

He-HI 碰撞的转动激发分波截面^{*}

余春日¹⁾ 汪荣凯²⁾ 杨向东^{3)†} 尹训昌¹⁾

1) 安庆师范学院物理与电气工程学院, 安庆 246133)

2) 贵州师范大学理学院, 贵阳 550001)

3) 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2007 年 8 月 14 日收到, 2007 年 9 月 16 日收到修改稿)

基于作者所发展的分子间相互作用势, 采用密耦方法计算了入射 He 原子能量分别为 40, 75 和 100 meV 时与 HI 分子碰撞的弹性和非弹性分波截面. 研究表明, 激发分波截面比弹性分波截面收敛得快, 激发态越高, 激发分波截面收敛得越快, 能量越高, 激发分波截面收敛得越慢.

关键词: 分波截面, 密耦方法, He-HI 复合物

PACC: 3440, 3430, 3450E

1. 引 言

原子与分子碰撞及其非弹性振转激发在气相反应、化学激光中的能量转移、多原子混合气体热散射以及星际空间的冷却等过程中扮演了越来越重要的角色, 为研究分子的能级结构、化学反应动力学、激光与物质的相互作用等提供了大量参考信息^[1-8], 因而受到人们的普遍重视. 从大量文献^[9-15]可以看出, 人们对惰性气体原子与卤化氢分子的相互作用很感兴趣. 但迄今为止, 作者未见 He-HI 体系的散射实验及其碰撞动力学的相关文献报道. 最近, 我们^[16]采用单双迭代(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, CCSD(T))方法^[17], 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. 本文在此势能面上, 采用量子密耦方法^[18]计算了 He-HI 体系在不同碰撞能量下的弹性和非弹性态-态分波截面, 总结了激发态和能量的高低对激发分波截面收敛的影响, 以及态-态转动激发分波截面随入射能量的变化规律. 研究结果可以为非弹性分子束散射实验和谱线压力加宽截面的理论研究提供参考.

2. He-HI 体系的势能面

我们已经采用 CCSD(T)方法和键函数 3s3p2d1f 组成的大基组计算了 He-HI 复合物在“冻结”HI 键长的情况下各构型的相互作用能, 并应用非线性最小二乘法对这些构型的能量进行拟合, 得到了势能面的解析表达式^[16]. 在几个选定方向上的势能曲线如图 1 所示, 其中 R 为 He 原子到 HI 分子质心的距离, θ 为 R 与 HI 分子轴间的夹角.

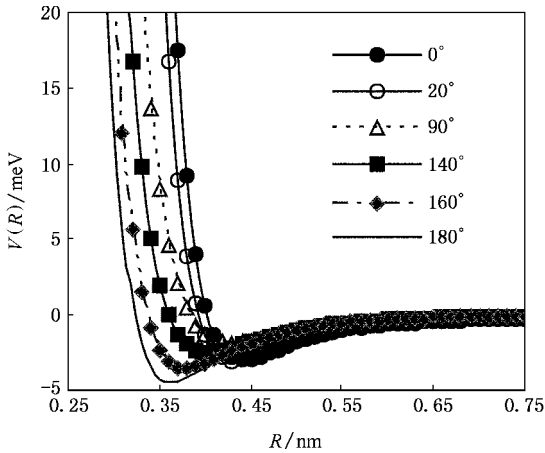
从图 1 可以清楚地看出, 整个势能面具有如下主要特征: 1) 该势能面上存在 2 个极小值, 第一极小值势能为 -4.473 meV, 对应于线性 He-I-H 构型($\theta = 180^\circ$), 平衡距离 $R_{\min} = 0.363$ nm; 第二极小值势能为 -2.996 meV, 对应于线性 He-H-I 构型($\theta = 0^\circ$), $R_{\min} = 0.442$ nm; 在两个势阱之间存在一个鞍点, 其构型为 $\theta = 90^\circ$, $R_{\min} = 0.429$ nm, 势能为 -1.800 meV. 2) 相互作用势呈现出强度不等的各向异性, 整个势能面具有明显的吸引特征.

3. 计算方法

根据密耦方法^[18], 碰撞过程 $A + BC(v_\alpha, j_\alpha) \rightarrow A + BC(v_\beta, j_\beta)$ 的微分截面可表示为

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10676025, 10574096), 安徽省教育厅自然科学基金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: cryu2@126.com

图1 He-HI 复合物在 θ 方向上的势能曲线

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

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 表示波矢. 从初态 ($\nu_a j_a M_\alpha$) 到终态 ($\nu_\beta j_\beta M_\beta$) 的散射振幅为

$$f_{\nu_\beta j_\beta M_\beta, \nu_a j_a M_\alpha}(\theta, \phi) = \left(\frac{4\pi}{k_\alpha k_\beta} \right)^{1/2} \times \sum_l [2l + 1]^{1/2} \times A_{l_\beta}(\nu_a j_a M_\alpha \rightarrow \nu_\beta j_\beta M_\beta) \times Y_{l_\beta M_\beta \rightarrow M_\beta}(\theta, \phi), \quad (2)$$

式中

$$A_{l_\beta}(\nu_a j_a M_\alpha \rightarrow \nu_\beta j_\beta M_\beta) = \sum_J l_\beta M_\alpha - M_\beta j_\beta M_\beta |JM_\alpha T_{\nu_a j_a l_\alpha, \nu_\beta j_\beta l_\beta}^J|. \quad (3)$$

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

碰撞过程 $A + BC(\nu_a j_a) \rightarrow A + BC(\nu_\beta j_\beta)$ 的分波截面可表示为

$$\sigma_{\nu_a j_a \rightarrow \nu_\beta j_\beta}^J = \frac{1}{2j_a + 1} \frac{4\pi}{k_\alpha^2} \sum_{l_\beta M_\beta} (2l_\beta + 1) \times |T_{\nu_a j_a l_\alpha, \nu_\beta j_\beta l_\beta}^J|^2. \quad (4)$$

4. 计算结果与讨论

我们计算了入射 He 原子能量分别为 40, 75 和

100 meV 时与基态 HI 分子的弹性碰撞 ($j = 0 \rightarrow j' = 0$) 和非弹性碰撞 ($j = 0 \rightarrow j' = 1-10$ 跃迁) 的分波截面. 如图 2—图 12 所示. HI 分子的振转激发能量分别为

$$E_{00-01} = 1.6 \text{ meV}, E_{00-02} = 4.7 \text{ meV}, E_{00-03} = 9.4 \text{ meV}, \\ E_{00-04} = 15.7 \text{ meV}, E_{00-05} = 23.6 \text{ meV}, E_{00-06} = 33.0 \text{ meV}, \\ E_{00-07} = 44.0 \text{ meV}, E_{00-08} = 56.5 \text{ meV}, E_{00-09} = 70.6 \text{ meV}, \\ E_{00-10} = 86.2 \text{ meV}, E_{00-11} = 103.3 \text{ meV}.$$

由此可知, 当入射 He 原子的能量为 40 meV 时, 只能引起 $j' \leq 6$ 的激发, 当入射 He 原子的能量为 75 meV 时, 只能引起 $j' \leq 9$ 的激发, 而当入射 He 原子的能量为 100 meV 时, 可以引起 $j' \leq 10$ 的激发.

对每一种激发, 我们都计算了 110 个分波, 当分波值的数量级达到 $10^{-4} a_0^2$ (a_0 为玻尔半径) 时, 我们认为分波收敛. 图 2 是 He 原子与 HI 分子碰撞的弹性分波截面 (00-00) 随总角动量量子数 J 的变化规律. 从图 2 中可以看出, 在不同入射能量时的弹性分波截面都是随 J 的增加而不断振荡, 且振荡幅度越来越大, 在达到一个最大值后, 较快地趋近于 0; 入射能量越大, 波峰值越来越小, 分波截面收敛越慢, 收敛需要的分波数越多. 例如, 当入射能量为 40 meV 时, 弹性分波截面在 $J = 25$ 处达到最大值 $19.8 a_0^2$, 在 $J = 60$ 处收敛; 当入射能量为 75 meV 时, 弹性分波截面在 $J = 35$ 处达到最大值 $14.1 a_0^2$, 在 $J = 80$ 处收敛; 当入射能量为 100 meV 时, 弹性分波截面在 $J = 41$ 处达到最大值 $12.0 a_0^2$, 在 $J = 92$ 处收敛. 从图 2 中还可清楚地看出: 由于量子效应, 弹性分波截面在收敛时都出现了尾部效应, 并且入射能量越大, 尾部效应越弱. 当入射能量为 40 meV 时, 在 $J = 35$ 处出现的尾部效应极大值为 $17.5 a_0^2$; 当入射能量为 75 meV 时, 在 $J = 48$ 处出现的尾部效应极大值为 $7.47 a_0^2$; 当入射能量为 100 meV 时, 在 $J = 55$ 处出现的尾部效应极大值为 $5.03 a_0^2$.

图 3—图 12 是 He-HI 体系在不同碰撞能量时态-态转动激发分波截面的比较. 从图 3—图 12 中可以看出: 在 00-01 激发时有尾部效应, 而在 00-02 和 00-03 等高激发时都没有尾部效应. 这表明尾部效应仅在低激发态中产生, 高激发态不产生尾部效应.

表 1 展示了 He-HI 体系态-态分波截面 (partial cross section, PCS) 的峰值、对应的分波数 J 和收敛的分波数 J' . 从图 2—图 12 和表 1 中可以看出, 激发分波截面比弹性分波截面收敛得快, 激发态越高, 激发分波截面收敛得越快, 收敛需要的分波数越少;

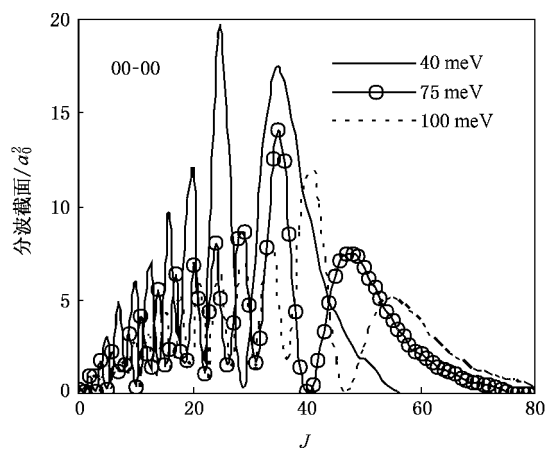


图 2 不同碰撞能量时的弹性分波截面

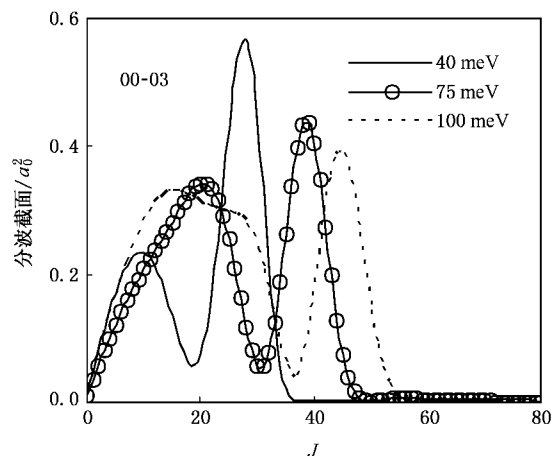


图 5 不同碰撞能量时的转动激发分波截面

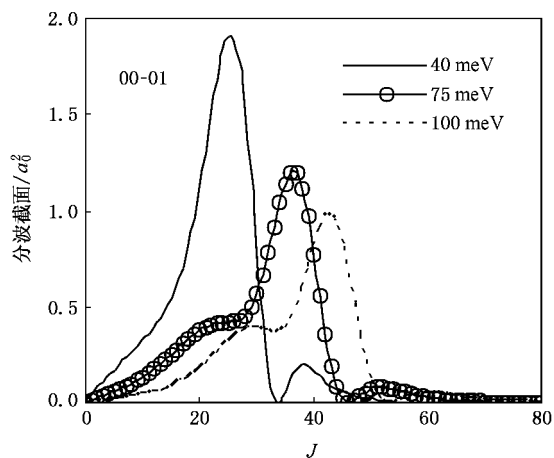


图 3 不同碰撞能量时的转动激发分波截面

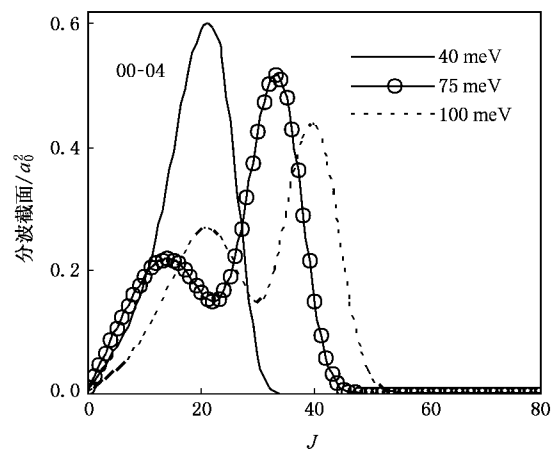


图 6 不同碰撞能量时的转动激发分波截面

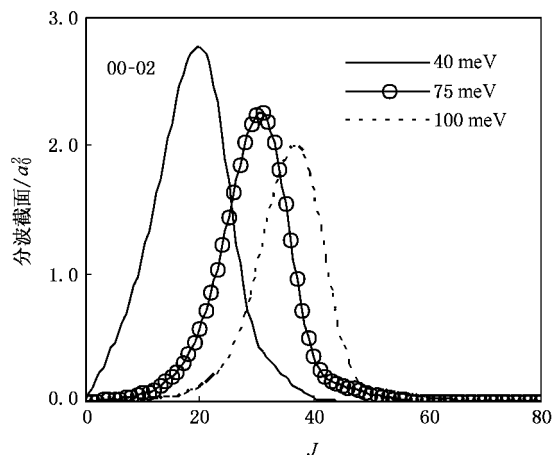


图 4 不同碰撞能量时的转动激发分波截面

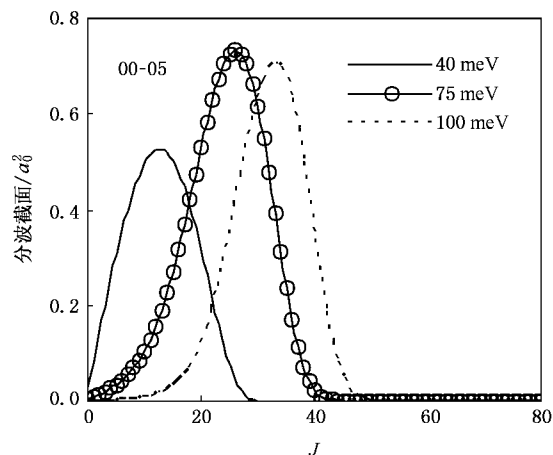


图 7 不同碰撞能量时的转动激发分波截面

能量越高, 激发分波截面收敛得越慢, 收敛需要的分

波数越多. 另外, 三种不同入射能量时的态-态激发

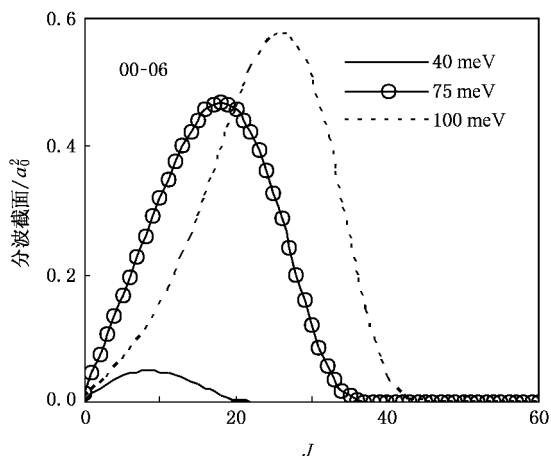


图 8 不同碰撞能量时的转动激发分波截面

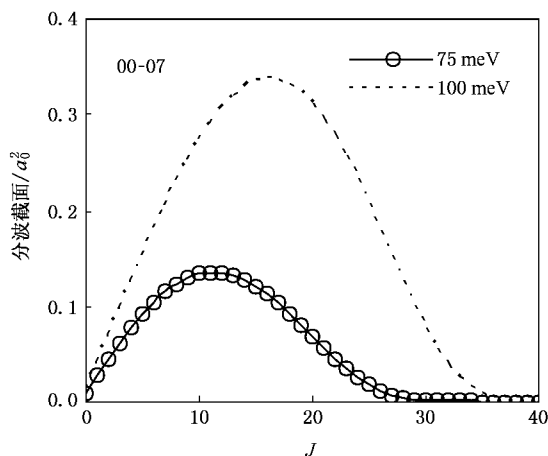


图 9 不同碰撞能量时的转动激发分波截面

分波截面的变化规律相似,都是 00-02 激发的分波截面值最大(当 $E = 40$ meV 时,00-02 激发分波截面在 $J = 20$ 处达到最大值 $2.77 a_0^2$;当 $E = 75$ meV 时,00-02 激发分波截面在 $J = 31$ 处达到最大值 $2.25 a_0^2$;当 $E = 100$ meV 时,00-02 激发分波截面在 $J = 37$ 处达到最大值 $1.99 a_0^2$);激发分波截面均存在第二极大值(当 $E = 40$ meV 时,激发分波截面的第二极大值为 $0.600 a_0^2$,对应于 00-04 激发;当 $E = 75$ 和 100 meV 时,激发分波截面的第二极大值分别为 $0.732 a_0^2$ 和 $0.707 a_0^2$,都对应于 00-05 激发);此后随着激发态的升高,分波截面值逐渐减小.这与作者预先研究的 He-HCl 和 He-HBr 碰撞体系的态-态转动激发分波截面的变化规律^[9,19]一致.

为了检验上述计算结果的可靠性,我们比较了 He-HI 与 He-HX ($X = F, Cl, Br$) 体系^[19-21]在 CCSD (T) 势能面上碰撞能量为 100 meV 时的总分波截面、弹性和总非弹性分波截面,如图 13—图 15 所示.从图 13 和图 14 中可见,四个碰撞体系 He-HX ($X = F, Cl, Br, I$) 的总分波截面与弹性分波截面显示出相同的变化趋势,都是随着体系约化质量的增加,振荡的分波截面各极大值位置逐渐向角动量量子数 J 增大的方向移动,收敛的分波数依次增加.从图 15 中可以看出,这四个碰撞体系的总非弹性分波截面无明显的振荡现象,随着体系约化质量的增加,分波截面的极大值依次增加,并且逐渐向 J 增大的方向移动.总之,这四个碰撞体系的分波截面显示出明

表 1 He-HI 复合物态-态分波截面的峰值、对应的分波数 J 和收敛的分波数 J'

	40 meV			75 meV			100 meV		
	PCS/ a_0^2	J	J'	PCS/ a_0^2	J	J'	PCS/ a_0^2	J	J'
00-00	19.8	25	60	14.1	35	80	12.0	41	92
00-01	1.90	25	56	1.20	36	76	0.972	43	87
00-02	2.77	20	52	2.25	31	65	1.99	37	73
00-03	0.568	28	47	0.437	39	56	0.392	45	60
00-04	0.600	21	35	0.517	33	48	0.435	40	55
00-05	0.526	13	31	0.732	26	45	0.707	33	51
00-06	0.490	8	22	0.469	18	38	0.574	26	45
00-07				0.136	11	36	0.338	16	43
00-08				0.0278	24	30	0.0372	10	41
00-09							0.0100	24	35
00-10							0.00290	15	25

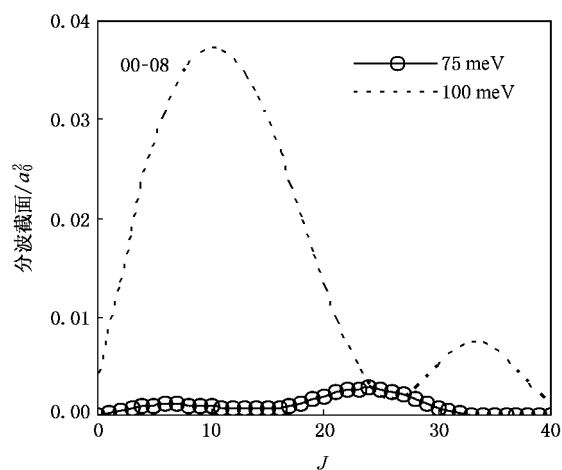


图 10 不同碰撞能量时的转动激发分波截面

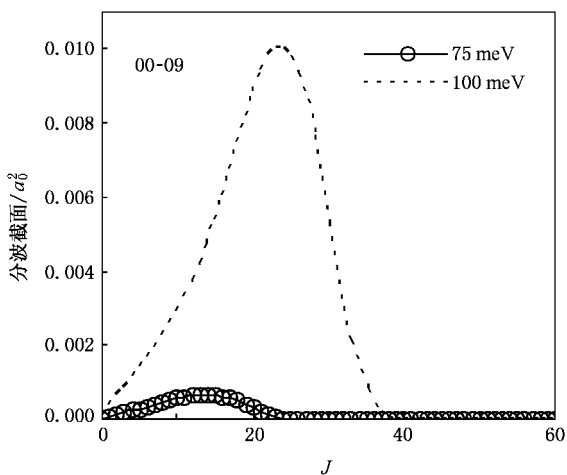


图 11 不同碰撞能量时的转动激发分波截面

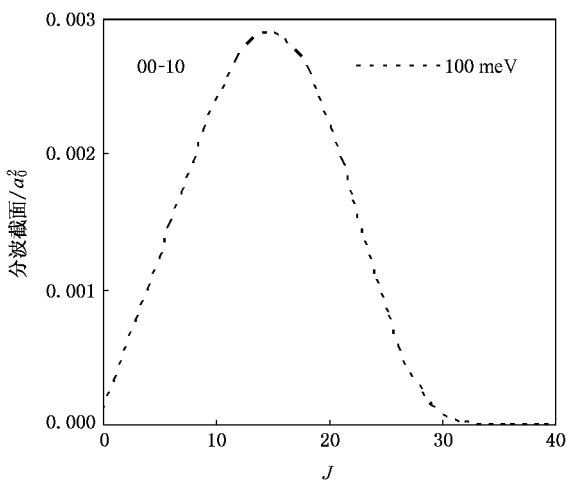


图 12 碰撞能量为 100 meV 时的转动激发分波截面

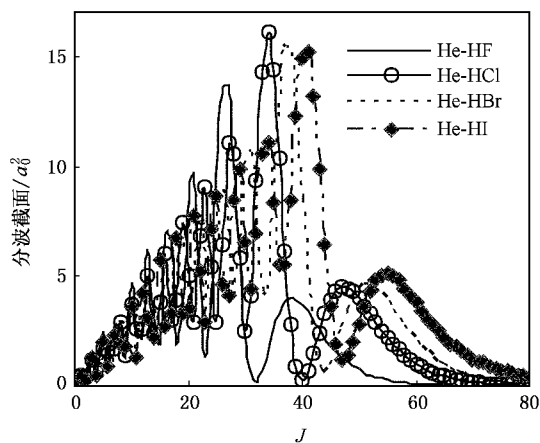


图 13 碰撞能量为 100 meV 时 He-HX 体系的总分波截面

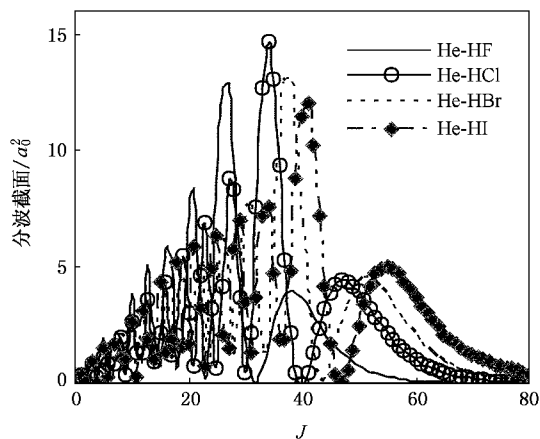


图 14 碰撞能量为 100 meV 时 He-HX 体系的弹性分波截面

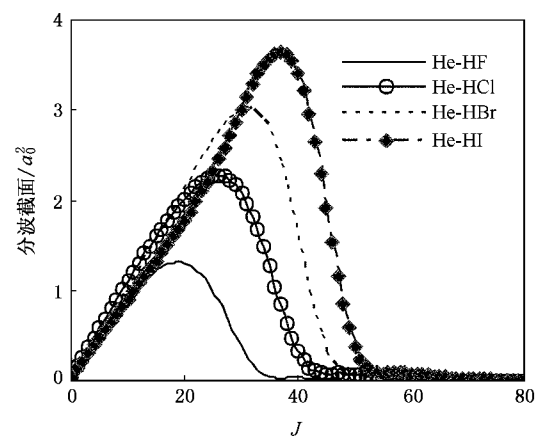


图 15 碰撞能量为 100 meV 时 He-HX 体系的总非弹性分波截面

显的规律性,这是由四个碰撞体系相互作用势的规律性^[16]决定的。

5. 结 论

在新近得到的 CCSD(T) 势能面上, 应用密耦方法计算了 He 原子在不同入射能量时与 HI 分子碰撞的分波截面, 细致地讨论了不同入射能量时态-态激发分波截面的变化规律, 并与 He-HX ($X = F, Cl$,

Br) 体系在相同碰撞能量时的分波截面进行比较, 验证了计算结果的可靠性. 研究表明: 激发分波截面比弹性分波截面收敛得快, 激发态越高, 激发分波截面收敛得越快, 能量越高, 激发分波截面收敛得越慢. 研究结果对该体系的分子束散射实验和进一步的理论研究有一定的借鉴作用^[22, 23].

- [1] Krotz A H, Kuo L Y, Shields T P, Barton J K 1993 *J. Am. Chem. Soc.* **115** 3877
- [2] Sitlani A, Barton J K 1994 *Biochemistry* **33** 12100
- [3] Wang R K, Linghu R F, Yang X D 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2067 (in Chinese) [汪荣凯、令狐荣锋、杨向东 2007 物理学报 **56** 2067]
- [4] Wang R K, Yu C R, Linghu R F, Yang X D 2006 *J. At. Mol. Phys.* **23** 892 (in Chinese) [汪荣凯、余春日、令狐荣锋、杨向东 2006 原子与分子物理学报 **23** 892]
- [5] Gilijamse J J, Hoekstra S, Sebastiaan Y T, Meerakker V D, Groenenboom G C, Meijer G 2006 *Science* **313** 1617
- [6] Xu M, Linghu R F, Wang R K, Yang X D 2006 *J. Sichuan University* (Natural Science Edition) **43** 855 (in Chinese) [徐梅、令狐荣锋、汪荣凯、杨向东 2006 四川大学学报(自然科学版) **43** 855]
- [7] Feng E Y, Huang W Y, Dong S B, Cui Z F 2005 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **21** 250 (in Chinese) [凤尔银、黄武英、董书宝、崔执凤 2005 物理化学学报 **21** 250]
- [8] Shen G X, Linghu R F, Yang X D 2007 *Chin. Phys.* **16** 3352
- [9] Yu C R, Feng E Y, Wang R K, Yang X D 2006 *Chin. Phys.* **15** 2571
- [10] Yu C R, Cheng X L, Yang X D 2007 *Chin. Phys. Lett.* **24** 1234
- [11] Yu C R, Huang S Z, Wang R K, Yang X D 2007 *Journal of University of Science and Technology of China* **37** 255 (in Chinese) [余春日、黄时中、汪荣凯、杨向东 2007 中国科学技术大学学报 **37** 255]
- [12] Zhang Y, Shi H Y 2002 *Chin. J. Chem.* **20** 731
- [13] Feng E Y, Huang W Y, Cui Z F, Zhang W J 2006 *J. At. Mol. Phys.* **23** 463 (in Chinese) [凤尔银、黄武英、崔执凤、张为俊 2006 原子与分子物理学报 **23** 463]
- [14] Prosmi R, Sergio L L, Alberto G V 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 6471
- [15] Murdachaew G, Szalewicz K, Jiang H, Bacic Z 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 11839
- [16] Yu C R, Feng E Y, Cheng X L, Yang X D 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4441 (in Chinese) [余春日、凤尔银、程新路、杨向东 2007 物理学报 **56** 4441]
- [17] Gerrit G C, Izabeka S M 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9562
- [18] Choi B H, Tang K T 1975 *J. Chem. Phys.* **63** 1775
- [19] 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]
- [20] 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]
- [21] 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]
- [22] Yu C R, Huang S Z, Shi S H, Cheng X L, Yang X D 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5739 (in Chinese) [余春日、黄时中、史守华、程新路、杨向东 2007 物理学报 **56** 5739]
- [23] Yu C R, Shi S H, Wang R K, Yang X D 2007 *Chin. Phys.* **16** 3345

The rotational excitation partial cross sections for the He-HI collisions^{*}

Yu Chun-Ri¹⁾ Wang Rong-Kai²⁾ Yang Xiang-Dong^{3)†} Yin Xun-Chang¹⁾

1) *School of Physics and Electric Engineering, Anqing Teachers College, Anqing 246133, China*

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

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

(Received 14 August 2007; revised manuscript received 16 September 2007)

Abstract

The close coupling approach is used to calculate the elastic and inelastic partial cross sections for collisions of helium atoms with hydrogen iodide molecules based on the intermolecular potential introduced in our previous research. The calculations are performed separately at the incident energies of 40, 75 and 100 meV. This study indicates that the excitation partial cross sections converge faster than the elastic partial cross section for each of the incident energies considered here. The excitation partial cross sections converge more rapidly for the higher excited states, and more slowly for the higher incident energies.

Keywords : partial cross section, close coupling approach, He-HI complex

PACC : 3440, 3430, 3450E

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10676025, 10574096), the Natural Science Foundation of the Education Bureau of Anhui Province, China and the Discipline Foundation of Anqing Teachers College, China (Grant No. 044-k06016000007).

[†] Corresponding author. E-mail :cryu2@126.com