

用振动密耦合方法研究低能电子与 N_2 分子 碰撞的振动激发微分散射截面*

戴 伟^{1)‡} 冯 灏^{3)‡} 孙卫国^{1)‡} 唐永建²⁾ 申 立¹⁾ 于江周¹⁾

1) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

2) (中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

3) (四川大学物理科学与技术学院, 成都 610065)

(2006 年 11 月 13 日收到, 2006 年 12 月 11 日收到修改稿)

采用振动密耦合方法, 分别应用球高斯分布极化势和优于绝热极化势, 及基于量子力学从头计算的静电、交换势, 得到入射电子能量 2.40 eV 时 $0 \rightarrow 2$ 和 $0 \rightarrow 3$ 的振动激发微分散射截面, 与目前优秀的实验值比较, 获得了满意的结果, 并从理论上分析了整个计算过程中可能影响微分散射截面精度的主要物理因素.

关键词: 分子碰撞, 微分散射截面, 振动激发, 相互作用势

PACC: 3400, 3490

1. 引 言

研究电子分子相互作用, 是揭示物质内部结构的主要途径之一. 低能电子与 N_2 分子碰撞的微分散射截面, 反映了入射电子和靶分子(N_2)相互作用的概率信息, 在大气物理、固体物理、化学物理、气体放电装置、激光动力学的模拟过程、航天力学等高科技领域有很重要的应用价值^[1-5], 多年来一直是理论与实验物理学家研究电子与分子碰撞动力学的一个典型分子模型. 比较有代表性的理论研究有 Huo 等人的 Schwinger 方法计算^[6,7], Weatherford 和 Temkin 的杂化理论计算^[8], Gillan 等人的 R 矩阵方法计算^[9], Dube 和 Herzenberg 的飞镖模型计算^[10], Morrison 和 Saha 等人的密耦合方法计算^[11-13].

关于电子与分子散射的理论研究, 很大程度上都可归结为寻求合理的相互作用势. 相互作用势是传递能量以及引起分子体系激发的本质原因, 一般包括静电势、交换势和极化势三个部分, 其中静电势来自电子与未变形的分子电荷分布之间的库仑相互作用, 交换势来自于体系反对称化波函数的要求, 极

化势描述了低能碰撞时散射体系在近距离的多电子相关效应和远距离的诱导极化效应. 从密耦合的观点来看, 极化势是分子电子在散射过程中被入射电子极化的结果. 从散射碰撞的机理看, 由于入射电子的存在, 分子体系的波函数会发生畸变, 变形后的分子体系能量低于未被极化的体系, 这将给电子与分子的相互作用势产生一个附加的吸引项, 通常称之为极化势能.

本文分别应用球高斯分布极化势和优于绝热极化势, 及基于量子力学从头计算的静电势和交换势, 运用振动密耦合方法, 得到入射电子能量 2.40 eV 处 $0 \rightarrow 2$ 和 $0 \rightarrow 3$ 激发时的微分散射截面. $0 \rightarrow 2$ 和 $0 \rightarrow 3$ 振动通道的微分散射截面在以前的理论研究中, 有关报道并不多见, 主要难度在于随着末态振动量子数的增加, 所得到的微分散射截面很难收敛. 本文从理论上分析整个计算过程中可能影响截面精度的主要物理因素, 通过对分波及振动态的合理调节, 最终得到了收敛的微分散射截面.

2. 理论方法

从非相对论薛定谔方程出发, 采用振动密耦合

* 国家自然科学基金(批准号: 10504022)和教育部基金资助的课题.

† E-mail: ddsteed@163.com

‡ E-mail: weiguosun@x263.net

方法和“固定核取向(FNO)”近似,可得到体心坐标系下电子与分子碰撞的径向运动方程^[14]

$$\left[\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{2r^2} - V_{vl}^A(r) + \frac{1}{2} k_v^2 \right] u_{vl}^A(r) = \sum_{v' l' \neq v l} [V_{vl}^A(r) u_{v'l'}^A(r)], \quad (1)$$

其中

$$\frac{1}{2} k_v^2 = \frac{1}{2} k_0^2 - (\epsilon_v - \epsilon_0), \quad (2)$$

这里 $\frac{1}{2} k_0^2$ 是入射时的电子能量, $\frac{1}{2} k_v^2$ 是出射时的电子能量, ϵ_v 是氮气分子处于第 v 振动量子数的振动能级, ϵ_0 是基态振动能级.

耦合势能项如下:

$$V_{vl}^A(r) = \langle v l | \Delta | V_{\text{tot}}(r, R) | v' l' \rangle \Delta_{Rr}. \quad (3)$$

本文总的相互作用势能 $V_{\text{tot}}(r, R)$ 包括静电势、交换势和极化势三个部分,把它们作单中心展开如下^[15,16]:

$$V_{\text{tot}}(r, R) = V_{\text{st}} + V_{\text{ex}} + V_{\text{cp}} = \sum_{\lambda=0}^{\infty} V_{\lambda}(r, R) P_{\lambda}(\cos\theta_e), \quad (4)$$

其中 V_{st} 表示入射电子与未变形的分子电荷分布之间的库仑相互作用; V_{ex} 表示交换势能,本文采用可调自由电子气交换势(TFEGE)模型得到; V_{cp} 表示关联极化势能,本文分别应用球高斯分布极化势(DSG)和优于绝热极化势(BTAD)得到.

振动耦合相互作用势能用 Legendre 多项式展开如下:

$$V_{vl}^A(r) = \sum_{\lambda=0}^{\lambda_{\text{max}}} g_{\lambda}(l l'; \Delta) \omega_{v' v}^{\lambda}(r), \quad (5)$$

其中 $g_{\lambda}(l l'; \Delta)$ 为角度耦合系数, $\omega_{v' v}^{\lambda}(r)$ 为径向振动散射耦合势,表达式分别如下:

$$g_{\lambda}(l l'; \Delta) = \left[\frac{2l' + 1}{2l + 1} \right]^{1/2} \langle l \lambda | \Delta 0 \rangle \langle l' \lambda | 0 0 \rangle, \quad (6)$$

$$\omega_{v' v}^{\lambda}(r) \equiv \langle \varphi_v | v_{\lambda} | \varphi_{v'} \rangle = \int_0^{\infty} \varphi_v^*(R) v_{\lambda}(r, R) \varphi_{v'}(R) dR. \quad (7)$$

借助边界条件,由(1)式得到 K 散射矩阵

$$K_{v' v}^A = - \frac{2}{\sqrt{k_v k_0}} \sum_{v'} \int_0^{\infty} \hat{j}_l(k_v r) \times V_{v' v}^A(r) u_{v' v}^A(r) dr. \quad (8)$$

散射矩阵 S , T , K 有如下关系:

$$S^A = 1 + 2iT^A = (1 + iK^A)(1 - iK^A)^{-1}. \quad (9)$$

散射振幅可由 T 矩阵表示如下:

$$f_{v' v_0}(\hat{r}) = \frac{4\pi}{\sqrt{k_0 k_0}} \sum_{l=0}^{l_{\text{max}}} \sum_{l_0=0}^{l_{\text{max}}} \sum_{\Lambda=-l}^l i^{l_0-l} Y_l^{\Lambda}(\hat{k}_v) \times T_{v' v_0 l_0}^A Y_{l_0}^{A*}(\hat{k}_0). \quad (10)$$

由于采用了固定核近似,为了将理论和实验相比较,还需要把所有分子的取向作平均,得到微分散射截面表达式

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{v_0 \rightarrow v} \equiv \frac{1}{4\pi k_0^2} \int |f_{v' v_0}(\hat{r})|^2 d\hat{R}. \quad (11)$$

直接将(10)式代入(11)式,再利用球谐函数的正交归一性,最终可以得到微分散射截面的 Legendre 展开式

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{v_0 \rightarrow v} \equiv \frac{1}{4k_0^2} \sum_{L=0}^{L_{\text{max}}} B_L(v_0 \rightarrow v) P_L(\cos\theta') \quad (12)$$

其中, θ' 是实验室坐标系下的散射角.系数 $B_L(v_0 \rightarrow v)$ 与角度无关,具体表达式如下:

$$B_L(v_0 \rightarrow v) = \sum_{\Lambda \bar{\Lambda}} \sum_{l l'} \sum_{l_0 \bar{l}_0} d_L(l l_0, \bar{l} \bar{l}_0; \Lambda, \bar{\Lambda}) \times T_{v' v_0 l_0}^A T_{v' v_0 \bar{l}_0}^{A*}, \quad (13)$$

其中 $T_{v' v_0 l_0}^A$ 为振动散射的 T 矩阵元, $d_L(l l_0, \bar{l} \bar{l}_0; \Lambda \bar{\Lambda})$ 为角动量耦合系数,可如下表示:

$$d_L(l l_0, \bar{l} \bar{l}_0; \Lambda \bar{\Lambda}) = i^{l_0-l-\bar{l}_0} \frac{1}{2L+1} \times [(2l+1)(2\bar{l}+1)(2l_0+1)(2\bar{l}_0+1)]^{1/2} \times C(l \bar{l} L \lambda \rho) C(l \bar{l} L \Lambda, -\bar{\Lambda}), \quad (14)$$

其中 C 是 Clebsch-Gordan 系数.

3. 计算过程中影响微分散射截面的主要物理因素

3.1. 振动态数目对微分散射截面的影响

耦合势能是总的相互作用势通过散射波函数耦合得到的,而散射波函数是通过核的振动波函数以及角动量分量展开得到的,核的振动波函数是否包含了分子体系所有的振动信息是计算结果收敛的关键所在,但同时兼顾消耗计算资源与截面精度的要求,我们选取的振动波函数往往只包含了分子的部

分振动信息,核的振动态数目在一定程度上影响了散射截面的计算精度.

表 1 部分散射通道阈值能量列表

振动末态 ν'	振动初态 ν		
	0	1	2
0	0.00000	-0.28866	-0.57382
1	0.28865	0.00000	-0.28516
2	0.57381	0.28515	0.00000
3	0.85548	0.56682	0.28166
4	1.13365	0.84498	0.55982
5	1.40830	1.11963	0.83447
6	1.67946	1.39079	1.10563
7	1.94712	1.65845	1.37329
8	2.21127	1.92260	1.63744
9	2.47192	2.18325	1.89809
10	2.72908	2.44041	2.15525
11	2.98273	2.69406	2.40890
12	3.23288	2.94421	2.65905
13	3.47953	3.19086	2.90570
14	3.72268	3.43401	3.14885
15	3.96233	3.67366	3.38850
16	4.19847	3.90980	3.62464
17	4.43112	4.14245	3.85729
18	4.66027	4.37160	4.08644
19	4.88591	4.59724	4.31208
20	5.10805	4.81938	4.53422
21	5.32669	5.03802	4.75286
22	5.54184	5.25317	4.96801
23	5.75348	5.46481	5.17965
24	5.96161	5.67294	5.38778

注:从振动初态 ν 到振动末态 ν' 需要的阈值能量单位为 eV.

表 1 列出不同的散射通道所需要的阈值能量,其中振动态激发跃迁为 $1 \rightarrow 0$, $2 \rightarrow 0$ 和 $2 \rightarrow 1$ 时,所需要的入射电子能量为负,表示此时不需要外界提供能量,甚至自身放出能量,也可以使电子振动跃迁发生,对应的物理现象为分子电子振动态的退激发,这

显然是不需要外界提供能量而可以自发完成的.当入射电子能量较低时,分子开放的振动通道也较少,较少的振动波函数可以很好地描述分子的振动状态,随着入射电子能量的增大,氮分子振动跃迁可以朝着更高的振动量子数进行,散射通道开放得更多,要求振动态的数目也就相应更多.不同振动态之间的相互影响对散射截面十分敏感,较少的振动波函数无法充分描述分子的振动信息,造成计算截面的不合理;只有增加振动波函数数目,使得波函数能够充分描述分子振动,才可以得到收敛的散射截面.

图 1 和图 2 中,我们固定分波 $nl = 18$,分别取振动态 $n\nu = 16, 18, 20$.计算结果表明,对于入射电子能量 2.40 eV,20 个振动态足够保证最后散射截面的收敛,它们几乎重合在一起.

物理意义上,2.40 eV 不足以使基态氮分子的振动状态跃迁到 $\nu = 20$,由表 1 可以看出,如果入射电子能量大于 5.10805 eV,此时完全可能激发基态氮分子振动跃迁到 $\nu = 21$,20 个振动态是不能真实反映振动跃迁过程的.因此,入射电子的能量较大时(甚至远远大于电子与散射中心相互作用势能),分子会发生离解,振动密耦合方法将不再适用,关于中、高能电子与 N_2 分子散射截面^[17-19]的计算,利用可加性规则可以得到.但对于本文研究的 2.40 eV,20 个振动态足够保证最后散射截面的收敛了.

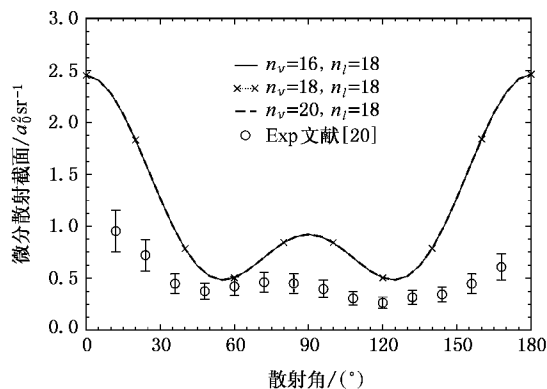


图 1 2.40 eV 入射电子与 N_2 分子碰撞的 $(0 \rightarrow 2)$ 振动微分散射截面(振动态收敛性分析)

3.2. 分波数目对微分散射截面的影响

耦合势能是总的相互作用势通过散射波函数耦合得到的,而散射波函数是通过核的振动波函数以及入射电子的角动量分量展开得到的,角动量展开的程度,即分波的数目在一定程度上也影响计算的

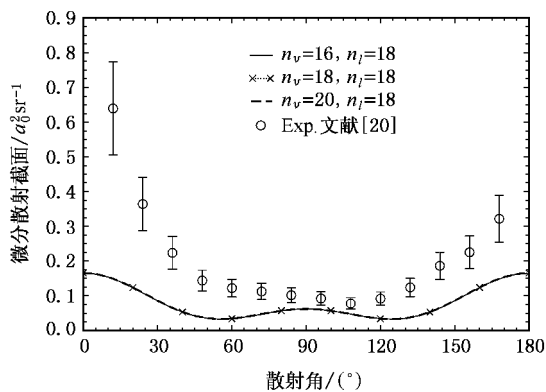


图2 2.40 eV 入射电子与 N_2 分子碰撞的(0→3)振动微分散射截面(振动态收敛性分析)

精度。

不同的对称性,对于分波的要求各有不同,对于 Π_g 对称性,全程能量区间中对于分波数目要求不是很高,当采用 18 个分波时,可以保证 BTAD 和 DSG 极化势计算得到的散射截面收敛。

从总截面的角度考虑,在高振动激发散射时, Π_u , Σ_g 和 Σ_u 对称性的散射截面数值相当小,其数量级远远小于同一振动跃迁通道 Π_g 对称性截面数值,即 Π_u , Σ_g 和 Σ_u 对称性的截面数值,对总截面的贡献几乎不大,是可以忽略的。因此, Π_g 对称性的截面收敛与否对于总截面的收敛起到举足轻重的影响。

由图 3 和图 4 可以看出,分波 $nl = 18$ 时,总截面是达到收敛精度要求的,除了在小角度和大角度区域有微弱不重合现象,其他区域收敛得相当好。值得注意的是,在我们以前的研究中,对于低能电子散射 $0 \rightarrow 0$, $0 \rightarrow 1$ 振动跃迁通道,11 个分波基本可以保

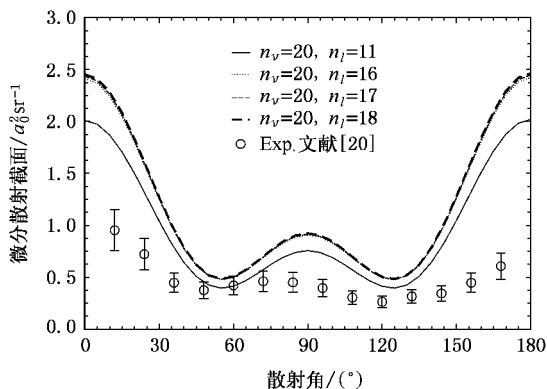


图3 2.40 eV 入射电子与 N_2 分子碰撞的(0→2)振动微分散射截面(分波收敛性分析)

证散射截面收敛,但是,本文在研究 $0 \rightarrow 2$, $0 \rightarrow 3$ 振动跃迁通道时发现, $nl = 18$ 与 $nl = 11$ 时计算出的微分散射截面还是有一定差距,必须要更多的分波才能够保证高振动激发散射的微分散射截面收敛。

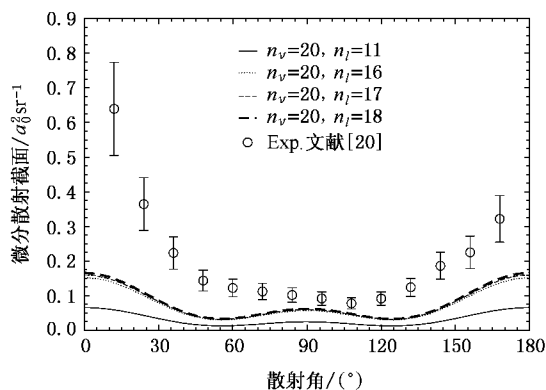


图4 2.40 eV 入射电子与 N_2 分子碰撞的(0→3)振动微分散射截面(分波收敛性分析)

3.3. 相互作用势对微分散射截面的影响

对于势能的计算,静电势,TFEGE 以及 BTAD, DSG 都要利用分子基态的电子波函数和电荷密度来求得。实际计算中,首先计算 14 个不同核间距 R (单位为 a_0) 的波函数 1.60, 1.70, 1.80, 1.85, 1.90, 1.95, 2.00, 2.02, 2.068, 2.10, 2.20, 2.30, 2.40, 2.50; 然后分别计算不同核间距时的相互作用势能项;最后通过数值积分,利用体系的振动波函数,得到耦合势能项。

势能是引起分子体系激发的本质原因,它是否能准确反映分子真实体系的相互作用,对最后微分散射截面的精度有不可忽略的影响,我们必须选择物理图像清晰,物理意义明确的势能模型。本文使用可调的自由电子气交换势能,极化势能分别采用了优于 BTAD 和 DSG。

当入射电子远离分子体系时,BTAD 极化势和 DSG 极化势之间的差别很小,都逐渐趋近于零。当入射电子靠近分子体系中心时,BTAD 和 DSG 极化势变化比较平缓。由于此时入射电子已经进入分子电子云范围中,它与束缚态电子之间的不可分辨性导致绝热近似失效。因此,绝热极化势不再适用,BTAD 和 DSG 极化势比较好地反映了这种非绝热效应。

图 5 和图 6 中,我们分别用 BTAD 和 DSG 极化势得到的微分散射截面与实验进行对比。比较结果表明,

不同的势能模型,得到的微分散射截面有一定的差别.尽管我们认为,在物理图像上 DSG 比 BTAD 优越,但由于在计算交换势的过程中存在可调参数,对总的相互作用势能有显著影响,为直接比较 BTAD 和 DSG 极化势带来麻烦,故 DSG 和 BTAD 孰优孰劣,有待进一步研究.我们期待严格交换势能探索的成功,避免可调参数带来非物理的结果.

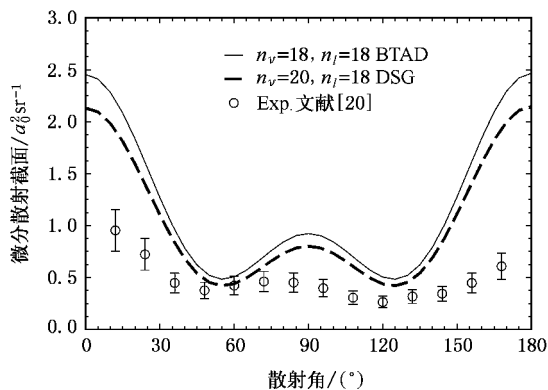


图 5 2.40 eV 入射电子与 N_2 分子碰撞的(0→2)振动微分散射截面(BTAD 和 DSG 极化势模型的对比)

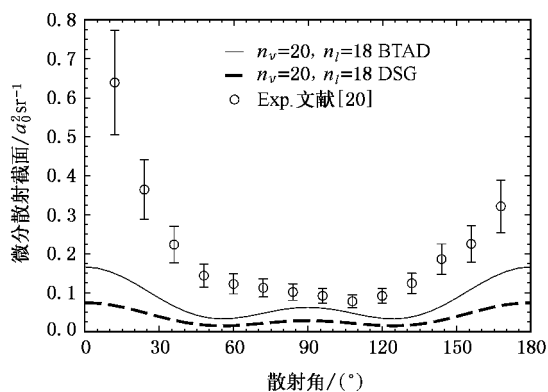


图 6 2.40 eV 入射电子与 N_2 分子碰撞的(0→3)振动微分散射截面(BTAD 和 DSG 极化势模型的对比)

4. 结 论

我们运用从头计算方法计算了低能电子与 N_2 分子体系之间的静电势能、BTAD 极化势和 DSG 极化势,以及对应的 TFEGE. 并采用 Morse 振动波函数计算了耦合相互作用势能. 在此基础上运用振动密耦合方法,计算了入射电子能量 2.40 eV 处 0→2 和 0→3 振动激发时的微分散射截面,并与目前优秀的实验值^[20]进行比较,获得了较满意的结果. 根据我们的理论计算,对于低能电子与 N_2 分子的振动激发散射可以得出以下几点结论:

1. 势能是引起分子体系激发的本质原因,它是否能准确反映分子真实体系的相互作用,对最后微分散射截面的精度有不可忽略的影响. 比较结果表明,不同的势能模型,得到的微分散射截面有一定的差别,尽管我们认为,在物理图像上 DSG 比 BTAD 优越,但由于在计算交换势的过程中存在可调参数,故 DSG 和 BTAD 孰优孰劣,有待进一步研究.

2. 耦合势能是总的相互作用势通过散射波函数耦合得到的,而散射波函数是通过核的振动波函数以及入射电子的角动量分量展开得到的,核的振动波函数是否包含分子体系足够的振动信息是计算结果收敛的关键所在,同时,角动量展开的程度,即分波的数目在一定程度上也影响计算的精度. 我们的研究认为,对于小于 5 eV 入射能量的高振动激发散射, $m_v = 20, m_l = 18$ 是满足收敛精度要求的.

期待程序上实现严格交换势能的计算,避免可调参数带来非物理的结果,寻求更精确的指数形式来改进 DSG 极化势模型,将 DSG 极化势模型推广到其他多原子分子体系,采用更全面的体系波函数,这些都是今后的研究方向.

[1] Liu X M, Shemansky D E, Ciocca M, Kanik I, Ajello J M 2005 *American Astronomical Society* **623** 1
 [2] Tyte D C 1970 *Adv. Quantum Electron.* **1** 129
 [3] Haas R A 1973 *Phys. Rev. A* **8** 1017
 [4] Schulz G J 1976 *Principles of Laser Plasmas* (New York: Wiley) Chap. 2
 [5] Phelps A V 1979 *Electron-Molecule Scattering* (New York: Wiley-Interscience) Chap. 2

[6] Huo W M, Mckoy V, Lima M A P 1986 *Progress in Astronautics and Aeronautics* **103** 152
 [7] Huo W M, Gibson T L, Lima M A P 1987 *Phys. Rev. A* **36** 1642
 [8] Weatherford C A, Tenkin A 1994 *Phys. Rev. A* **49** 2580
 [9] Gillan C J, Nagy O, Burke P G 1987 *J. Phys. B: At Mol. Phys.* **20** 4858
 [10] Dube L, Herzenberg A 1979 *Phys. Rev. A* **20** 194
 [11] Morrison M A, Saha B C 1986 *Phys. Rev. A* **34** 2796

- [12] Sun W G , Morrison M A , Isaacs W A *et al* 1995 *Phys. Rev. A* **52** 1229
- [13] Feng H , Sun W G , Morrison M A 2003 *Phys. Rev. A* **68** 062709
- [14] Morrison M A , Sun Weiguo 1995 *Computational Methods for Electron-Molecule Collisions* (New York : Plenum) Chap. 6
- [15] Lane N F 1980 *Rev. Mod. Phys.* **52** 29
- [16] Morrison M A 1983 *J. Phys.* **36** 239
- [17] Xing S L , Xu K Z , Chen X J , Yang B X , Wang Y G , Pang W N , Zhang F , Shi Q C 1994 *Acta Phys. Sin.* **43** 1077 (in Chinese) [邢士林、徐克尊、陈向军、杨炳忻、王永刚、庞文宁、张 芳、施启存 1994 物理学报 **43** 1077]
- [18] Shi D H , Liu Y F , Sun J F , Zhu Z L , Yang X D 2005 *Chinese Phys.* **14** 331
- [19] Shi D H , Sun J F , Liu Y F , Ma H , Zhu Z L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4096 (in Chinese) [施德恒、孙金锋、刘玉芳、马 恒、朱遵略 2006 物理学报 **55** 4096]
- [20] Sweeney C J , Shyn T W 1997 *Phys. Rev. A* **56** 1384

Studies on vibrational excitation differential cross sections of low-energy electron scattering from N₂ molecule by vibrational close-coupling method *

Dai Wei¹⁾²⁾ Feng Hao^{3)†} Sun Wei-Guo^{1)‡} Tang Yong-Jian²⁾ Shen Li¹⁾ Yu Jiang-Zhou¹⁾

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

2) (Research Centre of Laser Fusion , China Academy of Engineering Physics , Mianyang 621900 , China)

3) (College of Physics , Sichuan University , Chengdu 610065 , China)

(Received 13 November 2006 ; revised manuscript received 11 December 2006)

Abstract

The differential cross sections (DCS) of low-energy electron-N₂ scattering are studied using vibrational close-coupling (VCC) method and vibrational scattering potentials which include the static , exchange and polarization contributions , where the polarization is obtained on the basis of “ better than adiabatic dipole ” (BTAD) and “ distributed spherical Gaussian ” (DSG) respectively. The converged (0→2 , 0→3) DCS are obtained for the impact energy of 2.40 eV. Calculations using both polarization potentials agree with experimental results. The physical factors that possibly affect the accuracy of DCS values are also discussed.

Keywords : molecular scattering , differential cross section , vibrational resonance , polarization potential

PACC : 3400 , 3490

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10504022) and the Science Foundation of the Chinese Educational Ministry.

† E-mail : ddsteed@163.com

‡ E-mail : weiguosun@x263.net