

He-HI 复合物势能面及微分散射截面的理论研究^{*}

余春日¹⁾²⁾³⁾ 凤尔银²⁾ 程新路³⁾ 杨向东^{3)†}

1) 安庆师范学院物理与电气工程学院, 安庆 246011)

2) 安徽师范大学物理系, 芜湖 241000)

3) 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2006 年 12 月 11 日收到; 2007 年 3 月 16 日收到修改稿)

采用超分子单双迭代(包括非迭代三重激发)耦合簇理论 CCSD(T)方法和由键函数 3s3p2d1f 组成的大基组, 计算得到了基态 He-HI 复合物相互作用的全程势能面. 该势能面上存在 2 个势阱, 分别对应于线性 He-I-H 和 He-H-I 构型, 势阱深度分别为 4.473 和 2.996 meV, He 原子到 HI 分子质心的距离 R 分别为 0.363 和 0.442 nm. 使用 Barker, Fisher 和 Watts 提出的 BFW 势函数拟合计算得到的相互作用能数据, 获得了 He 原子与 HI 分子相互作用势的解析表达式. 在此基础上, 采用量子密耦(close-coupling)方法计算了 He-HI 体系在碰撞能量为 100 meV 时的微分散射截面, 并与 He-HX($X = F, Cl, Br$)体系 CCSD(T)势能面以及相同碰撞能量的微分截面进行比较, 印证了 He-HI 体系势能面的可靠性.

关键词: He-HI 复合物, 势能面, 微分散射截面

PACC: 3440, 3430, 3450E

1. 引言

稀有气体原子与卤化氢分子间的弱相互作用及其非弹性振转激发在化学反应动力学、化学激光和等离子体物理等领域中具有重要意义, 因而引起人们对实验和理论研究的持久兴趣^[1-5]. 计算闭壳层体系的相互作用能较成功的方法有两种: 对称匹配微扰理论(symmetry-adapted perturbation theory, 简记为 SAPT)^[6]和单双迭代(包括非迭代三重激发)耦合簇理论(single and double excitations coupled-cluster with a noniterative perturbation treatment of triple excitations, 简记为 CCSD(T))方法^[7]. 虽然 CCSD(T)方法计算量大, 但能更好地处理电子相关能, 因此被越来越多地用于研究范德瓦耳斯分子间的弱相互作用, 如 Gerrit 等^[8]用 CCSD(T)方法研究了 He-O₂ 的三维势能面, 李绛等^[9]研究了 Ne-HCl 的势能面, Prosmitti 等^[10]研究了 Ar-HI 的势能面, 所得结果均与实验光谱数据符合较好. 但迄今为止, 作者未见对 He-HI 体系势能面的相关文献报道. 基于以上考虑,

我们采用 CCSD(T)方法, 选择由原子中心高斯函数和高斯键函数组成的大基组, 计算了基态 He-HI 复合物的相互作用能, 得到了 He-HI 体系的全程势能面, 并用 Barker, Fisher 和 Watts 提出的 BFW 势函数^[2]拟合相互作用能数据, 获得了 He 原子与 HI 分子相互作用势的解析表达式. 在此基础上, 采用密耦方法计算了 He-HI 体系在碰撞能量为 100 meV 时的微分散射截面, 并与 He-HX($X = F, Cl, Br$)体系 CCSD(T)势能面以及相同碰撞能量的微分截面进行比较, 印证了 He-HI 体系势能面的可靠性. 本文的工作对该体系的实验研究能提供参考信息, 对进一步研究原子与分子碰撞机理有一定的借鉴作用.

2. He-HI 体系的相互作用势

2.1. 势能面的计算

本文对 He-HI 体系采用 CCSD(T)方法, 选择由原子中心高斯函数和高斯键函数组成的基组. 对 H 和 He 原子采用 augmented correlation-consistent

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10676025, 10574096) 高等学校博士学科点专项科研基金(批准号: 20050610010) 安徽省自然科学基金(批准号: 070416236) 安徽省教育厅自然科学基金(批准号: 2006KJ072A) 和安庆师范学院学科建设基金(批准号: 044-K06016000007) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: xdyang@scu.edu.cn

polarized valence triple-zeta (aug-cc-PVTZ) 基组 (对 H 原子: (6s3p2d) [(4s3p2d)], 对 He 原子: (7s3p2d) [(4s3p2d)]); 对 I 原子采用 augmented correlation-consistent polarized valence quadruple-zeta (aug-cc-PVQZ) 基组 (12s6p3d2f) [(5s4p3d2f)]. 同时在这个原子中心基组中引入了 (3s3p2d1f) 键函数 (3s 和 3p: $\alpha = 0.9, 0.3, 0.1, 2d: \alpha = 0.6, 0.2, 1f: \alpha = 0.3$)^[11], 键函数的中心在 He 和 HI 质心的连线上, 以 HI 分子的键长为直径作一圆, 该圆和 He-HI 质心连线有一个交点, 键函数中心就在该交点与 He 连线的中点上. 使用键函数可有效地减少高角动量极化函数的数目, 提高计算的效率.

在体系势能面的计算中采用 Jacobi 坐标 (R, θ) 来描述分子间的几何构型, 如图 1 所示. 图 1 中 R 为 He 原子到 HI 分子质心的距离, R 与 HI 分子轴间的夹角为 θ , $\theta = 0^\circ$ 对应于 I-H-He 线性构型. 计算中固定 HI 为平衡构型: $r(\text{I-H}) = 0.160902 \text{ nm}$ (在 CCSD(T)/aug-cc-PVQZ 理论水平下的优化值, 与实验键长 0.160916 nm ^[12] 符合很好, 相对误差为 8.7×10^{-5}), HI 的质心由 ¹²⁷I 和 ¹H 决定. 在实际计算时, 取 $0.2646 \text{ nm} \leq R \leq 1.3229 \text{ nm}$, 其中, 当 $0.2646 \text{ nm} \leq R < 0.5292 \text{ nm}$ 时, $\Delta R = 0.005292 - 0.015875 \text{ nm}$; 当 $0.5292 \text{ nm} \leq R \leq 1.3229 \text{ nm}$ 时, $\Delta R = 0.10584 \text{ nm}$. 角度 θ 在 $0^\circ - 180^\circ$ 范围内取 11 个值, 取值间隔 $\Delta\theta = 30^\circ$, 共计算了 384 个几何构型的势能点, 所有的从头计算均在 Gaussian 03 程序包中完成.

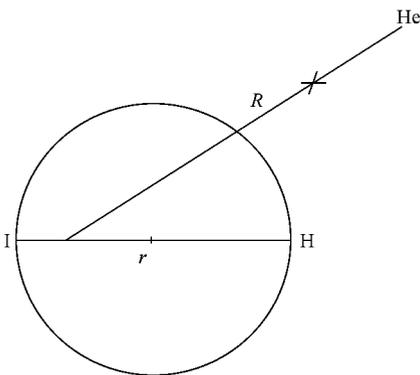


图 1 He-HI 体系相互作用的坐标系

在势能面的计算中, 采用标准的从头算超分子方法. 在给定的理论水平下, 相互作用能 V_{int} 可表达为

$$V_{\text{int}}(R, \theta) = E_{\text{He-HI}} - E_{\text{BSSE}} - E_{\text{He}} - E_{\text{HI}}, \quad (1)$$

其中 $E_{\text{He-HI}}$, E_{He} 和 E_{HI} 分别为 He-HI 复合物、单体 He

和 HI 的能量, E_{BSSE} 为校正能量, 为了消除基组重叠误差 (BSSE), 我们采用了 Boys 和 Bernardi^[13] 提出的均衡法 (counterpoise method).

2.2 解析势能函数

为方便动力学计算, 我们将从头算得到的离散势能点用最小二乘法拟合成一个解析势能函数 $V(R, \theta)$. 按通常做法, 将 $V(R, \theta)$ 用 Legendre 函数 $P_\lambda(\cos\theta)$ 展开成如下形式:

$$V(R, \theta) = \sum_{\lambda=0}^n V_\lambda(R) P_\lambda(\cos\theta). \quad (2)$$

用矩阵可表示为

$$\begin{pmatrix} V(R, \theta_1) \\ V(R, \theta_2) \\ V(R, \theta_3) \\ \vdots \\ V(R, \theta_i) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} P_0(\theta_1) & P_1(\theta_1) & P_2(\theta_1) & \dots & P_n(\theta_1) \\ P_0(\theta_2) & P_1(\theta_2) & P_2(\theta_2) & \dots & P_n(\theta_2) \\ P_0(\theta_3) & P_1(\theta_3) & P_2(\theta_3) & \dots & P_n(\theta_3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ P_0(\theta_i) & P_1(\theta_i) & P_2(\theta_i) & \dots & P_n(\theta_i) \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} V_0(R) \\ V_1(R) \\ V_2(R) \\ \vdots \\ V_n(R) \end{pmatrix}. \quad (3)$$

将 (3) 式左乘 P^{-1} , 即得

$$V_\lambda(R) = P^{-1} V(R, \theta), \quad (4)$$

不同 θ 方向上的势均采用 BFW 势函数形式^[2], 可表示为

$$V(R, \theta) = \epsilon \left[\exp(\alpha(1-x)) \sum_{n=0}^3 A_n (x-1)^n - \frac{C_6}{x^6 + \delta} - \frac{C_8}{x^8 + \delta} \right], \quad (5)$$

式中 $x = \frac{R}{R_m}$ (R_m 是势阱位置), ϵ 是势阱深度, $\alpha, A_0, A_1, A_2, A_3, C_6, C_8$ 和 δ 是拟合参数.

用 (5) 式拟合在 CCSD(T)/aug-cc-PVQZ 理论水平下计算的 He-HI 离散势能点, 得到基态 He-HI 体系在 11 个方向上的解析势能函数, 其中在 $\theta = 0^\circ, 90^\circ$ 和 180° 的 3 个方向上的势能曲线如图 2 所示, 拟合参数列于表 1. 由 (4) 式计算出径向势能点后, 用

(5) 式进行非线性最小二乘法拟合, 得到 11 个径向系数, 其中前 5 个径向系数 $V_\lambda(R)$ ($\lambda = 0, 1, 2, 3, 4$)

随 R 的变化关系如图 3 所示, 相应的拟合参数列于表 2.

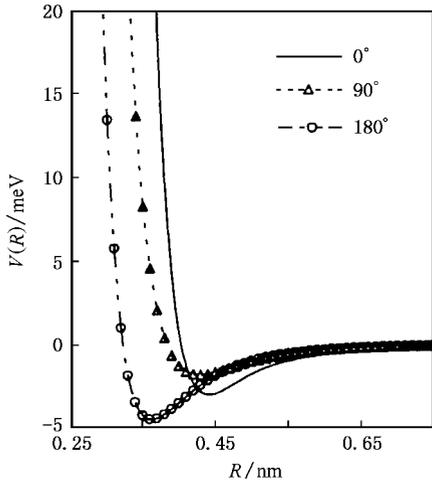


图 2 $\theta = 0^\circ, 90^\circ$ 和 180° 方向上的势能曲线

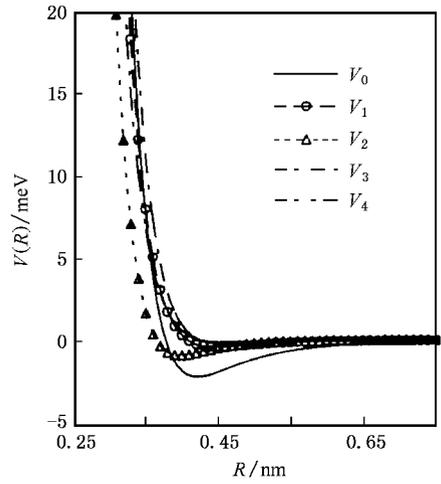


图 3 He-HI 拟合势能面的径向系数

表 1 He-HI 不同方向势能函数的拟合参数

$\theta(^{\circ})$	ϵ/meV	R_m/nm	α	A_0	A_1	A_2	A_3	C_6	C_8	δ
0	-2.9959	0.4416	13.0130	3.0257	15.3571	12.4996	0.2296	-3.9294	5.9597	0.0034
20	-2.9786	0.4339	11.5221	4.9675	15.5677	9.5980	0.0551	-4.9537	8.9192	0.0036
40	-2.8000	0.4173	10.8636	3.1145	10.4902	7.9222	1.3309	-3.3590	5.4732	0.0037
60	-2.2306	0.4192	10.6551	2.6970	8.9760	8.0688	0.2099	-3.2067	4.9022	0.0028
80	-1.8700	0.4276	10.9585	2.9010	9.8446	9.7348	0.1176	-3.4775	5.3726	0.0022
90	-1.7998	0.4291	9.6721	3.9741	9.9870	9.6006	0.9729	-2.7097	5.6216	0.0022
100	-1.8001	0.4287	10.9538	3.1238	10.2040	9.7548	0.1213	-3.6243	5.7414	0.0022
120	-1.9400	0.4208	10.3596	2.9604	8.6878	5.8666	0.1507	-3.2755	5.2328	0.0027
140	-2.4137	0.4022	6.5778	5.1328	-1.1509	2.5769	9.8900	-1.0978	5.2435	0.0039
160	-3.5317	0.3767	5.9556	5.0742	-5.3198	6.7589	0.4399	-1.5952	5.6964	0.0060
180	-4.4730	0.3627	6.0620	5.1231	-5.1910	6.7416	0.1027	-1.7762	5.9325	0.0078

表 2 He-HI 径向系数的拟合参数

系数	ϵ/meV	R_m/nm	α	A_0	A_1	A_2	A_3	C_6	C_8	δ
V_0	-2.1897	0.4220	14.2273	5.5813	26.9555	55.6157	42.8161	-7.2796	11.9335	0.0027
V_1	-0.3880	0.4480	12.7650	5.5804	22.4515	24.6245	8.4601	-6.2295	10.8346	0.0033
V_2	-0.8893	0.3980	10.9053	10.7578	29.8174	30.9684	31.5701	-5.4918	15.3490	0.0104
V_3	-0.1888	0.4620	15.3173	2.5297	13.6302	7.0254	-10.1940	-9.9977	11.5406	0.0038
V_4	-0.0804	0.4660	13.1770	10.9315	33.4327	-0.1680	-31.4272	-16.5689	26.6022	0.0021

图 4—图 8 是 He-HI 与 He-HX ($X = F, Cl, Br$) 体系 CCSD(T) 势径向系数^[4, 14, 15]的比较, 主要参数列于表 3, 其中 σ 为势能零点位置. 从图 4—图 8 和表 3 中可以清楚地看出: 各个径向系数对应的势阱

位置 R_m 和势能零点位置 σ 的值均随体系的增大而增大. 另外, 从在散射中起主要作用的球对称项 $V_0(R)$ 看, 随着体系的增大, 势阱深度 ϵ 呈现依次减小的态势.

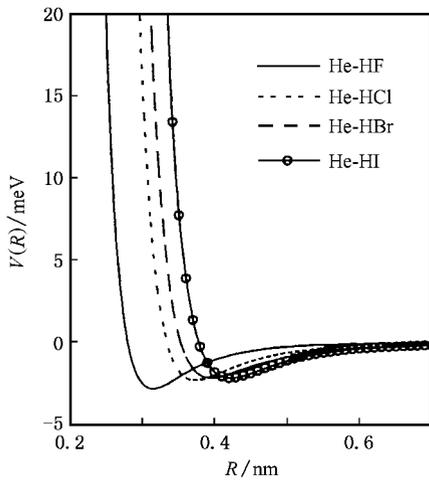


图 4 He-HX (X = F ,Cl ,Br ,I) 相互作用势径向系数 V_0 的比较

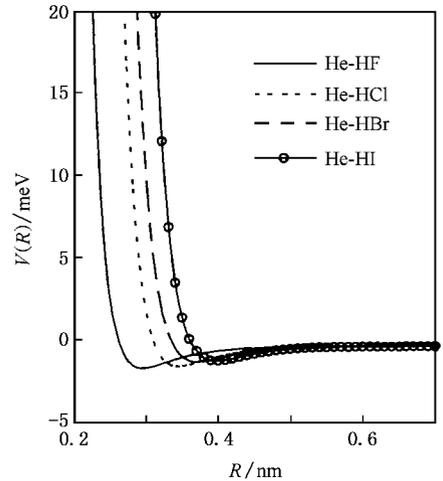


图 6 He-HX (X = F ,Cl ,Br ,I) 相互作用势径向系数 V_2 的比较

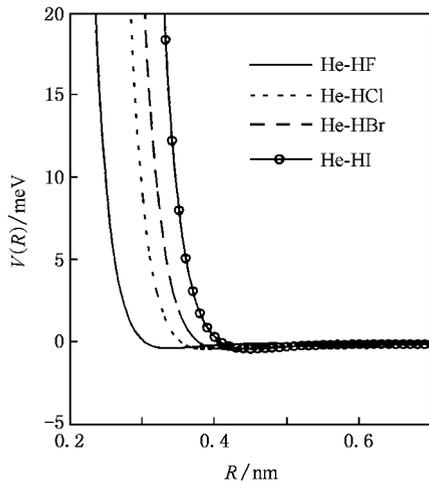


图 5 He-HX (X = F ,Cl ,Br ,I) 相互作用势径向系数 V_1 的比较

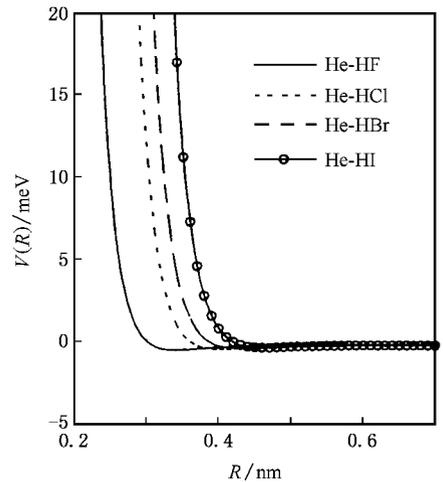


图 7 He-HX (X = F ,Cl ,Br ,I) 相互作用势径向系数 V_3 的比较

表 3 He-HX (X = F , Cl , Br , I) 体系相互作用势主要参数的比较

径向系数	主要参数	He-HF ^[14]	He-HCl ^[4]	He-HBr ^[15]	He-HI
V_0	R_m/nm	0.315	0.375	0.396	0.422
	ϵ/meV	-2.822	-2.321	-2.190	-2.190
	σ/nm	0.280	0.335	0.354	0.377
V_1	R_m/nm	0.338	0.391	0.418	0.448
	ϵ/meV	-0.363	-0.415	-0.437	-0.388
	σ/nm	0.305	0.355	0.380	0.409
V_2	R_m/nm	0.296	0.346	0.372	0.398
	ϵ/meV	-1.324	-1.224	-0.982	-0.889
	σ/nm	0.265	0.314	0.340	0.365
V_3	R_m/nm	0.339	0.404	0.431	0.462
	ϵ/meV	-0.335	-0.271	-0.222	-0.189
	σ/nm	0.306	0.369	0.395	0.428
V_4	R_m/nm	0.327	0.406	0.437	0.466
	ϵ/meV	-0.142	-0.042	-0.101	-0.080
	σ/nm	0.296	0.384	0.399	0.433

3. 微分散射截面的计算

为了检验本文拟合势的可靠性,我们计算了 He-HI 体系碰撞能量为 100 meV 时的微分散射截面,并与 He-HX (X = F , Cl , Br) 体系的微分截面进行比较.根据密耦方法^[16],碰撞过程 $A + BC(\nu_a, j_a) \rightarrow A + BC(\nu_\beta, j_\beta)$ 的微分散射截面可表示为

$$\frac{d\sigma_{\nu_a j_a \rightarrow \nu_\beta j_\beta}}{d\Omega} = \frac{1}{(2j_a + 1)k_a} \frac{k_\beta}{k_a} \times \sum_{M_a M_\beta} |f_{\nu_\beta j_\beta M_\beta, \nu_a j_a M_a}(\theta, \phi)|^2, \quad (6)$$

其中 ν_j 和 M 分别表示分子的振动量子数、转动量子数和转动量子数在空间固定坐标轴上的投影, k

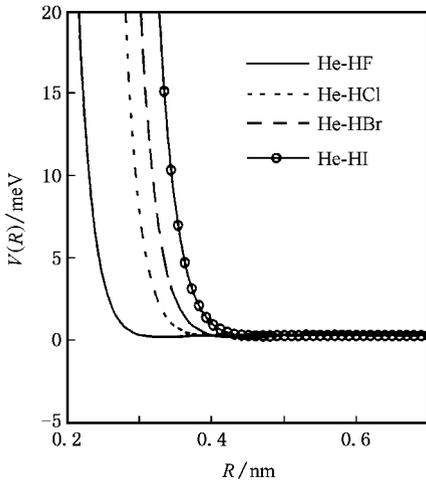


图 8 He-HX (X = F, Cl, Br, I) 相互作用势径向系数 V_4 的比较

表示波矢. 从初态 ($\nu_a j_a M_a$) 到终态 ($\nu_b j_b M_b$) 的散射振幅为

$$f_{\nu_b j_b M_b \leftarrow \nu_a j_a M_a}(\theta, \phi) = \left(\frac{4\pi}{k_a k_b} \right)^{1/2} \sum_{l_\beta} [2l_\beta + 1]^{1/2} A_{l_\beta}(\nu_a j_a M_a \rightarrow \nu_b j_b M_b) Y_{l_\beta M_a \rightarrow M_b}(\theta, \phi), \quad (7)$$

式中

$$A_{l_\beta}(\nu_a j_a M_a \rightarrow \nu_b j_b M_b) = \sum_J l_\beta M_a - M_{j_\beta} | J M_a T_{\nu_a j_a l_a \nu_b j_b l_b}^J |. \quad (8)$$

这里 l 表示轨道角量子数, J 表示总角动量量子数, $Y_{l_\beta M_a \rightarrow M_b}(\theta, \phi)$ 是球谐函数, $T_{\nu_a j_a l_a \nu_b j_b l_b}^J$ 是跃迁矩阵元.

图 9 是碰撞能量为 100 meV 时 He-HI 与 He-HX ($X = F, Cl, Br$) 体系 CCSD(T) 势^[4, 14, 15] 的总微分散射截面的比较. 从图 9 我们清楚地看到 4 个碰撞体系的总微分散射截面在总体形状及幅度方面显示出相同的变化趋势. 微分散射截面在散射角为 0° 时最大, 从 0° 到 30° 范围内迅速减小, 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, 散射截面缓慢减小直到最后收敛.

从图 9 还可以看出, 随着体系约化质量的增加, 散射的总微分散射截面依次增大. 这是因为相互作用势的势阱位置 R_m 和势能零点位置 σ 均随着体系约化质量的增大而增大 (见表 3), 同一入射原子散射的概率也就依次增加.

另外, 随着体系约化质量的增加, 小角振荡的振幅逐渐减小, 反映了碰撞体系相互作用的各向异性

越来越强. 同时, 随着体系约化质量的增加, 小角振荡次数呈现增加的趋势, 同一级振荡的极小值位置向左移动. He-HF 的各级振荡极小值位置依次为 $7^\circ, 12^\circ, 17^\circ, 22^\circ, 27^\circ$; He-HCl 为 $6^\circ, 10^\circ, 14^\circ, 18^\circ, 22^\circ, 26^\circ$; He-HBr 为 $5^\circ, 9^\circ, 13^\circ, 16^\circ, 20^\circ, 24^\circ$; He-HI 为 $4^\circ, 8^\circ, 12^\circ, 15^\circ, 19^\circ, 23^\circ, 26^\circ$. 各衍射振荡极小值位置遵从以下规律^[17]:

$$\sin \theta \approx \frac{n\pi\hbar}{\sigma\sqrt{2\mu E}}, \quad (9)$$

式中 θ 是振荡极小值对应的衍射角, μ 是体系的约化质量, E 是碰撞能量, σ 是势能面球对称项 $V_0(R)$ 的零点能位置.

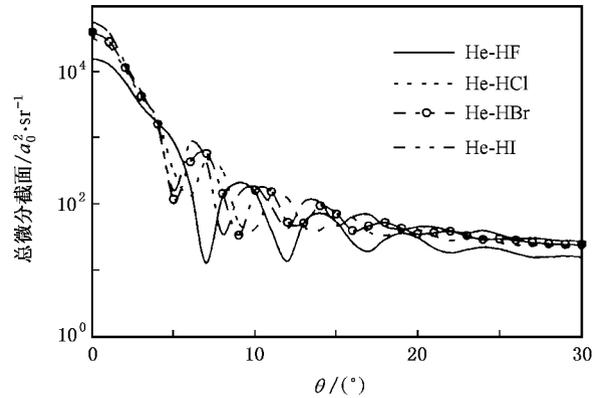


图 9 碰撞能量为 100 meV 时 He-HI 与 He-HX (X = F, Cl, Br) 体系总微分散射截面的比较

图 10—图 13 是碰撞能量为 100 meV 时 He-HI 与 He-HX ($X = F, Cl, Br$) 体系的弹性微分散射截面和总非弹性微分散射截面随散射角 θ 的变化曲线. 从图 10—图 13 中可见, 4 个碰撞体系的弹性截面和总非弹性截面也显示出相同的变化趋势. 在小角部分都是弹

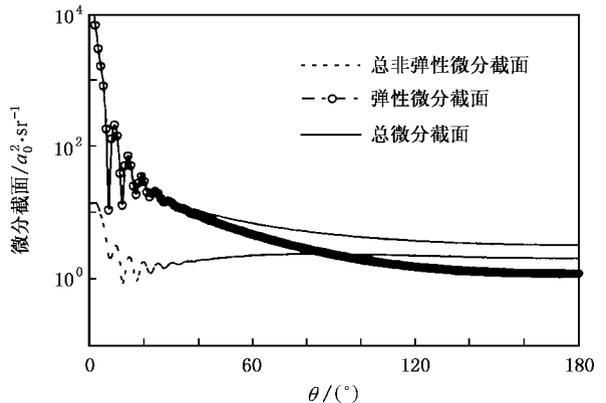


图 10 碰撞能量为 100 meV 时 He-HF 体系的弹性和非弹性微分散射截面

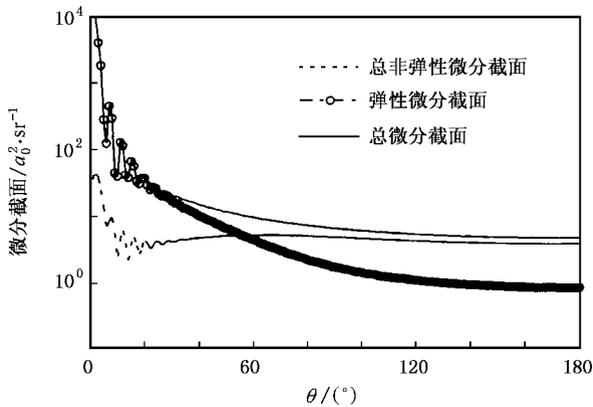


图 11 碰撞能量为 100 meV 时 He-HCl 体系的弹性和非弹性微分截面

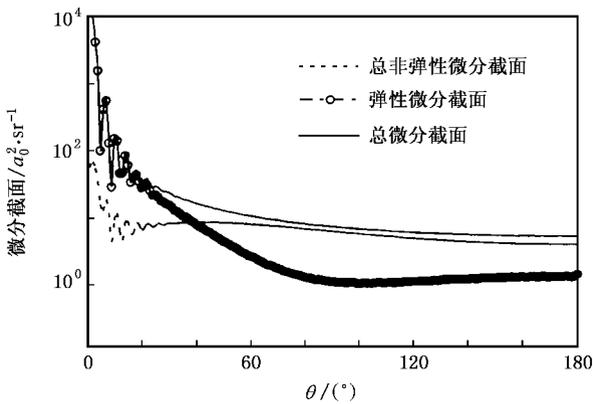


图 12 碰撞能量为 100 meV 时 He-HBr 体系的弹性和非弹性微分截面

性截面占主导地位,随着角度的增加,弹性截面振荡减小且振荡幅度逐步衰减,非弹性截面先振荡减小,振荡幅度也逐步衰减,然后缓慢增大;在大角部分非弹性截面大于弹性截面.对 He-HX ($X = F, Cl, Br$)

体系,当 θ 分别大于 $88^\circ, 55^\circ, 39^\circ$ 时非弹性截面大于弹性截面,而对 He-HI 体系,则当 $\theta > 30^\circ$ 时非弹性截面就大于弹性截面.这说明随着体系约化质量的增加,势能面的各向异性越来越强.

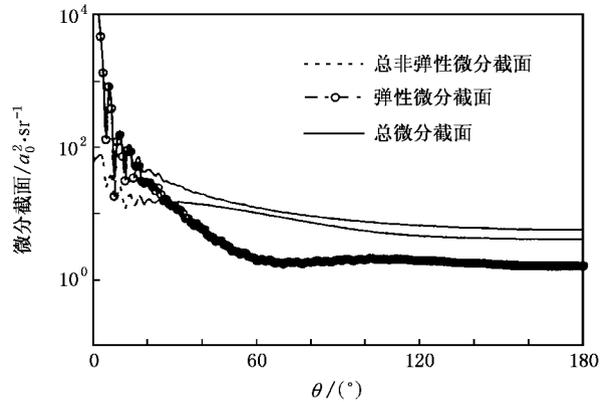


图 13 碰撞能量为 100 meV 时 He-HI 体系的弹性和非弹性微分截面

4. 结 论

采用 CCSD(T)方法和由键函数 $3s3p2d1f$ 组成的大基组,计算得到了基态 He-HI 复合物相互作用的全程势能面.研究表明:该势能面上存在 2 个势阱,较深的势阱在 $R_m = 0.363$ nm 处,阱深为 4.473 meV,对应于线性 He-I-H 构型;较浅的势阱在 $R_m = 0.442$ nm 处,阱深为 2.996 meV,对应于线性 He-H-I 构型.通过与 He-HX ($X = F, Cl, Br$) 体系的 CCSD(T) 势能面及微分散射截面的比较分析,印证了 He-HI 体系相互作用势能面的可靠性.研究结果对该体系的实验和进一步的理论研究有一定的借鉴作用.

- [1] Battaglia F, Gianturco F A, Palma A 1984 *J. Chem. Phys.* **80** 4997
- [2] Barker J A, Fisher R A, Watts R O 1971 *Mol. Phys.* **21** 657
- [3] Jiang G, Xie H P, Tan M L, Zhu Z H 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 665 (in Chinese) [蒋刚, 谢洪平, 谭明亮, 朱正和 2000 物理学报 **49** 665]
- [4] Yu C R, Huang S Z, Feng E Y, Wang R K, Cheng X L, Yang X D 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2215 (in Chinese) [余春日, 黄时中, 凤尔银, 汪荣凯, 程新路, 杨向东 2006 物理学报 **55** 2215]
- [5] Yu C R, Feng E Y, Wang R K, Cheng X D 2006 *Chin. Phys.* **15** 2571

- [6] Moszynski R, Wormer P E S, Jezierski B, Avoird A 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 2811
- [7] Zhang Y, Shi H Y, Wang W Z 2001 *Acta Phys. Chim. Sin.* **17** 1013 (in Chinese) [张愚, 史鸿运, 王伟周 2001 物理化学学报 **17** 1013]
- [8] Gerrit G C, Lzabeka S M 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9562
- [9] Li J, Zhu H, Xie D Q, Yan G S 2003 *Chem. J. Chin. Univ.* **24** 686 (in Chinese) [李缙, 朱华, 谢代前, 鄢国森 2003 高等学校化学学报 **24** 686]
- [10] Prosmiri R, Lopez L S, Garca V A 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 6471
- [11] Tao F M, Pan L G 1995 *Sci. China B* **25** 1016

- [12] Huber K P , Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure IV : Constant of Diatomic Molecules* (New York : Van Nostrand Reinhold Company) p325
- [13] Boys S F , Bernardi F 1970 *Mol. Phys.* **19** 553
- [14] Yu C R , Wang R K , Cheng X L , Yang X D 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2577 (in Chinese) [余春日、汪荣凯、程新路、杨向东 2007 物理学报 **56** 2577]
- [15] Yu C R 2006 *J. At. Mol. Phys.* **23** 310 (in Chinese) [余春日 2006 原子与分子物理学报 **23** 310]
- [16] Choi B H , Tang K T 1975 *J. Chem. Phys.* **63** 1775
- [17] Bernstein R B 1979 *Atom-Molecule Collision Theory : A Guide for the Experimentalist* (New York : Plenum Press) p33

Theoretical study of the potential energy surface and differential scattering cross sections of He-HI complex^{*}

Yu Chun-Ri¹⁾²⁾³⁾ Feng Er-Yin²⁾ Cheng Xin-Lu³⁾ Yang Xiang-Dong^{3)†}

1) *School of Physics and Electric Engineering ,Anqing Teachers College ,Anqing 246011 ,China*

2) *Department of Physics ,Anhui Normal University , Wuhu 241000 ,China*

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

(Received 11 December 2006 ; revised manuscript received 16 March 2007)

Abstract

The intermolecular potential energy surface for He-HI complex has been first calculated by employing supermolecule method and the single and double excitation coupled-cluster with a noniterative perturbation treatment of triple excitation CCSD(T) approach using a large basis set containing the bond function set 3s3p2d1f. The potential energy surface has two potential wells. The global minimum with a well depth of 4.473 meV has been found for the linear He-I-H configuration with R , the distance of the He atom and the center of mass of the HI molecule, of 0.363 nm. In addition to the global minimum, there is a second minimum corresponding to the linear He-H-I configuration with a well depth of 2.996 meV and R of 0.442 nm. Then the analytic expression of the interaction potential for the He-HI complex of the ground state has been obtained by utilizing the Barker potential-type analytic function to fit the calculated intermolecular energy data. On the basis of the above results, the differential scattering cross sections (DCS) at the energy of 100 meV for collision between He atom and HI molecule have been calculated using the quantum close-coupling method. Finally, the validity of the potential energy surface of the He-HI system has been verified by comparing it with the CCSD(T) potential energy surface of the He-HX ($X = F, Cl, Br$) systems and by comparing their DCS at the same collision energy.

Keywords : He-HI complex , potential energy surface , differential scattering cross sections

PACC : 3440 , 3430 , 3450E

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10676025 , 10574096) , the Doctoral Program Foundation of Institute of Higher Education of China (Grant No. 20050610010) , the Natural Science Foundation of Anhui Province , China (Grant No. 070416236) , the Natural Science Foundation of the Education Bureau of Anhui Province , China (Grant No. 2006KJ072A) and the Discipline Foundation of Anqing Teachers College , China (Grant No. 044-K06016000007) .

[†] Corresponding author. E-mail : xdyang@scu.edu.cn