原点了。由于在过渡态只有一个正则坐标所对应的位能二阶偏导数为负，且反应途径必须在过渡态上与这个正则坐标的方向一致，所以我们选择这个正则坐标作为过渡态的反应坐标，并将它作为反应坐标的原点。这样我们可以从过渡态开始，求解(3-5)而得到 $3N$ 维空间中的两条曲线，其中一条随 s 增加从过渡态坐标到达反应终态的坐标，另一条随 s 减少从过渡态坐标到达反应始态的坐标，这两条曲线在过渡态相联结，它给出了一个完整的反应坐标。

从过渡态开始，沿反应途径位能不断降低，直到达到反应始态或反应终态为止。根据前面关于(3-5)的讨论可知，这种降低是按垂直于位能函数的等势面的方向进行的，所以这种下降是最速下降。从物理意义上来看，这说明从过渡态开始，原子坐标随反应坐标的变化方向与原子核所受到的力的方向一致，这样(3-5)可以写成一个常微分方程组

$$\left. \begin{aligned} dX_1/ds &= -\partial E/\partial X_1 \\ &\dots\dots\dots \\ dX_{3N}/ds &= -\partial E/\partial X_{3N} \end{aligned} \right\} \quad (3-13)$$

利用梯度记号，可将上式写成：

$$d\vec{X}_i/ds = -\nabla_i E(\vec{X}) \quad (i=1, \dots, N) \quad (3-14)$$

其中 \vec{X}_i 表示第*i*个原子核的位矢，而 \vec{X} 表示所有原子核位矢的集合。

前面介绍的求解反应坐标和反应途径的方法，从数学上看是一个常微分方程组的初值问题。实际上如果在驻点上能唯一确定反应坐标，并且利用反应途径所具有的极值特征，则可以建立一个变分方程来确定反应途径和反应坐标。由于篇幅所限，就不在此作进一步的介绍了。

3-2 能量梯度方法

为了求解(3-7)和(3-10)，需要给出 E^0 和 E^{0b} 的具体表达式。根据前章所述，反应体系的位能函数可表示为

$$E = E_e + V \quad (3-15)$$

其中 E_e 是电子能量而 V 是核排斥能。因此有

$$\left. \begin{aligned} E^0 &= E_e^0 + V^0 \\ E^{0b} &= E_e^{0b} + V^{0b} \end{aligned} \right\} \quad (3-16)$$

我们首先考虑核排斥能对原子坐标的一阶偏导数和二阶偏导数的解析表达式。因为

$$V = \sum_{a < b} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}} ; \quad R_{ab} = [(X_a - X_b)^2 + (Y_a - Y_b)^2 + (Z_a - Z_b)^2]^{\frac{1}{2}}$$

所以

$$V^* = \partial V / \partial X_a = - \sum_{a \neq b} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}^2} \cdot \frac{(X_a - X_b)}{R_{ab}} \quad (3-17)$$

$$\begin{aligned} V^{ab} = \partial^2 V / \partial X_a \partial X_b &= - \sum_{a \neq b} \frac{\partial}{\partial X_b} \left[\frac{Z_a Z_b}{R_{ab}^2} (X_a - X_b) \right] \\ &= \sum_{a \neq b} \frac{Z_a Z_b}{R_{ab}^3} \left[1 - 3 \frac{(X_a - X_b)^2}{R_{ab}^2} \right] \end{aligned} \quad (3-18)$$

现在我们来考虑电子能量对原子坐标的一阶和二阶偏导数。根据上章所述，采用自洽场方法，电子能量满足本征方程

$$HA = AE, \quad \text{或} \quad \sum_I (H_{II} - E_e) A_I = 0 \quad (3-19)$$

系数矩阵满足归一化条件

$$AA = I \quad \text{或} \quad \sum_I \sum_I A_I A_I = 1$$

则电子能量可以表示为

$$E_e = \sum_I \sum_I A_I A_I H_{II} \quad (3-20)$$

电子能量对原子坐标的一阶偏导数为

$$E_e^* = \sum_I \sum_I \left[A_I A_I H_{II}^* + (A_I^* A_I H_{II} + A_I A_I^* H_{II}) \right]$$

考虑到(3-19)，有

$$\sum_I \sum_I (A_I^* A_I H_{II} + A_I A_I^* H_{II}) = \sum_I \sum_I E_e (A_I^* A_I + A_I A_I^*)$$

$$= E_* \frac{\partial}{\partial X_*} \cdot \sum_I \sum_J A_I A_J = 0$$

所以

$$E_* = \sum_I \sum_J A_I A_J H_{IJ}^* \quad (3-21)$$

根据前章所述, 有

$$H_{IJ} = \sum_{KL} \sum_{\nu\mu} a_{KL}^{IJ} c_{\nu K} c_{\mu L} h_{\nu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{KPLQ} \sum_{\nu\lambda\mu\sigma} b_{KPLQ}^{IJ} c_{\nu K} c_{\lambda P} c_{\mu L} c_{\sigma Q} g_{\nu\lambda\mu\sigma}$$

所以

$$\begin{aligned} H_{IJ}^* = & \sum_{KL} \sum_{\nu\mu} a_{KL}^{IJ} \left[(c_{\nu K}^* c_{\mu L} + c_{\nu K} c_{\mu L}^*) h_{\nu\mu} \right. \\ & \left. + c_{\nu K} c_{\mu L} h_{\nu\mu}^* \right] + \frac{1}{2} \sum_{KPLQ} \sum_{\nu\lambda\mu\sigma} b_{KPLQ}^{IJ} \left[2 \right. \\ & \left. (c_{\nu K}^* c_{\mu L} + c_{\nu K} c_{\mu L}^*) c_{\lambda P} c_{\sigma Q} g_{\nu\lambda\mu\sigma} \right. \\ & \left. + c_{\nu K} c_{\lambda P} c_{\mu L} c_{\sigma Q} g_{\nu\lambda\mu\sigma}^* \right] \quad (3-22) \end{aligned}$$

因此

$$\begin{aligned} E_* = & \sum_{KL} \sum_{\nu\mu} \left[(D_{KL}^{IJ} h_{\nu\mu} + \sum_{PQ} \sum_{\lambda\sigma} D_{KPLQ}^{IJ} c_{\lambda P} \right. \\ & \left. c_{\sigma Q} g_{\nu\lambda\mu\sigma}) \cdot (c_{\nu K}^* c_{\mu L} + c_{\nu K} c_{\mu L}^*) + D_{KL}^{IJ} \right] \end{aligned}$$

$$\left. \begin{aligned} & c_{\nu K} c_{\mu L} h_{\mu\nu}^* + \frac{1}{2} \sum_{PQ} \sum_{\lambda\sigma} D_{KPLQ}^{II} c_{\nu K} c_{\mu L} \\ & c_{\lambda P} c_{\sigma Q} g_{\nu\lambda\mu\sigma}^* \end{aligned} \right] \quad (3-23)$$

注意到 *Fock* 算符的定义和它所满足的方程为

$$\begin{aligned} F_{\nu\mu} &= D_{KL}^{II} h_{\nu\mu} + \sum_{PQ} \sum_{\lambda\sigma} D_{KPLQ}^{II} c_{\lambda P} c_{\sigma Q} g_{\nu\lambda\mu\sigma} \\ \sum_{L\mu} (F_{\nu\mu} - \varepsilon_{KL} s_{\nu\mu}) c_{\mu L} &= 0 \end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned} & \sum_{KL} \sum_{\nu\mu} (D_{KL}^{II} h_{\nu\mu} + \sum_{PQ} \sum_{\lambda\sigma} D_{KPLQ}^{II} c_{\lambda P} c_{\sigma Q} g_{\nu\lambda\mu\sigma}) \\ & (c_{\nu K}^* c_{\mu L} + c_{\nu K} c_{\mu L}^*) = \sum_{KL} \sum_{\nu\mu} \varepsilon_{KL} (c_{\nu K}^* c_{\mu L} s_{\nu\mu} \\ & + c_{\nu K} c_{\mu L}^* s_{\nu\mu}) \end{aligned}$$

由归一化条件

$$\sum_{\nu\mu} c_{\nu K} c_{\mu L} s_{\nu\mu} = 1$$

可以得出

$$\sum_{\nu\mu} (c_{\nu K}^* c_{\mu L} s_{\nu\mu} + c_{\nu K} c_{\mu L}^* s_{\nu\mu}) = - \sum_{\nu\mu} c_{\nu K} c_{\mu L} s_{\nu\mu}^*$$

把以上结果代入 (3-23), 得到电子能量对原子坐标的一阶偏导数为

$$\begin{aligned}
E_s^a &= \sum_{KL} \sum_{\nu\mu} D_{KL}^{IJ} c_{\nu K} c_{\mu L} h_{\nu\mu}^a + \frac{1}{2} \sum_{KPLQ} \sum_{\nu\lambda\mu\sigma} \\
&\quad D_{KPLQ}^{IJ} c_{\nu K} c_{\lambda P} c_{\mu L} c_{\sigma Q} g_{\nu\lambda\mu\sigma}^a - \sum_{KL} \varepsilon_{KL} \\
&\quad \sum_{\nu\mu} c_{\nu K} c_{\mu L} s_{\nu\mu}^a \quad (3-24)
\end{aligned}$$

从(3-21)出发, 二阶偏导数为

$$\begin{aligned}
E_s^{ab} &= \sum_{IJ} \left[A_I A_J H_{IJ}^{ab} + (A_I^b A_J H_{IJ}^a + A_I A_J^b H_{IJ}^a) \right] \\
&= \sum_{IJ} (A_I A_J H_{IJ}^{ab} + 2A_I A_J^b H_{IJ}^a) \quad (3-25)
\end{aligned}$$

其中 H_{IJ}^a 的表达式由(3-22)给出, 而 H_{IJ}^{ab} 的表达式可由(3-22)导出

$$\begin{aligned}
H_{IJ}^{ab} &= \sum_{KL} \sum_{\nu\mu} a_{KL}^{IJ} \left[(c_{\nu K}^a c_{\mu L}^b + c_{\nu K}^b c_{\mu L}^a + c_{\nu K}^b c_{\mu L}^a \right. \\
&\quad \left. + c_{\nu K}^a c_{\mu L}^b) h_{\nu\mu}^a + (c_{\nu K}^a c_{\mu L}^a + c_{\nu K}^b c_{\mu L}^b) h_{\nu\mu}^b \right. \\
&\quad \left. + (c_{\nu K}^b c_{\mu L}^a + c_{\nu K}^a c_{\mu L}^b) h_{\nu\mu}^a + c_{\nu K}^a c_{\mu L}^b h_{\nu\mu}^{ab} \right] \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{KPLQ} \sum_{\nu\lambda\mu\sigma} b_{KPLQ}^{IJ} \left[2(c_{\nu K}^a c_{\mu L}^b + c_{\nu K}^b c_{\mu L}^a \right. \\
&\quad \left. + c_{\nu K}^b c_{\mu L}^a + c_{\nu K}^a c_{\mu L}^b) c_{\lambda P} c_{\sigma Q} g_{\nu\lambda\mu\sigma} + 2(c_{\nu K}^a \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& c_{\mu L} + c_{\nu K} c_{\mu L}^a) (c_{\lambda P}^b c_{\sigma Q} + c_{\lambda P} c_{\sigma Q}^b) g_{\nu \lambda \mu \sigma} \\
& + 2 (c_{\nu K}^a c_{\mu L} + c_{\nu K} c_{\mu L}^a) c_{\lambda P} c_{\sigma Q} g_{\nu \lambda \mu \sigma}^b \\
& + 2 (c_{\nu K}^b c_{\mu L} + c_{\nu K} c_{\mu L}^b) c_{\lambda P} c_{\sigma Q} g_{\nu \lambda \mu \sigma}^a \\
& + c_{\nu K} c_{\lambda P} c_{\mu L} c_{\sigma Q} g_{\nu \lambda \mu \sigma}^{ab}] \quad (3-26)
\end{aligned}$$

由Fock算符的定义及其所满足的方程, 有

$$\begin{aligned}
& \sum_{KL} \sum_{\nu\mu} F_{\nu\mu} (c_{\nu K}^{ab} c_{\mu L} + c_{\nu K} c_{\mu L}^{ab}) \\
& = \sum_{KL} \sum_{\nu\mu} \varepsilon_{KL} (c_{\nu K}^{ab} c_{\mu L} s_{\nu\mu} + c_{\nu K} c_{\mu L}^{ab} s_{\nu\mu})
\end{aligned}$$

由Fock算符导数的定义

$$\begin{aligned}
F_{\nu\mu}^b = & D_{KL}^{IJ} h_{\nu\mu}^b + \sum_{PQ} \sum_{\lambda\sigma} D_{KPLQ}^{IJ} \left[(c_{\lambda P}^b c_{\sigma Q} \right. \\
& \left. + c_{\lambda P} c_{\sigma Q}^b) g_{\nu \lambda \mu \sigma} + c_{\lambda P} c_{\sigma Q} g_{\nu \lambda \mu \sigma}^b \right]
\end{aligned}$$

及其所满足的方程

$$\begin{aligned}
\sum_{L\mu} (F_{\nu\mu}^b - \varepsilon_{KL}^b s_{\nu\mu} - \varepsilon_{KL} s_{\nu\mu}^b) c_{\mu L} = - \sum_{L\mu} (F_{\nu\mu} - \\
\varepsilon_{KL} s_{\nu\mu}) c_{\mu L}^b
\end{aligned}$$

有

$$\sum_{KL} \sum_{\nu\mu} F_{\nu\mu}^b (c_{\nu K}^a c_{\mu L} + c_{\nu K} c_{\mu L}^a) = \sum_{KL\nu\mu} \left[(\varepsilon_{KL}^b \right.$$

$$s_{\nu\mu} + \varepsilon_{KL} s_{\nu\mu}^b) (c_{\nu K}^a c_{\mu L} + c_{\nu K} c_{\mu L}^a) - (F_{\nu\mu} - \varepsilon_{KL} s_{\nu\mu}) (c_{\nu K}^a c_{\mu L}^b + c_{\nu K}^b c_{\mu L}^a)]$$

并由归一化条件可得

$$\begin{aligned} & \sum_{KL} \sum_{\nu\mu} (c_{\nu K}^{ab} c_{\mu L} s_{\nu\mu} + c_{\nu K}^a c_{\mu L}^b s_{\nu\mu} + c_{\nu K}^a c_{\mu L} s_{\nu\mu}^b \\ & + c_{\nu K}^b c_{\mu L}^a s_{\nu\mu} + c_{\nu K} c_{\mu L}^{ab} s_{\nu\mu} + c_{\nu K} c_{\mu L}^a s_{\nu\mu}^b) = - \\ & \sum_{KL} \sum_{\nu\mu} (c_{\nu K}^b c_{\mu L} s_{\nu\mu}^a + c_{\nu K} c_{\mu L}^b s_{\nu\mu}^a + c_{\nu K} c_{\mu L} s_{\nu\mu}^{ab}) \end{aligned}$$

利用(3-26)和以上各式,可以得到

$$\begin{aligned} \sum_{IJ} A_I A_J H_{IJ}^{ab} = & \sum_{KL} \sum_{\nu\mu} \left[(D_{KLL}^{IJ} h_{\nu\mu}^a + \sum_{PQ} \sum_{\lambda\sigma} D_{KPLQ}^{IJ} c_{\lambda P} c_{\sigma Q} g_{\nu\lambda\mu\sigma}^a) (c_{\nu K}^b c_{\mu L} + c_{\nu K} c_{\mu L}^b) \right. \\ & + (D_{KLL}^{IJ} h_{\nu\mu}^{ab} + \frac{1}{2} \sum_{PQ} \sum_{\lambda\sigma} D_{KPLQ}^{IJ} c_{\lambda P} c_{\sigma Q} g_{\nu\lambda\mu\sigma}^{ab}) \\ & \left. c_{\nu K} c_{\mu L} - \varepsilon_{KL} c_{\nu K} c_{\mu L} s_{\nu\mu}^a - \varepsilon_{KL} (c_{\nu K}^b c_{\mu L} s_{\nu\mu}^a \right. \\ & \left. + c_{\nu K} c_{\mu L}^b s_{\nu\mu}^a + c_{\nu K} c_{\mu L} s_{\nu\mu}^{ab}) \right] \quad (3-27) \end{aligned}$$

从(3-25)和(3-27)可以看出,电子能量对原子坐标的二阶偏导数中包含了变分参数 A_I , $c_{\nu K}$, ε_{KL} 的导数。为了确定这些参数的导数,我们把体系的能量表达式写成

$$E = E [c_i (\vec{X}), \vec{X}] \quad i=1, \dots, N \quad (3-28)$$

其中 c_i 是变分参数，它是原子坐标 \vec{X} 的函数。这些变分参数由使 (3-28) 满足一组条件方程

$$F_l [c_i (\vec{X}), \vec{X}] = 0 \quad l=1, \dots, M \quad (3-29)$$

来确定。体系的能量泛函表示为

$$G [c_i (\vec{X}), \lambda_l (\vec{X}), \vec{X}] = E - \sum_l \lambda_l F_l \quad (3-30)$$

其中 λ_l 是 Lagrange 待定乘子，它也是原子坐标 \vec{X} 的函数。能量泛函的极值条件表示为

$$\partial G / \partial c_i = \partial E / \partial c_i - \sum_l \lambda_l (\partial F_l / \partial c_i) = 0 \quad (3-31)$$

由此可以得出变分参数所满足的本征方程。

由 (3-29) 对原子坐标 X_a 求偏导数，有

$$\sum_l (\partial F_l / \partial c_i) c_i^* + \partial F_l / \partial X_a = 0 \quad l=1, \dots, M \quad (3-32)$$

由 (3-31) 对原子坐标 X_a 求偏导数，有

$$\sum_i (\partial^2 G / \partial c_i \partial c_i) c_i^* + \sum_l (\partial^2 G / \partial c_i \partial \lambda_l) \lambda_l^* + (\partial^2 G / \partial c_i \partial X_a) = 0 \quad i=1, \dots, N \quad (3-33)$$

(3-32) 和 (3-33) 一共有 $M+N$ 个方程, 如果所有的导数是已知的, 则可由联立方程组求出 $M+N$ 个未知量 c_i

($i=1, \dots, N$) 和 λ_l^a ($l=1, \dots, M$),

在自洽场方法中, 体系的能量表达式为

$$\begin{aligned}
 E &= \sum_I \sum_J A_I A_J H_{IJ} \\
 &= \sum_{KL} \sum_{\nu\mu} D_{KL}^{IJ} c_{\nu K} c_{\mu L} h_{\nu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{KPLQ} \sum_{\nu\mu\lambda\sigma} D_{KPLQ}^{IJ} \\
 &\quad c_{\nu K} c_{\lambda P} c_{\mu L} c_{\sigma Q} g_{\nu\lambda\mu\sigma} \quad (3-34)
 \end{aligned}$$

如果我们使用 n 个组态波函数和 m 个基组波函数, 则能量表达式中包含有 $n+m \times m$ 个变分参数。条件方程为

$$\sum_I \sum_J (A_I A_J - 1) = 0 \quad (3-35)$$

$$\sum_{\nu\mu} (c_{\nu K} c_{\mu L} s_{\nu\mu} - 1) = 0 \quad (3-36)$$

能量泛函的形式为

$$\begin{aligned}
 G &= E - \sum_I \sum_J E_c (A_I A_J - 1) - \sum_{KL} \sum_{\nu\mu} e_{KL} (c_{\nu K} \\
 &\quad c_{\mu L} s_{\nu\mu} - 1) \quad (3-37)
 \end{aligned}$$

其中 e_{KL} 是一实对称矩阵的元, 只有 $m \times (m+1)/2$ 个元是独立的。能量泛函的极值条件为

$$\partial G / \partial A_I = 0 \quad (3-38)$$

$$\partial G / \partial c_{\nu K} = 0 \quad (3-39)$$

由 (3-38) 得出久期方程

$$\sum_I (H_{IJ} - E_0 \delta_{IJ}) A_J = 0 \quad (3-40)$$

由 (3-39) 得出自治场方程

$$\sum_{L\mu} (F_{\nu\mu} - \epsilon_{KLS\nu\mu}) c_{\mu L} = 0 \quad (3-41)$$

根据 (3-37) 有

$$\frac{1}{2} (\partial^2 G / \partial c_{\nu K} \partial c_{\mu L}) = F_{\nu\mu} + 2 \sum_{PQ} \sum_{\lambda\sigma} D_{KPLQ}^{IJ} c_{\lambda P} c_{\sigma Q} g_{\nu\lambda\mu\sigma} - s_{\nu\mu} \epsilon_{KLS\nu\mu} \quad (3-42)$$

$$\frac{1}{2} (\partial^2 G / \partial A_I \partial A_J) = H_{IJ} - E_0 \delta_{IJ} \quad (3-43)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} (\partial^2 G / \partial c_{\nu K} \partial A_I) &= \frac{1}{2} (\partial^2 G / \partial A_I \partial c_{\nu K}) \\ &= 2 \sum_J \sum_{L\mu} (A_J a_{KL}^{IJ} c_{\mu L} h_{\nu\mu} + \sum_{PQ} \sum_{\lambda\sigma} A_J b_{KPLQ}^{IJ} c_{\mu L} \\ &\quad c_{\lambda P} c_{\sigma Q} g_{\nu\lambda\mu\sigma}) \end{aligned} \quad (3-44)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} (\partial^2 G / \partial c_{\nu K} \partial X_a) &= \sum_{L\mu} (F_{\nu\mu} - \\ &\quad \epsilon_{KLS\nu\mu} s_{\nu\mu}^a) c_{\mu L} \end{aligned} \quad (3-45)$$

$$\frac{1}{2} (\partial^2 G / \partial A_I \partial X_a) = \sum_I A_I H_{II}^a \quad (3-46)$$

$$\frac{1}{2} (\partial^2 G / \partial c_{\nu K} \partial \varepsilon_{KL}) = -s_{\nu\mu} c_{\mu L} \quad (3-47)$$

$$\frac{1}{2} (\partial^2 G / \partial A_I \partial E_e) = -A_I \quad (3-48)$$

把以上各式代入 (3-33), 我们可以得到两组方程

$$\begin{aligned} \sum_{L^*} \left[(F_{\nu\mu} + 2 \sum_{PQ} \sum_{\lambda\sigma} D_{KPLO}^{IJ} c_{\lambda P} c_{\sigma Q} g_{\nu\lambda\mu\sigma} \right. \\ \left. - s_{\nu\mu} \varepsilon_{KL} \right) c_{\mu L} + 2 \sum_{IJ} (a_{KL}^{IJ} h_{\nu\mu} + \sum_{PQ} \sum_{\lambda\sigma} b_{KPLO}^{IJ} \\ c_{\lambda P} c_{\sigma Q} g_{\nu\lambda\mu\sigma}) c_{\mu L} A_I A_J - s_{\nu\mu} c_{\mu L} \varepsilon_{KL} + (F_{\nu\mu} - \\ \varepsilon_{KL} s_{\nu\mu}^*) c_{\mu L} \Big] = 0 \end{aligned} \quad (3-49)$$

$$\begin{aligned} \sum_I \left[(H_{IJ} - E_e \delta_{IJ}) A_I^* + 2 \sum_{KL} \sum_{\nu\mu} (a_{KL}^{IJ} h_{\nu\mu} + \right. \\ \left. \sum_{PQ} \sum_{\lambda\sigma} b_{KPLO}^{IJ} c_{\lambda P} c_{\sigma Q} g_{\nu\lambda\mu\sigma}) A_I c_{\nu K} c_{\mu L} \right. \\ \left. + (H_{IJ}^* - E_e^* \delta_{IJ}) A_I \right] = 0 \end{aligned} \quad (3-50)$$

另外根据 (3-32) 和 (3-36), 我们可以得到另一组方程

$$\begin{aligned} \sum_{\nu\mu} (c_{\nu K}^* c_{\mu L} s_{\nu\mu} + c_{\nu K} c_{\mu L}^* s_{\nu\mu} \\ + \frac{1}{2} c_{\nu K} c_{\mu L} s_{\nu\mu}^*) = 0 \end{aligned} \quad (3-51)$$

改变求和指标 K 和 ν , 从 (3-49) 可得到 $m \times m$ 个方程; 改变求和指标 L , 从 (3-50) 可得到 n 个方程; 改变求和指标 K 和 L , 从 (3-51) 可得到 $m \times (m+1)/2$ 个独立的方程, 这样一共有 $m \times m + n + m(m+1)/2$ 个关系, 它们正好等于待求的 A_{Γ}° , $c_{\nu K}^{\circ}$ 和 e_{KL}° 的个数, 因此这些未知量可以由联立方程组解出。

3-3 轨道积分导数

为了计算电子能量对原子坐标的一阶和二阶偏导数, 从它们的解析表达式可见, 必须计算轨道积分 $h_{\nu\mu}$, $s_{\nu\mu}$, $g_{\nu\lambda\mu\sigma}$, 这些积分的计算方法我们已在第二章中进行了讨论。另外还必须计算的是轨道积分的导数 $h_{\nu\mu}^a$, $h_{\nu\mu}^{ab}$, $s_{\nu\mu}^a$, $s_{\nu\mu}^{ab}$ 以及 $g_{\nu\lambda\mu\sigma}^a$ 和 $g_{\nu\lambda\mu\sigma}^{ab}$ 。

根据前一章的讨论已知, 若采用 Gauss 函数作为基组函数, 则以 a 核为中心的 Gauss 型基函数可以表示为

$$\chi_{\nu}(a, \alpha, l, m, n) = N_{\alpha} (x_{\alpha} - X_{\alpha})^l (y_{\alpha} - Y_{\alpha})^m (z_{\alpha} - Z_{\alpha})^n e^{-\alpha \vec{r}_{\alpha}^2} \quad (3-52)$$

其中 x_{α} , y_{α} , z_{α} 表示电子坐标, 而 X_{α} , Y_{α} , Z_{α} 表示原子坐标。另外

$$r_{\alpha}^2 = (x_{\alpha} - X_{\alpha})^2 + (y_{\alpha} - Y_{\alpha})^2 + (z_{\alpha} - Z_{\alpha})^2$$

现在我们考虑基组积分的导数。由于积分是对电子坐标进行的, 而求导是对核坐标进行的, 所以积分与求导的次序

是可交换的，因此由

$$s_{\nu\mu} = \langle \chi_\nu(a) | \chi_\mu(b) \rangle$$

可以得出

$$s_{\nu\mu}^a = \langle \chi_\nu^a(a) | \chi_\mu(b) \rangle$$

$$s_{\nu\mu}^{ab} = \langle \chi_\nu^a(a) | \chi_\mu^b(b) \rangle$$

类似地，由

$$h_{\nu\mu} = t_{\nu\mu} + v_{\nu\mu} = \langle \chi_\nu(a) | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \chi_\mu(b) \rangle \\ + \langle \chi_\nu(a) | r_0^{-1} | \chi_\mu(b) \rangle$$

$$g_{\nu\lambda\mu\sigma} = \langle \chi_\nu(a) \chi_\lambda(b) | r_0^{-1/2} | \chi_\mu(c) \chi_\sigma(d) \rangle$$

可以得出

$$t_{\nu\mu}^a = \langle \chi_\nu^a(a) | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \chi_\mu(b) \rangle$$

$$t_{\nu\mu}^{ab} = \langle \chi_\nu^a(a) | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \chi_\mu^b(b) \rangle$$

$$v_{\nu\mu}^a = \langle \chi_\nu^a(a) | r_0^{-1} | \chi_\mu(b) \rangle$$

$$v_{\nu\mu}^{ab} = \langle \chi_\nu^a(a) | r_0^{-1} | \chi_\mu^b(b) \rangle$$

$$g_{\nu\lambda\mu\sigma}^a = \langle \chi_\nu^a(a) \chi_\lambda(b) | r_0^{-1/2} | \chi_\mu(c) \chi_\sigma(d) \rangle$$

$$S_{\nu\lambda\mu\sigma}^{ab} = \langle \chi_\nu^a(a) \chi_\lambda^b(b) | r_{12}^{-1} | \chi_\mu(c) \chi_\sigma(d) \rangle$$

根据(3-52), 我们可以求出基函数的导数为

$$\frac{\partial}{\partial X_a} \chi_\nu(a) = -N_a (y_a - Y_a)^m (z_a - Z_a)^n \left[l(x_a - X_a)^{l-1} - 2\alpha(x_a - X_a)^{l+1} \right] e^{-\alpha r_a^2} \quad (3-53)$$

利用(3-52), 我们还可以将上式写成

$$\frac{\partial}{\partial X_a} \chi_\nu(a) = - \left[l(x_a - X_a)^{l-1} - 2\alpha(x_a - X_a)^{l+1} \right] \chi_\nu(a) \quad (3-54)$$

由此可以得出

$$S_{\nu\mu}^{ab} = 2\alpha_a \langle \chi_\nu(a, \alpha_a, l_a+1, m_a, n_a) | \chi_\mu(b, \alpha_b, l_b, m_b, n_b) \rangle - l_a \langle \chi_\nu(a, \alpha_a, l_a-1, m_a, n_a) | \chi_\mu(b, \alpha_b, l_b, m_b, n_b) \rangle \quad (3-55)$$

$$S_{\nu\mu}^{ab} = 4\alpha_a \alpha_b \langle \chi_\nu(a, \alpha_a, l_a+1, m_a, n_a) | \chi_\mu(b, \alpha_b, l_b+1, m_b, n_b) \rangle - 2\alpha_a l_b \langle \chi_\nu(a, \alpha_a, l_a+1, m_a, n_a) | \chi_\mu(b, \alpha_b, l_b-1, m_b, n_b) \rangle - 2\alpha_b l_a \langle \chi_\nu(a, \alpha_a, l_a-1, m_a, n_a) | \chi_\mu(b, \alpha_b, l_b+1, m_b, n_b) \rangle + l_a l_b \langle \chi_\nu(a, \alpha_a, l_a-1, m_a, n_a) | \chi_\mu(b, \alpha_b, l_b-1, m_b, n_b) \rangle$$

$$l_b - 1, m_b, n_b) \rangle \quad (3-56)$$

可见重迭积分的导数可以用一系列重迭积分来表示，而重迭积分的计算，我们已在前一章讨论过了。类似地，有

$$\begin{aligned} t_{r,\mu}^a = & 2\alpha_a \langle \chi_\nu(a, \alpha_a, l_a + 1, m_a, n_a) | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \\ & \chi_\mu(b, \alpha_b, l_b, m_b, n_b) \rangle - l_a \langle \chi_\nu \\ & (a, \alpha_a, l_a - 1, m_a, n_a) | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \chi_\mu \\ & (b, \alpha_b, l_b, m_b, n_b) \rangle \end{aligned} \quad (3-57)$$

$$\begin{aligned} t_{r,\mu}^{ab} = & 4\alpha_a \alpha_b \langle \chi_\nu(a, \alpha_a, l_a + 1, m_a, n_a) \\ & | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \chi_\mu(b, \alpha_b, l_b + 1, m_b, n_b) \rangle \\ & - 2\alpha_a l_b \langle \chi_\nu(a, \alpha_a, l_a + 1, m_a, n_a) | -\frac{1}{2} \\ & \nabla^2 | \chi_\mu(b, \alpha_b, l_b - 1, m_b, n_b) \rangle - 2\alpha_b l_a \\ & \langle \chi_\nu(a, \alpha_a, l_a - 1, m_a, n_a) | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \chi_\mu \\ & (b, \alpha_b, l_b + 1, m_b, n_b) \rangle + l_a l_b \langle \chi_\nu(a, \\ & \alpha_a, l_a - 1, m_a, n_a) | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \chi_\mu(b, \alpha_b, \\ & l_b - 1, m_b, n_b) \rangle \end{aligned} \quad (3-58)$$

$$\begin{aligned} v_{r,\mu}^a = & 2\alpha_a \langle \chi_\nu(a, \alpha_a, l_a + 1, m_a, n_a) | r_c^{-1} | \\ & \chi_\mu(b, \alpha_b, l_b, m_b, n_b) \rangle - l_a \langle \chi_\nu(a, \end{aligned}$$

$$\alpha_a, l_a-1, m_a, n_a) | r_c^{-1} | \chi_\mu (b, \alpha_b, l_b, m_b, n_b) \rangle \quad (3-59)$$

$$\begin{aligned} u_{\nu\mu}^{ab} = & 4\alpha_a \alpha_b \langle \chi_\nu (a, \alpha_a, l_a+1, m_a, n_a) | r_c^{-1} | \chi_\mu (b, \alpha_b, l_b+1, m_b, n_b) \rangle - 2\alpha_a l_b \langle \chi_\nu (a, \alpha_a, l_a+1, m_a, n_a) | r_c^{-1} | \chi_\mu (b, \alpha_b, l_b-1, m_b, n_b) \rangle - 2\alpha_b l_a \langle \chi_\nu (a, \alpha_a, l_a-1, m_a, n_a) | r_c^{-1} | \chi_\mu (b, \alpha_b, l_b+1, m_b, n_b) \rangle + l_a l_b \langle \chi_\nu (a, \alpha_a, l_a-1, m_a, n_a) | r_c^{-1} | \chi_\mu (b, \alpha_b, l_b-1, m_b, n_b) \rangle \end{aligned} \quad (3-60)$$

$$\begin{aligned} g_{\nu\lambda\mu\sigma}^2 = & 2\alpha_a \langle \chi_\nu (a, \alpha_a, l_a+1, m_a, n_a) \chi_\lambda (b, \alpha_b, l_b, m_b, n_b) | r_{12}^{-1} | \chi_\mu (c, \alpha_c, l_c, m_c, n_c) \chi_\sigma (d, \alpha_d, l_d, m_d, n_d) \rangle - l_a \langle \chi_\nu (a, \alpha_a, l_a-1, m_a, n_a) \chi_\lambda (b, \alpha_b, l_b, m_b, n_b) | r_{12}^{-1} | \chi_\mu (c, \alpha_c, l_c, m_c, n_c) \chi_\sigma (d, \alpha_d, l_d, m_d, n_d) \rangle \end{aligned} \quad (3-61)$$

$$g_{\nu\lambda\mu\sigma}^{ab} = 4\alpha_a \alpha_b \langle \chi_\nu (a, \alpha_a, l_a+1, m_a, n_a) \chi_\lambda$$

$$\begin{aligned}
& (b, \alpha_b, l_b+1, m_b, n_b) \{ r_{12}^{-1} \} \chi_\mu (c, \\
& \alpha_c, l_c, m_c, n_c) \chi_\sigma (d, \alpha_d, l_d, m_d, n_d) \rangle \\
& - 2\alpha_a l_b \langle \chi_\nu (a, \alpha_a, l_a+1, m_a, n_a) \chi_\lambda \\
& (b, \alpha_b, l_b-1, m_b, n_b) \{ r_{12}^{-1} \} \chi_\mu (c, \\
& \alpha_c, l_c, m_c, n_c) \chi_\sigma (d, \alpha_d, l_d, m_d, n_d) \rangle \\
& - 2\alpha_b l_a \langle \chi_\nu (a, \alpha_a, l_a-1, m_a, n_a) \chi_\lambda \\
& (b, \alpha_b, l_b+1, m_b, n_b) \{ r_{12}^{-1} \} \chi_\mu (c, \\
& \alpha_c, l_c, m_c, n_c) \chi_\sigma (d, \alpha_d, l_d, m_d, n_d) \rangle \\
& + l_a l_b \langle \chi_\nu (a, \alpha_a, l_a-1, m_a, n_a) \chi_\lambda \\
& (b, \alpha_b, l_b-1, m_b, n_b) \{ r_{12}^{-1} \} \chi_\mu (c, \\
& \alpha_c, l_c, m_c, n_c) \chi_\sigma (d, \alpha_d, l_d, m_d, \\
& n_d) \rangle \quad (3-62)
\end{aligned}$$

所以各类基组积分的导数都可以表示成各类积分的一个和式，而这些积分的计算我们是已知的。

如果把 x_a 与 y_a 或 z_a ， X_a 与 Y_a 或 Z_a 同时对换，并把 l_a 与 m_a 或 n_a 对换，则可以得出关于 Y_a 或 Z_a 的基组积分导数。

从前面的讨论可知，在 Hessen 矩阵的对角元中将出现 $s_{\nu\mu}^{aa}$ ， $t_{\nu\mu}^{aa}$ ， $u_{\nu\mu}^{aa}$ 和 $g_{\nu\lambda\mu\sigma}^{aa}$ 这样一些分子积分导数，现在我们来考虑这些分子积分导数的计算。因为

$$\partial^2 \chi_\nu (a) / \partial X_a \partial X_a = \partial (\partial \chi_\nu (a) / \partial X_a) / \partial X_a \quad (3-63)$$

利用 (3-53) 可以得出

$$\begin{aligned} \partial^2 \chi_\nu(a) / \partial X_a \partial X_a = & [l(l-1)(x_a - X_a)^{-2} \\ & - 2\alpha(2l+1) + 4\alpha^2(x_a - \\ & X_a)^2] \chi_\nu(a) \quad (3-64) \end{aligned}$$

这样得出

$$\begin{aligned} s_{\nu\mu}^{aa} = & \langle \chi_\nu^{aa}(a) | \chi_\mu(b) \rangle \\ = & l_a(l_a-1) \langle \chi_\nu(a, \alpha_a, l_a-2, m_a, n_a) \\ & | \chi_\mu(b, \alpha_b, l_b, m_b, n_b) \rangle - 2\alpha_a(2l_a+1) \\ & \langle \chi_\nu(a, \alpha_a, l_a, m_a, n_a) | \chi_\mu(b, \alpha_b, l_b, \\ & m_b, n_b) \rangle + 4\alpha_a^2 \langle \chi_\nu(a, \alpha_a, l_a+2, m_a, \\ & n_a) | \chi_\mu(b, \alpha_b, l_b, m_b, n_b) \rangle \quad (3-65) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} t_{\nu\mu}^{aa} = & \langle \chi_\nu^{aa}(a) | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \chi_\mu(b) \rangle \\ = & l_a(l_a-1) \langle \chi_\nu(a, \alpha_a, l_a-2, m_a, n_a) \\ & | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \chi_\mu(b, \alpha_b, l_b, m_b, n_b) \rangle - 2\alpha_a \\ & (2l_a+1) \langle \chi_\nu(a, \alpha_a, l_a, m_a, n_a) \\ & | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \chi_\mu(b, \alpha_b, l_b, m_b, n_b) \rangle \\ & + 4\alpha_a^2 \langle \chi_\nu(a, \alpha_a, l_a+2, m_a, n_a) | -\frac{1}{2} \\ & \nabla^2 | \chi_\mu(b, \alpha_b, l_b, m_b, n_b) \rangle \quad (3-66) \end{aligned}$$

$$v_{\nu\mu}^{aa} = \langle \chi_\nu^{aa}(a) | r_a^{-1} | \chi_\mu(b) \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= l_a (l_a - 1) \langle \chi_\nu (a, \alpha_a, l_a - 2, m_a, n_a) \\
&\quad | r_c^{-1} | \chi_\mu (b, \alpha_b, l_b, m_b, n_b) \rangle - 2\alpha_a \\
&\quad (2l_a + 1) \langle \chi_\nu (a, \alpha_a, l_a, m_a, n_a) \\
&\quad | r_c^{-1} | \chi_\mu (b, \alpha_b, l_b, m_b, n_b) \rangle + 4\alpha_a^2 \langle \\
&\quad \chi_\nu (a, \alpha_a, l_a + 2, m_a, n_a) | r_c^{-1} | \chi_\mu (b, \\
&\quad \alpha_b, l_b, m_b, n_b) \rangle \quad (3-67)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
g_{\nu\lambda\mu\sigma}^{aa} &= \langle \chi_\nu^{aa} (a) \chi_\lambda (b) | r_{12}^{-1} | \chi_\mu (c) \chi_\sigma (d) \rangle \\
&= l_a (l_a - 1) \langle \chi_\nu (a, \alpha_a, l_a - 2, m_a, n_a) \\
&\quad \chi_\lambda (b, \alpha_b, l_b, m_b, n_b) | r_{12}^{-1} | \chi_\mu (c, \\
&\quad \alpha_c, l_c, m_c, n_c) \chi_\sigma (d, \alpha_d, l_d, m_d, \\
&\quad n_d) \rangle - 2\alpha_a (2l_a + 1) \langle \chi_\nu (a, \alpha_a, l_a, \\
&\quad m_a, n_a) \chi_\lambda (b, \alpha_b, l_b, m_b, n_b) | r_{12}^{-1} | \\
&\quad \chi_\mu (c, \alpha_c, l_c, m_c, n_c) \chi_\sigma (d, \alpha_d, \\
&\quad l_d, m_d, n_d) \rangle + 4\alpha_a^2 \langle \chi_\nu (a, \alpha_a, l_a + 2, \\
&\quad m_a, n_a) \chi_\lambda (b, \alpha_b, l_b, m_b, n_b) | r_{12}^{-1} | \\
&\quad \chi_\mu (c, \alpha_c, l_c, m_c, n_c) \chi_\sigma (d, \alpha_d, \\
&\quad l_d, m_d, n_d) \rangle \quad (3-68)
\end{aligned}$$

由以上各式可见，这些分子积分导数同样可以表示为一系列分子积分的和式。

3-4 对称性规则

对称性理论应用于化学反应问题已取得了显著的成绩，最著名的例子是Woodward-Hoffmann规则。本节我们简单地介绍一下反应动力学的对称性规则。

设 \vec{X}_0 表示 $3N$ 维核坐标空间中的一个矢量，它表示了反应系统的某种核构型。如果 \vec{X}_0 位于反应坐标之上，并且这个核构型具有点群 $G(\vec{X}_0)$ 的对称性，则属于群 $G(\vec{X}_0)$ 的不可约表示的坐标称为对称坐标，记为 $\{Q_i\}$ ，显而易见，对称坐标和前面介绍的正则坐标随反应坐标的变化而变化，所以它们是一种局域坐标系。

关于对称坐标，存在如下的定理：

设 $\{Q_1, \dots, Q_m\}$ 是群 $G(\vec{X}_0)$ 的一组对称坐标，则位能函数对这组坐标的一阶偏导数当 Q_i 属于全对称表示时，不一定为零；当 Q_i 不属于全对称表示时，必定为零。

这个定理的证明非常简单。假若 Q_i 是群 $G(\vec{X}_0)$ 的对称坐标，则

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial Q_i}\right)_{\vec{x}, \vec{X}_0} &= \langle \Psi(\vec{x}, \vec{X}_0) | \partial \hat{H}_{el}(\vec{x}, \vec{X}_0) / \partial Q_i | \Psi(\vec{x}, \vec{X}_0) \rangle \quad (3-69) \end{aligned}$$

其中 $\Psi(\vec{x}, \vec{X}_0)$ 是电子波函数， $\hat{H}_{el}(\vec{x}, \vec{X}_0)$ 是电子Hamilton算符， \vec{x} 和 \vec{X}_0 分别是电子坐标和核坐标。根据群表示理论，积分矩阵元非零的条件是各积分因子所属不可约表示的直积表示中包含全对称表示。 $\Psi(\vec{x}, \vec{X}_0)$ 属于群 $G(\vec{X}_0)$

的某一不可约表示，它与自身的直积表示一定包含全对称表示，而 $\hat{H}_{i,1}(\vec{x}, \vec{X}_0)$ 属于群 $G(\vec{X}_0)$ 的全对称表示，因此 $\partial\hat{H}_{i,1}(\vec{x}, \vec{X}_0)/\partial Q_i$ 的对称性完全由 Q_i 的对称性决定。当 Q_i 属于全对称表示时，则 $\partial\hat{H}_{i,1}(\vec{x}, \vec{X}_0)/\partial Q_i$ 属于全对称表示，所以积分矩阵元不一定为零；当 Q_i 不属于全对称表示时，则 $\partial\hat{H}_{i,1}(\vec{x}, \vec{X}_0)/\partial Q_i$ 也不属于全对称表示，所以积分矩阵元必定为零。

群表示理论指出，所有点群都存在全对称表示，且这个不可约表示是一维的。另一方面，在反应坐标上的每点对应的核构型一定属于某个点群，所以都存在全对称表示对称坐标。从前面的讨论我们知道，在反应途径的非驻点上，位能对坐标的一阶偏导数不能全部为零。考虑到关于对称坐标的定理，我们可以得出一条关于化学反应的对称性规则：

在反应途径的非驻点上，反应坐标属于点群的全对称表示。

关于对称坐标的另一条定理是：

构型沿全对称表示的对称坐标发生的位移不改变构型的对称性。

这条定理可以证明如下。设 \vec{X}_0 表示反应坐标上一点，代表一个反应构型。如果在这一点上有 $\partial E/\partial Q_i \neq 0$ 对所有 Q_i 成立，则按前面的一条定理，所有的 Q_i 应属于全对称表示。这时构型对应的点群仅有一个恒等操作 E ，点群为 C_1 。另一方面，从 \vec{X}_0 点开始的任意位移可以表示为 $\delta\vec{X}$ ，它是所有 δQ_i 的线性组合。因为 Q_i 属于全对称表示，所以 δQ_i 也应属

于全对称表示，它们的线性组合亦应属于全对称表示。从群论知识我们知道 C_1 点群为对称性最低的点群，从 \vec{X}_0 点出发的任何位移 $\delta\vec{X}$ 都不能使构型的对称性进一步降低。换言之，就是说沿全对称表示的对称坐标发生的位移不可能使对称性改变。

上述结论对于更普遍的情况也是成立的。假设所有对称坐标 Q_i 中部分属于全对称表示而部分属于非对称表示，则从 \vec{X}_0 点到 $\vec{X} = \vec{X}_0 + \delta\vec{X}$ 点位能的改变可表示为

$$\delta E = \sum_i \left(\frac{\partial E}{\partial Q_i} \right)_{\vec{X}_0} \delta Q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_{\vec{X}_0} \delta Q_i \delta Q_j + \dots \quad (3-70)$$

因为

$$\left(\frac{\partial E}{\partial Q_i} \right)_{\vec{X}_0} = \langle \Psi | \partial \hat{H}_{e1} / \partial Q_i | \Psi \rangle$$

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial Q_i \partial Q_j} \right)_{\vec{X}_0} = \langle \Psi | \partial^2 \hat{H}_{e1} / \partial Q_i \partial Q_j | \Psi \rangle$$

由第一条定理可知，仅有那些属于全对称表示对称坐标对位能的改变有贡献。所以任何导致位能改变的位移 $\delta\vec{X}$ 只能由全对称表示的对称坐标增量 δQ_i 线性组合而成，因此 $\delta\vec{X}$ 是点群所属对称操作变换下的不变量。同样 $\vec{X} = \vec{X}_0 + \delta\vec{X}$ 亦应是点群对称操作变换下的不变量。换言之， \vec{X} 点与 \vec{X}_0 点具有相同的对称性。由此我们可以得出另一条关于化学反应的对称性规则：

在反应途径的非驻点上，反应坐标保持在同一点群之中。

上述两条对称性规则都非常重要，因为它们给出了在反应途径的非驻点上确定反应坐标的对称性判据，具有实际应用的價值。

下面我们讨论在反应途径的驻点上的对称性问题。首先给出对称坐标和正则坐标关系的一个定理：

在反应途径的驻点上，一组正则坐标是一组对称坐标。

这个定理证明如下。利用正则坐标，可以把位能函数的微小变化表示为

$$\delta E(\delta \vec{Y}) = \sum_i V_i \delta Y_i + \sum_i K_i \delta Y_i^2 \quad (3-71)$$

其中 $\delta \vec{Y}$ 表示用正则坐标表示的位移矢量，它是所有 δY_i 的线性组合。而 $V_i = (\partial E / \partial Y_i)_{\vec{Y}_0}$ ， K_i 是 Hessian 矩阵的本征值。

任何核构型都确定了一个对称性点群 $G(\vec{Y}_0)$ 。设 \hat{R} 表示群 $G(\vec{Y}_0)$ 的一个对称操作，则位能函数的增量在所有对称操作的作用下应是不变的，即

$$\begin{aligned} \hat{R} \delta E(\delta \vec{Y}) &= \delta E(\hat{R} \delta \vec{Y}) = \delta E(\delta \vec{Y}) \\ \hat{R} &\in G(\vec{Y}_0) \end{aligned} \quad (3-72)$$

另一方面，应有

$$\hat{R} \delta Y_i = \sum_j D(\hat{R})_{ij} \delta Y_j \quad (3-73)$$

显而易见, $D(\hat{R})$ 矩阵形成了群 $G(\vec{Y}_0)$ 的一个表示。

从前面的讨论我们知道每个正则坐标是 Hesse 矩阵某个本征值 K_s 的本征矢。一般而言, 可能出现本征矢简并的情况。我们设 Hesse 矩阵有 l 个不同本征值, 第 s 个本征值的简并度为 λ , 则可将 (3-72) 写成

$$\delta E(\delta \vec{Y}) = \sum_{s=1}^l \sum_{\mu=1}^{\lambda} (\partial E / \partial Y_{s\mu}) \frac{\delta Y_{s\mu}}{Y_0} + \sum_{s=1}^l \sum_{\mu=1}^{\lambda} K_s (\delta Y_{s\mu})^2 \quad (3-74)$$

相应地, (3-73) 可以写成

$$\hat{R} \delta Y_{s\mu} = \sum_{t\nu} D(\hat{R})_{s\mu; t\nu} \delta Y_{t\nu} \quad (3-75)$$

代 (3-75) 入 (3-74) 得

$$\begin{aligned} \delta E(\hat{R} \delta \vec{Y}) = & \sum_{t\nu} \delta Y_{t\nu} \left\{ \sum_{s\mu} D_{s\mu; t\nu} \frac{\partial E}{\partial Y_{s\mu}} \right\} + \sum_{t\nu} \\ & \sum_{p\sigma} \delta Y_{t\nu} \delta Y_{p\sigma} \left\{ \sum_{s\mu} K_s D_{s\mu; t\nu} \right. \\ & \left. D_{s\mu; p\sigma} \right\} \quad (3-76) \end{aligned}$$

根据 (3-72) 比较 (3-74) 和 (3-76) 得

$$\begin{aligned} (\partial E / \partial Y_{t\nu}) \frac{\delta Y_{t\nu}}{Y_0} = & \sum_{s\mu} (\partial E / \partial Y_{s\mu}) \frac{\delta Y_{s\mu}}{Y_0} \\ & D_{s\mu; t\nu} \quad (3-77) \end{aligned}$$

$$K_t \delta_{t\nu} \delta_{p\sigma} = \sum_{s\mu} K_s D_{s\mu; t\nu} D_{s\mu; p\sigma} \quad (3-78)$$

应该指出，上面两个式子是同时成立的，因为 $D(\hat{R})$ 是一个么正表示，因此有

$$\sum_{\beta} D_{s,\mu;b\beta} D_{s,\alpha;b\beta} = \delta_{s\alpha} \delta_{\mu\alpha} \quad (3-79)$$

(3-78) 乘 $\sum_{\beta} D_{s,\alpha;b\beta}$ 并利用 (3-79)，得

$$K_t D_{s,\alpha;t\nu} = \sum_{s\mu} K_s D_{s,\mu;t\nu} \delta_{s\alpha} \delta_{\mu\alpha} = K_\alpha D_{s,\alpha;t\nu} \quad (3-80)$$

当 $t \neq \alpha$ 时，有

$$D_{s,\alpha;t\nu} = 0 \quad (3-81)$$

这表明满足 (3-71) 的一组正则坐标约化了表示 $D(\hat{R})$ ，它们是各个不可约表示的基底，而 (3-81) 成立的条件是一阶偏导数为零，这样我们就证明了定理。

从前面的讨论我们已知在过渡态上有且仅有一个正则坐标是反应坐标，其特征是位能对这个正则坐标的二阶偏导数小于零。而根据我们给出的定理，这个正则坐标也是对称坐标。由此我们可以得出一条关于过渡态反应坐标的对称性规则：

在过渡态的反应坐标不能属于过渡态点群的简并不可约表示。

根据这条对称性规则，在过渡态的反应坐标仅能属于一维的全对称表示或者是一维的非对称表示。若属于一维全对称表示，则体系沿反应坐标的位移不会改变体系的对称性，或者说将保持点群不变；若属于一维非对称表示，则体系沿

反应坐标的位移将会改变体系的对称性而使点群变化。因此我们可以得出一条推论，反应途径上的对称性守恒仅仅可能在过渡态发生变化。

对于反应始态和反应终态，关于反应坐标不存在任何对称性限制，就是说反应坐标可以属于全对称表示，也可属于简并或非简并的非对称表示。如果属于全对称表示，则从这一点开始的反应途径直到达到过渡态之前，保持起点的对称性不变；如果属于非简并的非对称表示，则从这一点开始的反应途径与起点的对称性不同；如果属于简并的非对称表示，则从这一点开始存在不同的反应途径。

一般说来，在反应始态和反应终态沿非对称的对称坐标方向发生位移将使得体系的对称性降低，所以在这些点上由非对称表示的反应坐标开始的反应途径对称性小于起点。而对于过渡态来说，根据前面的讨论，从这一点出发的反应途径也不可能高于它的对称性，所以我们得出的结论是：在反应途径上，驻点的对称性不小于非驻点的对称性。

对于一个起始点群中每一种非对称表示的反应坐标会产生什么样的新点群，这只要看一下对称性降低的有关表就清楚了。新的点群应该是这样一种点群，原来的非对称方式的位移在新的点群中应属于全对称方式。

最后给出反应途径上反应始态，过渡态和反应终态之间的对称性规则：

除去反应始态和反应终态在物理上是不可区分的情况外，过渡态的点群不大于反应始态和反应终态所属点群的最大共同子群。

现在我们来考察两个例子。一个是 $\text{H} + \text{H}_2 = \text{H}_2 + \text{H}$ 反

应。这个反应的始态和终态在物理上是不可区分的，对于共线反应始态和终态的点群是 $C_{\infty v}$ 群，而过渡态的点群是 $D_{\infty h}$ 群，过渡态点群多出的一个对称元素是 σ_h ，在过渡态这个对称操作将交换始态和终态。换言之，整个位能曲面存在一个镜面反射对称操作，在这个对称操作的作用下，位能曲面保持不变，这一点是显而易见的。

另一个例子是 $X + H_2 = HX + H$ 反应 ($X = F, Cl, Br, I$)，这个反应的始态和终态在物理上是可以区分的，对于共线反应始态和终态是 $C_{\infty v}$ 群。根据对称性规则，过渡态点群最多是 $C_{\infty v}$ 群，而不能是 $D_{\infty h}$ 群，这意味着过渡态构型最多是 $[X \cdots H \cdots H]$ 而不能是 $[H \cdots X \cdots H]$ 。

群论方法应用于物理或化学问题，其目的之一是建立起某种对称性判据，而这种对称性判据必须为解析计算的结果所满足。对于在本章前面所述由求解常微分方程组的方法确定反应坐标和反应途径，在实际计算中难免存在一些技术上和方法上的近似，这样对计算结果将产生影响。利用本节所述的一系列对称性规则，则可以对解析计算结果的近似程度进行估计，并且可以根据对称性规则进行修正。

最后应该指出的是，应用对称性理论讨论化学反应的工作，尚未达到完善的地步。加之化学反应的复杂性，更增加了问题的难度。所以本节所介绍的内容只能认为是一些初步的结果，这方面的研究工作目前尚在发展之中。

第四章 弹性散射

从本章开始讨论散射问题，即讨论关于核运动的 Schrödinger 方程的求解问题。首先讨论弹性散射这类最简单的碰撞现象，在弹性散射中，碰撞粒子各自的内部状态和化学组成，以及相对运动速率都不发生变化，因此在讨论中我们可以不考虑碰撞粒子的内部状态和化学组成的表示，而把问题简化成二个无内部结构的粒子的碰撞问题。应该指出，弹性散射虽然比较简单，但是在处理这类问题中所涉及到的物理思想和数学方法，对于理解激散发射和反应散射都是很有帮助的。

4-1 运动分离

首先假设碰撞粒子A和B的质量分别为 m_A 和 m_B ，直角坐标分别为 \vec{r}_A 和 \vec{r}_B ，它们通过一个仅依赖于粒子间距离的势相互作用，则体系的 Hamilton 算符可以写成

$$\vec{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_{\vec{r}_A}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_B} \nabla_{\vec{r}_B}^2 + V(\vec{r}_A - \vec{r}_B) \quad (4-1)$$

设体系的波函数记为 $\Psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B)$ ，则 $\Psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B)$ 应满足 Schrödinger 方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_{\vec{r}_A}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_B} \nabla_{\vec{r}_B}^2 + V(\vec{r}_A - \vec{r}_B) \right] \Psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B) = E \Psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B) \quad (4-2)$$

由于相互作用势只依赖于 $\vec{r}_A - \vec{r}_B$ ，所以我们可以引入下列变换

$$\left. \begin{aligned} M &= m_A + m_B \\ m &= (m_A \cdot m_B) / (m_A + m_B) \\ \vec{R} &= (m_A \vec{r}_A + m_B \vec{r}_B) / (m_A + m_B) \\ \vec{r} &= \vec{r}_A - \vec{r}_B \end{aligned} \right\} \quad (4-3)$$

其中 M 和 m 分别称为总质量和约化质量， \vec{R} 和 \vec{r} 分别称为质心坐标和相对坐标。既然相互作用势仅是相对坐标的函数，那么波函数就可以分离成相对坐标的函数和质心坐标的函数之积，而能量可以分离成相对运动能量和质心运动能量之和，即

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}) = \phi(\vec{R}) \psi(\vec{r}) \quad (4-4)$$

$$E = E_{\vec{R}} + E_{\vec{r}} \quad (4-5)$$

将(4-3)、(4-4)、(4-5)代入(4-2)，可以得到波函数 $\phi(\vec{R})$ 和 $\psi(\vec{r})$ 分别满足的方程

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}}^2 \phi(\vec{R}) = E_{\vec{R}} \phi(\vec{R}) \quad (4-6)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 + V(\vec{r}) \right] \phi(\vec{r}) = E_{\vec{r}} \phi(\vec{r}) \quad (4-7)$$

(4-6)是描写质心运动的 Schrödinger 方程,它也可以看成是一个质量为 M 的自由粒子的运动方程, (4-7)是描写相对运动的 Schrödinger 方程, 它也可以看成是一个质量为 m 的粒子在势场 $V(r)$ 中运动的方程。这样, 我们就把原来的两体问题简化成了两个单体问题来分别求解。

应该强调指出, 从量子力学的观点来说, 求解散射问题和求解束缚态问题具有本质的不同。在求解原子和分子的电子结构这类束缚态问题中, 最重要的物理量是分立的能量谱, 这些能量仅有负值且在求解方程前是未知的。波函数必须满足在无穷远处为零的边界条件, 并且波函数必须是平方可积的, 因而波函数的平方具有绝对几率密度的意义。而在散射问题中, 能量具有连续谱且均为正值, 并且在求解方程时是已知的。波函数在无穷远处不为零而需满足实验确定的边界条件, 波函数不是平方可积的, 因而波函数平方仅具有相对几率密度的意义, 求解中重要的物理量是散射振幅。这些区别务必多加注意。

4-2 自由粒子的运动

我们首先求解(4-6), 即自由粒子运动方程, 为方便起见, 将(4-6)重写为

$$\left[\nabla_{\vec{r}}^2 + K^2 \right] \phi(\vec{r}) = 0 \quad (4-8)$$

其中

$$K^2 = 2mE/\hbar^2 \quad (E > 0) \quad (4-9)$$

在直角坐标系中, 有

$$\nabla_{\vec{r}}^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (4-10)$$

令

$$\phi(\vec{r}) = \phi(x)\phi(y)\phi(z) \quad (4-11)$$

$$K^2 = K_x^2 + K_y^2 + K_z^2$$

则将(4-10)、(4-11)代入(4-8)得

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2}{dx^2} \phi(x) + K_x^2 \phi(x) &= 0 \\ \frac{d^2}{dy^2} \phi(y) + K_y^2 \phi(y) &= 0 \\ \frac{d^2}{dz^2} \phi(z) + K_z^2 \phi(z) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (4-12)$$

这是一组常系数二阶齐次微分方程, 其解为

$$\left. \begin{aligned} \phi(x) &= C_x e^{iK_x x} \\ \phi(y) &= C_y e^{iK_y y} \\ \phi(z) &= C_z e^{iK_z z} \end{aligned} \right\} \quad (4-13)$$

对于第一个解, C_x 是积分常数, 当 $K_x > 0$ 时, $\phi(x)$ 代表沿 x 轴正向传播的平面波, 而 $K_x < 0$ 时, $\phi(x)$ 代表沿 x 轴负

向传播的平面波，对于 $\phi(y)$ 和 $\phi(z)$ 也有类似的意义。将 (4-13) 代入 (4-11) 的第一式，有

$$\phi(\vec{r}) = C e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \quad (4-14)$$

其中 \vec{K} 称为波矢，而

$$C = C_x \cdot C_y \cdot C_z \quad (4-15)$$

(4-14) 是自由粒子的平面波解。

在球极坐标系中，有

$$\begin{aligned} \nabla^2 \frac{1}{r} = & \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \\ & \frac{1}{r^2} \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \end{aligned} \quad (4-16)$$

令

$$\psi(\vec{r}) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi) \quad (4-17)$$

则将 (4-16) 和 (4-17) 代入 (4-3) 得

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{d\varphi^2} \Phi(\varphi) + m^2 \Phi(\varphi) &= 0 \\ \frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left[\sin\theta \frac{d}{d\theta} \Theta(\theta) \right] + \\ \left(\lambda - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right) \Theta(\theta) &= 0 \\ \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{d}{dr} R(r) \right] + \left(K^2 - \frac{\lambda}{r^2} \right) R(r) &= 0 \end{aligned} \quad (4-18)$$

其中 m 和 λ 是参数, 第一式的解为

$$\Phi(\varphi) = C_\varepsilon e^{im\varphi} \quad (m=0, \pm 1, \pm 2 \dots) \quad (4-19)$$

在第二式中, 令 $\cos\theta = x$, $\Theta(\theta) = y(x)$, 则可写成

$$\frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{dy}{dx} \right] + \left(\lambda - \frac{m^2}{1-x^2} \right) y = 0 \quad (4-20)$$

这是联属 Legendre 方程, 当 $m=0$ 时, 上式变成 Legendre 方程

$$(1-x^2) \frac{d^2 y}{dx^2} - 2x \frac{dy}{dx} + \lambda y = 0 \quad (4-21)$$

在 $\lambda = l(l+1)$, ($l=0, 1, 2, \dots$) 的条件下, Legendre 方程的解是 Legendre 函数, 记为

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l \cdot l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l \quad (4-22)$$

Legendre 函数具有下列性质

① 奇偶关系

$$P_l(-x) = (-1)^l P_l(x)$$

② 递推关系

$$(l+1)P_{l+1} = (2l+1)xP_l - lP_{l-1}$$

$$xP'_l - P'_{l-1} = lP_l$$

$$P'_{l+1} - xP'_l = (l+1)P_l$$

$$P'_{l+1} - P'_{l-1} = (2l+1)P_l$$

$$(x^2 - 1)P_l' = xlP_l - lP_{l-1}$$

$$(2l+1)(x^2 - 1)P_l' = l(l+1)(P_{l+1} - P_{l-1})$$

③ 正交关系

$$\int_{-1}^{+1} P_l(x)P_{l'}(x)dx = \frac{2}{2l+1}\delta_{ll'}$$

④ 重要特殊值

$$P_0(x) = 1$$

$$P_l(0) = 0$$

$$P_l(1) = 1$$

$$P_l(-1) = (-1)^l$$

当 $m \neq 0$ 时, (4-21) 的解是联属 Legendre 函数, 它与 Legendre 函数的关系为

$$P_l^m(x) = (1-x^2)^{m/2} \frac{d^m}{dx^m} P_l(x) \quad (4-23)$$

由 Legendre 函数的性质不难推出联属 Legendre 函数的下列性质

① 对称关系

$$P_l^{-m}(x) = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(x)$$

② 递推关系

$$(2l+1)xP_l^m = (l+m)P_{l-1}^m + (l-m+1)P_{l+1}^m$$

$$(2l+1)(1-x^2)^{1/2}P_l^m = P_{l+1}^{m+1} - P_{l-1}^{m+1}$$

$$(2l+1)(1-x^2)^{1/2}P_l^m = (l+m)(l+m-1)P_{l-2}^{m-1} \\ - (l-m+2)(l-m+1)P_{l-2}^{m-1}$$

$$(2l+1)(1-x^2)P_l^m = (l+1)(l+m)P_{l-1}^m \\ - l(l-m+1)P_{l+1}^m$$

③ 正交关系

$$\int_{-1}^{+1} P_l^m(x)P_{l'}^m(x)dx = \frac{(l+m)!}{(l-m)!} \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'}$$

④ 重要特殊值

$$P_l^m(1) = P_l^m(-1) = P_l^m(0) = 0$$

结合(4-19)和(4-23), 就可以得到(4-8)在球极坐标系中满足归一化条件的角度部分的解, 记为

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = (-1)^m \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right]^{1/2} \\ \cdot P_l^m(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad (4-24)$$

其中 $l=0, 1, 2, \dots$, $m=-l, -l+1, \dots, l-1, l$ 。这就是球谐函数, 它具有下列性质

$$Y_{lm}^*(\theta, \varphi) = (-1)^m Y_{l, -m}(\theta, \varphi) \\ Y_{lm}(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^l Y_{lm}(\theta, \varphi) \\ \cos\theta Y_{lm} = a_{l, m} Y_{l+1, m} + a_{l-1, m} Y_{l-1, m}$$

$$\sin\theta e^{i\varphi} Y_{lm} = b_{l-1, -(m+1)} Y_{l-1, m+1} - b_{l, m} Y_{l+1, m-1}$$

$$\sin\theta e^{-i\varphi} Y_{lm} = -b_{l-1, m-1} Y_{l-1, m+1} - b_{l, -m} Y_{l+1, m-1}$$

$$a_{lm} = \left[\frac{(l+1)^2 - m^2}{(2l+1)(2l+3)} \right]^{1/2}$$

$$b_{lm} = \left[\frac{(l+m+1)(l+m+2)}{(2l+1)(2l+3)} \right]^{1/2}$$

$$\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{l'm'}(\theta, \varphi) \sin\theta d\theta d\varphi = \delta_{ll'} \delta_{mm'}$$

球谐函数的特殊值为

$$Y_{l0}(\theta, \varphi) = \left(\frac{2l+1}{4\pi} \right)^{1/2} P_l(\cos\theta)$$

$$Y_{ll}(\theta, \varphi) = (-1)^l \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(2l)!}{2^{2l} (l!)^2} \right]^{1/2} \sin^l\theta e^{il\varphi}$$

$$Y_{lm}(0, 0) = \left(\frac{2l+1}{4\pi} \right)^{1/2} \delta_{m0}$$

球谐函数的加法公式为

$$\begin{aligned} P_l(\cos\alpha) &= \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l (-1)^m Y_{lm}(\theta, \varphi) Y_{l-m}(\theta', \varphi') \\ &= \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\theta, \varphi) Y_{lm}^*(\theta', \varphi') \quad (4-25) \end{aligned}$$

其中 (θ, φ) 和 (θ', φ') 分别表示矢量 \vec{r} 和 \vec{r}' 在球极坐标系中的极角，而 α 是两个矢量的夹角。容易证明球谐函数满足本征方程

$$\left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right] Y_{lm}(\theta, \varphi) = -l(l+1)Y_{lm}(\theta, \varphi)$$

$$\frac{\partial}{\partial\varphi} Y_{lm}(\theta, \varphi) = imY_{lm}(\theta, \varphi)$$

而角动量及其 Z 分量算符为

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right];$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi}$$

显然, 球谐函数是 \hat{L}^2 和 \hat{L}_z 算符的本征函数。

在(4-18)的第三式中, 令 $Kr = x$, $R(r) = x^{-1/2}y(x)$, 则它可写成

$$\frac{d^2y}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{dy}{dx} + \left[1 - \frac{\left(l + \frac{1}{2} \right)^2}{x^2} \right] y = 0 \quad (4-26)$$

这是球 Bessel 方程, 它有两组解, 记为

$$\begin{cases} j_l(x) = (-1)^l x^l \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^l \frac{\sin x}{x} \\ n_l(x) = (-1)^{l+1} x^l \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^l \frac{\cos x}{x} \end{cases} \quad (4-27)$$

$$h_l^{(1)}(x) = j_l(x) + in_l(x) = -i(-1)^l \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^l \frac{e^{ix}}{x} \quad (4-28)$$

$$h_l^{(2)}(x) = j_l(x) - in_l(x) = i(-1)^l \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^l \frac{e^{-ix}}{x}$$

其中 $j_l(x)$, $n_l(x)$, $h_l^{(1)}(x)$ 和 $h_l^{(2)}(x)$ 分别称为球 Bessel 函数, 球 Neumann 函数, 第一类球 Hankel 函数和第二类球 Hankel 函数。这些函数的主要性质为

① 与普通 Bessel 函数的关系

$$j_l(x) = (\pi/2x)^{1/2} J_{l+1/2}(x)$$

$$n_l(x) = (-1)^{l+1} (\pi/2x)^{1/2} J_{-l-1/2}(x)$$

② 奇偶关系

$$j_l(-x) = (-1)^l j_l(x)$$

$$n_l(-x) = (-1)^{l+1} n_l(x)$$

$$h_l^{(1)}(-x) = (-1)^l h_l^{(2)}(x)$$

$$h_l^{(2)}(-x) = (-1)^l h_l^{(1)}(x)$$

③ 递推关系 (f_l 代表 $j_l, n_l, h_l^{(1)}, h_l^{(2)}$)

$$f_{l-1}(x) = \left(-\frac{2l+1}{x} \right) f_l(x) - f_{l+1}(x)$$

$$f'_l(x) = \frac{1}{2l+1} \left[l f_{l-1}(x) - (l+1) f_{l+1}(x) \right]$$

$$f_{l-1}(x) = \frac{l+1}{x} f_l(x) + f'_l(x)$$

$$f_{l+1}(x) = \frac{l}{x} f_l(x) - f'_l(x)$$

④微商公式 (f_l 代表 $j_l, n_l, h_l^{(1)}, h_l^{(2)}$)

$$\frac{d}{dx} \left[x^{l+1} f_l(x) \right] = x^{l+1} f_{l-1}(x)$$

$$\frac{d}{dx} \left[x^{-l} f_l(x) \right] = -x^{-l} f_{l+1}(x)$$

⑤渐近行为

$$j_l(x) \underset{x \rightarrow 0}{\sim} \frac{1}{(2l+1)!} x^l$$

$$n_l(x) \underset{x \rightarrow 0}{\sim} -(2l-1)! x^{-l-1}$$

$$h_l^{(1)}(x) \underset{x \rightarrow 0}{\sim} -i(2l-1)! x^{-l-1}$$

$$h_l^{(2)} \underset{x \rightarrow 0}{\sim} i(2l-1)! x^{-l-1}$$

$$j_l(x) \underset{x \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{x} \sin(x - l\pi/2)$$

$$n_l(x) \underset{x \rightarrow \infty}{\sim} -\frac{1}{x} \cos(x - l\pi/2)$$

$$h_l^{(1)}(x) \underset{x \rightarrow \infty}{\sim} -\frac{i}{x} e^{i(x - l\pi/2)}$$

$$h_l^{(2)}(x) \underset{x \rightarrow \infty}{\sim} \frac{i}{x} e^{-i(x - l\pi/2)}$$

以上性质中最重要的是这些函数的渐近行为。根据波函数处处有限的要求，只有球 Bessel 函数是物理上可接受的解。另外由三角函数和指数函数的关系，球 Bessel 函数在 x 趋于

无穷大的渐近行为可表示为

$$j_l(kr) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{2ikr} \left[e^{i(kr - l\pi/2)} - e^{-i(kr - l\pi/2)} \right] \quad (4-29)$$

其中第一项表示从球心向球外传播的球面波，第二项表示从球外向球心收缩的球面波，所以自由粒子在球极坐标系的解称为球面波解。自由粒子的平面波解和球面波解通过展开公式相联系

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l j_l(kr) Y_{lm}(\hat{r}) Y_{lm}^*(\hat{k}) \quad (3-30)$$

$$\text{或} \quad e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} = e^{ikz} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos\theta) \quad (4-31)$$

其中 \hat{r} 和 \hat{k} 分别表示 \vec{r} 和 \vec{k} 的极角。并在(4-31)的推导中应用了加法公式(4-25)，其中 θ 表示 \vec{r} 和 \vec{k} 的夹角，而 \vec{k} 与 z 轴正向重合。

4-3 中心力场的散射

现在讨论相对运动方程(4-7)的求解。首先将(4-7)写成

$$\left[\nabla^2 + K^2 - u(\vec{r}) \right] \phi(\vec{r}) = 0 \quad (4-32)$$

其中

$$K^2 = 2mE/\hbar^2 \quad u(\vec{r}) = 2mV(\vec{r})/\hbar^2$$

(4-32)的求解是要找出一个波函数 $\phi(\vec{r})$ ，它的渐近行为满足散射过程所确定的边界条件。在弹性散射过程中，波函数必须满足的边界条件为

$$\phi(\vec{r})_{r \rightarrow \infty} \sim e^{ikz} + r^{-1} f(\theta, \varphi) e^{ikr} \quad (4-33)$$

上式中右边第一项是一个沿 z 轴正向传播的平面波，而第二项中 $r^{-1}e^{ikr}$ 代表一个从球心向球外传播的球面波， $f(\theta, \varphi)$ 称为散射振幅，它给出球面波的角度分布，(4-33)是根据在质心坐标中的弹性散射写出的。假设以散射中心为坐标原点，则在相距散射中心为无穷远处，我们可以观察到二类粒子，一类是未发生碰撞而沿 z 轴继续运动的入射粒子，在(4-33)中用平面波表示；另一类是发生了碰撞而以散射中心为原点呈球形散射的粒子，在(4-33)中用球面波表示，所以说(4-33)是一个由散射实验所确定的波函数边界条件。

下面我们讨论在中心力场中的弹性散射，所谓中心力场是指碰撞粒子间的相互作用是各向同性的，这样势 u 就仅仅是相对坐标 \vec{r} 的大小的函数而与其方向无关。另一方面，入射粒子被中心力场所散射时，出射粒子的角度分布具有柱对称性，所以在中心力场的散射问题中，(4-32)和(4-33)应分别写成

$$\left[\nabla^2 + K^2 - u(r) \right] \phi(\vec{r}) = 0 \quad (4-34)$$

$$\phi(\vec{r})_{r \rightarrow \infty} \sim e^{ikz} + r^{-1} f(\theta) e^{ikr} \quad (4-35)$$

在球极坐标系中，Laplace算符可写成

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hat{L}^2}{\hbar^2 r^2}$$

其中 \hat{L}^2 是角动量算符，角动量算符 \hat{L}^2 及其 Z 分量算符 \hat{L}_z 满足本征方程

$$\hat{L}^2 Y_{lm} = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm}$$

$$\hat{L}_z Y_{lm} = m\hbar Y_{lm}$$

其中 Y_{lm} 是球谐函数。在中心力场的条件下，算符 \hat{H} ， \hat{L}^2 和 \hat{L}_z 存在对易关系

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] = [\hat{H}, \hat{L}_z] = [\hat{L}^2, \hat{L}_z] = 0$$

所以 \hat{H} ， \hat{L}^2 和 \hat{L}_z 具有共同的本征函数集合。由于径向变量和角度变量可分离，所以(4-34)的解具有径向函数与角度函数的乘积形式。我们已知 \hat{L}^2 和 \hat{L}_z 的共同本征函数是 $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ ，则球谐函数与任何关于 r 的函数的乘积仍然是它们的本征函数，所以我们可以把 $\phi(\vec{r})$ 展开为

$$\phi(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l A_{lm} r^{-1} \phi_l(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (4-36)$$

其中 A_{lm} 是展开系数。由于在中心力场条件下散射振幅与 φ 无关，所以上式可简化成

$$\phi(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^{-1} \phi_l(r) P_l(\cos\theta) \quad (4-37)$$

把(4-37)代入(4-34)就可以得到径向函数所满足的方程

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + K^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \phi_l(r) = u(r) \phi_l(r) \quad (4-38)$$

与(4-38)相对应的齐次方程为

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + K^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \tilde{\phi}_l(r) = 0 \quad (4-39)$$

可以证明满足(4-39)的 $\tilde{\phi}_l(r)$ 可用球 Bessel 函数来表示

$$\tilde{\phi}_l(r) = Kr j_l(kr) \quad (4-40)$$

且具有渐近行为

$$\begin{aligned} \tilde{\phi}_l(r) &\underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \sin(Kr - l\pi/2) \\ &\underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{2i} \left[e^{i(Kr - l\pi/2)} - e^{-i(Kr - l\pi/2)} \right] \end{aligned} \quad (4-41)$$

(4-39)实际上是不存在势场情况下, 径向函数所满足的方程。作为类比, 我们假定在势场存在的情况下, (4-38)的解具有与(4-41)相近似的渐近行为

$$\begin{aligned} \phi_l(r) &\underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \sin(Kr - l\pi/2 + \delta_l) \\ &\underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{2i} \left[e^{i(Kr - l\pi/2 + \delta_l)} - e^{-i(Kr - l\pi/2 + \delta_l)} \right] \end{aligned} \quad (4-42)$$

其中 δ_l 称为相位移动, 简称相移, 它表示由于势场的存在而引起波函数的变化, 而这种变化表现为散射波相对于入射波的相位移动。下面给出相移与相互作用势的关系, 用 $\tilde{\phi}_l$ 乘

(4-38)和用 ϕ_1 乘(4-39)后将二式相减得

$$\tilde{\phi}_1 \frac{d^2}{dr^2} \phi_1 - \phi_1 \frac{d^2}{dr^2} \tilde{\phi}_1 = \tilde{\phi}_1 u \phi_1 \quad (4-43)$$

对上式两边积分，其左边为

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty \left(\tilde{\phi}_1 \frac{d^2}{dr^2} \phi_1 - \phi_1 \frac{d^2}{dr^2} \tilde{\phi}_1 \right) dr \\ &= \int_0^\infty d \left(\tilde{\phi}_1 \frac{d}{dr} \phi_1 - \phi_1 \frac{d}{dr} \tilde{\phi}_1 \right) \\ &= \left(\tilde{\phi}_1 \frac{d}{dr} \phi_1 - \phi_1 \frac{d}{dr} \tilde{\phi}_1 \right) \Big|_0^\infty \end{aligned}$$

考虑到 $\tilde{\phi}_1$ 和 ϕ_1 在原点和无穷远处的性质

$$\begin{cases} \phi_1 \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sin(Kr - l\pi/2 + \delta_1) \\ \phi_1 \xrightarrow{r \rightarrow 0} 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \tilde{\phi}_1 \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sin(Kr - l\pi/2) \\ \tilde{\phi}_1 \xrightarrow{r \rightarrow 0} 0 \end{cases}$$

则可以得出

$$\begin{aligned} \left(\tilde{\phi}_1 \frac{d}{dr} \phi_1 - \phi_1 \frac{d}{dr} \tilde{\phi}_1 \right) \Big|_0^\infty &= K \left[\sin(Kr - l\pi/2) \right. \\ &\quad \cdot \cos(Kr - l\pi/2 + \delta_1) - \sin(Kr - l\pi/2 + \delta_1) \\ &\quad \left. \cdot \cos(Kr - l\pi/2) \right] = -K \sin \delta_1 \end{aligned}$$

最后得到相移与相互作用势的关系

$$\sin \delta_l = -K^{-1} \int_0^{\infty} \tilde{\phi}_l(r) u(r) \phi_l(r) dr \quad (4-44)$$

后面我们将看到微分散射截面是相移的函数，所以(4-44)提供了相互作用势和可测物理量之间的基本联系，在实际应用中，可以由实验测定

散射截面来反推相互作用势。根据(4-44)，我们还可以讨论势的性质与相移符号的关系。

如果 $u(r) = 0$ ，

则 $\delta_l = 0$ ；如果 $u(r) > 0$ ，这是一个排斥势，粒子被势场排斥而 $\delta_l < 0$ ，如果 $u(r) < 0$ ，则是一个吸引势，粒子被势场牵引而 $\delta_l > 0$ 。

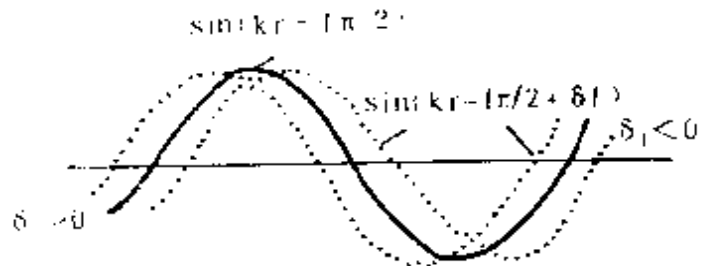


图 4-4 相互作用势与相移的关系

为了计算微分散射截面，我们在这里给出散射振幅的表达式。把(4-42)代入(4-37)有

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^{-1} (2i)^{-1} \left[e^{i(Kr - l\pi/2 + \delta_l)} - \right. \\ \left. e^{-i(Kr - l\pi/2 + \delta_l)} \right] P_l(\cos\theta) \quad (4-45) \end{aligned}$$

由(4-31)和(4-41)有

$$\begin{aligned} e^{iKz} \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \sum_{l=0}^{\infty} \tilde{A}_l r^{-1} (2i)^{-1} \left[e^{i(Kr - l\pi/2)} - \right. \\ \left. e^{-i(Kr - l\pi/2)} \right] P_l(\cos\theta) \quad (4-46) \end{aligned}$$

把以上二式代入(4-35)，整理后得

$$f(\theta)e^{iKr} = \left\{ \sum_{l=0}^{\infty} (2i)^{-1} \left[A_l e^{i(-l\pi/2 + \delta_l)} - \tilde{A}_l e^{i(-l\pi/2)} \right] P_l(\cos\theta) \right\} e^{iKr} + \left\{ \sum_{l=0}^{\infty} (2i)^{-1} \left[-A_l e^{-i(-l\pi/2 + \delta_l)} + \tilde{A}_l e^{-i(-l\pi/2)} \right] P_l(\cos\theta) \right\} e^{-iKr}$$

比较上式两边，得

$$\sum_{l=0}^{\infty} (2i)^{-1} \left[-A_l e^{-i(-l\pi/2 + \delta_l)} + \tilde{A}_l e^{-i(-l\pi/2)} \right] P_l(\cos\theta) = 0$$

$$\sum_{l=0}^{\infty} (2i)^{-1} \left[A_l e^{i(-l\pi/2 + \delta_l)} - \tilde{A}_l e^{i(-l\pi/2)} \right] P_l(\cos\theta) = f(\theta)$$

已知 $\tilde{A}_l = (2l+1)i^l/K$ ，则由第一式解出

$$A_l = \tilde{A}_l e^{i\delta_l} = (2l+1)i^l e^{i\delta_l}/K \quad (4-47)$$

已知 A_l ，则可由第二式解出

$$f(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} (2iK)^{-1} (2l+1) (e^{i2\delta_l} - 1) P_l(\cos\theta) \quad (4-48)$$

这是散射振幅和相移的关系式。

以上介绍的求解散射振幅的方法通常称为分波法，在(4-37)中以角动量本征值 l 来表征的每一个项称为一个分

波, 按 $l=0, 1, 2, \dots$, 分别称为 s -分波, p -分波等等。相应地, (4-48)中每个 δ_l 称为分波相移, 分波相移需要从求解 (4-38) 确定。应用 (4-48) 根据分波相移来计算散射振幅的一个实际问题是级数的收敛速度, 若 (4-48) 收敛快, 则只须计算少数几个分波相移就可得到足够精确的结果; 反之, 则须计算许多分波相移。

设势场 $u(r)$ 的作用范围是以散射中心为球心, 以 a 为半径的球内。当 $r > a$ 时, $u(r)$ 可忽略不计, 则入射波仅在 $r < a$ 的范围内被散射而产生相移。已知入射波第 l 个分波的径向函数是 $j_l(Kr)$, 根据球 Bessel 函数的性质, 它的第一个极大值位于 $r = l/K$ 处, 并随 r 趋于零而迅速减小到零。所以若 $l/K > a$, 则第 l 个分波受势场影响很小, 散射所产生的相移可忽略不计, 因此在实际计算中, 我们只需要计算从 $l=0$ 到 $l \approx Ka$ 的几个分波相移就足够了, 在 $Ka \ll 1$ 的情况下, 常常只须计算 $l=0$ 的分波相移就行了。

4-4 非中心力场的散射

在非中心力场的情况下, 势场 $u(\vec{r})$ 不仅与相对坐标的大小有关, 还与它的方向有关。因此, 需要求解的运动方程是 (4-32), 而相应的边界条件为 (4-33)。

在非中心力场情况下, 由于 $u(\vec{r})$ 中含有角度变量, 所以它与角动量算符 \hat{L}^2 和 \hat{L}_z 不对易, 因此

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] \neq 0 \quad [\hat{H}, \hat{L}_z] \neq 0$$

这样, \hat{H} , \hat{L}^2 和 \hat{L}_z 没有共同的本征函数集合, 我们就不能

象4-37)那样展开 $\phi(\vec{r})$, 因而不能应用分波法求解散射振幅。

(4-32)及其相应的齐次方程可写成

$$\left. \begin{aligned} (\nabla^2 + K^2)\phi(\vec{r}) &= u(\vec{r})\phi(\vec{r}) \\ (\nabla^2 + K^2)\tilde{\phi}(\vec{r}) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (4-49)$$

把二式相减, 得

$$(\nabla^2 + K^2)[\phi(\vec{r}) - \tilde{\phi}(\vec{r})] = u(\vec{r})\phi(\vec{r}) \quad (4-50)$$

$$\text{或} \quad \phi(\vec{r}) = \tilde{\phi}(\vec{r}) + (\nabla^2 + K^2)^{-1}u(\vec{r})\phi(\vec{r}) \quad (4-51)$$

根据 δ -函数的性质

$$f(x) = \int \delta(x-x')f(x')dx'$$

有

$$u(\vec{r})\phi(\vec{r}) = \int \delta(\vec{r}-\vec{r}')u(\vec{r}')\phi(\vec{r}')d\vec{r}'$$

则可以把(4-51)写成

$$\phi(\vec{r}) = \tilde{\phi}(\vec{r}) + \int G(\vec{r}, \vec{r}')u(\vec{r}')\phi(\vec{r}')d\vec{r}' \quad (4-52)$$

其中有

$$\left. \begin{aligned} (\nabla^2 + K^2)^{-1}\delta(\vec{r}-\vec{r}') &= G(\vec{r}, \vec{r}') \\ (\nabla^2 + K^2)G(\vec{r}, \vec{r}') &= \delta(\vec{r}-\vec{r}') \end{aligned} \right\} \quad (4-53)$$

$G(\vec{r}, \vec{r}')$ 称为 Green函数,而(4-52)是一个与Schrödinger微分方程(4-49)等价的 Lippmann-Schwinger 积分方程。

现在我们来考虑在坐标表象中,弹性散射的 Green函数的表达式。利用 δ -函数的积分表示

$$\delta(\vec{r}-\vec{r}')=(2\pi)^{-3}\int e^{i\vec{K}'\cdot(\vec{r}-\vec{r}')}d\vec{K}'$$

和动量本征方程

$$(\nabla^2+K^2)e^{i\vec{K}'\cdot\vec{r}}=(K^2-K'^2)e^{i\vec{K}'\cdot\vec{r}}$$

可以得出

$$\begin{aligned} G(\vec{r}, \vec{r}') &= (\nabla^2 + K^2)^{-1} \delta(\vec{r} - \vec{r}') \\ &= (2\pi)^{-3} \int (K^2 - K'^2)^{-1} e^{i\vec{K}'\cdot(\vec{r}-\vec{r}')} d\vec{K}' \quad (4-54) \end{aligned}$$

令 $\vec{R} = \vec{r} - \vec{r}'$, 选用球极坐标,并使 \vec{R} 与Z轴正向重合,则(4-54)为

$$\begin{aligned} G(\vec{r}, \vec{r}') &= (2\pi)^{-3} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty (K^2 - K'^2)^{-1} \\ &\quad e^{iK'R \cos\theta'} K'^2 dK' \sin\theta' d\theta' d\varphi' \end{aligned}$$

对角度部分积分后有

$$\begin{aligned} G(\vec{r}, \vec{r}') &= (i4\pi^2 R)^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} (K^2 - K'^2)^{-1} \\ &\quad \cdot K' e^{iK'R} dK' \quad (4-55) \end{aligned}$$

注意到在上式的积分中,当 $K' = \pm K$ 时,被积函数发散而

积分出现奇点。为了计算这个积分，需要把它解析延拓到复平面上，并应用留数定理：

设 C 是复平面上一段光滑的简单闭合曲线，并设 $f(z)$ 是在 C 上没有奇点，在 C 内除有有限个孤立奇点外是单值解析的复变函数，则

$$\oint_C f(z) dz = i2\pi \sum_{K=1}^m a_{-1}^{(K)} \quad (4-56)$$

其中围道 C 是逆时针走向的， $a_{-1}^{(K)}$ 是 $f(z)$ 在其第 K 个孤立奇点 b_K 处的邻域内 Laurent 级数展开中 $(z-b_K)^{-1}$ 项的系数， m 是奇点数目。若 b_K 是 $f(z)$ 的一阶奇点，则有

$$a_{-1}^{(K)} = \lim_{z \rightarrow b_K} (z-b_K)f(z) \quad (4-57)$$

为了应用留数定理计算积分 (4-55)，首先把实变数 K' 变成一个复变数

$$K' = R_e K' + i I_m K'$$

取积分围道如下图

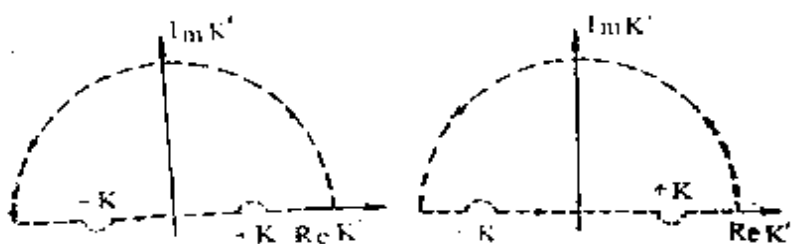


图 4-2 积分围道示意图

我们就可以考察在两个一阶奇点处，积分 (4-55) 的表达式。被积函数为

$$f(K') = -(K' e^{iK'R}) / [(K' + K)(K' - K)]$$

当 $K' = K$ 时, 有

$$a_{-1} = \lim_{K' \rightarrow K} (K' - K) \cdot \frac{-K' e^{iK'R}}{(K' + K)(K' - K)} = -e^{iKR}/2$$

则有

$$\oint_{c_1} f(K') dK' = i2\pi a_{-1} = -i\pi e^{iKR} \quad (4-58)$$

当 $K' = -K$ 时, 有

$$a_{-1} = \lim_{K' \rightarrow -K} (K' + K) \cdot \frac{-K' e^{iK'R}}{(K' + K)(K' - K)} = -e^{-iKR}/2$$

则有

$$\oint_{c_2} f(K') dK' = i2\pi a_{-1} = -i\pi e^{-iKR} \quad (4-59)$$

把(4-58)代入(4-55), 得

$$G^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{iK(\vec{r} - \vec{r}')}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (4-60)$$

这是 $+K$ 为奇点的 Green 函数表达式, 它具有出射球面波的特征。把(4-59)代入(4-55), 得

$$G^{(-)}(\vec{r}, \vec{r}') = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{-iK(\vec{r} - \vec{r}')}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (4-61)$$

这是 $-K$ 为奇点的 Green 函数表达式, 它具有入射球面波的特征。现在考虑 Green 函数的渐近行为, 由

$$|\vec{r} - \vec{r}'| = (r^2 + r'^2 - 2\vec{r} \cdot \vec{r}')^{1/2} = r(1 - 2\hat{r} \cdot \vec{r}'/r + r'^2/r^2)^{1/2} \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} r - \hat{r} \cdot \vec{r}'$$

其中 \hat{r} 表示 \vec{r}/r , 代入(4-61)得

$$G^{(\pm)}(\vec{r}, \vec{r}') \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} e^{\pm iKr} \cdot e^{\mp iK\hat{r} \cdot \vec{r}'} / 4\pi r \quad (4-62)$$

容易证明, 满足(4-49)第二式的 $\tilde{\phi}(\vec{r})$ 为

$$\tilde{\phi}(\vec{r}) = e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} = e^{iKz} \quad (4-63)$$

把(4-62)、(4-63)代入(4-52), 得到波函数渐近行为

$$\begin{aligned} \phi^{(+)}(\vec{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} e^{iKz} - r^{-1} e^{iKr} (4\pi)^{-1} \cdot \\ \int e^{-i\vec{K}' \cdot \vec{r}'} u(\vec{r}') \phi^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}' \end{aligned} \quad (4-64)$$

$$\phi^{(-)}(\vec{r}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} e^{iKz} - r^{-1} e^{-iKr} (4\pi)^{-1} \cdot$$

$$\int e^{i\vec{K}' \cdot \vec{r}'} u(\vec{r}') \phi^{(-)}(\vec{r}') d\vec{r}'$$

其中 $\vec{K}' = K\hat{r}'$ 。考虑到散射的物理意义, 取 $\phi^{(+)}(\vec{r})$ 作为问题的解是合理的。将 $\phi^{(+)}(\vec{r})$ 的渐近行为与边界条件(4-33)对比, 得到散射振幅的表达式为

$$f(\theta, \varphi) = -(4\pi)^{-1} \int e^{-i\vec{K}' \cdot \vec{r}'} u(\vec{r}') \phi^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (4-65)$$

根据以上方法求解散射振幅通常是采用迭代法来完成

的。首先注意到在(4-65)出现的波函数 $\phi^{(+)}(\vec{r})$ 满足下面的Lippmann-Schwinger方程

$$\phi^{(+)}(\vec{r}) = \tilde{\phi}(\vec{r}) + \int G^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') u(\vec{r}') \phi^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (4-66)$$

其中 $G^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}')$ 由(4-60)定义。上式可以用迭代法求得各级近似解。作为零级近似，令

$$\phi_0^{(+)}(\vec{r}) = \tilde{\phi}(\vec{r}) \quad (4-67)$$

作为一级近似，把 $\phi_0^{(+)}(\vec{r})$ 代入(4-66)右边而得

$$\phi_1^{(+)}(\vec{r}) = \tilde{\phi}(\vec{r}) + \int G^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') u(\vec{r}') \phi_0^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (4-68)$$

以此类推， n 级近似波函数为

$$\phi_n^{(+)}(\vec{r}) = \tilde{\phi}(\vec{r}) + \int G^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') u(\vec{r}') \phi_{n-1}^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (4-69)$$

这样，通过求解积分方程组就可以得到(4-66)具有足够精确程度的解。因为 $\tilde{\phi}(\vec{r})$ 是已知的，我们也可以用它来表示 $\tilde{\phi}^{(+)}(\vec{r})$ ，直接对(4-66)进行迭代，可得到一个无穷序列的

表达式

$$\begin{aligned} \phi^{(+)}(\vec{r}) = & \tilde{\phi}(\vec{r}) + \int G^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') u(\vec{r}') \tilde{\phi}(\vec{r}') d\vec{r}' + \\ & \int \int G^{(+)}(\vec{r}, \vec{r}') u(\vec{r}') G^{(+)}(\vec{r}', \vec{r}'') \\ & u(\vec{r}'') \tilde{\phi}(\vec{r}'') d\vec{r}' d\vec{r}'' + \dots \end{aligned}$$

或者采用形式记号，把上式写成

$$\begin{aligned} \phi^{(+)}(\vec{r}) = & (1 + G^{(+)}u + G^{(+)}uG^{(+)}u + \dots) \tilde{\phi}(\vec{r}) \\ & \sum_{n=0}^{\infty} (G^{(+)}u)^n \tilde{\phi}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (4-70)$$

这样，从原则上讲可得到(4-66)的一个严格解。(4-70)常被称为 Born 序列，若实际计算中仅取前 n 项，则相应的解称为 n 级 Born 近似解。与各级近似波函数相对应，存在相应的散射振幅的近似表达式

$$\left. \begin{aligned} f_0(\theta, \varphi) &= -(4\pi)^{-1} \int e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}'} u(\vec{r}') \phi_0^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}' \\ f_1(\theta, \varphi) &= -(4\pi)^{-1} \int e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}'} u(\vec{r}') \phi_1^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}' \\ &\dots \\ f_n(\theta, \varphi) &= -(4\pi)^{-1} \int e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}'} u(\vec{r}') \phi_n^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}' \end{aligned} \right\} (4-71)$$

与分波法类似，采用迭代法求解散射振幅同样存在级数

收敛问题。如果级数(4-70)收敛快, 则低级 Born 近似就足以得到精确的散射振幅; 反之, 则需要计算高级 Born 近似。一般而言, 如果入射粒子能量很高, 而相互作用势很弱, 可以看成体系的微扰的情况下, Born 序列收敛较快, 在这种情况下, 应用 Born 近似能得到较满意的结果。

4-5 散射截面的计算

根据第一章的讨论, 微分散射截面定义为单位时间通过单位球表面积元上的粒子数与单位时间通过与入射方向垂直的面积元上的粒子数之比, 或者说是散射流强与入射流强之比。在量子力学中, 几率流密度即单位时间内的流强定义为

$$\vec{j}(\vec{r}) = \frac{i\hbar}{2m} \left[\psi(\vec{r}) \nabla_{\vec{r}} \psi^*(\vec{r}) - \psi^*(\vec{r}) \nabla_{\vec{r}} \psi(\vec{r}) \right] \quad (4-72)$$

它满足连续性方程

$$\nabla_{\vec{r}} \cdot \vec{j} + \partial \rho / \partial t = 0 \quad (4-73)$$

而 $\rho = |\psi|^2$ 是几率密度。在定态问题中, 由于 $\partial \rho / \partial t = 0$, 则上式简化成

$$\nabla_{\vec{r}} \cdot \vec{j} = 0 \quad (4-74)$$

在球极坐标系中, 梯度算符 $\nabla_{\vec{r}}$ 表示为

$$\nabla_{\vec{r}} = \frac{\partial}{\partial r} \vec{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \vec{e}_\theta + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \vec{e}_\varphi \quad (4-75)$$

其中 \vec{e}_r , \vec{e}_θ 和 \vec{e}_φ 是单位矢量。

在直角坐标系中, 梯度算符 $\nabla_{\vec{r}}$ 表示为

$$\nabla_{\vec{r}} = \frac{\partial}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial}{\partial z} \vec{k} \quad (4-76)$$

其中 \vec{i} , \vec{j} 和 \vec{k} 是单位矢量。

根据(4-72)和(4-75), 散射波沿 r 分量的几率流密度为

$$\begin{aligned} j_{r0} &= \frac{i\hbar}{2m} \left[r^{-1} e^{iKr} f(\theta, \varphi) \frac{\partial}{\partial r} \left(r^{-1} e^{-iKr} f^*(\theta, \varphi) \right) \right. \\ &\quad \left. - r^{-1} e^{-iKr} f^*(\theta, \varphi) \frac{\partial}{\partial r} \left(r^{-1} e^{iKr} f(\theta, \varphi) \right) \right] \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \left[-\frac{iK}{r^2} - \frac{iK}{r^2} \right] |f(\theta, \varphi)|^2 \\ &= vr^{-2} |f(\theta, \varphi)|^2 \end{aligned} \quad (4-77)$$

上式最后一步用了 $v = \hbar K/m$ 。根据(4-72)和(4-76), 入射波沿 z 分量的几率流密度为

$$\begin{aligned} j_{in} &= \frac{i\hbar}{2m} \left[e^{iKz} \frac{\partial}{\partial z} e^{-iKz} - e^{-iKz} \frac{\partial}{\partial z} e^{iKz} \right] \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \left[-iK - iK \right] = v \end{aligned} \quad (4-78)$$

单位时间通过单位面积 $d\sigma$ 的入射粒子数为

$$dn_{in} = j_{in} d\sigma = v d\sigma \quad (4-79)$$

而在单位时间通过单位球面积 dS 的散射粒子数为

$$dn_{sc} = j_{sc} dS = j_{sc} r^2 d\Omega = v |f(\theta, \varphi)|^2 d\Omega \quad (4-80)$$

根据(4-74), 散射过程必须满足质量守恒定律, 则有

$$dn_{in} = dn_{sc} \quad (4-81)$$

或者

$$v d\sigma = v |f(\theta, \varphi)|^2 d\Omega \quad (4-82)$$

由上式可以得到

$$d\sigma/d\Omega = |f(\theta, \varphi)|^2 = q(\theta, \varphi) \quad (4-83)$$

这就是微分散射截面的表达式。从上式可见, 为了计算微分散射截面必须知道散射振幅, 而散射振幅 $f(\theta, \varphi)$ 的具体形式需要通过求解 Schrödinger 方程, 并由其解的渐近形式来确定。在中心力场散射和非中心力场散射情况下, 散射振幅的具体表达形式, 我们已在前两节讨论过了, 这里我们给出其微分散射截面的表达式。对于中心力场散射, 微分散射截面为

$$\begin{aligned} d\sigma/d\Omega = q(\theta) &= |f(\theta)|^2 \\ &= \sum_{l, l'} (2K)^{-2} (2l+1)(2l'+1) (e^{i2\delta_l} - 1)(e^{-i2\delta_{l'}} - 1) \\ &\quad P_l(\cos\theta) P_{l'}(\cos\theta) \end{aligned} \quad (4-84)$$

而散射截面为

$$\begin{aligned} \sigma &= \int q(\theta) d\Omega = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |f(\theta)|^2 \sin\theta d\theta d\varphi \\ &= \frac{\pi}{2K^2} \sum_{l, l'} (2l+1)(2l'+1) (e^{i2\delta_l} - 1)(e^{-i2\delta_{l'}} - 1) \end{aligned}$$

$$\int_{-1}^{+1} P_l(x) P_{l'}(x) dx$$

$$= \frac{4\pi}{K^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l \quad (4-85)$$

在上式的最后一步推导中，应用了 Legendre 多项式的正交关系和关系式

$$(e^{i2\delta_l} - 1) = 2i \sin \delta_l e^{i\delta_l}$$

注意到在 $\theta=0$ 时，散射振幅为

$$f(0) = \sum_{l=0}^{\infty} (2iK)^{-1} (2l+1) (e^{i2\delta_l} - 1)$$

$$= K^{-1} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin \delta_l e^{i\delta_l}$$

$$= K^{-1} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin \delta_l (\cos \delta_l + i \sin \delta_l) \quad (4-86)$$

与(4-85)对比，可以得到

$$\sigma = \frac{4\pi}{K} \operatorname{Im} f(0) \quad (4-87)$$

这是散射截面与散射振幅的关系，它被称为光学定理。对于非中心力场散射，微分散射截面为

$$d\sigma/d\Omega = g(\theta, \varphi) = |f(\theta, \varphi)|^2$$

$$= (4\pi)^{-2} \left| \int e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}'} u(\vec{r}') \phi^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}' \right|^2 \quad (4-88)$$

散射截面为

$$\begin{aligned}\sigma &= \int q(\theta, \varphi) d\Omega = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |f(\theta, \varphi)|^2 \sin\theta d\theta d\varphi \\ &= (4\pi)^{-2} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \left| \int e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}'} u(\vec{r}') \right. \\ &\quad \left. \cdot \phi^{(+)}(\vec{r}') d\vec{r}' \right|^2 \sin\theta d\theta d\varphi\end{aligned}\quad (4-89)$$

对于零级 Born 近似, 有

$$\int e^{-i\vec{k}' \cdot \vec{r}'} u(\vec{r}') e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}'} d\vec{r}' = \int u(\vec{r}') e^{i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot \vec{r}'} d\vec{r}'$$

令 $\vec{g} = \vec{k} - \vec{k}'$, 则上式可写成

$$\begin{aligned}\int u(\vec{r}') e^{i\vec{g} \cdot \vec{r}'} d\vec{r}' &= \\ &= \int_0^\infty u(r') r'^2 dr' \int_0^\pi e^{igr' \cos\theta'} \sin\theta' d\theta' \int_0^{2\pi} d\varphi \\ &= \frac{4\pi}{g} \int_0^\infty r' u(r') \sin(gr') dr'\end{aligned}$$

则微分散射截面为

$$q(\theta, \varphi) = g^{-2} \left| \int_0^\infty r' u(r') \sin(gr') dr' \right|^2 \quad (4-90)$$

而散射截面为

$$\sigma = 4\pi g^{-2} \left| \int_0^\infty r' u(r') \sin(gr') dr' \right|^2 \quad (4-91)$$

注意到微分散射截面与角度无关, 这是由于在零级近似中已

假定散射波各向同性的缘故。

4-6 散射过程的量子效应

在应用量子力学方法处理散射问题时，将会出现一些与应用经典力学方法处理碰撞问题不同的结论，这一类非经典类比的现象称为散射过程的量子效应。

①全同粒子的散射 当组成体系的粒子A和B是全同粒子时，由于波函数将满足交换对称性，所以会出现一些有趣的特征。

根据量子力学原理，对于由两个 Bose 子组成的体系，其体系波函数对于两个粒子坐标的交换是对称的；对于由两个 Fermi子组成的体系，其体系波函数对于两个粒子坐标的交换是反对称的。为此定义置换算符

$$\hat{Q} = \hat{Q}(1, 2) \quad (4-92)$$

且有

$$\hat{Q}\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \delta(Q)\phi(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \quad (4-93)$$

$$\hat{Q}^2\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

其中对于 Bose 子体系有 $\delta(Q)=1$ ，对于 Fermi 子体系有 $\delta(Q)=-1$ 。另外定义对称化算符为

$$\hat{P} = (\hat{I} + \hat{Q}) \quad (4-94)$$

其中 \hat{I} 是单位算符，则有

$$\hat{P}\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = [\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) + \delta(Q)\phi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)]$$

$$= \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (4-95)$$

显然下式成立

$$\hat{Q}\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$$

所以对称化算符的作用是它作用于非对称化的波函数后，将其变成具有明确对称性的波函数。下面考虑空间波函数对称化对弹性散射的影响。在质心坐标系中，波函数记为 $\phi(\vec{r})$ ，其中有 $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ ，令 r 、 θ 、 φ 是 \vec{r} 的极坐标，则对于粒子间坐标的交换有

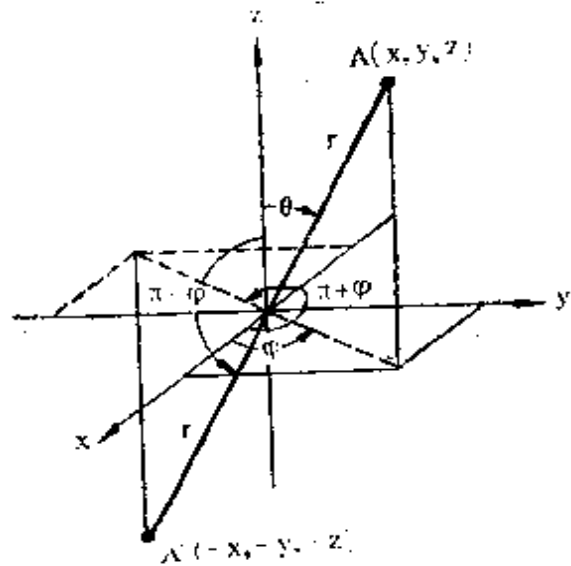


图 4-3 坐标交换示意图

$$\begin{aligned} \vec{r}_1 - \vec{r}_2 &\longrightarrow \vec{r}_2 - \vec{r}_1; \quad \vec{r} \longrightarrow -\vec{r} \\ r &\longrightarrow r; \quad \theta \longrightarrow \pi - \theta; \quad \varphi \longrightarrow \pi + \varphi \end{aligned}$$

在中心力场条件下，波函数的边界条件为

$$\phi(\vec{r})_{r \rightarrow \infty} \sim e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + r^{-1} f(\theta) e^{iKr}$$

显然它是一个非对称化的波函数。对于全同粒子的散射，边界条件应是具有明确对称性的波函数，为了作到这一点，我们可用对称化算符作用于边界条件，则得到

$$\hat{P}\phi(\vec{r})_{r \rightarrow \infty} \sim e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} + \delta(Q) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} +$$

$$[f(\theta) + \delta(Q)f(\pi - \theta)]e^{iKr} \quad (4-96)$$

则微分散射截面为

$$\begin{aligned} d\sigma/d\Omega &= |f(\theta) + \delta(Q)f(\pi - \theta)|^2 \\ &= |f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2 + \delta(Q)[f^*(\theta)f(\pi - \theta) \\ &\quad + f(\theta)f^*(\pi - \theta)] \end{aligned} \quad (4-97)$$

对于对称的空间波函数为

$$d\sigma_s/d\Omega = |f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2 + 2R_s[f(\theta)f^*(\pi - \theta)]$$

对于反对称的空间波函数为

$$d\sigma_s/d\Omega = |f(\theta)|^2 + |f(\pi - \theta)|^2 - 2R_s[f(\theta)f^*(\pi - \theta)]$$

以上二式中第一项可以认为是粒子 1 沿 θ 方向散射的微分散射截面，第二项可以认为是粒子 2 沿 θ 方向散射的微分散射截面，由于粒子 1 和 2 是不可区分的，所以微分散射截面包括了这两项，而最后一项称为干涉项，它反映了粒子的波动特征，这是一种量子效应。

现在结合粒子的自旋来讨论全同粒子的散射，假定粒子的自旋角动量量子数为 s ，则有 $(2s+1)$ 个自旋本征函数，碰撞体系中两个粒子共有 $(2s+1)^2$ 个自旋本征函数，它们是第一个粒子的 $(2s+1)$ 个自旋本征函数与第二个粒子 $(2s+1)$ 个自旋本征函数的直积。我们可以把这 $(2s+1)^2$ 个线性独立的自旋本征函数进行组合，得到另外一组自旋本征函数，并将其分成三类：

第一类是由两个粒子均处于 \hat{S}_z 的本征值为 $m\hbar$ 的相同自旋态的单粒子自旋函数之积组成

$$\chi_1(m)\chi_2(m) \quad -S \leq m \leq +S$$

显然这种态共有 $2S+1$ 个。第二类由乘积之和组成

$$\chi_1(m')\chi_2(m'') + \chi_1(m'')\chi_2(m') \quad m' \neq m''$$

这种自旋态共有 $S(2S+1)$ 个。第三类由乘积之差组成

$$\chi_1(m')\chi_2(m'') - \chi_1(m'')\chi_2(m') \quad m' \neq m''$$

这种自旋态共有 $S(2S+1)$ 个。前二类双粒子自旋本征函数对于两个粒子坐标交换是对称的，而第三类自旋本征函数对于两个粒子坐标交换是反对称的，这样 $(2S+1)^2$ 个双粒子自旋本征态可以分成 $(S+1)(2S+1)$ 个对称态和 $S(2S+1)$ 个反对称态。

对于 Fermi 子体系，总波函数应是反对称的，所以与对称的自旋波函数相匹配的空间波函数应是反对称的，与反对称的自旋波函数相匹配的空间波函数应是对称的，这样则可得到散射截面表达式为

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{(S+1)(2S+1)}{(2S+1)^2} \sigma_s + \frac{S(2S+1)}{(2S+1)^2} \sigma_a \\ &= \frac{S+1}{2S+1} \sigma_s + \frac{S}{2S+1} \sigma_a \end{aligned} \quad (4-98)$$

对于 Bose 子体系，总波函数应是对称的，所以与对称的自旋本征函数相匹配的空间波函数应是对称的，与反对称的自旋波函数相匹配的空间波函数是反对称的，这样则可得到散射截面表达式为

$$\sigma = \frac{(S+1)(2S+1)}{(2S+1)^2} \sigma_s + \frac{S(2S+1)}{(2S+1)^2} \sigma_a$$

$$= \frac{S+1}{2S+1} \sigma_s + \frac{S}{2S+1} \sigma_r \quad (4-99)$$

结合前面关于空间波函数的讨论，则可以得到全同粒子散射截面表达式

$$\sigma(\theta, \varphi) = \int \left\{ |f(\theta, \varphi)|^2 + |f(\pi - \theta, \varphi + \pi)|^2 + \frac{(-1)^{2S}}{2S+1} 2R_e \left[f(\theta, \varphi) f^*(\pi - \theta, \varphi + \pi) \right] \right\} d\Omega \quad (4-100)$$

② 势阱散射 考虑一个在一维势阱中运动，质量为 m 粒子。其势阱在有限区域内为常数，在该区域外为零，即

$$\left. \begin{aligned} V(x) &= -V_0 & 0 < x < a \\ V(x) &= 0 & x < 0, x > a \end{aligned} \right\} \quad (4-101)$$

我们称这种势阱为方形势阱，图示如下图4-4。

设具有一定能量 $E > 0$ 的粒子从左 ($x < 0$) 向右 ($x > 0$) 的方向运动。在经典力学中，由于粒子能量大于零，则应该全部越过势阱到达 $x > a$ 的区域，但在量子力学中，却有部分粒子将被势阱反射。体系 Schrödinger 的方程为

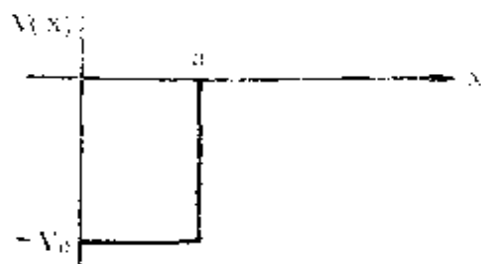


图 4-4 一维方形势阱

$$d^2\phi(x)/dx^2 + K_1^2\phi(x) = 0 \quad (x < 0, x > a) \quad (4-102)$$

$$d^2\phi(x)/dx^2 + K_2^2\phi(x) = 0 \quad (0 < x < a)$$

其中

$$K_1^2 = 2mE/\hbar^2 \quad K_2^2 = 2m(E+V_0)/\hbar^2 \quad (V_0 > 0)$$

在 $x < 0$ 的区域内，波函数为

$$\phi_1(x) = Ae^{iK_1x} + A'e^{-iK_1x} \quad (4-103)$$

在 $0 < x < a$ 的区域内，波函数为

$$\phi_2(x) = B^{iK_2x} + B'e^{-iK_2x} \quad (4-104)$$

在 $x > a$ 的区域内，波函数为

$$\phi_3(x) = Ce^{iK_1x} + C'e^{-iK_1x} \quad (4-105)$$

根据本章对平面波的讨论，可见以上三个式子中，第一项是从左向右传播的平面波，第二项是从右向左传播的平面波，在 $x > a$ 的区域不应有从右向左运动的粒子，所以在(4-105)中必须令 $C' = 0$ 。下面我们应用波函数及其一阶导数在 $x = 0$ 和 $x = a$ 处连续的条件来确定散射振幅 A 、 A' 和 C 。由 $(\phi_1)_{x=0} = (\phi_2)_{x=0}$ ，有

$$A + A' = B + B'$$

由 $(d\phi_1/dx)_{x=0} = (d\phi_2/dx)_{x=0}$ ，有

$$K_1A - K_1A' = K_2B - K_2B'$$

由 $(\phi_2)_{x=a} = (\phi_3)_{x=a}$ ，有

$$Be^{iK_2a} + B'e^{-iK_2a} = Ce^{iK_1a}$$

由 $(d\phi_2/dx)_{x=a} = (d\phi_3/dx)_{x=a}$ ，有

$$K_2Be^{iK_2a} - K_2B'e^{-iK_2a} = K_1Ce^{iK_1a}$$

解这一组方程，可得

$$C = \frac{4K_1K_2e^{-iK_1a}}{(K_1+K_2)^2e^{-iK_2a} - (K_1-K_2)^2e^{iK_2a}} A \quad (4-106)$$

$$A' = \frac{2i(K_1^2 - K_2^2)\sin aK_2}{(K_1-K_2)^2e^{iK_2a} - (K_1+K_2)^2e^{-iK_2a}} A \quad (4-107)$$

把入射波 Ae^{iK_1x} , 透射波 Ce^{iK_1x} , 反射波 $A'e^{-iK_1x}$ 代入 (4-72), 则可得到入射波几率流密度

$$J_I = \hbar K_1/m \cdot |A|^2 \quad (4-108)$$

透射波几率流密度

$$J_D = \hbar K_1/m \cdot |C|^2 \quad (4-109)$$

反射波几率流密度

$$J_R = \hbar K_1/m \cdot |A'|^2 \quad (4-110)$$

透射波几率流密度与入射波几率流密度之比, 称为透射系数, 用 D 表示, 有

$$\begin{aligned} D &= \frac{J_D}{J_I} = \frac{|C|^2}{|A|^2} \\ &= \frac{4K_1^2K_2^2}{(K_1^2 - K_2^2)^2 \sin^2 aK_2 + 4K_1^2K_2^2} \quad (4-111) \end{aligned}$$

反射波几率流密度与入射波几率流密度之比, 称为反射系数, 用 R 表示, 有

$$\begin{aligned} R &= \frac{J_R}{J_I} = \frac{|A'|^2}{|A|^2} \\ &= \frac{(K_1^2 - K_2^2)\sin^2 aK_2}{(K_1^2 - K_2^2)\sin^2 aK_2 + 4K_1^2K_2^2} \quad (4-112) \end{aligned}$$

由以上二式可见，有

$$D + R = 1 \quad (4-113)$$

即说明入射粒子有部分越过势阱，而另一部分被势阱反射回去，这是一种非经典类比的量子效应。下面考虑一种特殊情况，当

$$\sin aK_2 = 0 \quad \text{或} \quad aK_2 = n\pi \quad (n=1, 2, \dots) \quad (4-114)$$

时，有 $R=0$ 和 $D=1$ ，这时入射粒子完全透射，这种情况称为共振透射。形成共振透射的能量条件为

$$E_r = n^2 \hbar^2 / 2ma^2 - V_0 \quad (n=1, 2, \dots) \quad (4-115)$$

这表明共振透射发生的条件是入射能量具有量子化特征。根据波矢和波长的关系有

$$K = 2\pi/\lambda$$

这样可以得到共振透射的波长条件为

$$n\lambda = 2a \quad (n=1, 2, \dots) \quad (4-116)$$

这表明共振透射发生的条件是入射波能在势阱内形成驻波而在势阱内振荡。当入射波进入势阱之后，被阱壁多次反射，往返于阱壁之间，往返一次，经历路程为 $2a$ ，若波长满足 (4-116)，则在阱中多次反射后再出射的波，位相都相同，从而合成波幅将大大加强，发生共振透射。

由前面的讨论可见，当 $aK_2 = n\pi$ 时， $D=1$ 而发生共振透射。当 aK_2 偏离 $n\pi$ 时， D 将迅速减小，按 (4-111)，当

$$\frac{1}{4} \left(\frac{K_2}{K_1} - \frac{K_1}{K_2} \right)^2 \sin^2 K_2 a = 1 \quad (4-117)$$

时, D 将变成 $1/2$, 此时

$$\sin K_2 a = \pm 2 \sqrt{\frac{K_2}{K_1} - \frac{K_1}{K_2}} \quad (4-118)$$

设 $K_2 \gg K_1$, 则有

$$\sin K_2 a \simeq \pm 2K_1/K_2 \quad (4-119)$$

所以

$$K_2 a \simeq n\pi \pm 2K_1/K_2$$

$K_2 a$ 与 $n\pi$ 的偏离为

$$\Delta K_2 a = |K_2 a - n\pi| \simeq 2K_1/K_2 \quad (4-120)$$

时, D 值减小为 $1/2$, 再利用

$$dK_2/dE = \left[\frac{2m}{\hbar^2} (E + V_0) \right]^{1/2}$$

有

$$\begin{aligned} \Delta E &\simeq \left[\frac{2\hbar^2(E+V_0)}{m} \right]^{1/2} \Delta K_2 \simeq \left[\frac{2\hbar^2(E+V_0)}{m} \right]^{1/2} \frac{2K_1}{K_2 a} \\ &= \frac{2\hbar}{a} \left[\frac{2E}{m} \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (4-121)$$

即入射粒子能量 E 在共振能量 E_r 附近 ΔE 范围中时, 透射现象显著。在此范围之外, 则透射迅速减小, 反射将增大。 ΔE 称为共振能级的宽度。(4-121) 还表明 ΔE 正比于 \sqrt{E} , 并随 E 的增大而增加共振宽度。

另一方面, 根据量子力学中测不准关系, 有

$$\Delta E \cdot \Delta \tau \sim \hbar \quad (4-122)$$

其中 $\Delta \tau$ 可以认为是粒子处于共振能级上的寿命, 即粒子滞留

于势阱中的时间。从上式可见，若共振能级愈宽，则寿命愈短。根据 K_1 和 E 的关系，我们可以得出

$$\Delta E = \frac{2\hbar}{a} \left(\frac{2E}{m} \right)^{1/2} = \frac{2\hbar^2 K_1}{am} \quad (4-123)$$

利用测不准关系，我们可以求出处于共振能级上的粒子寿命，它约为

$$\Delta\tau \sim \hbar / \Delta E \sim am / 2\hbar K_1 \quad (4-124)$$

③势垒贯穿 设有一定能量 $E > 0$ 的粒子，沿 x 轴正向射向方形势垒

$$\begin{aligned} V(x) &= V_0 & 0 < x < a \\ V(x) &= 0 & x < 0, x > a \end{aligned} \quad (4-125)$$

按照经典力学观点，若 $E > V_0$ ，则粒子将越过势垒；若 $E < V_0$ ，则粒子将被势垒所反弹回去。但在量子力学中，粒子在两种情况下，都有一定的几率穿过势垒，又有一定的几率被势垒反射回去。

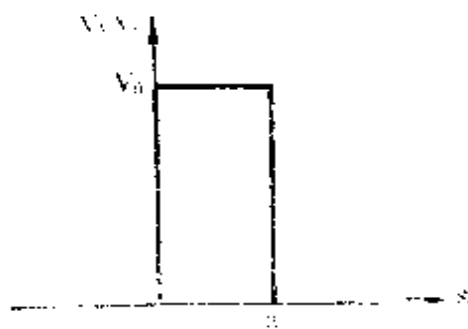


图 4-5 一维方形势垒

先考虑 $E < V_0$ 的情况。在势垒之外，Schrödinger 方程为

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + K_1^2 \psi(x) = 0 \quad (x < 0, x > a) \quad (4-126)$$

$$K_1^2 = 2mE/\hbar^2$$

按假设，粒子是从左入射，由于势垒的存在，在 $x < 0$ 的区域中，既有入射波，也有反射波。但在 $x > a$ 的区域中，只有透射波，所以

$$\phi(x) = \begin{cases} Ae^{iK_1x} + A'e^{-iK_1x} & (x < 0) \\ Ce^{iK_1x} & (x > a) \end{cases} \quad (4-127)$$

在势垒内部，Schrödinger方程为

$$\frac{d^2}{dx^2}\phi(x) + K_2^2\phi(x) = 0 \quad (0 < x < a) \quad (4-128)$$

$$K_2^2 = 2m(V_0 - E)/\hbar^2$$

其通解表示为

$$\phi(x) = Be^{iK_2x} + B'e^{-iK_2x} \quad (0 < x < a) \quad (4-129)$$

类似于前面势阱散射的讨论，利用波函数及其导数的连续性条件，可以求出透射系数为

$$D = \frac{4K_1^2 K_2^2}{(K_1^2 + K_2^2)^2 \hbar^2 K_2 a + 4K_1^2 K_2^2} \quad (4-130)$$

反射系数为

$$R = \frac{(K_1^2 + K_2^2)^2 \hbar^2 K_2 a}{(K_1^2 + K_2^2)^2 \hbar^2 K_2 a + 4K_1^2 K_2^2} \quad (4-131)$$

同样有

$$D + R = 1 \quad (4-132)$$

这是几率流守恒或粒子数守恒的数学表示。按照上面量子力学的计算，在 $E < V_0$ 的条件下，一般而言，有 $D \neq 0$ 。这种

粒子能穿过比它的能量更高的势垒的现象，称为隧道效应，它是由于粒子的波动性所致，这也是一种非经典类比的量子效应。

现在我们对透射系数作一简单的估算。设 $K_2 a \gg 1$ ，则有

$$\sinh K_2 a = \frac{1}{2} (e^{K_2 a} - e^{-K_2 a}) \approx \frac{1}{2} e^{K_2 a} \gg 1 \quad (4-133)$$

则(4-130)可表示为

$$D \approx \frac{16K_1^2 K_2^2}{(K_1^2 + K_2^2)^2} e^{-K_2 a} \quad (4-134)$$

再根据

$$\left. \begin{aligned} K_1^2 + K_2^2 &= 2mV_0/\hbar^2 \\ K_1^2 K_2^2 &= (2m/\hbar^2)^2 E(V_0 - E) \end{aligned} \right\} \quad (4-135)$$

所以有

$$D \approx \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} e^{-\frac{2a}{\hbar} [2m(V_0 - E)]^{1/2}} \quad (4-136)$$

可以见得， D 与势垒的宽度 a ，高度 V_0 及粒子质量 m 的依赖关系都相当敏感，随这些量的增加，穿透系数近似的呈指数衰减。

对于 $E > V_0$ 的情况，只需把以上各式中 K_2 换成 iK_3 ，而

$$K_3 = \sqrt{2m(E - V_0)}/\hbar \quad (4-137)$$

再利用 $\sinh(iK_3 a) = i \sin K_3 a$ ，可以得到

$$D = \frac{4K_1^2 K_3^2}{(K_1^2 - K_3^2)^2 \sin^2 K_3 a + 4K_1^2 K_3^2} \quad (4-138)$$

以及

$$R = \frac{(K_1^2 - K_3^2)^2 \sin^2 K_3 a}{(K_1^2 - K_3^2)^2 \sin^2 K_3 a + 4K_1^2 K_3^2} \quad (4-139)$$

这与势阱散射的情况非常类似。

下面我们简单地讨论一下势垒贯穿中的共振透射问题。对于 $E < V_0$ 的情况，透射系数 D 等于一的条件是 $sh^2 K_2 a$ 为零，这只有 K_2 为零或 E 等于 V_0 时才能满足，而当这个条件成立时， D 也为零了。所以在这种情况下，共振透射不会发生。

对于 $E > V_0$ 的情况，透射系数 D 等于一的条件是

$$\sin a K_3 = 0 \quad \text{或} \quad a K_3 = n\pi \quad (n=1, 2, \dots) \quad (4-140)$$

形成共振透射的能量条件为

$$E_r = n^2 \hbar^2 / 2ma^2 + V_0 \quad (n=1, 2, \dots) \quad (4-141)$$

而共振透射的波长条件为

$$n\lambda = 2a \quad (n=1, 2, \dots) \quad (4-142)$$

可见在这种情况下，共振透射可能发生。

④共振散射 一般而言，分波相移或散射截面是随入射能量的变化而缓慢变化的函数。但是低能散射实验表明，以散射截面对入射能量作图，在某些能量值附近，曲线呈尖锐的峰状突出，这称为散射中的共振现象。

为了解释共振散射现象，首先应考虑粒子间的相互作用势。粒子间相互作用势 $V(r)$ 一般具有近程排斥和远程吸引的特征，在分波径向方程中出现的项 $l(l+1)/r^2$ ，仅仅是 r 的函数，通常称为离心势，而把

$$V_{eff}(r) = V(r) + l(l+1)/r^2 \quad (4-143)$$

称为有效势，三者的关系图示如下图(4-6)。

根据(4-143)，分波径向方程可以写成

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + K^2 - V_{eff}(r) \right] \phi_l(r) = 0 \quad (4-144)$$

有效势的存在表明，对于向势场中心入射的粒子来说，当它的入射能量低于离心势产生的势垒时，按照经典力学的观点，它将被势垒所反射回去。但按照量子力学的观点来看，由于存在隧道效应的缘故，它可以按一定的几率透射过这个势垒到达势场中心；另一方面，处于势

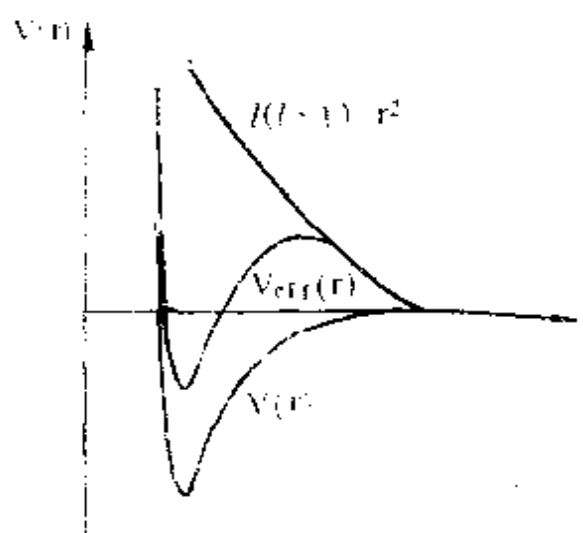


图 4-6 有效势示意图

场中心势阱处的粒子，如果其能量低于势垒时，按照经典力学的观点，它将被势垒所束缚而形成束缚态，但按照量子力学的观点来看，同样由于隧道效应的存在，它可以按一定的几率透射过这个势垒而到达无穷远处。

然而无论是从势场中心向无穷远处的透射或者是从无穷远处向势场中心的透射，其几率的大小与两个因素有关，其一是粒子具有的能量，其二是有效势的形状。而对于给定的相互作用势 $V(r)$ 来说，有效势的形状仅由粒子的轨道角动量量子数 l 来确定。

对于实际的低能散射过程，入射粒子A可能与作为靶粒子的B形成复合物C，入射动能和形成复合物所释放的结合能使复合物处于激发态，而激发态的复合物C经过一定的时间而分解成A和B。分解方式与形成方式无关，所以复合物的形成和分解可以看成是两个独立的过程。复合物是具有一定寿命的束缚态，称为准束缚态，它存在的寿命和它的能级按量子力学的观点应该满足测不准关系

$$\Delta E \cdot \Delta \tau \sim \hbar \quad (4-145)$$

所以复合能的能级具有一定的宽度，当入射能和结合能之和恰好处于某一复合物能级宽度之内时，就可以形成一个复合物；而处于不同能级的复合物由其能级宽度决定了它的寿命。根据测不准原理，能级宽度大的复合物寿命短，因而分解的几率大，所以导致散射截面的增大。反之，则导致散射截面减小。

为了从理论上描述共振散射，在定态理论中是采用引入复值的办法来处理，这是因为复能，复波函数和复相位移的引入，才有可能描述对应于复合物形成和分解过程的净入射解或净出射解。

根据量子力学原理，定态波函数的时间依赖关系为

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi_K(\vec{r}) e^{-i(E/\hbar)t} \quad (4-146)$$

在空间某处发现粒子的几率为 $\psi^*(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t)$ ，它是一个与时间无关的量，如果加上渐近为零的边界条件

$$\psi_K(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0 \quad (4-147)$$

则这是一个稳定的束缚态。为了描述准束缚态随时间衰变的

行为，我们把波矢 K 写成一个复值

$$K = K_1 + iK_2 \quad (4-148)$$

K_1 和 K_2 均为实数，则能量也具有复值形式

$$\begin{aligned} E &= \frac{\hbar^2}{2m} (K_1 + iK_2)^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (K_1^2 - K_2^2 + 2iK_1K_2) \\ &= E_r - \frac{i}{2}\Gamma \end{aligned} \quad (4-149)$$

这样在空间某处发现粒子的几率为

$$\psi^*(\vec{r}, t)\psi(\vec{r}, t) = \psi_K^*(\vec{r})\psi_K(\vec{r})e^{-(\Gamma/\hbar)t} \quad (4-150)$$

按照上式，准束缚态随时间衰变。根据测不准原理， Γ 表示共振能级的宽度。

满足径向方程的分波函数渐近行为可写成

$$\phi_l(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} A_l e^{-iKr} + A_l^* e^{iKr} \quad (4-151)$$

这样一种形式，其中

$$A_l = e^{-i(\delta_l - l\pi/2)} \quad (4-152)$$

现在我们考虑一个系统处于准束缚态，并且随时间衰变。则根据以上的讨论，这个系统必须具有复值能量

$$E = E_r - i(\Gamma/2) \quad (4-153)$$

它位于复能平面的下半面上。准束缚态的衰减相当于(4-151)中仅有出射项存在，因此必须令 A_l 为零。注意到在 A_l 中的 δ_l 依赖于入射能量，所以 A_l 是一个复值能量的复函数，现在我们在能量 $E = E_r - i(\Gamma/2)$ 附近对 A_l 作 Taylor 展开，得

$$A_l(E) = A_l\left(E_r - \frac{i}{2}\Gamma\right) + A_l'\left(E_r - \frac{i}{2}\Gamma\right)\left[E - \left(E_r - \frac{i}{2}\Gamma\right)\right] + \dots \quad (4-154)$$

其中

$$A_l'\left(E_r - \frac{i}{2}\Gamma\right) = (dA_l/dE)_{E=E_r - \frac{i}{2}\Gamma} \quad (4-155)$$

注意到 $A_l\left(E_r - \frac{i}{2}\Gamma\right) = 0$ 从而得出

$$e^{2i\delta_l} = e^{2i\eta_l} \cdot \left[\frac{\left(E - E_r - \frac{i}{2}\Gamma\right)}{\left(E - E_r + \frac{i}{2}\Gamma\right)} \right] \quad (4-156)$$

其中

$$e^{2i\eta_l} = (A_l^{*'} / A_l') e^{i\pi} \quad (4-157)$$

而在共振能级附近的相移为

$$\begin{aligned} \delta_l &= \eta_l + \text{arctg}[\Gamma/2(E_r - E)] \\ &= \eta_l + \eta_r \end{aligned} \quad (4-158)$$

其中第一项表示由于势散射而产生的相移，它随能量缓慢地变化，而第二项代表由于共振散射而产生的相移，除了在共振能级附近之外，它是很小的。由此可见，只有某些特定的 l 分波才对共振散射有显著的贡献。从(4-158)可见，当入射粒子能量从低于共振能级变到高于共振能级的过程中，相移 δ_l 变化 π 。从(4-158)可以得到分波振幅

$$f_l(\theta) = (2iK)^{-1}(2l+1)e^{2i\eta_l} [1 - i\Gamma/(E - E_r + i\Gamma/2)] P_l(\cos\theta) \quad (4-159)$$

其中第一项称为势散射振幅，第二项称为共振散射振幅，因此分波散射截面为

$$\sigma_l = 4\pi K^{-2} (2l+1) \left\{ \sin^2 \eta_l + \frac{\Gamma^2 \cos 2\eta_l - 2l(l+1)(E-E_r) \sin 2\eta_l}{4(E-E_r)^2 + \Gamma^2} \right\} \quad (4-160)$$

也就是说，微分截面中包含有势散射，共振散射以及它们的干涉项的贡献。

第五章 激散发射

激散发射与弹性散射的重要区别是在散射过程中涉及到碰撞粒子的内部结构。一般而言，在激散发射中，粒子间的碰撞导致相对运动能量和内部能量的交换，因此在碰撞前后，粒子的内部状态和相对运动速率都将发生变化，但化学组成不变。基于以上特点，在处理激散发射问题时我们必须同时考虑碰撞过程的相对运动和内部运动，以及它们之间的耦合作用。而正是这种耦合作用使问题变得复杂化，与弹性散射相比较，坐标数目和状态指标以及运动方程都将变得更加繁琐，但亦如前章所指出的那样，其基本物理思想是保持一致的。

5-1 运动分离

为简便起见，我们仅考虑原子A和分子BC的三体激散发射，对于更复杂的体系也完全可以按相同原则来处理。

假设碰撞粒子A, B, C的质量分别为 m_A, m_B, m_C ，直角坐标为 $\vec{r}_A, \vec{r}_B, \vec{r}_C$ 。粒子间的相互作用势依赖于粒子对间距离，则体系的Hamilton算符可以写成

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_{\vec{r}_A}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_B} \nabla_{\vec{r}_B}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_C} \nabla_{\vec{r}_C}^2 + V(\vec{r}_A - \vec{r}_B, \vec{r}_B - \vec{r}_C, \vec{r}_C - \vec{r}_A) \quad (5-1)$$

设体系的波函数记为 $\Psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B, \vec{r}_C)$, 则 $\Psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B, \vec{r}_C)$ 满足 Schrödinger 方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_{\vec{r}_A}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_B} \nabla_{\vec{r}_B}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_C} \nabla_{\vec{r}_C}^2 + V(\vec{r}_A - \vec{r}_B, \vec{r}_B - \vec{r}_C, \vec{r}_C - \vec{r}_A) \right] \Psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B, \vec{r}_C) = E\Psi(\vec{r}_A, \vec{r}_B, \vec{r}_C) \quad (5-2)$$

由于相互作用势只依赖于粒子间距, 所以我们可以引入以下变换

$$\left. \begin{aligned} M &= m_A + m_B + m_C \\ m &= m_A(m_B + m_C)/(m_A + m_B + m_C) \\ \mu &= m_B m_C/(m_B + m_C) \\ \vec{R} &= (m_A \vec{r}_A + m_B \vec{r}_B + m_C \vec{r}_C)/(m_A + m_B + m_C) \\ \vec{r} &= \vec{r}_A - (m_B \vec{r}_B + m_C \vec{r}_C)/(m_B + m_C) \\ \vec{\rho} &= \vec{r}_B - \vec{r}_C \end{aligned} \right\} (5-3)$$

其中 M , m , μ 分别称为总质量, 约化质量, 折合质量, \vec{R} , \vec{r} , $\vec{\rho}$ 分别称为质心坐标, 相对坐标, 内部坐标。代(5-3)入(5-2)得

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{\vec{\rho}}^2 + V(\vec{r}, \vec{\rho}) \right] \Psi(\vec{R}, \vec{r}, \vec{\rho}) = E\Psi(\vec{R}, \vec{r}, \vec{\rho}) \quad (5-4)$$

从上式可见, 相互作用势仅与相对坐标和内部坐标有关, 与

质心坐标无关，那么波函数就可以分离成相对坐标和内部坐标的函数与质心坐标的函数之积，而能量可以分离成相对运动和内部运动能量与质心运动能量之和，即

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}, \vec{\rho}) = \phi(\vec{R})\psi(\vec{r}, \vec{\rho}) \quad (5-5)$$

$$E = E_{\vec{R}} + E_{\vec{r}, \vec{\rho}} \quad (5-6)$$

将(5-5)和(5-6)代入(5-4)，可以得到波函数 $\phi(\vec{R})$ 和 $\psi(\vec{r}, \vec{\rho})$ 分别满足的方程

$$-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_{\vec{R}}^2 \phi(\vec{R}) = E_{\vec{R}}\phi(\vec{R}) \quad (5-7)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_{\vec{r}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_{\vec{\rho}}^2 + V(\vec{r}, \vec{\rho}) \right] \psi(\vec{r}, \vec{\rho}) = E_{\vec{r}, \vec{\rho}} \psi(\vec{r}, \vec{\rho}) \quad (5-8)$$

(5-7)是描写质心运动的Schrödinger方程，这个方程的性质和求解我们在前章已讨论过了。(5-8)是描写相对运动和内部运动的Schrödinger方程，这个方程的解应满足的边界条件为

$$\psi(\vec{r}, \vec{\rho}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \phi_n(\vec{\rho})e^{i\hbar n^2} + \sum_{n'} r^{-1} \cdot \phi_{n'}(\vec{\rho})f_{nn'}(\theta, \varphi)e^{i\hbar n'^2} \quad (5-9)$$

上式中 $\phi_n(\vec{\rho})$ 是内部状态波函数， n 代表入射波的内部运动量子态的集合， n' 代表散射波的内部运动量子态的集合， $e^{i\hbar n^2}$ 代表入射平面波， $r^{-1}e^{i\hbar n'^2}$ 代表内态为 n' 的散射球面波，

$f_{nn'}(\theta, \varphi)$ 代表从 n 态跃迁到 n' 态的散射振幅, 而 (θ, φ) 表示相对坐标 \vec{r} 的极角。(5-9) 的物理意义为, 在相距散射中心为无穷远处, 实验所检测到的粒子有二类, 一类是具有确定的内部量子态和平动速率的粒子, 它们未被势场散射而沿入射方向继续运动, 用平面波表示; 另一类是被势场散射的粒子, 它们具有能量守恒关系所允许的各种内部量子态和相应的平动速率, 以散射中心为原点呈球形射出, 在 (5-9) 中用一个迭加的球面波表示。激发散射的能量守恒关系为

$$\varepsilon_n + \hbar^2 K_n^2 / 2m = \varepsilon_{n'} + \hbar^2 K_{n'}^2 / 2m \quad (5-10)$$

所有可能出现的终态都必须严格遵守这个关系。关于 (5-9) 还需要说明的是, 在这个表达式中相对运动波函数和内部运动波函数是被写成乘积形式的。这意味着在 $r \rightarrow \infty$ 的条件下, 内部运动和相对运动亦可分离。这一点从 (5-8) 也可看出, 当 $r \rightarrow \infty$ 时若 $V(\vec{r}, \vec{\rho}) \rightarrow V(\vec{\rho})$, 则 (5-8) 可分离成两个方程, 而在 $V(\vec{r}, \vec{\rho})$ 的有效范围内, 变量 \vec{r} 和 $\vec{\rho}$ 是不可分离的, 正是这种耦合作用导致散射过程中不同自由度之间的能量交换。

现在考虑激发散射的微分散射截面的表达式。根据边界条件 (5-9) 和上章关于几率流密度的定义, 不难得出入射波几率流密度为

$$j_n = \hbar K_n / 2m \quad (5-11)$$

而散射波几率流密度为

$$j_{s'c} = \frac{\hbar K_{n'}}{2m} r^{-1} |f_{nn'}(\theta, \varphi)|^2 \quad (5-12)$$

由此可以得到微分散射截面为

$$d\sigma_{nn'}/d\Omega = (K_{n'}/K_n) |f_{nn'}(\theta, \varphi)|^2 = q_{nn'}(\theta, \varphi) \quad (5-13)$$

态-态散射截面为

$$\begin{aligned} \sigma_{nn'} &= \int q_{nn'}(\theta, \varphi) d\Omega = (K_{n'}/K_n) \\ &\int_0^{2\pi} \int_0^\pi |f_{nn'}(\theta, \varphi)|^2 \sin\theta d\theta d\varphi \end{aligned} \quad (5-14)$$

散射截面为

$$\sigma_n = \sum_{n'} \sigma_{nn'} \quad (5-15)$$

从以上关于散射截面的讨论可见，与弹性散射相同的是各种散射截面都依赖于散射振幅，所以为了计算散射截面，同样需要解Schrödinger方程。与弹性散射不同的是散射截面不是由微分散射截面直接对角度积分得到，而是态-态散射截面的总和，实际上求和中 σ_{nn} 项就是弹性散射截面，所以弹性散射包含于激发射射之中。

5-2 角动量的耦合

在激发射射中，相对运动和内部运动的耦合作用的一个重要方面是角动量之间的耦合关系。为此，我们在本节作一简略的介绍。

①角动量的定义 满足对易关系

$$\begin{aligned} [\hat{j}_x, \hat{j}_y] &= i\hbar\hat{j}_z & [\hat{j}_y, \hat{j}_z] &= i\hbar\hat{j}_x \\ [\hat{j}_z, \hat{j}_x] &= i\hbar\hat{j}_y \end{aligned} \quad (5-16)$$

的三个算符 $\hat{j}_x, \hat{j}_y, \hat{j}_z$ 的平方和

$$\hat{j}^2 = \hat{j}_x^2 + \hat{j}_y^2 + \hat{j}_z^2 \quad (5-17)$$

称为角动量算符, $\hat{j}_x, \hat{j}_y, \hat{j}_z$ 分别称为角动量算符的 x, y, z 分量算符, 角动量算符与分量算符存在对易关系

$$[\hat{j}^2, \hat{j}_\alpha] = 0; \quad (\alpha = x, y, z) \quad (5-18)$$

因此角动量算符与每个分量算符具有共同的本征函数集合, \hat{j}^2 和 \hat{j}_z 的共同本征函数记为 $Y_{jm}(\hat{r})$, 且满足本征方程

$$\left. \begin{aligned} \hat{j}^2 Y_{jm}(\hat{r}) &= j(j+1)\hbar^2 Y_{jm}(\hat{r}) \\ \hat{j}_z Y_{jm}(\hat{r}) &= m\hbar Y_{jm}(\hat{r}) \end{aligned} \right\} \quad (5-19)$$

其中 j 可取整数或半整数, m 有 $-j, -j+1, \dots, j-1, j$ 共 $2j+1$ 个值.

我们把

$$\hat{j}_+ = \hat{j}_x + i\hat{j}_y, \quad \hat{j}_- = \hat{j}_x - i\hat{j}_y \quad (5-20)$$

分别称为角动量上升算符和下降算符, 容易证明它们满足对易关系

$$\left. \begin{aligned} [\hat{j}^2, \hat{j}_\pm] &= 0, \quad [\hat{j}_x, \hat{j}_\pm] = \pm \hbar \hat{j}_\pm, \\ [\hat{j}_+, \hat{j}_-] &= 2\hbar \hat{j}_z \end{aligned} \right\} \quad (5-21)$$

以及

$$\left. \begin{aligned} \hat{j}_\pm \hat{j}_\mp &= \hat{j}^2 - \hat{j}_z^2 \pm \hbar \hat{j}_z \\ \hat{j}_+ \hat{j}_- + \hat{j}_- \hat{j}_+ &= 2(\hat{j}^2 - \hat{j}_z^2) \end{aligned} \right\} \quad (5-22)$$

角动量升降算符的作用是使量子数增加或减少，即

$$\hat{j}_{\pm} Y_{jm}(\hat{r}) = [(j \mp m)(j \pm m + 1)]^{1/2} \hbar Y_{j, m \pm 1}(\hat{r}) \quad (5-23)$$

特别地，有

$$\hat{j}_{+} Y_{j0}(\hat{r}) = 0, \quad \hat{j}_{-} Y_{j,-j}(\hat{r}) = 0$$

这样在量子数为 j 的 $(2j+1)$ 个本征函数 $Y_{jm}(\hat{r})$ 中，只要知道任何一个，就可以利用角动量升降算符求出所有本征函数来。

②两个角动量的耦合 设体系中有两个属于不同自由度的角动量算符及其分量算符，记为 $\hat{j}_1^2, \hat{j}_{z_1}, \hat{j}_2^2, \hat{j}_{z_2}$ ，且满足本征方程

$$\begin{aligned} \hat{j}_1^2 Y_{j_1 m_1}(\hat{r}_1) &= j_1(j_1+1) \hbar^2 Y_{j_1 m_1}(\hat{r}_1) \\ \hat{j}_{z_1} Y_{j_1 m_1}(\hat{r}_1) &= m_1 \hbar Y_{j_1 m_1}(\hat{r}_1) \\ \hat{j}_2^2 Y_{j_2 m_2}(\hat{r}_2) &= j_2(j_2+1) \hbar^2 Y_{j_2 m_2}(\hat{r}_2) \\ \hat{j}_{z_2} Y_{j_2 m_2}(\hat{r}_2) &= m_2 \hbar Y_{j_2 m_2}(\hat{r}_2) \end{aligned} \quad (5-24)$$

容易证明下列对易关系成立

$$\begin{aligned} [\hat{j}_1^2, \hat{j}_2^2] &= [\hat{j}_1^2, \hat{j}_{z_2}] = [\hat{j}_2^2, \hat{j}_{z_1}] \\ &= [\hat{j}_{z_1}, \hat{j}_{z_2}] = 0 \end{aligned} \quad (5-25)$$

则完全对易算符集合 $\{\hat{j}_1^2, \hat{j}_{z_1}, \hat{j}_2^2, \hat{j}_{z_2}\}$ 的共同本征函数集合记为 $Y_{j_1 m_1}(\hat{r}_1) Y_{j_2 m_2}(\hat{r}_2)$, 通常把它称为两个角动量未耦合表象的基函数, 有

$$\begin{aligned}
 \hat{j}_1^2 Y_{j_1 m_1}(\hat{r}_1) Y_{j_2 m_2}(\hat{r}_2) &= j_1(j_1+1) \cdot \\
 &\quad \hbar^2 Y_{j_1 m_1}(\hat{r}_1) Y_{j_2 m_2}(\hat{r}_2) \\
 \hat{j}_{z_1} Y_{j_1 m_1}(\hat{r}_1) Y_{j_2 m_2}(\hat{r}_2) &= m_1 \hbar \cdot \\
 &\quad Y_{j_1 m_1}(\hat{r}_1) Y_{j_2 m_2}(\hat{r}_2) \\
 \hat{j}_2^2 Y_{j_1 m_1}(\hat{r}_1) Y_{j_2 m_2}(\hat{r}_2) &= j_2(j_2+1) \hbar^2 \cdot \\
 &\quad Y_{j_1 m_1}(\hat{r}_1) Y_{j_2 m_2}(\hat{r}_2) \\
 \hat{j}_{z_2} Y_{j_1 m_1}(\hat{r}_1) Y_{j_2 m_2}(\hat{r}_2) &= m_2 \hbar \cdot \\
 &\quad Y_{j_1 m_1}(\hat{r}_1) Y_{j_2 m_2}(\hat{r}_2)
 \end{aligned} \tag{5-26}$$

下面考虑两个角动量的耦合, 我们把

$$\begin{aligned}
 \hat{j}^2 &= (\hat{j}_1 + \hat{j}_2)^2 = \hat{j}_1^2 + \hat{j}_2^2 + 2\hat{j}_1 \cdot \hat{j}_2 \\
 \hat{j}_z &= \hat{j}_{z_1} + \hat{j}_{z_2}
 \end{aligned} \tag{5-27}$$

分别称为总角动量及其 z 分量算符, \hat{j}^2 算符及其各分量算符之间满足对易关系 (5-16) 和 (5-18), 另外容易证明下列对易关系成立

$$[\hat{J}^2, \hat{j}_1^2] = [\hat{J}^2, \hat{j}_2^2] = [\hat{J}_z, \hat{j}_1^2] = [\hat{J}_z, \hat{j}_2^2] = 0 \quad (5-28)$$

则完全对易算符集合 $\{\hat{J}^2, \hat{J}_z, \hat{j}_1^2, \hat{j}_2^2\}$ 的共同本征函数集合记为 $\mathcal{Y}_{j_1 j_2}^{JM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2)$, 通常把它称为两个角动量耦合表象的基函数, 有

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 \mathcal{Y}_{j_1 j_2}^{JM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2) &= J(J+1)\hbar^2 \mathcal{Y}_{j_1 j_2}^{JM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2) \\ \hat{J}_z \mathcal{Y}_{j_1 j_2}^{JM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2) &= M\hbar \mathcal{Y}_{j_1 j_2}^{JM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2) \\ \hat{j}_1^2 \mathcal{Y}_{j_1 j_2}^{JM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2) &= j_1(j_1+1)\hbar^2 \cdot \\ \mathcal{Y}_{j_1 j_2}^{JM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2) & \\ \hat{j}_2^2 \mathcal{Y}_{j_1 j_2}^{JM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2) &= j_2(j_2+1)\hbar^2 \cdot \\ \mathcal{Y}_{j_1 j_2}^{JM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2) & \end{aligned} \quad (5-29)$$

其中 J 和 M 的取值为

$$|j_1 - j_2| \leq J \leq j_1 + j_2, \quad M = m_1 + m_2$$

因为

$$2\hat{j}_1 \cdot \hat{j}_2 = 2\hat{j}_{x_1} \hat{j}_{x_2} + 2\hat{j}_{y_1} \hat{j}_{y_2} + 2\hat{j}_{z_1} \hat{j}_{z_2}$$

考虑到(5-28)中给出的对易关系, 所以 $Y_{j_1 m_1}(\hat{r}_1)Y_{j_2 m_2}(\hat{r}_2)$ 不是 \hat{J}^2 算符的本征函数, 因此未耦合表象和耦合表象是两个不同的角动量表象, 它们之间可以用一个么正变换相联系

$$\begin{aligned}
 Y_{j_1 m_1}(\hat{r}_1)Y_{j_2 m_2}(\hat{r}_2) &= \sum_{JM} \langle JM j_1 j_2 | j_1 m_1 \\
 &\quad j_2 m_2 \rangle \frac{JM}{j_1 j_2} (\hat{r}_1, \hat{r}_2) \\
 \mathcal{Y}_{j_1 j_2}^{JM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2) &= \sum_{m_1 m_2} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | JM j_1 j_2 \rangle \cdot \\
 &\quad Y_{j_1 m_1}(\hat{r}_1)Y_{j_2 m_2}(\hat{r}_2)
 \end{aligned} \tag{5-30}$$

其中 $\langle JM j_1 j_2 | j_1 m_1 j_2 m_2 \rangle$ 和 $\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | JM j_1 j_2 \rangle$ 称为Clebsch-Gordan系数, 简称为CG系数。在(5-30)的第一个求和中, 当 m_1 和 m_2 确定后, M 只有唯一值; 在(5-30)的第二式求和中, 当 M 确定后, m_1 和 m_2 不是独立的, 所以求和实际上是单重的。另外任意么正变换的位相因子是不确定的, 我们可以进行选择, 使得CG系数为实数, 即有

$$\langle JM j_1 j_2 | j_1 m_1 j_2 m_2 \rangle = \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | JM j_1 j_2 \rangle$$

这样由CG系数构成的变换矩阵是实正交矩阵。CG系数的正交关系为

$$\begin{aligned}
 \sum_{m_1 m_2} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | JM j_1 j_2 \rangle \langle j_1 m_1 j_2 m_2 \\
 | J' M' j_1 j_2 \rangle = \delta_{JJ'} \delta_{MM'}
 \end{aligned}$$

$$\sum_{JM} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | JM j_1 j_2 \rangle \langle j_1 m'_1 j_2 m'_2 | JM j_1 j_2 \rangle \quad (5-31)$$

$$| JM j_1 j_2 \rangle = \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2}$$

CG系数的对称关系为

$$\begin{aligned} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | JM j_1 j_2 \rangle &= (-1)^{j_1 + j_2 - J} \langle j_1, -m_1, j_2, -m_2 | J, -M, j_1 j_2 \rangle \\ &= (-1)^{j_1 + j_2 - J} \langle j_2 m_2 j_1 m_1 | JM j_2 j_1 \rangle \\ &= (-1)^{j_1 - m_1} \left(\frac{2J+1}{2j_2+1} \right)^{1/2} \langle j_1 m_1 J, -M | j_1 J j_2, -m_2 \rangle \\ &= (-1)^{j_2 - m_2} \left(\frac{2J+1}{2j_1+1} \right)^{1/2} \langle J, -M, j m_2 | J j_1 j_2, -m_1 \rangle \end{aligned} \quad (5-32)$$

正交关系反映了表象变换的么正性质，而对称关系反映了角动量之间的矢量加合关系。另外CG系数的递推关系为

$$\begin{aligned} & [(J \mp M)(J \pm M + 1)]^{1/2} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | J, M \pm 1, j_1 j_2 \rangle \\ &= [(j_1 \mp m_1 + 1)(j_1 \pm m_1)]^{1/2} \langle j_1, m_1 \mp 1, j_2 m_2 | JM j_1 j_2 \rangle \\ &+ [(j_2 \mp m_2 + 1)(j_2 \pm m_2)]^{1/2} \langle j_1 m_1 j_2, m_2 \mp 1 | JM j_1 j_2 \rangle \end{aligned} \quad (5-33)$$

在实际应用中常常涉及到Wigner所定义的3- j 符号，它与CG系数的关系为

$$\begin{aligned}
 \left. \begin{aligned}
 \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & M \end{pmatrix} &= (-1)^{j_1 - j_2 - M} (2J + 1)^{-1/2} \cdot \\
 &\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | J, -M j_1 j_2 \rangle \\
 \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | JM j_1 j_2 \rangle &= (-1)^{j_2 - j_1 - M} \cdot \\
 (2J + 1)^{1/2} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix}
 \end{aligned} \right\} (5-34)
 \end{aligned}$$

3- j 符号的正交关系为

$$\begin{aligned}
 \sum_{m_1 m_2} (2J + 1) \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J' \\ m_1 & m_2 & M' \end{pmatrix} \\
 = \delta_{JJ'} \delta_{MM'} \\
 \sum_{JM} (2J + 1) \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m'_1 & m'_2 & M \end{pmatrix} \\
 = \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2}
 \end{aligned} \quad (5-35)$$

3- j 符号的对称关系为

$$\begin{aligned}
 \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & M \end{pmatrix} &= (-1)^{j_1 + j_2 + J} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ -m_1 & -m_2 & -M \end{pmatrix} \\
 &= (-1)^{j_1 + j_2 + J} \begin{pmatrix} j_2 & j_1 & J \\ m_2 & m_1 & M \end{pmatrix}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= (-1)^{j_1+j_2+J} \begin{pmatrix} J & j_2 & j_1 \\ M & m_2 & m_1 \end{pmatrix} \\
&= (-1)^{j_1+j_2+J} \begin{pmatrix} j_1 & J & j_2 \\ m_1 & M & m_2 \end{pmatrix} \quad (5-36)
\end{aligned}$$

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & M \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} J & j_1 & j_2 \\ M & m_1 & m_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_2 & J & j_1 \\ m_2 & M & m_1 \end{pmatrix}$$

可见在3- j 符号中，列的奇次置换相当于乘上因子 $(-1)^{-(j_1+j_2+J)}$ ，而列的偶次置换3- j 符号不变。特别地，对于投影量子数均为零的3- j 符号有

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+J} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

这里应用了3- j 符号的第一个对称关系。

③三个角动量的耦合 设体系有三个属于不同自由度的角动量算符及其分量算符，记为 $\hat{j}_1^2, \hat{j}_{z_1}, \hat{j}_2^2, \hat{j}_{z_2}, \hat{j}_3^2, \hat{j}_{z_3}$ ，且满足本征方程

$$\left. \begin{aligned}
\hat{j}_i^2 Y_{j_i m_i}(\hat{r}_i) &= j_i(j_i+1)\hbar^2 Y_{j_i m_i}(\hat{r}_i) \\
\hat{j}_{z_i} Y_{j_i m_i}(\hat{r}_i) &= m_i \hbar Y_{j_i m_i}(\hat{r}_i)
\end{aligned} \right\} (i=1,2,3) \quad (5-37)$$

容易证明下列对易关系成立

$$\left[\hat{j}_i^2, \hat{j}_j^2 \right] = \left[\hat{j}_i^2, \hat{j}_{z_j} \right] = \left[\hat{j}_{z_i}, \hat{j}_{z_j} \right] = 0, \quad (i, j=1, 2, 3) \quad (5-38)$$

则完全对易算符集合 $\{\hat{j}_1^2, \hat{j}_{z_1}, \hat{j}_2^2, \hat{j}_{z_2}, \hat{j}_3^2, \hat{j}_{z_3}\}$ 的共同本征函数集合记为 $Y_{i_1 m_1}(\hat{r}_1) Y_{i_2 m_2}(\hat{r}_2) Y_{i_3 m_3}(\hat{r}_3)$, 通常把它们称为三个角动量的未耦合表象的基函数, 有

$$\begin{aligned} & \hat{j}_i^2 Y_{i_1 m_1}(\hat{r}_1) Y_{i_2 m_2}(\hat{r}_2) Y_{i_3 m_3}(\hat{r}_3) \\ &= j_i(j_i+1)\hbar^2 Y_{i_1 m_1}(\hat{r}_1) Y_{i_2 m_2}(\hat{r}_2) Y_{i_3 m_3}(\hat{r}_3) \\ & \hat{j}_{z_i} Y_{i_1 m_1}(\hat{r}_1) Y_{i_2 m_2}(\hat{r}_2) Y_{i_3 m_3}(\hat{r}_3) = m_i \hbar \cdot \\ & \left. \begin{aligned} & Y_{i_1 m_1}(\hat{r}_1) Y_{i_2 m_2}(\hat{r}_2) Y_{i_3 m_3}(\hat{r}_3) \\ & (i=1, 2, 3) \end{aligned} \right\} \quad (5-39) \end{aligned}$$

下面考虑三个角动量的耦合, 我们把三个角动量中的任意两个耦合起来, 就可以得到三个中间角动量, 分别为

$$\begin{aligned} \hat{j}_{12}^2 &= (j_1 + j_2)^2 = \hat{j}_1^2 + \hat{j}_2^2 + 2\hat{j}_1 \cdot \hat{j}_2 \\ \hat{j}_{23}^2 &= (j_2 + j_3)^2 = \hat{j}_2^2 + \hat{j}_3^2 + 2\hat{j}_2 \cdot \hat{j}_3 \\ \hat{j}_{31}^2 &= (j_3 + j_1)^2 = \hat{j}_3^2 + \hat{j}_1^2 + 2\hat{j}_3 \cdot \hat{j}_1 \end{aligned} \quad (5-40)$$

而把

$$\begin{aligned} \hat{j}^2 &= (\hat{j}_1 + \hat{j}_2 + \hat{j}_3)^2 = \hat{j}_1^2 + \hat{j}_2^2 + \hat{j}_3^2 \\ & \quad + 2(\hat{j}_1 \cdot \hat{j}_2 + \hat{j}_2 \cdot \hat{j}_3 + \hat{j}_3 \cdot \hat{j}_1) \\ \hat{j}_z &= \hat{j}_{z_1} + \hat{j}_{z_2} + \hat{j}_{z_3} \end{aligned} \quad (5-41)$$

称为总角动量及其z分量算符。 \hat{J}^2 算符及其各分量算符之间满足对易关系(5-16)和(5-18),另外容易证明下列对易关系成立

$$\left. \begin{aligned} [\hat{J}^2, \hat{j}_i^2] &= [\hat{J}_z, \hat{j}_i^2] = [\hat{J}^2, \hat{j}_{i0}^2] \\ &= [\hat{J}_z, \hat{j}_{i0}^2] = [\hat{j}_{i0}^2, \hat{j}_i^2] = 0 \\ [\hat{j}_{12}^2, \hat{j}_{23}^2] &\neq 0 \quad [\hat{j}_{12}^2, \hat{j}_{31}^2] \neq 0, \\ [\hat{j}_{23}^2, \hat{j}_{31}^2] &\neq 0 \quad (i, j = 1, 2, 3) \end{aligned} \right\} (5-42)$$

所以三个角动量的耦合有三种不同的角动量完全对易集,分别为 $\{\hat{j}_1^2, \hat{j}_2^2, \hat{j}_3^2, \hat{j}_{12}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z\}$, $\{\hat{j}_1^2, \hat{j}_2^2, \hat{j}_3^2, \hat{j}_{23}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z\}$, $\{\hat{j}_1^2, \hat{j}_2^2, \hat{j}_3^2, \hat{j}_{31}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z\}$. 它们的

共同本征函数集合分别记为 $\mathcal{Y}_{j_{12}j_3}^{JM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2, \hat{r}_3)$,

$\mathcal{Y}_{j_{23}j_1}^{JM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2, \hat{r}_3)$, $\mathcal{Y}_{j_{31}j_2}^{JM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2, \hat{r}_3)$, 通常把它们称为三个角动量的耦合表象的基函数, 有

$$\left. \begin{aligned} \hat{J}^2 \mathcal{Y}_{j_{\alpha\beta}j_\gamma}^{JM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2, \hat{r}_3) &= J(J+1)\hbar^2 \mathcal{Y}_{j_{\alpha\beta}j_\gamma}^{JM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2, \hat{r}_3) \\ \hat{J}_z \mathcal{Y}_{j_{\alpha\beta}j_\gamma}^{JM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2, \hat{r}_3) &= M\hbar \mathcal{Y}_{j_{\alpha\beta}j_\gamma}^{JM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2, \hat{r}_3) \end{aligned} \right\}$$

$$\begin{aligned}
 \hat{j}_\gamma^2 \mathcal{Y}_{j_\alpha j_\beta j_\gamma}^{IM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2, \hat{r}_3) &= j_\gamma(j_\gamma + 1)\hbar^2 \\
 &\mathcal{Y}_{j_\alpha j_\beta j_\gamma}^{IM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2, \hat{r}_3) \\
 \hat{j}_{\alpha\beta}^2 \mathcal{Y}_{j_\alpha j_\beta j_\gamma}^{IM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2, \hat{r}_3) &= j_{\alpha\beta}(j_{\alpha\beta} + 1)\hbar^2 \\
 &\mathcal{Y}_{j_\alpha j_\beta j_\gamma}^{IM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2, \hat{r}_3)
 \end{aligned}
 \tag{5-43}$$

其中 $\alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3$ 。而

$$|j_1 \pm j_2 \pm j_3| \leq J \leq j_1 + j_2 + j_3, \quad M = m_1 + m_2 + m_3$$

由此可见对于有三个角动量的体系，一共有四个角动量表象，其中一个是非耦合的，而另外三个是耦合的，这些角动量表象都是独立的，从非耦合表象到耦合表象的变换为

$$\begin{aligned}
 \mathcal{Y}_{j_{12}j_3}^{IM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2, \hat{r}_3) &= \sum_{m_1 m_2 m_3} \sum_{m_{12}} \\
 \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_{12} m_{12} j_1 j_2 \rangle \langle j_{12} m_{12} j_3 m_3 | \\
 JM j_{12} j_3 \rangle &Y_{j_1 m_1}(\hat{r}_1) Y_{j_2 m_2}(\hat{r}_2) Y_{j_3 m_3}(\hat{r}_3) \\
 \mathcal{Y}_{j_{23}j_1}^{IM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2, \hat{r}_3) &= \sum_{m_1 m_2 m_3} \sum_{m_{23}} \\
 \langle j_2 m_2 j_3 m_3 | j_{23} m_{23} j_2 j_3 \rangle \langle j_{23} m_{23} j_1 m_1 | \\
 JM j_{23} j_1 \rangle &Y_{j_1 m_1}(\hat{r}_1) Y_{j_2 m_2}(\hat{r}_2) Y_{j_3 m_3}(\hat{r}_3) \\
 \mathcal{Y}_{j_{31}j_2}^{IM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2, \hat{r}_3) &= \sum_{m_1 m_2 m_3} \sum_{m_{31}} \\
 \langle j_3 m_3 j_1 m_1 | j_{31} m_{31} j_2 m_2 \rangle \langle j_{31} m_{31} j_2 m_2 | \\
 JM j_{31} j_2 \rangle &Y_{j_1 m_1}(\hat{r}_1) Y_{j_2 m_2}(\hat{r}_2) Y_{j_3 m_3}(\hat{r}_3)
 \end{aligned}
 \tag{5-44}$$

不同耦合表象之间也存在么正变换

$$\left. \begin{aligned}
 \mathcal{Y}_{j_1 j_2 j_3}^{JM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2, \hat{r}_3) &= \sum_{i_{23}} R(j_1 j_2 j_3 J; j_1 j_{i_{23}}) \\
 &\mathcal{Y}_{i_{23} j_1}^{JM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2, \hat{r}_3) \\
 \mathcal{Y}_{j_2 j_3 j_1}^{JM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2, \hat{r}_3) &= \sum_{i_{31}} R(j_1 j_2 j_3 J; i_{31} j_3) \\
 &\mathcal{Y}_{i_{31} j_2}^{JM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2, \hat{r}_3) \\
 \mathcal{Y}_{j_3 j_1 j_2}^{JM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2, \hat{r}_3) &= \sum_{i_{12}} R(j_1 j_2 j_3 J; i_{12} j_2) \\
 &\mathcal{Y}_{i_{12} j_3}^{JM}(\hat{r}_1, \hat{r}_2, \hat{r}_3)
 \end{aligned} \right\} (5-45)$$

其中 $R(j_1 j_2 j_3 J; j_{\alpha\beta} j_{\gamma})$ 称为 Racah 系数, Racah 系数的特点之一是它与所有投影量子数无关, 由于不同耦合表象之间的变换可以看成是从一个耦合表象出发, 首先变换到非耦合表象, 再从非耦合表象变换到另一耦合表象, 所以 Racah 系数与 CG 系数的关系为

$$\begin{aligned}
 R(j_1 j_2 j_3 J; j_{12} j_{23}) &= \sum_{m_1 m_2 m_3} \sum_{m_{12} m_{23}} \\
 &\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_{12} m_{12} j_1 j_2 \rangle \langle j_{12} m_{12} j_3 m_3 | JM \\
 &j_{12} j_3 \rangle \langle j_2 m_2 j_3 m_3 | j_{23} m_{23} j_2 j_3 \rangle \langle j_{23} m_{23} \\
 &j_1 m_1 | JM j_2 j_1 \rangle \\
 R(j_1 j_2 j_3 J; j_{23} j_{31}) &= \sum_{m_1 m_2 m_3} \sum_{m_{23} m_{31}} \\
 &\langle j_2 m_2 j_3 m_3 | j_{23} m_{23} j_2 j_3 \rangle \langle j_{23} m_{23} j_1 m_1 | JM \\
 &j_{23} j_1 \rangle \langle j_3 m_3 j_1 m_1 | j_{31} m_{31} j_3 j_1 \rangle \langle j_{31} m_{31} \\
 &j_2 m_2 | JM j_3 j_2 \rangle
 \end{aligned} \quad (5-46)$$

$$R(j_1 j_2 j_3 J; j_{31} j_{12}) = \sum_{m_1 m_2 m_3} \sum_{m_{31} m_{12}} \langle j_3 m_3 j_1 m_1 | j_{31} m_{31} j_3 j_1 \rangle \langle j_{31} m_{31} j_2 m_2 | JM j_{31} j_2 \rangle \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_{12} m_{12} j_1 j_2 \rangle \langle j_{12} m_{12} j_3 m_3 | JM j_{12} j_3 \rangle$$

由此可以得出Racah系数的正交关系

$$\begin{aligned} \sum_{i_{12}} \sum_{i_{23}} R(j_1 j_2 j_3 J; j_{12} j_{23}) R(j_1 j_2 j_3 J; j'_{12} j'_{23}) &= \delta(j_{12}, j'_{12}) \delta(j_{23}, j'_{23}) \\ \sum_{i_{23}} \sum_{i_{31}} R(j_1 j_2 j_3 J; j_{23} j_{31}) R(j_1 j_2 j_3 J; j'_{23} j'_{31}) &= \delta(j_{23}, j'_{23}) \delta(j_{31}, j'_{31}) \\ \sum_{j_{31}} \sum_{j_{12}} R(j_1 j_2 j_3 J; j_{31} j_{12}) R(j_1 j_2 j_3 J; j'_{31} j'_{12}) &= \delta(j_{31}, j'_{31}) \delta(j_{12}, j'_{12}) \end{aligned} \quad (5-47)$$

Racah系数有一系列对称关系，为了便于说明，特引入6-j符号，它与Racah系数的关系为

$$\begin{aligned} R(j_1 j_2 j_3 J; j_{12} j_{23}) &= (-1)^{j_1 + j_2 + j_3 + J} \\ & (2j_{12} + 1)^{1/2} (2j_{23} + 1)^{1/2} \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & J & j_{23} \end{Bmatrix} \\ & \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & J & j_{23} \end{Bmatrix} = (-1)^{-(j_1 + j_2 + j_3 - J)} \\ & (2j_{12} + 1)^{-1/2} (2j_{23} + 1)^{-1/2} R(j_1 j_2 j_3 J; j_{12} j_{23}) \end{aligned} \quad (5-48)$$

6- j 符号的对称关系为

$$\left. \begin{aligned} \left(\begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{array} \right) &= \left(\begin{array}{ccc} j_\alpha & j_\beta & j_\gamma \\ l_\alpha & l_\beta & l_\gamma \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{array} \right) &= \left(\begin{array}{ccc} j_1 & l_2 & l_3 \\ l_1 & j_2 & j_3 \end{array} \right) = \\ \left(\begin{array}{ccc} l_1 & l_2 & j_3 \\ j_1 & j_2 & l_3 \end{array} \right) &= \left(\begin{array}{ccc} l_1 & j_2 & l_3 \\ j_1 & l_2 & j_3 \end{array} \right) \end{aligned} \right\} (5-49)$$

即任意次列置换不变, 任意两列中两行互换不变, 6- j 符号的正交关系为

$$\left. \begin{aligned} \sum_{j_3} (2j_3 + 1) \left(\begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{array} \right) \left(\begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l'_3 \end{array} \right) \\ = \frac{\delta(l_3, l'_3)}{2l_3 + 1} \\ \sum_{l_3} (2l_3 + 1) \left(\begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{array} \right) \left(\begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j'_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{array} \right) \\ = \frac{\delta(j_3, j'_3)}{2j_3 + 1} \end{aligned} \right\} (5-50)$$

6- j 符号与3- j 符号的关系为

$$\left(\begin{array}{ccc} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{array} \right) = \sum_{\substack{m_1, m_2, m_3 \\ m_1, m_2, m_3}} (-1)^{\sum j_i + \sum l_i + \sum m_i} \dots$$

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_{11} & -m_{12} & -m_{13} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & l_2 & l_3 \\ m_{11} & m_{12} & -m_{13} \end{pmatrix} \\
 \begin{pmatrix} l_1 & j_2 & l_3 \\ -m_{11} & m_{12} & m_{13} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & j_3 \\ m_{11} & -m_{12} & m_{13} \end{pmatrix} \quad (5-51)$$

5-3 旋转变换

在处理激发射时，常常应用旋转坐标系来讨论问题，本节对此作一简略的介绍。

① Euler角 坐标系在空间的旋转，可用Euler角表示。令直角坐标系 (x, y, z) 先绕 z 轴旋转 α 角；成为 (x', y', z') ，再绕 y' 轴旋转 β 角，成为 (x'', y'', z'') ；最后绕 z'' 轴旋转 γ 角，成为 (x''', y''', z''') 。 (α, β, γ) 称为Euler角，意义如下图

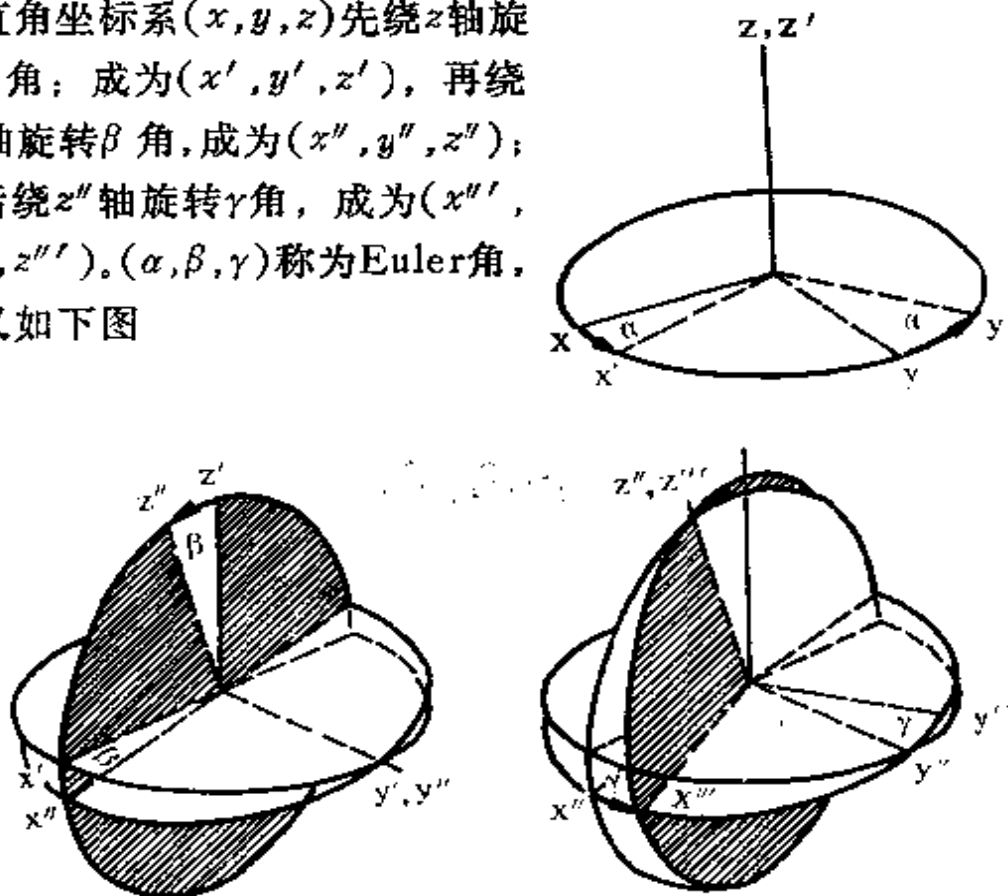


图 5-1 Euler角示意图

在 $0 \leq \alpha \leq 2\pi$, $0 \leq \beta \leq \pi$, $0 \leq \gamma \leq 2\pi$ 的范围内, 适当选择三个 Euler 角的值, 则可以通过三次旋转把 (x, y, z) 变成任意指定的 (x'', y'', z'') 。

矢量 \vec{r} 绕固定方向轴 \vec{n} 旋转 θ 角时, 旋转算符表示为 (取 $\hbar=1$, 下同)

$$\hat{R}(\vec{n}, \theta) = e^{-i\theta \hat{i}_n} \quad (5-52)$$

其中 \hat{i}_n 是角动量算符 \hat{i} 在 \vec{n} 方向上的投影算符, 因此相继进行上述三次旋转时, 总的旋转算符为

$$\hat{R}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-i\gamma \hat{i}_z''} e^{-i\beta \hat{i}_{y'}} e^{-i\alpha \hat{i}_z} \quad (5-53)$$

为了计算方便, 最好是用空间固定坐标系 (x, y, z) 轴方向的角动量算符 $\hat{i}_x, \hat{i}_y, \hat{i}_z$ 来表示 \hat{R} , 为此利用

$$\left. \begin{aligned} e^{-i\gamma \hat{i}_z''} &= e^{-i\beta \hat{i}_{y'}} e^{-i\gamma \hat{i}_z'} e^{i\beta \hat{i}_{y'}} \\ e^{-i\beta \hat{i}_{y'}} &= e^{-i\alpha \hat{i}_z} e^{-i\beta \hat{i}_y} e^{i\alpha \hat{i}_z} \\ e^{-i\gamma \hat{i}_z'} &= e^{-i\alpha \hat{i}_z} e^{-i\gamma \hat{i}_z} e^{i\alpha \hat{i}_z} \end{aligned} \right\} \quad (5-54)$$

可以将 (5-53) 写成

$$\hat{R}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-i\alpha \hat{i}_z} e^{-i\beta \hat{i}_y} e^{-i\gamma \hat{i}_z} \quad (5-55)$$

式 (5-53) 和 (5-55) 都是用 Euler 角表示的旋转算符, 比较可知, 先绕 z 轴旋转 α 角, 再绕 y' 轴旋转 β 角, 最后绕 z'' 轴旋转 γ 角的效果, 与先绕 z 轴旋转 γ 角, 再绕 y 轴旋转 β 角, 最后绕 z 轴旋转 α 角的效果是相同的。对 (5-55) 取共轭, 有

$$\hat{R}^+(\alpha, \beta, \gamma) = e^{i\gamma \hat{i}_z} e^{i\beta \hat{i}_y} e^{i\alpha \hat{i}_x} \quad (5-56)$$

显然有

$$\hat{R}(\alpha, \beta, \gamma) \hat{R}^+(\alpha, \beta, \gamma) = \hat{R}^+(\alpha, \beta, \gamma) \hat{R}(\alpha, \beta, \gamma) = 1 \quad (5-57)$$

可见旋转算符是一个么正算符，而旋转变换是么正变换。

假设空间中矢量 \vec{r} 在固定坐标系中坐标为 $\vec{r}(x, y, z)$ ，坐标系旋转后， \vec{r} 在旋转坐标系中坐标为 $\vec{r}'(x', y', z')$ ， \vec{r} 和 \vec{r}' 的关系为

$$\vec{r}' = \hat{R} \vec{r} \quad \text{或} \quad \vec{r} = \hat{R}^{-1} \vec{r}' \quad (5-58)$$

亦即

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_{xx} & R_{xy} & R_{xz} \\ R_{yx} & R_{yy} & R_{yz} \\ R_{zx} & R_{zy} & R_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

或

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_{xx}^* & R_{yx}^* & R_{zx}^* \\ R_{xy}^* & R_{yy}^* & R_{zy}^* \\ R_{xz}^* & R_{yz}^* & R_{zz}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} \quad (5-59)$$

其中旋转矩阵元 R_{uv} 是 Euler 角的函数。

② 旋转矩阵元 现在我们考虑旋转变换对函数的影响。根据矢量 \vec{r} 所定义标量函数 $F(\vec{r})$ 在空间某一点的数值不受坐标系旋转的影响，但是坐标系旋转一般会使函数的表达式

发生变化。考虑到这一点，我们把旋转坐标系中的函数 $F(\vec{r})$ 记为 $F'(\vec{r}')$ ，则有

$$F'(\vec{r}') = F(\vec{r}) \quad (5-60)$$

因为 $\vec{r}' = \hat{R}\vec{r}$ ，为使上式成立，利用旋转算符的么正性质，我们形式的记函数表达式的变换为

$$F' = \hat{R}^{-1}F \quad \text{或} \quad F = \hat{R}F' \quad (5-61)$$

则有

$$F(\vec{r}) = \hat{R}^{-1}F(\vec{r}') \quad \text{或} \quad F(\vec{r}') = \hat{R}F(\vec{r}) \quad (5-62)$$

下面来考虑球谐函数的旋转变换。对于给定的角动量量子数 j ，角动量算符的本征函数共有 $2j+1$ 个，它们是球谐函数 $Y_{jm}(\hat{r})$ ，而 $Y_{jm}(\hat{r})$ 是矢量 \vec{r} 的角度的函数。坐标系旋转后， $Y_{jm}(\hat{r})$ 变成 $\hat{R}Y_{jm}(\hat{r})$ ，因为

$$[\hat{j}^2, \hat{R}] = 0 \quad ; \quad [\hat{j}_z, \hat{R}] \neq 0 \quad (5-63)$$

所以 $\hat{R}Y_{jm}(\hat{r})$ 仍然是 \hat{j}^2 的本征函数，这说明角动量与坐标系选择无关，但 \hat{j}_z 与 \hat{R} 不对易，所以 $\hat{R}Y_{jm}(\hat{r})$ 不再是 \hat{j}_z 的本征函数。但是 \hat{j}_z 的 $2j+1$ 个本征函数构成了一个完全集合，我们总可以用它来展开 $\hat{R}Y_{jm}(\hat{r})$ ，所以

$$\begin{aligned} \hat{R}Y_{jm}(\hat{r}) &= \sum_{m'} \langle jm' | \hat{R} | jm \rangle Y_{jm'}(\hat{r}) \\ &= \sum_{m'} D_{m'm}^{jm}(\alpha, \beta, \gamma) Y_{jm'}(\hat{r}) \end{aligned} \quad (5-64)$$

其中展开系数 $\langle jm' | \hat{R} | jm \rangle$ 或 $D_{m'm}^{jm}(\alpha, \beta, \gamma)$ 称为旋转矩阵元。

它给出了旋转算符 $\hat{R}(\alpha, \beta, \gamma)$ 在以 $2j+1$ 维球谐函数为基集合中的表示。我们把旋转坐标系中的球谐函数记为 $Y_{jm}(\hat{r}')$ ，则根据 (5-62) 有

$$\begin{aligned} Y_{jm}(\hat{r}) &= \hat{R}^{-1} Y_{jm}(\hat{r}') \\ Y_{jm}(\hat{r}') &= \hat{R} Y_{jm}(\hat{r}) \end{aligned} \quad (5-65)$$

或者写成

$$\begin{aligned} Y_{jm}(\hat{r}) &= \sum_{m'} D_{m'm}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) Y_{jm'}(\hat{r}') \\ Y_{jm}(\hat{r}') &= \sum_{m'} D_{m'm}^j(\alpha, \beta, \gamma) Y_{jm'}(\hat{r}) \end{aligned} \quad (5-66)$$

这就是在两个坐标系中球谐函数的变换关系，而求出矩阵元 $D_{m'm}^j(\alpha, \beta, \gamma)$ 的表达式是解决变换问题的关键。由

$$\begin{aligned} D_{m'm}^j(\alpha, \beta, \gamma) &= \langle jm' | \hat{R} | jm \rangle = \int \langle jm' | \hat{r} \rangle \hat{R} \langle \hat{r} | jm \rangle d\hat{r} \\ &= \int Y_{jm'}^*(\hat{r}) R(\alpha, \beta, \gamma) Y_{jm}(\hat{r}) d\hat{r} \end{aligned} \quad (5-67)$$

把 (5-55) 代入上式，得

$$\begin{aligned} D_{m'm}^j(\alpha, \beta, \gamma) &= \int [e^{i\alpha\hat{i}_z} Y_{jm'}(\hat{r})]^* e^{-i\beta\hat{j}_y} \\ &\quad [e^{-i\gamma\hat{i}_z} Y_{jm}(\hat{r})] d\hat{r} \end{aligned}$$

因为

$$e^{i\alpha\hat{i}_z} Y_{jm'}(\hat{r}) = \sum_n \frac{1}{n!} (i\alpha\hat{i}_z)^n Y_{jm'}(\hat{r})$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_n \frac{1}{n!} \left(i\alpha m' \right)^n Y_{jm'}(\hat{r}) \\
&= e^{i\alpha m'} Y_{jm'}(\hat{r})
\end{aligned}$$

$$e^{-i\gamma \hat{i}_z} Y_{jm}(\hat{r}) = e^{-i\gamma m} Y_{jm}(\hat{r})$$

所以 (5-67) 可以写成

$$D_{m',m}^{j,m}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-i\alpha m'} e^{-i\gamma m} d_{m',m}^{j,m}(\beta) \quad (5-68)$$

其中

$$d_{m',m}^{j,m}(\beta) = \int Y_{jm'}^*(\hat{r}) e^{-i\beta \hat{i}_y} Y_{jm}(\hat{r}) d\hat{r} \quad (5-69)$$

由此可见, 求 $D_{m',m}^{j,m}(\alpha, \beta, \gamma)$ 的问题已简化为求 $d_{m',m}^{j,m}(\beta)$ 的问题了。 $d_{m',m}^{j,m}(\beta)$ 的计算公式为

$$\begin{aligned}
d_{m',m}^{j,m}(\beta) &= [(j+m)! (j-m)! (j+m')! (j-m')!]^{1/2} \cdot \\
&\sum_n [(-1)^n (j-m'-n)! (j+m-n)! (n+m'-m)! n!]^{-1} \\
&(\cos\beta/2)^{2j+m-m'-2n} (-\sin\beta/2)^{m'-m+2n} \quad (5-70)
\end{aligned}$$

根据 $d_{m',m}^{j,m}(\beta)$ 的定义和计算公式, 可以导出它的对称关系为

$$d_{m',m}^{j,m}(-\beta) = (-1)^{m'-m} d_{m',m'}^{j,m'}(\beta)$$

$$d_{m,m'}^{j,m'}(\beta) = (-1)^{m'-m} d_{m',m}^{j,m}(\beta)$$

$$d_{-m',-m}^{j,m'}(\beta) = (-1)^{m'-m} d_{m',m}^{j,m}(\beta)$$

特殊值为

$$d_{m',m}^i(\pi) = (-1)^{i+m'} \delta_{m',-m}$$

$$d_{m',m}^i(-\pi) = (-1)^{i-m'} \delta_{m',-m}$$

$$d_{m',m}^i(0) = \delta_{m',m}$$

根据旋转矩阵元的定义和 $d_{m',m}^i(\beta)$ 的性质, 可以导出旋转矩阵元的对称关系为

$$D_{m',m}^{i*}(\alpha, \beta, \gamma) = (-1)^{m'-m} D_{-m',-m}^i(\alpha, \beta, \gamma)$$

$$D_{m',m}^{i*}(\alpha, \beta, \gamma) = D_{m',m}^i(-\gamma, -\beta, -\alpha)$$

正交关系为

$$\sum_m D_{m'm'}^{i*}(\alpha, \beta, \gamma) D_{m'm''}^i(\alpha, \beta, \gamma) = \delta_{m'm''}$$

$$\sum_m D_{m'm}^{i*}(\alpha, \beta, \gamma) D_{m''m}^i(\alpha, \beta, \gamma) = \delta_{m'm''}$$

与球谐函数和Legendre多项式的关系为

$$D_{m_0}^i(\alpha, \beta, \gamma) = [4\pi/(2j+1)]^{1/2} Y_{jm}^*(\beta, \alpha)$$

$$D_{0m}^i(\alpha, \beta, \gamma) = (-1)^m [4\pi/(2j+1)]^{1/2} Y_{jm}^*(\beta, \gamma)$$

$$D_{00}^i(\alpha, \beta, \gamma) = P_j(\cos\beta)$$

由此可见, 球谐函数是一种特殊的旋转矩阵元, 而旋转矩阵元是一种广义的球谐函数。

对于两个角动量的耦合, 其耦合表象的本征函数为

$$\sum_{m_1 m_2} Y_{j_1 m_1}^{j_1 j_2}(\hat{r}_1) Y_{j_2 m_2}^{j_1 j_2}(\hat{r}_2) = \sum_{m_1 m_2} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | JM j_1 j_2 \rangle$$

$$Y_{j_1 m_1}^{j_1 j_2}(\hat{r}_1) Y_{j_2 m_2}^{j_1 j_2}(\hat{r}_2)$$

在旋转变换下，上式为

$$\sum_{M'} D_{M'M}^{JM} \mathcal{Y}_{j_1 j_2}^{JM'} = \sum_{m_1 m_2} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | JM j_1 j_2 \rangle \sum_{m_1' m_2'}$$

$$D_{m_1' m_1}^{j_1} Y_{j_1 m_1'} D_{m_2' m_2}^{j_2} Y_{j_2 m_2'} = \sum_{m_1 m_2} \sum_{m_1' m_2'}$$

$$\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | JM j_1 j_2 \rangle D_{m_1' m_1}^{j_1} D_{m_2' m_2}^{j_2}$$

$$\sum_{M'} \langle j_1 m_1' j_2 m_2' | JM' j_1 j_2 \rangle \mathcal{Y}_{j_1 j_2}^{JM'}$$

利用 $\mathcal{Y}_{j_1 j_2}^{JM}$ 的正交关系，可以得到

$$D_{M'M}^{JM} = \sum_{m_1 m_1'} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | JM j_1 j_2 \rangle \langle j_1 m_1' j_2 m_2' | JM' j_1 j_2 \rangle$$

$$| JM' j_1 j_2 \rangle D_{m_1' m_1}^{j_1} D_{m_2' m_2}^{j_2} \quad (5-71)$$

或者

$$D_{m_1' m_1}^{j_1} D_{m_2' m_2}^{j_2} = \sum_j \langle j_1 m_1' j_2 m_2' | JM' j_1 j_2 \rangle \cdot$$

$$\langle j_1 m_1 j_2 m_2 | JM j_1 j_2 \rangle D_{M'M}^{JM} \quad (5-72)$$

上二式称为矩阵元耦合规则或 Clebsch-Gordan 级数。

现在考虑旋转矩阵元的积分

$$K = \int D_{m_1' m_1}^{j_1}(\alpha, \beta, \gamma) D_{m_2' m_2}^{j_2}(\alpha, \beta, \gamma) d\Omega \quad (5-73)$$

其中

$$\int d\Omega = \int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^{2\pi} d\gamma \int_{\pi}^{2\pi} \sin\beta d\beta$$

利用旋转矩阵元的对称关系和耦合规则，可以得到旋转矩阵元的正交关系为

$$\int D_{m'_1 m_1}^{j_1*}(\alpha, \beta, \gamma) D_{m'_2 m_2}^{j_2}(\alpha, \beta, \gamma) d\Omega = \frac{8\pi^2}{2j_1+1} \delta_{j_1 j_2} \delta_{m_1 m_2} \delta_{m'_1 m'_2} \quad (5-74)$$

利用上式及耦合规则，可以得到

$$\int D_{m'_1 m_1}^{j_1*} D_{m'_2 m_2}^{j_2} D_{m'_3 m_3}^{j_3} d\Omega = (-1)^{2(j_3-j_2)-m_1-m'_1} 8\pi^2 \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & -m_2 & -m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m'_1 & -m'_2 & -m'_3 \end{pmatrix} \quad (5-75)$$

利用旋转矩阵元和球谐函数的关系，可以求出三个球谐函数的积分为

$$\int Y_{j_1 m_1}^*(\hat{r}) Y_{j_2 m_2}(\hat{r}) Y_{j_3 m_3}(\hat{r}) d\hat{r} = (-1)^{m_2+m_3} \left[\frac{(2j_1+1)(2j_2+1)(2j_3+1)}{4\pi} \right]^{1/2} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \quad (5-76)$$

三个球谐函数的积分又称为Gaunt积分，(5-76)就是Gaunt积分的表达式。

③算符的旋转变换 现在我们来考虑算符的旋转变换问题，力学量算符的平均值是一可测物理量，它不随坐标系的选择而变化，所以

$$\langle \phi | \hat{A} | \phi \rangle = \langle \phi | \hat{R}^\dagger \hat{R} \hat{A} \hat{R}^{-1} \hat{R} | \phi \rangle = \langle \phi' | \hat{A}' | \phi' \rangle \quad (5-77)$$

因此有

$$\hat{A}' = \hat{R} \hat{A} \hat{R}^{-1} \quad (5-78)$$

这是关于算符旋转变换的基本公式。

角动量算符在球极坐标系中的分量可定义为

$$\left. \begin{aligned} \hat{j}_x &= -(\frac{1}{2})^{1/2}(\hat{j}_1 - \hat{j}_{-1}) \\ \hat{j}_y &= i(\frac{1}{2})^{1/2}(\hat{j}_1 + \hat{j}_{-1}) \\ \hat{j}_z &= \hat{j}_0 \end{aligned} \right\} \quad (5-79)$$

而

$$\left. \begin{aligned} \hat{j}_1 &= -(\frac{1}{2})^{1/2}(\hat{j}_x + i\hat{j}_y) \\ \hat{j}_0 &= \hat{j}_z \\ \hat{j}_{-1} &= (\frac{1}{2})^{1/2}(\hat{j}_x - i\hat{j}_y) \end{aligned} \right\} \quad (5-80)$$

而以 $\hat{j}_1, \hat{j}_0, \hat{j}_{-1}$ 表征的角动量算符的旋转变换可用不可约张量算符表示为

$$\hat{R} \hat{j}_M^J \hat{R}^{-1} = \sum_{M'} D_{M'M}^J(\alpha\beta\gamma) \hat{j}_{M'}^J \quad (5-81)$$

根据旋转矩阵元的耦合规则，有

$$\begin{aligned}
D_{M'M}^{J_1 J_2}(\alpha\beta\gamma) &= e^{-iM'\alpha} d_{M'M}^{J_1 J_2}(\beta) e^{-iM\gamma} \\
&= \sum_{m_1 m_1'} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | JM j_1 j_2 \rangle \langle j_1 m_1' j_2 m_2' | JM' j_1 j_2 \rangle \cdot \\
&\quad e^{-im_1'\alpha} d_{m_1 m_1'}^{j_1}(\beta) e^{-im_1\gamma} e^{-im_2'\alpha} d_{m_2 m_2'}^{j_2}(\beta) e^{-im_2\gamma}
\end{aligned}$$

因为

$$M = m_1 + m_2 \quad ; \quad M' = m_1' + m_2'$$

所以

$$\begin{aligned}
d_{M'M}^{J_1 J_2}(\beta) &= \sum_{m_1 m_1'} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | JM j_1 j_2 \rangle \langle j_1 m_1' j_2 m_2' | \\
&\quad JM' j_1 j_2 \rangle d_{m_1 m_1'}^{j_1}(\beta) d_{m_2 m_2'}^{j_2}
\end{aligned}$$

因为角动量是矢量，即一阶张量，有 $J=1$ 。所以

$$\begin{aligned}
d_{M'M}^{J_1 J_2}(\beta) &= \sum_{m_1 m_2} \langle \frac{1}{2}, m_1, \frac{1}{2}, M - m_1 | 1, M, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle \cdot \\
&\quad \langle \frac{1}{2}, m_1', \frac{1}{2}, M' - m_1' | 1, M', \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle d_{m_1 m_1'}^{\frac{1}{2}}(\beta) \cdot \\
&\quad d_{M' - m_1', M - m_1}^{\frac{1}{2}}(\beta) \quad (5-82)
\end{aligned}$$

而其中

$$\begin{aligned}
d_{\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}(\beta) &= d_{-\frac{1}{2} -\frac{1}{2} \frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}(\beta) = \cos \frac{\beta}{2}; \\
d_{\frac{1}{2} -\frac{1}{2} \frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}(\beta) &= d_{-\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}}(\beta) = -\sin \frac{\beta}{2} \\
\langle \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, M \mp \frac{1}{2} | 1, M, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \rangle &= \left(\frac{1 \pm M}{2} \right)^{1/2}
\end{aligned}$$

$$\left\langle \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, M' \mp \frac{1}{2} \mid 1, M', \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle = \left(\frac{1 \pm M'}{2} \right)^{1/2}$$

把以上各式代入(5-82), 得到

$$d^1(\beta) = \begin{pmatrix} (1+\cos\beta)/2 & -\sin\beta/\sqrt{2} & (1-\cos\beta)/2 \\ \sin\beta/\sqrt{2} & \cos\beta & -\sin\beta/\sqrt{2} \\ (1-\cos\beta)/2 & \sin\beta/\sqrt{2} & (1+\cos\beta)/2 \end{pmatrix}$$

而旋转矩阵为 $d^1(\beta)$ 矩阵元乘上 $M, M' = 1, 0, -1$ 的指数因子 $e^{-iM'\alpha}$ 和 $e^{-iM\gamma}$ 构成的, 表示为

$$D^1(\alpha\beta\gamma) = \begin{pmatrix} e^{-i\alpha} \frac{1+\cos\beta}{2} e^{-i\gamma} & -e^{-i\alpha} \frac{\sin\beta}{\sqrt{2}} & e^{-i\alpha} \frac{1-\cos\beta}{2} e^{i\gamma} \\ \frac{\sin\beta}{\sqrt{2}} e^{-i\gamma} & \cos\beta & -\frac{\sin\beta}{\sqrt{2}} e^{i\gamma} \\ e^{i\alpha} \frac{1-\cos\beta}{2} e^{-i\gamma} & e^{i\alpha} \frac{\sin\beta}{\sqrt{2}} & e^{i\alpha} \frac{1+\cos\beta}{2} e^{i\gamma} \end{pmatrix} \quad (5-83)$$

现在考虑 Euler 角旋转的作用, 首先绕 z 轴旋转 α 角, 则坐标变化为 $xyz \rightarrow x' y' z' (=z)$, 旋转矩阵为

$$D^1(\alpha 0 0) = \begin{pmatrix} e^{-i\alpha} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & e^{i\alpha} \end{pmatrix}$$

则有

$$\hat{j}'_M = \hat{R} \hat{j}_M \hat{R}^{-1} = \sum_{M'} D'_{M'M}(\alpha 00) \hat{j}_{M'}$$

而

$$\begin{aligned} \hat{j}'_1 &= D'_{11}(\alpha 00) \hat{j}_1 + D'_{01}(\alpha 00) \hat{j}_0 + D'_{-11}(\alpha 00) \hat{j}_{-1} \\ &= e^{-i\alpha} \hat{j}_1 \\ \hat{j}'_0 &= D'_{10}(\alpha 00) \hat{j}_1 + D'_{00}(\alpha 00) \hat{j}_0 + D'_{-10}(\alpha 00) \hat{j}_{-1} \\ &= \hat{j}_0 \\ \hat{j}'_{-1} &= D'_{1-1}(\alpha 00) \hat{j}_1 + D'_{0-1}(\alpha 00) \hat{j}_0 + D'_{-1-1}(\alpha 00) \hat{j}_{-1} \\ &= e^{i\alpha} \hat{j}_{-1} \end{aligned} \quad (5-84)$$

由此可以根据 (5-79) 解出

$$\left. \begin{aligned} \hat{j}'_x &= -\left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} (\hat{j}'_1 - \hat{j}'_{-1}) = \cos\alpha \hat{j}_x + \sin\alpha \hat{j}_y \\ \hat{j}'_y &= i\left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} (\hat{j}'_1 + \hat{j}'_{-1}) = \cos\alpha \hat{j}_y - \sin\alpha \hat{j}_x \\ \hat{j}'_z &= \hat{j}_z \end{aligned} \right\} (5-85)$$

然后是绕 y' 轴旋转 β 角, 坐标变化为 $x' y' z' \rightarrow x'' y'' (=y') z''$, 旋转矩阵为

$$D'(0\beta 0) = \begin{pmatrix} (1+\cos\beta)/2 & -\sin\beta/\sqrt{2} & (1-\cos\beta)/2 \\ \sin\beta/\sqrt{2} & \cos\beta & -\sin\beta/\sqrt{2} \\ (1-\cos\beta)/2 & \sin\beta/\sqrt{2} & (1+\cos\beta)/2 \end{pmatrix}$$

则有

$$\hat{j}_M'' = \hat{R} \hat{j}_M' \hat{R}^{-1} = \sum_{M'} D_{M'M}''(0\beta 0) \hat{j}_{M'}'$$

而

$$\begin{aligned} \hat{j}_1'' &= D_{11}''(0\beta 0) \hat{j}_1' + D_{01}''(0\beta 0) \hat{j}_0' + D_{-11}'' \\ (0\beta 0) \hat{j}_{-1}' &= \frac{1+\cos\beta}{2} \hat{j}_1' + \frac{\sin\beta}{\sqrt{2}} \hat{j}_0' \\ &+ \frac{1-\cos\beta}{2} \hat{j}_{-1}' \\ \hat{j}_0'' &= D_{10}''(0\beta 0) \hat{j}_1' + D_{00}''(0\beta 0) \hat{j}_0' + D_{-10}'' \\ (0\beta 0) \hat{j}_{-1}' &= -\frac{\sin\beta}{\sqrt{2}} \hat{j}_1' + \cos\beta \hat{j}_0' + \frac{\sin\beta}{\sqrt{2}} \hat{j}_{-1}' \\ \hat{j}_{-1}'' &= D_{1-1}''(0\beta 0) \hat{j}_1' + D_{0-1}''(0\beta 0) \hat{j}_0' \\ &+ D_{-1-1}''(0\beta 0) \hat{j}_{-1}' = \frac{1-\cos\beta}{2} \hat{j}_1' + \frac{\sin\beta}{\sqrt{2}} \hat{j}_0' \\ &+ \frac{1+\cos\beta}{2} \hat{j}_{-1}' \end{aligned} \quad (5-86)$$

由此可根据 (5-79) 解出

$$\begin{aligned} \hat{j}_x'' &= \cos\beta (\hat{j}_x \cos\alpha + \hat{j}_y \sin\alpha) + \hat{j}_z \sin\beta \\ \hat{j}_z'' &= \sin\beta (\hat{j}_x \cos\alpha + \hat{j}_y \sin\alpha) + \hat{j}_z \cos\beta \\ \hat{j}_y'' &= \hat{j}_y \cos\alpha - \hat{j}_x \sin\alpha = \hat{j}_y' \end{aligned} \quad (5-87)$$

最后是绕 z'' 轴旋转 γ 角, 坐标变换为 $x''y''z'' \rightarrow x'''y'''z'''$
 ($=z''$), 旋转矩阵为

$$D^1(00\gamma) = \begin{pmatrix} e^{-i\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & e^{i\gamma} \end{pmatrix}$$

则有

$$\hat{j}'''_M = \hat{R} \hat{j}''_M \hat{R}^{-1} = \sum_{M'} D^1_{M'M}(00\gamma) \hat{j}''_{M'}$$

而

$$\left. \begin{aligned} \hat{j}'''_1 &= D^1_{11}(00\gamma) \hat{j}''_1 + D^1_{01}(00\gamma) \hat{j}''_0 + D^1_{-11}(00\gamma) \hat{j}''_{-1} \\ &= e^{-i\gamma} \hat{j}''_1 \\ \hat{j}'''_0 &= D^1_{10}(00\gamma) \hat{j}''_1 + D^1_{00}(00\gamma) \hat{j}''_0 \\ &\quad + D^1_{-10}(00\gamma) \hat{j}''_{-1} = \hat{j}''_0 \\ \hat{j}'''_{-1} &= D^1_{1-1}(00\gamma) \hat{j}''_1 + D^1_{0-1}(00\gamma) \hat{j}''_0 \\ &\quad + D^1_{-1-1}(00\gamma) \hat{j}''_{-1} = e^{i\gamma} \hat{j}''_{-1} \end{aligned} \right\} (5-88)$$

由此可以根据 (5-79) 解出

$$\left. \begin{aligned} \hat{j}'''_x &= \cos\gamma \cos\beta (\hat{j}_x \cos\alpha + \hat{j}_y \sin\alpha) \\ &\quad + \sin\gamma (\hat{j}_y \cos\alpha - \hat{j}_x \sin\alpha) - \cos\gamma \sin\beta \hat{j}_z \\ \hat{j}'''_y &= -\cos\gamma \cos\beta (\hat{j}_x \cos\alpha + \hat{j}_y \sin\alpha) + \sin\gamma \end{aligned} \right\}$$

$$\left. \begin{aligned} & \cdot (\hat{j}_y \cos \alpha - \hat{j}_x \sin \alpha) + \cos \gamma \sin \beta \hat{j}_z \\ & \hat{j}_z'' = \hat{j}_z \cos \beta + \sin \beta (\hat{j}_x \cos \alpha + \hat{j}_y \sin \alpha) = \hat{j}_z'' \end{aligned} \right\} (5-89)$$

根据旋转算符的定义

$$\hat{R}(\alpha) = e^{-i\alpha \hat{j}_z / \hbar}$$

则有

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial \alpha} \hat{R} = \hat{j}_z \hat{R}$$

因此可以得出

$$\hat{j}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \alpha} = \hat{j}_z'$$

类似地, 有

$$\hat{j}_y' = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \beta} = \hat{j}_y'' ; \quad \hat{j}_z'' = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \gamma} = \hat{j}_z'''$$

另一方面, 根据

$$\hat{j}_z'' = \cos \beta \hat{j}_z + \sin \beta (\hat{j}_x \cos \alpha + \hat{j}_y \sin \alpha) = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \gamma}$$

可以得出

$$\hat{j}_x \cos \alpha + \hat{j}_y \sin \alpha = -\frac{i\hbar}{\sin \beta} \frac{\partial}{\partial \gamma} + \cot \beta i\hbar \frac{\partial}{\partial \alpha}$$

而巳知

$$\hat{j}_y' = \hat{j}_y \cos \alpha - \hat{j}_x \sin \alpha = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \beta}$$

根据以上关系式可以解出

$$\left. \begin{aligned} \hat{j}_x &= -i\hbar \left(-\cos \alpha \cot \beta \frac{\partial}{\partial \alpha} - \sin \alpha \frac{\partial}{\partial \beta} + \frac{\cos \alpha}{\sin \beta} \frac{\partial}{\partial \gamma} \right) \\ \hat{j}_y &= -i\hbar \left(-\sin \alpha \cot \beta \frac{\partial}{\partial \alpha} + \cos \alpha \frac{\partial}{\partial \beta} + \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \frac{\partial}{\partial \gamma} \right) \end{aligned} \right\}$$

$$\left. \begin{aligned} \hat{j}_x &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \alpha} \\ \hat{j}^2 &= -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin^2 \beta} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} - 2 \frac{\cos \beta}{\sin^2 \beta} \frac{\partial^2}{\partial \alpha \partial \gamma} + \frac{1}{\sin^2 \beta} \right. \\ &\quad \left. \cdot \frac{\partial^2}{\partial \gamma^2} + \frac{1}{\sin \beta} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\sin \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \right] \end{aligned} \right\} (5-90)$$

这是在固定坐标系中，根据 Euler 角所定义的一组角动量算符。把(5-90)中 \hat{j}_x , \hat{j}_y , \hat{j}_z 的表达式代入(5-89)，可以得出

$$\left. \begin{aligned} \hat{j}_x'' &= -i\hbar \left(\sin \gamma \frac{\partial}{\partial \beta} - \frac{\cos \gamma}{\sin \beta} \frac{\partial}{\partial \alpha} + \cot \beta \cos \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} \right) \\ \hat{j}_y'' &= -i\hbar \left(\cos \gamma \frac{\partial}{\partial \beta} + \frac{\sin \gamma}{\sin \beta} \frac{\partial}{\partial \alpha} - \cot \beta \sin \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} \right) \\ \hat{j}_z'' &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \gamma} \\ \hat{j}^2 &= -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin^2 \beta} \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} - 2 \frac{\cos \beta}{\sin^2 \beta} \frac{\partial^2}{\partial \alpha \partial \gamma} + \frac{1}{\sin^2 \beta} \right. \\ &\quad \left. \cdot \frac{\partial^2}{\partial \gamma^2} + \frac{1}{\sin \beta} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\sin \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \right) \right] \end{aligned} \right\} (5-91)$$

这是在旋转坐标系中，根据 Euler 角所定义的一组角动量算符。注意到 \hat{j}^2 算符是旋转不变量，所以它在两个坐标系中有相同的表达式。

根据旋转矩阵元的对称关系

$$D_{m'm}^{l*}(\alpha\beta\gamma) = D_{m',m}^l(-\gamma,-\beta,-\alpha) = e^{im'\gamma} d_{m',m}^l(-\beta) e^{im\alpha}$$

容易证明

$$\begin{aligned}
 \hat{j}^2 D_{mm'}^{l*}(\alpha\beta\gamma) &= j(j+1)\hbar^2 D_{mm'}^{l*}(\alpha\beta\gamma) \\
 \hat{j}_z D_{mm'}^{l*}(\alpha\beta\gamma) &= m\hbar D_{mm'}^{l*}(\alpha\beta\gamma) \\
 \hat{j}_z' D_{mm'}^{l*}(\alpha\beta\gamma) &= m'\hbar D_{mm'}^{l*}(\alpha\beta\gamma)
 \end{aligned} \tag{5-92}$$

可见旋转矩阵元是 \hat{j}^2 , \hat{j}_z , \hat{j}_z' 的共同本征函数。而角动量升降算符为

$$\left. \begin{aligned}
 \hat{j}_+ &= \hat{j}_x + i\hat{j}_y & \hat{j}_- &= \hat{j}_x - i\hat{j}_y \\
 \hat{j}_+'' &= \hat{j}_x'' + i\hat{j}_y'' & \hat{j}_-'' &= \hat{j}_x'' - i\hat{j}_y''
 \end{aligned} \right\} \tag{5-93}$$

其中 \hat{j}_x , \hat{j}_y , \hat{j}_x'' , \hat{j}_y'' 分别由 (5-90) 和 (5-89) 给出, 且有

$$\left. \begin{aligned}
 \hat{j}_\pm D_{mm'}^{l*}(\alpha\beta\gamma) &= [j(j+1) - m(m \pm 1)]^{1/2} \\
 &\cdot \hbar D_{m\pm 1, m'}^{l*}(\alpha\beta\gamma) \\
 \hat{j}_\pm'' D_{mm'}^{l*}(\alpha\beta\gamma) &= [j(j+1) - m'(m' \pm 1)]^{1/2} \\
 &\cdot \hbar D_{m\pm 1, m'}^{l*}(\alpha\beta\gamma)
 \end{aligned} \right\} \tag{5-94}$$

以后为方便起见, 我们把旋转坐标系中角动量算符记为 \hat{j}_x' , \hat{j}_y' , \hat{j}_z' 和 \hat{j}_\pm' 。

5-4 转动激发

在这一节中, 我们讨论原子 A 与分子 BC 的碰撞导致分

子 BC 的转动激发问题。这个问题的物理模型可以看成是一个质点与一个刚性转子的散射。图示如下

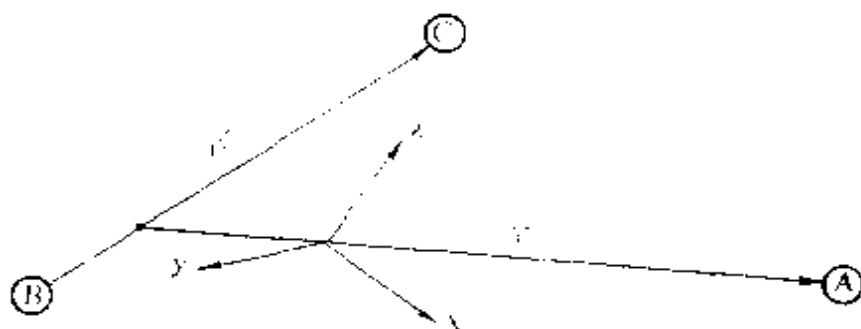


图 5-2 转动激发示意图

我们选择分子BC的核间距作为内部坐标 $\vec{\rho}$ ，分子BC质心到原子A的距离作为相对坐标 \vec{r} ，则体系的Hamilton算符可以写成

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + \frac{\hat{j}^2}{2\mu\rho^2} + V(\vec{r}, \hat{\rho}) \quad (5-95)$$

上式中 \hat{L}^2 是相对运动的轨道角动量算符， \hat{j}^2 是内部运动的转动角动量算符， $V(\vec{r}, \hat{\rho})$ 是相互作用势，它依赖于相对坐标的大小和方向，以及内部坐标的方向。相互作用势与内部坐标的大小无关，这是因为在单纯的转动激发中，分子BC的核间距不会发生变化，BC间的相互作用势为一个常数。为方便起见，我们把这个常数选为零。体系的波函数记为 $\Phi_j(\vec{r}, \hat{\rho})$ ，其中 j 标记入射波内态的转动角动量量子数，则 Schrödinger 方程为

$$\hat{H}\Phi_j(\vec{r}, \hat{\rho}) = E\Phi_j(\vec{r}, \hat{\rho}) \quad (5-96)$$

这个方程的解应该满足的边界条件为

$$\Phi_i(\vec{r}, \hat{\rho}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} Y_{lm_j}(\hat{\rho}) e^{ikz} + \sum_{j' m_j'} r^{-1} Y_{l' m_j'}(\hat{\rho}) \cdot f(j m_j, j' m_j' | \vec{r}) e^{ik_j' r} \quad (5-97)$$

在转动激发散射中，我们取刚性转子的本征函数即球谐函数作为内态波函数，而 $f(j m_j, j' m_j')$ 表示从转动量子数为 j 和 m_j 的内态跃迁到转动量子数为 j' 和 m_j' 的内态的散射振幅。

在转动激发散射中，轨道角动量和转动角动量不是守恒量，也不与 \hat{H} 算符对易，但是由轨道角动量和转动角动量耦合而成的总角动量及其 z 分量是守恒量，且满足对易关系

$$[\hat{H}, \hat{J}^2] = [\hat{H}, \hat{J}_z] = [\hat{J}^2, \hat{J}_z] = 0 \quad (5-98)$$

因此，我们可以用它们的共同本征函数集合来展开 $\Phi_i(\vec{r}, \hat{\rho})$ ，并采用分波法求解 (5-96)。

现在我们来考虑 $\Phi_i(\vec{r}, \hat{\rho})$ 的展开问题。散射过程的能量守恒表示为

$$\begin{aligned} E &= P_i^2/2m + l(l+1)\hbar^2/2mr^2 + j(j+1)\hbar^2/2\mu\rho^2 \text{ (散射前)} \\ &= P_i'^2/2m + l'(l'+1)\hbar^2/2mr^2 + j'(j'+1)\hbar^2/2\mu\rho^2 \\ &\quad \text{(散射后)} \end{aligned}$$

从上式可见，对于入射态来说，当 j 指定后， l 还可以在能量守恒的条件下取不同的值，因此波函数展开中应包括对 l 的求和；对于每一个确定的 l ，它可以和确定的 j 耦合出不同的 J 和 M 值，因此波函数展开中应包括对 J 和 M 的求和；对于出射态来说，由于总角动量及其分量守恒，所以由入射态确定

的 l 和 M 不变, 但是在总角动量守恒的条件下, l 可以去耦合而得到不同的 j' 和 l' 的组合, 所以波函数的展开中应包括对 j' 和 l' 的求和。综上所述, 我们把 $\Phi_i(\vec{r}, \hat{\rho})$ 展开为

$$\Phi_i(\vec{r}, \hat{\rho}) = \sum_{JM} \sum_l A_{JM}^{lM} \Psi_{JM}^{lM}(\vec{r}, \hat{\rho}) \quad (5-99)$$

$$\Psi_{JM}^{lM}(\vec{r}, \hat{\rho}) = \sum_{j'l'} r^{-1} \phi_{j'l'}^{lM}(r) \mathcal{Y}_{j'l'}^{JM}(\hat{r}, \hat{\rho}) \quad (5-100)$$

由于总角动量守恒, 在固定坐标系中, 对于 l 和 M 确定的波函数 $\Psi_{JM}^{lM}(\vec{r}, \hat{\rho})$ 满足 Schrödinger 方程

$$\hat{H} \Psi_{JM}^{lM}(\vec{r}, \hat{\rho}) = E \Psi_{JM}^{lM}(\vec{r}, \hat{\rho}) \quad (5-101)$$

把 (5-100) 代入 (5-101), 用 $\mathcal{Y}_{j'l'}^{JM*}(\hat{r}, \hat{\rho})$ 乘方程两边并对变量 \hat{r} 和 $\hat{\rho}$ 积分, 得到相对坐标满足的径向方程

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + K_j^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \phi_{j'l'}^{lM}(r) = \sum_{j''l''} \langle j'l'; J | u | j''l''; J \rangle \phi_{j''l''}^{lM}(r) \quad (5-102)$$

在导出上式时, 我们应用了

$$\left. \begin{aligned} \hat{L}^2 \mathcal{Y}_{j'l}^{JM}(\hat{r}, \hat{\rho}) &= l(l+1) \hbar^2 \mathcal{Y}_{j'l}^{JM}(\hat{r}, \hat{\rho}) \\ \hat{j}^2 \mathcal{Y}_{j'l}^{JM}(\hat{r}, \hat{\rho}) &= j(j+1) \hbar^2 \mathcal{Y}_{j'l}^{JM}(\hat{r}, \hat{\rho}) \end{aligned} \right\} \quad (5-103)$$

以及球谐函数的正交关系。而式中

$$K_j^2 = 2m [E - j(j+1) \hbar^2 / 2\mu \rho^2] / \hbar^2 \quad (5-104)$$

$$\langle j'l; J | u | j'l'; J \rangle = \frac{2m}{\hbar^2} \int \int \mathcal{Y}_{j'l}^{JM*}(\hat{r}, \hat{\rho}) V(\vec{r}, \hat{\rho}) \mathcal{Y}_{j'l'}^{JM}(\hat{r}, \hat{\rho}) d\hat{r} d\hat{\rho} \quad (5-105)$$

应该指出，径向方程(5-102)是一个耦合的微分方程组，这种耦合反应了激发散射中，不同量子态之间存在相互关联，这是与弹性散射径向方程的重要区别。

(5-102)与(4-38)有某些相似之处，而我们知道(4-38)的解可以写成

$$\phi(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} e^{-i(Kr - l\pi/2)} - S^l e^{i(Kr - l\pi/2)} \quad (5-106)$$

其中 $S^l = e^{i2\delta^l}$ 。类比于(5-106)，我们可以把(5-102)的解写成

$$\begin{aligned} \phi_{j'l'}^{Jl}(r) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} & \delta_{ll'} \delta_{ll'} e^{-i(K_j' r - l' \pi/2)} - (K_j/K_j')^{1/2} \\ & \cdot S_{j'l, j'l'}^J e^{i(K_j' r - l' \pi/2)} \end{aligned} \quad (5-107)$$

其中 $S_{j'l, j'l'}^J$ 称为散射矩阵元。把(5-107)和(5-100)代入(5-99)，就得到 $\Phi_j(\vec{r}, \hat{\rho})$ 的渐近解

$$\begin{aligned} \Phi_j(\vec{r}, \hat{\rho}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} & \sum_{JM} \sum_{l'l'} \sum_{j'} A_{j'l'}^{JM} r^{-1} [\delta_{ll'} \delta_{ll'} e^{-i(K_j' r - l' \pi/2)} \\ & - (K_j/K_j')^{1/2} S_{j'l, j'l'}^J e^{i(K_j' r - l' \pi/2)}] \mathcal{Y}_{j'l'}^{JM}(\hat{r}, \hat{\rho}) \end{aligned} \quad (5-108)$$

利用

$$P_l(\cos\theta) = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right)^{1/2} Y_{l0}(\theta, \varphi)$$

我们把入射波展开为

$$\begin{aligned}
 e^{iK_i r} Y_{lm}(\hat{\rho}) & \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \sum_l \tilde{A}_{lM} r^{-1} [e^{-i(K_i r - l\pi/2)} \\
 & - e^{i(K_i r - l\pi/2)}] Y_{l0}(\hat{r}) Y_{lm}(\hat{\rho}) \\
 & \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \sum_{JM} \sum_{ll'} \sum_{j'} \tilde{B}_{j'lM} r^{-1} [\delta_{jj'} \delta_{ll'} \\
 & e^{-i(K_{j'} r - l'\pi/2)} - (K_j/K_{j'})^{1/2} \delta_{jj'} \delta_{ll'} e^{i(K_{j'} r - l'\pi/2)}] \\
 & \mathcal{Y}_{j'lM}^{JM}(\hat{r}, \hat{\rho}) \quad (5-109)
 \end{aligned}$$

其中

$$\tilde{A}_{lM} = [x(2l+1)]^{1/2} i^{l+1} K_i^{-1}; \quad \tilde{B}_{j'lM} = \tilde{A}_{lM} \langle JMjl \quad im_j | 0 \rangle$$

把(5-108)和(5-109)代入(5-97), 得

$$\begin{aligned}
 \sum_{j'm_j} f(jm_j, j'm_j) (\hat{r}) Y_{j'm_j}(\hat{\rho}) e^{iK_{j'} r} & = \sum_{JM} \sum_{ll'} \sum_{j'} \\
 \{ [(A_{j'lM} - \tilde{B}_{j'lM}) \delta_{jj'} \delta_{ll'} e^{i l' \pi / 2} e^{-iK_{j'} r}] & + [(\tilde{B}_{j'lM} \delta_{jj'} \\
 \delta_{ll'} - A_{j'lM} S_{ll',j'l'}) (K_j/K_{j'})^{1/2} e^{-i l' \pi / 2} e^{iK_{j'} r}] \} \\
 \mathcal{Y}_{j'lM}^{JM}(\hat{r}, \hat{\rho})
 \end{aligned}$$

比较方程两边, 得

$$\sum_{JM} \sum_{ll'} \sum_{j'} (A_{j'lM} - \tilde{B}_{j'lM}) \delta_{jj'} \delta_{ll'} e^{i l' \pi / 2} e^{-iK_{j'} r} \mathcal{Y}_{j'lM}^{JM}(\hat{r}, \hat{\rho}) = 0$$

$$\left[\sum_{JM} \sum_{ll'} \sum_{m_l m_{l'}} (\tilde{B}_{ll'}^M \delta_{ll'} \delta_{m_l m_{l'}} - A_{ll'}^M S_{ll', m_l m_{l'}}^J) (K_l/K_{l'})^{1/2} \right. \\ \left. e^{-i(l+l')\pi/2} \mathcal{Y}_{j' l'}^{JM}(\hat{r}, \hat{\rho}) = \sum_{m_l m_{l'}} f(j m_l, j' m_{l'} | \hat{r}) Y_{l' m_{l'}}(\hat{\rho}) \right]$$

由第一式解出

$$A_{ll'}^M = \tilde{B}_{ll'}^M = [\pi(2l+1)]^{1/2} i^{l+1} K_l^{-1} \langle JM j l | j m_l l 0 \rangle \quad (5-110)$$

把 $A_{ll'}^M$ 代入第二式, 并利用

$$\mathcal{Y}_{j' l'}^{JM}(\hat{r}, \hat{\rho}) = \sum_{m_l m_{l'}} \langle j' m_{l'} l' m_{l'} | JM j' l' \rangle Y_{l' m_{l'}}(\hat{\rho}) \cdot Y_{l' m_{l'}}(\hat{r})$$

从第二式可以得到散射振幅的表达式

$$f(j m_l, j' m_{l'} | \hat{r}) = \sum_{JM} \sum_{ll'} \sum_{m_l m_{l'}} i[\pi(2l+1)]^{1/2} (K_l K_{l'})^{-1/2} \\ \cdot i^{l-l'} \langle j l | M | j m_l l 0 \rangle \langle j' m_{l'} l' m_{l'} | JM j' l' \rangle \\ \cdot [\delta_{ll'} \delta_{m_l m_{l'}} - S_{ll', m_l m_{l'}}^J] Y_{l' m_{l'}}(\hat{r}) \quad (5-111)$$

在上式中, 第一个CG系数是入射态的角动量耦合系数, 第二个CG系数是出射态的角动量去耦合系数。求和指标中, 有 $M = m_l = m_{l'} + m_{l'}$, 所以当 m_l 确定的入射态, M 只有唯一值, 而对于出射态, 当散射振幅中 $m_{l'}$ 指定后, $m_{l'}$ 也只有唯一值。所以求和实际上是三重的 (J, l, l') , 而由总角动量守恒关系, l 和 l' 的取值范围必须满足三角形关系

$$J + j \geq l \geq |J - j|; \quad J + j' \geq l' \geq |J - j'|$$

根据(5-13), 转动激发的微分散射截面为

$$d\sigma_{i m_i, i' m_i'} / d\Omega = K_j^{-2} |g_{i m_i, i' m_i'}(\theta, \varphi)|^2 \quad (5-112)$$

而 $f_{i m_i, i' m_i'}(\theta, \varphi)$ 与 $g_{i m_i, i' m_i'}(\theta, \varphi)$ 的关系为

$$f_{i m_i, i' m_i'}(\theta, \varphi) = i(K_{j'} K_j)^{-1/2} g_{i m_i, i' m_i'}(\theta, \varphi) \quad (5-113)$$

因为微分散射截面是一个可测物理量, 其值与坐标系的选择无关, 而在(5-112)中微分散射截面与 m_i 和 m_i' 有关, 它们依赖于坐标系 z 轴的选择, 所以能与实验对比的微分散射截面应在(5-112)的基础上对 m_i 平均并对 m_i' 求和, 即

$$d\sigma_{ii'} / d\Omega = (2j+1)^{-1} \sum_{m_i=-j}^j \sum_{m_i'=-j'}^{j'} d\sigma_{i m_i, i' m_i'} / d\Omega \quad (5-114)$$

根据(5-114)和(5-14), 可得到态-态散射截面

$$\begin{aligned} \sigma_{ii'} = & K_j^{-2} (2j+1)^{-1} \sum_{J_1} \sum_{l_1 l_1'} \sum_{J_2} \sum_{l_2 l_2'} j^{-1} i^{l_1+l_1'+l_2+l_2'} \\ & \cdot |\delta_{ii'} \delta_{ii'} - S_{ii', i' i'}^J|^2 \int F(J_1 l_1 l_1'; J_2 l_2 l_2'; jj' | \hat{r}) d\hat{r} \end{aligned} \quad (5-115)$$

其中

$$\begin{aligned} F(J_1 l_1 l_1'; J_2 l_2 l_2'; jj' | \hat{r}) = & \pi (2l_1+1)^{1/2} (2l_2+1)^{1/2} \\ & \sum_{M_1 M_2} \sum_{m_1 m_1'} \sum_{m_1' m_1''} \langle J_1 M_1 j l_1 | j m_1 l_1 0 \rangle \langle J_2 M_2 j l_2 | j m_1 l_2 0 \rangle \\ & \langle j' m_1' l_1' m_1' | J_1 M_1 j' l_1' \rangle \langle j' m_1' l_2' m_1' | J_2 M_2 j' l_2' \rangle \cdot \end{aligned}$$

$$Y_{l_1 m_1}^*(\hat{r}) Y_{l_2 m_2}(\hat{r}) \quad (5-116)$$

散射截面计算的关键是散射矩阵元 $S_{l'l, j'j}$ 的计算, 而为了得到散射矩阵元, 必须求解耦合的微分方程组(5-102)。由于 j' 和 l' 的求和要受到总角动量守恒的限制, 所以这是一个有限阶的方程组, 一般采用数值方法求解。

以上介绍的是在固定坐标系中求解转动激发问题, 下面介绍在旋转坐标系中求解转动激发问题的方法。

在固定坐标系中处理转动激发问题, 由于轨道角动量和旋转角动量都不守恒, 因此对于入射态和出射态都涉及到复杂的角动量耦合问题。另一方面, 我们注意到总角动量和轨道角动量, 以及转动角动量之间存在矢量关系

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{j} = \vec{L}' + \vec{j}'$$

另外, 它们的Z分量与坐标系的选择有关。因此, 我们可以利用角动量矢量关系和适当选择坐标系来避免角动量耦合问题。

在旋转坐标系中, 我们通过坐标系的旋转使得相对坐标 \vec{r} 在散射过程中始终与Z轴一致, 并且使体系位于XZ平面之内, 图示如下

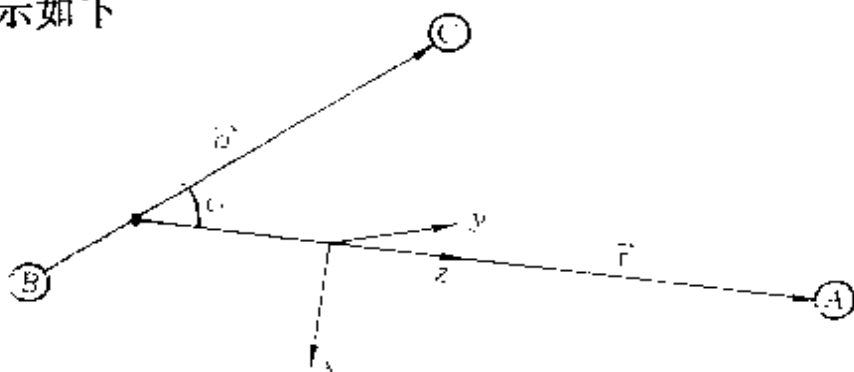


图 5-3 转动激发示意图

在旋转坐标系中， \vec{r}' 的极角为 $(0, 0)$ ，而 $\vec{\rho}'$ 的极角为 $(\omega, 0)$ 。根据角动量矢量关系有

$$\vec{L} = \vec{J} - \vec{j}$$

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = (\hat{J}_x - \hat{j}_x)^2 + (\hat{J}_y - \hat{j}_y)^2 + (\hat{J}_z - \hat{j}_z)^2$$

而

$$\hat{L}_z = (x\hat{P}_y - y\hat{P}_x)$$

因为在旋转坐标系中有 $x' = y' = 0$ ，所以有

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x'^2 + \hat{L}_y'^2 = (\hat{J}_x' - \hat{j}_x')^2 + (\hat{J}_y' - \hat{j}_y')^2 \quad (5-117)$$

利用角动量升降算符的定义

$$\hat{j}_{\pm} = \hat{J}_x \pm i\hat{J}_y \quad ; \quad \hat{j}_{\pm} = \hat{j}_x \pm i\hat{j}_y$$

以及在旋转坐标系内有 $\hat{J}_z' = \hat{j}_z'$ 的关系，(5-117) 可以写成

$$\hat{L}^2 = \hat{J}^2 + \hat{j}^2 - 2\hat{J}_z' - \hat{J}_+ \hat{j}_- - \hat{J}_- \hat{j}_+$$

代入 (5-95)，就得到在旋转坐标系内 Hamilton 算符的表达式

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{2mr^2} (\hat{J}^2 + \hat{j}^2 - 2\hat{J}_z' \\ & - \hat{J}_+ \hat{j}_- - \hat{J}_- \hat{j}_+) + \frac{\hat{j}^2}{2\mu\rho^2} + V(r, \omega) \end{aligned} \quad (5-118)$$

其中 ω 是 \vec{r}' 和 $\vec{\rho}'$ 的夹角，也是 $\vec{\rho}'$ 的极角。而所有角动量算符是在旋转坐标系给出，它们是转动的 Euler 角的函数，由

(5-90) 定义。

在旋转坐标系中，把 J 和 M 确定的波函数记为 $\Psi_{j\Omega}^{JM}(\vec{r}', \hat{\rho}')$ ，其中 Ω 是总角动量 J 在旋转坐标系中 z' 轴上的投影量子数，由于在旋转坐标系中，轨道角动量 L 在 z' 轴上投影为零，所以 Ω 也是转动角动量 j 在 z' 轴上的投影量子数。由于在旋转坐标系中的 Hamilton 算符中不再出现轨道角动量算符 \hat{L}^2 ，所以在波函数中不必再标记相应的量子数 l ，综上所述，我们把 $\Phi_i(\vec{r}, \hat{\rho})$ 展开为

$$\Phi_i(\vec{r}, \hat{\rho}) = \sum_{JM} \sum_{\Omega} A_{j\Omega}^{JM} D_{M\Omega}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) \Psi_{j\Omega}^{JM}(\vec{r}', \hat{\rho}') \quad (5-119)$$

则 $\Psi_{j\Omega}^{JM}(\vec{r}', \hat{\rho}')$ 所满足的 Schrödinger 方程为

$$\hat{H}_{\Omega, \Omega+1} \Psi_{j\Omega+1}^{JM}(\vec{r}', \hat{\rho}') + \hat{H}_{\Omega\Omega} \Psi_{j\Omega}^{JM}(\vec{r}', \hat{\rho}') + \hat{H}_{\Omega, \Omega-1} \Psi_{j\Omega-1}^{JM}(\vec{r}', \hat{\rho}') = 0 \quad (5-120)$$

其中

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\Omega\Omega} = & -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2}{2mr^2} [J(J+1) + \hat{j}^2 \\ & - 2\Omega^2] + \frac{\hat{j}^2}{2\mu\rho^2} + V(r, \omega) - E \\ \hat{H}_{\Omega, \Omega\pm 1} = & -\frac{\hbar}{2mr^2} [J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)]^{1/2} \hat{j}_{\mp} \end{aligned}$$

在导出 (5-120) 时应用了 (5-92)。现在把 $\Psi_{j\Omega}^{JM}(\vec{r}', \hat{\rho}')$ 展开为

$$\psi_{i\Omega}^{JM}(\vec{r}', \hat{\rho}') = \sum_{i'\Omega'} r^{-1} \phi_{i'\Omega'}^J(r) Y_{i'\Omega'}(\hat{\rho}') \quad (5-121)$$

因为在旋转坐标系中 \vec{r}' 的极角为零, 所以 (5-121) 中不再出现与 \vec{r}' 有关的球谐函数, 把 (5-121) 代入 (5-120), 并利用 $Y_{i'\Omega'}(\hat{\rho}')$ 的正交关系, 有

$$\begin{aligned} & [d^2/dr^2 + K_j^2 - r^{-2} \{J(J+1) + j(j+1) - 2\Omega^2\}] \\ & \phi_{i\Omega}^J(r) + r^{-2} \lambda_+(J, \Omega) \lambda_-(j, \Omega) \phi_{i\Omega-1}^J(r) + r^{-2} \lambda_-(J, \Omega) \\ & \lambda_+(j, \Omega) \phi_{i\Omega+1}^J(r) = \sum_{i'\Omega'} \langle j, \Omega; J | u | i', \Omega'; J \rangle \\ & \phi_{i'\Omega'}^J(r) \end{aligned} \quad (5-122)$$

而其中

$$K_j^2 = \frac{2m}{\hbar^2} [E - j(j+1)\hbar^2/2\mu\rho^2] \quad (5-123)$$

$$\lambda_{\pm}(J, \Omega) = [J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)]^{1/2},$$

$$\lambda_{\pm}(j, \Omega) = [j(j+1) - \Omega(\Omega \pm 1)]^{1/2}$$

$$\begin{aligned} \langle j, \Omega; J | u | i', \Omega'; J \rangle &= \frac{2m}{\hbar^2} \int Y_{j\Omega}^*(\hat{\rho}') V(r, \omega) Y_{i'\Omega'} \\ & (\hat{\rho}') d\hat{\rho}' \end{aligned} \quad (5-124)$$

径向方程 (5-122) 的渐近解为

$$\begin{aligned} \phi_{i'\Omega'}^J(r) &\xrightarrow{r \rightarrow \infty} \delta_{i1'} \delta_{\Omega\Omega'} e^{-i[K_{i'}r - (J+i')\pi/2]} \\ &- (K_1/K_{i'})^{1/2} S_{i\Omega, i'\Omega'}^J e^{i[K_{i'}r - (J+i')\pi/2]} \end{aligned} \quad (5-125)$$

其中 $S_{j\Omega, j'\Omega'}$ 称为散射矩阵元，把 (5-121) 和 (5-125) 代入 (5-119)，就得到 $\Phi_j(\vec{r}, \hat{\rho})$ 的渐近解为

$$\begin{aligned} \Phi_j(\vec{r}, \hat{\rho}) & \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sum_{JM} \sum_{\Omega \Omega'} \sum_{j'} A_{j\Omega}^{JM} r^{-1} [\delta_{jj'} \delta_{\Omega \Omega'} \\ & e^{-i[K_j r - (J+j')\pi/2]} - (K_j/K_{j'})^{1/2} S_{j\Omega, j'\Omega'} \\ & e^{i[K_{j'} r - (J+j')\pi/2}] D_{M\Omega}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) Y_{j'\Omega'}(\hat{\rho}') \end{aligned} \quad (5-126)$$

现在考虑入射波的展开，固定坐标系中的球谐函数可以用旋转坐标系中的球谐函数表示为

$$\begin{aligned} \mathcal{Y}_{jl}^{JM}(\hat{r}, \hat{\rho}) &= \sum_{\Omega} D_{M\Omega}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) \mathcal{Y}_{j\Omega}^{JM}(\hat{r}', \hat{\rho}') = \sum_{\Omega} \\ & D_{M\Omega}^{j*}(\alpha, \beta, \gamma) \left(\frac{2l+1}{4\pi} \right)^{1/2} \langle j\Omega l 0 | J\Omega j l \rangle Y_{l\Omega}(\hat{\rho}') \end{aligned}$$

并且根据CG系数的对称关系和正交关系可以证明下列等式成立

$$\begin{aligned} & \sum_l (-1)^l (2l+1) \langle JMjl | jm_l 0 \rangle \langle j\Omega l 0 | J\Omega j l \rangle \\ & = (-1)^{J+l} (2J+1) \delta_{m, M} \delta_{-M\Omega} \\ & \sum_l (2l+1) \langle JMjl | jm_l 0 \rangle \langle j\Omega l 0 | J\Omega j l \rangle = (2J+1) \\ & \delta_{m, M} \delta_{M\Omega} \end{aligned}$$

这样，我们可以把入射波展开为

$$\begin{aligned} e^{iK_j r} Y_{jm_j}(\hat{\rho}) & \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sum_{JM} \sum_l \tilde{A}_{jl}^{JM} r^{-1} [e^{-i(K_j r - l\pi/2)} \\ & - e^{i(K_j r - l\pi/2)}] \langle JMjl | jm_l 0 \rangle \mathcal{Y}_{jl}^{JM}(\hat{r}, \hat{\rho}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \lim_{r \rightarrow \infty} \sum_{JM} \sum_{\Omega\Omega'} \sum_{i'} \tilde{B}_{i\Omega}^{JM} r^{-1} [\delta_{-M\Omega} \delta_{ii'} \delta_{\Omega\Omega'} e^{-i(K_i/K_{i'})^{1/2}} \\ & - (J+i')^{1/2} - (K_i/K_{i'})^{1/2} \delta_{M\Omega} \delta_{ii'} \delta_{\Omega\Omega'} e^{i(K_i/K_{i'})^{1/2}} \\ & - (J+i')^{1/2}] D_{M\Omega'}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) Y_{i'\Omega'}(\hat{\rho}') \quad (5-127) \end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned} \tilde{A}_{i\Omega}^{JM} &= [\pi(2l+1)]^{1/2} i^{l+1} K_i^{-1}, \quad \tilde{B}_{i\Omega}^{JM} = (2J+1) i^{J+1/2} \\ & (4K_i)^{-1} \delta_{m_i M} \end{aligned}$$

把(5-126)和(5-127)代入(5-97),可以得到

$$\begin{aligned} & \sum_{i'm_i'} f(jm_i, j'm_i' | r) Y_{i'm_i'}(\hat{\rho}) e^{iK_{i'}r} = \sum_{JM} \sum_{\Omega\Omega'} \sum_{i'} \\ & \{ [(A_{i\Omega}^{JM} - \delta_{-M\Omega} \tilde{B}_{i\Omega}^{JM} \delta_{ii'} \delta_{\Omega\Omega'} e^{i(J+i')^{1/2}} e^{-iK_{i'}r}) + \\ & [(\tilde{B}_{i\Omega}^{JM} \delta_{M\Omega} \delta_{ii'} \delta_{\Omega\Omega'} - A_{i\Omega}^{JM} S_{i\Omega, i'\Omega'}^J) (K_i/K_{i'})^{1/2} \\ & e^{-i(J+i')^{1/2}} e^{iK_{i'}r}] \} D_{M\Omega'}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) Y_{i'\Omega'}(\hat{\rho}') \end{aligned}$$

比较方程两边,可以得到

$$\begin{aligned} & \left\{ \sum_{JM} \sum_{\Omega\Omega'} \sum_{i'} (A_{i\Omega}^{JM} - \delta_{-M\Omega} \tilde{B}_{i\Omega}^{JM}) \delta_{ii'} \delta_{\Omega\Omega'} e^{i(J+i')^{1/2}} \right. \\ & \left. e^{-iK_{i'}r} D_{M\Omega'}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) Y_{i'\Omega'}(\hat{\rho}') = 0 \right. \\ & \left. \sum_{JM} \sum_{\Omega\Omega'} \sum_{i'} (\tilde{B}_{i\Omega}^{JM} \delta_{M\Omega} \delta_{ii'} \delta_{\Omega\Omega'} - A_{i\Omega}^{JM} S_{i\Omega, i'\Omega'}^J) (K_i/K_{i'} \right. \end{aligned}$$

$$K_{j'})^{1/2} e^{-i(1+i')\pi/2} D_{M\Omega'}^{j'*}(\alpha, \beta, \gamma) Y_{j'\Omega'}(\hat{\rho}') = \sum_{m_j'} \widetilde{A}_{j'\Omega'}^{j'M}$$

$$f(jm_j, j'm_j' | \hat{r}) Y_{j'm_j'}(\hat{\rho})$$

由第一式解出

$$A_{j'\Omega'}^{j'M} = \delta_{-M\Omega'} \widetilde{B}_{j'\Omega'}^{j'M} = (2J+1) i^{J+i+1} (2K_j)^{-1} \delta_{m_j, M} \delta_{-M\Omega'}$$

把 $A_{j'\Omega'}^{j'M}$ 代入第二式, 并利用

$$Y_{j'\Omega'}(\hat{\rho}') = \sum_{m_j'} D_{m_j', \Omega'}^{j'}(\alpha, \beta, \gamma) Y_{j'm_j'}(\hat{\rho})$$

从第二式可以得到

$$f(jm_j, j'm_j' | \hat{r}) = \sum_{JM} \sum_{\Omega\Omega'} i (2J+1) (2K_j K_{j'})^{-1/2} i^{-i'} \delta_{m_j, M} \delta_{M\Omega} [\delta_{ii'} \delta_{\Omega\Omega'} - S_{j'\Omega', j'\Omega'}^j] D_{M\Omega'}^{j'*}(\alpha, \beta, \gamma) D_{m_j', \Omega'}^{j'}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (5-128)$$

根据旋转矩阵元的对称关系和耦合规则, 有

$$D_{M\Omega'}^{j'*}(\alpha, \beta, \gamma) D_{m_j', \Omega'}^{j'}(\alpha, \beta, \gamma) = (-1)^{M-\Omega'} D_{-M-\Omega'}^{j'}(\alpha, \beta, \gamma) D_{m_j', \Omega'}^{j'}(\alpha, \beta, \gamma) = (-1)^{M-\Omega'} \sum_{l'} \langle J-M j' m_j' | l' -m_j' J j' \rangle \langle J-\Omega' j' \Omega' | l' 0 J j' \rangle D_{-m_j', 0}^{j'}(\alpha, \beta, \gamma)$$

根据CG系数的对称关系, 有

$$\langle J-M j' m_j' | l' -m_j' J j' \rangle \langle J-\Omega' j' \Omega' | l' 0 J j' \rangle = (-1)^{l'-m_j'} (-1)^{l'-\Omega'} \left(\frac{2l'+1}{2J+1} \right) \langle j' m_j' l' m_j' | JM j' l' \rangle \langle j' \Omega' l' 0 | J \Omega' j' l' \rangle$$

根据旋转矩阵元与球谐函数的关系，有

$$(-1)^{m_1'} D_{-m_1', 0}(\alpha, \beta, \gamma) = (-1)^{m_1'} Y_{l', -m_1'}(\hat{r}) = Y_{l', m_1'}(\hat{r})$$

把以上各式代入(5-128)，得到散射振幅表达式为

$$f(j m_1, j' m_1' | \hat{r}) = \sum_{JM} \sum_{\Omega \Omega'} \sum_{l'} i [\pi(2l'+1)]^{1/2} (K_i \cdot K_i')^{1/2} i^{-l'} \langle j' m_1' l' m_1' | j' l' JM \rangle \langle j' \Omega' l' 0 | j' l' J \Omega' \rangle \delta_{m_1 M} \delta_{M \Omega} [\delta_{l l'} \delta_{\Omega \Omega'} - S_{l \Omega, l' \Omega'}^j] Y_{l', m_1'}(\hat{r}) \quad (5-129)$$

上式中第一个CG系数是出射态在固定坐标系中的去耦合系数，而第二个CG系数是出射态在旋转坐标系中的耦合系数。在求和指标中，考虑到在散射振幅表达式中的 $\delta_{m_1 M}$ 、 $\delta_{M \Omega}$ 等因子，所以求和实际上是三重的，即 (J, Ω', l') 。

类似于(5-114)，微分散射截面为

$$d\sigma_{l l'} / d\Omega = (2j+1)^{-1} \sum_{m_1, -l}^l \sum_{m_1', -l'}^{l'} d\sigma_{l m_1, l' m_1'} / d\Omega \quad (5-130)$$

其中

$$d\sigma_{l m_1, l' m_1'} / d\Omega = K_i^{-2} |h_{l m_1, l' m_1'}(\theta, \varphi)|^2 \quad (5-131)$$

而有

$$f_{l m_1, l' m_1'}(\theta, \varphi) = i(K_i' K_i)^{-1/2} h_{l m_1, l' m_1'}(\theta, \varphi) \quad (5-132)$$

态-态散射截面为

$$\sigma_{l l'} = K_i^{-2} (2j+1)^{-1} \sum_{J_1} \sum_{M_1 \Omega_1} \sum_{J_2} \sum_{M_2 \Omega_2} |\delta_{l l'} \delta_{M \Omega'} - S_{l \Omega, l' \Omega'}^j|^2 \int G(J_1 M_1 \Omega_1; J_2 M_2 \Omega_2, j j' | \hat{r}) d\hat{r} \quad (5-133)$$

其中

$$G(J_1 M_1 \Omega'_1; J_2 M_2 \Omega'_2; jj' | \hat{r}) = \pi \sum_{l'_1 l'_2} \sum_{m_1 m_2} (2l'_1 + 1)^{1/2} (2l'_2 + 1)^{1/2} \langle j' m_1 l'_1 m_1 | j' l'_1 J_1 M_1 \rangle \langle j' \Omega'_1 l'_1 0 | j' l'_1 J_1 \Omega'_1 \rangle \delta_{m_1 M_1} \delta_{m_2 M_2} Y_{l'_1 m_1 l'_1}^*(\hat{r}) Y_{l'_2 m_2 l'_2}(\hat{r}) \quad (5-134)$$

可见求解态-态截面的关键是计算散射矩阵元 $S_{JM, j' \Omega'}$ ，这要求解耦合微分方程组 (5-122)。

5-5 振转激发

在这一节中，我们讨论原子A与双原子分子BC碰撞导致分子BC的振转激发的问题。由于对双原子分子来说，一般情况下，振动能级间隔比转动能级间隔大 10^2 倍，所以如果相对运动的平动能如果足以使分子的振动能级发生跃迁的话，一定伴随有转动能级的跃迁发生，这样从原则上讲，不存在纯粹的振动激发，所以使问题的处理更加复杂化了。振转激发的物理模型可以看成是一个质点与一个转动振子间的碰撞，图示如下

在固定坐标系中，我们选择分子BC的核间距作为内部坐标 $\vec{\rho}$ ，分子BC的质心到原子A的距离作为相对坐标 \vec{r} ，则体系的Hamilton算符为

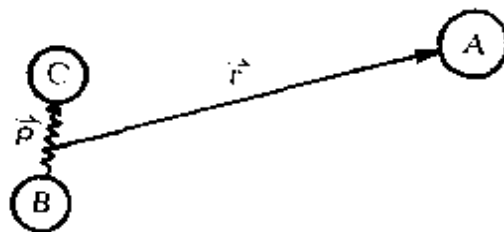


图 5-4 振转激发示意图

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2mr^2} + \frac{\hat{j}^2}{2\mu\rho^2} + V(\vec{r}, \vec{\rho}) \quad (5-135)$$

与转动激发Hamilton算符相比较，其中新出现的第二项代表内部坐标的径向运动，即分子BC的振动，另外相互作用势不仅与 \vec{r} 和 $\vec{\rho}$ 的取向有关，还与它们的大小有关。体系的波函数记为 $\Phi_{v,j}(\vec{r}, \vec{\rho})$ ，其中 v 和 j 分别标记入射波内态的振动和转动量子数，波函数满足Schrödinger方程

$$\hat{H}\Phi_{v,j}(\vec{r}, \vec{\rho}) = E\Phi_{v,j}(\vec{r}, \vec{\rho}) \quad (5-136)$$

这个方程的解应该满足的边界条件为

$$\Phi_{v,j}(\vec{r}, \vec{\rho}) \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \phi_{v,j}(\vec{\rho}) e^{iK_v j^2} + \sum_{v', j', m_{j'}} r^{-1} \phi_{v', j'}(\vec{\rho}) f(vj m_i, v' j' m_{j'} | \hat{r}) e^{iK_{v'} j'^2} \quad (5-137)$$

其中内态波函数为

$$\phi_{v,j}(\vec{\rho}) = \rho^{-1} \varphi_{v,j}(\rho) Y_{jm_j}(\hat{\rho}) \quad (5-138)$$

$\rho^{-1} \varphi_{v,j}(\rho)$ 是一非谐性振子的本征函数， $Y_{jm_j}(\hat{\rho})$ 是刚性转子本征函数，这表示分子的振动和转动的耦合是通过内部坐标的径向运动来实现的。振转激发比之于转动激发来说，只是内部坐标的径向运动被考虑到了。就其角度部分的运动而言，与转动激发相比是没有区别的，所以由(5-73)给出的对易关系仍然成立，我们可以把波函数 $\Phi_{v,j}(\vec{r}, \vec{\rho})$ 展开为

$$\Phi_{v,j}(\vec{r}, \vec{\rho}) = \sum_{JM} A_{v,j}^{JM} \Psi_{JM}(\vec{r}, \vec{\rho}) \quad (5-139)$$

而其中

$$\Psi_{jM}^{JM}(\vec{r}, \vec{\rho}) = \sum_{j'l'l'} r^{-1} \phi_{j'l'l'}^{JM}(r) \chi_{j'l'l'}^{JM}(\hat{r}, \vec{\rho}) \quad (5-140)$$

$$\chi_{j'l'l'}^{JM}(\hat{r}, \vec{\rho}) = \rho^{-1} \varphi_{j'l'l'}(\rho) \mathcal{Y}_{j'l'l'}^{JM}(\hat{r}, \hat{\rho}) \quad (5-141)$$

其中 $\chi_{j'l'l'}^{JM}(\hat{r}, \vec{\rho})$ 满足方程

$$\hat{H}_0 \chi_{j'l'l'}^{JM}(\hat{r}, \vec{\rho}) = E_{j,l} \chi_{j'l'l'}^{JM}(\hat{r}, \vec{\rho}) \quad (5-142)$$

而有

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{\hat{j}^2}{2\mu\rho^2} + V_0(\vec{\rho})$$

$V_0(\vec{\rho})$ 是相互作用势中仅与内部坐标有关的部分, 即

$$V(\vec{r}, \vec{\rho}) = V_0(\vec{\rho}) + V_1(\vec{r}, \vec{\rho})$$

这种势能的分离形式由渐近条件确定, 即有

$$\begin{cases} V_1(\vec{r}, \vec{\rho}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0 \\ V(\vec{r}, \vec{\rho}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} V_0(\vec{\rho}) \end{cases}$$

在振转激散发射中, 总角动量 J 和分量 M 守恒的波函数 $\Psi_{jM}^{JM}(\vec{r}, \vec{\rho})$ 满足 Schrödinger 方程

$$\hat{H} \Psi_{jM}^{JM}(\vec{r}, \vec{\rho}) = E \Psi_{jM}^{JM}(\vec{r}, \vec{\rho}) \quad (5-143)$$

把 (5-140) 代入 (5-143), 可以得到相对运动波函数所满足的径向方程

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - K_{v_i}^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \phi_{v_i l}^J(r) = \sum_{v' j' l'} \langle v j l; J | u | v' j' l'; J \rangle \Psi_{v' j' l'}^J(r) \quad (5-144)$$

在导出上式时应用了(5-142)以及球谐函数的正交关系, 而式中

$$K_{v_i}^2 = 2m(E - E_{v_i})/\hbar^2 \quad (5-145)$$

$$\langle v j l; J | u | v' j' l'; J \rangle = \frac{2m}{\hbar^2} \int \int \chi_{v_i l}^{JM*}(\hat{r}, \vec{\rho}) V_1(\vec{r}, \vec{\rho}) \chi_{v' j' l'}^{JM}(\hat{r}, \vec{\rho}) d\hat{r} d\vec{\rho} \quad (5-146)$$

把(5-141)代入(5-146), 有

$$\int \int \chi_{v_i l}^{JM*}(\hat{r}, \vec{\rho}) V_1(\vec{r}, \vec{\rho}) \chi_{v' j' l'}^{JM}(\hat{r}, \vec{\rho}) d\hat{r} d\vec{\rho} = \int \int \int \varphi_{v_i}^*(\rho) \chi_{j l}^{JM*}(\hat{r}, \hat{\rho}) V_1(\vec{r}, \vec{\rho}) \varphi_{v' j' l'}(\rho) \chi_{j' l'}^{JM}(\hat{r}, \hat{\rho}) d\rho d\hat{r} d\hat{\rho}$$

利用Legendre多项式可以把相互作用势展开为

$$V_1(\vec{r}, \vec{\rho}) = \sum_{\lambda} v_{\lambda}(r, \rho) P_{\lambda}(\hat{r}, \hat{\rho})$$

则(5-146)可以写成

$$\langle v j l; J | u | v' j' l'; J \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\lambda} \int \varphi_{v_i}^*(\rho) v_{\lambda}(r, \rho) \varphi_{v' j' l'}(\rho) d\rho \langle j l; J | P_{\lambda}(\hat{r}, \hat{\rho}) | j' l'; J \rangle \quad (5-147)$$

其中

$$\langle j l; J | P_\lambda(\hat{r} \cdot \hat{\rho}) | j' l'; J \rangle = \int \int \mathcal{Y}_{j l}^{j M*}(\hat{r}, \hat{\rho}) P_\lambda(\hat{r} \cdot \hat{\rho}) \mathcal{Y}_{j' l'}^{j M}(\hat{r}, \hat{\rho}) d\hat{r} d\hat{\rho} \quad (5-148)$$

根据球谐函数的加法公式，有

$$P_\lambda(\hat{r} \cdot \hat{\rho}) = \sum_{m_\lambda} \left(\frac{4\pi}{2\lambda+1} \right) Y_{\lambda m_\lambda}^*(\hat{r}) Y_{\lambda m_\lambda}(\hat{\rho})$$

根据角动量耦合关系，有

$$\begin{aligned} \mathcal{Y}_{j l}^{j M*}(\hat{r}, \hat{\rho}) &= \sum_{m_j m_l} \langle j m_j l m_l | J M j l \rangle Y_{j m_j}^*(\hat{\rho}) Y_{l m_l}(\hat{r}) \\ \mathcal{Y}_{j' l'}^{j M}(\hat{r}, \hat{\rho}) &= \sum_{m_{j'} m_{l'}} \langle j' m_{j'} l' m_{l'} | J M j' l' \rangle Y_{j' m_{j'}}(\hat{\rho}) \\ &\quad Y_{l' m_{l'}}(\hat{r}) \end{aligned}$$

根据球谐函数的对称关系，有

$$Y_{\lambda m_\lambda}(\hat{r}) = (-1)^{m_\lambda} Y_{\lambda -m_\lambda}(\hat{r})$$

把以上各式代入(5-148)，得到

$$\begin{aligned} \langle j l; J | P_\lambda(\hat{r} \cdot \hat{\rho}) | j' l'; J \rangle &= \sum_{m_\lambda} (-1)^{m_\lambda} \left(\frac{4\pi}{2\lambda+1} \right) \\ &\quad \sum_{m_j m_l} \sum_{m_{j'} m_{l'}} \langle j m_j l m_l | J M j l \rangle \langle j' m_{j'} l' m_{l'} | J M j' l' \rangle \\ &\quad \int Y_{j m_j}^*(\hat{r}) Y_{\lambda -m_\lambda}(\hat{r}) Y_{l' m_{l'}}(\hat{r}) d\hat{r} \int Y_{j m_j}^*(\hat{\rho}) Y_{\lambda m_\lambda}(\hat{\rho}) \\ &\quad Y_{j' m_{j'}}(\hat{\rho}) d\hat{\rho} \quad (5-149) \end{aligned}$$

根据三个球谐函数积分的Gaunt积分表达式，有

$$\int Y_{l m_l}^*(\hat{r}) Y_{\lambda - m_\lambda}(\hat{r}) Y_{l' m_{l'}}(\hat{r}) d\hat{r} = (-1)^{-m_\lambda + m_{l'}} \cdot [(2l + 1)(2\lambda + 1)(2l' + 1)/4\pi]^{1/2} \begin{pmatrix} l & \lambda & l' & & & \\ & & & l & \lambda & l' \\ 0 & 0 & 0 & -m_l & -m_\lambda & m_{l'} \end{pmatrix}$$

$$\int Y_{j m_j}^*(\hat{\rho}) Y_{\lambda m_\lambda}(\hat{\rho}) Y_{j' m_{j'}}(\hat{\rho}) d\hat{\rho} = (-1)^{m_\lambda + m_{j'}} \cdot [(2j + 1)(2\lambda + 1)(2j' + 1)/4\pi]^{1/2} \begin{pmatrix} j & \lambda & j' & & & \\ & & & j & \lambda & j' \\ 0 & 0 & 0 & -m_j & m_\lambda & m_{j'} \end{pmatrix}$$

根据CG系数与3-j符号的关系，并利用CG系数的对称关系，有

$$\begin{aligned} & \begin{pmatrix} j & \lambda & j' \\ -m_j & m_\lambda & m_{j'} \end{pmatrix} = (-1)^{j-l-m_{j'}} (2j'+1)^{-1/2} \langle j-m_j \lambda m_\lambda | j' - m_{j'} j \lambda \rangle \\ & \langle j' - m_{j'} j \lambda \rangle = (-1)^{j-l-m_{j'}} (2j'+1)^{-1/2} (-1)^{\lambda+m_\lambda} \\ & \left(\frac{2j'+1}{2j+1} \right)^{1/2} \langle j' m_{j'} \lambda m_\lambda | j m_j j' \lambda \rangle \\ & \begin{pmatrix} l & \lambda & l' \\ -m_l & -m_\lambda & m_{l'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda & l & l' \\ m_\lambda & m_l & -m_{l'} \end{pmatrix} = (-1)^{\lambda-l+m_{l'}} (2l'+1)^{-1/2} \langle \lambda m_\lambda l m_l | l' m_{l'} \lambda l \rangle \langle j' m_{j'} l' m_{l'} | JM j' l' \rangle = \\ & (-1)^{j'+l'-l} \langle l' m_{l'} j' m_{j'} | JM l' j' \rangle \end{aligned}$$

根据Racah系数和CG系数的关系，有

$$R(j' \lambda l J; j l') = \sum_{m_j m_{j'}} \sum_{m_\lambda} \sum_{m_l m_{l'}} \langle j' m_{j'} \lambda m_\lambda | j m_j j' \lambda \rangle \langle j m_j l m_l | JM j l \rangle \langle \lambda m_\lambda l m_l | l' m_{l'} \lambda l \rangle \langle l' m_{l'} j' m_{j'} | JM l' j' \rangle$$

根据Racah系数与6-j符号的关系, 有

$$R(j' \lambda l J; j l') = (-1)^{j' + l + J} (2j+1)^{1/2} (2l'+1)^{1/2} \begin{Bmatrix} j' & \lambda & j \\ l & J & l' \end{Bmatrix}$$

把以上结果代入 (5-149), 得

$$\langle j l; J | P_1(\hat{r} \cdot \hat{\rho}) | j' l'; J \rangle = (-1)^{j+l'} [(2l+1)(2l'+1)(2j+1)(2j'+1)]^{1/2} \begin{Bmatrix} j' & \lambda & j \\ l & J & l' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j & \lambda & j' \\ l & \lambda & l' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l & \lambda & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l & \lambda & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{Bmatrix} \quad (5-150)$$

代入 (5-147) 就可以得到耦合微分方程组 (5-144) 中势能矩阵元的表达式。(5-144) 的渐近解为

$$\phi_{v, l, l'}^J(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \delta_{v, v'} \delta_{l, l'} \delta_{l, l'} e^{-i(K_{v, l'} r - l' \pi / 2)} - (K_{v, l} / K_{v, l'})^{1/2} S_{v, l, v', l'}^J e^{i(K_{v, l'} r - l' \pi / 2)} \quad (5-151)$$

其中 $S_{v, l, v', l'}^J$ 称为散射矩阵元, 把 (5-140) 和 (5-151) 代入 (5-139), 就得到 $\Phi_{v, l}(\vec{r}, \vec{\rho})$ 的渐近解

$$\Phi_{v, l}(\vec{r}, \vec{\rho}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sum_{JM} \sum_{v' l'} A_{v' l'}^{JM} r^{-1} [\delta_{v, v'} \delta_{l, l'} \delta_{l, l'} e^{-i(K_{v, l'} r - l' \pi / 2)} - (K_{v, l} / K_{v, l'})^{1/2} S_{v, l, v', l'}^J e^{i(K_{v, l'} r - l' \pi / 2)}] \chi_{v' l'}^M(\hat{r}, \vec{\rho}) \quad (5-152)$$

我们把入射波展开为

$$\begin{aligned}
e^{iK_{v,i}z}\Phi_{v,i}(\vec{\rho}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sum_l \tilde{A}_{v,i,l}^{JM} r^{-1} [e^{-i(K_{v,i}r - l\pi/2)} - \\
e^{i(K_{v,i}r - l\pi/2)}] \rho^{-1} \varphi_{v,i}(\rho) Y_{l0}(\hat{r}) Y_{lm_j}(\hat{\rho}) \\
\xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sum_{JM} \sum_{v',i',l'} \tilde{B}_{v',i',l'}^{JM} r^{-1} [\delta_{v,v'} \delta_{ii'} \delta_{ll'} e^{-i \\
(K_{v',i'}r - l'\pi/2)} - (K_{v,i}/K_{v',i'})^{1/2} \delta_{v,v'} \delta_{ii'} \delta_{ll'} e^{i(K_{v',i'}r \\
- l'\pi/2)}] \chi_{v',i',l'}^{JM}(\hat{r}, \vec{\rho}) \quad (5-153)
\end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned}
\tilde{A}_{v,i,l}^{JM} = [\pi(2l+1)]^{1/2} i^{l+1} K_{v,i}^{-1}; \quad \tilde{B}_{v',i',l'}^{JM} = \tilde{A}_{v',i',l'}^{JM} \langle JMjl | \\
jm_j l 0 \rangle
\end{aligned}$$

把(5-152)和(5-153)代入(5-137), 得

$$\begin{aligned}
\sum_{v',i',m_j'} f(vjm_j; v'j'm_j' | \hat{r}) \Phi_{v',i'}(\vec{\rho}) e^{iK_{v',i'}r} = \sum_{JM} \\
\sum_{v',i',l'} \{ [(A_{v',i',l'}^{JM} - \tilde{B}_{v',i',l'}^{JM}) \delta_{v,v'} \delta_{ii'} \delta_{ll'} e^{-i(K_{v',i'}r - l'\pi/2)}] \\
+ [(\tilde{B}_{v',i',l'}^{JM} \delta_{v,v'} \delta_{ii'} \delta_{ll'} - A_{v',i',l'}^{JM} S_{v',i',l'}^J) (K_{v,i}/K_{v',i'})^{1/2} \\
e^{i(K_{v',i'}r - l'\pi/2)}] \} \chi_{v',i',l'}^{JM}(\hat{r}, \vec{\rho})
\end{aligned}$$

比较方程两边, 可以得到

$$A_{v,i,l}^{JM} = \tilde{B}_{v,i,l}^{JM} = [\pi(2l+1)]^{1/2} i^{l+1} K_{v,i}^{-1} \langle JMjl | jm_j l 0 \rangle$$

利用

$$\begin{aligned} \chi_{v j m_j l l'}^M(\hat{r}, \hat{\rho}) &= \rho^{-1} \varphi_{v j l'}(\rho) \chi_{j' m_{j'} l'}^M(\hat{r}, \hat{\rho}) = \rho^{-1} \varphi_{v j l'} \\ &(\rho) \sum_{m_{j'}} \sum_{m_{l'}} \langle j' m_{j'} l' m_{l'} | JM j' l' \rangle Y_{j' m_{j'}}(\hat{\rho}) Y_{l' m_{l'}}(\hat{r}) \\ &= \sum_{m_{j'}} \sum_{m_{l'}} \langle j' m_{j'} l' m_{l'} | JM j' l' \rangle \Phi_{v j l'}(\hat{\rho}) Y_{l' m_{l'}}(\hat{r}) \end{aligned}$$

可以得到散射振幅的表达式

$$\begin{aligned} f(v j m_j; v' j' m_{j'} | \hat{r}) &= \sum_{JM} \sum_{ll'} \sum_{m_{j'}} i [\pi(2l+1)]^{1/2} (K_{v j} \\ &K_{v' j'})^{-1/2} i^{l-l'} \langle JM j l | j m_j l 0 \rangle \langle j' m_{j'} l' m_{l'} | JM j' l' \rangle \\ &[\delta_{v v'} \delta_{j j'} \delta_{l l'} - S_{v j l, v' j' l'}^J] Y_{l' m_{l'}}(\hat{r}) \quad (5-154) \end{aligned}$$

上式的求和指标中，由于有 $M = m_j = m_{j'} + m_{l'}$ 的关系，所以实际上求和是三重的 (J, l, l') 。而 l 和 l' 的求和取值必须满足三角形关系。振转激发的微分散射截面为

$$d\sigma_{v j, v' j'} / d\Omega = (2j+1)^{-1} \sum_{m_j} \sum_{m_{j'}} d\sigma_{v j m_j, v' j' m_{j'}} / d\Omega \quad (5-155)$$

而

$$d\sigma_{v j m_j, v' j' m_{j'}} / d\Omega = K_{v j}^{-2} |g_{v j m_j, v' j' m_{j'}}(\theta, \varphi)|^2 \quad (5-156)$$

$f_{v j m_j, v' j' m_{j'}}(\theta, \varphi)$ 与 $g_{v j m_j, v' j' m_{j'}}(\theta, \varphi)$ 的关系为

$$f_{v j m_j, v' j' m_{j'}}(\theta, \varphi) = i (K_{v j} K_{v' j'})^{1/2} g_{v j m_j, v' j' m_{j'}}(\theta, \varphi) \quad (5-157)$$

态-态散射截面为

$$\sigma_{v j, v' j'} = K_{v j}^{-2} (2j+1)^{-1} \sum_{J_1} \sum_{l_1 l_1'} \sum_{J_2} \sum_{l_2 l_2'}$$

$$i^{-l_1+l_2} |l_1^{-l_1} l_2^{-l_2}| \delta_{v v'} \delta_{j j'} \delta_{M M'} = S_{j j', v v', M M'}^l \int F(J_1 l_1 l_1'; J_2 l_2 l_2'; j j' | \hat{r}) d\hat{r} \quad (5-158)$$

其中 $F(J_1 l_1 l_1'; J_2 l_2 l_2'; j j' | \hat{r})$ 由 (5-196) 定义。

下面考虑在转动坐标系中，旋转激发问题的处理。与前节转动激发的讨论相同，我们旋转坐标系使得 z' 轴与 \vec{r} 相重合，并且使 $\vec{\rho}$ 位于 $x' z'$ 平面之内。这样，在旋转坐标系中，Hamilton算符表达式为

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho} \right) \\ & + \frac{1}{2mr^2} (\hat{J}^2 + \hat{j}^2 - 2\hat{J}_z \hat{j}_z - \hat{J}_+ \hat{j}_- - \hat{J}_- \hat{j}_+) + \frac{\hat{j}^2}{2\mu\rho^2} + \\ & V(\vec{r}', \hat{\rho}') \end{aligned} \quad (5-159)$$

而波函数 $\Phi_{v, j}(\vec{r}, \vec{\rho})$ 可以用旋转坐标系中总角动量及其分量守恒的波函数 $\Psi_{v, j \Omega}^{JM}(\vec{r}, \vec{\rho})$ 展开为

$$\Phi_{v, j}(\vec{r}, \vec{\rho}) = \sum_{JM} \sum_{\Omega} A_{v, j \Omega}^{JM} D_{M \Omega}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) \Psi_{v, j \Omega}^{JM}(\vec{r}', \vec{\rho}') \quad (5-160)$$

其中 Ω 是总角动量 J 和转动角动量 j 在旋转坐标系中 z' 轴上的投影量子数。把 (5-159) 和 (5-160) 代入 Schrödinger 方程 (5-136)，则可以得到 $\Psi_{v, j \Omega}^{JM}(\vec{r}', \vec{\rho}')$ 所满足的方程为

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\Omega, \Omega+1} \Psi_{v, j \Omega+1}^{JM}(\vec{r}', \vec{\rho}') &= \hat{H}_{\Omega, \Omega} \Psi_{v, j \Omega}^{JM}(\vec{r}', \vec{\rho}') + \hat{H}_{\Omega, \Omega-1} \\ \Psi_{v, j \Omega-1}^{JM}(\vec{r}', \vec{\rho}') &= 0 \end{aligned} \quad (5-161)$$

其中

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\Omega, \Omega} &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{\hbar^2}{2mr^2} [J(J+1) + \hat{j}^2 - 2\Omega^2] + \frac{\hat{j}^2}{2\mu\rho^2} \\ &+ V(\vec{r}', \vec{\rho}') - E \\ \hat{H}_{\Omega, \Omega \pm 1} &= -\frac{\hbar^2}{2mr^2} [J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)]^{1/2} \hat{j}_{\mp} \end{aligned}$$

我们把波函数 $\Psi_{v, i \Omega}^{JM}(\vec{r}', \vec{\rho}')$ 展开为

$$\Psi_{v, i \Omega}^{JM}(\vec{r}', \vec{\rho}') = \sum_{v', i' \Omega'} r^{-1} \psi_{v', i' \Omega'}^{JM}(\tau) \chi_{v', i' \Omega'}^{JM}(\hat{r}', \vec{\rho}') \quad (5-162)$$

其中

$$\chi_{v', i' \Omega'}^{JM}(\hat{r}', \vec{\rho}') \rho^{-1} \varphi_{v', i'}(\rho) Y_{i' \Omega'}(\hat{\rho}') \quad (5-163)$$

且满足本征方程

$$\hat{H}_0 \chi_{v, i \Omega}^{JM}(\hat{r}', \vec{\rho}') = E_{v, i} \chi_{v, i \Omega}^{JM}(\hat{r}', \vec{\rho}') \quad (5-164)$$

而

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho^2 \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{\hat{j}^2}{2\mu\rho^2} + V_0(\vec{\rho}')$$

与转动激发情况相同, 在旋转坐标系中, 由于 \vec{r}' 的极角为零, 所以 $\Psi_{v, i \Omega}^{JM}(\vec{r}', \vec{\rho}')$ 的展开表达式中不出现与 \vec{r}' 的角度部分有关的球谐函数。

把 (5-162) 代入 (5-161) 就得到相对坐标所满足的径

向方程为

$$\begin{aligned} & \left[d^2/dr^2 + K_{v,i}^2 - r^{-2} \{J(J+1) + j(j+1) - 2\Omega^2\} \right] \\ & \phi_{v,i\Omega}^J(r) + r^{-2} \lambda_+(J, \Omega) \lambda_-(j, \Omega) \phi_{v,i\Omega-1}^J(r) + r^{-2} \lambda_-(J, \\ & \Omega) \lambda_+(j, \Omega) \phi_{v,i\Omega+1}^J(r) = \sum_{v' j' \Omega'} \langle v j \Omega; J | u | v' j' \Omega'; J \rangle \\ & \phi_{v' j' \Omega'}^J(r) \end{aligned} \quad (5-165)$$

其中

$$\begin{aligned} & K_{v,i}^2 = 2m(E - K_{v,i})/\hbar^2 \\ & \lambda_{\pm}(J, \Omega) = [J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)]^{1/2} \\ & \lambda_{\pm}(j, \Omega) = [j(j+1) - \Omega(\Omega \pm 1)]^{1/2} \\ & \langle v j \Omega; J | u | v' j' \Omega'; J \rangle = \frac{2m}{\hbar^2} \int \int \varphi_{v,i}^*(\rho) Y_{J\Omega}^*(\hat{\rho}') \\ & V_1(\vec{r}', \vec{\rho}') \varphi_{v',i'}(\rho) Y_{J'\Omega'}(\hat{\rho}') d\rho d\hat{\rho}' \end{aligned} \quad (5-166)$$

利用Legendre多项式展开势能函数，有

$$V_1(\vec{r}', \vec{\rho}') = \sum_{\lambda} v_{\lambda}(r, \rho) P_{\lambda}(\cos\omega)$$

代入(5-166)，得

$$\begin{aligned} \langle v j \Omega; J | u | v' j' \Omega'; J \rangle &= \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{\lambda} \int \varphi_{v,i}^*(\rho) v_{\lambda}(r, \rho) \\ & \varphi_{v',i'}(\rho) d\rho \langle j \Omega; J | P_{\lambda}(\cos\omega) | j' \Omega'; J \rangle \end{aligned} \quad (5-167)$$

根据Legendre多项式与球谐函数的关系，有

$$P_l(\cos\theta) = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right)^{1/2} Y_{l0}(\theta, \varphi)$$

代入 (5-167), 并利用球谐函数的Gaunt积分公式, 得到

$$\begin{aligned} \langle j\Omega; J | P_2(\cos\omega) | j'\Omega'; J \rangle &= \int Y_{j\Omega}^*(\hat{\rho}') Y_{\lambda\lambda}(\hat{\rho}') \\ & Y_{j'\Omega'}(\hat{\rho}') d\hat{\rho}' = (-1)^{\Omega'} [(2j+1)(2j'+1)]^{1/2} \\ & \begin{pmatrix} j & \lambda & j' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j & \lambda & j' \\ -\Omega & 0 & \Omega' \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (5-168)$$

与前面在固定坐标系中关于势能矩阵元的处理相比较, 选用旋转坐标系计算被大大地简化了。

径向方程 (5-165) 的渐近解为

$$\begin{aligned} \phi_{j\Omega}^I(r) &\xrightarrow{r \rightarrow \infty} \delta_{\nu\nu'} \delta_{jj'} \delta_{\Omega\Omega'} e^{-i[K_{\nu'} j' r - (J+j')\pi/2]} - \\ & (K_{\nu i}/K_{\nu' j'})^{1/2} S_{\nu i \Omega, \nu' j' \Omega'}^I e^{i[K_{\nu'} j' r - (J+j')\pi/2]} \end{aligned} \quad (5-169)$$

其中 $S_{\nu i \Omega, \nu' j' \Omega'}^I$ 称为散射矩阵元, 把 (5-162) 和 (5-169) 代入 (5-160), 就可得到 $\Phi_{\nu i}(\vec{r}', \vec{\rho}')$ 的渐近解

$$\begin{aligned} \Phi_{\nu i}(\vec{r}', \vec{\rho}') &\xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sum_{JM\Omega} \sum_{j'j'\Omega'} A_{\nu' j' \Omega}^{JM} r^{-1} [\delta_{\nu\nu'} \delta_{jj'} \delta_{\Omega\Omega'} e^{-i} \\ & [K_{\nu'} j' r - (J+j')\pi/2]} - (K_{\nu i}/K_{\nu' j'})^{1/2} S_{\nu i \Omega, \nu' j' \Omega'}^I e^{i} \\ & [K_{\nu'} j' r - (J+j')\pi/2]} D_{M\Omega'}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma) \chi_{\nu' j' \Omega'}^{JM}(\hat{r}', \hat{\rho}') \end{aligned} \quad (5-170)$$

我们把入射波展开为

$$e^{iK_{\nu i} r} \Phi_{\nu i}(\vec{\rho}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sum_{JM} \sum_I \tilde{A}_{\nu i}^{JM} r^{-1} [e^{-i(K_{\nu i} r - l\pi/2)} - e^{i}$$

$$e^{iK_{\nu} r^{-1/2}}] \langle JMjl | jm, l0 \rangle \rho^{-1} \phi_{\nu, l} \mathcal{Y}_{jl}^{JM}(\hat{r}, \hat{\rho}) \quad (5-171)$$

考虑到在旋转坐标系中, 有

$$\mathcal{Y}_{jl}^{JM}(\hat{r}, \hat{\rho}) = \sum_{\Omega} D_{M\Omega}^{JM*}(\alpha, \beta, \gamma) \left(\frac{2l+1}{4\pi} \right)^{1/2} \\ \langle j\Omega l0 | J\Omega j l \rangle Y_{j\Omega}(\hat{\rho}')$$

所以 (5-171) 可以写成

$$e^{iK_{\nu} r^2} \phi_{\nu, l}(\vec{\rho}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sum_{JM} \sum_{\nu' j' l'} \tilde{B}_{\nu' j' l'}^{JM} r^{-1} [\delta_{\nu\nu'} \delta_{jj'} \delta_{\Omega\Omega'} e^{-i} \\ e^{iK_{\nu'} j' r - (J+j') \pi / 2}] - (K_{\nu l} / K_{\nu' j' l'})^{1/2} \delta_{\nu\nu'} \delta_{jj'} \delta_{\Omega\Omega'} e^{i} \\ e^{iK_{\nu'} j' r - (J+j') \pi / 2}] D_{M\Omega}^{JM*}(\alpha, \beta, \gamma) \chi_{\nu' j' l'}^{JM}(\hat{r}', \hat{\rho}') \quad (5-172)$$

其中

$$\tilde{A}_{\nu' j' l'}^{JM} = [\pi(2l+1)]^{1/2} i^{l+1} K_{\nu, l}^{-1}$$

$$\tilde{B}_{\nu' j' l'}^{JM} = (2J+1) i^{J+j-1} (4K_{\nu, l})^{-1} \delta_{m, M} \delta_{\Omega M}$$

把 (5-170) 和 (5-172) 代入 (5-137), 可以得到

$$\sum_{\nu' j' l'} f(\nu j m_l; \nu' j' m_{l'} | \hat{r}) \phi_{\nu' j' l'}(\vec{\rho}) e^{iK_{\nu'} j' r} = \sum_{JM} \sum_{\Omega\Omega'} \\ \sum_{\nu' j' l'} \{ [(\tilde{A}_{\nu' j' l'}^{JM} - \tilde{B}_{\nu' j' l'}^{JM}) \delta_{\nu\nu'} \delta_{jj'} \delta_{\Omega\Omega'} e^{i(J+j') \pi / 2} e^{-iK_{\nu'} j' r} \\ + [(\tilde{B}_{\nu' j' l'}^{JM} \delta_{\nu\nu'} \delta_{jj'} \delta_{\Omega\Omega'} - \tilde{A}_{\nu' j' l'}^{JM} S_{\nu' j' l'}^J)] (K_{\nu, l} /$$

$$K_{v' l'})^{1/2} e^{-i(J+l')\pi/2} e^{iK_{v' l'}\tau'} \} D_{M \Omega'}^{J*}(\alpha, \beta, \gamma)$$

$$\chi_{v' l'}^{JM}(\hat{r}', \hat{\rho}')$$

比较方程两边，有

$$A_{v' l'}^{JM} = \tilde{B}_{v' l'}^{JM} = (2J+1) i^{J+l'+1} (4K_{v' l'})^{-1} \delta_{m l M} \delta_{\Omega M}$$

利用

$$Y_{l' m'}(\hat{\rho}') = \sum_{m_j'} D_{\Omega' m_j'}^{l'}(\alpha, \beta, \gamma) Y_{l' m_j'}(\hat{\rho})$$

可得

$$\chi_{v' l'}^{JM}(\hat{r}', \vec{\rho}') = \rho^{-1} \varphi_{v' l'}(\rho) Y_{l' m'}(\hat{\rho}') = \sum_{m_j'}$$

$$D_{\Omega' m_j'}^{l'}(\alpha, \beta, \gamma) \rho^{-1} \varphi_{v' l'}(\rho) Y_{l' m_j'}(\hat{\rho}) = \sum_{m_j'}$$

$$D_{\Omega' m_j'}^{l'}(\alpha, \beta, \gamma) \phi_{v' l'}(\vec{\rho})$$

因此可以得到

$$f(v j m_l; v' j' m_{l'} | \hat{r}) = \sum_{JM} \sum_{\Omega \Omega'} i (2J+1) (2K_{v' l'})^{-1/2}$$

$$i^{l'-l'} \delta_{m l M} \delta_{\Omega M} [\delta_{v v'} \delta_{j j'} \delta_{\Omega \Omega'} - S_{v' l' \Omega' v l \Omega}^{J*}] D_{M \Omega'}^{J*}(\alpha, \beta,$$

$$\gamma) D_{\Omega' m_{l'}}^{l'}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (5-173)$$

利用旋转矩阵元的对称关系和耦合规则，以及 CG 系数的对称关系和旋转矩阵元与球谐函数的关系，并且考虑到球谐函数的对称关系，最后得出散射振幅的表达式为

$$f(v j m_l; v' j' m_{l'} | \hat{r}) = \sum_{JM} \sum_{\Omega \Omega'} \sum_{l'} i [\pi(2l'+1)]^{1/2} (K_{v' l'})$$

$$\begin{aligned}
& K_{v', l'} \rangle^{-1/2} i^{j-j'} \langle j' m_{j'} l' m_{l'} | JM j' l' \rangle \langle j' \Omega' l' 0 | j' l' \\
& J \Omega' \rangle \delta_{m_j M} \delta_{\Omega M} [\delta_{v, v'} \delta_{j, j'} \delta_{\Omega, \Omega'} - S_{v, j \Omega, v', j' \Omega'}^J] Y_{l' m_{l'}}(\hat{r}) \\
& \qquad \qquad \qquad (5-174)
\end{aligned}$$

在上式的求和指标中，由于因子 $\delta_{m_j M}$, $\delta_{\Omega M}$ 的缘故，所以实际求和是三重的 (J, l', Ω') ，而 J 和 l' 的求和必须满足角动量耦合关系。振转激发的微分散射截面为

$$d\sigma_{v, j, v', j'} / d\Omega = (2j+1)^{-1} \sum_{m_j} \sum_{m_{j'}} d\sigma_{v, j m_j, v', j' m_{j'}} / d\Omega \quad (5-175)$$

而有

$$d\sigma_{v, j m_j, v', j' m_{j'}} / d\Omega = K_{v, j}^{-2} |h_{v, j m_j, v', j' m_{j'}}(\theta, \varphi)|^2 \quad (5-176)$$

其中

$$\begin{aligned}
& f_{v, j m_j, v', j' m_{j'}}(\theta, \varphi) = i(K_{v', j'} / K_{v, j})^{-1/2} h_{v, j m_j, v', j' m_{j'}} \\
& (\theta, \varphi) \qquad \qquad \qquad (5-177)
\end{aligned}$$

态-态散射截面为

$$\begin{aligned}
& \sigma_{v, j, v', j'} = K_{v, j}^{-2} (2j+1)^{-1} \sum_{J_1 M_1 \Omega_1} \sum_{J_2 M_2 \Omega_2} \sum_{l_1} \sum_{l_2} |\delta_{v, v'} \delta_{j, j'} \\
& \delta_{M \Omega'} - S_{v, j M, v', j' \Omega'}^J|^2 \int G(J_1 M_1 \Omega_1'; J_2 M_2 \Omega_2'; j j' | \hat{r}) d\hat{r} \\
& \qquad \qquad \qquad (5-178)
\end{aligned}$$

其中 $G(J_1 M_1 \Omega_1'; J_2 M_2 \Omega_2'; j j' | \hat{r})$ 由 (5-134) 定义。为了计算出散射截面，关键是计算出散射矩阵元 $S_{v, j M, v', j' \Omega'}^J$ ，这需要求解耦合微分方程组 (5-165)。

在本章结束之前，我们简略地讨论在固定坐标系中和在

旋转坐标系中处理激发散射问题的关系。因为态-态散射截面是一可测物理量，它不会由于坐标系的选择不同而改变，所以在两种不同的坐标系中处理激发散射问题实际上是等价的。在固定坐标系中的分波波函数 $\psi_{lM}^{JM}(\vec{r}, \vec{\rho})$ 和在旋转坐标系中的分波波函数 $\psi_{l'M'}^{J'M'}(\vec{r}', \vec{\rho}')$ 可以通过一个么正变换相联系。最大的区别是在固定坐标系中，我们用轨道角动量量子数 l 来标记波函数，而在旋转坐标系中，我们是用总角动量的 z 分量量子数 Ω 来标记波函数。

然而在实际的应用中，两种方法并不是同样的方便。由于对于大多数体系而言，势能 V 随 r 的衰减比 r^{-2} 更快，因此对于大的 r ，耦合微分方程组 (5-144) 去耦合，而耦合微分方程组 (5-165) 随 r 的增大而耦合加强；反过来，对于小的 r ，(5-144) 的耦合加强而 (5-165) 的耦合可以忽略。因此对于大的 J 和 r 的弱耦合碰撞，固定坐标系更合适，而对于小的 J 和 r 的强耦合碰撞，旋转坐标系更为方便。

第六章 反应散射的微分方程方法

反应散射是分子反应动力学的核心内容，也是认识和理解反应的微观过程的基础。在反应散射中，粒子间的碰撞不仅导致相对运动和内部运动能量的交换，更为重要的是碰撞导致了系统内的重排，即某些被势场所束缚的粒子组合解离了，而其它类型的粒子组合形成了。这正是化学反应中反应物分子分解和产物分子形成的过程。因此这种物理学上的重排过程被赋予化学解释之后，就为应用量子力学方法研究化学反应的分子速率过程提供了一种可能性，而正是一般化的量子散射理论与分子反应动力学问题相结合构成了反应散射的内容。

在这一章中，我们仅打算介绍应用微分方程方法来处理三原子系统交换反应的量子理论。这是由于，就目前理论发展水平而言，对于处理三粒子以上的系统尚不成熟；另一方面，通过对三粒子系统反应散射理论的介绍，我们可以了解到处理反应散射问题的一般原则和步骤。

6-1 运动分离

假设碰撞粒子A, B, C的质量分别为 m_a , m_b , m_c , 位置矢量为 \vec{r}_a , \vec{r}_b , \vec{r}_c , 则体系的Hamilton算符为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_a} \nabla_{\vec{r}_a}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_b} \nabla_{\vec{r}_b}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_c} \nabla_{\vec{r}_c}^2 + V(\vec{r}_b - \vec{r}_a, \vec{r}_c - \vec{r}_b, \vec{r}_a - \vec{r}_c) \quad (6-1)$$

若体系的波函数记为 $\Psi(\vec{r}_a, \vec{r}_b, \vec{r}_c)$ ，则波函数所满足的 Schrödinger 方程为

$$\hat{H} \Psi(\vec{r}_a, \vec{r}_b, \vec{r}_c) = E \Psi(\vec{r}_a, \vec{r}_b, \vec{r}_c) \quad (6-2)$$

其中 \hat{H} 由 (6-1) 定义。

对于三原子系统，一共有三种原子加双原子分子类型的排列通道，它们是 $A+BC$ ， $B+AC$ ， $C+AB$ ，依次简称为 α ， β ， γ 通道，若引入下列变换

$$\begin{pmatrix} \vec{R} \\ \vec{r}_a \\ \vec{\rho}_a \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_b/M & m_c/M & m_a/M \\ 1 & -\mu_a/m_c & -\mu_a/m_b \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{r}_c \\ \vec{r}_b \\ \vec{r}_a \end{pmatrix} \quad (6-3)$$

就可以将 (6-1) 写成

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_a} \nabla_{\vec{r}_a}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_a} \nabla_{\vec{\rho}_a}^2 + V_a(\vec{r}_a, \vec{\rho}_a) \quad (6-4)$$

其中

$$\begin{aligned}
 M &= m_a + m_b + m_c \\
 m_a &= m_a (m_b + m_c) / M \\
 \mu_a &= m_b m_c / (m_b + m_c)
 \end{aligned}$$

M 和 \vec{R} 分别是体系总质量和质心坐标, m_a 和 μ_a 分别是 α 通道的约化质量和折合质量, \vec{r}_a 和 $\vec{\rho}_a$ 分别是 α 通道的相对坐标和内部坐标。在 (6-3) 变换下, 把波函数记为 $\Psi(\vec{R}, \vec{r}_a, \vec{\rho}_a)$, 则 (6-2) 为

$$\begin{aligned}
 & \left[-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_a} \nabla_{\vec{r}_a}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_a} \nabla_{\vec{\rho}_a}^2 \right. \\
 & \quad \left. + V_a(\vec{r}_a, \vec{\rho}_a) \right] \Psi(\vec{R}, \vec{r}_a, \vec{\rho}_a) \\
 & = E \Psi(\vec{R}, \vec{r}_a, \vec{\rho}_a)
 \end{aligned} \tag{6-5}$$

若令

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}_a, \vec{\rho}_a) = \Psi^a(\vec{r}_a, \vec{\rho}_a) \Psi(\vec{R}) \tag{6-6}$$

$$E = E_a + E_{\vec{R}} \tag{6-7}$$

把以上二式代入 (6-5), 得到

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\vec{R}}^2 \Psi(\vec{R}) = E_{\vec{R}} \Psi(\vec{R}) \tag{6-8}$$

$$\begin{aligned}
 & \left[-\frac{\hbar^2}{2m_a} \nabla_{\vec{r}_a}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_a} \nabla_{\vec{\rho}_a}^2 + V_a(\vec{r}_a, \vec{\rho}_a) \right] \\
 & \quad \Psi^a(\vec{r}_a, \vec{\rho}_a) = E_a \Psi^a(\vec{r}_a, \vec{\rho}_a)
 \end{aligned} \tag{6-9}$$

我们把

$$-\frac{\hbar^2}{2m_a}\nabla_{\vec{r}_a}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_a}\nabla_{\vec{\rho}_a}^2 + V_a(\vec{r}_a, \vec{\rho}_a) = \hat{H}_a \quad (6-10)$$

称为 α 通道的 Hamilton 算符。(6-8) 是描写质心运动的 Schrödinger 方程, 在前面我们已讨论过。(6-9) 是描写相对运动和内部运动的 Schrödinger 方程, 注意到(6-9)依赖于通道指标 α , 所以它又称为 α 通道 Schrödinger 方程。

类似地, 如果引入变换

$$\begin{pmatrix} \vec{R} \\ \vec{r}_\beta \\ \vec{\rho}_\beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} m_a/M & m_b/M & m_c/M \\ -\mu_\beta/M_c & 1 & -\mu_\beta/M_a \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{r}_a \\ \vec{r}_b \\ \vec{r}_c \end{pmatrix} \quad (6-11)$$

则可以得到 β 通道的 Hamilton 算符

$$\hat{H}_\beta = -\frac{\hbar^2}{2m_\beta}\nabla_{\vec{r}_\beta}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_\beta}\nabla_{\vec{\rho}_\beta}^2 + V_\beta(\vec{r}_\beta, \vec{\rho}_\beta) \quad (6-12)$$

和 β 通道 Schrödinger 方程

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{\hbar^2}{2m_\beta}\nabla_{\vec{r}_\beta}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_\beta}\nabla_{\vec{\rho}_\beta}^2 + V_\beta(\vec{r}_\beta, \vec{\rho}_\beta) \right] \phi^\beta(\vec{r}_\beta, \vec{\rho}_\beta) \\ & = E_\beta \phi^\beta(\vec{r}_\beta, \vec{\rho}_\beta) \end{aligned} \quad (6-13)$$

其中

$$m_\beta = m_b(m_a + m_c)/N$$

$$\mu_\beta = m_a m_c / (m_a + m_c)$$

如果引入变换

$$\begin{aligned} \vec{R} &= m_a/M \vec{r}_a + m_b/M \vec{r}_b + m_c/M \vec{r}_c \\ \vec{r}_\gamma &= -\mu_\gamma/m_b \vec{r}_a - \mu_\gamma/m_a \vec{r}_b + \vec{r}_c \\ \vec{\rho}_\gamma &= \vec{r}_a - \vec{r}_b \end{aligned} \quad (6-14)$$

则可以得到 γ 通道的 Hamilton 算符

$$\hat{H}_\gamma = -\frac{\hbar^2}{2m_\gamma} \nabla_{\vec{r}_\gamma}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_\gamma} \nabla_{\vec{\rho}_\gamma}^2 + V_\gamma(\vec{r}_\gamma, \vec{\rho}_\gamma) \quad (6-15)$$

和 γ 通道的 Schrödinger 方程

$$\begin{aligned} &\left[-\frac{\hbar^2}{2m_\gamma} \nabla_{\vec{r}_\gamma}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_\gamma} \nabla_{\vec{\rho}_\gamma}^2 + V_\gamma(\vec{r}_\gamma, \vec{\rho}_\gamma) \right] \phi^\gamma(\vec{r}_\gamma, \vec{\rho}_\gamma) \\ &= E_\gamma \phi^\gamma(\vec{r}_\gamma, \vec{\rho}_\gamma) \end{aligned} \quad (6-16)$$

其中

$$\begin{aligned} m_\gamma &= m_c(m_a + m_b)/M \\ \mu_\gamma &= m_a m_b / (m_a + m_b) \end{aligned}$$

Hamilton 算符(6-10)、(6-12)、(6-15)可以统一写成

$$\hat{H}_\lambda = -\frac{\hbar^2}{2m_\lambda} \nabla_{\vec{r}_\lambda}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_\lambda} \nabla_{\vec{\rho}_\lambda}^2 + V_\lambda(\vec{r}_\lambda, \vec{\rho}_\lambda) \quad (6-17)$$

而 Schrödinger 方程(6-9)、(6-13)、(6-16)可以统一写成

$$\begin{aligned} &\left[-\frac{\hbar^2}{2m_\lambda} \nabla_{\vec{r}_\lambda}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_\lambda} \nabla_{\vec{\rho}_\lambda}^2 + V_\lambda(\vec{r}_\lambda, \vec{\rho}_\lambda) \right] \phi^\lambda(\vec{r}_\lambda, \vec{\rho}_\lambda) \\ &= E_\lambda \phi^\lambda(\vec{r}_\lambda, \vec{\rho}_\lambda) \end{aligned} \quad (6-18)$$

其中 $\lambda = \alpha, \beta, \gamma$ 。(6-18)的解应该满足的边界条件为

$$\phi^\lambda(\vec{r}_\lambda, \vec{\rho}_\lambda) \underset{\vec{r}_{\lambda'} \rightarrow \infty}{\sim} \sum_{\lambda'} \sum_{n'} \left[\delta_{\lambda\lambda'} \delta_{nn'} \phi_{nn'}^{\lambda'}(\vec{\rho}_{\lambda'}) e^{-i\vec{K}_{nn'}^{\lambda'} \cdot \vec{r}_{\lambda'}} + r_{\lambda'}^{-1} \phi_{nn'}^{\lambda'}(\vec{\rho}_{\lambda'}) f_{nn'}^{\lambda'}(\hat{r}_{\lambda'}) e^{i\vec{K}_{nn'}^{\lambda'} \cdot \vec{r}_{\lambda'}} \right] \quad (6-19)$$

上式中 $\phi_{nn'}^{\lambda'}(\vec{\rho}_{\lambda'})$ 表示在 λ' 通道中，内部量子态集合为 n' 的内态波函数， $e^{-i\vec{K}_{nn'}^{\lambda'} \cdot \vec{r}_{\lambda'}}$ 表示在 λ' 通道中，内态为 n' 的入射平面波， $e^{i\vec{K}_{nn'}^{\lambda'} \cdot \vec{r}_{\lambda'}}$ 表示在 λ' 通道中，内态为 n' 的散射球面波， $f_{nn'}^{\lambda'}(\hat{r}_{\lambda'})$ 表示从 λ 道 n 态跃迁到 λ' 道 n' 态的散射振幅，而求和包括了由能量守恒关系

$$\varepsilon_n^\lambda + \hbar^2 K_n^{\lambda^2} / 2m_\lambda = \varepsilon_{n'}^{\lambda'} + \hbar^2 K_{n'}^{\lambda'^2} / 2m_{\lambda'} \quad (6-20)$$

所允许的所有道和态。

由(6-3)、(6-11)和(6-14)的逆变换

$$\begin{pmatrix} \vec{r}_a \\ \vec{r}_b \\ \vec{r}_c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & (m_c + m_b)/M & 0 \\ 1 & -m_a/M & -\mu_a/m_b \\ 1 & -m_a/M & \mu_a/m_c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{R} \\ \vec{r}_a \\ \vec{\rho}_a \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} 1 & -m_b/M & \mu_b/m_c \\ 1 & (m_a + m_c)/M & 0 \\ 1 & -m_b/M & -\mu_b/m_c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{R} \\ \vec{r}_b \\ \vec{\rho}_b \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} 1 & -m_a/M & -\mu_a/m_a \\ 1 & -m_a/M & \mu_a/m_b \\ 1 & (m_a+m_b)/M & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{R} \\ \vec{r}_\nu \\ \vec{\rho}_\nu \end{pmatrix} \quad (6-21)$$

可以导出不同通道坐标之间的关系

$$\begin{pmatrix} \vec{R} \\ \vec{r}_\alpha \\ \vec{\rho}_\alpha \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\mu_\alpha/m_a & \mu_\alpha/m_b \\ 0 & -1 & -\mu_\beta/m_a \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{R} \\ \vec{r}_\beta \\ \vec{\rho}_\beta \end{pmatrix} \quad (6-22)$$

$$\begin{pmatrix} \vec{R} \\ \vec{r}_\beta \\ \vec{\rho}_\beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\mu_\beta/m_a & \mu_\beta/m_\nu \\ 0 & -1 & -\mu_\nu/m_a \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{R} \\ \vec{r}_\nu \\ \vec{\rho}_\nu \end{pmatrix} \quad (6-23)$$

$$\begin{pmatrix} \vec{R} \\ \vec{r}_\nu \\ \vec{\rho}_\nu \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\mu_\nu/m_b & \mu_\nu/m_a \\ 0 & -1 & -\mu_a/m_b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{R} \\ \vec{r}_a \\ \vec{\rho}_a \end{pmatrix} \quad (6-24)$$

由以上三个式子可见，质心坐标 \vec{R} 是通道坐标变换中的不变量，因而可以不予考虑。由此可知，由(6-10)、(6-12)和

(6-15)所定义的通道 Hamilton 算符是严格等价的, 然而各通道波函数由于满足不同的边介条件却并不相同。

根据边界条件(6-19)和几率流密度的定义, 入射波几率流密度为

$$j_{in} = \hbar K_{\lambda}^n / 2m_{\lambda} \quad (6-25)$$

而散射波几率流密度为

$$j_{so} = \frac{\hbar K_{\lambda'}^{n'}}{2m_{\lambda'}} r_{\lambda'}^{-1} |f_{nn'}^{\lambda\lambda'}(\hat{r}_{\lambda'})|^2 \quad (6-26)$$

由此可以得到微分散射截面为

$$\begin{aligned} d\sigma_{nn'}^{\lambda\lambda'} / d\Omega_{\lambda'} &= (K_{\lambda'}^{n'} m_{\lambda} / K_{\lambda}^n m_{\lambda'}) |f_{nn'}^{\lambda\lambda'}(\hat{r}_{\lambda'})|^2 \\ &= q_{nn'}^{\lambda\lambda'}(\theta_{\lambda'}, \varphi_{\lambda'}) \end{aligned} \quad (6-27)$$

态-态散射截面为

$$\begin{aligned} \sigma_{nn'}^{\lambda\lambda'} &= \int q_{nn'}^{\lambda\lambda'}(\theta_{\lambda'}, \varphi_{\lambda'}) d\Omega_{\lambda'} = (K_{\lambda'}^{n'} m_{\lambda} / K_{\lambda}^n m_{\lambda'}) \\ &\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} |f_{nn'}^{\lambda\lambda'}(\theta_{\lambda'}, \varphi_{\lambda'})|^2 \sin\theta_{\lambda'} d\theta_{\lambda'} d\varphi_{\lambda'} \end{aligned} \quad (6-28)$$

道-道散射截面为

$$\sigma_{\lambda\lambda'}^n = \sum_{n'} \sigma_{nn'}^{\lambda\lambda'} \quad (6-29)$$

散射截面为

$$\sigma_{\lambda}^n = \sum_{\lambda'} \sum_{n'} \sigma_{nn'}^{\lambda\lambda'} \quad (6-30)$$

态-态散射截面是入射态为 λ 道 n 态到出射态为 λ' 道

n' 态的散射截面，道-道散射截面是入射态为 λ 道 n 态到出射态为 λ' 道中为守恒定律所允许的各种可能态的散射截面，而散射截面包括了从入射态为 λ 道 n 态到各个道中不同出射态的散射截面之总和。显而易见，当 $\lambda = \lambda'$ 时，道-道散射截面就是激发射射截面，而当 $\lambda = \lambda'$ ， $n = n'$ 时，态-态散射截面就是弹性散射截面。

6-2 共线反应系统

对于三原子反应，我们首先考虑共线反应的情况，即我们假设在整个反应过程中，三个原子始终保持沿一条直线运动。显然这是一种特殊的反应模式。

直接由(6-18)来处理反应散射问题的一个缺点是，对于不同的反应通道来说，不仅坐标不同，而且折合质量亦不相同。并且从(6-3)、(6-11)和(6-14)可以看出，不同通道间的变换矩阵是非正交的，这将导致计算上的困难。为了解决这个问题，我们可以引入标度坐标来代替通道坐标

$$\begin{aligned} \vec{r}_\lambda &= a_\lambda \vec{\rho}_\lambda \\ \vec{R}_\lambda &= a_\lambda^{-1} \vec{r}_\lambda \\ a_\lambda &= (\mu_\lambda / m_\lambda)^{1/2} \end{aligned} \quad (6-31)$$

注意第一式中的 \vec{r}_λ 是标度坐标表示的内部坐标，第二式中的 \vec{R}_λ 是通道坐标表示的相对坐标。采用标度坐标，Hamilton 算符可以写成

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial R_\lambda^2} + \frac{\partial^2}{\partial r_\lambda^2} \right) + V(\vec{R}_\lambda, \vec{r}_\lambda) \quad (6-32)$$

其中

$$\mu = \left(\frac{m_a m_b m_c}{m_a + m_b + m_c} \right)^{1/2} \quad (6-33)$$

显而易见，质量因子与通道指标无关。另外，不同通道间坐标变换成了正交变换

$$\begin{pmatrix} \vec{R}_{\lambda'} \\ \vec{r}_{\lambda'} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\delta & -\sin\delta \\ \sin\delta & \cos\delta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{R}_{\lambda} \\ \vec{r}_{\lambda} \end{pmatrix} \quad (6-34)$$

其中

$$\begin{aligned} \cos\delta &= - \left[\frac{m_a m_c}{(m_a + m_b)(m_c + m_b)} \right]^{1/2} \\ \sin\delta &= \left[\frac{m_b(m_a + m_b + m_c)}{(m_a + m_b)(m_c + m_b)} \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (6-35)$$

由于在共线反应中，原子按 A、B、C 顺序排列，并且由于反应保持共线条件的限制，因此仅涉及到两个通道，即 A+BC 和 AB+C，所以(6-34)给出的是 γ 通道和 α 通道之间的坐标变换关系，但由以上讨论不难推出任何二个通道间的变换关系。

从(6-35)中可以看出，当 m_b 大于 m_a 和 m_c 时， δ 是接近于 $\pi/2$ ，而当 m_b 小于 m_a 和 m_c 时， δ 趋近于零，并且可以证明对于三原子系统的三个通道之间正交变换的三个 δ 角之和恒等于 π 。

反应散射的理论问题是在绝热电子位能面上求解核运动的 Schrödinger 方程。为了作到这一点，我们不仅需要知道不同通道之间的坐标变换关系，而且还需要在位能面上把不同通道的坐标平滑地连接起来。

方法之一是连续路径方法。首先以反应物通道的相对坐标和内部坐标为变量将位能面表示出来，并根据第三章的方法在此位能面上确定出反应途径。选择鞍点作为零点，则对于反应物，反应坐标 s 等于 $+\infty$ ，而对于产物，反应坐标 s 等于 $-\infty$ 。对于位能面上的任意一点，用矢量 $\vec{\Gamma}$ 表示，根据矢量关系，有

$$\vec{\Gamma} = \vec{Q}(s) + \vec{P}(t) \quad (6-36)$$

其中 $\vec{Q}(s)$ 是从坐标系原点到 $\vec{\Gamma}$ 矢量端点在反应途径垂足间的矢量，而 $\vec{P}(t)$ 是 $\vec{\Gamma}$ 矢量端点在反应途径上垂足到 $\vec{\Gamma}$ 矢量端点

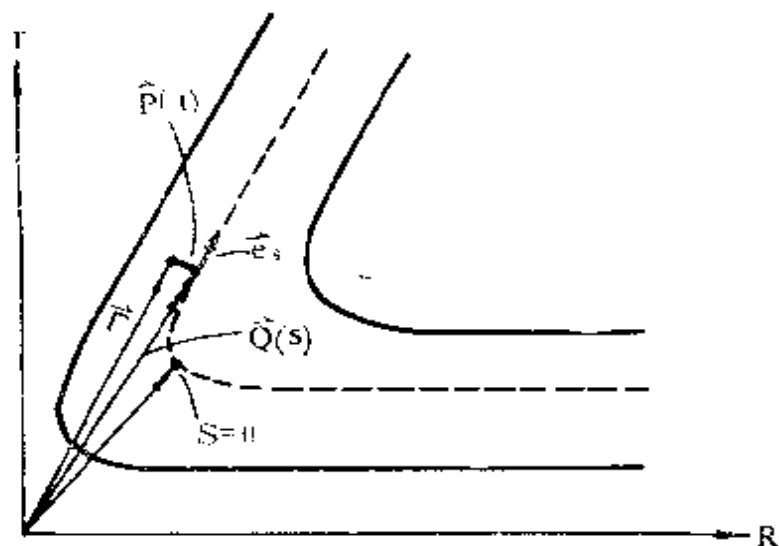


图 6-1 连续路径方法

间的矢量。用 \vec{e}_s 表示沿反应途径上的一点的单位矢量， \vec{e}_t 表示在反应途径上同一点上垂直于 \vec{e}_s 的单位矢量， k 表示反应途径上同一点的曲率，则在经典力学中已经证明下式成立

$$d\vec{e}_s/ds = -k\vec{e}_t, \quad d\vec{e}_t/ds = k\vec{e}_s \quad (6-37)$$

通过定义与 \vec{e}_s 和 \vec{e}_t 共轭的动量 P_s 和 P_t ，经典力学 Hamilton 为

$$H = \frac{1}{2\mu} \frac{P_s^2}{\eta^2} + P_t^2 + V(s, t) \quad (6-38)$$

由此式可以容易地写出相应的量子力学 Hamilton 算符

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{\eta} \frac{\partial}{\partial s} \frac{1}{\eta} \frac{\partial}{\partial s} + \frac{1}{\eta} \frac{\partial}{\partial t} \eta \frac{\partial}{\partial t} \right) + V(s, t) \quad (6-39)$$

其中

$$\eta = 1 + kt \quad (6-40)$$

而 t 是矢量 $\vec{P}(t)$ 的模。根据反应途径来表示 Hamilton 算符的方便之处是不需要分别考虑各个通道，因为沿着反应途径可以从反应物通道平滑地过渡到产物通道。在这个意义上，反应碰撞过程与非弹性或激发碰撞过程变得相当类似了，特别是当反应途径曲率变小而 k 趋于零时， η 趋于 1，在这种情况下，(6-39) 可以写成

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\eta} \left(\frac{\partial^2}{\partial s^2} + \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) + V(s, t) \quad (6-41)$$

Hamilton 算符中的势能项可以写成

$$V(s, t) = V_1(s) + V_2(s, t) \quad (6-42)$$

其中 $V_2(s, t)$ 是一种 Morse 型势函数，且满足条件

$$V_2(s, t=0) = 0 \quad (6-43)$$

则可以得出

$$V(s, t=0) = V_1(s) \quad (6-44)$$

显然 $V_1(s)$ 是沿着从反应物到产物的反应途径的势能，如果对于任何 s (6-43) 都成立，则 (6-44) 是位能面上的能量最低

途径。

假设 $\phi(s, t)$ 表示核运动的波函数，且令

$$\phi(s, t) = \eta^P \chi(s, t) \quad (6-45)$$

则可以导出方程

$$\eta^P \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{\eta^2} \frac{\partial^2}{\partial s^2} + \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{1}{\eta^2} M(s, t) \right] \chi(s, t) + [V(s, t) - E] \chi(s, t) \right\} = 0 \quad (6-46)$$

其中

$$M(s, t) = (2P-1) \frac{t}{\eta} \frac{dk}{ds} \frac{\partial}{\partial s} + P(P-2) \left(\frac{t}{\eta} \right)^2 \\ \left(\frac{dR}{ds} \right)^2 + P \frac{t}{\eta} \frac{d^2 k}{ds^2} + (2P+1) \eta k \frac{\partial}{\partial t} + P^2 k^2 \quad (6-47)$$

对于任何 P 值和 $\eta \neq 0$ ，(6-46)均成立。下面我们将 $\chi(s, t)$ 展开为

$$\chi(s, t) = \sum_n \omega_n(s) \phi_n(s, t) \quad (6-48)$$

并且 $\phi_n(s, t)$ 满足本征方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dt^2} + V_2(s, t) \right] \phi_n(s, t) = \varepsilon_n \phi_n(s, t) \quad (6-49)$$

把(6-48)代入(6-46)，利用(6-49)得到

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial s^2} + N^{(1)} \frac{\partial}{\partial s} + N^{(2)} + M \right) \omega + \eta^{(2)} (U - EI) \omega = 0 \quad (6-50)$$

其中

$$\begin{aligned}
 N_{nm}^{(1)} &= \langle \phi_n | \frac{\partial}{\partial s} | \phi_m \rangle + \left(P - \frac{1}{2} \right) \frac{dK}{ds} \langle \phi_n | \frac{\rho}{\eta} | \phi_m \rangle \\
 N_{nm}^{(2)} &= \langle \phi_n | \frac{\partial^2}{\partial s^2} | \phi_m \rangle \\
 M_{nm} &= \langle \phi_n | M | \phi_m \rangle \\
 \eta_{nm}^{(2)} &= \langle \phi_n | \eta^2 | \phi_m \rangle \\
 U_{nm} &= \langle \phi_n | \varepsilon_n + V_1(s) | \phi_m \rangle
 \end{aligned}
 \tag{6-51}$$

显而易见，(6-50)是一个矩阵形式的耦合方程组。求解此方程就可以得到一维反应散射的跃迁几率和反应截面。

求解反应散射的方法之二是分区连接方法。这种方法的基本思想是沿位能面上的反应途径将位能面划分成若干区间，在每一个区间内，反应途径的曲率 k 为一常数，显而易见，对于每个区间来说，Hamilton 算符可以写成

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{k}{\eta} \frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{\eta^2} \frac{\partial^2}{\partial s^2} \right) + V(s, t) \tag{6-52}$$

在每个通道的渐近区，反应途径的曲率 k 为零，则(6-52)可以写成

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{\partial^2}{\partial s^2} \right) + V(s, t) \tag{6-53}$$

在相互作用区，反应途径的曲率 k 不为零且在不同的区间内有不同值。我们可以在位能面上确定一个点 \bar{P} ，称为中心，由这个点引出一个半径 Z_0 作圆，并使此圆的一段恰好与反应途径在某一区间内的曲线相重合，这样，在此区间内反应途径的曲率应为

$$R = Z_0^{-1} \quad (6-54)$$

根据曲率引入两个极坐标，距离 Z 和角度 θ ，由此就可以确定位能面上任何一点的位置。 Z 和 θ 的定义为

$$\left. \begin{aligned} Z &= t + Z_0 \\ \theta &= s/Z_0 \end{aligned} \right\} \quad (6-55)$$

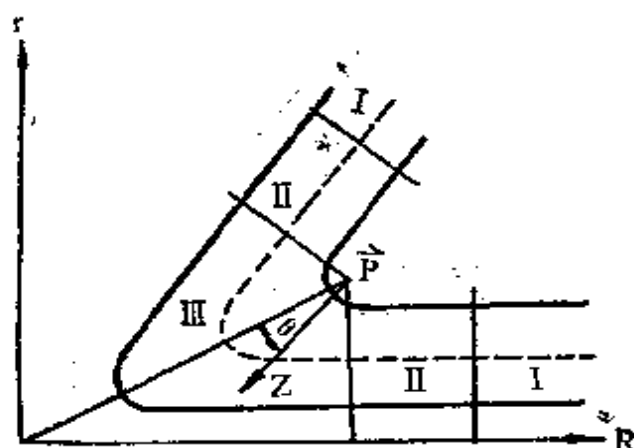


图 6-2 分区连接方法

而 η 可由其定义式(6-40)得出为

$$\eta = 1 + Rt = Z/Z_0 \quad (6-56)$$

这样，Hamilton算符可以写成

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial Z^2} + \frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial Z} \right. \\ & \left. + \frac{1}{Z^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) + V(Z, \theta) \end{aligned} \quad (6-57)$$

因此，在分区连接方法中，根据曲率 k 是否为零，我们可以写出相应的Schrödinger方程

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial s^2} + \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) + \right. \\ & \left. V(s, t) - E \right] \phi(s, t) = 0 \end{aligned} \quad (6-58)$$

和

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial Z^2} + \frac{1}{Z} \frac{\partial^2}{\partial Z} + \frac{1}{Z^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) + \right.$$

$$V(Z, \theta) - E \Big] \phi(Z, \theta) = 0 \quad (6-59)$$

如果引入变换

$$\phi(Z, \theta) = \sqrt{Z}^{-1} \chi(Z, \theta) \quad (6-60)$$

则(6-59)可以写成

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial Z^2} - \frac{1}{Z^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \right) + u(Z, \theta) - E \right] \chi(Z, \theta) = 0 \quad (6-61)$$

其中

$$u(Z, \theta) = V(Z, \theta) - \hbar^2 / 8\mu Z^2 \quad (6-62)$$

这样(6-58)和(6-61)具有相似的形式，但是它们分别适用于反应通道的渐近区和相互作用区。

在渐近区内，相互作用势与 s 坐标无关，即

$$\lim_{s \rightarrow \pm\infty} V(s, t) = V(t) + V_0 \quad (6-63)$$

其中 $V(t)$ 是双原子分子相互作用势，而 V_0 是一常数，因此， S 又称为传播坐标而 t 又称为振动坐标。对于反应物通道，通常取 V_0 为零，一般而言，对于产物通道来说， V_0 是不为零的，它的符号和数值与反应的热效应有关。

(6-58)的解的一般形式为

$$\phi(s, t) = \sum_n \omega_n(s) \phi_n(t) \quad (6-64)$$

其中 $\phi_n(t)$ 是双原子分子的本征函数，满足方程

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{\partial^2}{\partial t^2} + V(t) + V_0 - \epsilon_n \right] \phi_n(t) = 0 \quad (6-65)$$

其中 ε_n 是双原子分子的本征能量。利用(6-58)和(6-65), 可以得到传播坐标满足的方程

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{d^2}{ds^2} - (E - \varepsilon_n) \right] \omega_n(s) = 0 \quad (6-66)$$

其解为

$$\omega_n(s) = A_n e^{-iK_n s} + B_n e^{iK_n s} \quad (6-67)$$

而

$$K_n = \left[-\frac{2\mu}{\hbar^2} (E - \varepsilon_n) \right]^{1/2} \quad (6-68)$$

A_n 和 B_n 是两个积分常数。(6-67)描述了一个入射波和一个出射波的迭加, 而(6-64)则是许多入射波和出射波的迭加。对于反应物通道来说, 包括入射波和出射波, 但是入射波是唯一的, 并用量子态 n' 定义, 所以在反应物通道, 解的一般形式为

$$\phi^R(s, t) = \phi_{n'}^R(t) e^{-iK_{n'} s} + \sum_n s^{-1} \phi_n^P(t) f_{n', n}^R e^{iK_n s} \quad (6-69)$$

其中上标“R”表示反应物通道, $f_{n', n}^R$ 是非弹性散射的振幅。对于产物通道, 只包括出射波, 其解的一般形式为

$$\phi^P(s, t) = \sum_m f_{n', m}^P s^{-1} \phi_m^P(t) e^{iK_m s} \quad (6-70)$$

其中上标“P”表示产物通道, $f_{n', m}^P$ 是反应散射振幅, $\phi_m^P(t)$ 是产物分子的波函数。在(6-69)和(6-70)的求和中, 上限由在各个通道中为能量守恒所允许的开放态的数目确定。

在相互作用区内, (6-61)的解的一般形式为

$$\chi(\theta, Z) = \sum_n \omega_n(\theta) \phi_n(\theta, Z) \quad (6-71)$$

并设 $\phi_n(\theta, Z)$ 满足本征方程

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial Z^2} + \tilde{V}(\theta, Z) - \varepsilon_n(\theta) \right) \phi_n(\theta, Z) = 0 \quad (6-72)$$

其中 $\varepsilon_n(\theta)$ 是本征值，它参数地依赖于 θ ，而 $\tilde{V}(\theta, Z)$ 称为参考势，它描述了在相互作用区内双原子分子的一种准振动势。原则上，它可以是任意的，但在实际问题中，怎样选择参考势对于计算速率和结果的精度都是十分重要的。

把(6-71)代入(6-61)，乘以 $Z^2 \phi_m(\theta, Z)$ 并对 Z 积分，利用 $\phi_n(\theta, Z)$ 函数的正交性质，就可以导出耦合矩阵方程

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{d\theta^2} \omega + (V - E)\omega = 0 \quad (6-73)$$

其中 ω 是以波函数为元的列矢量， V 是以

$$V_{nm}(\theta) = \langle \phi_n(\theta, Z) | u(\theta, Z) - \tilde{V}(\theta, Z) | \phi_m(\theta, Z) \rangle + \delta_{nm} \varepsilon_m(\theta) \quad (6-74)$$

为元的方阵。假若 V 已知，则可由求解(6-61)而确定波函数 $\chi(\theta, Z)$ 。

(6-73)是一个二阶微分方程组，应该有 $2N$ 个线性独立的解，但解(6-73)只能得到 N 个解，为了求得 $2N$ 个解，必须利用初值条件，即首先从反应物通道开始，使传播坐标 θ 向产物通道方向增加而求解(6-73)获得 N 个解，记为 $\omega^{(+)}$ ；然后从产物通道开始，使传播坐标 θ 向反应物通道方向增加而求解(6-73)获得另外 N 个解，记为 $\omega^{(-)}$ 。这两组解是线性无关的。

求解(6-61)可以得到在相互作用区中具有某一确定曲率

k 的 Schrödinger 方程的解，但是为了获得在整个相互作用区间内方程的完整解，还必须把不同曲率 k 的 Schrödinger 方程的解平滑地连接起来，不同曲率 k 的波函数的连接条件为

$$\begin{aligned} \chi_{(k)}(\theta, Z) \Big|_{\theta=\theta_p} &= \chi_{(k')}(\theta, Z) \Big|_{\theta=\theta_p} \\ \frac{\partial \chi_{(k)}(\theta, Z)}{\partial \theta} \Big|_{\theta=\theta_p} &= \frac{\partial \chi_{(k')}(\theta, Z)}{\partial \theta} \Big|_{\theta=\theta_p} \end{aligned} \quad (6-75)$$

其中 θ_p 是在由两个不同曲率 k 和 k' 确定的边界上的 θ 值。

在相互作用区和渐近区的边界上，也存在解的连接问题，其连接条件为

$$\begin{aligned} \chi(\theta, Z) \Big|_{\theta=0} &= \phi(s, t) \Big|_{s=s_0} \\ \frac{1}{Z} \frac{\partial \chi(\theta, Z)}{\partial \theta} \Big|_{\theta=0} &= - \frac{\partial \phi(s, t)}{\partial s} \Big|_{s=s_0} \end{aligned} \quad (6-76)$$

其中 (θ, Z) 和 (s, t) 的关系为

$$\begin{aligned} Z \sin \theta &= s_0 - s \\ Z \cos \theta &= t_0 - t \end{aligned} \quad (6-77)$$

而 (s_0, t_0) 是 \vec{P} 的坐标。

最后为了使 λ 通道得到的传播解与 ν 通道得到的传播解平滑地连接起来，还需要对它们进行匹配。我们把两个通道的解分别组合起来得到 $2N$ 个新的独立解，即令

$$\omega_\lambda(\theta) = A_\lambda^+ \omega_\lambda^{(+)}(\theta) + A_\lambda^- \omega_\lambda^{(-)}(\theta) \quad (6-78)$$

和

$$\omega_\nu(\theta) = A_\nu^+ \omega_\nu^{(+)}(\theta) + A_\nu^- \omega_\nu^{(-)}(\theta) \quad (6-79)$$

并要求这样得到的解在 λ 和 ν 的通道分界线上波函数相等且波函数的导数相等，即令

$$\begin{aligned} \omega_{\lambda}(\theta) \Big|_{\theta=\theta_0} &= \omega_{\nu}(\theta) \Big|_{\theta=\theta_0} \\ \frac{\partial \omega_{\lambda}(\theta)}{\partial \theta} \Big|_{\theta=\theta_0} &= - \frac{\partial \omega_{\nu}(\theta)}{\partial \theta} \Big|_{\theta=\theta_0} \end{aligned} \quad (6-80)$$

注意关于 λ 通道的法向导数与关于 ν 通道的法向导数方向恰好相反。这样就可以实现使传播波函数从一个通道平滑地过渡到另一个通道。把(6-78)和(6-79)代入(6-80)，得到

$$\begin{aligned} A_{\lambda}^{\pm} \omega_{\lambda}^{\{\pm\}}(\theta_0) + A_{\lambda}^{\mp} \omega_{\lambda}^{\{\mp\}}(\theta_0) &= A_{\nu}^{\pm} \omega_{\nu}^{\{\pm\}}(\theta_0) \\ &+ A_{\nu}^{\mp} \omega_{\nu}^{\{\mp\}}(\theta_0) \end{aligned} \quad (6-81)$$

$$\begin{aligned} \omega_{\lambda}^{\pm} \omega_{\lambda}^{\{\pm\}}(\theta_0)' + A_{\lambda}^{\mp} \omega_{\lambda}^{\{\mp\}}(\theta_0)' &= -A_{\nu}^{\mp} \omega_{\nu}^{\{\pm\}}(\theta_0)' \\ &- A_{\nu}^{\pm} \omega_{\nu}^{\{\mp\}}(\theta_0)' \end{aligned}$$

其中带撇的量表示导数。(6-81)是包括 $4N$ 个变量 A_{λ}^{\pm} 、 A_{λ}^{\mp} 、 A_{ν}^{\pm} 、 A_{ν}^{\mp} 的 $2N$ 个方程组，为了求出这些待定的组合系数，可以先给定两个矩阵，例如先给定 A_{λ}^{\pm} 和 A_{λ}^{\mp} ，然后解(6-81)得到另外两个矩阵 A_{ν}^{\pm} 和 A_{ν}^{\mp} 。(6-81)称为匹配方程。

完成各区间内，各区间边界上，以及在不同通道的匹配线上的连接之后，我们就得到在所有通道都适用的，处处光滑连续的 Schrödinger 方程的完全解了，利用这个解并结合反应散射的边界条件，我们就可以得到反应散射截面和跃迁几率。

6-3 三维反应系统

为了处理在三维空间中的反应散射问题，类似于一维共线反应的情况，首先需要对每个重排通道定义标度坐标，采用标度坐标，通道 Hamilton 算符可以写成

$$\hat{H}_\lambda = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\nabla_{\vec{R}_\lambda}^2 + \nabla_{\vec{r}_\lambda}^2 \right) + V(\vec{R}_\lambda, \vec{r}_\lambda) \quad (6-82)$$

对于每个通道，体系的势能依赖于原子间的距离，为了确定体系中三个原子的相对位置需要三个变量，一种方便的选择是矢量 \vec{R}_λ 和 \vec{r}_λ 的模长 R_λ 和 r_λ 以及它们之间的夹角 χ_λ 。这样，通道 Schrödinger 方程可以写成

$$\begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\nabla_{\vec{R}_\lambda}^2 + \nabla_{\vec{r}_\lambda}^2 \right) + V(R_\lambda, r_\lambda, \chi_\lambda) \right] \Psi^\lambda(\vec{R}_\lambda, \vec{r}_\lambda) \\ = E_\lambda \Psi^\lambda(\vec{R}_\lambda, \vec{r}_\lambda) \end{aligned} \quad (6-83)$$

在三维空间中，我们可以选择固定坐标系或者旋转坐标系来求解反应散射问题。采用固定坐标系，Laplacian 算符为

$$\nabla_{\vec{R}_\lambda}^2 = \frac{1}{R_\lambda} \frac{\partial^2}{\partial R_\lambda^2} R_\lambda + \frac{\hat{L}_\lambda^2}{\hbar^2 R_\lambda^2} \quad (6-84)$$

$$\nabla_{\vec{r}_\lambda}^2 = \frac{1}{r_\lambda} \frac{\partial^2}{\partial r_\lambda^2} r_\lambda + \frac{\hat{J}_\lambda^2}{\hbar^2 r_\lambda^2}$$

而

$$\hat{L}_\lambda^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin\theta_R} \frac{\partial}{\partial \theta_R} \sin\theta_R \frac{\partial}{\partial \theta_R} + \frac{1}{\sin^2\theta_R} \frac{\partial^2}{\partial \phi_R^2} \right)$$

$$\hat{j}_\lambda^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin^2 \theta_r} \frac{\partial}{\partial \theta_r} \sin^2 \theta_r \frac{\partial}{\partial \theta_r} + \frac{1}{\sin^2 \theta_r} \frac{\partial^2}{\partial \phi_r^2} \right) \quad (6-85)$$

其中 θ_R 和 ϕ_R 是 \vec{R}_λ 的极角, θ_r 和 ϕ_r 是 \vec{r}_λ 的极角, 而 \vec{R}_λ 和 \vec{r}_λ 的夹角 χ_λ 与这四个角的关系为

$$\cos \chi_\lambda = \cos \theta_R \cos \theta_r + \sin \theta_R \sin \theta_r \cos(\phi_R - \phi_r) \quad (6-86)$$

\hat{L}_λ^2 和 \hat{j}_λ^2 分别是轨道角动量和转动角动量算符, 本征值分别为 $l_\lambda(l_\lambda+1)$ 和 $j_\lambda(j_\lambda+1)$, 而本征函数分别为 $Y_{l_\lambda m_\lambda}^1(\theta_R, \phi_R)$ 和 $Y_{j_\lambda m_j}^1(\theta_r, \phi_r)$.

体系的总角动量为

$$\vec{J} = \vec{L}_\lambda + \vec{j}_\lambda \quad (6-87)$$

相应的我们可以定义总角动量及其分量算符 \hat{J}^2 和 \hat{J}_z , 它们的本征值分别为 $J(J+1)$ 和 $M(M+1)$ 。对于反应散射过程, 总角动量及其分量仍然是守恒的, 所以 J 和 M 是好量子数。 \hat{J}^2 和 \hat{J}_z 的本征函数为

$$\mathcal{Y}_{j_\lambda l_\lambda}^{JM}(\theta_R, \phi_R, \theta_r, \phi_r) = \sum_{m_l m_j} \langle j_\lambda m_j l_\lambda m_l | JM j_\lambda l_\lambda \rangle \mathcal{Y}_{l_\lambda m_l}^1(\theta_R, \phi_R) \mathcal{Y}_{j_\lambda m_j}^1(\theta_r, \phi_r) \quad (6-88)$$

其中 $\langle j_\lambda m_j l_\lambda m_l | JM j_\lambda l_\lambda \rangle$ 是 Clebsch-Gordan 系数, 显然 $\mathcal{Y}_{j_\lambda l_\lambda}^{JM}(\theta_R, \phi_R, \theta_r, \phi_r)$ 也是 \hat{L}_λ^2 和 \hat{j}_λ^2 的本征函数。

总波函数 $\Psi^J(\vec{R}_\lambda, \vec{r}_\lambda)$ 可以展开为

$$\Psi^J(\vec{R}_\lambda, \vec{r}_\lambda) = \sum_{JM} C_{JM}^J \underline{\Psi}_{JM}^J(\vec{R}_\lambda, \vec{r}_\lambda) \quad (6-89)$$

其中 C_{JM}^A 是待定常数, 而 $\phi_{JM}^A(\vec{R}_A, \vec{r}_A)$ 是 \hat{H}_A 、 \hat{J}^2 和 \hat{J}_z 算符的共同本征函数, 它可以表示为

$$\phi_{JM}^A(\vec{R}_A, \vec{r}_A) = \sum_{l_\lambda j_\lambda} G_{l_\lambda j_\lambda}^{JM}(R_\lambda, r_\lambda) \mathcal{Y}_{l_\lambda j_\lambda}^{JM}(\hat{R}_\lambda, \hat{r}_\lambda) \quad (6-90)$$

其中 $G_{l_\lambda j_\lambda}^{JM}(R_\lambda, r_\lambda)$ 是待求的径向函数。把以上二式代入 (6-83), 利用球谐函数 $\mathcal{Y}_{l_\lambda j_\lambda}^{JM}(\hat{R}_\lambda, \hat{r}_\lambda)$ 的正交性质, 可以得到径向函数 $G_{l_\lambda j_\lambda}^{JM}(R_\lambda, r_\lambda)$ 所满足的耦合微分方程组

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{R_\lambda} \frac{\partial^2}{\partial R_\lambda^2} R_\lambda + \frac{1}{r_\lambda} \frac{\partial^2}{\partial r_\lambda^2} r_\lambda \right) + \frac{j_\lambda(j_\lambda+1)\hbar^2}{2\mu r_\lambda^2} \right. \\ & \quad \left. - \frac{l_\lambda(l_\lambda+1)\hbar^2}{2\mu R_\lambda^2} - E_A \right] G_{l_\lambda j_\lambda}^{JM}(R_\lambda, r_\lambda) \\ & = -\sum_{l'_\lambda j'_\lambda} \langle l_\lambda j_\lambda; J | V_\lambda | l'_\lambda j'_\lambda; J \rangle G_{l'_\lambda j'_\lambda}^{JM}(R_\lambda, r_\lambda) \quad (6-91) \end{aligned}$$

而

$$\begin{aligned} \langle l_\lambda j_\lambda; J | V_\lambda | l'_\lambda j'_\lambda; J \rangle & = \iint \mathcal{Y}_{l_\lambda j_\lambda}^{JM}(\hat{R}_\lambda, \hat{r}_\lambda) V_\lambda(R_\lambda, r_\lambda, \chi_\lambda) \\ & \quad \mathcal{Y}_{l'_\lambda j'_\lambda}^{JM}(\hat{R}_\lambda, \hat{r}_\lambda) d\hat{R}_\lambda d\hat{r}_\lambda \quad (6-92) \end{aligned}$$

在非弹情形, 求解径向方程(6-91)可以得到散射的微分截面和积分截面, 但在反应散射中, 由于采用固定坐标系在通道变换中导致计算复杂性的增加, 所以很少有人采用这种方法。

如果采用旋转坐标系, 首先是将反应体系坐标旋转 Euler 角 $(\theta_R, \phi_R, 0)$, 使得新坐标系的 z 轴与 \vec{R}_λ 同向且重合, 并使得新坐标系的 y 轴位于旧坐标系的 XY 平面内, 这个旋转使得

\vec{R}_λ 的极角变成 $(0, 0)$, 而 \vec{r}_λ 的极角为 (δ_r, χ_r) , 它们与旧坐标系中极角的关系为

$$\delta_r = \text{ctg}^{-1} [-\sin\theta_R \text{ctg}\theta_r \cos(\phi_r - \phi_R) + \cos\theta_R \text{ctg}(\phi_r - \phi_R)] \quad (6-93)$$

$$\chi_r = \cos\theta_R \cos\theta_r + \sin\theta_R \sin\theta_r \cos(\phi_R - \phi_r)$$

显而易见, χ_r 就是 \vec{R}_λ 和 \vec{r}_λ 的夹角 χ_λ 。在旋转坐标系中, 本征函数 $\phi_{JM}^{\lambda}(\vec{R}_\lambda, \vec{r}_\lambda)$ 展开形式为

$$\phi_{JM}^{\lambda}(\vec{R}_\lambda, \vec{r}_\lambda) = \sum_{\alpha_\lambda = -J}^J \sum_{i_\lambda} D_{\alpha_\lambda M}^{\lambda}(\theta, \phi, 0) Y_{i_\lambda \alpha_\lambda}(\delta_r, \chi_r) G_{i_\lambda \alpha_\lambda}^{JM}(R_\lambda, r_\lambda) \quad (6-94)$$

其角度部分不再是轨道角动量算符 \hat{L}_λ^2 的本征函数。为此, 利用角动量矢量关系

$$\vec{L}_\lambda = \vec{J} - \vec{j}_\lambda \quad (6-95)$$

可以将 \hat{L}_λ^2 写成

$$\hat{L}_\lambda^2 = \hat{j}^2 + \hat{j}_\lambda^2 - \hat{J}_- \hat{j}_{\lambda+} - \hat{J}_+ \hat{j}_{\lambda-} - \hat{J}_z \hat{j}_{\lambda z} \quad (6-96)$$

而 $\hat{J}_+(j_{\lambda+})$ 和 $\hat{J}_-(j_{\lambda-})$ 分别是角动量上升和下降算符

$$\hat{j}_\pm = \hat{j}_x \pm i\hat{j}_y \quad \hat{j}_{\lambda\pm} = \hat{j}_{\lambda x} \pm i\hat{j}_{\lambda y} \quad (6-97)$$

因此 Hamilton 算符可以写成

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{R_\lambda} \frac{\partial^2}{\partial R_\lambda^2} R_\lambda + \frac{1}{r_\lambda} \frac{\partial^2}{\partial r_\lambda^2} r_\lambda \right) + \frac{1}{2\mu} \left(\frac{1}{r_\lambda^2} + \right.$$

$$\frac{1}{R_\lambda^2} \hat{j}_\lambda^2 + \frac{1}{2\mu R_\lambda^2} \left(\hat{J}^2 - \hat{J}_- \hat{j}_{\lambda+} - \hat{J}_+ \hat{j}_{\lambda-} - 2\hat{J}_z \hat{j}_{\lambda z} \right) + V(R_\lambda, r_\lambda, \chi_\lambda) \quad (6-98)$$

其中各种角动量算符的表达式为

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 &= -\hbar^2 \left[\frac{\partial^2}{\partial \theta_R^2} + \operatorname{ctg} \theta_R \frac{\partial}{\partial \theta_R} + \frac{1}{\sin^2 \theta_R} \left(\frac{\partial^2}{\partial \delta_r^2} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{\partial^2}{\partial \phi_R^2} - 2 \cos \theta_R \frac{\partial^2}{\partial \delta_r \partial \phi_R} \right) \right] \\ \hat{j}_\lambda^2 &= -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \chi_r^2} + \operatorname{ctg} \chi_r \frac{\partial}{\partial \chi_r} + \frac{1}{\sin^2 \chi_r} \frac{\partial^2}{\partial \chi_r^2} \right) \\ \hat{j}_\pm &= \hbar e^{\mp i \delta_r} \left(-i \operatorname{ctg} \theta_R \frac{\partial}{\partial \delta_r} + i \frac{1}{\sin \theta_R} \frac{\partial}{\partial \phi_R} \pm \frac{\partial}{\partial \theta_R} \right) \\ \hat{j}_{\lambda \pm} &= \hbar \left(i \operatorname{ctg} \chi_r \frac{\partial}{\partial \delta_r} \pm \frac{\partial}{\partial \chi_r} \right) \\ \hat{J}_z &= \hat{j}_{\lambda z} = -i \hbar \frac{\partial}{\partial \delta_r} \end{aligned} \quad (6-99)$$

把Hamilton算符表达式和本征函数展开式代入Schrödinger方程，利用旋转矩阵元和球谐函数的正交性质，可以得到径向函数 $G_{j_\lambda \Omega_\lambda}^{JM}(R_\lambda, r_\lambda)$ 所满足的耦合微分方程组

$$\begin{aligned} & (T_{j_\lambda \Omega_\lambda}^{JM} - E) G_{j_\lambda \Omega_\lambda}^{JM}(R_\lambda, r_\lambda) + T_{j_\lambda \Omega_\lambda + 1}^{JM} G_{j_\lambda \Omega_\lambda + 1}^{JM}(R_\lambda, r_\lambda) \\ & + T_{j_\lambda \Omega_\lambda - 1}^{JM} G_{j_\lambda \Omega_\lambda - 1}^{JM}(R_\lambda, r_\lambda) + \sum_{j'_\lambda > |\Omega_\lambda|} V_{j_\lambda j'_\lambda}^{j_\lambda \Omega_\lambda} G_{j'_\lambda \Omega_\lambda}^{JM} \\ & (R_\lambda, r_\lambda) = 0 \end{aligned} \quad (6-100)$$

其中

$$j_\lambda > |\Omega_\lambda|; \quad \Omega_\lambda = -J, \dots, 0, \dots, J; \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

而

$$T_{\Omega_\lambda \Omega_\lambda}^{JM} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(-\frac{1}{R_\lambda} \frac{\partial^2}{\partial R_\lambda^2} R_\lambda + \frac{1}{r_\lambda} \frac{\partial^2}{\partial r_\lambda^2} r_\lambda \right) + \frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{j_\lambda(j_\lambda+1)}{r_\lambda^2} + R_\lambda^{-2} \left(J(J+1) + j_\lambda(j_\lambda+1) - 2\Omega_\lambda^2 \right) \right] \quad (6-101)$$

$$T_{\Omega_\lambda \Omega_\lambda \pm 1}^{JM} = -\frac{\hbar^2}{2\mu R_\lambda^2} \left[\left(J(J+1) - \Omega_\lambda(\Omega_\lambda \pm 1) \right) \left(j_\lambda(j_\lambda+1) - \Omega_\lambda(\Omega_\lambda \pm 1) \right) \right]^{1/2} \quad (6-102)$$

$$\begin{aligned} V_{j_\lambda j'_\lambda}^{\Omega_\lambda} &= \langle j_\lambda \Omega_\lambda; J | V(R_\lambda, r_\lambda, \chi_\lambda) | j'_\lambda \Omega_\lambda; J \rangle \\ &= \int d(\cos \chi_\lambda) Y_{j_\lambda \Omega_\lambda}(\chi_\lambda, 0) V(R_\lambda, r_\lambda, \chi_\lambda) Y_{j'_\lambda \Omega_\lambda}(\chi_\lambda, 0) \end{aligned} \quad (6-103)$$

下一步是求解径向函数满足的耦合微分方程组，并在每个排列通道中确定其满足的渐近边界条件。为了求解耦合微分方程组，首先考察在方程中出现的势能矩阵元，我们把势能函数用 Legendre 多项式展开为

$$V(R_\lambda, r_\lambda, \chi_\lambda) = \sum_l V_l(R_\lambda, r_\lambda) P_l(\cos \chi_\lambda) \quad (6-104)$$

代入(6-103)中，得

$$\langle j_\lambda \Omega_\lambda; J | V(R_\lambda, r_\lambda, \chi_\lambda) | j'_\lambda \Omega_\lambda; J \rangle = \sum_l V_l(R_\lambda, r_\lambda)$$

$$\int Y_{j_1 m_1}(\chi_1, 0) P_l(\cos \chi_1) Y_{j_2 m_2}(\chi_1, 0) d(\cos \chi_1) \quad (6-105)$$

在上式中，关于角度部分的积分我们已在前一章中详细的讨论过了，它可以用 $3-j$ 或 $6-j$ 符号表示出来，其中包含投影量子数均为零的 $3-j$ 符号，根据它的对称关系

$$\begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} = (-1)^{j_1 + j_2 + j_3} \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix}$$

可见，只有当 $j_1 + j_2 + j_3 = \text{偶数}$ 时，这类 $3-j$ 符号才不会为零，因此对于给定的 j_1 和 j_2 来说，只有当 l 为奇数或偶数时才能使 $3-j$ 符号不恒为零。

另一方面，根据 Legendre 多项式的正交关系从 (6-104) 可以得出

$$V_l(R_\lambda, r_\lambda) = \frac{2l+1}{2} \times \int_{\pi}^0 P_l(\cos \chi_\lambda) V(R_\lambda, r_\lambda, \chi_\lambda) d\cos \chi_\lambda \quad (6-106)$$

根据 Legendre 多项式的对称关系

$$P_l(-\chi) = (-1)^l P_l(\chi)$$

可见，如果 $V(R_\lambda, r_\lambda, \chi_\lambda)$ 关于 χ_λ 具有对称性的话，则 $V_l(R_\lambda, r_\lambda)$ 仅在 l 为奇数或偶数时不为零。例如，对于原子和同核双原子分子的反应， $V(R_\lambda, r_\lambda, \chi_\lambda)$ 关于 $\chi_\lambda = \pi/2$ 是对称的，则只有 l 为偶数时的 $V_l(R_\lambda, r_\lambda)$ 是非零的。

从以上讨论可见，由于对于量子数选择的限制，为零的势能矩阵元使得某些角动量的耦合脱耦，或者使得在始末态之间量子态的跃迁必须满足某些选择定则，这样将使得耦合

微分方程组的维数降低，有利于求解。

求解耦合微分方程组的基本思想是，把径向波函数按包含一个单变量的赝振动本征函数集合展开，而展开系数是单变量传播函数，它满足一组耦合的常微分方程。然后在各个排列通道中求解这组常微分方程。为了在反应散射过程中有效地表示赝振动运动，必须根据通道的边界条件和势能面的形状来变换坐标和基组函数。

对于原子-双原子分子反应，一般将以 R_λ 和 r_λ 表示的通道位能面划分成四个区域，即渐近区、弱相互作用区、强相互作用区和匹配区。

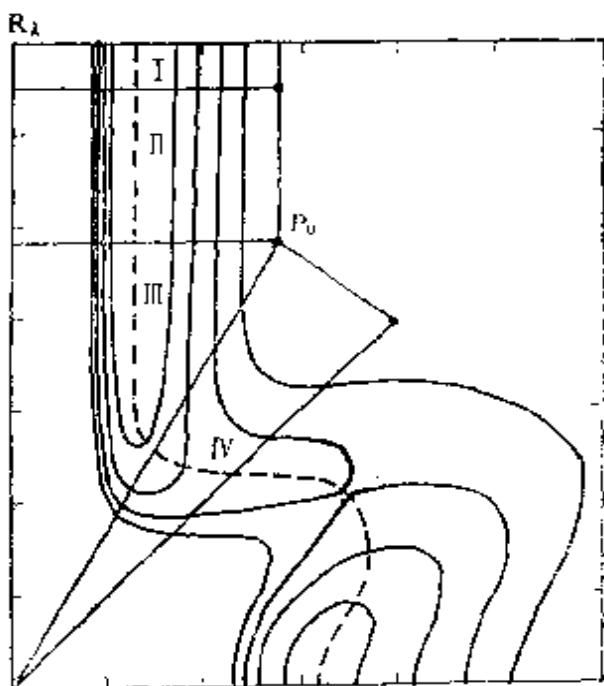


图 6-3 通道划分示意图

在各个区域内，坐标选择为：在渐近区内，选择 R_λ 为传播坐标， r_λ 为振动坐标；在弱相互作用区，坐标选择与渐近区相同；在强相互作用区，选择以 $P_0(R_\lambda^0, r_\lambda^0)$ 为原点的极坐标 ρ_λ 和 φ_λ ，其中 ρ_λ 为振动坐标， φ_λ 为传播坐标，它们与 R_λ 和 r_λ 的关系为

$$\left. \begin{aligned} R_\lambda &= R_\lambda^0 - \rho_\lambda \sin \varphi_\lambda \\ r_\lambda &= r_\lambda^0 - \rho_\lambda \cos \varphi_\lambda \end{aligned} \right\} \quad (6-107)$$

在匹配区, 选择以 0 点为原点的极坐标 ξ 和 η , 其中 ξ 为振动坐标, η 为传播坐标。它们与 R_λ 和 r_λ 的关系为

$$\left. \begin{aligned} R_\lambda &= \xi \cos \eta_\lambda \\ r_\lambda &= \xi \sin \eta_\lambda \end{aligned} \right\} (6-108)$$

现在考虑在通道的各个区域内求解(6-100)。在渐近区, 径向波函数可以展开为

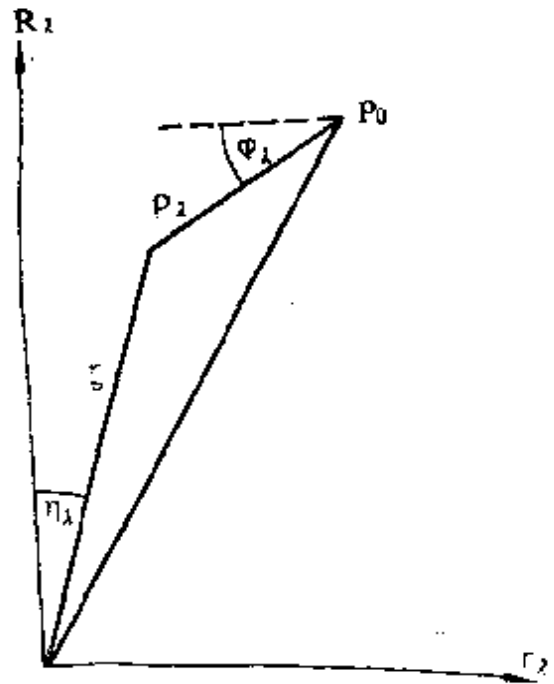


图 6-4 坐标选择示意图

$$G_{i_A \rho_A}^{JM}(R_\lambda, r_\lambda) = \sum_{v_\lambda} R_\lambda r_\lambda g_{v_\lambda i_A}^{JM} \omega_\lambda(R_\lambda) \phi_{v_\lambda i_\lambda}(r_\lambda) \quad (6-109)$$

其中 $\phi_{v_\lambda i_\lambda}(r_\lambda)$ 满足方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr_\lambda^2} + \frac{j_\lambda(j_\lambda+1)\hbar^2}{2\mu r_\lambda^2} + V(r_\lambda) \right] \phi_{v_\lambda i_\lambda}(r_\lambda) = \varepsilon_{v_\lambda i_\lambda} \phi_{v_\lambda i_\lambda}(r_\lambda) \quad (6-110)$$

和边界条件

$$\phi_{v_\lambda i_\lambda}(r_\lambda^0) = \phi_{v_\lambda i_\lambda}(0) = 0 \quad (6-111)$$

而 $V(r_\lambda)$ 满足条件

$$V(R_\lambda, r_\lambda, \lambda_\lambda)_{R_\lambda \rightarrow \infty} V(r_\lambda) \quad (6-112)$$

$\varepsilon_{v_\lambda i_\lambda}$ 是双原子分子振转能量。把(6-109)代入(6-100), 用 $\phi_{v_\lambda i_\lambda}(r_\lambda)$ 乘之并对 r_λ 积分, 可以得到传播坐标满足的

Schrödinger方程

$$\begin{aligned} & \left(\frac{d^2}{dR_\lambda^2} - \frac{1}{R_\lambda^2} \left[J(J+1) - 2\Omega_\lambda^2 + j_\lambda(j_\lambda+1) \right] \right. \\ & \left. + k_{v_\lambda j_\lambda}^2 \right) g_{v_\lambda j_\lambda \Omega_\lambda}^{JM}(R_\lambda) + \frac{1}{R_\lambda^2} \left\{ \left[J(J+1) - \Omega_\lambda(\Omega_\lambda \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + 1) \right]^{1/2} \left[j_\lambda(j_\lambda+1) - \Omega_\lambda(\Omega_\lambda + 1) \right]^{1/2} \right. \\ & \quad g_{v_\lambda j_\lambda \Omega_{\lambda+1}}^{JM}(R_\lambda) + \left[J(J+1) - \Omega_\lambda(\Omega_\lambda - 1) \right]^{1/2} \left[j_\lambda(j_\lambda \right. \\ & \quad \left. + 1) - \Omega_\lambda(\Omega_\lambda - 1) \right]^{1/2} g_{v_\lambda j_\lambda \Omega_{\lambda-1}}^{JM}(R_\lambda) \left. \right\} = 0 \quad (6-113) \end{aligned}$$

而

$$k_{v_\lambda j_\lambda}^2 = \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - \varepsilon_{v_\lambda j_\lambda}) \quad (6-114)$$

注意到在(6-113)中不存在振动或转动的耦合项，在远渐近区的条件 $R_\lambda \rightarrow \infty$ 下，(6-114)变成

$$\left(\frac{d^2}{dR_\lambda^2} + k_{v_\lambda j_\lambda}^2 \right) g_{v_\lambda j_\lambda \Omega_\lambda}^{JM}(R_\lambda) = 0 \quad (6-115)$$

这个二阶常系数微分方程的解是 $\exp(\pm ik_{v_\lambda j_\lambda} R_\lambda)$ 或 $\exp(\pm |k_{v_\lambda j_\lambda}| R_\lambda)$ 的线性组合，前者对应于开放道即 $E > \varepsilon_{v_\lambda j_\lambda}$ 的情况，后者对应于闭合道即 $E < \varepsilon_{v_\lambda j_\lambda}$ 的情况。(6-113)有 $2N$ 个线性独立的解，每一个解是一个列矢量，元指标为 $v_\lambda j_\lambda \Omega_\lambda$ ，根据其传播方向， $2N$ 个解可以分成二个 $N \times N$ 的解矩阵，记为 $g^{JM(+)}$ 和 $g^{JM(-)}$ ，则(6-113)的矩阵表示为

$$\frac{d^2}{dR_\lambda^2} g^{JM(\pm)} = U^{JM}(R_\lambda) g^{JM(\pm)} \quad (6-116)$$

其中

$$U^{JM} = -K^2 + U_C^{JM} \quad (6-117)$$

而 K 和 U_C^{JM} 元的矩阵元分别为

$$K_{v_\lambda j_\lambda \Omega_\lambda, v'_\lambda j'_\lambda \Omega'_\lambda}^2 = \delta_{v_\lambda v'_\lambda} \delta_{j_\lambda j'_\lambda} \delta_{\Omega_\lambda \Omega'_\lambda} k_{v_\lambda j_\lambda}^2 \quad (6-118)$$

$$\begin{aligned} (U_C^{JM})_{v_\lambda j_\lambda \Omega_\lambda, v'_\lambda j'_\lambda \Omega'_\lambda} &= \delta_{v_\lambda v'_\lambda} \delta_{j_\lambda j'_\lambda} R_\lambda^{-2} \left\{ \delta_{\Omega_\lambda \Omega'_\lambda} \right. \\ & [J(J+1)j_\lambda(j_\lambda+1) - 2\Omega_\lambda^2] - \delta_{\Omega_\lambda+1, \Omega'_\lambda} [J(J+1) \\ & - \Omega_\lambda(\Omega_\lambda+1)]^{1/2} [j_\lambda(j_\lambda+1) - \Omega_\lambda(\Omega_\lambda+1)]^{1/2} \\ & - \delta_{\Omega_\lambda-1, \Omega'_\lambda} [J(J+1) - \Omega_\lambda(\Omega_\lambda-1)]^{1/2} [j_\lambda(j_\lambda+1) \\ & \left. - \Omega_\lambda(\Omega_\lambda-1)]^{1/2} \right\} \quad (6-119) \end{aligned}$$

方程(6-116)是传播坐标所满足的耦合矩阵方程。

在弱相互作用区，我们仍选用 r_λ 和 R_λ 为振动坐标和传播坐标，但在这个区域内，相互作用势不仅与 r_λ 有关，还与 R_λ 和 j_λ 有关，因此在渐近区中的(6-109)和(6-110)不再适用。首先我们沿传播坐标 R_λ 把弱相互作用区划分成若干小区间

$$R_\lambda = R_\lambda^{(1)}, R_\lambda^{(2)}, R_\lambda^{(3)}, \dots, R_\lambda^{(n)}$$

在每个小区间内确定一个参考势 $V(r_\lambda; R_\lambda^{(i)})$ ，它参数地依赖于传播坐标 $R_\lambda^{(i)}$ ，一旦参考势被选定，则振动基函数由求解第 i 个小区间内的本征方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr_\lambda^2} + \frac{j_\lambda(j_\lambda+1)\hbar^2}{2\mu r_\lambda^2} + V(r_\lambda; R_\lambda^{(i)}) \right]$$

$$\phi_{v_{\lambda} i_{\lambda}}(r_{\lambda}; R_{\lambda}^{(i)}) = c_{v_{\lambda} i_{\lambda}}(R_{\lambda}^{(i)}) \phi_{v_{\lambda} i_{\lambda}}(r_{\lambda}; R_{\lambda}^{(i)}) \quad (6-120)$$

其中 $\phi_{v_{\lambda} i_{\lambda}}(r_{\lambda}; R_{\lambda}^{(i)})$ 满足类似于(6-111)的边界条件。这样径向波函数可以展开为

$$G_{i_{\lambda} \Omega_{\lambda}}^{JM}(R_{\lambda}, r_{\lambda}) = \sum_{v_{\lambda}} R_{\lambda}^{(i)} r_{\lambda} g_{v_{\lambda} i_{\lambda} \Omega_{\lambda}}^{JM}(R_{\lambda}; R_{\lambda}^{(i)}) \phi_{v_{\lambda} i_{\lambda}}(r_{\lambda}; R_{\lambda}^{(i)}) \quad (6-121)$$

代入(6-113)，利用(6-120)并乘 $\phi_{v'_{\lambda} i'_{\lambda}}(r_{\lambda}; R_{\lambda}^{(i)})$ ，然后对 r_{λ} 积分，可以导出下列矩阵形式的耦合微分方程

$$\frac{d^2}{dR_{\lambda}^2} g^{JM(\pm)} = U^{JM}(R_{\lambda}; R_{\lambda}^{(i)}) g^{JM(\pm)} \quad (6-122)$$

而

$$U^{JM} = -K^2 + U_C^{JM} + U_P^{JM} \quad (6-123)$$

其中 K^2 和 U_C^{JM} 矩阵的矩阵元由(6-118)和(6-119)给出， U_P^{JM} 矩阵元为

$$(U_P^{JM})_{v_{\lambda} i_{\lambda} \Omega_{\lambda}, v'_{\lambda} i'_{\lambda} \Omega'_{\lambda}} = \frac{2\mu}{\hbar^2} \delta_{\Omega_{\lambda} \Omega'_{\lambda}} \langle \phi_{v_{\lambda} i_{\lambda}}(r_{\lambda}; R_{\lambda}^{(i)}) |$$

$$V(\vec{R}_{\lambda}, \vec{r}_{\lambda}) - V(r_{\lambda}; R_{\lambda}^{(i)}) | \phi_{v'_{\lambda} i'_{\lambda}}(r_{\lambda}; R_{\lambda}^{(i)}) \rangle \quad (6-124)$$

(6-124)清楚的表明，势能矩阵是关于 Ω_{λ} 对角化的，但不同振转态是耦合的。在弱相互作用区的每一个小区间之间，传播函数之间的连接关系为

$$g^{JM(\pm)}(R_{\lambda}; R_{\lambda}^{(i)}) = S^{(i, i+1)} g^{JM(\pm)}(R_{\lambda}; R_{\lambda}^{(i+1)}) \quad (6-125)$$

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dR_i} S^{JM(\pm)}(R_i; R_i^{(i)}) \\ &= S^{(i, i+1)} \frac{d}{dR_i} S^{JM(\pm)}(R_i; R_i^{(i+1)}) \end{aligned} \quad (6-126)$$

其中 $S^{(i, i+1)}$ 为重迭矩阵，矩阵元为

$$\begin{aligned} S_{\nu'_\lambda j'_\lambda \rho'_\lambda, \nu_\lambda j_\lambda \rho_\lambda}^{(i, i+1)} &= \delta_{j_\lambda j'_\lambda} \delta_{\rho_\lambda \rho'_\lambda} \langle \phi_{\nu_\lambda j_\lambda}(\rho_\lambda; R_i^{(i+1)}) \\ &| \phi_{\nu'_\lambda j'_\lambda}(\rho'_\lambda; R_i^{(i)}) \rangle \end{aligned} \quad (6-127)$$

在强相互作用区，选择极坐标 φ_λ 和 ρ_λ 为传播坐标和振动坐标，根据(6-107)、(6-103)在强相互作用区应表示为

$$\begin{aligned} T_{\Omega_\lambda}^{JM} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial}{\partial \rho_\lambda} \rho_\lambda \frac{\partial}{\partial \rho_\lambda} + \frac{1}{\rho_\lambda^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_\lambda^2} \right) + \\ & \frac{j_\lambda(j_\lambda+1)\hbar^2}{2\mu(\rho_\lambda^2 - \rho_\lambda \cos \varphi_\lambda)^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu(R_\lambda^2 - \rho_\lambda \sin \varphi_\lambda)^2} [J(J+1) \\ & + j_\lambda(j_\lambda+1) - 2\Omega_\lambda^2] \end{aligned} \quad (6-128)$$

类似于弱相互作用区，首先把传播坐标 φ_λ 划分成若干小区间

$$\varphi_\lambda = \varphi_\lambda^{(1)}, \varphi_\lambda^{(2)}, \varphi_\lambda^{(3)}, \dots, \varphi_\lambda^{(n)}$$

在每个小区间确定一个参考势 $V(\rho_\lambda; \varphi_\lambda^{(i)})$ ，并使振动基函数满足本征方程

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{d\rho_\lambda^2} + V(\rho_\lambda; \varphi_\lambda^{(i)}) \right] \phi_{\nu_\lambda}(\rho_\lambda; \varphi_\lambda^{(i)}) \\ &= \varepsilon_{\nu_\lambda}(\varphi_\lambda^{(i)}) \phi_{\nu_\lambda}(\rho_\lambda; \varphi_\lambda^{(i)}) \end{aligned} \quad (6-129)$$

并满足类似于(6-111)的边界条件。注意到(6-120)中的离心项已被略去，这表明振动基函数选择为与量子数 j_λ 无关。根据振动基函数，径向波函数可以展开为

$$G_{i_\lambda \Omega_\lambda}^{JM}(\rho_\lambda, \varphi_\lambda) = \sum_{v_\lambda} \rho_\lambda^{-1/2} g_{v_\lambda i_\lambda \Omega_\lambda}^{JM}(\varphi_\lambda; \varphi_\lambda^{(i)}) \phi_{v_\lambda}(\rho_\lambda; \varphi_\lambda^{(i)}) \quad (6-130)$$

类似于前面的处理，我们可以导出耦合矩阵方程

$$\frac{d^2}{dR_\lambda^2} g^{JM}(\pm) = U^{JM}(\varphi_\lambda; \varphi_\lambda^{(i)}) g^{JM}(\pm) \quad (6-131)$$

其中

$$U^{JM}(\varphi_\lambda; \varphi_\lambda^{(i)}) = \rho_\lambda^2(\varphi_\lambda^{(i)}) U_\lambda^{JM}(\varphi_\lambda; \varphi_\lambda^{(i)})$$

而

$$U_\lambda^{JM}(\varphi_\lambda; \varphi_\lambda^{(i)}) = -K^2 + U_C^{JM} + U_P^{JM} \quad (6-132)$$

$\rho_\lambda^2(\varphi_\lambda^{(i)})$ 的矩阵元为

$$\rho_\lambda^2(\varphi_\lambda^{(i)})_{v_\lambda i_\lambda \Omega_\lambda, v'_\lambda i'_\lambda \Omega'_\lambda} = \delta_{i_\lambda i'_\lambda} \delta_{\Omega_\lambda \Omega'_\lambda} \langle v_\lambda | \rho_\lambda^2 | v'_\lambda \rangle \quad (6-133)$$

而 U_C^{JM} 的矩阵元为

$$\begin{aligned} U_C^{JM}(\varphi_\lambda; \varphi_\lambda^{(i)})_{v_\lambda i_\lambda \Omega_\lambda, v'_\lambda i'_\lambda \Omega'_\lambda} &= \delta_{i_\lambda i'_\lambda} \delta_{\Omega_\lambda \Omega'_\lambda} \\ &\times \left[\langle v_\lambda | \left(-\frac{1}{4\rho_\lambda^2} + \frac{J(J+1) + j_\lambda(j_\lambda+1) - 2\Omega_\lambda^2}{(R_\lambda^0 - \rho_\lambda \sin \varphi_\lambda)^2} \right. \right. \\ &\left. \left. + \frac{j_\lambda(j_\lambda+1)}{(R_\lambda^0 - \rho_\lambda \cos \varphi_\lambda)^2} \right) | v'_\lambda \rangle - \langle v_\lambda | \frac{1}{(R_\lambda^0 - \rho_\lambda \sin \varphi_\lambda)^2} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
v'_\lambda \rangle & \left\{ \delta_{\Omega_\lambda+1, \rho'_\lambda} [J(J+1) - \Omega_\lambda(\Omega_\lambda+1)]^{1/2} [j_\lambda(j_\lambda+1) \right. \\
& - \Omega_\lambda(\Omega_\lambda+1)]^{1/2} + \delta_{\Omega_\lambda-1, \rho'_\lambda} [J(J+1) - \Omega_\lambda(\Omega_\lambda \\
& - 1)]^{1/2} [j_\lambda(j_\lambda+1) - \Omega_\lambda(\Omega_\lambda-1)]^{1/2} \left. \right\} \quad (6-134)
\end{aligned}$$

矩阵 K^2 和 U_P^{JM} 的元由(6-118)和(6-124)给出, 其中 U_P^{JM} 矩阵元中坐标变换成 ρ_λ 和 φ_λ 。

在强相互作用区中每个小区间之间的连接条件类似于(6-125)和(6-126), 而在强相互作用区和弱相互作用区之间的连接条件为

$$g^{JM}(\pm)(\varphi_\lambda; \varphi_\lambda^{(1)}) = \rho_\lambda^{1/2} g^{JM}(\pm)(R_\lambda; R_\lambda^{(n)}) \quad (6-135)$$

$$\begin{aligned}
dg^{JM}(\pm)(\varphi_\lambda; \varphi_\lambda^{(1)})/d\varphi_\lambda = \\
-\rho_\lambda^{3/2} [dg^{JM}(\pm)(R_\lambda; R_\lambda^{(n)})/dR_\lambda] \quad (6-136)
\end{aligned}$$

而

$$\begin{aligned}
(\rho_\lambda^b)_{v_\lambda j_\lambda \rho_\lambda, v'_\lambda j'_\lambda \rho'_\lambda} = \delta_{j_\lambda j'_\lambda} \delta_{\rho_\lambda \rho'_\lambda} \\
\langle \phi_{v_\lambda}(\rho_\lambda; \varphi_\lambda^{(1)}) | \rho_\lambda^b | \phi_{v'_\lambda j'_\lambda}(r_\lambda^0 - \rho_\lambda; R_\lambda^{(n)}) \rangle \quad (6-137)
\end{aligned}$$

在匹配区, 选择极坐标 ξ 和 η_λ 作为振动坐标和传播坐标, 在这组坐标下, (6-101)为

$$\begin{aligned}
T_{\rho_\lambda \rho_\lambda}^{JM} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \xi \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{1}{\xi^2} \frac{\partial^2}{\partial \eta_\lambda^2} \right) + \\
\frac{\hbar^2 j_\lambda(j_\lambda+1)}{2\mu \xi^2 \sin^2 \eta_\lambda} + \frac{\hbar^2 [J(J+1) + j_\lambda(j_\lambda+1) - 2\Omega_\lambda^2]}{2\mu \xi^2 \cos^2 \eta_\lambda} \quad (6-138)
\end{aligned}$$

类似于前面的处理，按传播变数 η_λ 把匹配区划分成若干个小
区间，在每个区间内确定一个参考势 $V(\xi; \eta_\lambda^{(i)})$ ，并被振动
基函数满足本征方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{d\xi^2} + V(\xi; \eta_\lambda^{(i)}) \right] \phi_{v_\lambda}(\xi; \eta_\lambda^{(i)}) \\ = \epsilon_{v_\lambda}(\eta_\lambda^{(i)}) \phi_{v_\lambda}(\xi; \eta_\lambda^{(i)}) \quad (6-139)$$

径向波函数展开为

$$G_{l_\lambda \rho_\lambda}^{JM}(\xi, \eta_\lambda) = \\ \sum_{v_\lambda} \xi^{-1/2} g_{v_\lambda l_\lambda \rho_\lambda}^{JM}(\eta_\lambda; \eta_\lambda^{(i)}) \phi_{v_\lambda}(\xi; \eta_\lambda^{(i)}) \quad (6-140)$$

相应的耦合矩阵方程为

$$\frac{d^2}{d\eta_\lambda^2} g^{JM}(\pm) = U^{JM}(\eta_\lambda; \eta_\lambda^{(i)}) g^{JM}(\pm) \quad (6-141)$$

其中

$$U^{JM}(\eta_\lambda; \eta_\lambda^{(i)}) = \xi^2(\eta_\lambda^{(i)}) U_A^{JM}(\eta_\lambda; \eta_\lambda^{(i)}) \quad (6-142)$$

而

$$U_A^{JM}(\eta_\lambda; \eta_\lambda^{(i)}) = -K^2 + U_C^{JM} + U_P^{JM} \quad (6-143)$$

$\xi^2(\eta_\lambda^{(i)})$ 矩阵元的定义类似于 $\rho_\lambda^2(\varphi_\lambda^{(i)})$ ，只是需要用 ξ 代替
 ρ_λ 。 K^2 和 U_P^{JM} 的矩阵元与前面定义类似，其中 U_P^{JM} 矩阵元
中坐标要换成 ξ 和 η_λ 。而离心项 U_C^{JM} 的矩阵元为

$$U_C^{JM}(\eta_\lambda; \eta_\lambda^{(i)})_{v_\lambda l_\lambda \rho_\lambda, v'_\lambda l'_\lambda \rho'_\lambda} = \langle v_\lambda | \xi^{-2} | v'_\lambda \rangle \left[\delta_{j_\lambda l'_\lambda} \delta_{\rho_\lambda \rho'_\lambda} \right. \\ \left. \left\{ -\frac{1}{4} + [J(J+1) + j_\lambda(j_\lambda+1) - 2\Omega_\lambda^2] / \cos^2 \theta_\lambda \right\} \right]$$

$$\begin{aligned}
& + (j_\lambda + 1)/\sin^2 \eta_\lambda \} - \delta_{j_\lambda j'_\lambda} \left\{ \delta_{\Omega_\lambda, \Omega'_\lambda} [J(J+1) \right. \\
& - \Omega_\lambda(\Omega_\lambda + 1)]^{1/2} [j_\lambda(j_\lambda + 1) - \Omega_\lambda(\Omega_\lambda + 1)]^{1/2} \\
& + \delta_{\Omega_\lambda, \Omega'_\lambda} [J(J+1) - \Omega_\lambda(\Omega_\lambda - 1)]^{1/2} [j_\lambda(j_\lambda + 1) \\
& \left. - \Omega_\lambda(\Omega_\lambda - 1)]^{1/2} \right\} / \cos^2 \eta_\lambda \quad (6-144)
\end{aligned}$$

在匹配区不同小区间之间的连接条件类似于(6-125)和(6-126)，而匹配区和强相互作用区之间的连接条件也类似于(6-135)和(6-136)，其中需用 ξ^b 矩阵代替 ρ_λ^b 矩阵，而 ξ^b 的矩阵元为

$$\begin{aligned}
& \xi_{j_\lambda j'_\lambda, \Omega_\lambda \Omega'_\lambda}^b = \delta_{j_\lambda j'_\lambda} \delta_{\Omega_\lambda \Omega'_\lambda} \langle \phi_{v_\lambda}(\xi; \varphi_\lambda^{(1)}) | \\
& \left(\begin{array}{c} \xi \\ \rho_\lambda^b - \xi \end{array} \right)^b \phi_{v_\lambda}(\rho_\lambda^b - \xi; \varphi_\lambda^{(n)}) \rangle \quad b=1/2, 3/2 \quad (6-145)
\end{aligned}$$

从以上的讨论我们导出了在通道内各个区域中传播坐标所满足的耦合矩阵方程，具体求解这些耦合矩阵方程一般采用数值积分方法。从渐近区开始到匹配区结束的积分给出解组 $g^{JM(+)}$ ，而从匹配区开始到渐近区结束的积分给出解组 $g^{JM(-)}$ 。

在完成耦合矩阵方程的积分之后，我们就获得了在每一个排列通道内 Schrödinger 方程的解，但是在不同排列通道相邻的边界上，方程的解既不平滑又不连续，在这一部分我们将讨论关于通道匹配问题。

因为 J 和 M 对于每个排列通道都是好量子数，不失一般性可以认为

$$\psi^{JM}(\vec{R}_\lambda, \vec{r}_\lambda) = \psi^{JM}(\vec{R}_v, \vec{r}_v) \quad (6-146)$$

根据(6-90), 有

$$\begin{aligned} & \sum_{\Omega_1 = -J}^J \sum_{|i_1| > |\Omega_1|} D_{\Omega_1 M}^J(\theta_1, \phi_1, \delta_1) Y_{i_1 \Omega_1}(\chi_1, 0) G_{i_1 \Omega_1}^{JM}(R_1, r_1) \\ &= \sum_{\Omega_2 = -J}^J \sum_{|i_2| > |\Omega_2|} D_{\Omega_2 M}^J(\theta_2, \phi_2, \delta_2) Y_{i_2 \Omega_2}(\chi_2, 0) \\ & \quad G_{i_2 \Omega_2}^{JM}(R_2, r_2) \end{aligned} \quad (6-147)$$

其中应用了关系式

$$D_{\Omega M}^J(\theta, \phi, \zeta) Y_{i \Omega}(\chi, \delta) = D_{\Omega M}^J(\theta, \phi, \delta) Y_{i \Omega}(\chi, 0) \quad (6-148)$$

因为 δ 表示 \vec{r} 矢量与坐标系中 y 轴夹角, 这个角可以通过 \vec{R} 矢量旋转 δ 角而变为零。为了简化表达式, 我们记

$$G_{\Omega}^{JM}(r, R, \chi) = \sum_{|i| > |\Omega|} G_{i \Omega}^{JM}(r, R) Y_{i \Omega}(\chi, 0) \quad (6-149)$$

则(6-147)可以写成

$$\begin{aligned} & \sum_{\Omega_1 = -J}^J D_{\Omega_1 M}^J(\theta_1, \phi_1, \delta_1) G_{\Omega_1}^{JM}(r_1, R_1, \chi_1) = \\ & \sum_{\Omega_2 = -J}^J G_{\Omega_2}^{JM}(\theta_2, \phi_2, \delta_2) G_{\Omega_2}^{JM}(r_2, R_2, \chi_2) \end{aligned} \quad (6-150)$$

其中 $(\theta_1, \phi_1, \delta_1)$ 定义了 \vec{R}_1 矢量的旋转 Euler 角, 而 $(\theta_2, \phi_2, \delta_2)$ 定义了 \vec{R}_2 矢量的旋转 Euler 角。如果我们定义 \vec{R}_1 和 \vec{R}_2 矢量之间夹角为 Δ_{12} , 并考虑到三原子系统在反应过程中瞬时保持三个原子在同一平面上, 则这两组 Euler 角之间存在关系

$$(\theta_\lambda, \phi_\lambda, \delta_\lambda) = (\theta_\nu + \Delta_{\lambda\nu}, \phi_\nu, \delta_\nu) \quad (6-151)$$

则根据旋转矩阵元的定义有

$$D^J(\theta_\lambda, \phi_\lambda, \delta_\lambda) = D^J(\theta_\nu, \phi_\nu, \delta_\nu) d^J(\Delta_{\lambda\nu}) \quad (6-152)$$

而

$$d^J(\Delta_{\lambda\nu}) = D^J(0, \Delta_{\lambda\nu}, 0) \quad (6-153)$$

代入(6-150), 得到

$$G_{\Omega_\lambda M}^J(r_\lambda, R_\lambda, \chi_\lambda) = \sum_{\Omega_\nu} d_{\Omega_\lambda \Omega_\nu}^J(\Delta_{\lambda\nu}) G_{\Omega_\nu M}^J(r_\nu, R_\nu, \chi_\nu) \quad (6-154)$$

或者写成矩阵形式

$$G_\nu^J = d_{\nu\lambda}^J G_\lambda^J \quad (6-155)$$

为了完成不同通道之间的匹配连接, 我们必须找出坐标 $(r_\lambda, R_\lambda, \chi_\lambda)$ 与 (r_ν, R_ν, χ_ν) 之间的关系并确定 $\Delta_{\lambda\nu}$ 的表达式, 它们由下列一组方程给出

$$\left. \begin{aligned} R_\nu^2 &= R_\lambda^2 \cos^2 \delta_{\nu\lambda} + r_\lambda^2 \sin^2 \delta_{\nu\lambda} - r_\lambda R_\lambda \sin 2\delta_{\nu\lambda} \cos \chi_\lambda \\ r_\nu^2 &= R_\lambda^2 \sin^2 \delta_{\nu\lambda} + r_\lambda^2 \cos^2 \delta_{\nu\lambda} + r_\lambda R_\lambda \sin 2\delta_{\nu\lambda} \cos \chi_\lambda \\ \cos \chi_\nu &= (R_\nu r_\nu)^{-1} \left[\frac{1}{2} (R_\lambda^2 - r_\lambda^2) \sin 2\delta_{\nu\lambda} \right. \\ &\quad \left. + R_\lambda r_\lambda \cos 2\delta_{\nu\lambda} \cos \chi_\lambda \right] \end{aligned} \right\} \quad (6-156)$$

$$\cos \Delta_{\lambda\nu} = (R_\lambda / R_\nu) \cos \delta_{\nu\lambda} - (r_\lambda / R_\nu) \sin \delta_{\nu\lambda} \cos \chi_\lambda$$

显而易见, $\Delta_{\lambda\nu}$ 实际上仅与 λ 通道的坐标有关, 而以上各式中的 $\delta_{\nu\lambda}$ 由类似于(6-35)的表达式定义。

在共线反应的情况，从一个通道到另一通道的匹配是在匹配线上完成的。而在三维反应的情况，代替一条匹配线的是三个匹配面，在每个匹配面上进行两个通道之间的匹配连接。匹配面的主要特征是从一个通道中某一点出发而止于另一通道中某处的连续路径必须经过这个匹配面。

匹配面可以由对 $r_\lambda (\lambda = \alpha, \beta, \gamma)$ 之间加上一个线性关系导出。例如对 λ 和 ν 之间的匹配面，可以设

$$r_\nu = Cr_\lambda \quad (6-157)$$

这样在 λ 通道的匹配面方程可以由把 (6-157) 代入 (6-156) 第二式而得到

$$\begin{aligned} R_\lambda^2 \sin \delta_{\nu, \lambda} + r_\lambda^2 (\cos \delta_{\nu, \lambda} - C^2) \\ + r_\lambda R_\lambda \cos \chi_\lambda \sin 2\delta_{\nu, \lambda} = 0 \end{aligned} \quad (6-158)$$

如果定义

$$\text{ctg} \omega_\lambda = r_\lambda / R_\lambda \quad (6-159)$$

则由 (6-158) 可以解得

$$\begin{aligned} \text{ctg} \omega_\lambda = \sin \delta_{\nu, \lambda} (C^2 - \cos^2 \delta_{\nu, \lambda})^{-1} (\cos \delta_{\nu, \lambda} \cos \chi_\lambda \\ + \sqrt{C^2 - \sin^2 \chi_\lambda \cos^2 \delta_{\nu, \lambda}}) \end{aligned} \quad (6-160)$$

由此立即得出

$$\begin{aligned} \cos \chi_\nu = -[\cos \chi_\lambda + (1 - C^2) \text{ctg} \omega_\lambda \text{ctg} \delta_{\nu, \lambda}] / \{C[1 \\ + (1 - C^2) \text{ctg}^2 \omega_\lambda]\}^{1/2} \end{aligned} \quad (6-161)$$

$$\begin{aligned} \cos \Delta_{\lambda, \nu} = [\cos \delta_{\nu, \lambda} - \cos \chi_\lambda \sin \delta_{\nu, \lambda} \text{ctg} \omega_\lambda] / \{1 + \\ (1 - C^2) \text{ctg}^2 \omega_\lambda\}^{1/2} C \end{aligned} \quad (6-162)$$

在匹配区的坐标 ξ, η_λ 与 R_λ, r_λ 之间有关系

$$r_\lambda/R_\lambda = \operatorname{tg} \eta_\lambda \quad (6-163)$$

与(6-159)比较可以得出在匹配面上有

$$\eta_\lambda = \varepsilon_\lambda - \pi/2 \quad (6-164)$$

考虑到(6-160), 可以认为在匹配面上 η_λ 是 χ_λ 的函数, 即

$$\eta_\lambda = \eta_\lambda(\chi_\lambda) \quad (6-165)$$

换言之, 在匹配面上, 可以用 χ_λ 作为变量代替 η_λ 而以 ξ, χ_λ 作为独立变量。这样我们就必须另选一套展布在整个匹配面上的正交完全函数集 $B_{\nu_\lambda \lambda \rho_\lambda}^{\nu_\lambda \lambda}(\xi, \chi_\lambda)$ 将在匹配区得到的 $2N$ 个独立解重新展开。令

$$B_{\nu_\lambda \lambda \rho_\lambda}^{\nu_\lambda \lambda}(\xi, \chi_\lambda) = \phi_{\nu_\lambda}^{\lambda}(\xi) A_{\rho_\lambda}^{\nu_\lambda \lambda}(\chi_\lambda) \quad (6-166)$$

其中 $\phi_{\nu_\lambda}^{\lambda}(\xi)$ 是横振动基函数, $A_{\rho_\lambda}^{\nu_\lambda \lambda}(\chi_\lambda)$ 是转动基函数。

匹配面上的法向导数可表示为

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial n_{\nu_\lambda}} &= \frac{1}{\xi} \frac{\sin \delta_{\nu_\lambda}}{\sin 2\eta_\lambda} \left(\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \eta_\lambda} + \operatorname{ctg} \delta_{\nu_\lambda} \sin \chi_\lambda \frac{\partial}{\partial \chi_\lambda} \right) \\ &= -\frac{1}{\xi} \frac{\sin \delta_{\nu_\lambda}}{\sin 2\eta_\lambda} \left(\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \eta_\lambda} - \operatorname{ctg} \delta_{\nu_\lambda} \sin \chi_\lambda \frac{\partial}{\partial \chi_\lambda} \right) \quad (6-167) \end{aligned}$$

现在将在匹配区得到的 λ 通道波函数向 $B_{\nu_\lambda \lambda \rho_\lambda}^{\nu_\lambda \lambda}(\xi, \chi_\lambda)$ 展开。为此我们先把波函数按对所有小区间共同的振动基函数 $\phi_{\nu_\lambda}^{\lambda}$ 展开得到

$$\begin{aligned} \Psi_{JM}^{\lambda}(\pm)(\xi, \eta_\lambda) &= \sum_{\rho_\lambda} D_{\rho_\lambda M}^{\lambda}(\theta_\lambda \phi_\lambda \delta_\lambda) \xi^{-1/2} \\ &\quad \Phi_{\rho_\lambda}^{JM}(\pm)(\xi, \eta_\lambda) \quad (6-168) \end{aligned}$$

其中

$$\Phi_{\Omega_\lambda}^{JM(\pm)}(\xi, \eta_\lambda) = \sum_{v\lambda i_\lambda} Y_{i_\lambda \Omega_\lambda}(\chi_\lambda, 0) \phi_{v_\lambda}^\lambda(\xi) g_{v\lambda i_\lambda \Omega_\lambda}^{JM(\pm)}(\eta_\lambda)$$

再将 $\Phi_{\Omega_\lambda}^{JM(\pm)}(\xi, \eta_\lambda)$ 用 $B_{v\lambda i_\lambda \Omega_\lambda}^{v\lambda}(\xi, \chi_\lambda)$ 展开, 有

$$\Phi_{\Omega_\lambda}^{JM(\pm)}(\xi, \eta_\lambda) = \sum_{v\lambda i_\lambda} h_{v\lambda i_\lambda \Omega_\lambda}^{JM(\pm)} B_{v\lambda i_\lambda \Omega_\lambda}^{v\lambda}(\xi, \chi_\lambda) \quad (6-169)$$

其中

$$h_{v\lambda i_\lambda \Omega_\lambda}^{JM(\pm)} = \sum_{j'_\lambda} \int_0^{\pi/2} A_{j'_\lambda \Omega_\lambda}^{v\lambda}(\chi_\lambda) Y_{i_\lambda \Omega_\lambda}(\chi_\lambda, 0) \times g_{v\lambda i_\lambda \Omega_\lambda}^{JM(\pm)}[\eta_\lambda(\chi_\lambda)] \sin \chi_\lambda d\chi_\lambda$$

利用(6-169)可以求出导数表达式, 记为

$$\Phi'_{\Omega_\lambda}{}^{JM(\pm)}(\xi, \eta_\lambda) = \sum_{v\lambda i_\lambda} h'_{v\lambda i_\lambda \Omega_\lambda}{}^{JM(\pm)} B_{v\lambda i_\lambda \Omega_\lambda}^{v\lambda}(\xi, \chi_\lambda) \quad (6-170)$$

对于 v 通道的匹配区重复上述处理, 有

$$\Phi_{\Omega_v}^{JM(\pm)}(\xi, \eta_v) = \sum_{v' i' v} h_{v' i' v \Omega_v}^{JM(\pm)} B_{v' i' v \Omega_v}^{v' \lambda}(\xi, \chi_v) \quad (6-171)$$

$$\Phi'_{\Omega_v}{}^{JM(\pm)}(\xi, \eta_v) = \sum_{v' i' v} h'_{v' i' v \Omega_v}{}^{JM(\pm)} B_{v' i' v \Omega_v}^{v' \lambda}(\xi, \chi_v) \quad (6-172)$$

现在将每个通道的波函数以及法向导数进行线性组合,

得到

$$\left. \begin{aligned} \Phi_{\Omega_\lambda}^{JM} &= \sum_{t'_\lambda} (C_{t'_\lambda i}^{JM(+)} \Phi_{\Omega_\lambda t'_\lambda}^{JM(+)} + C_{t'_\lambda i}^{JM(-)} \Phi_{\Omega_\lambda t'_\lambda}^{JM(-)}) \\ \Phi'_{\Omega_\lambda}{}^{JM} &= \sum_{t'_\lambda} (C_{t'_\lambda i}^{JM(+)} \Phi'_{\Omega_\lambda t'_\lambda}{}^{JM(+)} + C_{t'_\lambda i}^{JM(-)} \Phi'_{\Omega_\lambda t'_\lambda}{}^{JM(-)}) \end{aligned} \right\} (6-173)$$

其中 $C_{t'_\lambda i}^{JM}$ 是待定系数, $i=1, 2, 3$; 而 $t'_\lambda = v' i' j'_\lambda \Omega'_\lambda$ 有 N 个值,

相当于振转基函数的个数，所以有 $3N$ 个独立解。对于 ν 通道也有类似的表达式。

一般而言， $\Phi'_{\alpha\lambda}^{JM}$ 的表达式很复杂，为了得到简明的表达式，假设

$$\partial\Delta_{\nu\lambda}/\partial\vec{n}_{\nu\lambda}=0 \quad (6-174)$$

这相当于匹配面的一种特殊选择。这样匹配连接条件可以记为

$$\left. \begin{aligned} & \sum_{i'_\lambda} \left(C_{i'_\lambda i}^{JM(+)} \Phi_{\alpha\lambda i'_\lambda}^{JM(+)} + C_{i'_\lambda i}^{JM(-)} \Phi_{\alpha\lambda i'_\lambda}^{JM(-)} \right) \\ & = \sum_{\alpha\nu} d_{\alpha\nu\alpha\lambda}^i (\Delta_{\nu\lambda}) \\ & \sum_{i'_\nu} \left(C_{i'_\nu i}^{JM(+)} \Phi_{\alpha\nu i'_\nu}^{JM(+)} + C_{i'_\nu i}^{JM(-)} \Phi_{\alpha\nu i'_\nu}^{JM(-)} \right) \\ & \sum_{i'_\lambda} \left(C_{i'_\lambda i}^{JM(+)} \Phi'_{\alpha\lambda i'_\lambda}{}^{JM(+)} + C_{i'_\lambda i}^{JM(-)} \Phi'_{\alpha\lambda i'_\lambda}{}^{JM(-)} \right) \\ & = \sum_{\alpha\nu} d_{\alpha\nu\alpha\lambda}^i (\Delta_{\nu\lambda}) \\ & \sum_{i'_\nu} \left(C_{i'_\nu i}^{JM(+)} \Phi'_{\alpha\nu i'_\nu}{}^{JM(+)} + C_{i'_\nu i}^{JM(-)} \Phi'_{\alpha\nu i'_\nu}{}^{JM(-)} \right) \end{aligned} \right\} (6-175)$$

可以证明, 只要 $A_{i_\lambda}^j \phi_\lambda(x_\lambda)$ 是 x_λ 空间的完全正交函数, 而 $\Phi_{v,\lambda}(\xi)$ 与 $\Phi_{v,\nu}(\xi)$ 是 ξ 空间的两个正交函数集, 并且它们之间由一实正交变换矩阵 $(S_{v,\lambda}^j)_{i_\nu, i_\lambda}$ 相联系, 则 (6-175) 可以写成

$$\begin{aligned}
 & \sum_{i_\lambda} \left(C_{i_\lambda i}^{j(+)} h_{i_\lambda, i_\lambda}^{j(+)} + C_{i_\lambda i}^{j(-)} h_{i_\lambda, i_\lambda}^{j(-)} \right) \\
 & = \sum_{i_\nu} \left(S_{v,\lambda}^j \right)_{i_\nu, i_\lambda} \\
 & \sum_{i_\nu} \left(C_{i_\nu i}^{j(+)} h_{i_\nu, i_\nu}^{j(+)} + C_{i_\nu i}^{j(-)} h_{i_\nu, i_\nu}^{j(-)} \right) \\
 & \sum_{i_\lambda} \left(C_{i_\lambda i}^{j(+)} h'_{i_\lambda, i_\lambda}{}^{j(+)} + C_{i_\lambda i}^{j(-)} h'_{i_\lambda, i_\lambda}{}^{j(-)} \right) \\
 & = \sum_{i_\nu} \left(S_{v,\lambda}^j \right)_{i_\nu, i_\lambda} \\
 & \sum_{i_\nu} \left(C_{i_\nu, i}^{j(+)} h'_{i_\nu, i_\nu}{}^{j(+)} + C_{i_\nu, i}^{j(-)} h'_{i_\nu, i_\nu}{}^{j(-)} \right)
 \end{aligned} \tag{6-176}$$

或者写成矩阵形式

$$\left. \begin{aligned}
& h_{\lambda i}^{J(+)} C_{\lambda i}^{J(+)} + h_{\lambda i}^{J(-)} C_{\lambda i}^{J(-)} \\
& = S_{\nu \lambda}^J \left(h_{\nu i}^{J(+)} C_{\nu i}^{J(+)} + h_{\nu i}^{J(-)} C_{\nu i}^{J(-)} \right) \\
& h'_{\lambda i}^{J(+)} C_{\lambda i}^{J(+)} + h'_{\lambda i}^{J(-)} C_{\lambda i}^{J(-)} \\
& = S_{\nu \lambda}^J \left(h'_{\nu i}^{J(+)} C_{\nu i}^{J(+)} + h'_{\nu i}^{J(-)} C_{\nu i}^{J(-)} \right)
\end{aligned} \right\} (6-177)$$

其中 $(S_{\nu \lambda}^J)_{i\nu i \lambda} \equiv \langle \phi_{\nu \lambda}(\zeta_\lambda) | \phi_{\nu \lambda}(\zeta_\lambda) \rangle \int A_{i \lambda \nu \lambda}^J(x_\lambda) d_{\nu \nu \lambda}^J [A_{\nu \lambda}(x_\lambda)] A_{i \lambda \nu \nu}^J(x_\lambda) \sin x_\lambda dx_\lambda$

如果取 ν, i 的求和个数为 $N/2$, 则 $S_{\nu \lambda}^J$ 是 $N/2 \times N/2$ 维矩阵, C^J 是 $N \times N$ 维矩阵, h^J 和 h'^J 是 $N/2 \times N$ 维矩阵。把(6-177)两个方程合成一个 $N \times N$ 维的矩阵方程

$$\begin{aligned}
H_{\lambda i}^{J(+)} C_{\lambda i}^{J(+)} + H_{\lambda i}^{J(-)} C_{\lambda i}^{J(-)} & = \tilde{S}_{\nu \lambda}^J \left(H_{\nu i}^{J(+)} C_{\nu i}^{J(+)} \right. \\
& \left. + H_{\nu i}^{J(-)} C_{\nu i}^{J(-)} \right) \quad (6-178)
\end{aligned}$$

这就是在 λ 通道和 ν 通道匹配面上的匹配方程。其中

$$H_A^{J(\pm)} = \begin{pmatrix} h_A^{J(\pm)} \\ h'_A{}^{J(\pm)} \end{pmatrix}, \quad H_v^{J(\pm)} = \begin{pmatrix} h_v^{J(\pm)} \\ h'_v{}^{J(\pm)} \end{pmatrix};$$

$$\tilde{S}_{v,A}^J = \begin{pmatrix} S_{v,A}^J & 0 \\ 0 & S_{v,A}^J \end{pmatrix}$$

按照上述方法，我们可以得出任何两个通道之间的匹配方程。最后将三个匹配面上的匹配方程组合成一个 $3N \times 3N$ 维的矩阵方程

$$C^{J(+)} (C^{J(-)})^{-1} = - (N^{J(+)})^{-1} N^{J(-)} \quad (6-179)$$

其中

$$G^{J(\pm)} = \begin{pmatrix} G_{a1}^{J(\pm)} & G_{a2}^{J(\pm)} & G_{a3}^{J(\pm)} \\ G_{\beta 1}^{J(\pm)} & G_{\beta 2}^{J(\pm)} & G_{\beta 3}^{J(\pm)} \\ G_{\nu 1}^{J(\pm)} & G_{\nu 2}^{J(\pm)} & G_{\nu 3}^{J(\pm)} \end{pmatrix} \quad (6-180)$$

$$N^{J(\pm)} = \begin{pmatrix} H_a^{J(\pm)} & -\tilde{S}_\beta^J H_\beta^{J(\pm)} & 0 \\ 0 & H_\beta^{J(\pm)} & -\tilde{S}_{\nu,\beta}^J H_\nu^{J(\pm)} \\ \tilde{S}_{\nu,a}^J H_a^{J(\pm)} & 0 & H_\nu^{J(\pm)} \end{pmatrix} \quad (6-181)$$

(6-179)是三维反应散射的最终匹配方程。其中 $N^{j(\pm)}$ 是已知矩阵，而 $C^{j(\pm)}$ 是待求的。如果能求解出 $C^{j(\pm)}$ 的具体形式，则意味着我们就得到了在整个反应构型空间内处处光滑连续的Schrödinger方程的解。但是由于只有一个匹配方程，实际上我们只能确定乘积 $C^{j(+)}(C^{j(-)})^{-1}$ 而不能单独

对S解有

$$B_{j\lambda}^{l' t' \lambda'} [S] = (|v_{v\lambda}^{l' t' \lambda'}|)^{-\frac{1}{2}}$$

$$\exp\{-i [k_{v\lambda}^{l' t' \lambda'} R_\lambda - (J+j_\lambda) \pi/2]\} \delta_{\lambda' t' \lambda}^{l' t' \lambda'} \quad (\text{开道})$$

$$-\exp\{-i [k_{v\lambda}^{l' t' \lambda'} R_\lambda - (J+j_\lambda) \pi/2]\} S_{j\lambda}^{l' t' \lambda' \Omega_\lambda - \Omega'_\lambda}$$

$$\exp(|k_{v\lambda}^{l' t' \lambda'}| R_\lambda) \delta_{\lambda' t' \lambda}^{l' t' \lambda'} \quad (1-184)$$

$$-\exp(-|k_{v\lambda}^{l' t' \lambda'}| R_\lambda) S_{j\lambda}^{l' t' \lambda' \Omega_\lambda - \Omega'_\lambda} \quad (\text{闭道})$$

其中

$$v_{v\lambda}^{l' t' \lambda'} = \hbar k_{v\lambda}^{l' t' \lambda'} / \mu$$

注意在 R_j 和 S_j 的定义中出现的是 $-\Omega'_\lambda$ 而不是 Ω'_λ 。用 R_j^0 和 S_j^0 记 R_j 和 S_j 的开道部分。容易证明

$$S_j^0 = (1 + iR_j^0) (1 - iR_j^0)^{-1}$$

在实际计算中使用的是在有限 R_λ 处的解。此时势耦合项可以忽略，但离心耦合项不能忽略。我们取在有限 R_λ 处的 B [R 或 S] 如下：

$$B_{j\lambda}^{l' t' \lambda'} [R] = (|V_{v\lambda}^{l' t' \lambda'}|)^{-1/2} \sum_{\lambda'' t''} \left\{ I_{j\lambda}^{l' t' \lambda'} [R] \delta_{\lambda' t' \lambda}^{l' t' \lambda'} + O_{j\lambda}^{l' t' \lambda'} [R] R_{j\lambda}^{l' t' \lambda'} \right\} \quad (6-185)$$

$$B_{j_{\lambda} t_{\lambda}}^{j_{\lambda} t_{\lambda}} [S] = (|v_{v_{\lambda} i_{\lambda}}^{\lambda} |)^{-1/2} \sum_{\lambda'' t_{\lambda}''} \left\{ I_{j_{\lambda} t_{\lambda}}^{j_{\lambda} t_{\lambda}} [S] \right. \\ \left. \delta_{\lambda' t_{\lambda}'}^{\lambda'' t_{\lambda}''} - O_{j_{\lambda} t_{\lambda}}^{j_{\lambda} t_{\lambda}} [S] S_{j_{\lambda} t_{\lambda}}^{j_{\lambda} t_{\lambda}} \right\} \quad (6-186)$$

其中 $\tilde{t}_{\lambda} \equiv v_{\lambda} j_{\lambda}' - \Omega_{\lambda}'$,

$$I_{j_{\lambda} t_{\lambda}}^{j_{\lambda} t_{\lambda}} = \delta_{\lambda' v_{\lambda} j_{\lambda}'}^{\lambda'' t_{\lambda}''} (-)^{\Omega_{\lambda}' - \Omega_{\lambda}} \sum_{l_{\lambda}} \langle J \Omega_{\lambda}' j_{\lambda} - \\ \Omega_{\lambda}' | l_{\lambda} 0 \rangle j_{\lambda} \rangle \langle J \Omega_{\lambda} j_{\lambda} - \Omega_{\lambda} | l_{\lambda} 0 \rangle J j_{\lambda} \rangle \left. \begin{matrix} y_{J v_{\lambda} j_{\lambda} t_{\lambda}} \\ \theta_{J v_{\lambda} j_{\lambda} t_{\lambda}} \end{matrix} \right\} \quad (6-187)$$

对R解

$$y_{J v_{\lambda} j_{\lambda} t_{\lambda}} [R] = |k_{v_{\lambda} i_{\lambda}}^{\lambda} | R_{\lambda} \\ \left. \begin{matrix} n_{l_{\lambda}} (k_{v_{\lambda} i_{\lambda}}^{\lambda} R_{\lambda}) \sin \left[(J + j_{\lambda} - l_{\lambda}) \pi / 2 \right] \\ + j_{l_{\lambda}} (k_{v_{\lambda} i_{\lambda}}^{\lambda} - R_{\lambda}) \cos \left[(J + j_{\lambda} - l_{\lambda}) \pi / 2 \right] \end{matrix} \right\} \quad \begin{matrix} \text{(开道)} \\ \text{(6-188)} \end{matrix} \\ 2i_{l_{\lambda}} (|k_{v_{\lambda} i_{\lambda}}^{\lambda} | R_{\lambda}) \quad \text{(闭道)}$$

$$\theta_{J v_{\lambda} j_{\lambda} t_{\lambda}} [R] = |k_{v_{\lambda} i_{\lambda}}^{\lambda} | R_{\lambda} \\ \left. \begin{matrix} \exp \left[i (J + j_{\lambda} - l_{\lambda}) \pi / 2 \right] h_{l_{\lambda}}^{(-)} (k_{v_{\lambda} i_{\lambda}}^{\lambda} R_{\lambda}) \end{matrix} \right\} \quad \begin{matrix} \text{(开道)} \\ \text{(6-189)} \end{matrix} \\ 2i_{l_{\lambda}} (|k_{v_{\lambda} i_{\lambda}}^{\lambda} | R_{\lambda}) \quad \text{(闭道)}$$

对S解

$$y_{J\nu\lambda l\lambda' l\lambda} [S] = |k_{\nu\lambda l\lambda}^{\lambda}| R_{\lambda}$$

$$\begin{cases} \exp\left[i(J+j_{\lambda}-l_{\lambda})\pi/2 \right] h_{l_{\lambda}}^{(-)}(k_{\nu\lambda l\lambda}^{\lambda} R_{\lambda}) & \text{(开道)} \\ 2i i_{\lambda} (|k_{\nu\lambda l\lambda}^{\lambda}| R_{\lambda}) & \text{(闭道)} \end{cases} \quad (6-190)$$

$$\theta_{J\nu\lambda l\lambda' l\lambda} [S] = |k_{\nu\lambda l\lambda}^{\lambda}| R_{\lambda}$$

$$\begin{cases} \exp\left[-i(J+j_{\lambda}-l_{\lambda})\pi/2 \right] h_{l_{\lambda}}^{(+)}(k_{\nu\lambda l\lambda}^{\lambda} R_{\lambda}) & \text{(开道)} \\ k_{l_{\lambda}} (|k_{\nu\lambda l\lambda}^{\lambda}| R_{\lambda}) & \text{(闭道)} \end{cases} \quad (6-191)$$

其中

$$h_{l_{\lambda}}^{(\pm)} = -n_{l_{\lambda}} \pm i j_{l_{\lambda}} \quad (6-192)$$

$i_{l_{\lambda}}$ 和 $k_{l_{\lambda}}$ 分别为第一类和第二类(规则和不规则)虚宗量球Bessel函数。利用这些函数的渐近行为可以证明这些解的远渐近极限与(6-183)和(6-184)相同。空间固定坐标系中的 \hat{S} 与旋转坐标系中 S_J 之间的关系是

$$\hat{S}_J = {}^+ S_J \quad (6-193)$$

其中 \mathcal{T} 的矩阵元为

$$\begin{aligned} (\mathcal{T})_{J\lambda l_{\lambda} l'_{\lambda}}^{J'\lambda' l'_{\lambda} l'_{\lambda}} &= \delta_{\lambda' \nu' \lambda' l'_{\lambda}}^{\lambda \nu \lambda l_{\lambda}} \langle J\Omega_{\lambda} j_{\lambda} - \Omega_{\lambda} | l'_{\lambda} O J j_{\lambda} \rangle \\ & i^{l'_{\lambda} - l_{\lambda}} (-)^{m_{\lambda}} \end{aligned} \quad (6-194)$$

匹配波函数在每一通道的渐近区可以表示为

$$\Psi_{JM}^{(\lambda)\pm} \sim \sum_{l \neq \lambda} D_{\alpha, l, M}^{\pm}(\theta_{\lambda}, \phi_{\lambda}, \delta_{\lambda}) Y_{l, \alpha, l}(x_{\lambda}, 0) \frac{\psi_{\alpha, l, l}^{\pm}(r_{\lambda})}{r_{\lambda} R_{\lambda}} \\ \sum_{l \neq \lambda} \left(g_{l, l, \lambda}^{\pm} C_{l, l}^{\pm (+)} + g_{l, l, \lambda}^{\pm} C_{l, l}^{\pm (-)} \right) \quad (6-195)$$

为了得到Schrödinger方程的满足渐近条件的解，我们取匹配解的线性组合

$$\Psi_{JM}^{\lambda, \lambda'} [R] = \sum_{(j) \neq \lambda} \Psi_{JM}^{(j)\pm} U_{(j), \lambda'}^{\lambda, \lambda'} \quad (6-196)$$

并选取 $U_{(j), \lambda'}^{\lambda, \lambda'} = \delta_{(j), \lambda'}$ ，同时要求 $C_{\lambda'}^{\pm}$ 为我们提供既满足匹配方程，又满足渐近条件的解。将(6-182)(6-195)和(6-183)代入(6-196)把得到的结果用矩阵形式表出，我们得到

$$V^{-\frac{1}{2}} (I_{\lambda} [R] + O_{\lambda} [R] \bar{R}_{\lambda}) (C_{\lambda'}^{\pm})^{-1} \\ = g_{\lambda}^{\pm} C_{\lambda'}^{\pm} (C_{\lambda'}^{\pm})^{-1} + g_{\lambda}^{\pm} \quad (6-197)$$

其中

$$(\bar{R})_{\lambda', \lambda}^{\lambda, \lambda'} = (R_{\lambda'})_{\lambda, \lambda'} \quad (6-198)$$

$$(V)_{\lambda' \lambda}^{\lambda' \lambda} = |v_{\lambda' \lambda}^{\lambda' \lambda}| \delta_{\lambda' \lambda}^{\lambda' \lambda} \quad (6-199)$$

$$(g_J)_{\lambda' \lambda}^{\lambda' \lambda \pm} = \delta_{\lambda' \lambda}^{\lambda' \lambda} g_{\lambda' \lambda}^{\lambda' \lambda \pm} \quad (6-200)$$

对于导数 $R_{\lambda}^{-1}(\partial/\partial R_{\lambda})R_{\lambda}\Psi_{JM}^{\lambda' \lambda}$ 可以得到类似的方程

$$\begin{aligned} & V^{-1/2} (I'_J[R] + O'_J[R]\bar{R}_J)(C^{J-})^{-1} \\ & = g'_{J^+} C^{J^+}(C^{J-})^{-1} + g'_{J^-} \end{aligned} \quad (6-201)$$

$C^{J^+}(C^{J-})^{-1}$ 由匹配方程(6-179)给出。解(6-197)和(6-201)可以得到

$$\begin{aligned} \bar{R}_J &= -V^{\frac{1}{2}} W^{-1} \{(I'_J[R]g'_{J^+} - I_J[R]g'_{J^+}) \\ & (N^{J^+})^{-1}N^{J^-} - (I'_J[R]g'_{J^-} - I_J[R]g'_{J^-})\} \\ & \{(O'_J[R]g'_{J^+} - O_J[R]g'_{J^+}) (N^{J^+})^{-1}N^{J^-} \\ & - (O'_J[R]g'_{J^-} - O_J[R]g'_{J^-})\}^{-1} W V^{-\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (6-202)$$

其中

$$W = O'_J[R]I_J[R] - I'_J[R]O_J[R] \quad (6-203)$$

是Wronsky关系矩阵。

求出了 \overline{R}_J 之后即可得到 R_J 从而得到 R_J^0 ，再由 S_J^0 与 R_J^0 的关系求出 S_J^0 ，从而得到从初始通道 λ 和量子态 $u_{\lambda} j_{\lambda} \Omega_{\lambda}$ 到最后通道 λ' 和量子态 $u'_{\lambda} j'_{\lambda} \Omega'_{\lambda}$ 的跃迁几率

$$P_{j'_{\lambda} \Omega'_{\lambda}}^{j_{\lambda} \Omega_{\lambda}} = \left| S_{j'_{\lambda} \Omega'_{\lambda}}^{j_{\lambda} \Omega_{\lambda}} \right|^2 \quad (6-204)$$

第七章 反应散射的积分方程方法

关于量子力学散射问题的研究，存在两种等价的表述方式。一种是求解微分方程形式的 Schrödinger 方程，而另一种是求解积分方程形式的 Lippmann-Schwinger 方程。

应用积分方程方法处理散射问题已有较长历史。其特点之一是它可以建立起一套形式散射理论，采用统一的方式来处理弹性散射和激发散射问题。其特点之二是以 Green 算符为中心，我们可以定义一系列与散射过程有关的算符，并且可以建立若干算符方程，这些算符方程与态矢方程是等价的，这种符号方法对于散射问题的表述和研究具有其独特的作用。

最后应该指出的是，应用积分方程方法处理反应散射问题是十分晚近的事情。反应散射的重排过程所包含的多通道边界条件导致了问题的复杂性。这方面的理论尚在发展之中，所以就其应用而言，至少就目前来说，尚不如微分方程方法来得广泛。

7-1 形式理论

采用 Dirac 记号，我们可以把 Schrödinger 方程写成

$$(E - \hat{H}) |\phi\rangle = 0 \quad (7-1)$$

其中 E 是系统总能量，而 \hat{H} 是总 Hamilton 算符。如果我们

把无相互作用时系统的 Hamilton 算符记为 \hat{H}_0 ，称为无微扰的 Hamilton 算符，把系统中的相互作用势 \hat{V} 看成是微扰部分，则总 Hamilton 算符可以写成

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (7-2)$$

利用 (7-2)，(7-1) 可以写成

$$(E - \hat{H}_0) |\phi\rangle = \hat{V} |\phi\rangle \quad (7-3)$$

再利用 $(E - \hat{H}_0)^{-1}$ 左乘 (7-3) 就可以得到

$$|\psi\rangle = (E - \hat{H}_0)^{-1} \hat{V} |\phi\rangle \quad (7-4)$$

如果 $(E - \hat{H}_0)^{-1}$ 存在，则 (7-4) 给出的是一个满足 (7-1) 的解。然而，假若在 (7-4) 中微扰 \hat{V} 趋近于零时，(7-4) 给出的是一个零解，这显然不符合真实的物理意义，因为我们知道当相互作用势不存在时，系统的态应该是非微扰 Hamilton 算符 \hat{H}_0 的本征态 $|\phi\rangle$ ，它满足本征方程

$$(E - \hat{H}_0) |\phi\rangle = 0 \quad (7-5)$$

考虑到这一点，(7-4) 应该改写成

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + (E - \hat{H}_0)^{-1} \hat{V} |\psi\rangle \quad (7-6)$$

下面我们来考虑算符 $(E - \hat{H}_0)^{-1}$ 。根据量子力学的表示理论，我们知道在选用任何一个力学量算符的本征函数系作为基函数后，利用其完备性条件，可以把任何一个力学量算符表示为

$$\hat{A} = \sum_a \sum_{a'} |a\rangle \langle a| \hat{A} |a'\rangle \langle a'| \quad (7-7)$$

当算符 \hat{A} 采用它自己的本征函数系作为基函数时, 则表示矩阵是对角化的, 即

$$\hat{A} = \sum_A \sum_{A'} |A\rangle \langle A| \hat{A} |A'\rangle \langle A'| = \sum_A |A\rangle A \langle A| \quad (7-8)$$

由此可以推广到任一力学量算符的函数 $f(\hat{A})$, 它在 \hat{A} 算符的本征函数表象中可以表示为

$$f(\hat{A}) = \sum_A |A\rangle f(A) \langle A| \quad (7-9)$$

根据以上讨论, 假若我们选择 \hat{H}_0 算符的本征函数系作为基函数, 则算符 $(E - \hat{H}_0)^{-1}$ 可以表示为

$$(E - \hat{H}_0)^{-1} = \sum_i |\phi_i\rangle (E - E_i)^{-1} \langle \phi_i| \quad (7-10)$$

显而易见, 当 $E = E_i$ 时, 算符存在一个奇异点, 在这一点上它变成无穷大。为了避免发散问题, 我们可以在算符中加上一个无穷小量 $(\pm i\varepsilon)$, 这样在 \hat{H}_0 算符的本征值谱中就可以绕开 $E = E_i$ 这点的发散问题, 则(7-6)可以写成

$$|\psi^\pm\rangle = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} [|\phi\rangle + (E - \hat{H}_0 \pm i\varepsilon)^{-1} \hat{V} |\psi^\pm\rangle] \quad (7-11)$$

上式的意义是在算符 $(E - \hat{H}_0 \pm i\varepsilon)^{-1}$ 作用于右矢 $\hat{V} |\psi^\pm\rangle$ 之后再取极限 $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0}$ 。为方便起见, 我们记

$$|\psi^\pm\rangle = |\phi\rangle + \hat{G}_0^\pm \hat{V} |\psi^\pm\rangle \quad (7-12)$$

其中 \hat{G}_0^+ 和 \hat{G}_0^- 分别称为“延后”和“超前”Green算符, 而 $|\psi^- \rangle$ 和 $|\psi^+ \rangle$ 分别描述体系在散射前后的状态。(7-12)称

为 Lippmann-Schwinger 方程，它是 Schrödinger 方程的积分方程形式，它不仅包含了 Schrödinger 方程本身，还包含了求解散射问题的边界条件。

考虑到散射的实际物理过程，我们应用的是描述体系在散射后状态的 Lippmann-Schwinger 方程

$$|\psi^+\rangle = |\phi\rangle + \hat{G}_0^+ \hat{V} |\psi^+\rangle \quad (7-13)$$

因为这个方程的解的渐近行为应该与散射问题的边界条件相吻合。求解 (7-13) 的一般方法是迭代法，对 (7-13) 进行迭代的结果为

$$|\psi^+\rangle = |\phi\rangle + \hat{G}_0^+ \hat{V} |\phi\rangle + \hat{G}_0^+ \hat{V} \hat{G}_0^+ \hat{V} |\phi\rangle + \dots \quad (7-14)$$

这可以看成是按微扰项 \hat{V} 的强度来展开 $|\psi^+\rangle$ 的微扰级数，而这个级数的收敛性质强烈地依赖于相互作用势 \hat{V} 的性质。

(7-14) 可以写成

$$\begin{aligned} |\psi^+\rangle &= (1 + \hat{G}_0^+ \hat{V} + \hat{G}_0^+ \hat{V} \hat{G}_0^+ \hat{V} + \dots) |\phi\rangle \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} (\hat{G}_0^+ \hat{V})^n |\phi\rangle \end{aligned} \quad (7-15)$$

利用 Taylor 级数展开公式

$$\sum_{n=0}^{\infty} X^n = (1 - X)^{-1}$$

(7-15) 可以写成

$$|\psi^+\rangle = (1 - \hat{G}_0^+ \hat{V})^{-1} |\phi\rangle \quad (7-16)$$

这是 Lippmann-Schwinger 方程的一个形式解。如果把算符 $(1 - \hat{G}_0^+ \hat{V})^{-1}$ 写成

$$\begin{aligned} (1 - \hat{G}_0^+ \hat{V})^{-1} &= (\hat{G}_0^+ (\hat{G}_0^+)^{-1} - \hat{G}_0^+ \hat{V})^{-1} \\ &= ((\hat{G}_0^+)^{-1} - \hat{V})^{-1} (\hat{G}_0^+)^{-1} \end{aligned} \quad (7-17)$$

并注意到

$$(\hat{G}_0^+)^{-1} = (E - \hat{H}_0 + i\varepsilon) \quad (7-18)$$

则 (7-16) 可以写成

$$|\psi^+\rangle = (E - \hat{H}_0 - \hat{V} + i\varepsilon)^{-1} (E - \hat{H}_0 + i\varepsilon) |\phi\rangle \quad (7-19)$$

令

$$\hat{G}^+ = (E - \hat{H} + i\varepsilon)^{-1} \quad (7-20)$$

称为体系的完全 Green 算符，并利用等式

$$(E - \hat{H}_0 + i\varepsilon) |\phi\rangle = (E - \hat{H} + i\varepsilon - E + \hat{H}) |\phi\rangle \quad (7-21)$$

则可将 (7-19) 写成

$$|\psi^+\rangle = |\phi\rangle + \hat{G}^+ \hat{V} |\phi\rangle \quad (7-22)$$

这是 Lippmann-Schwinger 方程的另一个形式解。现在我们考虑无微扰 Green 算符 \hat{G}_0^+ 和完全 Green 算符 \hat{G}^+ 的关系，根据算符恒等式

$$E - \hat{H} + i\varepsilon = E - \hat{H}_0 + i\varepsilon - \hat{V} \quad (7-23)$$

有

$$(\hat{G}^+)^{-1} = (\hat{G}_0^+)^{-1} - \hat{V} \quad (7-24)$$

用 \hat{G}^+ 左乘上式并用 \hat{G}_0^+ 右乘上式，得

$$\hat{G}^+ = \hat{G}_0^+ + \hat{G}^+ \hat{V} \hat{G}_0^+ \quad (7-25)$$

用 \hat{G}_0^+ 左乘和用 \hat{G}^+ 右乘得

$$\hat{G}^+ = \hat{G}_0^+ + \hat{G}_0^+ \hat{V} \hat{G}^+ \quad (7-26)$$

这是两个等价的算符方程，它表示完全 Green 算符依赖于无微扰 Green 算符和相互作用势。

现在我们考虑用 Lippmann-Schwinger 方程来处理弹性散射问题。假设无结构粒子 A 和 B 的相对运动波矢用 \vec{K} 表示，并且无微扰的本征矢和有相互作用存在时的右矢均用这个量子数标记，则弹性散射的 Lippmann-Schwinger 方程为

$$|\psi^+(\vec{K})\rangle = |\phi(\vec{K})\rangle + \hat{G}_0^+ \hat{V} |\psi^+(\vec{K})\rangle \quad (7-27)$$

在相对运动坐标 \vec{R} 的表象中，上式为

$$\langle \vec{R} | \psi^+(\vec{K}) \rangle = \langle \vec{R} | \phi(\vec{K}) \rangle + \langle \vec{R} | \hat{G}_0^+ \hat{V} | \psi^+(\vec{K}) \rangle \quad (7-28)$$

根据量子力学的表示理论， $\langle \vec{R} | \psi^+(\vec{K}) \rangle$ 代表坐标表象中的散射波函数，它满足的无穷远处边界条件为

$$\begin{aligned} \langle \vec{R} | \psi^+(\vec{K}) \rangle = & \psi^+(\vec{R} | \vec{R}) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} \\ & + R^{-1} f(\theta, \varphi) e^{iKR} \end{aligned} \quad (7-29)$$

而 $\langle \vec{R} | \phi(\vec{K}) \rangle$ 代表坐标表象中 Hamilton 算符 \hat{H}_0 的本征函数 $\phi(\vec{K} | \vec{R})$ ，在坐标表象中 \hat{H}_0 算符为

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{R}}^2 ; \quad m = m_A \cdot m_B / (m_A + m_B) \quad (7-30)$$

因此

$$\langle \vec{R} | \phi(\vec{K}) \rangle = \phi(\vec{K} | \vec{R}) = e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} \quad (7-31)$$

即非微扰的本征函数具有简单的平面波的形式，现在考虑内积 $\langle \vec{R} | \hat{G}_0^+ \hat{V} | \psi^+(\vec{K}) \rangle$ ，根据单位算符的坐标表示，有

$$\hat{I} = \int | \vec{R} \rangle d\vec{R} \langle \vec{R} | \quad (7-32)$$

因此可以得到

$$\langle \vec{R} | \hat{G}_0^+ \hat{V} | \psi^+(\vec{K}) \rangle = \int d\vec{R}' \int d\vec{R}'' \langle \vec{R} | \hat{G}_0^+ | \vec{R}' \rangle \cdot$$

$$\langle \vec{R}' | \hat{V} | \vec{R}'' \rangle \langle \vec{R}'' | \psi^+(\vec{K}) \rangle \quad (7-33)$$

对于一般的化学中所涉及到的体系，相互作用势是定域化的，即势能矩阵元是对角化的，有

$$\langle \vec{R}' | \hat{V} | \vec{R}'' \rangle = \delta(\vec{R}' - \vec{R}'') V(\vec{R}') \quad (7-34)$$

但是在坐标表象中 Green 算符不是定域化的，因此

$$\langle \vec{R} | \hat{G}_0^+ | \vec{R}' \rangle = G_0^+(R, R') \quad (7-35)$$

$V(\vec{R}')$ 和 $G_0^+(\vec{R}, \vec{R}')$ 分别为坐标表象中的势能函数和无微扰

Green 函数。把以上关系式代入 (7-33)，并对 \vec{R}' 积分，得到

$$\langle \vec{R} | \hat{G}_0^+ \hat{V} | \psi^+(\vec{K}) \rangle = \int d\vec{R}' G_0^+(\vec{R}, \vec{R}') V(\vec{R}') \psi^+(\vec{K} | \vec{R}) \quad (7-36)$$

现在我们进一步考虑无微扰 Green 函数的具体形式。利用动量表象中单位算符的表示

$$\hat{I} = \int | \vec{K} \rangle d\vec{K} \langle \vec{K} | \quad (7-37)$$

有

$$\langle \vec{R} | \hat{G}_0^+ | \vec{R}' \rangle = \int d\vec{K} \int d\vec{K}' \langle \vec{R} | \vec{K} \rangle \langle \vec{K} | \hat{G}_0^+ | \vec{K}' \rangle \cdot \langle \vec{K}' | \vec{R}' \rangle \quad (7-38)$$

右矢 $| \vec{K}' \rangle$ 满足本征方程

$$(E - \hat{H}_0 + i\epsilon) | \vec{K}' \rangle = (E - \hbar^2 K'^2 / 2m + i\epsilon) | \vec{K}' \rangle \quad (7-39)$$

用 \hat{G}_0^+ 算符左乘上式两边，并注意到标量 $(E - \hbar^2 K'^2 / 2m + i\epsilon)$ 与算符 \hat{G}_0^+ 是可交换的；再用 $\langle \vec{K} |$ 左乘上式两边并注意到正交关系

$$\langle \vec{K} | \vec{K}' \rangle = \delta(\vec{K} - \vec{K}') \quad (7-40)$$

可以得出

$$\langle \vec{K} | \hat{G}_0^+ | \vec{K}' \rangle = \delta(\vec{K} - \vec{K}') (E - \hbar^2 K'^2 / 2m + i\epsilon)^{-1} \quad (7-41)$$

把(7-41)代入(7-38)并对 \vec{K}' 积分, 得出

$$\langle \vec{R} | \hat{G}_0^+ | \vec{R}' \rangle = \int d\vec{K} \langle \vec{R} | \vec{K} \rangle \langle \vec{K} | \vec{R}' \rangle \cdot (E - \hbar^2 K^2 / 2m + i\varepsilon)^{-1} \quad (7-42)$$

注意到 $\langle \vec{R} | \vec{K} \rangle$ 和 $\langle \vec{K} | \vec{R}' \rangle$ 是一对互为共轭的平面波函数, 所以上式可以写成

$$G_0^+(\vec{R}, \vec{R}') = \int d\vec{K} \exp\{i\vec{K}(\vec{R} - \vec{R}')\} [(2\pi)^3 \cdot (E - \hbar^2 K^2 / 2m + i\varepsilon)]^{-1} \quad (7-43)$$

这类积分我们在第四章中曾经讨论过了, 结果为

$$G_0^+(\vec{R}, \vec{R}') = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{\exp[i\vec{K} | \vec{R} - \vec{R}' |]}{| \vec{R} - \vec{R}' |} \quad (7-44)$$

把所有结果代入(7-27), 得到

$$\psi^+(\vec{K} | \vec{R}) = e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \int | \vec{R} - \vec{R}' |^{-1} e^{i\vec{K} | \vec{R} - \vec{R}' |} \cdot V(\vec{R}') \psi^+(\vec{K} | \vec{R}') d\vec{R}' \quad (7-45)$$

这就是在坐标表象中弹性散射的 Lippmann-Schwinger 方程的具体形式。现在我们考虑散射波函数 $\psi^+(\vec{K} | \vec{R})$ 的渐近行为, 由

$$\begin{aligned} | \vec{R} - \vec{R}' | &\underset{R \rightarrow \infty}{\sim} R - \vec{R} \cdot \vec{R}' / R \\ | \vec{R} - \vec{R}' |^{-1} &\underset{R \rightarrow \infty}{\sim} R^{-1} \end{aligned} \quad (7-46)$$

有

$$\psi^+(\vec{K} | \vec{R}) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} e^{i\vec{K} \cdot \vec{R}} - \frac{m}{2\pi\hbar^2} R^{-1} e^{iKR} \int e^{-i\vec{K}' \cdot \vec{R}'} V(\vec{R}') \cdot \psi^+(\vec{K} | \vec{R}') d\vec{R}' \quad (7-47)$$

与边界条件对比, 可以得出

$$f(\theta, \varphi) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int e^{-i\vec{K}' \cdot \vec{R}'} V(\vec{R}') \psi^+(\vec{K} | \vec{R}') d\vec{R}' \quad (7-48)$$

由此不难导出弹性散射微分截面的表达式。

下面我们再考虑用 Lipmann-Schwinger 方程处理激发散射问题。假设原子A与分子BC的相对运动波矢用 \vec{K}_n 标记, 分子BC的内态用量子数 n 标记, 则激发散射的 Lipmann-Schwinger 方程为

$$|\psi^+(\vec{K}_n, n)\rangle = |\phi(\vec{K}_n, n)\rangle + \hat{G}_0^+ \hat{V} |\psi^+(\vec{K}_n, n)\rangle \quad (7-49)$$

其中算符 \hat{G}_0^+ 中包含的算符 \hat{H}_0 应定义为

$$\hat{H}_0 = \hat{T} + \hat{h} \quad (7-50)$$

\hat{T} 是A相对于BC质心运动的动能算符, \hat{h} 是BC的内部运动 Hamilton 算符, 在相对运动坐标 \vec{R} 和内部运动坐标 \vec{r} 的共同表象中, (7-49)为

$$\langle \vec{R}, \vec{r} | \psi^+(\vec{K}_n, n)\rangle = \langle \vec{R}, \vec{r} | \phi(\vec{K}_n, n)\rangle + \langle \vec{R}, \vec{r} | \hat{G}_0^+ \hat{V} |\psi^+(\vec{K}_n, n)\rangle \quad (7-51)$$

$\langle \vec{R}, \vec{r} | \psi^+(\vec{K}_n, n) \rangle$ 代表坐标表象中的散射波函数, 它满足的无穷远处边界条件为

$$\begin{aligned} \langle \vec{R}, \vec{r} | \psi^+(\vec{K}_n, n) \rangle &= \psi^+(\vec{K}_n, n | \vec{R}, \vec{r}) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} \phi(n | \vec{r}) e^{i\vec{K}_n \cdot \vec{R}} \\ &+ R^{-1} \sum_m e^{i\vec{K}_m \cdot \vec{R}} f_{nm}(\theta, \varphi) \phi(m | \vec{r}) \end{aligned} \quad (7-52)$$

利用坐标表象中恒等算符的表达式, 有

$$\begin{aligned} \langle \vec{R}, \vec{r} | \hat{G}_0^+ \hat{V} | \psi^-(\vec{K}_n, n) \rangle &= \int \int \int \langle \vec{R}, \vec{r} | \hat{G}_0^+ | \vec{R}', \vec{r}' \rangle \cdot \\ &\langle \vec{R}', \vec{r}' | \hat{V} | \vec{R}'', \vec{r}'' \rangle \langle \vec{R}'', \vec{r}'' | \psi^+(\vec{K}_n, n) \rangle d\vec{R}' d\vec{R}'' d\vec{r}' d\vec{r}'' \end{aligned} \quad (7-53)$$

注意到内态 Hamilton 算符 \hat{h} 的所有本征矢构成一个完备集, 因此恒等算符可以用它表示出来

$$\hat{I} = \sum_m |m\rangle \langle m| \quad (7-54)$$

所以我们可以得出

$$\begin{aligned} \langle \vec{R}, \vec{r} | \psi^+(\vec{K}_n, n) \rangle &= \sum_m \langle \vec{r} | m \rangle \langle \vec{R}, m | \psi^+(\vec{K}_n, n) \rangle \\ &= \sum_m \phi(m | \vec{r}) \langle \vec{R}, m | \psi^+(\vec{K}_n, n) \rangle \end{aligned} \quad (7-55)$$

$$\begin{aligned} \langle \vec{R}, \vec{r} | \phi(\vec{K}_n, n) \rangle &= \sum_m \langle \vec{r} | m \rangle \langle \vec{R}, m | \phi(\vec{K}_n, n) \rangle \\ &= \sum_m \phi(m | \vec{r}) e^{i\vec{K}_m \cdot \vec{R}} \delta_{mn} \end{aligned} \quad (7-56)$$

另外

$$\begin{aligned}
 & \langle \vec{R}, \vec{r} | \hat{G}_5^\dagger | \vec{R}', \vec{r}' \rangle \langle \vec{R}', \vec{r}' | \hat{V} | \vec{R}'', \vec{r}'' \rangle \langle \vec{R}'', \vec{r}'' | \psi^+(\vec{K}_n, n) \rangle \\
 &= \sum_m \sum_{m'} \sum_{m''} \sum_{m'''} \sum_{m''''} \langle \vec{R}, \vec{r} | m \rangle \langle m | \hat{G}_5^\dagger | m' \rangle \langle m' | \vec{R}', \vec{r}' \rangle \cdot \\
 & \quad \langle \vec{R}', \vec{r}' | m'' \rangle \langle m'' | \hat{V} | m''' \rangle \langle m''' | \vec{R}'', \vec{r}'' \rangle \langle \vec{R}'', \vec{r}'' | m'''' \rangle \cdot \\
 & \quad \langle m'''' | \psi^+(\vec{K}_n, n) \rangle \\
 &= \sum_m \sum_{m'} \sum_{m''} \sum_{m'''} \sum_{m''''} \langle \vec{r} | m \rangle \langle \vec{R}, m | \hat{G}_5^\dagger | m', \vec{R}' \rangle \langle m' | \vec{r}' \rangle \cdot \\
 & \quad \langle \vec{r}' | m'' \rangle \langle \vec{R}', m'' | \hat{V} | m''', \vec{R}'' \rangle \langle m''' | \vec{r}'' \rangle \langle \vec{r}'' | m'''' \rangle \cdot \\
 & \quad \langle \vec{R}'', m'''' | \psi^+(\vec{K}_n, n) \rangle \tag{7-57}
 \end{aligned}$$

把上式代入(7-53)并对 \vec{r}' 和 \vec{r}'' 积分,注意到

$$\begin{aligned}
 & \int \langle m' | \vec{r}' \rangle \langle \vec{r}' | m'' \rangle d\vec{r}' = \delta(m', m'') \\
 & \int \langle m''' | \vec{r}'' \rangle \langle \vec{r}'' | m'''' \rangle d\vec{r}'' = \delta(m''', m''')
 \end{aligned} \tag{7-58}$$

可以得到

$$\begin{aligned}
 & \langle \vec{R}, \vec{r} | \hat{G}_5^\dagger \hat{V} | \psi^+(\vec{K}_n, n) \rangle = \sum_m \sum_{m'} \sum_{m'''} \langle \vec{r} | m \rangle \int \int \langle \vec{R}, m | \\
 & \quad \hat{G}_5^\dagger | m', \vec{R}' \rangle \langle \vec{R}', m' | \hat{V} | \vec{R}'', m''' \rangle \langle \vec{R}'', m''' | \psi^+(\vec{K}_n, n) \rangle \\
 & \quad d\vec{R}' d\vec{R}'' \tag{7-59}
 \end{aligned}$$

把(7-55), (7-56)和(7-59)代入(7-51), 得到

$$\begin{aligned} \sum_{\underline{m}} \langle \vec{r} | m \rangle \langle \vec{R}, m | \psi^+(\vec{K}_n, n) \rangle &= \sum_{\underline{m}} \langle \vec{r} | m \rangle \left\{ \langle \vec{R}, m | \phi(\vec{K}_n, n) \right. \\ &\delta_{mn} + \sum_{\underline{m}'} \sum_{\underline{m}''} \int \int \langle \vec{R}, m | \hat{G}_0^+ | m', \vec{R}' \rangle \langle \vec{R}', m' | \hat{V} | m'', \vec{R}'' \rangle \\ &\left. \langle \vec{R}'', m'' | \psi^+(\vec{K}_n, n) \rangle d\vec{R}' d\vec{R}'' \right\} \end{aligned} \quad (7-60)$$

注意到边界条件(7-52)可以写成类似的形式

$$\begin{aligned} \langle \vec{R}, \vec{r} | \psi^+(\vec{K}_n, n) \rangle &= \sum_{\underline{m}} \langle \vec{r} | m \rangle \langle \vec{R}, m | \psi^+(\vec{K}_n, n) \rangle \lim_{R \rightarrow \infty} \sum_{\underline{m}} \\ \langle \vec{r} | m \rangle &\left\{ e^{i\vec{K}_m \cdot \vec{R}} \delta_{mn} + R^{-1} f_{nm}(\theta, \varphi) e^{i\vec{K}_m R} \right\} \end{aligned} \quad (7-61)$$

对比(7-60)和(7-61)可知, 散射振幅 $f_{nm}(\theta, \varphi)$ 仅由与相对坐标 \vec{R} 有关的方程

$$\begin{aligned} \langle \vec{R}, m | \psi^+(\vec{K}_n, n) \rangle &= \langle \vec{R}, m | \phi(\vec{K}_n, n) \rangle \delta_{mn} + \sum_{\underline{m}'} \sum_{\underline{m}''} \int \int \\ \langle \vec{R}, m | \hat{G}_0^+ | m', \vec{R}' \rangle &\langle \vec{R}', m' | \hat{V} | m'', \vec{R}'' \rangle \langle \vec{R}'', m'' | \\ &| \psi^+(\vec{K}_n, n) \rangle d\vec{R}' d\vec{R}'' \end{aligned} \quad (7-62)$$

解的渐近行为确定。现在我们来考虑势能算符和 Green 算符矩阵元的具体形式。如果势能是关于 \vec{R} 定域化的, 则有

$$\langle \vec{R}', m' | \hat{V} | m'', \vec{R}'' \rangle = V_{m' m''}(\vec{R}') \delta(\vec{R}' - \vec{R}'') \quad (7-63)$$

其中

$$V_{m' m''}(\vec{R}') = \langle m' | \hat{V} | m'' \rangle \quad (7-64)$$

利用动量表象中单位算符的表示，有

$$\begin{aligned} \langle \vec{R}, m | \hat{G}_0 | m', \vec{R}' \rangle &= \int \int \langle \vec{R} | \vec{K}_m \rangle \langle \vec{K}_m, m | \hat{G}_0^+ | m', \vec{K}_{m'} \rangle \cdot \\ &\langle \vec{K}_{m'} | \vec{R}' \rangle d\vec{K}_m d\vec{K}_{m'} \end{aligned} \quad (7-65)$$

右矢 $| m', \vec{K}_{m'} \rangle$ 满足本征方程

$$\begin{aligned} (E - \hat{T} - \hat{h} + i\epsilon) | m', \vec{K}_{m'} \rangle &= (E - \hbar^2 K_{m'}^2 / 2m - E_{m'} + i\epsilon) \\ &| m', \vec{K}_{m'} \rangle \end{aligned} \quad (7-66)$$

用 \hat{G}_0^+ 算符左乘上式两边，并注意到标量 $(E - \hbar^2 K_{m'}^2 / 2m - E_{m'} + i\epsilon)$ 与算符 \hat{G}_0^+ 是可交换的，再用 $\langle \vec{K}_m, m |$ 左乘上式两边，并注意到正交关系

$$\langle \vec{K}_m, m | m', \vec{K}_{m'} \rangle = \delta(\vec{K}_m - \vec{K}_{m'}) \delta_{mm'} \quad (7-67)$$

可以得出

$$\begin{aligned} \langle \vec{K}_m, m | \hat{G}_0^+ | m', \vec{K}_{m'} \rangle &= \delta(\vec{K}_m - \vec{K}_{m'}) \delta_{mm'} (E - \hbar^2 K_{m'}^2 / 2m \\ &- E_{m'} + i\epsilon)^{-1} \end{aligned} \quad (7-68)$$

把 (7-68) 代入 (7-65) 并对 $\vec{K}_{m'}$ 和 K_m 积分，得到

$$\langle \vec{R}, m | \hat{G}_0^+ | m', \vec{R}' \rangle = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \frac{\exp[iK_m |\vec{R} - \vec{R}'|]}{|\vec{R} - \vec{R}'|} \delta_{mm'} \quad (7-69)$$

把(7-63)和(7-69)代入(7-59)并对 \vec{R}'' 积分, 得到

$$\begin{aligned} \psi_m^+(\vec{K}_n, n | \vec{R}) = & e^{i\vec{K}_m \cdot \vec{R}} \delta_{mn} - \frac{m}{2\pi\hbar^2} \sum_{m'} \int |\vec{R} - \vec{R}'|^{-1} \cdot \\ & e^{i\vec{K}_m \cdot |\vec{R} - \vec{R}'|} V_{mm'}(\vec{R}') \psi_{m'}^+(\vec{K}_n, n | \vec{R}') d\vec{R}' \quad (7-70) \end{aligned}$$

这就是在坐标表象中激发散射的 Lippmann-Schwinger 方程的具体形式。与(7-45)不同的是, (7-70)不是一个积分方程, 而是一个积分方程组。利用(7-46), 可以得出散射波函数 $\psi_m^+(\vec{K}_n, n | \vec{R})$ 的渐近行为是

$$\begin{aligned} \psi_m^+(\vec{K}_n, n | \vec{R}) \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} & e^{i\vec{K}_m \cdot \vec{R}} \delta_{mn} - \frac{m}{2\pi\hbar^2} R^{-1} e^{iK_m R} \sum_{m'} \int \\ & e^{-i\vec{K}_{m'} \cdot \vec{R}'} V_{mm'}(R') \psi_{m'}^+(\vec{K}_n, n | \vec{R}') d\vec{R}' \quad (7-71) \end{aligned}$$

与边界条件对比, 可以得出

$$\begin{aligned} f_{mn}(\theta, \varphi) = & -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \sum_{m'} \int e^{-i\vec{K}_{m'} \cdot \vec{R}'} V_{mm'}(\vec{R}') \psi_{m'}^+ \\ & (\vec{K}_n, n | \vec{R}') d\vec{R}' \quad (7-72) \end{aligned}$$

由此不难导出激发散射微分截面的表达式。最后我们指出,

利用 Dirac 记号, 可以将散射振幅表示成更为简洁的非表象形式。对于弹性散射, 由 (7-48) 出发, 有

$$\begin{aligned}
 f(\theta, \varphi) &= -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int e^{-i\vec{K}' \cdot \vec{R}'} V(\vec{R}') \psi^+(\vec{K} | \vec{R}') d\vec{R}' \\
 &= -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \int \langle \phi(\vec{K}') | \vec{R}' \rangle V(\vec{R}') \langle \vec{R}' | \psi^+(\vec{K}) \rangle d\vec{R}' \\
 &= -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \langle \phi(\vec{K}') | \hat{V} | \psi^+(\vec{K}) \rangle \quad (7-73)
 \end{aligned}$$

对于激发散射, 由 (7-72) 出发, 有

$$\begin{aligned}
 f_{mn}(\theta, \varphi) &= -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \sum_{m'} \int \langle \phi(\vec{K}_m, m) | \vec{R}' \rangle \langle m | V(\vec{R}') | m' \rangle \\
 &\langle \vec{R}', m' | \psi^+(\vec{K}_n, n) \rangle d\vec{R}' = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \left\{ \sum_{m'} \int |\vec{R}' \rangle d\vec{R}' \langle \vec{R}' \right. \\
 &\left. | m' \rangle \langle m' | \right\} \langle \phi(\vec{K}_m, m) | \hat{V} | \psi^+(\vec{K}_n, n) \rangle = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \\
 &\langle \phi(\vec{K}_m, m) | \hat{V} | \psi^+(\vec{K}_n, n) \rangle \quad (7-74)
 \end{aligned}$$

由此可见, 散射振幅与势能矩阵元成正比。

7-2 算子方程

我们假设体系的 Hamilton 算符可以写成

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (7-75)$$

并设 $|\phi_i\rangle$ 和 $|\phi_l\rangle$ 都属于 \hat{H} 。算符的本征矢集合，我们定义波算符为

$$|\psi_i^\pm\rangle = \hat{\Omega}^\pm |\phi_i\rangle \quad (7-76)$$

其中 $|\psi_i^\pm\rangle$ 满足 Lippmann-Schwinger 方程

$$|\psi_i^\pm\rangle = |\phi_i\rangle + \hat{G}_0^\pm \hat{V} |\psi_i^\pm\rangle \quad (7-77)$$

根据完备关系

$$\sum_i |\phi_i\rangle \langle\phi_i| = 1$$

从 (7-76) 可以得出波算符及其共轭算符的表达式

$$\hat{\Omega}^\pm = \sum_i |\psi_i^\pm\rangle \langle\phi_i|; \quad (\hat{\Omega}^\pm)^\dagger = \sum_i |\phi_i\rangle \langle\psi_i^\pm| \quad (7-78)$$

明显地有

$$\hat{\Omega}^\pm (\hat{\Omega}^\pm)^\dagger = \sum_i \sum_j |\psi_i^\pm\rangle \langle\phi_i| \langle\phi_j| \langle\psi_j^\pm| = \sum_i |\psi_i^\pm\rangle \langle\psi_i^\pm| = 1 \quad (7-79)$$

$$(\hat{\Omega}^\pm)^\dagger \hat{\Omega}^\pm = \sum_i \sum_j |\phi_i\rangle \langle\psi_i^\pm| \langle\psi_j^\pm\rangle \langle\phi_j| = \sum_i |\phi_i\rangle \langle\phi_i| = 1 \quad (7-80)$$

在导出上面二式时，我们利用了 $|\phi_i\rangle$ 和 $|\psi_i^\pm\rangle$ 的正交关系和完备关系，即

$$\sum_i |\phi_i\rangle \langle\phi_i| = 1 \quad \langle\phi_i| \phi_j\rangle = \delta_{ij} \quad (7-81)$$

$$\sum_i |\psi_i^{\pm}\rangle \langle \psi_i^{\pm}| = 1 \quad \langle \psi_i^{\pm} | \psi_j^{\pm} \rangle = \delta_{ij} \quad (7-82)$$

现在，我们再引入其它与散射过程有关的算符，为此我们首先给出 Green 算符的算子表示。从前面已知 Green 算符定义为

$$\hat{G}_0^{\pm} = (E - \hat{H}_0 \pm i\varepsilon)^{-1} \quad (7-83)$$

显然也可以写成

$$\begin{aligned} \hat{G}_0^{\pm} &= (E - \hat{H}_0 \mp i\varepsilon) / (E - \hat{H}_0 - i\varepsilon)(E - \hat{H}_0 + i\varepsilon) \\ &= (E - \hat{H}_0) / [(E - \hat{H}_0)^2 + \varepsilon^2] \mp i\varepsilon / [(E - \hat{H}_0)^2 + \varepsilon^2] \end{aligned} \quad (7-84)$$

可见 Green 算符是一个复算符。我们记

$$P / (E - \hat{H}_0) = (E - \hat{H}_0) / [(E - \hat{H}_0)^2 + \varepsilon^2] \quad (7-85)$$

$$i\pi\delta(E - \hat{H}_0) = i\varepsilon / [(E - \hat{H}_0)^2 + \varepsilon^2] \quad (7-86)$$

因此可以写出

$$\hat{G}_0^{\pm} = P / (E - \hat{H}_0) \mp i\pi\delta(E - \hat{H}_0) \quad (7-87)$$

其中第一项称为主值 Green 算符。

从前节我们看到，有关散射的信息包含于标积 $\langle \phi_f | V | \psi_i^{\pm} \rangle$ 之中，这里左矢 $\langle \phi_f |$ 代表无相互作用的散射终态，而右矢 $|\psi_i^{\pm}\rangle$ 代表散射态。标积可以看成是微扰 \hat{V} 作用于散射右矢 $|\psi_i^{\pm}\rangle$ 之后产生的右矢 $\hat{V} |\psi_i^{\pm}\rangle$ 在基左矢 $\langle \phi_f |$ 上的投影。我们利用波算符可以把标积写成

$$\langle \phi_f | \hat{V} | \psi_i^+ \rangle = \langle \phi_f | \hat{V} \hat{Q}^+ | \phi_i \rangle \quad (7-88)$$

我们令跃迁算符为

$$\hat{T} = \hat{V} \hat{Q}^+ \quad (7-89)$$

显然跃迁算符具有这样的性质,它作用于一个非微扰态 $|\phi_i\rangle$ 之后产生的右矢等于微扰算符 \hat{V} 作用于散射态 $|\psi_i^+\rangle$ 之后产生的右矢。利用这个性质,我们可以写出

$$\langle \phi_f | \hat{V} | \psi_i^+ \rangle = \langle \phi_f | \hat{V} \hat{Q}^+ | \phi_i \rangle = \langle \phi_f | \hat{T} | \phi_i \rangle \quad (7-90)$$

显而易见,散射振幅可以表示为

$$f_{fi} = -\frac{m}{2\pi\hbar^2} \langle \phi_f | \hat{T} | \phi_i \rangle \quad (7-91)$$

由此可见,散射振幅与态-态跃迁矩阵元有关。根据 Lippmann-Schwinger 方程,我们不难导出跃迁算符 \hat{T} 所满足的算子方程。由

$$|\psi_i^+\rangle = |\phi_i\rangle + \hat{V} \hat{G}_0^+ |\psi_i^+\rangle$$

乘 \hat{V} 得到

$$\hat{V} |\psi_i^+\rangle = \hat{V} |\phi_i\rangle + \hat{V} \hat{G}_0^+ \hat{V} |\psi_i^+\rangle$$

利用 (7-90), 可以写成

$$\hat{T} |\phi_i\rangle = \hat{V} |\phi_i\rangle + \hat{V} \hat{G}_0^+ \hat{T} |\phi_i\rangle$$

上式对任何 $|\phi_i\rangle$ 均成立,因此我们得到算子方程

$$\hat{T} = \hat{V} + \hat{V} \hat{G}_0^+ \hat{T} \quad (7-92)$$

另外, 由

$$|\psi_i^+\rangle = |\phi_i\rangle + \hat{G}_0^+ \hat{V} |\phi_i\rangle$$

乘 \hat{V} 得到

$$\hat{V} |\psi_i^+\rangle = \hat{V} |\phi_i\rangle + \hat{V} \hat{G}_0^+ \hat{V} |\phi_i\rangle$$

利用 (7-90), 可以写成

$$\hat{T} |\phi_i\rangle = \hat{V} |\phi_i\rangle + \hat{V} \hat{G}_0^+ \hat{V} |\phi_i\rangle$$

上式对任何 $|\phi_i\rangle$ 均成立, 因此可以得到另一个算子方程

$$\hat{T} = \hat{V} + \hat{V} \hat{G}_0^+ \hat{V} \quad (7-93)$$

比较 (7-92) 和 (7-93) 可以得出另一个算子方程

$$\hat{G}_0^+ \hat{T} = \hat{G}_0^+ \hat{V} \quad (7-94)$$

现在我们来考虑标积 $\langle \psi_f^- | \psi_i^+ \rangle$, 利用波算符可以写成

$$\langle \psi_f^- | \psi_i^+ \rangle = \langle \phi_f | (\hat{\Omega}^-)^+ \hat{\Omega}^+ | \phi_i \rangle \quad (7-95)$$

我们令散射算符为

$$\hat{S} = (\hat{\Omega}^-)^+ \hat{\Omega}^+ \quad (7-96)$$

则有

$$\langle \phi_f | \hat{S} | \phi_i \rangle = \langle \psi_f^- | \psi_i^+ \rangle = \langle \psi_f^- | \psi_i^+ \rangle + \langle \psi_f^- - \psi_f^- | \psi_i^+ \rangle$$

根据 (7-82), 有

$$\langle \phi_f | \hat{S} | \phi_i \rangle = \delta_{fi} + \langle \psi_f^- - \psi_f^+ | \psi_i^+ \rangle \quad (7-97)$$

注意到 Green 算符是一个复算符, 则根据 Lippmann-Schwinger 方程, 有

$$\langle \psi_f^\pm | = \langle \phi_f | + \langle \phi_f | \hat{V} \hat{G}_0^\mp$$

因此可以得出

$$\langle \psi_f^- - \psi_f^+ | \psi_i^+ \rangle = \langle \phi_f | \hat{V} (\hat{G}_0^+ - \hat{G}_0^-) | \psi_i^+ \rangle$$

根据 (7-87), 有

$$\hat{G}_0^+ - \hat{G}_0^- = -2i\pi\delta(E - \hat{H}_0)$$

代入 (7-97), 有

$$\langle \phi_f | \hat{S} | \phi_i \rangle = \delta_{fi} - 2i\pi\delta(E - E_f) \langle \phi_f | \hat{V} | \psi_i^+ \rangle$$

利用波算符和跃迁算符的定义, 可以得出

$$\langle \phi_f | \hat{S} | \phi_i \rangle = \delta_{fi} - 2i\pi\delta(E - E_f) \langle \phi_f | \hat{T} | \phi_i \rangle \quad (7-98)$$

类似地, 可以由

$$\langle \phi_f | \hat{S} | \phi_i \rangle = \langle \psi_f^- | \psi_i^+ \rangle = \langle \psi_f^- | \psi_i^- \rangle + \langle \psi_f^- | \psi_i^+ - \psi_i^- \rangle$$

得出

$$\langle \phi_f | \hat{S} | \phi_i \rangle = \delta_{fi} - 2i\pi\delta(E - E_i) \langle \phi_f | \hat{T} | \phi_i \rangle \quad (7-99)$$

比较 (7-98) 和 (7-99) 可见 $E_i = E_f$ 是对任何 $\langle \phi_f |$ 和 $| \phi_i \rangle$

成立的，且只有当 $E = E_i = E_f$ 时，散射矩阵元才不为零，这表明散射过程是一能量守恒的跃迁过程。根据 (7-98) 和 (7-99)，我们可以写出散射算符的明显形式为

$$\hat{S} = \hat{I} - 2i\pi\delta(E - \hat{H}_0)\hat{T} \quad (7-100)$$

根据 (7-96)，可以得出

$$\left. \begin{aligned} \hat{S}^+\hat{S} &= (\hat{Q}^+)^+\hat{Q}^-(\hat{Q}^-)^+\hat{Q}^+ = (\hat{Q}^+)^+\hat{Q}^+ = \hat{I} \\ \hat{S}\hat{S}^+ &= (\hat{Q}^-)^+\hat{Q}^+(\hat{Q}^+)^+\hat{Q}^- = (\hat{Q}^-)^+\hat{Q}^- = \hat{I} \end{aligned} \right\} \quad (7-101)$$

上面两个式子给出了散射算符是么正算符的证明，而么正性是散射算符的重要性质之一。

利用 (7-87) 可以将 (7-92) 写成

$$\hat{T} = \hat{V} + \hat{V} \hat{G}_0^P \hat{T} - i\pi\hat{V}\delta(E - \hat{H}_0)\hat{T} \quad (7-102)$$

其中 \hat{G}_0^P 是主值 Green 算符。定义反应算符 \hat{R} 为

$$\hat{R} = \hat{V} + \hat{V} \hat{G}_0^P \hat{R} \quad (7-103)$$

两式相减得

$$\hat{T} - \hat{R} = \hat{V} \hat{G}_0^P (\hat{T} - \hat{R}) - i\pi\hat{V}\delta(E - \hat{H}_0)\hat{T}$$

由此解得

$$\hat{T} - \hat{R} = -i\pi(1 - \hat{V} \hat{G}_0^P)^{-1}\hat{V}\delta(E - \hat{H}_0)\hat{T}$$

再次利用 \hat{R} 的定义即得

$$\hat{T} = \hat{R} - i\pi \hat{R} \delta(E - \hat{H}_0) \hat{T} \quad (7-104)$$

此式称为 Heitler 衰减方程。可以看出只要解得了 \hat{R} ，即可由它得到 \hat{T} 。而根据 \hat{R} 的定义 (7-103) 可知 \hat{R} 是实矩阵，计算它只需应用实数运算不必涉及复数运算。这是它的优越之处。

另外把 (7-25) 代入 (7-22) 得到

$$|\psi_i^+\rangle = |\phi_i\rangle + (\hat{G}_0^+ + \hat{G}_0^+ \hat{V} \hat{G}_0^+) \hat{V} |\phi_i\rangle$$

两边乘以 \hat{V} 得

$$\hat{V} |\psi_i^+\rangle = \hat{V} |\phi_i\rangle + (\hat{V} \hat{G}_0^+ \hat{V} + \hat{V} \hat{G}_0^+ \hat{V} \hat{G}_0^+ \hat{V}) |\phi_i\rangle$$

利用 (7-90) 和 (7-93) 有

$$\begin{aligned} \hat{T} |\phi_i\rangle &= \hat{V} |\phi_i\rangle + \left\{ \hat{V} \hat{G}_0^+ \hat{V} + (\hat{T} - \hat{V}) \hat{G}_0^+ \hat{V} \right\} |\phi_i\rangle \\ &= \hat{V} |\phi_i\rangle + \hat{T} \hat{G}_0^+ \hat{V} |\phi_i\rangle \end{aligned}$$

上式对任何 $|\phi_i\rangle$ 均成立，故有

$$\hat{T} = \hat{V} + \hat{T} \hat{G}_0^+ \hat{V} \quad (7-105)$$

由此我们得到 \hat{R} 的另一表达式

$$\hat{R} = \hat{V} + \hat{R} \hat{G}_0^+ \hat{V} \quad (7-106)$$

也可以得到下面的关系

$$\hat{T} = \hat{R} - i\pi \hat{T} \delta(E - \hat{H}_0) \hat{R} \quad (7-107)$$

由此解出 \hat{T} , 代入 (7-99) 我们有

$$\hat{S} = \hat{I} - 2\pi i \delta(E - \hat{H}_0) \hat{R} [\hat{I} + i\pi \delta(E - \hat{H}_0) \hat{R}]^{-1} \quad (7-108)$$

$$= [\hat{I} - i\pi \delta(E - \hat{H}_0) \hat{R}] [\hat{I} + i\pi \delta(E - \hat{H}_0) \hat{R}]^{-1} \quad (7-109)$$

这两个表达式不但给出了 \hat{R} 与 \hat{S} 之间关系, 而且意味着 \hat{R} 、 \hat{S} 都是么正的。

为了更清楚的说明 \hat{T} 、 \hat{R} 和 \hat{S} 之间的关系, 我们利用以下展式

$$\begin{aligned} & -[m/(2\pi\hbar^2)] [\exp(ik|\vec{r}-\vec{r}'|)]/|\vec{r}-\vec{r}'| \\ & = -[2mk/\hbar^2] \sum_{l,m} Y_{lm}(\hat{r}) Y_{lm}^*(\hat{r}') h_l^+(kr_>) j_l(kr_<) \quad (7-110) \end{aligned}$$

$$\psi^+(\vec{k}|\vec{R}) = 4\pi \sum_{l,m} i^l Y_{lm}^*(\hat{k}) Y_{lm}(\hat{r}) g_l(r) \quad (7-111)$$

及

$$\exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}) = 4\pi \sum_{l,m} i^l Y_{lm}^*(\hat{k}_i) Y_{lm}(\hat{r}) j_l(kr) \quad (7-112)$$

其中 $r_>$ ($r_<$) 表示 $|\vec{r}|$, $|\vec{r}'|$ 中的较大(小)者, h_l^+ , j_l 分别是球 Hankel 和球 Bessel 函数。在写出 (7-111) 时我们已经用了散射具有关于方位角对称性的事实。将这此表达式代入 (7-45) 化简后得到径向积分方程

$$g_l(r) = j_l(kr) - 2mk/\hbar^2 \int_0^\infty h_l^+(kr_>) j_l(kr_<) \cdot V(r') g_l(r') r'^2 dr' \quad (7-113)$$

利用球 Bessel 函数，球 Hankel 和球 Neumann 函数的渐近行为，由 g_l 的渐近形式可以求得分波 T 矩阵由下式给出

$$T_l = 4mik/\hbar^2 \int_0^\infty j_l(kr) V(r) g_l(r) r^2 dr \quad (7-114)$$

这样就有

$$\lim_{r \rightarrow \text{大值}} g_l(r) = j_l(kr) + \frac{i}{2kr} \exp(i[kr - l\pi/2]) T_l \quad (7-115)$$

或者写成入射波和出射波的形式有

$$\begin{aligned} \lim_{r \rightarrow \text{大值}} g_l(r) = & -\exp(-i[kr - l\pi/2]) \\ & + (1 - T_l) \exp(i[kr - l\pi/2]) / (2ik) \end{aligned} \quad (7-116)$$

与散射边界条件比较即得

$$S_l = 1 - T_l \quad (7-117)$$

类似的可将 $g_l(r)$ 用正弦和余弦函数表出，得到

$$g_l(r) = j_l(kr) (1 - T_l/2) - 2mk/\hbar^2 \int_0^\infty n_l(kr_>) j_l(kr_<) V(r') g_l(r') r'^2 dr' \quad (7-118)$$

将 $g_l(r)$ 用下式重新归一化

$$g_l(r) = U_l(r) (1 - T_l/2) \quad (7-119)$$

其中

$$U_l(r) = j_l(kr) - 2mk/\hbar^2 \int_0^\infty n_l(kr_>) j_l(kr_<) \cdot V(r') U_l(r') r'^2 dr' \quad (7-120)$$

定义

$$R_l = -2mk/\hbar^2 \int_0^\infty j_l(kr) V(r) U_l(r) r^2 dr \quad (7-121)$$

利用 (7-114) 容易证明：

$$T_l = -2iR_l(1 - T_l/2) \quad (7-122)$$

解之得

$$T_l = -2iR_l/(1 - iR_l) \quad (7-123)$$

代之入 (7-117)，最后得到

$$S_l = (1 + iR_l)/(1 - iR_l) \quad (7-124)$$

由 (7-120)、(7-121) 知 R_l 是实数，所以由 (7-124) 得

$$|S_l|^2 = 1 \quad (7-125)$$

如果令

$$S_l \equiv \exp(2i\delta_l) \quad (7-126)$$

其中 δ_l 是分波相移，则容易证明

$$T_l = -2i \sin \delta_l \exp(i\delta_l) \quad (7-127)$$

以及

$$R_l = \operatorname{tg} \delta_l \quad (7-128)$$

7-3 反应散射

现在我们考虑应用Lippmann-Schwinger方程来处理反应散射问题。对于原子与双原子分子反应问题，系统的Hamilton算符可以按排列通道进行划分

$$\hat{H} = \hat{H}_\lambda + \hat{V}_\lambda \quad \lambda = \alpha, \beta, \gamma \quad (7-129)$$

其中 \hat{H}_λ 表示在 λ 通道中，原子和双原子分子之间不存在相互作用时的Hamilton算符， \hat{V}_λ 代表相互作用势，显然有

$$\hat{H} \xrightarrow{\hat{R}_\lambda} \hat{H}_\lambda \quad (7-130)$$

其中 \hat{R}_λ 是 λ 通道中原子相对于双原子分子质心的坐标。假设系统最初处于 α 通道，并且用量子数 i 来表示双原子分子的内态及原子与双原子分子间的相对运动动量，则Schrödinger方程为

$$(E - \hat{H}_\alpha) |\psi(\alpha_i)\rangle = \hat{V}_\alpha |\psi(\alpha_i)\rangle \quad (7-131)$$

等价的Lippmann-Schwinger方程为

$$|\psi^+(\alpha_i)\rangle = |\phi(\alpha_i)\rangle + \hat{G}_\alpha^+ \hat{V}_\alpha |\psi^+(\alpha_i)\rangle \quad (7-132)$$

\hat{G}_α^+ 称为通道Green算符，定义为

$$\hat{G}_\alpha^+ = (E - \hat{H}_\alpha + i\epsilon)^{-1} \quad (7-133)$$

完全Green算符 \hat{G}^+ 可以表示为

$$\hat{G}^+ = \hat{G}_\alpha^+ + \hat{G}_\alpha^+ \hat{V}_\alpha \hat{G}^+ = \hat{G}_\alpha^+ + \hat{G}^+ \hat{V}_\alpha \hat{G}_\alpha^+ \quad (7-134)$$

利用上式，(7-132)又可写成

$$|\psi^+(\alpha_i)\rangle = |\phi(\alpha_i)\rangle + \hat{G}^+ \hat{V}_\alpha |\phi(\alpha_i)\rangle \quad (7-135)$$

这是Lippmann-Schwinger方程的另一形式。

现在我们来考察反应散射的Lippmann-Schwinger方程。我们知道，在 α 通道的坐标表象中，当 R_α 趋于无穷大时，Green算符相应的Green函数应该产生一个非反应的出射平面波以及球面波；而在 β 和 γ 通道的坐标表象中，当 R_β 和 R_γ 趋于无穷大时，对于能量守恒条件所允许的那些终态，Green函数应该产生一个反应的出射球面波。根据以上论述，现在我们来考察(7-132)或(7-135)是否满足上述要求。

根据算符恒等式

$$E = \hat{H}_\alpha + i\epsilon = E - \hat{H}_\lambda + i\epsilon - \hat{H}_\alpha + \hat{H}_\lambda \quad (7-136)$$

可以得出

$$\hat{G}_\alpha^+ = \hat{G}_\lambda^+ - \hat{G}_\lambda^+ (\hat{H}_\lambda - \hat{H}_\alpha) \hat{G}_\alpha^+ \quad (7-137)$$

代入(7-132)得到

$$\begin{aligned} |\psi^+(\alpha_i)\rangle &= |\phi(\alpha_i)\rangle + \hat{G}_\alpha^+ \hat{V}_\alpha |\psi^+(\alpha_i)\rangle \\ &\quad - \hat{G}_\lambda^+ (\hat{H}_\lambda - \hat{H}_\alpha) \hat{G}_\alpha^+ \hat{V}_\alpha |\psi^+(\alpha_i)\rangle \end{aligned} \quad (7-138)$$

这就是描述反应散射的Lippmann-Schwinger方程。从上式可见，当 $\lambda = \alpha$ 时，上式变成

$$|\psi^+(\alpha_i)\rangle = |\phi(\alpha_i)\rangle + \hat{G}_\alpha^+ \hat{V}_\alpha |\psi^+(\alpha_i)\rangle \quad (7-139)$$

它给出了非反应部分满足的Lippmann-Schwinger方程；当 $\lambda \neq \alpha$ 时，利用(7-139)有

$$\hat{G}_{\lambda}^{\dagger} \hat{V}_{\alpha} |\psi^{+}(\alpha i)\rangle = |\psi^{+}(\alpha i)\rangle - |\phi(\alpha i)\rangle \quad (7-140)$$

代入(7-137)得

$$\begin{aligned} |\psi^{+}(\alpha i)\rangle &= |\phi(\alpha i)\rangle + \hat{G}_{\lambda}^{\dagger} \hat{V}_{\alpha} |\psi^{+}(\alpha i)\rangle \\ &+ \hat{G}_{\lambda}^{\dagger} (\hat{H}_{\lambda} - E) |\phi(\alpha i)\rangle - \hat{G}_{\lambda}^{\dagger} (\hat{H}_{\lambda} - \hat{H}_{\alpha}) \\ &|\psi^{+}(\alpha i)\rangle \end{aligned} \quad (7-141)$$

注意到算符恒等式关系

$$\begin{aligned} 1 + \hat{G}_{\lambda}^{\dagger} (\hat{H}_{\lambda} - E) &= \hat{G}_{\lambda}^{\dagger} [(E - \hat{H}_{\lambda} + i\varepsilon) + (\hat{H}_{\lambda} - E)] \\ &= i\varepsilon \hat{G}_{\lambda}^{\dagger} \end{aligned} \quad (7-142)$$

$$\begin{aligned} \hat{G}_{\lambda}^{\dagger} \hat{V}_{\alpha} - \hat{G}_{\lambda}^{\dagger} (\hat{H}_{\lambda} - \hat{H}_{\alpha}) &= \hat{G}_{\lambda}^{\dagger} (\hat{H}_{\alpha} + \hat{V}_{\alpha} - \hat{H}_{\lambda}) = \\ \hat{G}_{\lambda}^{\dagger} \hat{V}_{\lambda} \end{aligned} \quad (7-143)$$

代入(7-141)得到

$$\begin{aligned} |\psi^{+}(\alpha i)\rangle &= i\varepsilon \hat{G}_{\lambda}^{\dagger} |\phi(\alpha i)\rangle + \hat{G}_{\lambda}^{\dagger} \hat{V}_{\lambda} \cdot \\ &|\psi^{+}(\alpha i)\rangle \end{aligned} \quad (7-144)$$

注意到当 $\varepsilon \rightarrow 0_{+}$ 时, 因为 $|\phi(\alpha i)\rangle$ 不是 \hat{H}_{λ} 的本征矢, 上式第一项为零, 所以它给出了反应部分满足的 Lippmann-Schwinger 方程。

下面我们讨论在坐标表象中求解(7-144)的问题。我们用 \vec{R}_{λ} 和 \vec{r}_{λ} 来标记 $\lambda \neq \alpha$ 通道的相对坐标和内部坐标, 在它们的共同表象中, (7-144)可以写成

$$\langle \vec{R}_\lambda, \vec{r}_\lambda | \psi^-(\vec{K}_{n_a}, n_a) \rangle = \langle \vec{R}_\lambda, \vec{r}_\lambda | \hat{G}_\lambda^\dagger \hat{V}_\lambda | \psi^+(\vec{K}_{n_a}, n_a) \rangle \quad (7-145)$$

利用坐标表象恒等算符的表示, 有

$$\begin{aligned} & \langle \vec{R}_\lambda, \vec{r}_\lambda | \hat{G}_\lambda^\dagger \hat{V}_\lambda | \psi^+(\vec{K}_{n_a}, n_a) \rangle \\ &= \int \int \int \int \langle \vec{R}_\lambda, \vec{r}_\lambda | \hat{G}_\lambda^\dagger | \vec{R}'_\lambda, \vec{r}'_\lambda \rangle \langle \vec{R}'_\lambda, \vec{r}'_\lambda | \hat{V}_\lambda | \vec{R}''_\lambda, \vec{r}''_\lambda \rangle \\ & \quad \langle \vec{R}''_\lambda, \vec{r}''_\lambda | \psi^+(\vec{K}_{n_a}, n_a) \rangle d\vec{R}' d\vec{R}'' d\vec{r}'_\lambda d\vec{r}''_\lambda \end{aligned} \quad (7-146)$$

利用 λ 通道内 Hamilton 算符 \hat{h}_λ 本征矢的完备性, 有

$$\begin{aligned} \langle \vec{R}_\lambda, \vec{r}_\lambda | \psi^+(\vec{K}_{n_a}, n_a) \rangle &= \sum_{m_\lambda} \langle \vec{r}_\lambda | m_\lambda \rangle \cdot \\ & \quad \langle \vec{R}_\lambda, m_\lambda | \psi^+(\vec{K}_{n_a}, n_a) \rangle \end{aligned} \quad (7-147)$$

另外

$$\begin{aligned} & \langle \vec{R}_\lambda, \vec{r}_\lambda | \hat{G}_\lambda^\dagger | \vec{R}'_\lambda, \vec{r}'_\lambda \rangle \langle \vec{R}'_\lambda, \vec{r}'_\lambda | \hat{V}_\lambda | \vec{R}''_\lambda, \vec{r}''_\lambda \rangle \\ & \quad \langle \vec{R}''_\lambda, \vec{r}''_\lambda | \psi^+(\vec{K}_{n_a}, n_a) \rangle = \sum_{m_\lambda} \sum_{m'_\lambda} \sum_{m''_\lambda} \sum_{m'''_\lambda} \sum_{m''''_\lambda} \\ & \quad \langle \vec{r}_\lambda | m_\lambda \rangle \langle \vec{R}_\lambda, m_\lambda | \hat{G}_\lambda^\dagger | m'_\lambda, \vec{R}'_\lambda \rangle \langle m'_\lambda | \vec{r}'_\lambda \rangle \\ & \quad \langle \vec{r}'_\lambda | m''_\lambda \rangle \langle \vec{R}'_\lambda, m''_\lambda | \hat{V}_\lambda | m'''_\lambda, \vec{R}''_\lambda \rangle \langle m'''_\lambda | \end{aligned}$$

$$\langle \vec{r}'_a | \langle \vec{r}''_a | m'''_a \rangle \langle \vec{R}'_a, m'''_a | \psi^+ (\vec{K}_{n_a}, n_a) \rangle \quad (7-148)$$

把上式代入(7-146)并对 \vec{r}'_a 和 \vec{r}''_a 积分,注意到

$$\left. \begin{aligned} \int \langle m'_a | \vec{r}'_a \rangle \langle \vec{r}'_a | m''_a \rangle d\vec{r}'_a &= \delta(m'_a, m''_a) \\ \int \langle m'''_a | \vec{r}''_a \rangle \langle \vec{r}''_a | m'''_a \rangle d\vec{r}''_a &= \delta(m'''_a, m'''_a) \end{aligned} \right\} (7-149)$$

就可以得到

$$\begin{aligned} \langle \vec{R}_a, \vec{r}_a | \hat{G}_a^+ \hat{V}_a | \psi^+ (\vec{K}_{n_a}, n_a) \rangle &= \sum_{m'} \sum_{m''} \sum_{m'''} \\ \langle \vec{r}_a | m_a \rangle \int \int \langle \vec{R}_a, m_a | \hat{G}_a^+ | m'_a, \vec{R}'_a \rangle &\langle \vec{R}'_a, \\ m'_a | \hat{V}_a | m''_a, \vec{R}''_a \rangle \langle \vec{R}''_a, m'''_a | \psi^+ (\vec{K}_{n_a}, n_a) \rangle & \\ d\vec{R}'_a d\vec{R}''_a & \quad (7-150) \end{aligned}$$

把(7-147)和(7-149)代入(7-145),并与反应部分的边界条件

$$\begin{aligned} \langle \vec{R}_a, \vec{r}_a | \psi^+ (\vec{K}_{n_a}, n_a) \rangle &= \sum_{m_i} \langle \vec{r}_a | m_i \rangle \langle \vec{R}_a, \\ m_i | \psi^+ (\vec{K}_{n_a}, n_a) \rangle &\xrightarrow{R_a \rightarrow \infty} \sum_{m_i} \langle \vec{r}_a | m_i \rangle \left\{ R_a^{-1} \cdot \right. \\ \left. f_{n_a, n_a} (\theta_a, \varphi_a) e^{iK_{m_i} R_a} \right\} & \quad (7-151) \end{aligned}$$

对比可知，散射振幅 $f_{n_a, m_a}(\theta_\lambda, \varphi_\lambda)$ 仅由与相对坐标 \vec{R}_λ 有关的方程

$$\begin{aligned} \langle \vec{R}_\lambda, m_\lambda | \psi^+(\vec{K}_{n_a}, n_a) \rangle &= \sum_{m'_\lambda} \sum_{m''_\lambda} \int \int \langle \vec{R}_\lambda, \\ m_\lambda | \hat{G}_\lambda^+ | m'_\lambda, \vec{R}'_\lambda \rangle &\langle \vec{R}'_\lambda, m'_\lambda | \hat{V}_\lambda | \vec{R}''_\lambda, m''_\lambda \rangle \\ \langle \vec{R}''_\lambda, m''_\lambda | \psi^+(\vec{K}_{n_a}, n_a) \rangle & d\vec{R}'_\lambda d\vec{R}''_\lambda \quad (7-152) \end{aligned}$$

的解的渐近行为确定。现在考虑势能算符和 Green 算符矩阵元的具体形式。如果势能是关于 \vec{R}_λ 定域化的，则有

$$\begin{aligned} \langle \vec{R}'_\lambda, m'_\lambda | \hat{V}_\lambda | m''_\lambda, \vec{R}''_\lambda \rangle &= V_{\lambda m'_\lambda m''_\lambda} \\ (\vec{R}'_\lambda) \delta(\vec{R}'_\lambda - \vec{R}''_\lambda) \quad (7-153) \end{aligned}$$

其中

$$V_{\lambda m'_\lambda m''_\lambda}(\vec{R}'_\lambda) = \langle m'_\lambda | \hat{V}_\lambda | m''_\lambda \rangle \quad (7-154)$$

利用动量表象中单位算符的表示，有

$$\begin{aligned} \langle \vec{R}_\lambda, m_\lambda | \hat{G}_\lambda^+ | m'_\lambda, \vec{R}'_\lambda \rangle &= \int \int \langle \vec{R}_\lambda | \vec{K}_{m_\lambda} \rangle \\ \langle \vec{K}_{m_\lambda}, m_\lambda | \hat{G}_\lambda^+ | m'_\lambda, \vec{R}'_\lambda \rangle &\langle \vec{K}_{m'_\lambda} | \vec{R}'_\lambda \rangle d\vec{K}_{m_\lambda} \\ d\vec{K}_{m'_\lambda} \quad (7-155) \end{aligned}$$

右矢 $|m'_\lambda, \vec{K}_{m'_\lambda}\rangle$ 满足本征方程

$$\begin{aligned}
 & (E - \hat{T}_\lambda - \hat{h}_\lambda + i\varepsilon) | m'_\lambda, \vec{K}_{m'_\lambda} \rangle \\
 & = (E - \frac{\hbar^2 K_{m'_\lambda}^2}{2\mu_\lambda} - E_{m'_\lambda} + i\varepsilon) | m'_\lambda, \vec{K}_{m'_\lambda} \rangle \quad (7-156)
 \end{aligned}$$

用 \hat{G}_λ^+ 算符左乘上式两边，注意到标量 $(E - \frac{\hbar^2 K_{m'_\lambda}^2}{2\mu_\lambda} - E_{m'_\lambda} + i\varepsilon)$ 与算符 \hat{G}_λ^+ 是可交换的；再用 $\langle \vec{K}_{m_\lambda}, m_\lambda |$ 左乘上式两边，并注意到正交关系

$$\langle \vec{K}_{m_\lambda}, m_\lambda | m'_\lambda \vec{K}_{m'_\lambda} \rangle = \delta(\vec{K}_{m_\lambda} - \vec{K}_{m'_\lambda}) \delta_{m_\lambda m'_\lambda} \quad (7-157)$$

可以得出

$$\begin{aligned}
 & \langle \vec{K}_{m_\lambda}, m_\lambda | \hat{G}_\lambda^+ | m'_\lambda, \vec{K}_{m'_\lambda} \rangle = \delta(\vec{K}_{m_\lambda} - \vec{K}_{m'_\lambda}) \\
 & \delta_{m_\lambda m'_\lambda} \left(E - \frac{\hbar^2 K_{m'_\lambda}^2}{2\mu_\lambda} - E_{m'_\lambda} + i\varepsilon \right)^{-1} \quad (7-158)
 \end{aligned}$$

把 (7-158) 代入 (7-155) 并对 $\vec{K}_{m'_\lambda}$ 和 \vec{K}_{m_λ} 积分，得到

$$\begin{aligned}
 & \langle \vec{R}_\lambda, m_\lambda | \hat{G}_\lambda^+ | m'_\lambda, \vec{R}'_\lambda \rangle = - \frac{\mu_\lambda}{2\pi\hbar^2} \cdot \\
 & \frac{\exp [iK_{m_\lambda} |\vec{R}_\lambda - \vec{R}'_\lambda|]}{|\vec{R}_\lambda - \vec{R}'_\lambda|} \delta_{m_\lambda m'_\lambda} \quad (7-159)
 \end{aligned}$$

把 (7-153) 和 (7-159) 代入 (7-152) 并对 \vec{R}'_λ 积分，得到

$$\psi_{m_\lambda}^+ (\vec{K}_{m_\lambda}, m_\lambda | \vec{R}_\lambda) = - \frac{\mu_\lambda}{2\pi\hbar^2} \sum_{m'_\lambda} \int |\vec{R}'_\lambda|$$

$$\begin{aligned}
& - \vec{R}'_2 |^{-1} e^{iK_m \lambda} | \vec{R}_\lambda - \vec{R}'_2 | V_{\lambda, m_\lambda m'_\lambda}(\vec{R}'_2) \psi_{m'_\lambda}^+ \\
& (\vec{K}_{n_\alpha} n_\alpha) d\vec{R}'_2 \quad (7-160)
\end{aligned}$$

这就是在 $\lambda \equiv \alpha$ 通道坐标表象中反应散射的 Lippmann-Schwinger 方程的具体形式，这与激发散射相同之处是它是一个积分方程组。利用

$$\begin{aligned}
& \left. \begin{aligned} & | \vec{R}_\lambda - \vec{R}'_2 | \overbrace{R_\lambda \rightarrow \infty} R_\lambda - \vec{R}_2 \cdot \vec{R}'_2 / R_\lambda \\ & | \vec{R}_\lambda - \vec{R}'_2 |^{-1} \overbrace{R_\lambda \rightarrow \infty} R_\lambda^{-1} \end{aligned} \right\} \quad (7-161)
\end{aligned}$$

可以得出散射波函数的渐近行为是

$$\begin{aligned}
& \psi_{m'_\lambda}^+ (\vec{K}_{n_\alpha}, n_\alpha | \vec{R}_\lambda) \overbrace{R_\lambda \rightarrow \infty} - \frac{\mu_\lambda}{2\pi\hbar^2} R_\lambda^{-1} e^{iK_m \lambda R_\lambda} \\
& \sum_{m'_\lambda} \int e^{-i\vec{K}_{m'_\lambda} \cdot \vec{R}'_2} V_{\lambda, m_\lambda m'_\lambda}(\vec{R}'_2) \psi_{m'_\lambda}^+ (\vec{K}_{n_\alpha}, n_\alpha \\
& | \vec{R}'_2) d\vec{R}'_2 \quad (7-162)
\end{aligned}$$

与边界条件对比，可以得出

$$\begin{aligned}
& f_{n_\alpha, m_\lambda}(\theta_\lambda, \varphi_\lambda) = - \frac{\mu_\lambda}{2\pi\hbar^2} \sum_{m'_\lambda} \int e^{-i\vec{K}_{m'_\lambda} \cdot \vec{R}'_2} \\
& \vec{R}'_2 V_{\lambda, m_\lambda m'_\lambda}(\vec{R}'_2) \psi_{m'_\lambda}^+ (\vec{K}_{n_\alpha}, n_\alpha | \vec{R}'_2) \\
& d\vec{R}'_2 \quad (7-163)
\end{aligned}$$

由此可以导出反应散射微分截面的表达式。另外利用 Dirac 记号, 可以得出

$$f_{n_a m_a}(\theta_\lambda, \varphi_\lambda) = - \frac{2\pi^2 \mu^2}{2\pi \hbar^2} \sum_{m'_\lambda} \int \langle \phi(\vec{K}_{m'_\lambda}) | \vec{R}'_\lambda \rangle \langle m_\lambda | V_\lambda (\vec{R}'_\lambda) | m'_\lambda \rangle \langle \vec{R}'_\lambda, m'_\lambda | \psi^+(\vec{K}_{n_a}, n_a) \rangle d\vec{R}'_\lambda = - \frac{\mu^2}{2\pi \hbar^2} \cdot \langle \phi(\vec{K}_{m_\lambda}, m_\lambda) | \hat{V}_\lambda | \psi^+(\vec{K}_{n_a}, n_a) \rangle \quad (7-164)$$

与非反应散射相同, 散射振幅与势能矩阵元成正比。另外, 根据算符恒等式

$$E - \hat{H} + ie = E - \hat{H}_\lambda + ie - \hat{V}_\lambda \quad (7-165)$$

对任何 λ 均成立, 则有

$$\hat{G}^+ = \hat{G}_\lambda + \hat{G}_\lambda \hat{V}_\lambda \hat{G}^+ = \hat{G}_\lambda^+ + \hat{G}^+ \hat{V}_\lambda \hat{G}_\lambda^+ \quad (7-166)$$

把上式代入 (7-135), 得到

$$|\psi^+(\alpha_i)\rangle = \phi(\alpha_i)\rangle + \hat{G}_\lambda^+ (\hat{V}_\alpha + \hat{V}_\lambda \hat{G}^+ \hat{V}_\alpha) \cdot |\phi(\alpha_i)\rangle \quad (7-167)$$

根据 (7-135), 有

$$\hat{G}^+ \hat{V}_\alpha |\phi(\alpha_i)\rangle = |\psi(\alpha_i)\rangle - |\phi(\alpha_i)\rangle \quad (7-168)$$

代入 (7-167), 得到

$$|\psi^+(\alpha_i)\rangle = \phi(\alpha_i)\rangle + \hat{G}_\lambda^+ \hat{V}_\alpha |\phi(\alpha_i)\rangle + \hat{G}_\lambda^+ \cdot$$

$$\hat{V}_\lambda |\psi^+(\alpha_i)\rangle = \hat{G}_\lambda^+ \hat{V}_\lambda |\phi(\alpha_i)\rangle \quad (7-169)$$

把算符恒等式

$$\hat{V}_\alpha - \hat{V}_\lambda = \hat{H}_\lambda - \hat{H}_\alpha \quad (7-170)$$

代入(7-169)，得到

$$\begin{aligned} |\psi^+(\alpha_i)\rangle &= |\phi(\alpha_i)\rangle + \hat{G}_\lambda^+ (\hat{H}_\lambda - \hat{H}_\alpha) |\phi(\alpha_i)\rangle \\ &+ \hat{G}_\lambda^+ \hat{V}_\lambda |\psi^+(\alpha_i)\rangle = i\varepsilon |\phi(\alpha_i)\rangle + \\ &\hat{G}_\lambda^+ \hat{V}_\lambda |\psi^+(\alpha_i)\rangle \end{aligned} \quad (7-171)$$

这正是(7-144)，所以由(7-144)或(7-171)都可以导出描述纯粹的反应散射的Lippmann-Schwinger方程。

现在我们根据完全Green算符或排列通道Green算符来定义反应跃迁算符，令

$$\hat{T}_{\lambda\alpha} = \hat{V}_\alpha + \hat{V}_\lambda \hat{G}^+ \hat{V}_\alpha$$

或利用(7-166)，有

$$\begin{aligned} \hat{T}_{\lambda\alpha} &= \hat{V}_\alpha + \hat{V}_\lambda \hat{G}_\lambda^+ (\hat{V}_\alpha + \hat{V}_\lambda \hat{G}^+ \hat{V}_\alpha) = \hat{V}_\alpha + \hat{V}_\lambda \hat{G}_\lambda^+ \hat{V}_{\lambda\alpha} \end{aligned} \quad (7-172)$$

利用反应跃迁算符，可以把反应散射振幅写成

$$\begin{aligned} f_{n_\alpha m_\lambda}(\theta_\lambda, \varphi_\lambda) &= -\frac{\mu_\lambda}{2\pi\hbar^2} \langle \phi(\vec{K}_{m_\lambda}, m_\lambda) | \\ &\hat{T}_{\lambda\alpha} | \phi(\vec{K}_{n_\alpha}, n_\alpha) \rangle \end{aligned} \quad (7-173)$$

可见反应散射振幅与不同通道之间态-态跃迁矩阵元有关。

应该强调指出的是，虽然在前面的讨论中我们已导出了各类散射问题的散射振幅表达式，但是它们仅仅具有形式上的意义。这是由于在表达式中出现的散射态矢或跃迁算符是未知的，它们只能由求解相应的态矢 Lippmann-Schwinger 方程或算子 Lippmann-Schwinger 方程确定。

对于反应散射问题，我们需要求解的态矢 Lippmann-Schwinger 方程是

$$\left. \begin{aligned} |\phi^+(\alpha_i)\rangle &= |\phi(\alpha_i)\rangle + \hat{G}_a^+ \hat{V}_a |\psi^+(\alpha_i)\rangle \\ |\psi^+(\alpha_i)\rangle &= i\epsilon |\phi(\alpha_i)\rangle + \hat{G}_\lambda^+ \hat{V}_\lambda |\psi^+(\alpha_i)\rangle \end{aligned} \right\} \quad (7-174)$$

或算子 Lippmann-Schwinger 方程

$$\left. \begin{aligned} \hat{T}_{aa} &= \hat{V}_a + \hat{V}_a \hat{G}_a^+ \hat{V}_{aa} \\ \hat{T}_{\lambda a} &= \hat{V}_a + \hat{V}_\lambda \hat{G}_\lambda^+ \hat{T}_{\lambda a} \end{aligned} \right\} \quad (7-175)$$

这两组方程中第一个描述了反应散射问题中的非反应散射过程；而第二个描述了反应散射问题中的反应散射过程。现在我们来详细地讨论第一组方程。初一看来，似乎求解反应散射问题只需分别求解这两个方程，并由其解的渐近行为得到非反应散射和反应散射的振幅，实际上这样作只会得出错误的结果。根据量子力学的基本原理，满足 Schrödinger 方程的物理上合理的解，必须满足几率流守恒定律，即单位时间

内入射粒子束几率密度必须等于出射粒子束几率密度。在方程组中，如果 $|\psi^+(\alpha_i)\rangle$ 是满足第一式的解，则根据几率流守恒定律，意味着所有出射粒子都是非反应的，如果 $|\psi^+(\alpha_i)\rangle$ 是满足第二式的解，则意味着所有出射粒子都是反应的。而对于实际的反应散射过程，我们知道出射粒子既包括反应后的产物分子又包括反应前的反应物分子。因此，在方程组中，不论是哪个方程的解都不适合描述真实的反应散射过程。这种困难的产生是由方程本身的局限性所决定的，Lippmann-Schwinger 方程作为一个积分方程，它的特点是方程本身既含有方程的解又包含有解所满足的边界条件，但实际上我们无法写出一个包含多通道边界条件的 Lippmann-Schwinger 方程，因此我们不能用 Lippmann-Schwinger 方程来处理反应散射问题。

Lippmann-Schwinger 方程处理反应散射的另一个问题是 Green 算符中内态算符本征矢的完备性问题。从前面的论述中，我们可以看出为了把 Green 算符表示成坐标表象的 Green 函数，我们应用了内态 Hamilton 算符的本征矢集合的完备性。实际上，这个本征矢的完备集合不仅包含分离谱，还应包含连续谱。对于非反应散射，由于能量的限制，反应通道是关闭的，我们仅仅使用分离谱而忽略连续谱尚且问题不大；但在反应散射中，涉及到入射通道中双原子分子的解离，因此必须考虑连续谱部分，但至今尚未有计入 Green 算符的连续谱部分的实际可行的方法。

用 \hat{H}_0 的正交归一化本征函数集合来表示 \hat{G}_0 是重要的，因为实际上所有求解 Lippmann-Schwinger 方程的近似方法中，波函数 ψ^+ 将用 \hat{H}_0 的本征函数集合来展开。由此可知，

只有那些用 \hat{H}_0 的本征态作为末态的跃迁可以用简单方法计算。反之，当末态不是 \hat{H}_0 的本征态时，则跃迁不能用的方法来处理，因为这时一般而言这些末态只能用 \hat{H}_0 的本征态的复杂迭加来描述。即使对于那些仅仅是全同粒子交换的末态，它们也不是 \hat{H}_0 算符的本征态。因此这种交换跃迁也不能简单地用Lippmann-Schwinger方程来描述，这意味着甚至对全同粒子的不可分辨性也不可能合理的考虑。

应用算子Lippmann-Schwinger方程组进行讨论，亦可导出同样的结论。综上所述，为了描述反应散射过程，我们必须引入新的方法。

为了建立适用于处理反应散射问题的Lippmann-Schwinger方程，我们首先引入通道耦合矩阵 W ，它具有下列基本性质。

$$\sum_{\lambda} W_{\lambda\lambda'} = \sum_{\lambda'} W_{\lambda\lambda'} = 1 \quad (7-176)$$

这个矩阵的维数等于反应散射中的通道数目。根据(7-129)和(7-176)，可以把Hamilton算符写成

$$\hat{H} = \sum_{\lambda} W'_{\lambda\lambda'} \hat{H}_{\lambda'} + \sum_{\lambda} W_{\lambda\lambda'} \hat{V}_{\lambda'} \quad (7-177)$$

把满足Schrödinger方程

$$\hat{H} |\psi\rangle = E |\psi\rangle \quad (7-178)$$

的完全态矢分解为各通道态矢之和，有

$$|\psi\rangle = \sum_{\lambda'} |\psi(\lambda' i)\rangle \quad (7-179)$$

因此我们可以把(7-178)写成

$$\sum_{\lambda'} \left\{ E | \psi(\lambda' i) \rangle - \left[\sum_{\lambda} W'_{\lambda\lambda'} \hat{H}_{\lambda'} + \sum_{\lambda} W_{\lambda\lambda'} \hat{V}_{\lambda'} \right] | \psi(\lambda' i) \rangle \right\} = 0 \quad (7-180)$$

注意到等式

$$\begin{aligned} & \sum_{\lambda'} \sum_{\lambda} (W'_{\lambda\lambda'} \hat{H}_{\lambda'} + W_{\lambda\lambda'} \hat{V}_{\lambda'}) | \psi(\lambda' i) \rangle \\ &= \sum_{\lambda} \sum_{\lambda'} (W'_{\lambda'\lambda} \hat{H}_{\lambda} + W_{\lambda'\lambda} \hat{V}_{\lambda}) | \psi(\lambda i) \rangle \end{aligned} \quad (7-181)$$

因此(7-180)可以重写为

$$\sum_{\lambda'} \left\{ L | \psi(\lambda' i) \rangle - \left[\sum_{\lambda} W'_{\lambda'\lambda} \hat{H}_{\lambda} + \sum_{\lambda} W_{\lambda'\lambda} \hat{V}_{\lambda} \right] | \psi(\lambda i) \rangle \right\} = 0 \quad (7-182)$$

在上式中, 我们要求关于 λ' 求和中的各项分别为零, 因此有

$$\begin{aligned} & L | \psi(\lambda i) \rangle - \left[\sum_{\lambda'} W'_{\lambda\lambda'} \hat{H}_{\lambda'} + \sum_{\lambda'} W_{\lambda\lambda'} \hat{V}_{\lambda'} \right] | \psi(\lambda i) \rangle \\ &= 0 \end{aligned} \quad (7-183)$$

最后, 我们取 $W'_{\lambda\lambda'} = \delta_{\lambda\lambda'}$, 因此得到通道耦合的Schrödinger方程

$$\begin{aligned} & (E - \hat{H}_{\lambda}) | \psi(\lambda i) \rangle - \sum_{\lambda'} W_{\lambda\lambda'} \hat{V}_{\lambda'} | \psi(\lambda' i) \rangle \\ &= 0 \end{aligned} \quad (7-184)$$

相对应的通道耦合的Lippmann-Schwinger方程为

$$\begin{aligned} & | \psi^+(\lambda i) \rangle = | \phi(\lambda i) \rangle + \hat{G}_{\lambda}^+ \sum_{\lambda'} W_{\lambda\lambda'} \hat{V}_{\lambda'} | \psi^+(\lambda' i) \rangle \end{aligned} \quad (7-185)$$

现在我们来考虑跃迁算符所满足的算子方程。从前面的讨论，我们已经得出

$$\hat{G}^+ = \hat{G}_{\lambda\nu}^+ + \hat{G}_{\lambda''}^+ \hat{V}_{\lambda''} \hat{G}^+$$

用 $W_{\lambda\lambda''}$ 乘上式并对 λ'' 求和，有

$$\hat{G}^+ = \sum_{\lambda''} W_{\lambda\lambda''} (\hat{G}_{\lambda''}^+ + \hat{G}_{\lambda''}^+ \hat{V}_{\lambda''} \hat{G}^+)$$

把上式代入

$$\hat{T}_{\lambda\lambda'} = \hat{V}_{\lambda} + \hat{V}_{\lambda} \hat{G}^+ \hat{V}_{\lambda'}$$

得到

$$\begin{aligned} \hat{T}_{\lambda\lambda'} &= \hat{V}_{\lambda} + \hat{V}_{\lambda} \sum_{\lambda''} W_{\lambda\lambda''} (\hat{G}_{\lambda''}^+ + \hat{G}_{\lambda''}^+ \hat{V}_{\lambda''} \hat{G}^+) \hat{V}_{\lambda'} \\ &= \hat{V}_{\lambda} + \hat{V}_{\lambda} \sum_{\lambda''} W_{\lambda\lambda''} \hat{G}_{\lambda''}^+ (\hat{V}_{\lambda'} + \hat{V}_{\lambda''} \hat{G}^+ \hat{V}_{\lambda'}) \\ &= \hat{V}_{\lambda} + \hat{V}_{\lambda} \sum_{\lambda''} W_{\lambda\lambda''} \hat{G}_{\lambda''}^+ (\hat{T}_{\lambda''\lambda'} \\ &\quad + \hat{V}_{\lambda'} - \hat{V}_{\lambda''}) \end{aligned} \quad (7-186)$$

现在来考虑这一项

$$\begin{aligned} \hat{V}_{\lambda} \sum_{\lambda''} W_{\lambda\lambda''} \hat{G}_{\lambda''}^+ (\hat{V}_{\lambda'} - \hat{V}_{\lambda''}) &= \hat{V}_{\lambda} \sum_{\lambda''} W_{\lambda\lambda''} \hat{G}_{\lambda''}^+ (\hat{H}_{\lambda''} - \hat{H}_{\lambda'}) \\ &= \hat{V}_{\lambda} \sum_{\lambda''} W_{\lambda\lambda''} \hat{G}_{\lambda''}^+ (E - \hat{H}_{\lambda'} + i\epsilon - E + \hat{H}_{\lambda''} - i\epsilon) \end{aligned}$$

$$= \hat{V}_\lambda \sum_{\lambda''} W_{\lambda\lambda''} \hat{G}_{\lambda''}^+ (\hat{G}_{\lambda'}^+)^{-1} - \hat{V}_\lambda \sum_{\lambda''} W_{\lambda\lambda''}$$

$$\hat{G}_{\lambda''}^+ (\hat{G}_{\lambda''}^+)^{-1}$$

利用 (7-176), 上式可以写成

$$\begin{aligned} \hat{V}_\lambda \sum_{\lambda''} W_{\lambda\lambda''} \hat{G}_{\lambda''}^+ (\hat{V}_{\lambda'} - \hat{V}_{\lambda''}) &= \hat{V}_\lambda (\sum_{\lambda''} W_{\lambda\lambda''} \\ \hat{G}_{\lambda''}^+ (\hat{G}_{\lambda'}^+)^{-1} - 1) &\quad (7-187) \end{aligned}$$

代入 (7-186), 可以得出

$$\begin{aligned} \hat{T}_{\lambda\lambda'} &= \hat{V}_\lambda \sum_{\lambda''} W_{\lambda\lambda''} \hat{G}_{\lambda''}^+ (\hat{G}_{\lambda'}^+)^{-1} \\ &+ \hat{V}_\lambda \sum_{\lambda''} W_{\lambda\lambda''} \hat{G}_{\lambda''}^+ \hat{T}_{\lambda''\lambda'} \quad (7-188) \end{aligned}$$

这是关于跃迁算符的一个新的算子方程, 它与非反应散射中的跃迁算符所满足的算子方程之间的重要区别是它包括了不同通道之间跃迁算符的耦合, 并且我们注意到方程的结构依赖于 $W_{\lambda\lambda''}$ 矩阵元的选择。

现在考虑跃迁算符作用于右矢 $|\phi(\lambda' i)\rangle$, 有

$$\begin{aligned} \hat{T}_{\lambda\lambda'} |\phi(\lambda' i)\rangle &= \hat{V}_\lambda \sum_{\lambda''} W_{\lambda\lambda''} \hat{G}_{\lambda''}^+ (\hat{G}_{\lambda'}^+)^{-1} |\phi \\ (\lambda' i)\rangle &+ \hat{V}_\lambda \sum_{\lambda''} W_{\lambda\lambda''} \hat{G}_{\lambda''}^+ \hat{T}_{\lambda''\lambda'} |\phi(\lambda' i)\rangle \quad (7-189) \end{aligned}$$

注意到在右边第一项中, 有

$$\hat{V}_\lambda \sum_{\lambda''} W_{\lambda\lambda''} \hat{G}_{\lambda''}^+ (\hat{G}_{\lambda'}^+)^{-1} |\phi(\lambda'i)\rangle = \hat{V}_\lambda W_{\lambda\lambda'} |\phi(\lambda'i)\rangle$$

$$|\phi(\lambda'i)\rangle + \sum_{\lambda'' \neq \lambda'} i\varepsilon V_\lambda W_{\lambda\lambda''} \hat{G}_{\lambda''}^+ |\phi(\lambda'i)\rangle \quad (7-190)$$

由于 $\varepsilon \rightarrow 0_+$, 并且上二式对任何 $|\phi(\lambda'i)\rangle$ 均成立, 因此我们可以得到另一个关于跃迁算符的算子方程

$$\hat{T}_{\lambda\lambda'} = \hat{V}_\lambda W_{\lambda\lambda'} + \sum_{\lambda''} \hat{V}_\lambda W_{\lambda\lambda''} \hat{G}_{\lambda''}^+ \hat{T}_{\lambda''\lambda'} \quad (7-191)$$

这是处理反应散射的基本算子方程。

第八章 速率理论基础

一般而言，在原子分子的散射事件中，伴随有能量在平动，转动，振动和电子运动等不同运动自由度之间的转移和化学反应即粒子重排过程发生。这些过程按一定的速度进行，按照量子力学的原理，这些速率过程与不同自由度的不同态之间的跃迁几率和跃迁速率有关。对于化学反应，还与不同排列通道之间的跃迁几率和跃迁速率有关。因此原则上我们可以根据量子力学的跃迁理论来处理这些速率过程。

然而传统的化学动力学所代表的宏观速率理论和分子反应动力学所代表的微观速率理论之间存在一个本质性的区别：这就是关于过程的可逆性问题。就一般意义而言，这是属于统计力学的研究范畴。近年来，非平衡态或不可逆过程的统计理论已取得了长足的进步，但是从统计理论的角度来看，化学反应过程还是一类较新的研究对象，化学反应的统计理论直至最近才有一些进展。因此在本章中，我们仅打算介绍一些微观速率理论最基础的概念和方法。

8-1 跃迁几率和速率

量子力学的一条基本假定是：体系的状态随时间的变化遵守含时间的Schrödinger方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\phi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\phi(t)\rangle \quad (8-1)$$

当体系的初态 $|\phi(0)\rangle$ 给定之后，则以后任何时刻体系的状态 $|\phi(t)\rangle$ 可以由 Schrödinger 方程完全确定。

假设 Hamilton 算符的时间依赖关系为

$$\hat{H}(t) = H_0 + \hat{V}(t) \quad (8-2)$$

其中 \hat{H}_0 算符与时间无关，并在 $t=0$ 的时刻，体系处于 \hat{H}_0 算符的某一本征态 $|\phi_n\rangle$ 。在 $t>0$ 之后，体系在 $\hat{V}(t)$ 的作用下，状态发生了变化，不再是 \hat{H}_0 的本征态，但可以用各种本征态的迭加来表示

$$|\phi(t)\rangle = \sum_n C_{nk}(t) |\phi_n\rangle \quad (8-3)$$

其中

$$C_{nk}(t) = \langle \phi_n | \phi(t) \rangle \quad (8-4)$$

当 $\hat{V}(t)$ 的作用除去之后，体系将变成 \hat{H}_0 的某一本征态，所以 $\hat{V}(t)$ 的作用是使体系由初态跃迁到 \hat{H}_0 的某一本征态 $|\phi_n\rangle$ ，其跃迁几率为

$$P_{nk}(t) = |C_{nk}(t)|^2 \quad (8-5)$$

而跃迁速率为

$$W_{nk} = dP_{nk}(t)/dt = d|C_{nk}(t)|^2/dt \quad (8-6)$$

下面我们考虑一种重要的情况，即势能 \hat{V} 与时间无关，并且 $|\phi_n\rangle$ 是 \hat{H}_0 算符的本征函数。把 (8-3) 代入 (8-1)，有

$$\sum_n i\hbar \frac{d}{dt} C_{nk}(t) |\phi_n\rangle = \sum_n \left(\hat{H}_0 + \hat{V} \right) C_{nk}(t) |\phi_n\rangle \quad (8-7)$$

用 $\langle \phi_{n'} |$ 左乘上式，并利用

$$\hat{H}_0 | \phi_n \rangle = E_n | \phi_n \rangle$$

得到

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_{nk}(t) = \sum_{n'} \left(E_n \delta_{nn'} + V_{nn'} \right) C_{n'k}(t) \quad (8-8)$$

其中

$$V_{nn'} = \langle \phi_n | \hat{V} | \phi_{n'} \rangle$$

方程 (8-8) 的初值条件为

$$C_{nk}(0) = \delta_{nk} \quad (8-9)$$

至此为止，我们没有引入任何近似，所以 (8-8) 与 (8-1) 是严格等价的。

现在我们应用 Laplace 变换来求解 (8-8)。Laplace 变换定义为

$$\bar{f}(P) = L[f(t)] = \int_0^{\infty} e^{-Pt} f(t) dt \quad (8-10)$$

$\bar{f}(P)$ 称为 $f(t)$ 的 Laplace 变换。

对于导数 $df(t)/dt$ 的 Laplace 变换为

$$L[df(t)/dt] = PL[f(t)] - f(0) \quad (8-11)$$

其中 $f(0)$ 是 $t=0$ 时的 $f(t)$ 的函数值。把上式应用于 (8-8)，有

$$i\hbar [P \bar{C}_{nk}(P) - C_{nk}(0)] = \sum_{n'} (E_n \delta_{nn'} + V_{nn'}) \bar{C}_{n'k}(P) \quad (8-12)$$

令

$$\bar{C}_{nk}(P) = A_{nk}(P) \bar{C}_{nk}(P) (i\hbar P - E_n)^{-1} \quad (n \neq k) \quad (8-13)$$

把 (8-13) 代入 (8-12), 并利用 (8-9) 可以得到

$$\begin{aligned} i\hbar [PA_{nk}(P) - \bar{C}_{kk}(P)(i\hbar P - E_n)^{-1} \delta_{nk}] = \\ \sum_{n'} V_{nn'} A_{n'k}(P) \bar{C}_{kk}(P) (i\hbar P - E_{n'})^{-1} + E_n A_{nk}(P) \\ \bar{C}_{kk}(p) (i\hbar p - E_n)^{-1} \end{aligned} \quad (8-14)$$

进行简单的运算后, 得到

$$\begin{aligned} A_{nk}(p) &= \sum_{n'} V_{nn'} A_{n'k}(p) (i\hbar p - E_{n'})^{-1} \\ &= V_{nk} A_{kk}(p) (i\hbar p - E_k)^{-1} + \sum_{n' \neq k} V_{nn'} A_{n'k}(p) \\ &\quad (i\hbar p - E_{n'})^{-1} \\ &= V_{nk} + \sum_{n' \neq k} V_{nn'} A_{n'k}(p) (i\hbar p - E_{n'})^{-1} \quad (n \neq k) \end{aligned} \quad (8-15)$$

其中最后一步推导中利用了 (8-13)。

当 $n=k$ 时, (8-12) 变成

$$i\hbar [p \bar{C}_{kk}(p) - 1] = \sum_{n'} (E_{n'} \delta_{kn'} + V_{kn'}) \bar{C}_{n'k}(p) \quad (8-16)$$

令

$$\bar{C}_{n'k}(p) = A_{n'k}(p) \bar{C}_{kk}(p) (i\hbar p - E_{n'})^{-1} \quad (8-17)$$

并代入 (8-16), 可以得到

$$i\hbar p \bar{C}_{kk}(p) - i\hbar = (E_k + V_{kk})\bar{C}_{kk}(p) + \sum_{n' \neq k} V_{kn'} A_{n'k}(p),$$

$$\bar{C}_{kk}(p)(i\hbar p - E_k)^{-1} \quad (8-18)$$

其中应用了(8-13)。由上式可以解出

$$\bar{C}_{kk}(p) = [p + \frac{i}{\hbar} E_k + \frac{1}{2} \Gamma_{kk}(p)]^{-1} \quad (8-19)$$

其中

$$\Gamma_{kk}(p) = \frac{2i}{\hbar} V_{kk} + \frac{2i}{\hbar} \sum_{n' \neq k} V_{kn'} A_{n'k}(p)(i\hbar p - E_{n'})^{-1}$$

Laplace的逆变换即反演定义为

$$f(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} e^{pt} \bar{f}(p) dp = L^{-1}[\bar{f}(p)] \quad (8-20)$$

如果假设 $\Gamma_{kk}(p)$ 与 p 关系不大, 可以看成是一个常数, 则根据Laplace反演公式

$$e^{at} = L^{-1}[(p-a)^{-1}] \quad (8-21)$$

可以得出

$$C_{kk}(t) = L^{-1}[\bar{C}_{kk}(p)] = \exp(-\frac{i}{\hbar} E_k t) \exp(-\frac{1}{2} \Gamma_{kk} t) \quad (8-22)$$

由上式可见, 初态的几率随时间衰减。

现在考虑 $C_{nk}(t)$ ($n \neq k$) 的表达式。根据 Laplace 变换公式

$$L[e^{at}f(t)] = \bar{f}(p-a) \quad (8-23)$$

如果对(8-17)作宗量代换, 令 $p = p - a$, 并取 a 为 $\frac{i}{\hbar} E_n$, 则可以得出

$$\begin{aligned} C_{nk}(t)e^{(iE_n/\hbar)t} &= A_{n1} \left(p - \frac{i}{\hbar} E_n \right) C_{kk} \left(p - \frac{i}{\hbar} E_n \right) \\ &\quad \left[i\hbar \left(p - \frac{i}{\hbar} E_n \right) - E_n \right]^{-1} \\ &= A_{n1} \left(p - \frac{i}{\hbar} E_n \right) \left[p - \frac{i}{\hbar} (E_n - E_k) + \frac{1}{2} \Gamma_{kk} \left(p - \frac{i}{\hbar} E_n \right) \right]^{-1} (i\hbar p)^{-1} \quad (n \neq k) \end{aligned} \quad (8-24)$$

上式的最后一步推导应用了(8-19)。(8-24)的左边是Laplace变换的原函数, 而右边是Laplace变换的象函数, 所以我们不能按(8-24)来计算量子跃迁速率。但对于散射问题来说, 碰撞结束对应于 $t = \infty$, 则利用Laplace变换的极限定理,

$$L \left[\lim_{t \rightarrow \infty} f(t) \right] = \lim_{p \rightarrow 0} P \bar{f}(p) \quad (8-25)$$

可以得出

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} C_{nk}(t)e^{(iE_n/\hbar)t} &= \lim_{p \rightarrow 0} p A_{n1} \left(p - \frac{i}{\hbar} E_n \right) \\ &\quad \left[p - \frac{i}{\hbar} (E_n - E_k) + \frac{1}{2} \Gamma_{kk} \left(p - \frac{i}{\hbar} E_n \right) \right]^{-1} (i\hbar P)^{-1} \end{aligned}$$

$$= A_{nk} \left(-\frac{i}{\hbar} E_n \right) \left[(E_n - E_k) + \frac{i\hbar}{2} \Gamma_{kk} \left(-\frac{i}{\hbar} E_n \right) \right]^{-1} \quad (n \neq k) \quad (8-26)$$

这样我们可以得出从 k 态到 n 态单位时间内的跃迁几率为

$$W_{nk} = |C_{nk}(\infty)|^2 \Gamma_{kk}^R = \left| A_{nk} \left(-\frac{i}{\hbar} E_n \right) \right|^2 \Gamma_{kk}^R \left(-\frac{i}{\hbar} E_n \right) \left[(E_n - E_{k'})^2 + \frac{\hbar^2}{4} \Gamma_{kk}^R \left(-\frac{i}{\hbar} E_n \right) \right]^{-1} \quad (n \neq k) \quad (8-27)$$

其中 Γ_{kk}^R 表示 Γ_{kk} 的实部，而

$$E'_{k'} = E_k + \frac{\hbar}{2} \Gamma_{kk}^I \left(-\frac{i}{\hbar} E_n \right)$$

其中 Γ_{kk}^I 表示 Γ_{kk} 的虚部。

(8-27) 是计算跃迁速率的一般公式。但实际求解是比较困难的。如果 \hat{V} 与 \hat{H}_0 相比是一充分小的量，则可以采用微扰法来近似求解。

我们将满足 (8-1) 的态矢展开为

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n C_{ns}(t) e^{-i\omega_n t} |\phi_n\rangle$$

其中

$$\omega_n = E_n / \hbar$$

代入 (8-1) 得到

$$i\hbar \sum_n \frac{d}{dt} C_{nk} e^{-i\omega_n t} |\phi_n\rangle = \sum_n C_{nk} e^{-i\omega_n t} \hat{V} |\phi_n\rangle$$

两边乘 $\langle \phi_{k'} |$ 并利用本征矢的正交性得出

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_{k'k} = \sum_n e^{i\omega_{k'} - \omega_n t} \langle \phi_{k'} | \hat{V} | \phi_n \rangle C_{nk} \quad (8-28)$$

其中

$$\omega_{k' - n} = \omega_{k'} - \omega_n$$

求解 (8-28) 的初值条件为

$$C_{nk}(0) = \delta_{nk}$$

(8-28) 和 (8-1) 同样是严格等价的。现在我们考虑近似解法。作为零级近似, 我们略去 \hat{V} 则由 (8-28) 得出

$$\frac{d}{dt} C_{k'k}^{(0)} = 0$$

所以 $C_{k'k}^{(0)}(t)$ 与时间无关, 而由初值条件有

$$C_{nk}^{(0)}(t) = \delta_{nk}$$

用 $C_{nk}^{(0)}$ 代替 (8-28) 中 C_{nk} , 便可得到一级修正项满足的方程

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_{k'k}^{(1)} = e^{i\omega_{k'} - \omega_k t} V_{k'k} \quad (8-29)$$

其中

$$V_{k'k} = \langle \phi_{k'} | \hat{V} | \phi_k \rangle$$

所以

$$C_{k'k}^{(1)}(t) = (i\hbar)^{-1} \int_0^t e^{i(\omega_{k'} - \omega_k)t'} V_{k'k} dt'$$

因此在一级近似下，有

$$\begin{aligned} C_{k'k}(t) &= C_{k'k}^{(0)} + C_{k'k}^{(1)}(t) \\ &= \delta_{k'k} + (i\hbar)^{-1} \int_0^t e^{i(\omega_{k'} - \omega_k)t'} V_{k'k} dt' \end{aligned}$$

由于通常跃迁都有初态不等于末态，因此

$$C_{k'k}(t) = (i\hbar)^{-1} \int_0^t e^{i(\omega_{k'} - \omega_k)t'} V_{k'k} dt'$$

由此得到一级微扰近似下的跃迁几率公式

$$P_{k'k}(t) = (\hbar)^{-2} \left| \int_0^t V_{k'k} e^{i(\omega_{k'} - \omega_k)t'} dt' \right|^2$$

在 \hat{V} 与时间无关且 t 很大时，跃迁几率为

$$P_{k'k}(t) = 2\pi t \hbar^{-2} |V_{k'k}|^2 \delta(\omega_{k'} - \omega_k) \quad (8-30)$$

而跃迁速率为

$$W_{k'k} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \phi_{k'} | \hat{V} | \phi_k \rangle|^2 \delta(E_k - E_{k'}) \quad (8-31)$$

上式表明在相互作用势与时间无关，且时间充分长的条件下，跃迁速率与时间无关，但只有在 $E_{k'} \simeq E_k$ 的能量范围内才能有显著的跃迁几率， $\delta(E_{k'} - E_k)$ 是跃迁过程能量守恒的反映。(8-31)通常被称为Fermi金律。

如果考虑二级微扰的修正，则二级修正项满足方程

$$i\hbar \frac{d}{dt} C_{k'}^{(2)} = \sum_{k''} V_{k'k''} e^{i\omega_{k'k''}t} C_{k''}^{(1)}(t) \quad (8-32)$$

所以

$$C_{k'}^{(2)}(t) = (i\hbar)^{-2} \sum_{k''} \int_0^t V_{k'k''} e^{i\omega_{k'k''}t''} dt''$$

$$\int_0^t e^{i\omega_{k''k'}t'} V_{k''k} dt'$$

由此可以得出二级微扰近似下的跃迁几率为

$$P_{k'k}(t) = \hbar^{-2} \left| \int_0^t V_{k'k''} e^{i\omega_{k'k''}t} dt - i\hbar^{-1} \sum_{k'' \neq k, k'} \int_0^t V_{k'k''} e^{i\omega_{k'k''}t''} dt'' \int_0^t e^{i\omega_{k''k'}t'} V_{k''k} dt' \right|^2$$

我们可以把上式中第一项解释为从 k 态到 k' 态的直接跃迁。而第二项解释为从 k 态到 k'' 态,再从 k'' 态到 k' 态的间接跃迁,把所有 $k'' \neq k, k'$ 的态称为中间态。由此可以推论出,更高级的微扰方法包括更多的涉及到一系列复杂的间接跃迁过程。

类似于前面的作法,我们可以导出在相互作用势与时间无关,且时间充分长条件下,跃迁几率的表达式

$$P_{k'k}(t) = t \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \phi_{k'} | \hat{V} | \phi_k \rangle - \sum_{k'' \neq k, k'} \langle \phi_{k'} | \hat{V} | \phi_{k''} \rangle \cdot$$

$$\langle \phi_{k''} | \hat{V} | \phi_k \rangle (E_{k''} - E_k)^{-1}|^2 \delta(E_{k'} - E_k) \quad (8-33)$$

而跃迁速率为

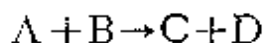
$$W_{k'k} = \frac{2\pi}{\hbar} \left[\langle \phi_{k'} | \hat{V} | \phi_k \rangle - \sum_{k'' \neq k', k} \langle \phi_{k'} | \hat{V} | \phi_{k''} \rangle \langle \phi_{k''} | \hat{V} | \phi_k \rangle (E_{k''} - E_k)^{-1} \right]^2 \delta(E_{k'} - E_k) \quad (8-34)$$

注意到上面两个式子中，能量守恒是指在始态 $|\phi_k\rangle$ 和末态 $|\phi_{k'}\rangle$ 之间必须满足的条件，而对于中间态，则可以具有不同于初态和终态的能量，这是由于这些中间态具有较短的寿命，而根据测不准原理，它们具有一定的能级宽度。

8-2 微观速率常数

在这一节中，我们将讨论通过求解含时间的 Schrödinger 方程来获得从反应物确定能态到产物某一能态的量子跃迁几率和态-态速率常数。

考虑反应物分子 A 和 B 反应生成 C 和 D 的基元反应过程。这有两种情况是可能的，第一种是所谓直接反应



另一种是所谓间接反应



其中 X 称为中间态，是存在于化学反应中的准束缚态。

从位能面的角度来考虑，如果沿反应途径在位能面上存在势阱的话，则在这个势阱处就可能出现具有分离谱的束缚态；若势阱的深度有限，且阱壁不太厚的话，则由于隧道效应，束缚态能贯穿阱壁而衰减，因此这是一种具有一定寿命和能级宽度的准束缚态。当反应物分子 A 和 B 的总能量位于

准束缚态能级宽度之内，则可以按间接反应的方式进行反应；当反应物分子A和B的总能量高于或低于准束缚态的能级宽度之外，或者是沿反应途径不存在有限深度的势阱，则反应按直接反应的方式进行。另外一种情况是如果势阱很深或阱壁很厚，则隧道效应可以忽略，这样中间态是一种稳定的束缚态，而反应是非基元的了。

应该指出的是，即使在间接反应中，按照量子力学的观点来看，直接反应的几率仍然是存在的。只是这种几率很小，作为一种近似我们不予考虑。

下面我们假定体系的Hamilton算符不显含时间，则体系的总量是守恒的。按第六章的讨论，我们可以把 \hat{H} 算符按通道划分为

$$\hat{H} = \hat{H}_a + \hat{V}_a = \hat{H}_p + \hat{V}_p \quad (8-35)$$

其中 \hat{H}_a 和 \hat{H}_p 分别表示反应物通道和产物通道中分子间无相互作用的Hamilton算符，它们等于内态Hamilton算符与相对运动动能算符之和。 \hat{V}_a 和 \hat{V}_p 分别表示反应物通道和产物通道中分子间的相互作用势能算符。这样，对反应物通道和产物通道，我们可以写出本征方程

$$\hat{H}_a |\phi(ai)\rangle = E_a |\phi(ai)\rangle \quad (8-36)$$

$$\hat{H}_p |\phi(\gamma j)\rangle = E_p |\phi(\gamma j)\rangle \quad (8-37)$$

其中*i*和*j*分别表示反应物通道和产物通道的内部量子态和相对运动动量的量子数。

首先考虑直接反应的情况。对于这种情况，满足含时间

的Schrödinger方程的波函数可以表示为

$$|\phi(\alpha k)\rangle = \sum_i a_{i\alpha k} |\phi(\alpha i)\rangle + \sum_j \alpha_{j\alpha k} |\phi(\gamma j)\rangle \quad (8-38)$$

其中展开系数是时间的函数。把上式代入

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\phi(\alpha k)\rangle = \hat{H} |\phi(\alpha k)\rangle \quad (8-39)$$

有

$$\begin{aligned} & i\hbar \left[\sum_i \dot{a}_{i\alpha k} |\phi(\alpha i)\rangle + \sum_j \dot{\alpha}_{j\alpha k} |\phi(\gamma j)\rangle \right] \\ & = \sum_i a_{i\alpha k} \hat{H} |\phi(\alpha i)\rangle + \sum_j \alpha_{j\alpha k} \hat{H} |\phi(\gamma j)\rangle \quad (8-40) \end{aligned}$$

分别用 $\langle\phi(\alpha i')|$ 和 $\langle\phi(\gamma j')|$ 左乘上式，利用(8-36)和(8-37)，并考虑到正交关系

$$\langle\phi(\lambda n)|\phi(\lambda' n')\rangle = \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{nn'} \quad (8-41)$$

可得

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{a}_{i\alpha k} &= \sum_{i'} a_{i'\alpha k} (E_{\alpha i} \delta_{ii'} + V_{\alpha i\alpha i'}) \\ & \quad + \sum_{j'} \alpha_{j'\alpha k} V_{\alpha i\gamma j'} \\ i\hbar \dot{\alpha}_{j\alpha k} &= \sum_{i'} a_{i'\alpha k} V_{\gamma i\alpha i'} + \sum_{j'} \alpha_{j'\alpha k} \\ & \quad (E_{\gamma j} \delta_{jj'} + V_{\gamma j\gamma j'}) \end{aligned} \quad (8-42)$$

其中

$$V_{\alpha i\alpha i'} = \langle\phi(\alpha i)|\hat{V}_\alpha|\phi(\alpha i')\rangle$$

$$V_{\gamma j\gamma j'} = \langle\phi(\gamma j)|\hat{V}_\gamma|\phi(\gamma j')\rangle$$

$$\begin{aligned}
 V_{\alpha i \gamma j'} &= \langle \phi(\alpha i) | \hat{V}_\alpha | \phi(\gamma j') \rangle & (8-43) \\
 &= \langle \phi(\alpha i) | \hat{V}_\gamma | \phi(\gamma j') \rangle = V_{\gamma j' \alpha i}^*
 \end{aligned}$$

求解方程组 (8-42) 的初值条件为

$$a_{\alpha i \alpha k}(0) = \delta_{ik}; \quad a_{\gamma j \alpha k}(0) = 0 \quad (8-44)$$

现在考虑间接反应的情况。在这种情况下，存在准束缚态 X。因为准束缚态是随时间衰变的，所以，严格地讲，不存在准束缚态所满足的定态方程。作为近似，我们设准束缚态的近似定态为 $|\phi(\beta l)\rangle$ ，且满足本征方程

$$\hat{H} |\phi(\beta l)\rangle = E_{(\beta l)} |\phi(\beta l)\rangle \quad (8-45)$$

其中 l 表示准束缚态的内部量子态。这样满足含时间的 Schrödinger 方程的波函数可以表示为

$$\begin{aligned}
 |\phi(\alpha k)\rangle &= \sum_i a_{\alpha i \alpha k} |\phi(\alpha i)\rangle + \sum_l a_{\beta l \alpha k} |\phi(\beta l)\rangle \\
 &\quad + \sum_j a_{\gamma j \alpha k} |\phi(\gamma j)\rangle & (8-46)
 \end{aligned}$$

其中展开系数与时间有关。把上式代入 (8-40)，有

$$\begin{aligned}
 i\hbar \left[\sum_i \dot{a}_{\alpha i \alpha k} |\phi(\alpha i)\rangle + \sum_l \dot{a}_{\beta l \alpha k} |\phi(\beta l)\rangle + \sum_j \dot{a}_{\gamma j \alpha k} \right. \\
 \left. |\phi(\gamma j)\rangle \right] &= \sum_i a_{\alpha i \alpha k} \hat{H} |\phi(\alpha i)\rangle + \sum_l a_{\beta l \alpha k} \hat{H} |\phi(\beta l)\rangle \\
 &\quad + \sum_j a_{\gamma j \alpha k} \hat{H} |\phi(\gamma j)\rangle & (8-47)
 \end{aligned}$$

分别用 $\langle \phi(\alpha i') |$ ， $\langle \phi(\beta l') |$ 和 $\langle \phi(\gamma j') |$ 左乘上式，并利用 (8-35)，(8-45) 和 (8-41)，可以得到方程组，

$$\begin{aligned}
i\hbar \dot{a}_{\alpha i \alpha k} &= E_{\alpha i} a_{\alpha i \alpha k} + \sum_{i'} a_{\beta i' \alpha k} V_{\alpha i \beta i'} \\
i\hbar \dot{a}_{\beta l \alpha k} &= E_{\beta l} a_{\beta l \alpha k} + \sum_{i'} a_{\alpha i' \alpha k} V_{\beta l \alpha i'} \\
&\quad + \sum_{j'} a_{\gamma j' \alpha k} V_{\beta l \gamma j'} \\
i\hbar \dot{a}_{\gamma j \alpha k} &= E_{\gamma j} a_{\gamma j \alpha k} + \sum_{i'} a_{\beta i' \alpha k} V_{\gamma j \beta i'}
\end{aligned} \tag{8-48}$$

这里已经略去了与准束缚态无关的相互作用矩阵元，另外其中

$$\begin{aligned}
V_{\alpha i \beta l} &= \langle \phi(\alpha i) | \hat{V}_{\alpha} | \phi(\beta l) \rangle = V_{\beta l \alpha i}^* \\
V_{\beta l \gamma j} &= \langle \phi(\beta l) | \hat{V}_{\gamma} | \phi(\gamma j) \rangle = V_{\gamma j \beta l}^*
\end{aligned} \tag{8-49}$$

求解方程组 (8-48) 的初值条件为

$$\begin{aligned}
a_{\alpha i \alpha k}(0) &= \delta_{ik} \\
a_{\beta l \alpha k}(0) &= a_{\gamma j \alpha k}(0) = 0
\end{aligned} \tag{8-50}$$

对于直接反应和间接反应，方程和初值条件可以统一写成

$$\begin{aligned}
i\hbar \dot{a}_{n l} &= \sum_m (E_n \delta_{nm} + V_{nm}) a_{m l} \\
a_{n l}(0) &= \delta_{nl}
\end{aligned} \tag{8-51}$$

应用 Laplace 变换方法来求解这个方程，并得到跃迁速率的程序我们已经在前节讨论过了，这里应用其结果来处理直接反应和间接反应。

从 (8-27) 可见，要得出跃迁速率的表达式，必须知道

$A_{ab} \left(-\frac{i}{\hbar} E_n \right)$ 和 $\Gamma_{ab}^k \left(-\frac{i}{\hbar} E_n \right)$ 以及 $\Gamma_{ab}^l \left(-\frac{i}{\hbar} E_n \right)$ 的具体

形式。对于直接反应，有

$$\begin{aligned} A_{\gamma i a b} &= V_{\gamma i a b} + \sum_{i' \neq k} V_{\gamma i a i'} (i\hbar p - E_{a i'})^{-1} A_{a i' a b} + \sum_{i'' \neq k} \\ & V_{\gamma i \gamma i'} (i\hbar p - E_{\gamma i'})^{-1} A_{\gamma i' a b} \\ &= V_{\gamma i a b} + \sum_{i i'} V_{\gamma i a i'} (i\hbar p - E_{a i'})^{-1} \delta_{i i'} A_{a i' a b} + \\ & \sum_{i' i''} V_{\gamma i \gamma i''} (i\hbar p - E_{\gamma i''})^{-1} \delta_{i' i''} A_{\gamma i'' a b} \quad (8-52) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A_{a i a b} &= V_{a i a b} + \sum_{i' \neq k} V_{a i a i'} (i\hbar p - E_{\gamma i'})^{-1} A_{\gamma i' a b} + \\ & \sum_{i' \neq k} V_{a i a i'} (i\hbar p - E_{a i'})^{-1} A_{a i' a b} \\ &= V_{a i a b} + \sum_{i i'} V_{a i a i'} (i\hbar p - E_{\gamma i'})^{-1} \delta_{i i'} A_{\gamma i' a b} + \\ & \sum_{i' i''} V_{a i a i''} (i\hbar p - E_{a i''})^{-1} \delta_{i' i''} A_{a i'' a b} \quad (8-53) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Gamma_{a b a b} &= \frac{2i}{\hbar} V_{a b a b} + \frac{2i}{\hbar} \sum_{i' \neq k} V_{a b a i'} A_{a i' a b} (i\hbar p - E_{a i'})^{-1} \\ & + \frac{2i}{\hbar} \sum_{i' \neq k} V_{a b \gamma i'} A_{\gamma i' a b} (i\hbar p - E_{\gamma i'})^{-1} \quad (8-54) \end{aligned}$$

如果令

$$\begin{aligned} A_{jk}^{(1)} &= A_{\gamma i a b}(p), \quad A_{ik}^{(2)} = A_{a i a b}(p) \\ V_{ij}^{(1)} &= V_{a i a i'}, \quad V_{ij}^{(2)} = V_{a i \gamma i'}, \\ V_{ij}^{(3)} &= V_{\gamma i a i'}, \quad V_{ij}^{(4)} = V_{\gamma i \gamma i'} \end{aligned} \quad (8-55)$$

$$F_{ii'}^{(1)} = (i\hbar p - E_{\alpha i})^{-1} \delta_{ii'}$$

$$F_{ii'}^{(2)} = (i\hbar p - E_{\beta i})^{-1} \delta_{ii'}$$

则可以把 (8-52) 和 (8-53) 写成

$$A_k^{(1)} = V_k^{(3)} + V^{(3)} F^{(1)} A_k^{(2)} + V^{(4)} F^{(2)} A_k^{(1)} \quad (8-56)$$

$$A_k^{(2)} = \left[\begin{array}{c} V_k^{(1)} + V^{(2)} F^{(2)} A_k^{(1)} + V^{(1)} F^{(1)} A_k^{(2)} \\ \Delta_k \end{array} \right] \quad (8-57)$$

其中有 k 下标的表示矩阵的第 k 列向量, 而

$$(\Delta_k)_{ii'} = \delta_{ii'} (1 - \delta_{ik})$$

它的作用是除去弹性散射的贡献。解 (8-56) 和 (8-57), 可以得出

$$A_k^{(1)} = [I - V^{(4)} F^{(2)} - V^{(3)} F^{(1)} (I - \Delta_k V^{(1)}) \cdot F^{(1)})^{-1} \Delta_k F^{(2)}]^{-1} \left[\begin{array}{c} V_k^{(3)} + V^{(3)} F^{(1)} (I - \Delta_k V^{(1)}) \cdot \\ F^{(1)})^{-1} \Delta_k V_k^{(1)} \end{array} \right] \quad (8-58)$$

$$A_k^{(2)} = (V^{(3)} F^{(1)})^{-1} \left[\begin{array}{c} (I - V^{(4)} F^{(2)}) A_k^{(1)} \\ - V_k^{(3)} \end{array} \right] \quad (8-59)$$

其中 I 为单位矩阵。(8-58) 右边的矩阵和向量的元是已知的, 进行运算后可以得出 $A_{\nu i \alpha}$ 的具体形式。代入 (8-59) 就可求出 $A_{\alpha i \alpha}$ 的具体形式。记

$$\left. \begin{aligned} A_{\gamma_i \alpha_i} \left(-\frac{i}{\hbar} E \right) &= L^{-1} [A_{\gamma_i \alpha_i}(\rho)] \\ A_{\alpha_i \alpha_i} \left(-\frac{i}{\hbar} E \right) &= L^{-1} [A_{\alpha_i \alpha_i}(\rho)] \end{aligned} \right\} \quad (8-60)$$

代入(8-54), 利用Laplace反演公式

$$\left[\frac{P}{E - E_{\alpha_i}} - i\pi\delta(E - E_{\alpha_i}) \right] = L^{-1} [(i\hbar p - E_{\alpha_i})^{-1}]$$

$$\left[\frac{P}{E - E_{\gamma_i}} - i\pi\delta(E - E_{\gamma_i}) \right] = L^{-1} [(i\hbar p - E_{\gamma_i})^{-1}] \quad (8-61)$$

其中 P 表示积分取主值。可以得到

$$\Gamma_{\alpha_i \alpha_i} \left(-\frac{i}{\hbar} E \right) = \frac{2i}{\hbar} V_{\alpha_i \alpha_i} + \frac{2i}{\hbar} \sum_{\alpha} P \int V_{\alpha_i \alpha_i} A_{\alpha_i \alpha_i} \left(-\frac{i}{\hbar} E \right) (E - E_{\alpha_i} - E_{\alpha_m})^{-1} \rho(E - E_{\alpha_i}) d\Omega_{\alpha} dE_{\alpha_m} +$$

$$\frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\alpha} \int V_{\alpha_i \alpha_i} A_{\alpha_i \alpha_i} \left(-\frac{i}{\hbar} E \right) \rho(E - E_{\alpha_i}) d\Omega_{\alpha} +$$

$$(\alpha_i \rightarrow \gamma_i) \quad (8-62)$$

上式中 E_{α_i} 表示A与B的内部能量之和, E_{α_m} 表示A与B的相对运动能量, $d\Omega_{\alpha}$ 为相对运动速度的取向立体角, $\rho(E - E_{\alpha_i})$ 为相对运动速度取向立体角在 $d\Omega_{\alpha}$ 范围内, 相对运动能量在 dE_{α_m} 范围内的量子态数目, $(\alpha_i \rightarrow \gamma_i)$ 表示在(8-62)中的前面两个积分项中把 α_i 换成 γ_i 所得到的项。

把(8-58), (8-59)和(8-62)代入(8-27)就可以

得到由 α_k 态到 γ_i 态和 α_i 态的跃迁速率

$$W_{\gamma i \alpha k} = |a_{\gamma i \alpha k}(\infty)|^2 \Gamma_{\alpha k \alpha k}^R = |A_{\gamma i \alpha k} \left(-\frac{i}{\hbar} E_{\gamma i} \right)|^2 \Gamma_{\alpha k \alpha k}^R \left(-\frac{i}{\hbar} E_{\gamma i} \right) \left[(E_{\gamma i} - E'_{\alpha k})^2 + \frac{\hbar^2}{4} \Gamma_{\alpha k \alpha k}^{R^2} \left(-\frac{i}{\hbar} E_{\gamma i} \right) \right]^{-1} \quad (8-63)$$

$$W_{\alpha i \alpha k} = |a_{\alpha i \alpha k}(\infty)|^2 \Gamma_{\alpha k \alpha k}^R = |A_{\alpha i \alpha k} \left(-\frac{i}{\hbar} E_{\alpha i} \right)|^2 \Gamma_{\alpha k \alpha k}^R \left(-\frac{i}{\hbar} E_{\alpha i} \right) \left[(E_{\alpha i} - E'_{\alpha k})^2 + \frac{\hbar^2}{4} \Gamma_{\alpha k \alpha k}^{R^2} \left(-\frac{i}{\hbar} E_{\alpha i} \right) \right]^{-1} \quad (8-64)$$

(8-63)所定义的跃迁速率实际上就是态-态反应的速率常数，而微观反应速率常数为

$$K_{\gamma \alpha k} = V^{-1} \sum_j W_{\gamma j \alpha k} = V^{-1} \sum_n \int |A_{\gamma i \alpha k} \left(-\frac{i}{\hbar} E_{\gamma i} \right)|^2 \Gamma_{\alpha k \alpha k}^R \left(-\frac{i}{\hbar} E_{\gamma i} \right) \left[(E_{\gamma i} - E'_{\alpha k})^2 + \frac{\hbar^2}{4} \Gamma_{\alpha k \alpha k}^{R^2} \left(-\frac{i}{\hbar} E_{\gamma i} \right) \right]^{-1} \rho(E_{\gamma m}) dE_{\gamma m} d\Omega_{\gamma} \quad (8-65)$$

对于间接反应，有

$$A_{\beta i \alpha k} = V_{\beta i \alpha k} + \sum_j V_{\beta i \gamma j} A_{\gamma j \alpha k} (i\hbar p - E_{\gamma j})^{-1} + \sum_{i \neq k} V_{\beta i \alpha i} A_{\alpha i \alpha k} (i\hbar p - E_{\alpha i})^{-1} \quad (8-66)$$

$$A_{\nu i \alpha k} = \sum_l V_{\nu l \beta l} A_{\beta l \alpha k} (i\hbar p - E_{\beta l})^{-1} \quad (8-67)$$

$$A_{\alpha i \alpha k} = \sum_l V_{\alpha i \beta l} A_{\beta l \alpha k} (i\hbar p - E_{\beta l})^{-1} \quad (8-68)$$

$$\Gamma_{\alpha k \alpha k} = \frac{2i}{\hbar} - \sum_l V_{\alpha k \beta l} A_{\beta l \alpha k} (i\hbar p - E_{\beta l})^{-1} \quad (8-69)$$

在写出这些表达式时，注意到了与 βl 无关的相互作用矩阵元为零的条件。如果令

$$A_{ik}^{(1)} = A_{\beta l \alpha k}(p), \quad A_{ik}^{(2)} = A_{\nu i \alpha k}(p),$$

$$A_{ik}^{(3)} = A_{\alpha i \alpha k}(p)$$

$$V_{ii}^{(1)} = V_{\beta l \alpha i}, \quad V_{ii}^{(2)} = V_{\beta l \nu i} \quad (8-70)$$

$$F_{ii}^{(1)} = (i\hbar p - E_{\nu i})^{-1} \delta_{ii'},$$

$$F_{ii}^{(2)} = (i\hbar p - E_{\alpha i})^{-1} \delta_{ii'},$$

$$F_{ii}^{(3)} = (i\hbar p - E_{\beta l})^{-1} \delta_{ii'}$$

则可以把 (8-66), (8-67) 和 (8-68) 写成

$$A_k^{(1)} = V_k^{(1)} + V^{(2)} F^{(1)} A_k^{(2)} + V^{(1)} F^{(2)} A_k^{(3)} \quad (8-71)$$

$$A_k^{(2)} = V^{(2)} F^{(3)} A_k^{(1)} \quad (8-72)$$

$$A_k^{(3)} = V^{(1)} F^{(3)} A_k^{(1)} \quad (8-73)$$

由此可以解出

$$A_k^{(1)} = (I - V^{(2)} F^{(1)} V^{(2)} F^{(3)} - V^{(1)} F^{(1)} V^{(3)} F^{(3)})^{-1} V_k^{(1)} \quad (8-74)$$

$$A_k^{(2)} = V^{(2)} F^{(3)} A_k^{(1)} \quad (8-75)$$

$$A_k^{(3)} = V^{(1)} F^{(3)} A_k^{(1)} \quad (8-76)$$

其中 I 为单位矩阵。(8-74)右边的各矩阵和向量是已知的,运算后可以得到 $A_{\beta l \alpha k}(p)$ 的具体形式,同样可以求出 $A_{\gamma i \alpha k}(p)$ 和 $A_{\alpha i \alpha k}(p)$ 的具体形式。记

$$\begin{aligned} A_{\beta l \alpha k} \left(-\frac{i}{\hbar} E \right) &= L^{-1} [A_{\beta l \alpha k}(p)] \\ A_{\gamma i \alpha k} \left(-\frac{i}{\hbar} E \right) &= L^{-1} [A_{\gamma i \alpha k}(p)] \\ A_{\alpha i \alpha k} \left(-\frac{i}{\hbar} E \right) &= L^{-1} [A_{\alpha i \alpha k}(p)] \end{aligned} \quad (8-77)$$

把第一式代入(8-69),利用Laplace反演公式

$$\left[\frac{P}{E - E_{\beta l}} - i\pi\delta(E - E_{\beta l}) \right] = L^{-1} [(i\hbar p - E_{\beta l})^{-1}] \quad (8-78)$$

其中 P 表示积分取主值,可以得到

$$\begin{aligned} \Gamma_{\alpha k \alpha k} \left(-\frac{i}{\hbar} E \right) &= \frac{2i}{\hbar} \sum_{\alpha} P \int V_{\alpha k \beta l} A_{\beta l \alpha k} \left(-\frac{i}{\hbar} E \right) \\ &\quad (E - E_{\beta n} - E_{\beta m})^{-1} \rho(E - E_{\beta n}) d\Omega_{\beta} dE_{\beta m} + \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\alpha} \int \\ &\quad V_{\alpha k \beta l} A_{\beta l \alpha k} \left(-\frac{i}{\hbar} E \right) \rho(E - E_{\beta n}) d\Omega_{\beta} \end{aligned} \quad (8-79)$$

上式中 $E_{\beta n}$ 表示 X 的能部能量, $E_{\beta m}$ 表示 X 的平动能, $d\Omega_{\beta}$

为平动速度的取向立体角, $\rho(E-E_{\beta n})$ 为平动速度取向角在 $d\Omega_{\beta}$ 范围内, 平动能量在 $dE_{\beta n}$ 范围内的量子态数目。

把(8-77)和(8-79)代入(8-27)就可以得到由 αk 态到 βl 态, γj 态和 αi 态的跃迁速率, 其中 $W_{\beta l \alpha k}$ 和 $W_{\gamma j \alpha k}$ 就是态-态反应的速率常数, 对终态求和并除以体积就可以得到微观反应速率常数。

8-3 广义 Ehrenfest 定理

在量子力学中存在两种图象。一种称为 Schrödinger 图象, 在这个图象中, 态矢随时间的变化由 Schrödinger 方程描述; 另一种称为 Heisenberg 图象, 力学量算符随时间的变化由 Heisenberg 方程描述。

设 \hat{A} 为一力学量算符, Heisenberg 方程为

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{A} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{A} + [\hat{A}, \hat{H}] \quad (8-80)$$

在 Heisenberg 图象中, 态矢不随时间变化, 因此力学量平均值随时间的变化完全由 Heisenberg 方程决定。

对于散射过程, 设力学量算符 \hat{A} 与 \hat{H}_0 对易, 即

$$[\hat{A}, \hat{H}_0] = \hat{A} \hat{H}_0 - \hat{H}_0 \hat{A} = 0 \quad (8-81)$$

则算符 \hat{A} 和 \hat{H}_0 存在共同本征矢集合 $\{|\phi_n\rangle\}$, 并有

$$\hat{H}_0 |\phi_n\rangle = E |\phi_n\rangle, \quad \hat{A} |\phi_n\rangle = A_n |\phi_n\rangle \quad (8-82)$$

设在碰撞发生前, 体系处于本征矢集合中某一态 $|\phi_i\rangle$, 并有

$$\hat{H}_0 |\phi_i\rangle = E |\phi_i\rangle, \quad \hat{A} |\phi_i\rangle = A_i |\phi_i\rangle$$

在碰撞过程中, 体系的态矢由 $|\phi_i\rangle$ 态变成 $|\phi_i^+\rangle$, 而 $|\phi_i^+\rangle$ 应

该满足本征方程

$$\hat{H} |\psi_t^+\rangle = (\hat{H}_0 + \hat{V}) |\psi_t^+\rangle = E |\psi_t^+\rangle \quad (8-83)$$

上式表明，由于碰撞过程能量守恒的限制，使得系统的能量保持不变，但系统的状态已不再是 \hat{H}_0 算符的本征态了。因此也不是 A 算符的本征态，所以这时力学量 A 只有平均值存在。力学量平均值随时间的变化由下式给出

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \psi_t^+ | \hat{A} | \psi_t^+ \rangle &= (i\hbar)^{-1} \langle \psi_t^+ | [\hat{A}, \hat{H}] | \psi_t^+ \rangle + \\ &\langle \psi_t^+ | \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} | \psi_t^+ \rangle \end{aligned} \quad (8-84)$$

若算符 \hat{A} 不显含时间，则有

$$\frac{d}{dt} \langle \psi_t^+ | \hat{A} | \psi_t^+ \rangle = (i\hbar)^{-1} \langle \psi_t^+ | [\hat{A}, \hat{H}] | \psi_t^+ \rangle \quad (8-85)$$

利用

$$[\hat{A}, \hat{H}] = [\hat{A}, \hat{H}_0 + \hat{V}] = [\hat{A}, \hat{H}_0] + [\hat{A}, \hat{V}] = [\hat{A}, \hat{V}]$$

可以得出

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \psi_t^+ | \hat{A} | \psi_t^+ \rangle &= (i\hbar)^{-1} [\langle \psi_t^+ | \hat{A} \hat{V} | \psi_t^+ \rangle - \langle \psi_t^+ | \hat{V} \hat{A} \\ &| \psi_t^+ \rangle] = (i\hbar)^{-1} [\langle \psi_t^+ | \hat{A} \hat{V} | \psi_t^+ \rangle - \langle \psi_t^+ | \hat{A} \hat{V} | \psi_t^+ \rangle^*] \end{aligned} \quad (8-86)$$

根据量子力学表示理论，算符 \hat{A} 在其自身的表象中可以写成

$$\hat{A} = \sum_f |\phi_f\rangle A_f \langle \phi_f|$$

而态矢 $|\psi_i^+\rangle$ 满足与 Schrödinger 方程等价的 Lippmann-Schwinger 方程

$$|\psi_i^+\rangle = |\phi_i\rangle + \hat{G}_0^+ \hat{V} |\psi_i^+\rangle \quad (8-87)$$

其共轭方程为

$$\langle \psi_i^+ | = \langle \phi_i | + \langle \psi_i^+ | \hat{V} \hat{G}_0^-$$

因此有

$$\begin{aligned} \langle \psi_i^+ | \hat{A} \hat{V} |\psi_i^+\rangle &= \sum_f \langle \psi_i^+ | \phi_f \rangle A_f \langle \phi_f | \hat{V} |\psi_i^+\rangle = \sum_f \\ & \left[\langle \phi_i | \phi_f \rangle + \langle \psi_i^+ | \hat{V} \hat{G}_0^- | \phi_f \rangle \right] A_f \langle \phi_f | \hat{V} |\psi_i^+\rangle \end{aligned} \quad (8-88)$$

考虑到

$$\begin{aligned} \hat{G}_0^- | \phi_f \rangle &= [P/(E_i - \hat{H}_0) + i\pi\delta(E_i - \hat{H}_0)] | \phi_f \rangle \\ &= [P/(E_i - E_f) + i\pi\delta(E_i - E_f)] | \phi_f \rangle \end{aligned}$$

P 表示主值。这样可以得出

$$\begin{aligned} \langle \psi_i^+ | \hat{V} \hat{G}_0^- | \phi_f \rangle &= [P/(E_i - E_f) + i\pi\delta(E_i - E_f)] \cdot \\ & \langle \psi_i^+ | \hat{V} | \phi_f \rangle \end{aligned}$$

把上式代入 (8-88)，有

$$\begin{aligned} \langle \psi_i^+ | \hat{A} \hat{V} |\psi_i^+\rangle &= \sum_f \{ \delta_{if} + [P/(E_i - E_f) + i\pi\delta \\ & (E_i - E_f)] \langle \psi_i^+ | \hat{V} | \phi_f \rangle \} A_f \langle \phi_f | \hat{V} |\psi_i^+\rangle \end{aligned}$$

$$= A_i \langle \phi_i | \hat{V} | \psi_i^+ \rangle + \sum_f [P/(E_i - E_f) + i\pi\delta(E_i - E_f)] \cdot A_f | \langle \phi_f | \hat{V} | \psi_i^+ \rangle |^2 \quad (8-89)$$

类似地，有

$$\langle \psi_i^+ | \hat{A} \hat{V} | \psi_i^+ \rangle^* = \{ A_i \langle \phi_i | \hat{V} | \psi_i^+ \rangle + \sum_f A_f [P/(E_i - E_f) + i\pi\delta(E_i - E_f)] | \langle \phi_f | \hat{V} | \psi_i^+ \rangle |^2 \}^* \quad (8-90)$$

注意到 $\langle \phi_i | \hat{V} | \psi_i^+ \rangle$ 是一复量，而 $| \langle \phi_f | \hat{V} | \psi_i^+ \rangle |^2$ 是实量，利用

$$(a+ib) - (a+ib)^* = 2ib$$

可以得出

$$\frac{d}{dt} \langle \psi_i^+ | \hat{A} | \psi_i^+ \rangle = \frac{2}{\hbar} \text{Im} A_i \langle \phi_i | \hat{V} | \psi_i^+ \rangle + \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \sum_f A_f | \langle \phi_f | \hat{V} | \psi_i^+ \rangle |^2 \delta(E_i - E_f) \quad (8-91)$$

右边第一项表示对积分取虚部。

若取 \hat{A} 为单位算符，则 (8-91) 左边为

$$\frac{d}{dt} \langle \psi_i^+ | \hat{I} | \psi_i^+ \rangle = \frac{d}{dt} \langle \psi_i^+ | \psi_i^+ \rangle = 0$$

而右边有 $A_i = A_f = 1$ ，可以得出

$$\frac{2}{\hbar} \text{Im} \langle \phi_i | \hat{V} | \psi_i^+ \rangle = - \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f | \langle \phi_f | \hat{V} | \psi_i^+ \rangle |^2 \delta(E_i - E_f) \quad (8-92)$$

这正是第四章中介绍的光学定理的一般形式。其中 $\langle \phi_f | V | \psi^+ \rangle$ 代表弹性散射振幅，而总散射截面可以表示为

$$\sigma_t = \sum_f \sigma_{f,i} = \frac{4\pi}{K_i} \text{Im} \langle \phi_f | \hat{V} | \psi^+ \rangle = \frac{4\pi^2}{K_i} \sum_f | \langle \phi_f | \hat{V} | \psi^+ \rangle |^2 \delta(E_f - E_i) \quad (8-93)$$

利用 (8-92)，可以得出

$$\frac{d}{dt} \langle \psi^+ | \hat{A} | \psi^+ \rangle = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f (A_f - A_i) | \langle \phi_f | \hat{V} | \psi^+ \rangle |^2 \delta(E_f - E_i) \quad (8-94)$$

这就是力学量算符 \hat{A} 的平均值在散射过程中随时间变化的公式，它又称为广义 Ehrenfest 定理。

下面考虑态-态跃迁几率和速率。如果把散射态矢 $|\psi^+\rangle$ 按 \hat{H}_0 算符的本征态集合 $\{|\phi_f\rangle\}$ 展开

$$|\psi^+\rangle = \sum_f |\phi_f\rangle \langle \phi_f | \psi^+ \rangle$$

则根据量子力学的跃迁理论，从 $|\phi_i\rangle$ 态到 $|\phi_f\rangle$ 态的跃迁几率和速率分别为

$$P_{fi} = | \langle \phi_f | \psi^+ \rangle |^2 \quad (8-95)$$

$$W_{fi} = dP_{fi}/dt = d | \langle \phi_f | \psi^+ \rangle |^2 / dt \quad (8-96)$$

现在我们取 \hat{A} 为投影算符

$$\hat{A} = |\phi_f\rangle \langle \phi_f|$$

则 (8-96) 的左边为

$$\frac{d}{dt} \langle \psi_i^+ | \phi_i \rangle \langle \phi_i | \psi_i^+ \rangle = \frac{d}{dt} |\langle \phi_i | \psi_i^+ \rangle|^2 = W_{ii}$$

而(8-96)的右边中 $A_i = \delta_{ii}$, $A_i = 0$, 这样有

$$W_{ii} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \phi_i | \hat{V} | \psi_i^+ \rangle|^2 \delta(E_i - E_i) = \frac{K_i}{2\pi\hbar} \sigma_i \quad (8-97)$$

上式给出了态-态跃迁速率和态-态散射截面之间的关系。

Lippmann-Schwinger方程

$$|\psi_i^-\rangle = |\phi_i\rangle + \hat{G}_0 \hat{V} |\psi_i^-\rangle \quad (8-98)$$

所表示的是与(8-87)描述的散射过程相反的逆过程, 其中 $|\psi_i^-\rangle$ 在坐标表象中代表向散射中心收缩的球面波。其共轭方程为

$$\langle \psi_i^- | = \langle \phi_i | + \langle \psi_i^- | \hat{V} \hat{G}_0^+ \quad (8-99)$$

设力学量算符 \hat{A} 不显含时间且与 H_0 对易, 则有

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \psi_i^- | \hat{A} | \psi_i^- \rangle &= (i\hbar)^{-1} [\langle \psi_i^- | \hat{A} \hat{V} | \psi_i^- \rangle \\ &\quad - \langle \psi_i^- | \hat{A} \hat{V} | \psi_i^- \rangle^*] \end{aligned} \quad (8-100)$$

取

$$\hat{A} = \sum_i |\phi_i\rangle A_i \langle \phi_i|$$

并利用(8-99)得到

$$\begin{aligned} \langle \psi_i^- | \hat{A} \hat{V} | \psi_i^- \rangle &= \sum_i \langle \psi_i^- | \phi_i \rangle A_i \langle \phi_i | \hat{V} | \psi_i^- \rangle \\ &= \sum_i [\langle \phi_i | \phi_i \rangle + \langle \psi_i^- | \hat{V} \hat{G}_0^+ | \phi_i \rangle] A_i \langle \phi_i | \hat{V} | \psi_i^- \rangle \end{aligned}$$

因为

$$\langle \psi_{\bar{f}} | \hat{V} \hat{G}_{\pm} | \phi_i \rangle = [P/(E_f - E_i) - i\pi\delta(E_f - E_i)] \langle \psi_{\bar{f}} | \hat{V} | \phi_i \rangle$$

所以

$$\langle \psi_{\bar{f}} | \hat{A} \hat{V} | \psi_{\bar{f}} \rangle = A_f \langle \phi_f | \hat{V} | \psi_{\bar{f}} \rangle + \sum_i A_i [P/(E_f - E_i) - i\pi\delta(E_f - E_i)] |\langle \phi_i | \hat{V} | \psi_{\bar{f}} \rangle|^2 \quad (8-101)$$

类似地有

$$\langle \psi_{\bar{f}} | \hat{A} \hat{V} | \psi_{\bar{f}} \rangle^* = \{ A_f \langle \phi_f | \hat{V} | \psi_{\bar{f}} \rangle + \sum_i A_i [P/(E_f - E_i) - i\pi\delta(E_f - E_i)] |\langle \phi_i | \hat{V} | \psi_{\bar{f}} \rangle|^2 \}^* \quad (8-102)$$

利用

$$(a - ib) - (a - ib)^* = -2ib$$

可以得出

$$\frac{d}{dt} \langle \psi_{\bar{f}} | \hat{A} | \psi_{\bar{f}} \rangle = -\frac{2}{\hbar} \text{Im} A_f \langle \phi_f | \hat{V} | \psi_{\bar{f}} \rangle - \frac{2\pi}{\hbar} \sum_i A_i |\langle \phi_i | \hat{V} | \psi_{\bar{f}} \rangle|^2 \delta(E_f - E_i) \quad (8-103)$$

若取 \hat{A} 为单位算符, 则由上式得出

$$\frac{2}{\hbar} \text{Im} \langle \phi_f | \hat{V} | \psi_{\bar{f}} \rangle = -\frac{2\pi}{\hbar} \sum_i |\langle \phi_i | \hat{V} | \psi_{\bar{f}} \rangle|^2 \delta(E_f - E_i) \quad (8-104)$$

利用上式, 对于 \hat{A} 为任意力学量算符, 其平均值随时间变化的公式为

$$-\frac{d}{dt}\langle\psi_{\bar{f}}|\hat{A}|\psi_{\bar{f}}\rangle = -\frac{2\pi}{\hbar}\sum_i(A_i - A_f) |\langle\phi_i|\hat{V}|\psi_{\bar{f}}\rangle|^2 \cdot \delta(E_i - E_f) \quad (8-105)$$

现在我们取 \hat{A} 为投影算符

$$\hat{A} = |\phi_i\rangle\langle\phi_i|$$

从(8-105)可以得出

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle\phi_i|\hat{V}|\psi_{\bar{f}}\rangle|^2 \delta(E_i - E_f) \quad (8-106)$$

这是从终态向始态跃迁的态-态速率。利用完全Green算符，可以将(8-87)和(8-98)改写成

$$\begin{aligned} |\psi_i^+\rangle &= |\phi_i\rangle + \hat{G}^+ \hat{V} |\phi_i\rangle \\ |\psi_{\bar{f}}\rangle &= |\phi_f\rangle + \hat{G}^- \hat{V} |\phi_f\rangle \end{aligned} \quad (8-107)$$

第一式左乘 $\langle\phi_f|\hat{V}$ ，第二式左乘 $\langle\phi_i|\hat{V}$ 得出

$$\begin{aligned} \langle\phi_f|\hat{V}|\psi_i^+\rangle &= \langle\phi_f|\hat{V}|\phi_i\rangle + \langle\phi_f|\hat{V}\hat{G}^+\hat{V}|\phi_i\rangle \\ \langle\phi_i|\hat{V}|\psi_{\bar{f}}\rangle &= \langle\phi_i|\hat{V}|\phi_f\rangle + \langle\phi_i|\hat{V}\hat{G}^-\hat{V}|\phi_f\rangle \end{aligned} \quad (8-108)$$

比较上面两个等式，可以得出

$$\begin{aligned} \langle\phi_f|\hat{V}|\psi_i^+\rangle &= \langle\phi_i|\hat{V}|\psi_{\bar{f}}\rangle^* \\ \langle\phi_i|\hat{V}|\psi_i^+\rangle^* &= \langle\phi_i|\hat{V}|\psi_{\bar{f}}\rangle \end{aligned}$$

所以有

$$|\langle \phi_f | \hat{V} | \psi_i^+ \rangle|^2 = |\langle \phi_i | \hat{V} | \psi_f^- \rangle|^2$$

这样我们得出

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \phi_f | \hat{V} | \psi_i^+ \rangle|^2 \delta(E_f - E_i) = W_{if} \quad (8-109)$$

上式表明从始态到终态的跃迁速率与从终态到始态的跃迁速率相等，这称为微观可逆原理，它是一个非常重要的基本原理。

最后我们来考虑跃迁速率的近似公式，对(8-87)进行迭代，可以得出

$$\begin{aligned} |\psi_i^+ \rangle &= |\phi_i \rangle + \hat{G}_0^+ \hat{V} |\phi_i \rangle + (\hat{G}_0^+ \hat{V})^2 |\phi_i \rangle + \dots \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} (\hat{G}_0^+ \hat{V})^n |\phi_i \rangle \end{aligned} \quad (8-110)$$

对这个无穷级数取第一项，并代入 W_{fi} 的表达式，可以得出

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \phi_f | \hat{V} | \phi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i) \quad (8-111)$$

这与(8-31)完全相同，由此可见，用两种方法得出的跃迁几率是等价的。

8-4 宏观速率常数

在第二节中，我们讨论了在Schrödinger图象中求解态-态反应速率常数的问题。现在我们来考虑在Heisenberg图象求解态-态反应速率常数的问题。

类似于第二节，我们用 $|\phi(\alpha i)\rangle$ 来标记反应物态矢，用

$|\phi(\gamma j)\rangle$ 来标记生成物态矢。它们分别满足本征方程

$$\hat{H}_a |\phi(\alpha i)\rangle = E_{\alpha i} |\psi^+(\alpha i)\rangle \quad (8-112)$$

$$\hat{H}_v |\phi(\gamma j)\rangle = E_{\gamma j} |\phi(\gamma j)\rangle \quad (8-113)$$

散射态用 $|\psi^+(\alpha i)\rangle$ 标记，要求它满足出射边界条件，并满足本征方程

$$\hat{H} |\psi^+(\alpha i)\rangle = E_{\alpha i} |\psi^+(\alpha i)\rangle \quad (8-114)$$

因为 \hat{H} 可按通道划分为

$$\hat{H} = \hat{H}_a + \hat{V}_a = \hat{H}_v + \hat{V}_v \quad (8-115)$$

根据 (8-114) 和 (8-115)，我们可以写出描述非反应的 Lippmann-Schwinger 方程

$$|\psi^+(\alpha i)\rangle = |\phi(\alpha i)\rangle + \hat{G}_a^+ \hat{V}_a |\psi^+(\alpha i)\rangle \quad (8-116)$$

共轭方程为

$$\langle \psi^+(\alpha i) | = \langle \phi(\alpha i) | + \langle \psi^+(\alpha i) | \hat{V}_a \hat{G}_a^- \quad (8-117)$$

以及描述反应散射的 Lippmann-Schwinger 方程

$$|\psi^+(\alpha i) | = \hat{G}_v^+ \hat{V}_v |\psi^+(\alpha i)\rangle \quad (8-118)$$

共轭方程为

$$\langle \psi^+(\alpha i) | = \langle \psi^+(\alpha i) | \hat{V}_v \hat{G}_v^- \quad (8-119)$$

根据 (8-84)，散射过程力学量 A 的平均值为

$$\begin{aligned} -\frac{d}{dt} \langle \psi^+(\alpha i) | \hat{A} | \psi^+(\alpha i)\rangle &= (i\hbar)^{-1} \langle \psi^+(\alpha i) | [\hat{A}, \hat{H}] | \\ &|\psi^+(\alpha i)\rangle \end{aligned} \quad (8-120)$$

这里我们已经设 \hat{A} 不显含时间。如果对易关系

$$[\hat{A}, \hat{H}_v] = 0$$

成立, 则由 (8-115) 和 (8-120) 可以得到

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle \psi^+(\alpha i) | \hat{A} | \psi^+(\alpha i) \rangle &= (i\hbar)^{-1} [\langle \psi^+(\alpha i) | \hat{A} \hat{V}_v | \\ &| \psi^+(\alpha i) \rangle - \langle \psi^+(\alpha i) | \hat{A} \hat{V}_v | \psi^+(\alpha i) \rangle^*] \quad (8-121) \end{aligned}$$

设

$$\hat{A} = | \phi(\gamma f) \rangle \langle \phi(\gamma f) |$$

并利用 (8-119), 有

$$\begin{aligned} \langle \psi^+(\alpha i) | \hat{A} \hat{V}_v | \psi^+(\alpha i) \rangle &= \langle \psi^+(\alpha i) | \hat{V}_v \hat{G}_v^- | \phi(\gamma f) \rangle \cdot \\ \langle \phi(\gamma f) | \hat{V}_v | \psi^+(\alpha i) \rangle &= [P/(E_{\alpha i} - E_{\gamma f}) + i\pi\delta(E_{\alpha i} \\ &- E_{\gamma f})] | \langle \phi(\gamma f) | \hat{V}_v | \psi^+(\alpha i) \rangle |^2 \end{aligned}$$

类似的结果为

$$\begin{aligned} \langle \psi^+(\alpha i) | \hat{A} \hat{V}_v | \psi^+(\alpha i) \rangle^* &= [P/(E_{\alpha i} - E_{\gamma f}) + i\pi\delta \\ (E_{\alpha i} - E_{\gamma f})]^* | \langle \phi(\gamma f) | \hat{V}_v | \psi^+(\alpha i) \rangle |^2 \end{aligned}$$

把以上二式代入 (8-121), 可以得出

$$\begin{aligned} -\frac{d}{dt} \langle \psi^+(\alpha i) | \phi(\gamma f) \rangle \langle \phi(\gamma f) | \psi^+(\alpha i) \rangle &= W_{\gamma f \alpha i} = \frac{2\pi}{\hbar} \\ | \langle \phi(\gamma f) | \hat{V}_v | \psi^+(\alpha i) \rangle |^2 \delta(E_{\alpha i} - E_{\gamma f}) \quad (8-122) \end{aligned}$$

这就是化学反应中态-态反应的跃迁速率或态-态反应的速率常数。

设在反应体系的单位体积中，反应物 A 和 B 的分子数分别为 n_A 和 n_B ，则态-态反应的速度为

$$\frac{d}{dt}n_c = n_A n_B \frac{2\pi}{h} |\langle \phi(\gamma f) | \hat{V}_v | \psi^+(ai) \rangle|^2 \delta(E_{ai} - E_{\gamma f}) = k_{\gamma f ai} n_A n_B \quad (8-123)$$

这就是态-态反应的质量作用定律，而其速度常数实际上就是态-态跃迁速率。

在终态的坐标表象中，波函数为

$$\langle \vec{R}_v, \vec{r}_v | \phi(\gamma f) \rangle = e^{i\vec{K}_f \cdot \vec{R}_v} \phi_f(\vec{r}_v)$$

其中 \vec{R}_v 和 \vec{r}_v 分别是终态相对坐标和内部坐标，而 $e^{i\vec{K}_f \cdot \vec{R}_v}$ 和 $\phi_f(\vec{r}_v)$ 分别是相对运动和内部运动的波函数。由于 $e^{i\vec{K}_f \cdot \vec{R}_v}$ 在空间处处几率密度为一，而实际的实验总是在有限的空间内进行的，所以我们可以在这个体积内归一化，从而在有限体积内归一化的波函数为

$$\langle \vec{R}_v, \vec{r}_v | \phi(\gamma f) \rangle = V^{-1/2} e^{i\vec{K}_f \cdot \vec{R}_v} \phi_f(\vec{r}_v)$$

这里 V 表示反应体积。

在一个反应体系中，从始态到终态的态-态反应要受到能量守恒的制约，考虑到对于始态或终态来说，总能量都包括相对运动能量和内部运动能量两部分，因此能量守恒制约关系可以表示为

$$\varepsilon_i + \hbar^2 K_i^2 / 2\mu_i = \varepsilon_f + \hbar^2 K_f^2 / 2\mu_f \quad (8-124)$$

其中 ε_i 和 ε_f 表示始态和终态的内部运动能量， $\hbar^2 K_i^2 / \mu_i$ 和 $\hbar^2 K_f^2 / 2\mu_f$ 表示始态和终态的相对运动能量。由上式可见，在总能

量守恒的条件下，从给定的始态出发，可以达到的终态不是唯一的，即使有

$$\varepsilon_i = \varepsilon_f \quad \hbar^2 K_i^2 / 2\mu_i = \hbar^2 K_f^2 / 2\mu_f$$

成立，但终态相对运动的方向也是不确定的，所以对于始态确定的态-态反应，其速度常数应包括对总能量守恒所允许的终态内部运动求和并对相对运动积分

$$\begin{aligned} k_{v,at} &= \sum_f \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \phi(\gamma f) | \hat{V}_v | \psi^+(ai) \rangle|^2 \delta(E_{v,i} - E_{v,f}) \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f \int |\langle \phi(\gamma f) | \hat{V}_v | \psi^+(ai) \rangle|^2 \delta(\varepsilon_i + \hbar^2 K_i^2 \\ &\quad / 2\mu_i - \varepsilon_f - \hbar^2 K_f^2 / 2\mu_f) \rho(\vec{K}_f) d\vec{K}_f \end{aligned} \quad (8-125)$$

其中 $\rho(\vec{K}_f)$ 表示终态的态密度分布函数。从态-态反应速度常数出发，对终态的分离谱求和并对连续谱积分而得到的速度常数称为微观反应速度常数，实际上它就是给定的始态向所有能量守恒条件所允许的终态进行反应跃迁的速率。

对于一个由温度、压力、浓度等宏观条件控制的化学反应体系，其始态分子的状态也不是唯一确定的，而具有一定的分布。下面导出其一般跃迁公式。

设 $P(i)$ 表示始态分布函数，则体系力学量平均值为

$$-\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = \sum_i P(i) \frac{d}{dt} \langle \psi_i^+ | \hat{A} | \psi_i^+ \rangle \quad (8-126)$$

这里设始态分布函数不随时间变化。如果力学量算符 \hat{A} 不显含时间且与 \hat{H}_0 对易，则利用 (8-94) 可以得出其平均值随时间变化的公式

$$\frac{d}{dt} \langle \hat{A} \rangle = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_i \sum_f P(i) (A_f - A_i) |\langle \phi_f | \hat{V} | \psi_i^+ \rangle|^2 \delta(E_i - E_f) \quad (8-127)$$

如果取

$$\hat{A} = \sum_f |\phi_f\rangle \langle \phi_f|$$

则可以得到

$$\sum_i \sum_f P(i) \frac{d}{dt} |\langle \phi_f | \psi_i^+ \rangle|^2 = \sum_i \sum_f P(i) W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_i \sum_f P(i) |\langle \phi_f | \hat{V} | \psi_i^+ \rangle|^2 \delta(E_i - E_f) \quad (8-128)$$

上式表示了从所有始态到所有终态的跃迁速率。一般记为

$$k(T) = \sum_i \sum_f P(i) W_{fi} = \sum_f \sum_i P(i) k_{fi}(E) \quad (8-129)$$

其中 $k(T)$ 是宏观速度常数，而 $k_{fi}(E)$ 是态-态速度常数。由此可见宏观速度常数是对态-态速度常数进行终态求和并对始态平均而得到的。为了计算宏观速度常数，除了要知道态-态速度常数之外，还需要知道始态分布函数的具体形式。

始态分布函数与体系的宏观条件有关，而态-态速度常数与散射截面有关。要得到散射截面，就需要求解 Schrödinger 方程或者是 Lippmann-Schwinger 方程，而求解各类散射方程的一般原则，我们已在前面几章作了详细的介绍。

主要参考文献

- [1] 曾谨岩, 量子力学, 科学出版社 (1984).
- [2] H.F.Schaefer *Methods of electronic structure theory*, Plenum Press, New York (1977).
- [3] C.J.Joachain *Quantum collision theory*, North-Holland, Amsterdam (1983).
- [4] R.B.Bernstein *Atom-molecular collision theory*, Plenum Press, New York (1979).
- [5] M.Baer *Theory of Chemical Reaction Dynamics*, CRC Press, Inc (1985).