

He-NO 碰撞体系微分截面的理论计算*

汪荣凯^{1)†} 令狐荣锋¹⁾ 杨向东^{2)†}

1) 贵州师范大学理学院, 贵阳 550001)

2) 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2006 年 6 月 15 日收到, 2006 年 11 月 30 日收到修改稿)

首先用 Huxley 势函数形式拟合了在 RCCSD(T)/aug-cc-pVTZ+bf 理论水平下计算的 He-NO 相互作用能数据, 获得了 He 原子与 NO 分子相互作用的各向异性势, 然后采用密耦近似方法计算了 He-NO 碰撞体系的总微分截面、弹性微分截面和非弹性微分截面, 并总结了微分散射截面的变化规律. 结果表明, 拟合势不但表达形式简洁, 而且较好地描述了 He-NO 系统相互作用的各向异性特征. 利用碰撞体系分子间势的量子化学从头计算结果, 可解决势能参数难以确定的问题, 对进一步研究原子与分子碰撞机理有一定参考价值.

关键词: 各向异性势, 势能参数, 密耦近似, 微分截面

PACC: 3440, 3450

1. 引 言

原子分子碰撞过程是原子分子物理学和化学物理研究的重要课题之一^[1], 在原子分子物理学研究中占有十分重要的地位, 而且在气相弛豫过程、气相反应和输运性质等领域中具有重大的研究价值^[2]. 在研究原子与分子碰撞体系中, 对化学动力学中起重要作用的双原子分子自由基^[3], 由于电子自旋与轨道角动量耦合, 使得双原子分子自由基与惰性气体原子的相互作用变得复杂, 特别是具有 Π 电子体系的 NO 等双原子分子自由基与惰性气体原子的相互作用受到人们的普遍重视. 对于 He-NO 碰撞体系, 散射实验和理论^[4-10]对 NO 双原子分子自由基与惰性气体原子的相互作用进行了广泛的研究.

为探索 He 原子与 NO 分子相互作用的形式及本质, 人们提出了多种相互作用势模型, 其中通过测量散射截面及实验相关信息拟合并总结出的 Keil 势^[6]、ESMSV (exponential-spline-Morse-spline van der Waals) 势^[7]等各向异性势模型, 具有角对称性的特征. 而 NO 分子为 $C_{\infty v}$ 对称性, 与 He 原子相互作用应该不具有角对称性. 因此, 如何从理论上提供一个既能准确描述体系相互作用的各向异性特征, 又能

比较容易地得到便于展开成散射计算中常用的 Legendre 多项式形式的势能函数是深入研究原子与分子、离子等相互作用机理的关键. 我们利用计算精度高的 He-NO 相互作用从头计算结果^[11], 拟合得到用于计算 He-NO 碰撞体系的势能函数解析形式, 并用公认精确度高的密耦 (close coupling) 近似方法^[12,13]计算了 He-NO 碰撞体系的总微分截面, 计算结果与 Beneventi 等^[7]的实验结果符合很好. 研究表明, 我们构造的势模型较好地描述了 He-NO 碰撞体系相互作用的各向异性特征, 并进一步分析了 He 原子的入射能量与 He-NO 碰撞体系微分截面的变化规律, 对研究原子与分子碰撞机理有一定的参考价值^[14,15].

2. 计算方法

在 Born-Oppenheimer 近似下, 原子 A 和双原子分子 BC 碰撞体系的总波函数 $\psi_a^{(+)}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ 满足 Schrödinger 方程

$$(H - E)\psi_a^{(+)}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = 0, \quad (1)$$

式中 \mathbf{r} 是双原子分子中两核之间的相对位置矢量, \mathbf{R} 是入射原子 A 相对靶分子 BC 质心的相对位置矢量, 如图 1 所示. 体系的 Hamilton 算符为

* 国家自然科学基金 (批准号: 10574096) 高等学校博士学科点专项科研基金 (批准号: 20050610010) 和贵州省教育厅自然科学基金 (批准号: 2005105) 资助的课题.

† E-mail: xdyang@scu.edu.cn

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{A,BC}} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_{BC}} \nabla_r^2 + V(R, r, \cos\theta), \quad (2)$$

式中 $\mu_{A,BC}$ 和 μ_{BC} 分别为总体系和双原子分子的约化质量 $\cos\theta = \mathbf{R} \cdot \mathbf{r}$. 体系的总波函数为

$$\psi_{\alpha}^{j+}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \frac{1}{K_{n_{\alpha}J_{\alpha}} R} \sum_{n_{\gamma}J_{\gamma}l_{\gamma}} g_{n_{\gamma}J_{\gamma}l_{\gamma}, n_{\alpha}J_{\alpha}M_{\alpha}}(R) \times \phi_{n_{\gamma}J_{\gamma}}(r) Y_{l_{\gamma}M_{\gamma}}^{\prime}(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (3)$$

式中 $g(R)$ 是入射原子相对分子质心运动的径向波函数, $\phi(r)$ 是双原子分子振-转波函数的径向部分, $Y(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ 代表原子绕分子转动和分子中原子转动的总角函数, 下标 α 表示入射通道, 下标 γ 表示其他可能发生的通道, n 表示振动量子数, J 表示体系总角动量量子数, l_{γ} 和 J_{γ} 分别表示 γ 通道中原子绕分子转动和靶分子转动的量子数.

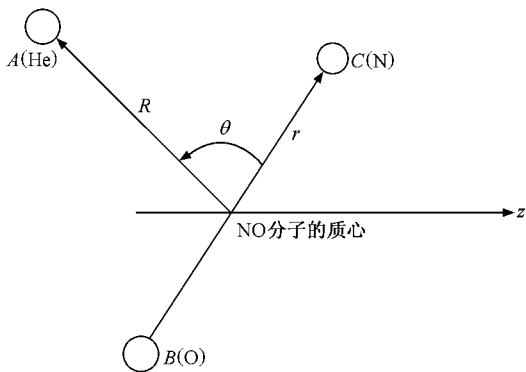


图 1 原子与双原子分子碰撞的几何图形

通过密耦近似, 可得到碰撞体系从 $(n_{\alpha}J_{\alpha})$ 态跃迁到 $(n_{\beta}J_{\beta})$ 态的微分截面计算公式为

$$\frac{d\sigma_{n_{\alpha}J_{\alpha} \rightarrow n_{\beta}J_{\beta}}}{d\Omega} = \frac{1}{2J_{\alpha} + 1} \frac{K_{\beta}}{K_{\alpha}} \times \sum_{M_{\alpha}M_{\beta}} |f_{n_{\beta}J_{\beta}M_{\beta}, n_{\alpha}J_{\alpha}M_{\alpha}}(\Theta_{CM}, \varphi)|^2. \quad (4)$$

3. He-NO 碰撞体系的相互作用势

在 He-NO 碰撞体系中使用质心坐标系, 如图 1 所示. 图 1 中 R 表示 He 原子与 NO 分子质心的距离, θ 为 R 向量与 NO 分子键轴间的夹角. $\theta = 0^{\circ}$ 表示 He-N-O 的线形结构, $\theta = 180^{\circ}$ 表示 He-O-N 的线形结构, 其中 NO 分子的键长 r 取实验平衡值 $0.115077 \text{ nm}^{[16]}$.

一般情况下, 碰撞体系的相互作用势 $V(R, r, \theta)$ 可写成

$$V(R, r, \theta) = \sum_{n=0} V_n(R, r) P_n(\cos\theta) \quad (n = 0, 1, 2, \dots), \quad (5)$$

式中 $V_n(R, r)$ 是与 R, r 有关的函数, $P_n(\cos\theta)$ 为 Legendre 函数. (5) 式可用矩阵表示为

$$V(R, r, \theta_i) = P V_n(R, r). \quad (6)$$

将 (6) 式左乘 P^{-1} , 即得

$$V_n(R, r) = P^{-1} V(R, r, \theta_i), \quad (7)$$

式中 $V_n(R, r)$ 为径向系数, 所选原子与双原子分子的质心为坐标系的方位角 θ , 应使 Legendre 函数 $P_n(\cos\theta_i)$ 组成的矩阵行列式不为零. 所解得各向异性势的径向系数 $V_n(R, r)$, 用 Huxley^[17] 势函数对径向系数点进行非线性最小二乘法拟合, 拟合公式为

$$V(R) = A(1 + a_1 R + a_2 R^2 + a_3 R^3) \exp(-a_4 R) - \tan(R - R_e/2) [C_6 R^{-6} + C_8 R^{-8} + C_{10} R^{-10}], \quad (8)$$

式中 $A, R_e, a_1, a_2, a_3, a_4, C_6, C_8, C_{10}$ 均为拟合参数.

Klos 等^[11] 考虑 He-NO 体系的自旋-轨道耦合, 在 RCCSD(T) aug-cc-pVTZ + bf 理论水平下, 计算基态 A' 和第一激发态 A'' 的相互作用, 我们取 $(V(A') + V(A''))/2$ 相互作用形式^[18] 的数据作为 He-NO 碰

表 1 He-NO 径向系数的拟合参数

径向系数	$A/\text{a.u.}$	$R_e/10^{-1} \text{ nm}$	$a_1/10^3 \text{ nm}^{-1}$	$a_2/10^2 \text{ nm}^{-2}$	$a_3/10^3 \text{ nm}^{-3}$	$a_4/10^1 \text{ nm}^{-1}$	$C_6/10^{-6} \text{ a.u. nm}^6$	$C_8/10^{-8} \text{ a.u. nm}^8$	$C_{10}/10^{-10} \text{ a.u. nm}^{10}$
V_0	6.29242	4.09143	-0.39042	0.04130	0.00267	2.23802	0.01753	23.92480	-78.1906
V_1	0.16657	3.84799	-0.31930	0.04294	0.00007	1.33647	1.96735	-6.88781	-35.7642
V_2	0.10748	3.37365	-0.25799	0.02511	-0.00002	1.06793	3.10604	-0.93584	-171.3110
V_3	0.08621	4.01334	-0.31340	0.03220	0.00006	1.21843	0.63450	4.99679	-50.8497
V_4	0.03355	3.41048	-0.27280	0.02371	0.00005	1.04593	0.60050	3.47132	-46.0163
V_5	0.21518	3.92792	-0.76088	0.17813	-0.01541	1.47148	-0.92655	9.51080	-30.9335
V_6	6.00564	3.64732	-0.65386	0.15548	-0.01315	2.46222	-0.04027	-0.52069	29.8924
V_7	3.91289	3.92123	-0.59895	0.15990	-0.01899	2.63793	-0.04255	-1.61152	31.8311
V_8	4.27156	3.49738	-0.65173	0.15414	-0.01335	2.03243	-0.54462	7.77585	21.9811
V_9	3.66209	3.44049	-0.63331	0.14423	-0.01164	1.95386	-0.40496	8.14494	19.6975
V_{10}	1.98419	3.10362	-0.57503	0.12125	-0.00865	1.86353	-0.15100	9.56428	-9.1323

撞体系的势能面. 为了充分反映 He-NO 相互作用
的各向异性特征, 取 $\theta = 0^\circ - 180^\circ$ 范围内间隔 20° 和 $\theta = 90^\circ$ 共 11 个方位, 通过上述计算得到各径向系数 V_n
(R, r), 再用 (8) 式拟合, 其拟合参数列于表 1 中.

为了检验拟合势的可靠性, 我们把拟合势与通
过散射实验总结出的 ESMSV 势及球型势的三个特
征参数(势阱深度 ϵ 、势阱位置 R_m 和势能零点位置
 δ) 进行比较, 各势的特征参数列于表 2.

表 2 He-NO 不同势能特征参数的比较

势模型	0° (He-N-O)			90° (T 型结构)			180° (He-O-N)		
	$\epsilon_{//}$ /meV	$R_{m//}$ /nm	$\delta_{//}$ /nm	ϵ_{\perp} /meV	$R_{m\perp}$ /nm	δ_{\perp} /nm	$\epsilon_{//}$ /meV	$R_{m//}$ /nm	$\delta_{//}$ /nm
拟合势	2.43	0.393	0.356	3.26	0.327	0.289	2.89	0.365	0.330
ESMSV 势 ^[7]	1.30	0.414	0.366	3.39	0.338	0.297	1.30	0.414	0.366
球型势 ^[7]	—	—	—	2.69	0.363	0.321	—	—	—

从表 2 中可以看出, 拟合势与 ESMSV 势的势阱
位置 R_m 和势能零点位置 δ 符合较好. 图 2 中拟合
的各向异性势能曲线再现了从头算的结果. 拟合势、
ESMSV 势和球型势的势阱深度差 $\Delta\epsilon = \epsilon(90^\circ) -$
 $\epsilon(0^\circ)$ 的顺序依次为 $\Delta\epsilon$ (ESMSV 势) > $\Delta\epsilon$ (拟合势平
均) > $\Delta\epsilon$ (球型势).

散射角 θ_{Lab} 的变化曲线. 将图 3、图 4 与文献 [7] 进行
比较后可得出以下结果.

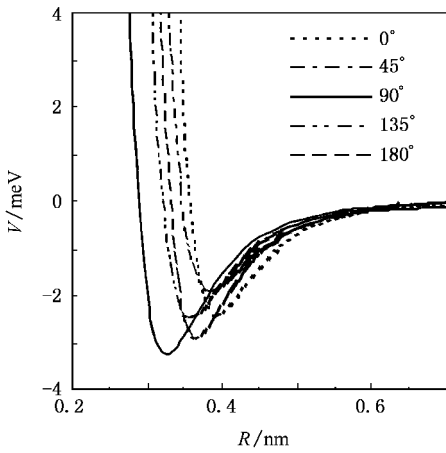


图 2 拟合的各向异性势能曲线

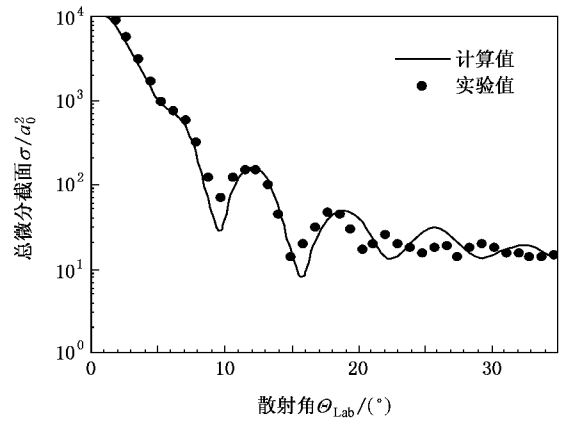


图 3 入射原子能量为 29.6 meV 时, 总微分截面随散
射角的变化

4. 散射截面的计算

我们用拟合势计算了 He-NO 碰撞体系在入射
He 原子能量分别为 20.0, 29.6, 50.0, 70.6 meV 的弹
性微分截面、非弹性微分截面和总微分截面, 计算结
果分别示于图 3—图 7 中, 并与实验结果和通过散
射实验分析在 IOS(infinite-order-sudden)近似下拟合
的 ESMSV 势计算的微分截面进行了比较. 进一步分
析了散射截面随入射 He 原子能量的变化规律.

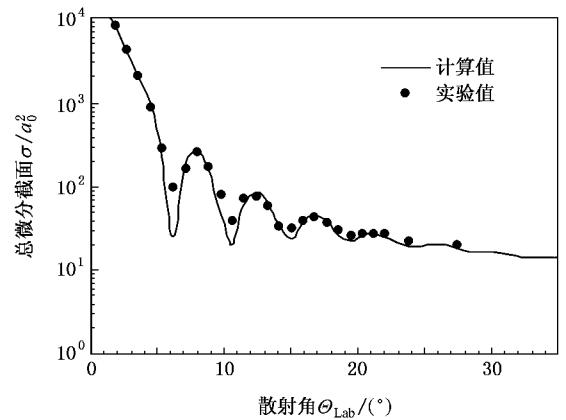


图 4 入射原子能量为 70.6 meV 时, 总微分截面随散
射角的变化

图 3、图 4 是用拟合势计算入射 He 原子能量分
别为 29.6, 70.6 meV 经质心坐标系散射角 θ_{CM} 与
实验室坐标系散射角 θ_{Lab} 变换^[19]后的总微分截面随

1) 计算的总微分截面的角分布与实验测量的总
微分截面的角分布从 0° 到 35° 具有相同的变化规律.

总微分截面的角分布在 0° 时最大, 散射角 θ_{Lab} 从 0° 到 30° , 总微分截面迅速减小并伴有衍射振荡现象, 而且角度越大振幅越小, 此后振荡逐渐消失; 在 30° 后, 总微分截面缓慢减小.

2) 计算总微分截面的各级振荡极小值和极大值位置与实验测量基本相符. 用拟合势计算能量分别为 29.6, 70.6 meV 的总微分截面一、二级振荡极小值位置分别为 $9.7^\circ, 15.9^\circ$ 和 $6.2^\circ, 10.6^\circ$, 实验的总微分截面一、二级振荡极小值位置分别为 $9.5^\circ, 15.0^\circ$ 和 $6.5^\circ, 10.5^\circ$; 计算的总微分截面的一、二级振荡极大值位置分别为 $11.5^\circ, 18.6^\circ$ 和 $7.9^\circ, 12.4^\circ$, 实验的总微分截面的一、二级振荡极大值位置分别为 $11.5^\circ, 17.5^\circ$ 和 $8.0^\circ, 12.2^\circ$. 比较后表明, 计算 70.6 meV 的总微分截面的一、二级振荡极小值和极大值位置与实验测量的位置符合更好.

3) 用拟合势计算 $E = 29.6$ meV 的总微分截面随实验室散射角 θ_{Lab} 的变化曲线, 在 $\theta_{\text{Lab}} = 4.5^\circ$ 时出现明显的彩虹 (rainbow) 现象, 总微分截面曲线有短暂平滑, 而 $E = 70.6$ meV 时, 彩虹现象不明显.

4) 用拟合势计算总微分截面的各级振荡幅度与实验结果进行比较后发现, 除总微分截面在一级振荡极小值稍小于实验值外, 其余的各级振荡幅度与实验值均符合较好. 比较 ESMSV 势、球型势和拟合势的散射振荡幅度从大到小次序为球型势、拟合势、ESMSV 势, 说明势阱深度差 $\Delta\epsilon$ 是影响散射振幅的主要因素.

通过以上计算与实验结果的比较, 经分析表明: 我们计算 He-NO 碰撞体系所用的密耦近似方法是可靠的, 采用从头计算的相互作用得到 He-NO 碰撞体系散射截面的各向异性势是可行的.

图 5 是用拟合势计算 He-NO 碰撞体系在入射 He 原子能量分别为 20.0, 29.6, 50.0, 70.6 meV 的总微分截面随散射角 θ_{CM} 的变化曲线. 从图 5 可以看到, 随着入射 He 原子能量的增加, 散射振荡的幅度逐渐减弱, 这与实验是一致的. 各级振荡的极小值和极大值的位置对应的散射角逐渐减小. 通过简单计算, 可得到在质心坐标系下入射 He 原子能量分别为 20.0, 29.6, 50.0, 70.6 meV, 总微分截面的各级振荡平均间隔 $\Delta\theta$ 分别约为 $8.7^\circ, 7.3^\circ, 5.7^\circ$ 和 5.0° , 符合以下的散射规律^[20]:

$$\Delta\theta \approx \frac{\pi\hbar}{\mu v_R \delta}.$$

这里 $\Delta\theta$ 为振荡平均间隔, μ 为体系的约化质量, v_R 为相对碰撞速度, δ 为势能零点位置. 随着入射 He 原子能量的增加, 各级振荡平均间隔 $\Delta\theta$ 逐渐减小.

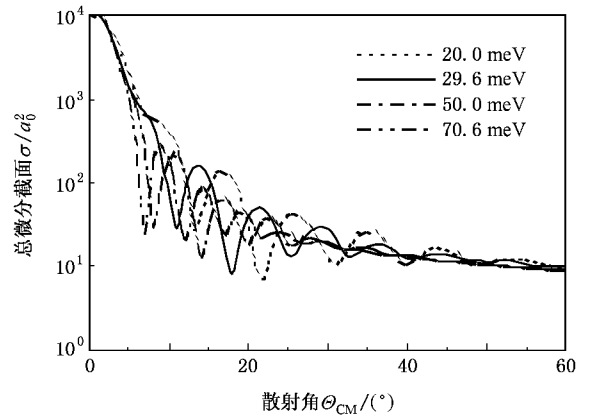


图 5 总微分截面在不同能量下的比较

图 6 是用拟合势计算得到的 He-NO 碰撞体系在入射 He 原子能量分别为 20.0, 29.6, 50.0, 70.6 meV 时弹性微分截面随散射角 θ_{CM} 的变化曲线. 从图 6 可以看出: 在明显的散射振荡区, 散射角 θ_{CM} 从 0° 到 45° , 随着入射 He 原子能量的增加, 弹性散射的振荡逐渐减弱; 当 $\theta_{\text{CM}} > 45^\circ$ 时, 弹性散射微分截面呈现依次排列, 能量越高, 弹性散射微分截面值越小.

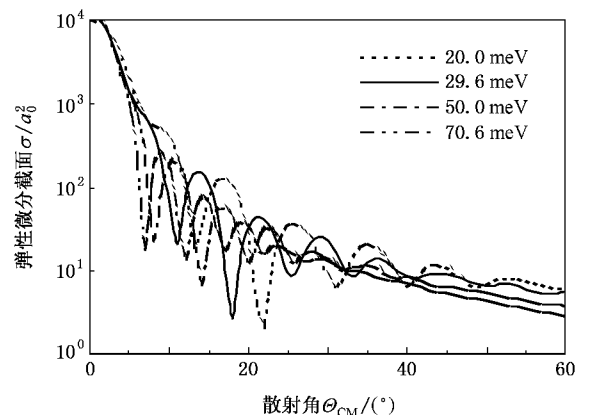


图 6 弹性微分截面在不同能量下的比较

图 7 是用拟合势计算 He-NO 碰撞体系在入射 He 原子能量分别为 20.0, 29.6, 50.0, 70.6 meV 的非弹性微分截面随散射角 θ_{CM} 的变化曲线. 从图 7 可以看出: $\theta_{\text{CM}} < 35^\circ$ 是明显的散射振荡区, 随着入射 He 原子能量的增加, 非弹性散射的振荡逐渐增强,

并且散射振荡的极大值位置逐渐减小;当 Θ_{CM} 在 35° — 60° 范围内,随着 Θ_{CM} 增加,非弹性散射振荡逐渐消失,微分截面曲线呈现按入射 He 原子能量依次排列,并且高能量的微分截面曲线有逐步减小的趋势,说明入射 He 原子能量越高,越有利于非弹性散射,并且非弹性散射振荡主要发生在小角区。

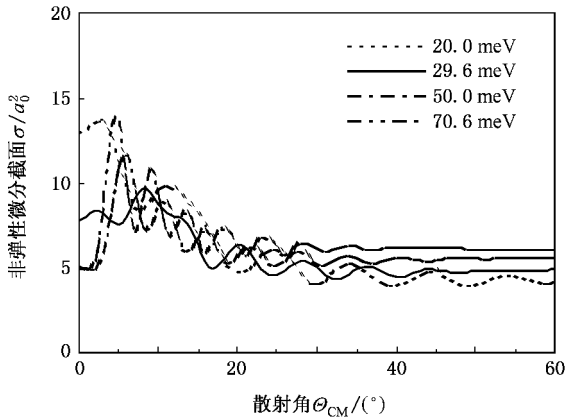


图7 非弹性微分截面在不同能量下的比较

5. 结 论

1) 用拟合势计算出的 He-NO 碰撞体系的微分截面的结果与实验结果符合很好. 这表明用 Huxley 势函数形式拟合的 He 原子与 NO 分子相互作用的势模型是可行的.

2) 利用碰撞体系分子间势的量子化学从头计算结果拟合势能参数,可解决势能参数难以确定的问题,对进一步深入研究原子与分子的相互作用机理有一定的参考价值.

3) 计算结果表明,对于 He-NO 碰撞体系,入射粒子的能量越高,散射振荡的幅度逐渐减弱,各级振荡的极小值和极大值位置对应的散射角逐渐减小,各级振荡间隔 $\Delta\Theta$ 也逐渐减小. 入射粒子能量越高,越有利于非弹性散射,且非弹性散射振荡主要发生小角区. 对非弹性散射截面的研究是全面探索原子与分子相互作用机理的重要途径.

[1] Scoles G 1988 *Atomic and Molecular Beam Methods* (Oxford: Oxford University)

[2] Hirschfelder J O, Curtiss C F, Bird R B 1954 *Molecular Theory of Gases and Liquids* (New York: Wiley)

[3] Zheng W X, Pu X M, Wang W Z et al 2003 *Acta Chim. Sin.* **61** 336 (in Chinese) [郑文旭、蒲雪梅、王伟周等 2003 化学学报 **61** 336]

[4] Gijbetsen A, Linnartz H, Rus G et al 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 224305

[5] de Lange M J L, Stolte S, Taatjes C A et al 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 11691

[6] Keil M, Slinkas J T, Kuppermann A 1979 *J. Chem. Phys.* **70** 541

[7] Beneventi L, Casavecchia P, Volpi G G 1986 *J. Chem. Phys.* **85** 7011

[8] Joswig H, Andresen P, Schinke R 1986 *J. Chem. Phys.* **85** 1904

[9] Meyer H 1995 *J. Chem. Phys.* **102** 3151

[10] Yang M, Alexander M H 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 6973

[11] Kłos J, Chalasinski G, Berry M T et al 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 2195

[12] Choi B H, Tang K T 1975 *J. Chem. Phys.* **63** 1775

[13] Yang X D 1992 *Theoretical Calculation and Program of Atomic and Molecular Collision* (Chengdu: University of Electronic Science and

Technology Press) (in Chinese) [杨向东 1992 原子和分子碰撞理论计算及程序 (成都: 电子科技大学出版社)]

[14] Yu C R, Huang S Z, Feng E Y et al 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2215 (in Chinese) [余春日、黄时中、凤尔银等 2006 物理学报 **55** 2215]

[15] Yu C R, Wang R K, Feng E Y et al 2006 *J. Sichuan University* (Nature Science Edition) **43** 160 (in Chinese) [余春日、汪荣凯、凤尔银等 2006 四川大学学报(自然科学版) **43** 160]

[16] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure* (IV) (New York: Van Nostrand Reinhold Company) p476

[17] Zhu Z H, Yu H G 1997 *Molecular Structures and Molecular Potential Energy Functions* (Beijing: Science Press) p103 (in Chinese) [朱正和、俞华根 1997 分子结构与分子势能函数(北京: 科学出版社) 第 103 页]

[18] Nielson G C, Parker G A, Park R T 1977 *J. Chem. Phys.* **66** 1396

[19] Zeng J Y 2004 *Quantum Mechanics* (3rd ed) (Beijing: Science Press) p708 (in Chinese) [曾谨言 2004 量子力学(第三版)(北京: 科学出版社) 第 708 页]

[20] Bernstein R B 1979 *Atom-Molecule Collision Theory: A Guide for the Experimentalist* (New York: A Division of Plenum Publishing Corporation) p33

Theoretical calculation of the differential cross section for He-NO collision system^{*}

Wang Rong-Kai^{1,2)} Linghu Rong-Feng¹⁾ Yang Xiang-Dong²⁾†

¹⁾ School of Physics and Chemistry, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China)

²⁾ Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

(Received 15 June 2006 ; revised manuscript received 30 November 2006)

Abstract

An anisotropic intermolecular potential of the He-NO complex has been obtained by utilizing the Huxley analytic function to fit the intermolecular energy data, which have been calculated at the theoretical level of the RCCSD(T)/aug-cc-pVTZ + bf. Then the total differential cross section, elastic differential cross section and inelastic differential cross section for collision between He atom and NO molecule have been calculated using close-coupling approximation. Finally, the law governing the change of the differential scattering cross section has been given. This study shows that the fitted anisotropic intermolecular potential not only possesses the advantage of a simpler function form but also offers a better description of the characteristic of interaction in He-NO system. At the same time, the difficult problem of determining the intermolecular potential parameters can be solved on the basis of the results of ab initio calculation for the collision systems. Therefore, the result obtained may be helpful for probing collision mechanism between atoms and molecules.

Keywords : anisotropic potential, potential parameters, close-coupling approximation, differential cross section

PACC : 3440, 3450

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10574096), the Doctoral Program Foundation of Institution of Higher Education of China (Grant No. 20050610010) and the Natural Science Foundation of Education Bureau of Guizhou Province, China (Grant No. 2005105).

† E-mail : xdyang@scu.edu.cn