arXiv:2304.02731v1 [physics.comp-ph] 5 Apr 2023

PyQCAMS：Python 准经典原子-分子散射

里安 库茨[a,b]，赫苏斯 ´·佩 ´雷斯-里 ´奥斯[a,b,*]

[a]石溪大学物理系，石溪，纽约州*11794*，美国[b]石溪大学高级计算科学研究所，石溪，纽约州*11794*，美国

摘要

我们介绍了 Python 准经典原子-分子散射（PyQCAMS），这是一个用于准经典轨迹方法下原子-分子散射的新型Python 软件包。输入包括质量、碰撞能、碰撞参数以及成对相互作用，可在 Buckingham势、广义 Lennard-Jones势和Morse势之间进行选择。作为输出，该代码提供振动猝灭、解离和反应截面，以及反应产物的转动-振动能量分布。此外，我们以氢$_2$ + Ca $\rightarrow$ CaH +氢反应作为典型示例，说明该软件的性质和性能。最后，我们通过研究单位轨迹所需的时间随所使用 CPU 核心数的变化，考察了代码的并行化性能。

关键词：原子-分子散射；准经典轨迹计算；分子解离；振动猝灭；反应散射。

程序摘要

程序标题：*PyQCAMS*：*Python* 准经典原子-分子散射 *CPC* 程序文件库链接：（由技术编辑补充）开发者代码仓库链接：
`https://github.com/Rkoost/PyQCAMS`*CodeOcean* 胶囊：（由技术编辑补充）
许可条款：MIT

*通讯作者。电子邮箱地址：jesus.perezrios@stonybrook.edu

提交至《计算机物理通信》的预印本 *2023*年*4*月*7*日

编程语言：*Python* 问题性质：原子-分子散射系统模拟。求解方法：准经典轨迹法及哈密顿方程的数值求解。

1. 引言

几十年来，研究分子动力学的主要方法之一一直是准经典轨线理论（QCT）方法 [1, 2]。该技术以半经典方式处理碰撞。底层势能面的核动力学采用经典方法处理。然而，初态和终态是依据玻尔-索末菲量子化规则选取的，只要满足关于碰撞能–参与反应的分波数目的给定条件，就能以显著低于量子动力学的成本获得准确的预测 [3, 4]。QCT 已被用于与化学物理 [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11]，以及低温和超低温化学 [12, 13, 14], 相关的大量场景，涵盖从超低温到超热状态的范围。特别是，它已被用于研究冷原子-离子分子 [13, 12] 以及原子-分子碰撞的弛豫和反应动力学 [15]。

我们介绍一款名为 Python Quasi-Classical Atom-Molecule Scatteri ng（PyQCAMS）的开源面向对象程序，该程序以 Python 编写，用于对原子-分子体系进行 QCT计算。与 Gaussian [16] 和 VENUS [17], 等化学动力学程序相比，我们提供了一种更易上手、更便于用户使用且专门用于执行此类模拟的途径。本程序完全采用开源软件，主要依赖 NumPy [18]和 SciPy [19]软件包。我们使用 matplotlib[20] 进行数据可视化，使用 pandas[21] 进行数据存储与分析，并使用 multiprocess [22, 23]实现并行处理。

本文的结构如下：第 2 节讨论准经典轨迹方法背后的理论，包括初始条件、轨迹反应和分析。第 3 节介绍 PyQCAMS 程序，内容分为输入、主代码和输出。我们还将讨论该程序的实现和性能。第 4 节将提供一个典型工作流程示例，以研究反应 (H_2 +

Ca)，并概述用户如何使用该程序获得反应速率和产物分布。

2. 理论方法

本节介绍准经典轨线理论（QCT）的基本原理。准经典轨线（QCT）方法以半经典方式处理散射过程。首先，通过求解碰撞原子核的牛顿运动方程。在原子-分子散射的情况下，每条轨迹开始时，分子的内部自由度在 Wentzel-Kramers-Brillouin （ WKB ）近似下处理，使初始转动 - 振动态（v，j）满足量子力学允许的状态。质量为 m_i、 $i = 1$，2，3的三粒子原子-分子体系的经典哈密顿量形式如下：

$$H = \sum_{i=1}^{3} \frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3) \tag{1}$$

其中， $\vec{p}_i$ 和 $\vec{r}_i$ 分别表示各原子相对于原点的位置矢量和动量矢量。该哈密顿量用雅可比坐标表示为：

$$H = \frac{\vec{P}_1^2}{2\mu_{12}} + \frac{\vec{P}_2^2}{2\mu_{123}} + V(\vec{\rho}_1, \vec{\rho}_2) \tag{2}$$

其中， $\vec{\rho}_1$ 是与分子相关的雅可比矢量， P_1 是其共轭动量。$\vec{\rho}_2$ 是连接原子与分子质心的雅可比矢量， P_2 是其共轭动量，如图 1 所示。请注意，该哈密顿量采用相应原子的约化质量： $\mu_{12} = (\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2})^{-1}$和 $\mu_{123} = (\frac{1}{m_3} + \frac{1}{m_1+m_2})^{-1}$。以这种方式定义坐标，可将质心自由度与相对自由度分离。由于相互作用势不依赖于质心位置，因此与质心自由度相关的动量是运动常数，并在动力学分析中予以忽略。

我们通过求解哈密顿运动方程来追踪原子随后的运动：

$$\frac{d\rho_{i,\alpha}}{dt} = \frac{\partial H}{\partial P_{i,\alpha}} \tag{3}$$

$$\frac{dP_{i,\alpha}}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \rho_{i,\alpha}} \tag{4}$$

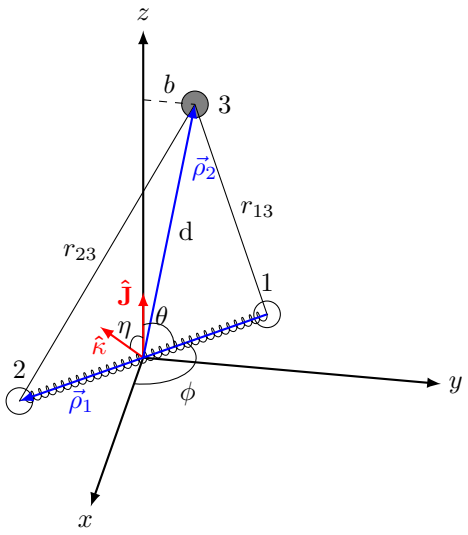

图 1：（在线彩色。）原子-分子体系的雅可比坐标。此处，分子在 x-y 平面内旋转，角动量 J 沿着 z 轴，且 $\vec{\kappa} = \vec{\rho}_1 \times \hat{z}$。 η 是 $\vec{\kappa}$ 与 J之间的夹角， ϕ 和 θ 则按照球坐标中的通常方式定义。

对于 $i = 1,2$ 对于每个相关向量以及 $\alpha = 1, 2, 3$ 对于每个笛卡尔分量。

2.1. 初始条件

初始取向角是随机生成的，用于初始化每条轨迹。随后根据取向角定义分子的动量 P_1。如果将分子初始化于其经典外转折点 $|\vec{\rho}_1| = r_+$，则动量没有径向分量。由于 角动量 $J = \vec{r} \times \vec{p}$，且已知 $\vec{\rho}_1 \perp P_1$，我们得到 $P_1 = \hbar\sqrt{j(j+1)}/r_+$的大小，其分量为 [4]:

$$\vec{P}_1 = P_1 \begin{pmatrix} \sin\phi\cos\eta - \cos\theta\cos\phi\sin\eta \\ -\cos\phi\cos\eta - \cos\theta\sin\phi\sin\eta \\ \sin\theta\sin\eta \end{pmatrix} \tag{5}$$

初始振动相位通过选择原子与分子之间的初始距离随机生成，如下

$$R = R_0 + \frac{\chi P_2 \tau_{v,j}}{\mu_{123}} \tag{6}$$

其中 R_0 是一个固定的远距离，在该距离处相互作用势的强度可忽略不计。第二项探测分子的振动相位，因为$\chi \in [0,1]$ 按照均匀分布随机生成，而$\tau_{v,j}$是分子对应于量子力学态(v,j)的振动周期。这计算为

$$\tau_{v,j} = \sqrt{2\mu_{12}} \int_{r_-}^{r_+} \left[E_{int} - V(r_{12}) - \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2\mu_{12} r_{12}^2} \right]^{-\frac{1}{2}} dr \tag{7}$$

其中， $V(r_{12})$ 是分子势能， r_{12} 是分子间距。 E_{int} 是分子的内能，采用离散变量表示（DVR）方法，使用箱中粒子本征函数 [24] 进行计算。

2.2. 反应产物

对于原子-分子反应 AB $+$ C，我们预计有三种可能的最终产物：

1. 非弹性碰撞（猝灭）：AB(v) + C $\rightarrow$ AB(v') + C2. 分子形成（反应）：AB $+$ C $\rightarrow$ AC + B或 BC $+$ A3.解离：AB $+$C $\rightarrow$ A $+$ B $+$ C

最终产物由每个原子之间的相对能量决定。判断两个原子是否成键的条件由有效势决定：

$$E_{ab} < \begin{cases} V_{ab}(r_0) + \frac{j'(j'+1)}{2\mu_{ab} r_0^2} & j' \neq 0 \\ 0 & j' = 0 \end{cases} \tag{8}$$

其中， r_0 是有效势的局部最大值。这里， $a, b \in [1,3]$分别表示每个原子。只有当这项条件仅对一对原子成立时，才认为这两个原子是束缚态，因此另外两对原子可视为非束缚态。

与初始转振态（v, j）相同，末态（v', j'）在WKB近似下计算。转动量子数为：

$$j' = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{1 + 4\frac{\vec{J'} \cdot \vec{J'}}{\hbar^2}} \tag{9}$$

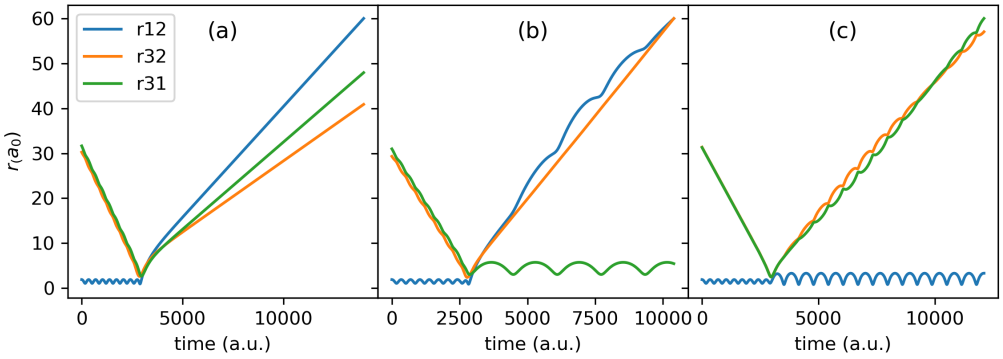

图 2：（在线彩色版。）在 $E_c = 50000$ 开尔文下，对 H_2+ CaH 进行给定 QCT计算所得的不同产物结果，b $= 0\ a_0$。 r_{12} 表示各氢原子之间的核间距，而 r_{32} 和 r_{31} 表示碰撞原子 Ca (3) 与各分子原子（H(1) 和 H(2)）之间的核间距。这些轨迹分别展示了解离 (a)、反应 (b) 和猝灭 (c)。在面板 (b) 中， r_{31} 围绕固定距离振荡，表明形成了一个新分子。

其中 $J = \vec{\rho}_i \times P_i$ 是雅可比矢量的有效共轭角动量 $\vec{\rho}_i$。振动量子数由下式给出：

$$v' = -\frac{1}{2} + \frac{\sqrt{2\mu_{ab}}}{\pi\hbar} \int_{r_-}^{r_+} \left[E'_{int} - V(r_{ab}) - \frac{\hbar^2 j'(j'+1)}{2\mu_{ab} r_{ab}^2} \right]^{\frac{1}{2}} dr \tag{10}$$

尽管这些方程会得到连续数值，但在将其指定为量子数之前，需要将其解释为整数。这通过高斯分箱（GB）过程完成，其中每个 v' 都会根据其最接近的整数 v_t ，使用高斯 [3]进行加权：

$$W_{q,r}(v', v_t) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{|v'-v_t|^2}{2\sigma^2}} \tag{11}$$

2.3. 分析

原子-分子碰撞的截面和反应速率通过准经典轨线理论模拟计算得出。为此，第一步是计算不透明度函数，其形式定义为

$$P_{q,r,d}(E_c, b) = \int P_{q,r,d}(E_c, b, \theta, \phi, \eta, \chi) d\Omega \tag{12}$$

其中 $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi d\eta d\chi$。该积分通过蒙特卡洛技术，对随机生成的变量 θ, $\phi, \eta,$ 和 χ 进行计算。

$$P_{q,r,d}(E_c, b) = \frac{N_{q,r,d}(E_c, b)}{N} \pm \delta_{q,r,d}(E_c, b) \tag{13}$$

例如，反应的最终状态分布通过高斯分箱方法 [25]计算：

$$P_r(E_c, b, v_t) = \frac{\sum_{i=1}^{N_r} W_r^i(v', v_t)}{W} \tag{14}$$

其中总权重 W 计算为

$$W = \sum^{v_t} \left(\sum_i^{N_r} W_r^i(v', v_t) + \sum_i^{N_q} W_q^i(v', v_t) \right) + N_d \tag{15}$$

其中 N_r、N_q、和N_d 分别是反应、猝灭和解离产物的数量。每个高斯权重都对散射过程中产生的产物总数和振动态总数求和。每个解离反应的权重为 $W_d = 1$，因为该产物没有与之相关的振动态。

对于 N 计算，不透明度函数 $P_{q,\ r,\ d}(E_c,\ b)$ 给出猝灭 (q)、反应 (r) 或解离 (d) 的概率，而 δ 是与蒙特卡洛技术相关的误差：

$$\delta_{q,r,d} = \frac{\sqrt{N_{q,r,d}(E_c, b)}}{N} \sqrt{\frac{N - N_{q,r,d}(E_c, b)}{N}} \tag{16}$$

3. 程序

PyQCAMS 采用面向对象的方式编写，包含三个主要类： `Potentials`、`Energy` 和 `QCT`。这样便可在图 3 所示的计算步骤中添加新方法。程序会读取一个输入文件，用户在其中指定所关注反应的详细信息。变量会传递给各自对应的类，由这些类执行轨迹计算。随后，每条轨迹的结果都会输出到一个 `csv` 文件中。本节将详细介绍各个步骤。

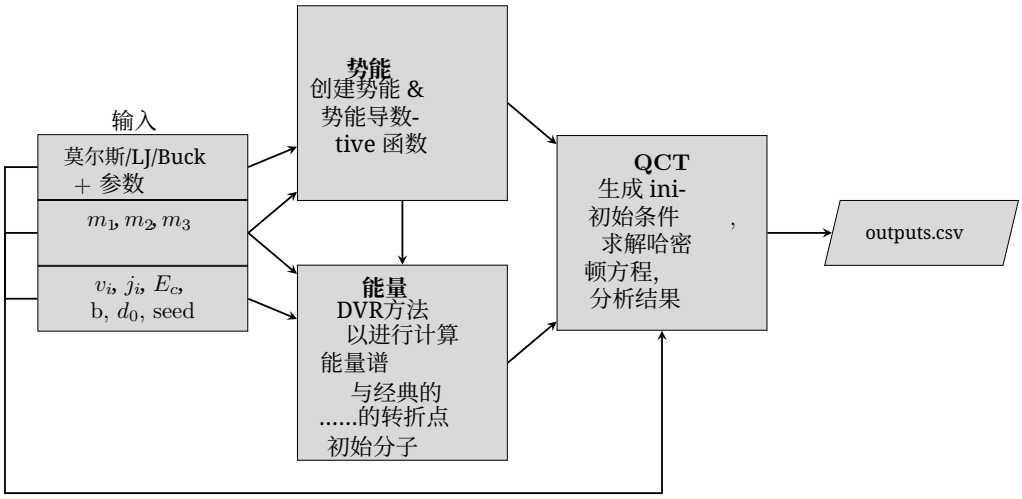

图 3：PyQCAMS 程序的总体结构。

3.1. 输入

输入文件是一个 JSON 文件，本节将介绍其中的关键字（清单 1）。每条轨迹由分子的初始转动振动能级 `vi`、 `ji`、碰撞能 `Ec (K)`、碰撞参数 `b`，以及原子与分子之间的初始距离 `r0` 决定。为确保结果可复现，用户可以为随机数生成器输入一个 `seed` ，也可以将其留空（null）以生成新的随机数。每对原子之间的相互作用势也可以调整，可选莫尔斯势、广义 Lennard-Jones 势和 Buckingham势。用户应为每种核间势选择相应的“势能 AB（BC、CA）”。请注意，AB 始终应表示初始分子，因此“C”表示发生碰撞的原子。指定质量时也应遵循这一约定。

这些势能对应的参数均须由用户输入，具体说明见第 3.2 节。由于能量谱是通过 DVR方法计算的，用户还应输入 DVR 点数，并指定势能定义良好的范围，以涵盖势能最低点以及短程和长程行为。

最后，应输入积分参数。用户可以使用 `t stop` 选择何时停止一条轨迹；该参数是轨迹时间尺度的乘数。另一项停止条件是任意两个

原子之间的最大距离 `r stop`。最后，可以通过 `a tol`、 `r tol` 控制积分器的绝对容差和相对容差。

请注意，输入文件中输入的所有数值都应使用原子单位，但为方便用户起见，碰撞能使用开尔文表示。不过，将能量导入程序时，请确保将其转换为原子单位，就像在 `start()` 方法中所做的那样。

```
    {"vi": 0,
     "ji": 0,
     "Ec (开尔文)": 30000,
     "b": 0,
     "r0": 30,
     "种子":null  ,
     "势能_AB":          "莫尔斯",
     "势能_BC":          "莫尔斯",
     "势能_CA":          "莫尔斯",
     "质量": {"ma":    1837.47165336,
              "mb": 1837.47165336,
              "mc": 73046.7897752},
     "整数_参数": {"t_停止":     15,
                  "r_停止":   60,
                  "a_容差": 1E-10,
                  "r_tol": 1E-11},
     "势能_参数":{
         "AB":{"npts": 1000,
               "xmin": 0.5,
               "xmax": 10,
               "莫尔斯":{"re"  : 1.40104284795,
                         "的"  : 0.16456603489,
                         "we"  : 0.02005340207},
               "lj":{"m":6,
                     "n":12,
                     "re"  : 1.40104284795,
                     "cm": 6.49902670540583931313,
                     "cn": 64.16474114146757},
               "雄鹿":{"a":   167205.03207304262,
                       "b": 8.494089813101883,
                       "c6": 6.49902670540583931313,
                       re    : 1.40104284795,
                       "最大": 0.2}
         },
         "BC": { ... },
         "CA": { ... }
         }
```

列表 1：H_2 + CaH 轨迹计算的输入文件。每个参数均在正文中说明。分子BC和CA的势参数已折叠以节省空间，但包含与AB相同的变量。

3.2. 主代码

`Potentials` 类包含相互作用势。该类中的每个方法代表一种不同的势能，并返回一个包含两个函数对象的元组：势能及其导数。该类适用于研究和操纵不同势能对原子-分子系统中不同对的影响。结果可能对所选势能较为敏感，因此在研究一个系统时，测试不同的势能非常重要。可用的势能及相关参数如下：

1. 莫尔斯： $V(r) = D_e\left(1 - \exp^{(-\alpha(r-r_e))}\right)^2 - D_e$所需参数： D_e, r_e, w_e
2. 广义Lennard-Jones势： $V(r) = C_m/r^m - C_n/r^n$所需参数： $m, n,$ C_m, C_n，以及 r_e（左侧猜测值）3. Buckingham势： $V(r)$ $= ae^{-br} - C_6/r^6$所需参数： a, b, C_6，以及 r_e（左侧猜测值）。“max”：最大值所在位置的猜测值。在短程范围内，Buckingham势可能达到最大值后发生塌缩。请输入最接近该最大值的 r 值。

请注意，虽然 r_e 不是广义Lennard-Jones势和Buckingham势解析表达式中的参数，但它是根求解器方法所需的参数。 `Energy` 类包含DVR方法和转折点计算。之所以单独设立这个类，是因为这些量应在每条轨迹开始时计算一次。不同势能中不同 $E^{(v,j)}$ 对应的谱和转折点可以分别存储，以供将来使用。

`QCT` 类执行主要的准经典轨线理论计算，其流程如图 4所示。 `iCond()` 方法使用`Energy` 和 `Potentials` 类计算得到的参数生成一组随机的初始条件，从而得到（$\vec{\rho_1}$， $\vec{\rho_2}$， $\vec{P_1}$， $\vec{P_1}$）。 `hamEq()` 函数编写哈密顿运动方程，并作为 `solve ivp()`的输入函数； `solve ivp()`是一个 `SciPy`[19] 积分器，采用自适应Runge-Kutta 5(4) 积分方法[26]。 `vPrime()` 方法用于计算方程 10，从而得到最终状态向量 $\vec{s_f}$。积分器包含在`run T()` 方法中，该方法处理计算结果，并将相关输出赋值为 `QCT`类的属性。

`hamiltonian()` 方法定义系统的哈密顿量，并输出总能量和动量，可用于检查守恒量。

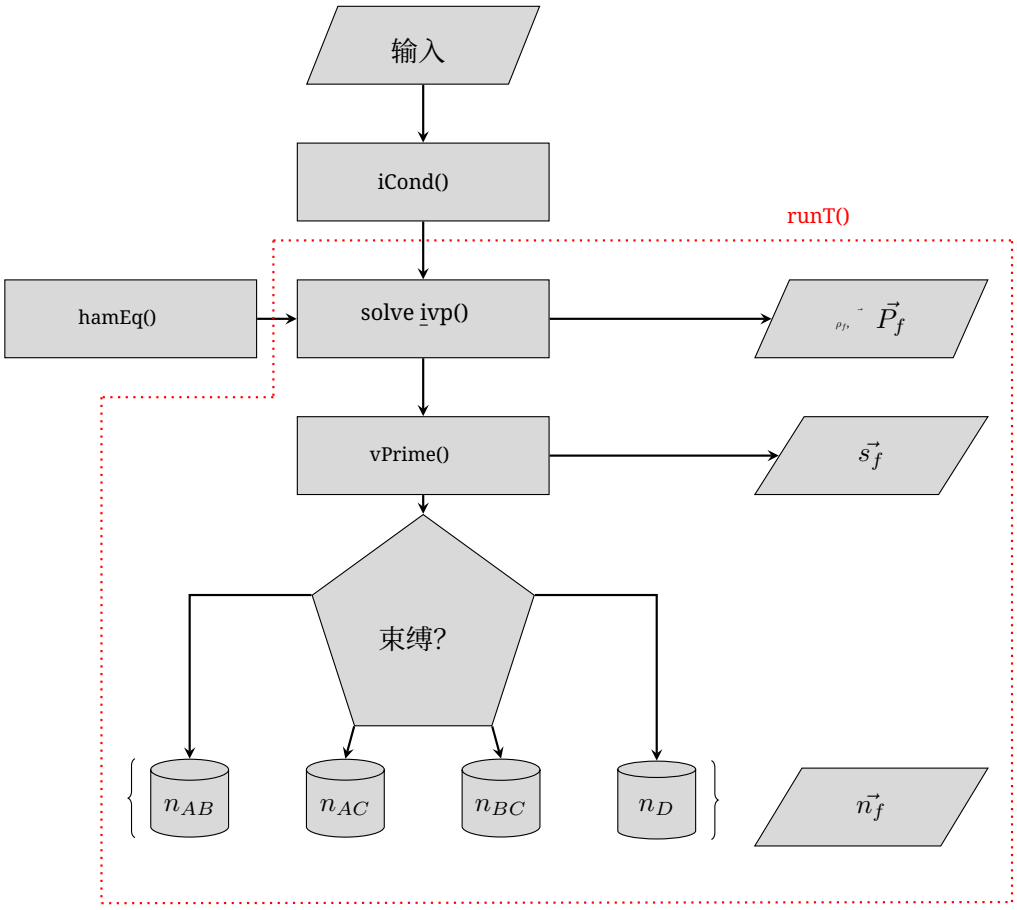

图 4：QCT类的概述。虚线内的组件包含在 QCT类的 run T() 方法中。输出是最终位置、动量、状态和产物计数向量。产物计数向量由最终产物箱定义，根据哪对原子结合来填充。

3.3. 输出

对于单条轨迹，输出为：

1. 产物计数 $\vec{n_f} = (n_q, n_{r_1}, n_{r_2}, n_d)$ 其中 $n_{q,r_1,r_2,d}$ 为 0 或 1。对于原子-双原子分子散射，两种可能的反应由 n_{r_1} 和 n_{r_2} 表示。2. 最终态 $\vec{s_f} = (v_t, w(v', v_t)\ j)$ 其中 $w(v', v_t)$ 是方程 11 中给出的高斯权重。对于产生 $n_d = 1$ 的轨迹，最终态输出 $\vec{s_f}$ =(0,0,0)。3. 最终位置 $\vec{\rho_f}$ =(ρ_1, ρ_2) 4. 最终动量 $\vec{P_f}$ =($\vec{P_1}, \vec{P_2}$) 5. 最终时间 t_f

每条轨迹由输入参数 (E_c, b) 标记。

3.4. 并行实现与性能

该代码最适合以并行方式运行；随着 CPU 数量增加，每条轨迹所需的时间会大幅缩短（图 5）。 `util.py` 文件中的 `save short()` 和 `save long()` 方法使用 Python 包 `multiprocess` 实现并行处理。如 `sim.py` 文件所示，用户可以选择保存长格式输出或短格式输出。长格式输出会为每条轨迹生成一行，其中包含所有输出数据；短格式输出则通过对乘积计数向量 $\vec{n_f}$求和，为每个（E_c， b）生成一行。最终态分布分析需要使用长格式输出。图 5 展示了 CPU 数量不同时平均每条轨迹所需的时间，平均值基于 1000 条轨迹计算。计算在石溪大学的 Seawulf 集群上进行。显然，并行处理能显著缩短总耗时。大部分计算时间都用于求解哈密顿运动方程。请注意，并行处理需要 multiprocess 包。该包使用 `dill`，因此在选择可序列化以进行并行计算的对象时更加灵活。 `solve ivp`API 允许用户设置绝对和相对容差，以控制局部误差估计。这些容差可通过输入文件设置，并会显著影响能量守恒和每条轨迹所需的时间。强烈建议在进行大规模计算之前，先研究这些容差对系统的影响。每个 QCT 对象都有一个 `delta e`属性，用于给出轨迹期间能量的总变化量。

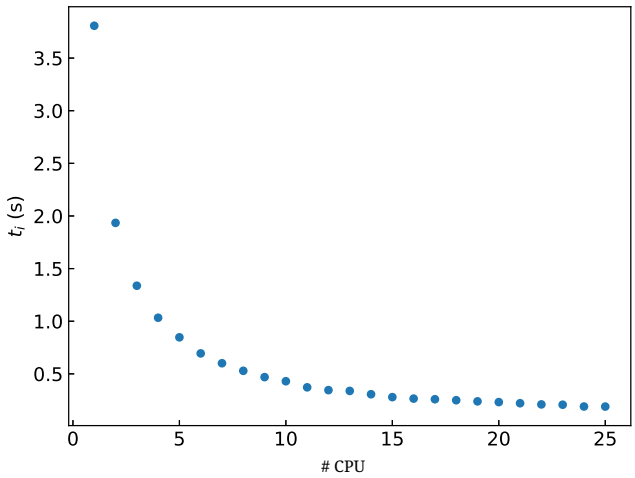

图 5：每条轨迹的时间随并行计算所用 CPU 核心数的变化。这些轨迹是在氢$_2$ +Ca 反应的碰撞能为 40000 开尔文下运行的，相对容差为 10^{-12}，绝对容差为 10^{-11}。

3.5. 可视化

文件 `plotters.py` 包含若干用于可视化轨迹结果的方法。图 2 使用 `traj plt` 函数生成，该函数需要以轨迹对象作为输入。此外，还有一个 3D 绘图生成器`traj 3d`，可显示事件轨迹。最后，还可以使用方法 `traj gif`生成轨迹动画。这些绘图工具的用法可参见示例 Jupyter笔记本。

4. 示例

例如，我们演示如何计算反应 H_2 +Ca $\rightarrow$ CaH +氢所产生的 CaH 形成速率。输入文件 inputs.json。列出了所有模拟参数和势参数。氢$_2$ 和 CaH 的势能范围及参数分别取自 $[27,\ 28]$ 和 $[29,\ 30]$, 。我们加入了三种可能用于研究该体系的势能参数：莫尔斯势、Lennard-Jones（'lj'）和 Buckingham势（'buck'）。这里我们选择莫尔斯势来描述氢$_2$ 和 CaH 的相互作用：

$$V(r) = D_e \left(1 - \exp^{(-\alpha(r - r_e))}\right)^2 - D_e \tag{17}$$

在此示例中，我们并行运行 10^4 条轨迹，遍历 20 个碰撞参数。（Listing 2）

```
import pyqcams.pymar as pymar
import numpy as np
import    pyqcams.util as utils
import os

if __name__ == '__main__':
    calc = pymar.start('inputs.json')# 已计算                参数用于
        主函数

    n_traj   = 10000# 轨迹数量
    输出_文件 =f'示例/结果_短.csv'
    cpus =os.cpu_count()# 用于并行计算的 CPU 核心数
    bvals =np.arange(0,5,.25)# 碰撞参数范围                参数

    # 遍历所有碰撞参数
    for b in bvals:
        calc['b'] =b# 设置新的碰撞                参数
        # 取消下面的注释以获取长输出
        #  utils.save_long(n_traj,        CPU 核心数,   calc,   f'{out_file}')
        # 取消下面这行的注释以获得简短输出
        utils.save_short(n_traj,        CPU 核心数,   calc,   f'{输出_文件}')
```

Listing 2：带注释的 PyQCAMS 并行实现。“utils.save short()”会并行运行准经典轨迹，并将汇总数据输出到指定的“out file”。

输出数据现在有 $\sim 10000 \times 20$ 行，每行对应一条轨迹。20个碰撞参数中的每一个都会为反应生成一个不同的不透明度函数，$P_r(E_c, b)$。不透明度函数给出不同碰撞能量 E_c 下的散射截面：

$$\sigma_{q,r,d}(E_c) = 8\pi^2 \int_0^{b_{max}^{q,r,d}} P_{q,r,d}(E_c, b) b db \tag{18}$$

以及速率

$$k_{q,r,d}(E_c) = \sigma_{q,r,d}(E_c) \sqrt{\frac{2E_c}{\mu}} \tag{19}$$

在此示例中，我们针对 10 种不同的碰撞能量 E_c 重复运行了 Listing 2 中的代码。对于每个 E_c，我们对计数向量 $\vec{n}$ 求和，以得到如上所述的不透明度函数、截面和速率。图 6 展示了 CaH 生成的速率，可以看出，更高的碰撞能量会导致更高的速率。

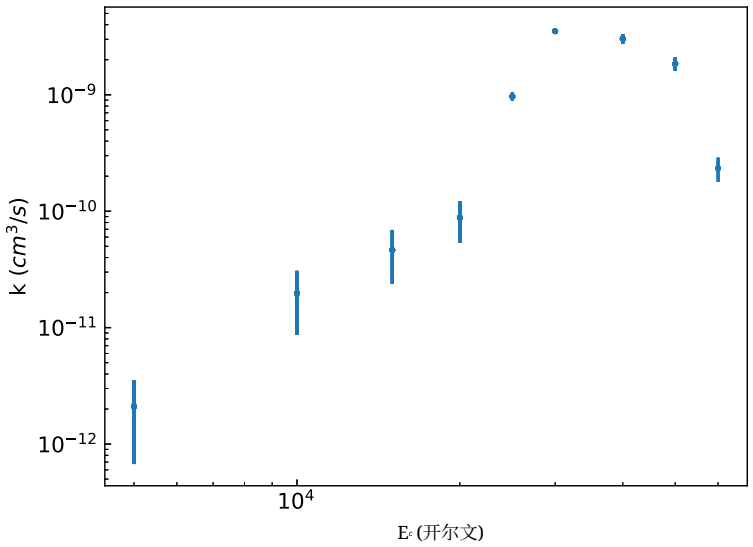

图 6：反应速率 $H_2 + Ca \rightarrow CaH + H$。考虑了 9 种不同的碰撞能，并在每种能量下运行了 10^4 条轨迹。我们针对每种碰撞能使用 20 个均匀间隔的碰撞参数，范围在 0 到 5 a_0 之间。在这里，H_2 分子在 $v = 1, j = 0$ 处启动，并且每个成对相互作用由 Morse 势定义。由此，我们看到 CaH 最有可能在碰撞能 $E_c = 30000$ 开尔文时形成。

正如在吸热反应中所预期的那样，导致更大的反应速率。然而，在非常高的碰撞能量下，由于分子解离过程占据主导地位，这一趋势发生了变化。关于这一反应的更详细研究将另行发表。

我们还可以使用最终状态向量 $\vec{s}$计算CaH和氢$_2$, 的状态分布。图7显示了这两种体系在四种不同碰撞能下的分布。我们可以看到，随着碰撞能增加，CaH 和氢$_2$ 的较高振动态都会逐渐填充，这在吸热反应中很常见。所有这些计算的详细信息都可以在一个 Jupyter笔记本示例文件中找到。

5. 结论

我们介绍了一个 Python准经典原子-分子散射程序 PyQCAMS。PyQCAMS程序旨在提供一个易于使用的平台，用于计算原子-双原子的准经典轨迹

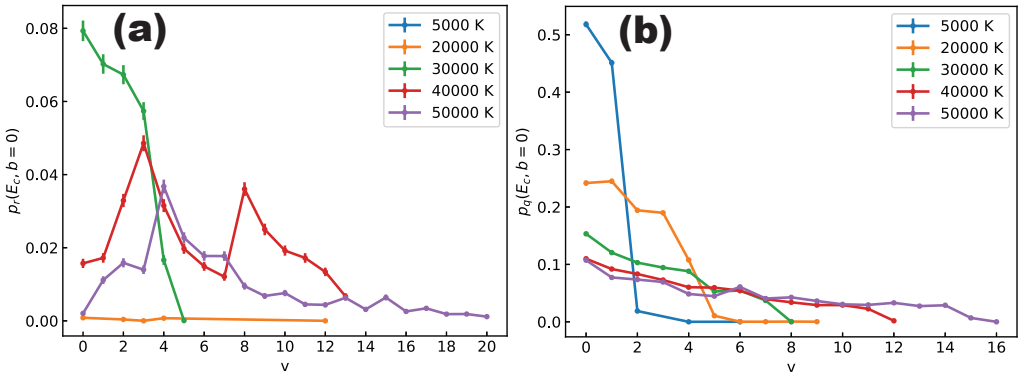

图7：（彩色在线版。）通过 PyQCAMS 计算的反应 $H_2 + Ca$ 所产生的 CaH (a) 和 H_2 (b) 最终振动态的概率分布。H_2 在 $v = 1, j = 0$ 处启动，各对间相互作用均由 Morse势定义。每种颜色代表不同的碰撞能 E_c，且每条轨迹的冲击参数均固定为 $b = 0$。

分子体系，包括双原子分子最相关的三种势能：莫尔斯势、Buckingham势和广义Lennard-Jones势。我们讨论了该程序背后的理论基础，以及程序中与该理论相关的方法。作为输出，用户可以获得不同能量和碰撞参数下的反应概率。随后，利用这些信息即可计算截面和能量依赖的速率常数。其面向对象的设计使用户能够研究给定轨迹的不同性质。绘图工具让轨迹结果的可视化变得轻松，因此非常适合研究轨迹的新手研究者，或在课堂上展示这一主题。

6. 致谢

作者感谢西蒙斯基金会慷慨的支持。

参考文献

[1] M. Karplus,R. N.Porter,R. D.Sharma,具有活化能的交换反应。I.（氢，氢2）的简单势垒势能，《化学物理学杂志》43(9)(1965)3259–3287。 arXiv:https://doi.org/10.1063/1.1697301, doi:10.1063/1.1697301。URL https://doi.org/10.1063/1.1697301

[2] D.G.Truhlar，J. T. Muckerman，载于：《原子-分子碰撞理论：实验学家指南》，PlenumPress，纽约，1979年，第III章“反应散射截面：准经典和半经典方法”，第505–561页。

[3]L. Bonnet, J. Rayez，分子散射过程的准经典轨迹方法：采用加权分箱方法的必要性，《化学物理快报》277 (1) (1997) 183–190。doi:https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)00881-6。网址 https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261497008816

[4] J. R´ıos，载于：《冷与超冷化学导论：原子、分子、离子与里德伯原子》，Springer International Publishing，2020年，第章：分子离子与中性原子之间的冷化学反应，第 215–234 页。 [链接]。网址 https://books.google.com/books?id=pmcHEAAAQBAJ

[5]F. J. Aoiz, V. J. Herrero, V. S´aez R´abanos，d+h2(v=0, j=0)→ hd(v',j')+h 的准经典态-态反应截面：短寿命碰撞复合物的形成及特性，《化学物理杂志》97 (10) (1992) 7423–7436。arXiv:https://doi.org/10.1063/1.463514, doi:10.1063/1.463514。网址 https://doi.org/10.1063/1.463514

[6] F. J. Aoiz、L. Ba˜nares、V. J. Herrero，基元化学反应的准经典轨迹计算最新成果，《J. Chem. Soc., Faraday Trans.》94 (1998) 2483–2500。doi:10.1039/A803469I。网址 http://dx.doi.org/10.1039/A803469I

[7] A. G. S. de Oliveira-Filho、F. R. Ornellas、J. M. Bowman，利用全维从头算势能面计算 OH +HBr →Br +H2O 反应在 5 至 500 开尔文温度范围内的速率常数的准经典轨迹计算，《The Journal of Physical Chemistry Letters》5 (4) (2014) 706–712。 doi:10.1021/jz5000325。网址 https://doi.org/10.1021/jz5000325

[8]T. Nagy、A. Vik´ar、G. Lendvay，《用于约化维度反应动力学计算的准经典轨迹方法的一般表述》，《物理化学化学物理》20（2018年）13224–13240。

doi:10.1039/C8CP01600C。URL
http://dx.doi.org/10.1039/C8CP01600C

[9] S. Patra、J. C. San Vicente Veliz、D. Koner、E. J. Bieske、M. Meuwly，n3+的光解离动力学，《化学物理学杂志》156（12）（2022年）124307。arXiv:https://doi.org/10.1063/5.0085081、doi:10.1063/5.0085081。URL https://doi.org/10.1063/5.0085081

[10]K. T¨opfer、M. Upadhyay、M. Meuwly，定量分子模拟，《物理化学化学物理》24（2022年）12767–12786。doi:10.1039/D2CP01211A。URL http://dx.doi.org/10.1039/D2CP01211A

[11]S. Goswami、J. C. San Vicente Veliz、M. Upadhyay、R. J. Bemish、M. Meuwly，基电子态上 c(3p) + o2(3σ- g) → co(1σ+) + o(1d) 反应的量子与准经典动力学，《物理化学化学物理》24（2022年）23309–23322。doi:10.1039/D2CP02840A。URL
http://dx.doi.org/10.1039/D2CP02840A

[12] H. Hirzler、J. P´erez-R´ıos，冷环境中的里德伯原子–离子碰撞，Phys. Rev. A 103（2021）043323。doi:10.1103/PhysRevA.103.043323。URL
https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.103.043323

[13] J. P´erez-R´ıos，低温下弱束缚分子离子与原子碰撞时的振动猝灭和反应过程，Phys. Rev. A 99（2019）022707。doi:10.1103/PhysRevA.99.022707。URL https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.99.022707

[14]H. Hirzler、E. Trimby、R. S. Lous、G. C. Groenenboom、R. Ger-r itsma、J. P´erez-R´ıos，控制费什巴赫二聚体浴中带电杂质的性质，Phys. Rev. Res. 2（2020年）033232。doi:10.1103/PhysRevResearch.2.033232。URL
https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevResearch.2.033232

[15] V. C. Mota、P. J. S. B. Caridade、A. J. C. Varandas、B. R. L. Galv˜ao，基于精确双多体展开势能面的 Si + SH 反应准经典轨迹研究，《化学物理学杂志》

《物理化学A》126 (22) (2022) 3555–3568，pMID：35612827. arXiv:https://doi.org/10.1021/acs.jpca.2c01633, doi:10.1021/acs.jpca.2c01633。网址 https://doi.org/10.1021/acs.jpca.2c01633[16] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakat- suji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H.P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochter- ski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Gaussian˜16修订版 C.01，Gaussian 公司。沃灵福德，CT（2016）。[17] W. L. Hase, R. J. Duchovic, X. Hu, A. Komornicki, K. F. Lim, D.-h. Lu, G. H. Peslherbe, K. N. Swamy, S. Linde, A. Varandas 等，《通用化学动力学计算机程序》，Quantum Chem. Program Exch. Bull 16 (1996) 671。[18] C. R. Harris, K. J. Millman, S. J. van der Walt, R. Gommers, P. Vir- tanen, D. Cournapeau, E. Wieser, J. Taylor, S. Berg, N. J. Smith, R. Kern, M. Picus, S. Hoyer, M. H. van Kerkwijk, M. Brett, A. Haldane, J. F. del R´ıo, M. Wiebe, P. Peterson, P. G´erard-Marchant, K. Shep- pard, T. Reddy, W. Weckesser, H. Abbasi, C. Gohlke, T. E. Oliphant，《使用 NumPy 进行数组编程》，《自然》585 (7825) (2020) 357–362。doi:10.1038/s41586-020-2649-2。网址 https://doi.org/10.1038/s41586-020-2649-2[19] P. Virtanen, R. Gommers, T. E. Oliphant, M. Haberland, T. Reddy, D. Cournapeau, E. Burovski, P. Peterson, W. Weckesser, J. Bright, S. J. van der Walt, M. Brett, J. Wilson, K. J. Millman, N. Mayorov, A. R. J. Nelson, E. Jones, R. Kern, E. Larson, C. J. Carey, I. Polat, Y. Feng,

E. W. Moore, J. VanderPlas, D. Laxalde, J. Perktold, R. Cimrman, I. Henriksen, E. A. Quintero, C. R. Harris, A. M. Archibald, A. H. Ribeiro, F. Pedregosa, P. van Mulbregt, SciPy 1.0 贡献者, 《SciPy 1.0：Python 科学计算的基础算法》, 《自然方法》17 (2020) 261–272。 doi:10.1038/s41592-019-0686-2.[20] J. D. Hunter, 《Matplotlib：二维图形环境》, 《科学与工程计算》9 (3) (2007) 90–95。 doi:10.1109/MCSE.2007.55.[21]pandas 开发团队, pandas-dev/pandas：Pandas（2020 年 2 月）。 doi:10.5281/zenodo.3509134。网址 https://doi.org/10.5281/zenodo.3509134[22] M. M. McKerns, L. Strand, T. Sullivan, A. Fang, M. A. G. Aivazis, 《构建预测科学框架》（2012）。 arXiv:1202.1056.[23] M. McKerns, M. Aivazis, pathos：异构计算框架（2010）。网址 https://uqfoundation.github.io/project/pathos[24] D. T. Colbert, W. H. Miller, 《一种通过 S 矩阵 Kohn 方法进行量子力学反应散射的新型离散变量表示》, 《化学物理学杂志》96 (3) (1992) 1982–1991。 arXiv:https://doi.org/10.1063/1.462100, doi:10.1063/1.462100。网址 https://doi.org/10.1063/1.462100[25] L. Bonnet, 《高斯加权轨迹方法。III. 绝热性修正方案》, 《化学物理学杂志》128 (4) (2008) 044109。arXiv:https://doi.org/10.1063/1.2827134, doi:10.1063/1.2827134。网址 https://doi.org/10.1063/1.2827134[26] J. Dormand, P. Prince, 《一类嵌入式 Runge-Kutta 公式》, 《计算与应用数学杂志》6 (1) (1980) 19–26。 doi:https://doi.org/10.1016/0771-050X(80)90013-3。网址 https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0771050X80900133[27] Z.-C. Yan, J. F. Babb, A. Dalgarno, G. W. F. Drake, 《氢、氦和锂原子间相互作用色散系数的变分计算》,

Phys. Rev. A 54 (1996) 2824–2833. doi:10.1103/PhysRevA.54.2824。网址 https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.54.2824

[28] J. Liu, E. J. Salumbides, U. Hollenstein, J. C. J. Koelemeij, K. S. E. Eikema, W. Ubachs, F. Merkt，测定氢分子的电离能和解离能，《化学物理学杂志》130 (17) (2009) 174306.
arXiv:https://doi.org/10.1063/1.3120443, doi:10.1063/1.3120443。网址 https://doi.org/10.1063/1.3120443

[29] A. Shayesteh, S. F. Alavi, M. Rahman, E. Gharib-Nezhad，从头算低电子态 CaH 的跃迁偶极矩和势能曲线，化学物理快报 667 (2017) 345–350.doi:https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.11.020。网址 https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261416309022

[30]J.Mitroy,J.-Y. Zhang, 钙原子的性质和长程相互作用，《化学物理学杂志》128 (13) (2008) 134305.
arXiv:https://doi.org/10.1063/1.2841470, doi:10.1063/1.2841470. URL https://doi.org/10.1063/1.2841470