

He 同位素对 He-NO 碰撞体系微分截面的影响^{*}

汪荣凯¹⁾ 沈光先^{1)†} 宋晓书^{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)

(2007 年 9 月 19 日收到, 2007 年 11 月 21 日收到修改稿)

用密耦近似方法计算了同位素 He 原子与 NO 分子碰撞体系的总微分截面、弹性微分截面和非弹性微分截面, 总结了同位素 He 原子对 He-NO 碰撞体系微分截面的影响. 计算结果表明: 在同一入射能量下, 随着入射同位素 He 原子质量增加, 总微分截面在 0° 时的角分布逐渐增大, 同位素 He 原子与 NO 分子碰撞发生的彩虹现象越明显. 同时, 体系约化质量增加的效应大于相对碰撞速度减小的效应, 使散射振荡间隔逐渐减小.

关键词: He-NO, 密耦近似, 微分截面, 同位素效应

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], 在气相弛豫过程、气相反应和输运性质等科技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. NO 分子基态 $X^2\Pi$ 对应的电子组态为 $K_0 K_N 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^2 5\sigma^2 2\pi^1$, 与 Rg (He, Ne, Ar, Kr 等) 惰性气体原子形成 Van der Waals 复合物, 由于 NO 分子中占据反键轨道 π^* 的单电子, 在形成的 Van der Waals 复合物的三原子平面结构中有两种取向: π^* 与 N-O-Rg 复合物平面共面, 分子轨道是对称的, 为 $^2A'$ 态; π^* 与 N-O-Rg 复合物平面垂直, 分子轨道是反对称的, 为 $^2A''$ 态.

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. 对于 $^4\text{He-NO}$ 碰撞体系, 在散射实验和理论上进行了广泛的研究^[4-10]. 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 势^[7]等各向异性势模型, 具有角对称性的特征. 但从 NO 分子的对称性, 其属于 $C_{\infty v}$ 群; 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^[11-13]. 我们利用精度高的从头计算 He-NO 相互作用数据^[14], 用 Huxley 势函数^[15]拟合得到用于散射计算的势能函数解析形式, 并用公认精确度高的密耦 (close coupling) 方法^[16, 17]计算了同位素 ^4He 原子与 NO 分子碰撞体系的总微分截面^[18], 计算结果与 Beneventi 等人^[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, 表现出 He 原子与 NO 分子相互作用不具有角对称性的特点. 同位素是具有相同核电荷数原子的总称, 实验发现 He 同位素的原子有 8 种^[19], 用通式表示为 $^4\text{He}_2^N$ (式中, 中子数 $N = 1, 2, \dots, 8$; 质量数 $A = N + 2$). 对于 He 同位素的其他原子对 He-NO 碰撞体系微分截面的影响在理论和实验方面的研究未见报道, 希望我们理论计算所得到的信息对 He-NO 相互作用体系的进一步研究提供理论依据和参考.

^{*} 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

2. 计算方法

原子与双原子分子体系的碰撞过程 $A + BC$ ($n_\alpha j_\alpha$) \rightarrow $A + BC$ ($n_\beta j_\beta$), 根据密耦近似, 从 ($n_\alpha j_\alpha$) 态跃迁到 ($n_\beta j_\beta$) 态的微分截面计算公式为

$$\frac{d\sigma_{n_\alpha j_\alpha \rightarrow n_\beta j_\beta}}{d\Omega} = \frac{1}{2J_\alpha + 1} \cdot \frac{k_\beta}{k_\alpha} \times \sum_{M_\alpha M_\beta} |f_{n_\beta j_\beta M_\beta, n_\alpha j_\alpha M_\alpha}(\Theta, \varphi)|^2, \quad (1)$$

其中 n_j 和 M 分别表示分子的振动量子数、转动量子数及其空间固定轴上的投影量子数, l 表示轨道角量子数, k 表示动量, j 表示总角动量量子数.

从初态 ($n_\alpha j_\alpha$) 到终态 ($n_\beta j_\beta$) 的散射振幅为

$$f_{n_\beta j_\beta M_\beta, n_\alpha j_\alpha M_\alpha}(\Theta, \varphi) = \left(\frac{4\pi}{k_\alpha k_\beta}\right)^{1/2} \sum_{l_\beta} (2l_\beta + 1)^{1/2} A_{l_\beta}(n_\alpha j_\alpha M_\alpha \rightarrow n_\beta j_\beta M_\beta) \times Y_{l_\beta M_\alpha \rightarrow M_\beta}(\Theta, \varphi), \quad (2)$$

其中

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

在 (2), (3) 式中, $Y_{l_\beta M_\alpha \rightarrow M_\beta}(\Theta, \varphi)$ 是球谐函数, $T_{n_\beta j_\beta l_\beta, n_\alpha j_\alpha M_\alpha}^J$ 是跃迁矩阵元.

3. 计算结果与讨论

3.1. He-NO 碰撞体系的相互作用势

在 He-NO 碰撞体系中, 由于忽略振动激发的影响, 使用质心坐标系, 如图 1 所示. 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 分子键长取实验平衡值 $r = 0.115077 \text{ nm}^{[20]}$. 虽然同位素原子质量的不同, 但不改变 He-NO 碰撞体系的相互作用势. 我们用 Klos 等人^[14] 考虑了 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 A' 态和 A'' 态的相互作用, 从 $\theta = 0^\circ$ 到 180° 范围内间隔 20° 和 $\theta = 90^\circ$ 的共 11 个方位上取 $(V(A') + V(A''))/2$ 相互作用形式^[21] 的数据作为 He-NO 碰撞体系的势能面, 构造了 He-NO 碰撞体系的各向异性势解析表达式^[18]

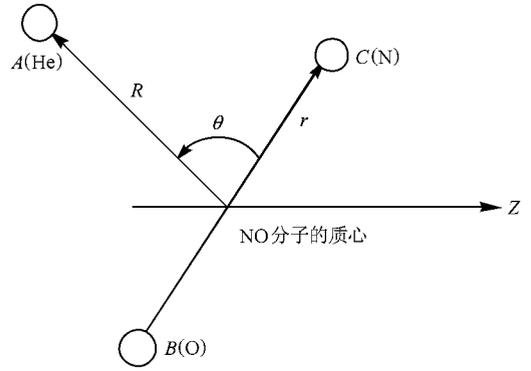


图 1 原子与双原子分子碰撞的几何图形

$$V(R, r, \theta) = \sum_{n=0} V_n(R, r) P_n(\cos\theta), \quad (n = 0, 1, 2, \dots, 10), \quad (4)$$

式中 r 为常数, 径向系数 $V_n(R, r) = V_n(R)$ 是与 R 有关的函数, $P_n(\cos\theta)$ 为 Legendre 函数. 径向系数 $V_n(R)$ 用 Huxley 势函数进行非线性最小二乘法拟合, 拟合公式为

$$V(R) = A(1 + a_1 R + a_2 R^2 + a_3 R^3) \exp(-a_4 R) - \tan[(R - R_e)/2] \{ C_6 R^{-6} + C_8 R^{-8} + C_{10} R^{-10} \}, \quad (5)$$

其中, R 是 He 原子与 NO 分子质心之间的距离, $A, R_e, a_1, a_2, a_3, a_4, C_6, C_8, C_{10}$ 是拟合参数.

3.2. 散射截面的计算

由 NO 分子的光谱常数^[20] 可计算出 NO 分子的第一振动能级为 233.01 meV, 当同位素 He 原子的入射能量分别为 29.6, 70.6 meV 时, 不能使 NO 分子发生振动跃迁. 我们计算了入射同位素 He 原子能量分别为 $E = 29.6$ 和 70.6 meV 时与基态 NO 分子碰撞的总微分截面 TDCS (total differential cross section), 弹性微分截面 EDCS (elastic differential cross section) 和非弹性微分截面 IDCS (inelastic differential cross section), 如图 2 至图 5 所示. 图中仅列出同位素 ^3He , ^4He , ^6He 和 ^9He 原子分别与 NO 分子碰撞的总微分截面、弹性微分截面和非弹性微分截面随散射角 θ 的变化曲线.

图 2、图 3 是入射同位素 He 原子能量分别为 $E = 29.6, 70.6 \text{ meV}$ 时总微分截面随散射角的变化曲线. 从图 2、图 3 中可以看到, 总微分截面的角分布在 0° 时最大. 当入射 He 原子能量为 $E = 29.6 \text{ meV}$ 时, 散射角 θ 从 0° 到约 45° 区间和当入射同位素 He

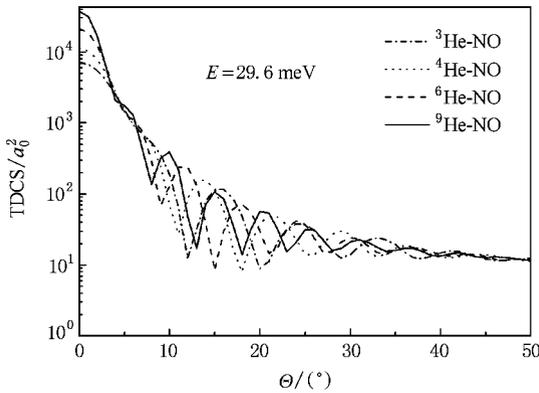


图2 入射原子能量为 29.6 meV 时,总微分截面随散射角的变化

原子能量为 $E = 70.6$ meV 时散射角 θ 从 0° 到约 30° 区间,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,散射角 θ 分别在 45° 和 30° 时,总微分截面缓慢减小.从图 2 和图 3 中比较得出,在同一入射能量下,同位素 He 原子与 NO 分子碰撞在 0° 时的总微分截面角分布从小到大的次序是 ${}^3\text{He} < {}^4\text{He} < {}^6\text{He} < {}^9\text{He}$,随着入射同位素 He 原子质量增加,总微分截面在 0° 时的角分布逐渐增大.

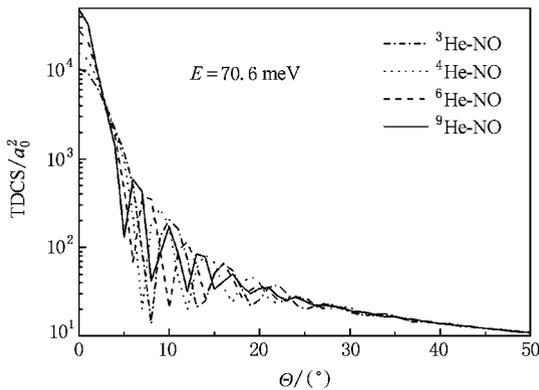


图3 入射原子能量为 70.6 meV 时,总微分截面随散射角的变化

在图 2、图 3 中,散射角 θ 为 4° 至 5° 时是同位素 He 原子分别与 NO 分子碰撞发生彩虹 (rainbow) 现象^[22]所对应的散射角.同位素 He 原子与 NO 分子碰撞,在低入射能 $E = 29.6$ meV 的总微分截面随散射角 θ 的变化曲线中,出现明显的彩虹现象,总微分截面曲线有短暂平滑;而在高入射能 $E = 70.6$ meV 时,彩虹现象不明显.在同一入射能量下,随着入射 He 原子质量增加,同位素 He 原子与 NO 分子

碰撞发生的彩虹现象越明显.

从图 2、图 3 中还可以看出,在低入射能 $E = 29.6$ meV 的总微分截面随散射角 θ 的变化曲线中, ${}^3\text{He}$ 、 ${}^4\text{He}$ 、 ${}^6\text{He}$ 和 ${}^9\text{He}$ 的散射振荡的第一极小值位置分别为 12° 、 11° 、 9° 和 8° ,极小值位置差和极大值位置差平均值分别约为 9° 、 8° 、 6° 和 5° ;在高入射能 $E = 70.6$ meV 的总微分截面随散射角 θ 的变化曲线中, ${}^3\text{He}$ 、 ${}^4\text{He}$ 、 ${}^6\text{He}$ 和 ${}^9\text{He}$ 的散射振荡的第一极小值位置分别为 8° 、 7° 、 6° 和 5° ,极小值位置差和极大值位置差平均值分别约为 6° 、 5° 、 4° 和 3.5° .经简单计算和分析得出,在同一入射能量下,随着入射同位素 He 原子质量增加,散射振荡的极小值和极大值位置逐渐减小.这是势场对入射物质波的衍射现象,由德布罗意波长公式 $\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\mu E}}$ (μ 是体系的约化质量, E 是入射能量)和衍射公式 $2d\sin\theta = n\lambda$,可得 $\sin\theta \propto \frac{n}{\sqrt{\mu}}$.由此可知,在同一入射能量下,随着入射同位素 He 原子质量增加,同一级衍射极小值所在的散射角度越小.同时计算结果表明,极小值位置差和极大值位置差,即散射振荡间隔 $\Delta\theta$ 也逐渐减小.由散射振荡间隔 $\Delta\theta$ 与碰撞体系折合质量和相对碰撞速度的关系^[23]

$$\Delta\theta \approx \frac{\pi\hbar}{\mu v_R \sigma},$$

式中 $\Delta\theta$ 是散射振荡间隔, μ 是体系的约化质量, v_R 是相对碰撞速度, σ 是势能零点的位置.虽然同位素原子质量的不同,但不改变 He-NO 碰撞体系的相互作用势,势能零点的位置 σ 为一常数,说明随着入射同位素 He 原子质量的增加,体系约化质量 μ 增加的效应大于相对碰撞速度减小的效应,使散射振荡间隔 $\Delta\theta$ 逐渐减小.

图 4 和图 5 是入射同位素 He 原子能量分别为 $E = 29.6$ 、 70.6 meV 时弹性和非弹性微分截面随散射角的变化曲线.从图 4 和图 5 可以看出,在低入射能 $E = 29.6$ meV 的弹性和非弹性微分截面随散射角的变化曲线中,当散射角 $\theta < 50^\circ$ 时,是弹性和非弹性微分截面明显的散射振荡区;在高入射能 $E = 70.6$ meV 的弹性和非弹性微分截面随散射角的变化曲线中,当散射角 $\theta < 35^\circ$ 时,是弹性和非弹性微分截面明显的散射振荡区.在小角区,弹性微分截面为主要成分,主要为弹性散射;在大角区非弹性微分截面为主要成分,主要为非弹性散射.计算结果得到,同位素 ${}^3\text{He}$ 、 ${}^4\text{He}$ 、 ${}^6\text{He}$ 和 ${}^9\text{He}$ 原子入射能量为 E

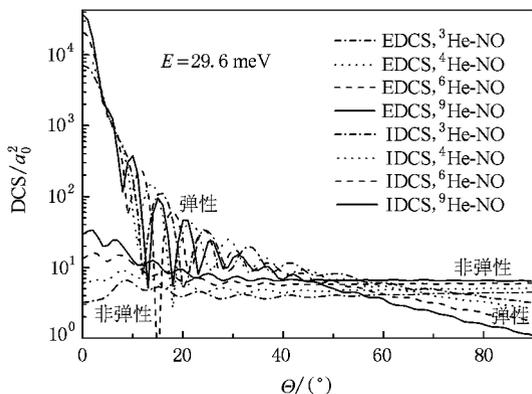


图4 入射原子能量为 29.6 meV 时,弹性和非弹性微分截面随散射角的变化

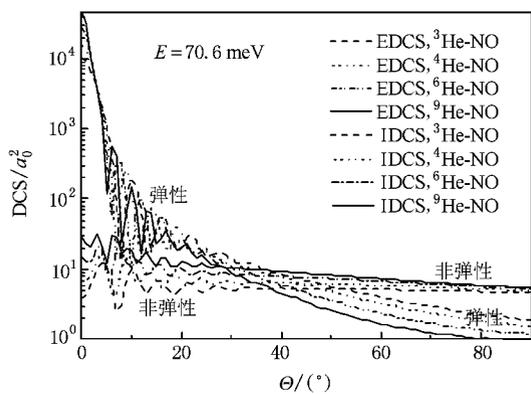


图5 入射原子能量为 70.6 meV 时,弹性和非弹性微分截面随散射角的变化

= 29.6 meV 时,弹性与非弹性微分截面主要成分交界散射角分别为 75° 、 63° 、 52° 和 44° ; 入射原子能量为 $E = 70.6$ meV 时,弹性与非弹性微分截面主要成分交界散射角分别为 47° 、 43° 、 35° 和 28° . 随着入射同位素 He 原子能量的增加,弹性与非弹性散射主要成分交界散射角逐步减小. 计算表明,在同一入射能量下,小角区主要是弹性散射,大角区主要是非弹性散射,随着入射同位素 He 原子质量增加,弹性散射与非弹性散射的交界散射角逐渐减小. 这可以解释为随着入射同位素 He 原子质量增加,体系的折合质量增加,相对运动动能减小,体系的相互作用势能增加,因而只有当入射原子和靶分子很接近时,才能使二者之间产生较强的相互作用,一方面既能导致粒子之间发生能量转移,从而诱导靶分子内部产生转动激发;另一方面,强烈的相互作用又能导致巨大的动量转移,从而引起大角散射,因此,转动激发总是和大角散射相伴随. 同时,在转动激发非弹性微分截面随散射角的变化曲线中,非弹性微分截面值从小到大的次序是 $IDCS(^3\text{He-NO}) < IDCS(^4\text{He-NO}) < IDCS(^6\text{He-NO}) < IDCS(^9\text{He-NO})$.

4. 结 论

本文运用密耦近似方法计算了同位素 He 原子与 NO 分子碰撞体系的总微分截面、弹性微分截面和非弹性微分截面,根据理论计算及分析得到如下结果:

1. 在同一入射能量下,随着入射同位素 He 原子质量增加,总微分截面在 0° 时的角分布逐渐增大,并且同位素 He 原子与 NO 分子碰撞发生的彩虹现象越明显.
2. 在同一入射能量下,随着入射同位素 He 原子质量增加,同一级散射极小值所对应的散射角 θ 逐渐减小. 同时,体系约化质量 μ 增加的效应大于相对碰撞速度减小的效应,使散射振荡间隔 $\Delta\theta$ 逐渐减小.
3. 在同一入射能量下,随着入射同位素 He 原子能量的增加,弹性与非弹性散射主要成分交界散射角逐步减小. 由于弹性散射主要发生在小角区,总截面仍以弹性为主.

[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, Tian A M 2003 *Acta Chim. Sin.* **61** 336 (in Chinese) [郑文旭、蒲雪梅、王伟周、田安民 2003 化学学报 **61** 336]

[4] Gijsbertsen A, Linnartz H, Rus G, Wiskerke A E, Stolte S, Chandler D W, Klos J 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 224305

[5] de Lange M J L, Stolte S, Taatjes C A, Klos J, Groenenboom G C, van der Avoird A 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] 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]
- [12] Yu C R ,Feng E Y ,Wang R K ,Yang X D 2006 *Chin. Phys.* **15** 2571
- [13] Yu C R ,Wang R K ,Cheng X L ,Yang X D 2006 *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]
- [14] Klos J ,Chalasincki G ,Berry M T ,Bukowski R ,Cybulski S M 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 2195
- [15] 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]
- [16] Choi B H ,Tang K T 1975 *J. Chem. Phys.* **63** 1775
- [17] 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)]
- [18] 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]
- [19] Audi G ,Wapstra A H ,Thibault C 2003 *Nuclear Physics A* **729** 337
- [20] Huber K P ,Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure (IV)* (New York :Van Norstrand Reinhold Company) p476
- [21] Nielson G C ,Parker G A ,Park R T 1977 *J. Chem. Phys.* **66** 1396
- [22] Bransden B H 1983 *Atomic Collision Theory* (Benjamin :Cummings Publishing Company) p104
- [23] Bernstein R B 1979 *Atom-Molecule Collision Theory : A Guide for the Experimentalist* (New York : A division of Plenum Publishing Corporation) p33

Influence of He isotope on the differential cross section for He-NO collision system *

Wang Rong-Kai¹⁾ Shen Guang-Xian^{1)†} Song Xiao-Shu^{1)‡} Linghu Rong-Feng^{1)‡} Yang Xiang-Dong^{2)†}

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 19 September 2007 ; revised manuscript received 21 November 2007)

Abstract

The total differential cross section , elastic differential cross section and inelastic differential cross section for collision between He isotopic atoms and NO molecule have been calculated by using close-coupling approximation method . The influence of He isotope on the differential cross section for He-NO collision system has been given . The calculated result shows that the total differential cross section at 0 degree increases , and rainbow phenomenon of collision of He isotopic atoms with NO molecule is more evident along with increase of incident He isotope mass at identical incident energy . At the same time , the effect of increased reduced mass is larger than the effect of diminished relative velocity of collision between He atom and NO molecule , and enables the scattering spacing of the oscillation to gradually decrease .

Keywords : He-NO , close-coupling approximation , differential cross section , isotopic effect

PACC : 3440 , 3450

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10574096) , the Specialized Research Fund for the Doctoral Program 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