

基态 O 和 D 原子的低能弹性碰撞及 OD($X^2\Pi$) 自由基的准确解析势与分子常数*

施德恒^{1)†} 张金平²⁾ 孙金锋³⁾ 刘玉芳³⁾ 朱遵略³⁾

1) 空军第一航空学院基础部, 信阳 464000)

2) 信阳师范学院物理电子工程学院, 信阳 464000)

3) 河南师范大学物理与信息工程学院, 新乡 453007)

(2008 年 6 月 25 日收到, 2008 年 8 月 15 日收到修改稿)

利用 CCSD(T) 理论及相关一致五重基 aug-cc-pV5Z 构建了 OD($X^2\Pi$) 自由基的相互作用势, 计算了这个自由基的光谱常数 D_0 , D_e , R_e , ω_e , $\omega_e x_e$ 及 B_e , 其值分别为 4.4574 A. 6225 eV, 0.09702 nm, 2724.923 A5.3534 和 10.0096 cm^{-1} , 均与实验结果相符很好. 利用这一相互作用势, 在绝热近似下通过数值求解双原子分子核运动的径向薛定谔方程, 找到了 $J=0$ 时 OD($X^2\Pi$) 自由基存在的全部 23 个振动态, 完整地求出了每一振动态的振动能级、振动经典转折点、惯性转动常数和离心畸变常数, 其值与实验结果相当一致. 在 $1.0 \times 10^{-11} - 1.0 \times 10^{-3}$ a. u. 的能量范围内研究了基态 O 和 D 原子沿 OD($X^2\Pi$) 势能曲线的弹性碰撞, 计算了这一碰撞的总截面和各分波截面, 分析了各分波截面对总截面的不同贡献. 结果表明: 总截面的形状主要由 s 分波截面决定, 尽管直到 $l=12$ 的其他分波截面均有形状共振存在, 但由于其强度较弱, 大都湮没在较强的 s 分波截面中.

关键词: 弹性碰撞, 总截面, 形状共振, 光谱常数

PACC: 3440, 3120C, 3520G

1. 引 言

在低温和超低温区, 原子间碰撞的弹性总截面以及各分波截面与原子间的相互作用势密切相关^[1-5], 当原子核间距较大时尤其如此. 因此在研究原子间碰撞的动力学行为时, 必须获得全空间都准确的相互作用势.

就 OD 自由基而言, 在过去的几十年里科学工作者对其进行了大量的理论和实验研究^[6-13]. 主要是因为这个自由基存在于各种化学反应及星际气体^[14]等中, 虽然其寿命极短, 但弄清它的光谱性质和碰撞的动力学行为对研究这个自由基在星际气体化学反应的过程中所起的作用很有意义. 不过, 目前关于 OD($X^2\Pi$) 自由基的理论和实验研究, 基本都局限于光谱常数和某些分子常数, 暂未见有解析势能函数(相互作用势)和完整的振动能级、惯性转动常数及离心畸变常数, 尽管这些常数在计算分子的振-转跃迁时很有价值.

本文在价态范围内利用耦合簇理论构造 OD($X^2\Pi$) 自由基的相互作用势. 利用这一相互作用势, 计算了 OD($X^2\Pi$) 自由基的光谱常数; 在绝热近似下通过求解径向薛定谔方程, 找出了 $J=0$ 时 OD($X^2\Pi$) 自由基的全部振动态, 求出了每一振动态的振动能级及其经典转折点、惯性转动常数和离心畸变常数; 研究了基态 O 和 D 原子沿 OD 自由基 $X^2\Pi$ 态势能曲线弹性碰撞时的总截面和各分波截面. 本文得到的大部分结果在以往的文献中均未见报道.

2. 低能弹性碰撞理论

原子在势 $V(r)$ 中散射的径向薛定谔方程可写成

$$\frac{d^2 u_l}{dr^2} + \left[k^2 - \frac{2\mu V(r)}{\hbar^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u_l(r) = 0. \quad (1)$$

这里, $V(r)$ 是双原子分子的相互作用势; r 是两个

* 国家自然科学基金(批准号: 10574039)和河南省高校科技创新人才支持计划(批准号: 2008HASTIT008)资助的课题.

† E-mail: scattering@sina.com.cn

原子的核间距; μ 是碰撞体系的约化质量; k 是波数, 它与碰撞能量之间的关系为 $k^2 = 2\mu E/\hbar^2$.

当 $r \rightarrow \infty$ 时, 径向波函数 $u_l(r)$ 取如下渐进形式^[1,2]

$$u_l(r) \sim A_l [j_l(kr) + \tan \delta_l n_l(kr)]. \quad (2)$$

这里 j_l 和 n_l 分别是球 Bessel 函数和 Neumann 函数, A_l 是任意振幅, δ_l 是第 l 个分波的散射相移. (2) 式可改写为

$$u_l(r) \sim A_l \sin\left(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l\right). \quad (3)$$

若将振幅 A_l 取为单位值, 则径向波函数 $u_l(r)$ 应满足如下的积分方程:

$$\tan \delta_l = -\frac{2\mu}{\hbar^2 k} \int_0^\infty j_l(kr) V(r) u_l(r) dr. \quad (4)$$

当 l 值分别等于 1, 2, 3, ... 时, 散射波分别被称作 s 波、p 波、d 波... 相应于第 l 个分波的弹性截面 $\sigma_l(E)$ 由下式求出^[1,2]:

$$\sigma_l(E) = \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \sin^2 \delta_l. \quad (5)$$

将各分波的弹性截面代数相加, 便得到总弹性截面 $\sigma_T(E)$,

$$\sigma_T(E) = \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l(E) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l. \quad (6)$$

因此, 若求得 OD($X^2\Pi$) 自由基的相互作用势,

便可利用边界条件(2)求得方程(1)的解: 径向波函数 $u_l(r)$. 一旦 $u_l(r)$ 确定, 就可以按照(4)式计算出第 l 个分波的相移, 进而由(5)式计算第 l 个分波的弹性截面, 由(6)式计算出总弹性截面.

3. 相互作用势

平衡核间距、谐振频率和离解能的计算是在 Gaussian 03 程序包^[15]中使用单双(三重)迭代激发耦合簇(CCSD(T))理论^[16]和相关一致基 cc-pVnZ ($n = 2, 3, 4, 5, 6$) 及 aug-cc-pVnZ ($n = 2, 3, 4, 5$)^[17-20]进行的, 结果如表 1 所列. 由表 1 不难看出, cc-pV6Z 和 aug-cc-pV5Z 的计算结果都很接近实验值^[10,11]. 当核间距较大时, 由于加入弥散函数的基组能提高相互作用势的计算精度, 因此本文选用 aug-cc-pV5Z 进行势能曲线计算.

势能曲线的计算范围是 0.057—2.457 nm. 可以确信的是, 在这个范围内势能曲线已完全收敛. 计算步长一般为 0.02 nm, 只是在平衡位置附近才取为 0.005 nm. 当得到一系列的能量点后, 使用如下形式的 Murrell-Sorbie 函数^[21]进行解析拟合:

$$V(\rho) = -D_e \left(1 + \sum_{i=1}^n a_i \rho^i\right) \exp(-a_1 \rho). \quad (7)$$

这里 $\rho = r - R_e$; D_e 和 a_i ($n = 3, 4, 5, \dots$) 是拟合参数.

表 1 OD($X^2\Pi$) 自由基的离解能、平衡核间距和谐振频率

基组	D_e/eV	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	基组	D_e/eV	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}
cc-pVDZ	4.0852	0.09796	2696.409	aug-cc-pVDZ	4.3291	0.09796	2682.074
cc-pVTZ	4.4614	0.09711	2726.776	aug-cc-pVTZ	4.5392	0.09733	2707.383
cc-pVQZ	4.5749	0.09697	2729.285	aug-cc-pVQZ	4.6064	0.09706	2722.806
cc-pV5Z	4.6128	0.09697	2729.006	aug-cc-pV5Z	4.6225	0.09702	2724.923
cc-pV6Z	4.6254	0.09697	2728.829				

使用最小二乘法对(7)式进行拟合. 为能得到满意的结果, 本文拟合了 $n = 3, 4, 5, 6, 7, 8$ 这 6 种

情况. 结果发现 $n = 6$ 时的拟合结果最好. $n = 6$ 时的拟合结果连同 R_e 值, 一并列入表 2 中.

表 2 CCSD(T)/aug-cc-pV5Z 理论水平下 OD($X^2\Pi$) 自由基的解析势

D_e/eV	R_e/nm	a_1/nm^{-1}	a_2/nm^{-2}	a_3/nm^{-3}	a_4/nm^{-4}	a_5/nm^{-5}	a_6/nm^{-6}	$\Delta E_{\text{RMSE}}/\text{eV}$
4.6225	0.09702	44.7670	490.7898	4355.763	-16487.517	-680141.38	3287211.53	0.00511

为评价这一解析势的拟合质量, 在其拟合过程中采用下式来计算拟合过程的方均根误差

$$\Delta E_{\text{RMSE}} = \sqrt{\frac{1}{N} \left[\sum_{i=1}^N (V_{\text{APEF}} - V_{\text{ab initio}})^2 \right]}. \quad (8)$$

这里, V_{APEF} 和 $V_{\text{ab initio}}$ 分别是相应点的拟合势能值和由从头算获得的单点势能值, N 是拟合的数据点数 (这里 $N = 171$). $n = 6$ 时的方均根误差仅为 0.00511 eV (相当于 0.118 kcal/mol). 显然本文的拟

合精度大大超过了通常所要求的“化学精度”(1.0 kcal/mol)^[22],因此本文的拟合质量很高,拟合出的解析势是可靠的.

为检验这一解析势的准确性,下面利用它来计算 OD($X^2\Pi$)自由基的光谱常数 $\omega_e\chi_e$, B_e 及 D_0 .

表 3 CCSD(T)aug-cc-pV5Z 理论水平下 OD($X^2\Pi$)自由基的光谱常数及其与实验结果的比较

D_0/eV	D_e/eV	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	B_e/cm^{-1}	$\omega_e\chi_e/\text{cm}^{-1}$	数据来源
4.4574	4.6225	0.09702	2724.923	10.0096	45.3534	本文工作
4.453	4.6203	0.09697	2720.24	10.02	44.055	实验 [10]
4.4530	4.6203	0.09698	2721.011	—	44.062	实验 [11]

0.05%, 0.36% 和 0.17%, D_0 , B_e 和 $\omega_e\chi_e$ 也与实验值相符较好,这说明本文拟合得到的解析势是准确的.

为进一步检验表 2 所列解析势的准确性,下面计算这一 OD($X^2\Pi$)自由基的振动能级、振动经典转折点、惯性转动常数和离心畸变常数.为此,需在绝热近似下求解下述径向薛定谔方程:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2}J(J+1) + V(r)\right]\Psi_{\nu,j}(r) = E_{\nu,j}\Psi_{\nu,j}(r). \quad (9)$$

这里, $V(r)$ 就是表 2 列出的解析势; ν 和 J 分别是振动量子数和转动量子数.某一振动能级下的 $E_{\nu,j}$ 可以用如下形式的幂级数表示^[25]:

表 3 列出了利用文献 [23, 24] 导出的公式计算得到的 $\omega_e\chi_e$, B_e 及 D_0 值连同其他光谱常数以及与实验结果的比较.

从表 3 可以看出,本文得到的 D_e , R_e 和 ω_e 值与文献 [10, 11] 给出的实验结果间的误差仅分别为

$$E_{\nu,j} = G(\nu) + B_v[J(J+1)] - D_v[J(J+1)]^2 + H_v[J(J+1)]^3 + L_v[J(J+1)]^4 + M_v[J(J+1)]^5 + N_v[J(J+1)]^6 + O_v[J(J+1)]^7. \quad (10)$$

(10) 式中的 $G(\nu)$ 就是振动能级, B_v 为转动惯量, D_v , H_v , L_v , M_v , N_v 和 O_v 为离心畸变常数.利用龙格-库塔算法和 Fortran 语言编制程序对 (9) 式求数值解,找到了 $J=0$ 时 OD($X^2\Pi$) 自由基的全部 23 个振动态,同时也求出了 $J=0$ 时相应于每一振动态的振动能级、振动经典转折点、转动惯量及离心畸变常数.所得结果分别如表 4—表 6 所列.

只有文献 [12] 报道了 $\nu=0-5$ 时的振动能级

表 4 CCSD(T)aug-cc-pV5Z 理论水平下 OD($X^2\Pi$)自由基 ($J=0$) 的振动能级、经典转折点、惯性转动常数及其与实验结果的比较

ν	CCSD(T)aug-cc-pV5Z				实验数据 ^[12]			
	$G(\nu)/\text{cm}^{-1}$	R_{\min}/nm	R_{\max}/nm	B_v/cm^{-1}	$G(\nu)/\text{cm}^{-1}$	R_{\min}/nm	R_{\max}/nm	B_v/cm^{-1}
0	1348.677	0.08938	0.10637	9.864713	1351.242	0.08942	0.10619	9.878587
1	3975.117	0.08470	0.11447	9.582509	3983.614	0.08474	0.11418	9.602879
2	6516.362	0.08186	0.12073	9.313468	6527.630	0.08188	0.12043	9.330373
3	8969.289	0.07976	0.12628	9.054131	8984.261	0.07975	0.12604	9.060059
4	11338.656	0.07807	0.13144	8.801467	11354.215	0.07806	0.13133	8.791938
5	13615.308	0.07667	0.13635	8.552803	13637.940	0.07664	0.13645	8.524641

及其相应的经典转折点.从表 4 容易算出,本文计算得到的振动能级与实验结果间的最大偏差只有 0.21%、经典转折点与实验数据间的最大偏差也不超过 0.25%,因此是较为准确的.据此作者判断,当振动能级高于 5 时,尽管没有实验结果可供比较,表 5 所列的相关结果也应该是准确可靠的.

为使表 5、表 6 保持整洁,作者将 $\nu=0-5$ 时的离心畸变常数及 $\nu=13-18$ 时的惯性转动常数和离心畸变常数的实验值^[12, 13]单独列入表 7 和表 8 中.从

表 4、表 6—表 8 的比较中容易看出,惯性转动常数和离心畸变常数与已有的实验结果也非常一致.进而进一步证明了表 2 所列的相互作用势是准确可靠的.

作者曾利用所编制的 Fortran 程序计算了 CH($X^2\Pi$) 自由基^[26]、ND($X^3\Sigma^-$) 自由基^[27] 及 SH($X^2\Pi$) 自由基^[28] 等的振动能级、振动经典转折点和惯性转动常数,所得结果与实验值都非常相符.这些计算结果都证明了作者所编制的 Fortran 程序是可靠的.

表 5 CCSD(T)_{aug-cc-pV5Z} 理论水平下 OI($X^2\Pi$) 自由基($J=0$) 的振动能级、振动经典转折点及惯性转动常数

ν	$G(\nu)/\text{cm}^{-1}$	R_{\min}/nm	R_{\max}/nm	B_ν/cm^{-1}	ν	$G(\nu)/\text{cm}^{-1}$	R_{\min}/nm	R_{\max}/nm	B_ν/cm^{-1}
6	15821.342	0.07547	0.14116	8.305738	15	32068.474	0.06907	0.19018	5.674741
7	17974.205	0.07440	0.14598	8.058051	16	33358.260	0.06868	0.19779	5.282108
8	20048.758	0.07346	0.15082	7.807614	17	34512.498	0.06833	0.20659	4.950368
9	22042.294	0.07262	0.15573	7.552295	18	35513.518	0.06804	0.21726	4.458233
10	23951.537	0.07186	0.16075	7.289856	19	36334.762	0.06781	0.23136	4.415672
11	25772.586	0.07118	0.16596	7.017828	20	36928.845	0.06764	0.25398	3.510851
12	27500.833	0.07057	0.17140	6.733347	21	37196.344	0.06757	0.33622	2.410606
13	29130.821	0.07001	0.17718	6.342924	22	37272.999	0.06755	0.41410	2.029873
14	30656.018	0.06951	0.18339	6.021081					

表 6 CCSD(T)_{aug-cc-pV5Z} 理论水平下 OI($X^2\Pi$) 自由基($J=0$) 的离心畸变常数

ν	$D_\nu/10^{-4}\text{cm}^{-1}$	$H_\nu/10^{-8}\text{cm}^{-1}$	$L_\nu/10^{-12}\text{cm}^{-1}$	$M_\nu/10^{-16}\text{cm}^{-1}$	$N_\nu/10^{-20}\text{cm}^{-1}$	$O_\nu/10^{-24}\text{cm}^{-1}$
0	5.417549	2.021551	-0.511357	0.581960	-1.497477	0.700004
1	5.301066	1.941530	-0.915924	0.603344	-1.144776	1.170243
2	5.165050	1.852010	-1.235341	0.749617	-1.058962	1.205270
3	5.105160	1.768266	-1.484800	0.915488	-1.169353	1.091673
4	5.038733	1.627613	-1.686542	1.044459	-1.368793	0.671564
5	4.973814	1.561213	-1.862440	1.099527	-1.527437	-0.713618
6	4.879666	1.518489	-2.031717	1.036860	-1.443223	-4.487788
7	4.836088	1.386878	-2.210943	0.780534	-0.765140	-13.24413
8	4.798672	1.229864	-2.415296	0.195079	1.076396	-31.11352
9	4.829067	1.126232	-2.661638	-0.946109	4.877431	-63.85641
10	4.940352	0.968387	-2.975651	-2.999225	11.51762	-118.5007
11	5.057624	0.629237	-3.407798	-6.507381	21.52341	-202.7531
12	5.198998	0.166490	-4.067797	-12.32043	34.05763	-325.6369
13	5.297375	-0.488478	-5.199636	-21.91461	44.56880	-504.5310
14	5.573725	-1.454196	-7.354699	-38.34268	38.39083	-797.6703
15	5.963588	-2.954025	-11.83796	-69.31231	-31.00664	-1447.612
16	6.531215	-5.459654	-22.05090	-138.5982	-335.7058	3631.438
17	7.404659	-10.12970	-48.46604	-338.7237	-1709.456	-14807.19
18	8.881279	-20.50692	-133.4911	-1176.593	-10318.48	-111103.6
19	11.85934	-52.28063	-557.1749	-7791.192	-123867.8	-2218797
20	20.98557	-255.0296	-6428.048	-204070.6	-7.223331	-2.69685 $\times 10^8$
21	29.59132	505.1776	17122.62	-11620063	-3.27293 $\times 10^7$	3.62634 $\times 10^9$
22	20.71488	-1195.763	-7.248514	-6.933589	-1.24385 $\times 10^9$	-2.11857 $\times 10^{11}$

表 7 OI($X^2\Pi$) 自由基($J=0$) 的离心畸变常数(D_ν 及 H_ν) 的实验值^[12]

ν	0	1	2	3	4	5
$D_\nu/10^{-4}\text{cm}^{-1}$	5.3719	5.2881	5.2119	5.1399	5.0760	5.0085
$H_\nu/10^{-8}\text{cm}^{-1}$	2.002	1.9264	1.8414	1.757	1.617	1.21

表 8 $\text{O}(\text{X}^2\Pi)$ 自由基 ($J=0$) 的惯性转动常数 (B_v) 和离心畸变常数 (D_v) 的实验值^[13]

v	13	14	15	16	17	18
B_v/cm^{-1}	6.30194	5.98393	5.64455	5.25997	4.87977	4.4394
$D_v/10^{-4}\text{cm}^{-1}$	5.334	5.596	5.930	6.421	7.040	7.77

4. 总弹性截面与各分波截面

利用表 2 所列的相互作用势, 使用 Numerov 算法在边界条件(2)式下求方程(1)的数值解, 得到径向波函数 $u_l(r)$. 再利用(4)式求出基态 O 和 D 原子沿 $\text{O}(\text{X}^2\Pi)$ 自由基的势能曲线弹性碰撞时的各分波相移. 进而利用(5)(6)式计算各分波的弹性截面和总弹性截面. 在低温和超低温区得到的总弹性截面随碰撞能量的变化曲线见图 1, 某些分波的弹性截面随碰撞能量的变化曲线见图 2、图 3 和图 4.

正如图 1 所示, 在极低的温度下基态 O 和 D 原子沿 $\text{O}(\text{X}^2\Pi)$ 自由基的势能曲线弹性碰撞时的总截面值很大, 而且当碰撞能量小到一定程度时, 这一截面值基本保持为常数. 从图 2—图 4 可以清楚地看到, 当碰撞能量低于 10^{-6} a.u. 时, s 分波的截面很大, 但其余分波的截面都很小、甚至为零, 因此在这一能区内总截面的形状由 s 分波决定. 随着碰撞能量的增加, s 分波的截面不断衰减而 p 和 d 等分波的截面在逐渐增大, 故而高阶分波的形状共振便在图 1 中显现出来.

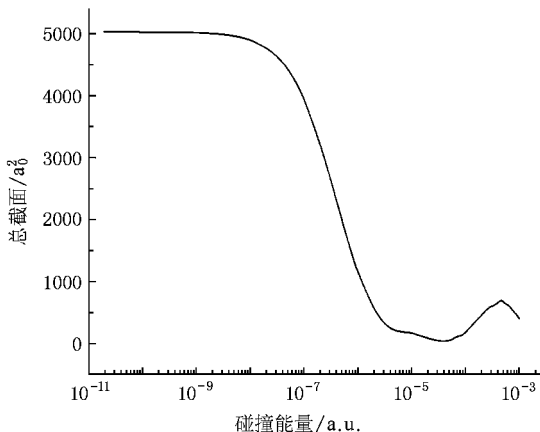


图 1 基态 O 和 D 原子沿 $\text{O}(\text{X}^2\Pi)$ 势能曲线碰撞时的总弹性截面随碰撞能量的变化曲线

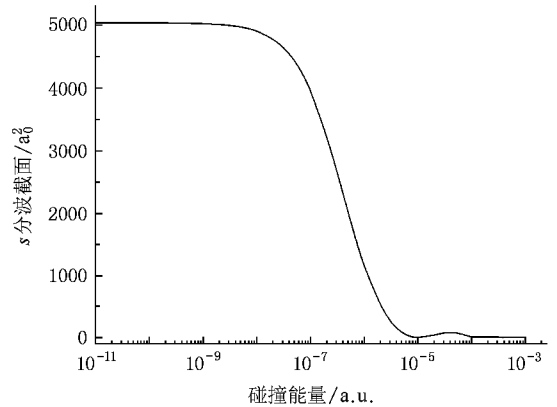


图 2 基态 O 和 D 原子沿 $\text{O}(\text{X}^2\Pi)$ 势能曲线碰撞时的 s 分波截面随碰撞能量的变化曲线

图 2 给出的是 s 分波的弹性截面随碰撞能量的变化曲线, 在这一曲线上除 3.7×10^{-5} a.u. 处有一很弱的形状共振外, 不存在其他共振结构. 这与图 3 所示的 p 分波截面随碰撞能量的变化曲线大不相同: 在这里存在着 3 处明显的形状共振, 分别位于 8.2×10^{-6} a.u., 9.1×10^{-5} a.u. 和 3.7×10^{-4} a.u.. 从图 2 和图 3 的对比中可以清晰地看出, 由于 p 分波太弱而 s 分波太强, 致使弱的 p 分波形状共振湮没在较强的 s 分波截面中, 从而导致这些共振结构在图 1 所示的总截面图中难以明显地表现出来.

计算表明, 当碰撞能量低于 10^{-9} a.u. 时, 只有 s 分波对总截面有贡献; 当碰撞能量低于 10^{-7} a.u. 时, 只有 s, p 分波的截面不为零; 当碰撞能量低于 10^{-5} a.u. 时, 除 s, p, d 分波外, 其他分波对总截面基本无贡献.

图 4 给出了部分分波的弹性截面随碰撞能量的变化曲线. 从图 4 可以看出, 这些分波在 10^{-3} — 10^{-4} a.u. 能区内的碰撞都存在着强度不一、共振位置略有差异的形状共振. 相比于 s 分波, 尽管这些形状共振都很弱, 但它们叠加在一起就形成了图 1 中的共振峰. 同时, 也正是由于各分波截面的共振位置略有不同, 才导致了图 1 中 4.6×10^{-4} a.u. 处出现的共振峰不尖锐.

作者已利用本文使用的计算程序研究了低温及

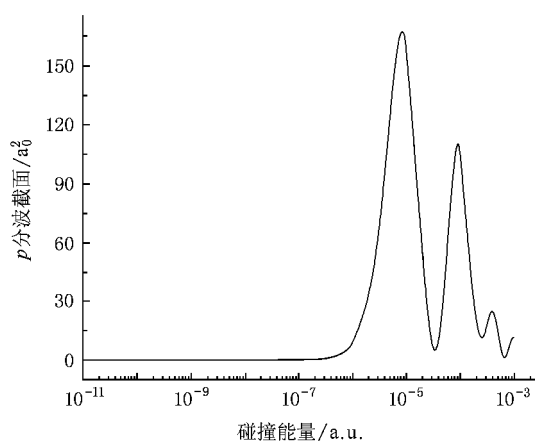


图3 基态O和D原子沿 $OD(X^2\Pi)$ 势能曲线碰撞时的p分波截面随碰撞能量的变化曲线

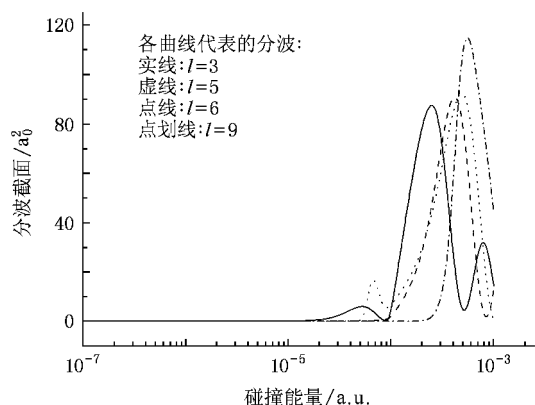


图4 基态O和D原子沿 $OD(X^2\Pi)$ 势能曲线碰撞时的 $l=3, 5, 6, 9$ 分波截面随碰撞能量的变化曲线

超低温下两个基态Li原子沿 Li_2 分子基态势能曲线的弹性碰撞^[29],得到的结果与实验结果相当一致.这说明本文使用的计算程序是准确的.从上面的分析可知,本文得到的相互作用势也是准确的.因此,尽管没有实验结果及其他理论计算结果作为比较,但依据这些分析,作者有理由相信本文在低温及超低温下得到的总截面及各分波截面都是准确的.

5. 结 论

本文在CCSD(T)/aug-cc-pV5Z理论水平上构建了 $OD(X^2\Pi)$ 自由基的相互作用势.利用这一相互作用势,通过数值求解双原子分子核运动的径向薛定谔方程,找到了 $J=0$ 时 $OD(X^2\Pi)$ 自由基存在的全部23个振动态,完整地求出了每一振动态的振动能级、振动经典转折点、惯性转动常数和离心畸变常数,其值均与实验结果较为相符.通过数值求解原子-原子碰撞的径向薛定谔方程,得到了基态O原子和基态D原子沿 $OD(X^2\Pi)$ 自由基的势能曲线弹性碰撞时的总截面和各分波截面,得出了总弹性截面的形状主要由s分波截面确定的结论.由于各分波截面的共振位置略有差异,若干个分波共振峰叠加的结果导致总截面在 4.6×10^{-4} a.u.处形成了一个较宽的共振峰.同时计算也表明,在所研究的能量范围内,直到 $l=17$ 的分波对总截面都还有微弱的贡献.

[1] Côté R, Dalgarno A, Jamieson M J 1994 *Phys. Rev. A* **50** 399
 [2] Côté R, Dalgarno A 1994 *Phys. Rev. A* **50** 4827
 [3] Tiesinga E, Kotochigova S, Julienne P S 2002 *Phys. Rev. A* **65** 042722
 [4] Julienne P S, Mies F H, Tiesinga E, Williams C J 1997 *Phys. Rev. Lett.* **78** 1880
 [5] Shi D H, Zhang J P, Sun J F, Zhu Z L, Liu Y F, Yang X D 2008 *Chin. Phys.* **17** 2090
 [6] Radford H E 1961 *Phys. Rev.* **122** 114
 [7] Brown J M, Watson J K G 1977 *J. Mol. Spectrosc.* **65** 65
 [8] Brown J M, Schubert J E 1982 *J. Mol. Spectrosc.* **95** 194
 [9] Brown J M, Schubert J E 1985 *J. Mol. Spectrosc.* **114** 185
 [10] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure (Vol. 4)* (New York: Van Nostrand Reinhold) p 514
 [11] Stranges S, Alagia M 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 3676
 [12] Amiot C, Maillard J P, Chauville J 1981 *J. Mol. Spectrosc.* **87** 196

[13] Huber K P, Holland F, Coxon J A 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 1005
 [14] Weaver H, Williams D R W, Dieter N H, Lum W T 1965 *Nature* **208** 29
 [15] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. 2004 *Gaussian 03 Revision D.01* (Pittsburgh: Gaussian Inc.)
 [16] Raghavachari K, Trucks G W, Pople J A, Head-Gordon M 1989 *Chem. Phys. Lett.* **157** 479
 [17] Dunning T H 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 1007
 [18] Peterson K A, Woon D E, Dunning T H 1994 *J. Chem. Phys.* **100** 7410
 [19] Woon D E, Dunning T H 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 1914
 [20] Peterson K A, Kendall R A, Dunning T H 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 1930
 [21] Murrell J N, Carter S, Farantos S C, Huxley P, Varandas J C 1984 *Molecular Potential Energy Functions* (Chichester: John Wiley & Sons) p 9

- [22] Aguado A , Paniagua M 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 1265
- [23] Shi D H , Sun J F , Zhu Z L , Ma H , Liu Y F , Zhu Z H 2007 *Int. J. Quantum Chem.* **107** 1856
- [24] Shi D H , Sun J F , Zhu Z L , Ma H , Yang X D 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 165 [施德恒、孙金锋、朱遵略、马 恒、杨向东 2008 物理学报 **57** 165]
- [25] Herzberg G 1951 *Molecular Spectra and Molecular Structure* (Vol. 1) (New York : Van Nostrand Reinhold) chapt. 3
- [26] Shi D H , Zhang J P , Sun J F , Liu Y F , Zhu Z L , Yu B H 2008 *J. Mol. Struct.* **860** 101
- [27] Shi D H , Zhang J P , Liu Y F , Sun J F , Zhu Z H 2009 *Int. J. Quantum Chem.* **109** 202
- [28] Shi D H , Zhang J P , Sun J F , Liu Y F , Zhu Z L , Ma H , Yang X D 2008 *Chin. Phys.* **17** 3678
- [29] Sun J F , Zhang J C , Wang J M 2006 *Chin. Phys.* **15** 531

Elastic collisions between O and D atoms at low temperature and accurate analytic potential energy function and molecular constants of the OD($X^2\Pi$) radical*

Shi De-Heng^{1)†} Zhang Jin-Ping²⁾ Sun Jin-Feng³⁾ Liu Yu-Fang³⁾ Zhu Zun-Li³⁾

1) *Department of Foundation , The First Aeronautical College of Air Force , Xinyang 464000 ,China)*

2) *College of Physics and Electronic Engineering , Xinyang Normal University , Xinyang 464000 ,China)*

3) *College of Physics and Information Engineering , Henan Normal University , Xinxiang 453007 ,China)*

(Received 25 June 2008 ; revised manuscript received 15 August 2008)

Abstract

Interaction potential of the OD($X^2\Pi$) radical is constructed by employing the CCSD(T) theory in combination with the correlation-consistent quintuple basis set , aug-cc-pV5Z , in the valence range . Using the potential , the spectroscopic parameters are accurately determined . The present D_0 , D_e , R_e , ω_e , $\omega_e\chi_e$ and B_e values are of 4.4574 , 4.6225 eV , 0.09702 nm , 2724.923 , 45.3534 and 10.0096 cm^{-1} , respectively , which are in excellent agreement with the recent measurements wherever available . A total of 23 vibrational states have been found when $J = 0$ by solving the radial Schrödinger equation of nuclear motion . The complete vibrational levels , classical turning points , initial rotation and centrifugal distortion constants when $J = 0$ are reported for the first time , which are in good agreement with the available experimental results . The total and various partial-wave cross sections are calculated for the elastic collisions of O and D atoms in their ground states at low and ultralow temperatures when the two atoms approach each other along the OD($X^2\Pi$) potential energy curve . The impact energy range covers a range from 1.0×10^{-11} to 1.0×10^{-3} a.u. . One shape resonance has been found in the total elastic cross sections . Contribution to the total elastic cross sections by each partial wave is investigated carefully . The results show that the shape of the total elastic cross sections is mainly dominated by the s partial wave . The shape resonances coming from the higher partial waves are covered up by the strong s partial wave cross sections .

Keywords : elastic collision , total cross section , shape resonance , spectroscopic parameter

PACC : 3440 , 3120C , 3520G

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10574039) and the Program for Science and Technology Innovation Talents in Universities of Henan Province , China (Grant No. 2008HASTIT008) .

† E-mail : scattering@sina.com.cn