

He-H₂ (D₂, T₂) 碰撞体系振转相互作用势及分波截面的理论计算*

沈光先¹⁾ 汪荣凯²⁾ 令狐荣锋¹⁾³⁾ 杨向东^{3)†}

1) (贵州师范大学物理与电子科学学院, 贵阳 550001)

2) (贵州师范大学化学与材料科学学院, 贵阳 550001)

3) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2010年1月16日收到; 2010年3月22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,选择由原子中心高斯函数和高斯键函数 3s3p2d1f 组成的大基组,计算了 He-H₂ (D₂, T₂) 碰撞体系的 H₂ 分子取不同键长时的相互作用势能面. 运用 Tang-Toennies 势模型和非线性最小二乘法拟合构造了 He 与同位素分子 H₂ (D₂, T₂) 在质心坐标系下的振转相互作用势. 通过密耦计算得到了入射原子能量分别为 60, 90 和 120 meV 时,各碰撞体系分波截面的信息. 根据计算结果,进一步分析讨论了分波截面随量子数 J 变化的规律,并结合经典碰撞理论讨论了分波截面与碰撞参数 b_l 的对应关系及散射特征.

关键词: 高斯键函数, Tang-Toennies 势函数, 分波截面, 碰撞参数

PACS: 31.15.A-, 31.15.-p, 31.50.-x, 34.20.Gj

1. 引言

原子与分子碰撞实验及理论研究是原子分子物理十分重要的研究方向之一,它为天体物理、等离子体物理、激光物理、粒子物理、物质结构、化学激光及化学反应动力学等提供了适用的方法和大量的参考信息. 对原子分子碰撞过程的研究,是确定原子与分子间相互作用势的理想途径,来自不同散射实验的高质量数据提供了原子分子间相互作用势能表面的极好的测试结果. 近年来,许多学者开始在实验和理论两方面探索原子与分子各向异性相互作用. 稀有气体与双原子分子的相互作用是各向异性相互作用中最简单情况,其势能表面的非球对称部分给出了碰撞过程中的转动能量转移. 对非弹性散射中单个转动跃迁的测量,能够提供关于相互作用势角度依赖排斥部分的详细信息. 但是对于重粒子体系,由于其转动间隔远小于入射能量,单个转动激发的实验测量几乎不可能,这种

情况下就要求从理论上提供一个足够准确的势能表面,以用来解释或预言散射计算中的可观测量,这也就从客观上要求人们对原子与分子的碰撞过程进行更深入的研究. 原子分子碰撞过程中的振转激发截面是碰撞问题中的一个主攻方面,从大量文献中可以看出人们对原子与双原子分子之间的相互作用及碰撞十分关注^[1-14],对它们碰撞振转激发的理论研究及散射截面的理论计算可得到一些实验难以得到的数据.

惰性气体原子与 H₂ (D₂, T₂) 分子碰撞作为最简单的原子分子碰撞系统之一而受到研究者的高度重视. 由于散射实验对仪器设备的要求非常高,实验难度较大,因此散射实验数据极少. 这样,从理论上研究惰性气体原子与 H₂ (D₂, T₂) 分子的碰撞激发并给出规律性结论就显得尤为重要. 有鉴于此,本文采用密耦近似方法,对惰性气体原子 He 与 H₂ 及其对称同位素替代系统的碰撞截面进行量子力学计算,力求通过碰撞截面的理论研究和计算过程,深入而系统地总结出实际原子分子相互作用体系

* 国家自然科学基金(批准号:10964002;10974139),贵州省科学技术基金(批准号:黔科合J字[2009]2067号)、贵州省教育厅自然科学基金(批准号:黔教科20090041)和贵州师范大学博士科研基金资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: shguangxian@sina.com

中同位素替代对碰撞激发分波截面的影响及规律,以期能为相关的实验研究提供一定的理论参考和依据.

2. 计算方法

原子和双原子分子碰撞体系的 Hamiltonian 可表示为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{A,BC}} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_{BC}} \nabla_r^2 + V(R, r, \cos\theta), \quad (1)$$

式中 A, BC 分别表示入射原子和靶分子, $\mu_{A,BC}$ 和 μ_{BC} 分别为总体系和靶分子的约化质量, $\cos\theta = \mathbf{R} \cdot \mathbf{r}$ (如图 1 所示), 图中 O 点为靶分子 BC 的质心.

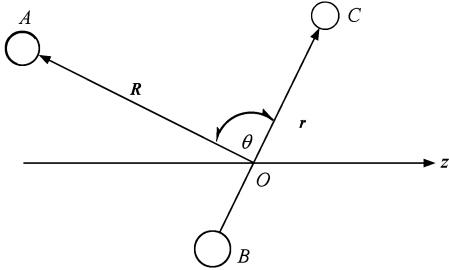


图 1 原子与双原子分子碰撞的几何图形

体系的总波函数可以写为

$$\begin{pmatrix} V(R, r, \theta_1) \\ V(R, r, \theta_2) \\ V(R, r, \theta_3) \\ \vdots \\ V(R, r, \theta_i) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} P_0(\theta_1) & P_1(\theta_1) & P_2(\theta_1) & \cdots & P_\lambda(\theta_1) \\ P_0(\theta_2) & P_1(\theta_2) & P_2(\theta_2) & \cdots & P_\lambda(\theta_2) \\ P_0(\theta_3) & P_1(\theta_3) & P_2(\theta_3) & \cdots & P_\lambda(\theta_3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ P_0(\theta_i) & P_1(\theta_i) & P_2(\theta_i) & \cdots & P_\lambda(\theta_i) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_0(R, r) \\ V_1(R, r) \\ V_2(R, r) \\ \vdots \\ V_\lambda(R, r) \end{pmatrix}, \quad (6)$$

其中 $V_\lambda(R, r)$ 为径向势函数, $P_\lambda(\cos\theta)$ 为 Legendre 函数, θ 为原子相对于双原子分子的方向角, 如图 1 所示.

将(5)式左乘 P^{-1} , 即得

$$V_\lambda(R, r) = P^{-1} V(R, r, \theta_i). \quad (7)$$

对惰性气体原子与氢分子碰撞体系, 靶分子为 $D_{\infty h}$ 群, 在质心坐标系下, 具有严格的对称性. 为了充分反映碰撞体系弱相互作用的各向异性特征, 取 θ 在 0° — 90° 范围内间隔 20° 的 6 个方向上的势来表示 6 个径向系数, 并采用 Tang-Toennies 拟合势

$$\psi_\alpha^{(+)}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \frac{1}{K_{n_\alpha J_\alpha}} \sum_{n_\gamma J_\gamma} g_{n_\gamma J_\gamma}^J g_{n_\alpha J_\alpha}^{J'} \phi_{n_\alpha J_\alpha}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \times \phi_{n_\gamma J_\gamma}(r) Y_{J_\alpha}^{J'}(\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{r}}), \quad (2)$$

式中 $g(R)$ 是入射原子相对分子质心运动的径向波函数, $\phi(r)$ 是双原子分子振—转波函数的径向部分, 下标 α 表示入射通道, 下标 γ 表示其他可能发生的通道, n_α 是分子初态的振动量子数, $\hbar k_{n_\alpha J_\alpha}$ 是初态通道的相对动量, L_γ, J_γ 分别表示 γ 通道中原子绕分子转动和靶分子转动的量子数. $Y(\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{r}})$ 代表原子绕分子转动和分子中原子转动的总角函数. 总波函数 $\psi_\alpha^{(+)}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ 满足的 Schrödinger 方程为

$$(\mathbf{H} - E)\psi_\alpha^{(+)}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = 0. \quad (3)$$

把(1), (2)式代入(3)式并进行适当变形可得

$$\begin{aligned} & \left(\frac{d^2}{dR^2} - \frac{l_\beta(l_\beta + 1)}{R^2} + k_{n_\beta J_\beta}^2 \right) g_{n_\beta J_\beta}^J g_{n_\alpha J_\alpha}^{J'}(\mathbf{R}) \\ & = \frac{2\mu_{A,BC}}{\hbar^2} \sum_{n_\gamma J_\gamma} V_{n_\beta J_\beta, n_\gamma J_\gamma}^J(\mathbf{R}) g_{n_\beta J_\beta}^J g_{n_\alpha J_\alpha}^{J'}(\mathbf{R}). \quad (4) \end{aligned}$$

方程(4)就是计算原子和分子碰撞径向波函数的密耦方程.

对于 He-H₂ 碰撞体系, 其相互作用势模型可表述为如下形式^[14]:

$$V(R, r, \theta) = \sum_{\lambda=0} V_\lambda(R, r) P_\lambda(\cos\theta), \quad (\lambda = 0, 1, 2, \dots). \quad (5)$$

用矩阵可表示为

形式^[15,16]:

$$V_\lambda(R) = A \exp(-bR) - \sum_{n=3}^5 \left[1 - \sum_{k=0}^{2n} \frac{(bR)^k}{k!} \exp(-bR) \right] \frac{C_{2n}}{R^{2n}}, \quad (8)$$

其中 $C_{2n} (n=3, 4, 5)$,

$$C_6 = p_{60} + p_{61}(y - r_0)^1 + p_{62}(y - r_0)^2 + p_{63}(y - r_0)^3,$$

$$C_8 = p_{80} + p_{81}(y - r_0)^1 + p_{82}(y - r_0)^2 + p_{83}(y - r_0)^3,$$

$$C_{10} = p_{100} + p_{101}(y - r_0)^1 + p_{102}(y - r_0)^2 + p_{103}(y - r_0)^3.$$

从 $(n_\alpha J_\alpha)$ 跃迁到 $(n_\beta J_\beta)$ 的分波散射截面由下列公式给出:

$$\sigma_{n_\alpha J_\alpha \rightarrow n_\beta J_\beta}^J = \frac{1}{2J_\alpha + 1} \frac{4\pi}{K_\alpha^2} \sum_{l_\beta M_\alpha} (2l_\beta + 1) \times |T_{n_\beta J_\beta, n_\alpha J_\alpha}^J|^2. \quad (9)$$

3. 计算结果与讨论

3.1. He-H₂ (D₂, T₂) 碰撞体系的相互作用势

对 He-H₂ 碰撞体系采用单双迭代(包括非迭代三重激发)耦合簇理论 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 He, H 原子均采用 (6s3p2d)/[4s3p2d] AUG-CC-PVTZ (augmented correlation-consistent polarized valence triple-zeta) 基组,同时在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: $\alpha = 0.3$), 键函数的中心在 He 和 H₂ 质心的连线上,我们以 H₂ 距离为直径作一圆,该圆和 He-HH 连线有一个交点,键函数中心就在该交点与 He 之间的中点上,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. 计算中总共使用了 121 个基组.

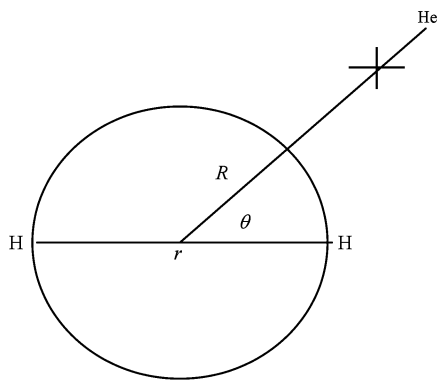


图2 He-H₂ 体系相互作用的坐标系

在体系势能面的计算中采用 Jacobi 坐标 (R, r, θ) 来描述分子间的几何构型,如图 2 所示. 其中 R 为 He 原子到 H₂ 分子质心的距离, θ 为 R 和 H₂ 分子轴间的夹角, $\theta = 0^\circ$ 对应于 H-H-He 线性构型.

采用超分子近似,相互作用能 V_{int} 为 He-H₂ 体系的总能量减去单体 He 和 H₂ 的能量,即

$$V_{\text{int}}(R, r, \theta) = E(\text{He} - \text{H}_2) - E(\text{He}) - E(\text{H}_2).$$

然而在采用从头算方法计算分子间的势能面时,通常需要对基组误差进行校正,在这里采用 Boys 和 Bernardi 的 FCP (Full Counterpoise) 方法. 采用该方法时需要用整个体系的基组在相应的几何构型下分别计算各单体的能量,即

$$V_{\text{int}}(R, r, \theta) = E(\text{He} - \text{H}_2)[x_{\text{He}} + x_{\text{H}_2}] - E(\text{He})[x_{\text{He}} + x_{\text{H}_2}] - E(\text{H}_2)[x_{\text{He}} + x_{\text{H}_2}].$$

我们用上面的方法和基组,并加入键函数计算了 He-H₂ 碰撞体系的 H₂ 分子取不同键长(r 分别取 0.06259 nm, 0.074144 nm, 0.08957 nm), 入射角分别取 $\theta = 0^\circ, 20^\circ, 40^\circ, 60^\circ, 80^\circ, 90^\circ$ 时的相互作用能数据(见图 3—图 5). 在 Born-Oppenheimer 近似下,同位素替代不影响体系的相互作用势,对 He-H₂ 的同位素替代体系 He-D₂, He-T₂, 不仅其势能面不变,靶分子的质心也没有因为同位素替代而发生移动,故其在质心坐标系中的势能函数保持不变. 故对 He-H₂ 的对称性同位素替代体系 He-D₂, He-T₂ 也应具有和 He-H₂ 完全相同的势能面(见图 3—图 5). 用(7)式计算 He-H₂ (D₂, T₂) 体系各向异性势在上述 6 个方向上的径向系数,然后采用 Tang-Toennies 势函数^[15,16],对 He-H₂ (D₂, T₂) 体系的径向系数进行三维非线性最小二乘法拟合,得到靶分子作为弹性振子模型时基态($X^1\Sigma^+$) He-H₂ (D₂, T₂) 体系各向异性势径向系数的拟合参数,He-H₂ (D₂, T₂) 体系相互作用势特征参数与有关文献的比较列于表 1 中. 所用拟合的 Tang-Toennies 势函数展开形式如下:

$$V = A \exp(-bx) - \left[1 - \exp(-bx) \cdot \left(1 - bx + b^2 \cdot \frac{x^2}{2} + b^3 \cdot \frac{x^3}{6} + b^4 \cdot \frac{x^4}{24} + b^5 \cdot \frac{x^5}{120} + b^6 \cdot \frac{x^6}{720} \right) \right] \times \frac{p_0 + p_1 \cdot (y - r_0) + p_2 \cdot (y - r_0)^2 + p_3 \cdot (y - r_0)^3}{x^6} - \left[1 - \exp(-bx) \times \left(1 - bx + b^2 \cdot \frac{x^2}{2} + b^3 \cdot \frac{x^3}{6} + b^4 \cdot \frac{x^4}{24} + b^5 \cdot \frac{x^5}{120} + b^6 \cdot \frac{x^6}{720} + b^7 \cdot \frac{x^7}{5040} + b^8 \cdot \frac{x^8}{40320} \right) \right]$$

$$\begin{aligned} & \times \frac{q_0 + q_1 \cdot (y - r_0) + q_2 \cdot (y - r_0)^2 + q_3 \cdot (y - r_0)^3}{x^8} - \left[1 - \exp(-bx) \cdot \left(1 - bx + b^2 \cdot \frac{x^2}{2} \right. \right. \\ & + b^3 \cdot \frac{x^3}{6} + b^4 \cdot \frac{x^4}{24} + b^5 \cdot \frac{x^5}{120} + b^6 \cdot \frac{x^6}{720} + b^7 \cdot \frac{x^7}{5040} + b^8 \cdot \frac{x^8}{40320} + b^9 \cdot \frac{x^9}{362880} \\ & \left. \left. + b^{10} \cdot \frac{x^{10}}{3628800} \right) \right] \cdot \frac{s_0 + s_1 \cdot (y - r_0) + s_2 \cdot (y - r_0)^2 + s_3 \cdot (y - r_0)^3}{x^{10}}, \end{aligned} \quad (10)$$

式中 $A, b, r_0, p_0, p_1, p_2, p_3, q_0, q_1, q_2, q_3, s_0, s_1, s_2, s_3$ 是拟合参数.

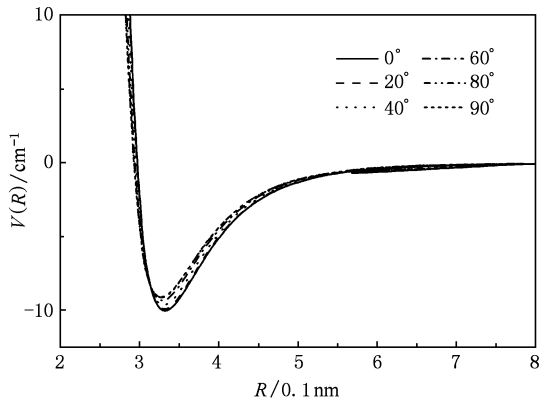


图3 $r = 0.8957$ nm He-H₂(D₂, T₂)体系各方向上的径向势能曲线

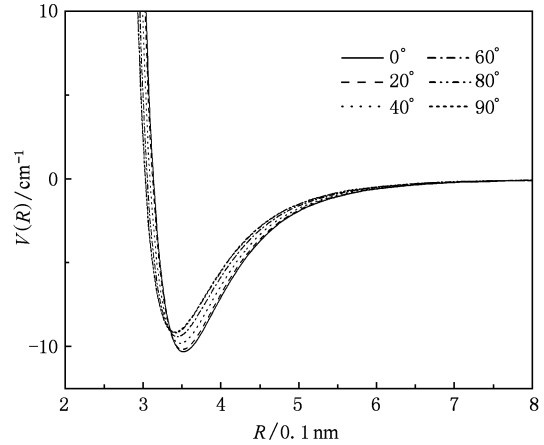


图5 $r = 0.08957$ nm He-H₂(D₂, T₂)体系各方向上的径向势能曲线

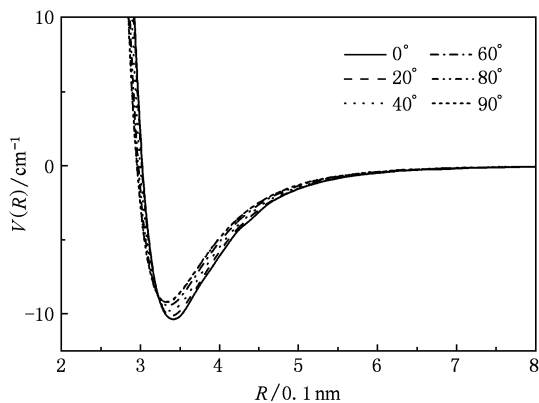


图4 $r = 0.074144$ nm He-H₂(D₂, T₂)体系各方向上的径向势能曲线

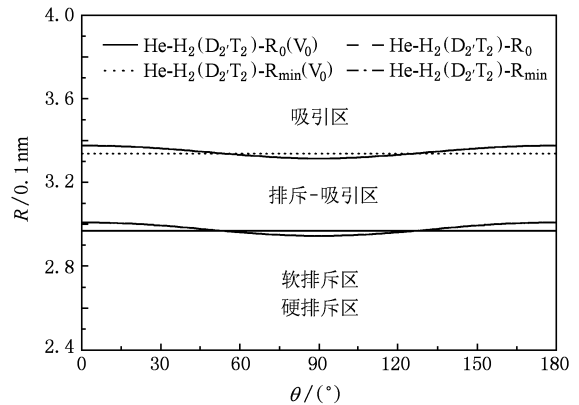


图6 He-H₂(D₂, T₂)碰撞体系相互作用势特征参数随方位角的变化

图6是 He-H₂(D₂, T₂)碰撞体系相互作用各向异性势 $V(R, r, \theta)$ 的势阱位置 R_{\min} 、势能零点位置 R_0 和球平均势 $V_0(R)$ 的势阱位置 $R_{\min}(V_0)$ 、势能零点位置 $R_0(V_0)$ 等特征参数随方位角 θ 的变化曲线. 以各向异性势 $V(R, r, \theta)$ 和球平均势 $V_0(R)$ 的特征参数为参考, 可以将 He-H₂(D₂, T₂)碰撞体系的相互作用势大致分为四个区域: 吸引区、排斥-吸

引区、软排斥区和硬排斥区. $R \geq R_{\min}(V_0)$ 的区域为吸引区, 在吸引区附近, 有少部分的排斥-吸引作用区域, 但主要为吸引势能作用. $R_0(V_0) \leq R < R_{\min}(V_0)$ 的区域为排斥-吸引区, 在排斥-吸引区的 $R < R_{\min}(V_0)$ 附近, 有少部分的吸引区域, 在 $R \geq R_0(V_0)$ 的附近, 有少部分的排斥作用区域. $R_0(\theta = 180^\circ) \leq R < R_0(V_0)$ 的区域为软排斥区, 在软排斥区的 $R < R_0(V_0)$ 的附近有少部分的吸引-排斥作用

区域. $R < R_0 (\theta = 180^\circ)$ 的区域为硬排斥区, 在该区域中, He-H₂ (D₂, T₂) 碰撞体系的方位角 θ 从 0° — 180° 的相互作用势能值均大于零, 为排斥势能作用. 表 2 中列出了 He-H₂ (D₂, T₂) 碰撞体系相互作用的四个区域的特征参数.

从表 1 中可以看出, 拟合势能面的特征参数与已有的实验数据及相关文献的理论计算值比较, 符合得较好, 这说明我们的相互作用势模型选择得比较合适, 为下一步正确计算 He-H₂ (D₂, T₂) 体系的碰撞截面打下了坚实的基础.

表 1 He-H₂ (D₂, T₂) 体系相互作用势特征参数的比较

系统	$ V_{0m} / \text{meV}$	$R_{0m} / \text{\AA}$	研究方法	数据来源
He-H ₂ (D ₂ , T ₂)	1.34	3.38	实验	文献[17]
	1.05	3.45	理论计算	文献[18]
	1.06	3.43	理论计算	文献[15]
	1.24	3.34	理论计算	本文计算
He-H ₂ (D ₂ , T ₂)	$ V_{2m} / \text{meV}$	$R_{2m} / \text{\AA}$	研究方法	数据来源
He-H ₂ (D ₂ , T ₂)	0.080	3.85	实验	文献[19]
	0.11	3.70	理论计算	文献[20]
	0.079	3.80	理论计算	文献[15]
	0.087	3.80	理论计算	本文计算

表 2 He-H₂ (D₂, T₂) 碰撞体系相互作用区域的特征参数

碰撞体系	吸引区/nm	排斥-吸引区/nm	软排斥区/nm	硬排斥区/nm
He-H ₂ (D ₂ , T ₂)	$R \geq 0.3338$	0.2968—0.3338	0.2944—0.2968	$R < 0.2944$

3.2. 量子散射计算结果与讨论

我们用密耦方法计算了入射能量从 30 meV 至 150 meV 时 He 原子与 H₂ (D₂, T₂) 分子碰撞的弹性分波截面 (elastic partial cross section, EPCS)、总非弹性分波截面 (total inelastic partial cross section, TIPCS)、总分波截面 (total partial cross section, TPCS). 在计算结果中仅列出了当入射原子能量分别为 60 meV, 90 meV 和 120 meV 时, 各碰撞体系分波截面的信息. 根据计算结果, 进一步分析讨论了分波截面随量子数 J 变化的规律, 并结合经典碰撞理论讨论了分波截面与碰撞参数的对应关系及散射特征.

3.2.1. 分波截面随量子数 J 的变化特征

图 7 是 He-H₂ (D₂, T₂) 对称碰撞体系弹性分波截面随量子数 J 的变化曲线, 从图中可以看出: 在入射能量和体系约化质量不同时, 弹性分波截面的变化规律非常相似, 即分波截面均随 J 的增加而不断振荡, 且振幅越来越大, 直到达到一个极大值, 然后收敛. 但振荡各极大值的位置、收敛分波对应的量子数均随入射能量和体系约化质量的增加向大 J 方向移动, 分波截面的振荡次数也随之增加, 振荡区

间增大, 振荡极大值依次变小 (详细数据见表 3 所示), 并伴随一定的尾部效应. 这可作如下理解^[21]: 用半经典公式 $L \leq ka$ 表示对中心力场中的势散射, 粒子被散射中心场散射的条件是其轨道角动量量子数 L 应不大于入射粒子对应的德布罗意波波数 k 与中心场有效作用半径 a 的乘积, 其中波数 k 与入射粒子的质量 μ 及动能 E 的关系为 $k = \sqrt{2\mu E} / \hbar$. 于是, 要得到收敛的总截面所需计算的分波数可写成表达式 $k \leq \sqrt{2\mu E} / \hbar$. 由于我们考虑了分子的振转激发, 故 $J = a \sqrt{2\mu E} / \hbar$, 碰撞体系收敛所需的分波数与入射能量和体系约化质量的乘积 μE 的平方根成正比, 即 $J \propto \sqrt{\mu E}$. 因此, 随着入射能量和体系约化质量的增加, 弹性分波截面振荡极大值的位置和收敛所需分波数均向大 J 方向移动.

图 8 是 He-H₂ (D₂, T₂) 对称碰撞体系总非弹性分波截面随量子数 J 的变化曲线, 从图中可以看出: 在入射能量和体系约化质量不同时, 碰撞体系的总非弹性分波截面随 J 的变化曲线的形状相似, 即截面在振荡区均没有振荡现象, 仅有一个分波截面最大峰值, 且未出现明显的尾部效应, 但在峰值幅度方面却存在差异: 1) 当入射能量相同时, 随着同位素分子质量的改变, 总非弹性散射分波截面峰值随

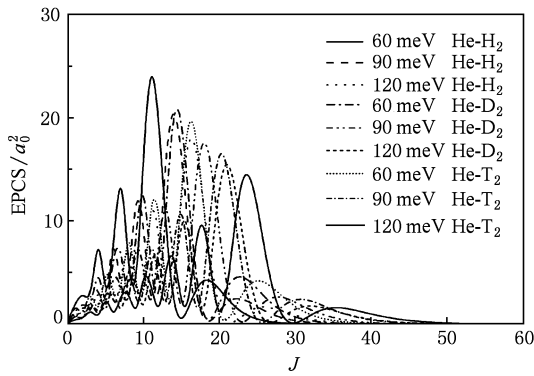


图7 He-H₂(D₂, T₂) 对称碰撞体系弹性分波截面随量子数的变化

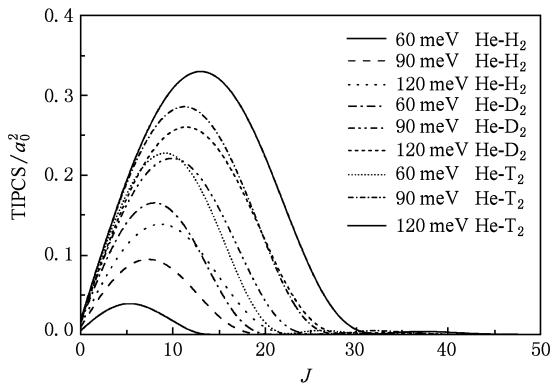


图8 He-H₂(D₂, T₂) 对称碰撞体系总非弹性分波截面随量子数的变化

之变化,总非弹性分波截面峰值从大到小的次序是 He-T₂ > He-D₂ > He-H₂. 这主要是由于 H₂, D₂, T₂ 分子在振转能级间距方面的差异造成的. 对于对称

碰撞体系,由于 T₂ 分子的振转能级间距最小,在相同入射能量下,从 $v_j = 00$ 被激发到 $v_j = 02$ 或更高能级的概率最大. 因而 He-T₂ 体系的振转激发截面的峰值最大, He-D₂ 体系次之, He-H₂ 体系最小; 且散射极大值的位置随体系约化质量的增加而向大 J 方向移动. 2) 当体系约化质量一定时,总非弹性散射分波截面峰值随入射能量的增加而增加,散射极大值的位置随入射能量的增加而向大 J 方向移动. 详细数据见表 4 所示.

图 9 是 He-H₂(D₂, T₂) 对称碰撞体系弹性、总非弹性和总分波截面随量子数 J 的变化曲线,从两图中可以看出,碰撞体系总非弹性分波截面对总分波截面的贡献较小,弹性分波截面对总分波截面的贡献较大,并与总分波截面随量子数 J 的变化具有相同的规律和特征,碰撞体系主要表现为弹性散射.

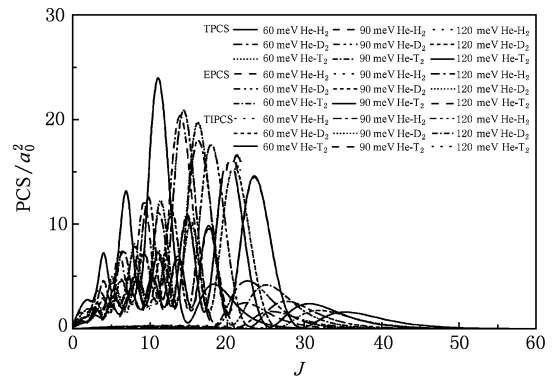


图9 He-H₂(D₂, T₂) 对称碰撞体系弹性、总非弹性和总分波截面随量子数的变化

表3 He-H₂(D₂, T₂) 碰撞体系弹性分波截面的最大值和收敛分波与对应的量子数 J 及碰撞参数 b_l 的比较

碰撞体系	60 meV			90 meV			120 meV		
	J	b _l /nm	EPCS/a ₀ ²	J	b _l /nm	EPCS/a ₀ ²	J	b _l /nm	EPCS/a ₀ ²
极大值									
He-H ₂	11	0.1773	26.540	14	0.1843	21.890	19	0.1844	19.080
He-D ₂	14	0.1844	22.180	18	0.1936	18.710	21	0.1956	16.270
He-T ₂	16	0.1925	21.120	20	0.1965	17.440	23	0.1967	14.680
收敛分波									
He-H ₂	38	0.6126		46	6.054		53	0.6041	
He-D ₂	47	0.6191		57	6.130		65	0.6054	
He-T ₂	51	0.6137		62	6.091		71	0.6041	

3.2.2. 分波截面随碰撞参数 b_l 的变化特征

由于靶分子散射前处于 j_α = 0 的转动态,碰撞

体系的总角动量子数 J 等于入射通道的轨道角动量子数 l, 而 l 可与经典碰撞中的碰撞参数 b_l 通过

以下近似公式相联系^[21]：

$$b_l \approx l\hbar/P = l\hbar/\sqrt{2\mu E},$$

经简单变形为

$$J = l \approx b_l \sqrt{2\mu E}/\hbar,$$

式中, μ 是体系的约化质量, E 是碰撞能量. 由此可以得到总角动量量子数 J , 分波截面的位置及相互作用势与碰撞参数的对应关系. 并由公式 $J = a \sqrt{2\mu E}/\hbar$ 可知, 式中的 b_l 即为中心场有效作用半径 a , 也即是 3.1 中的 R 值.

图 10 是 He-H₂(D₂, T₂) 对称碰撞体系的弹性分波截面和相互作用势随碰撞参数 b_l 的变化曲线, 我们将弹性分波截面的最大值、收敛分波与对应的量子数 J 值及碰撞参数 b_l 的比较列于表 3 中.

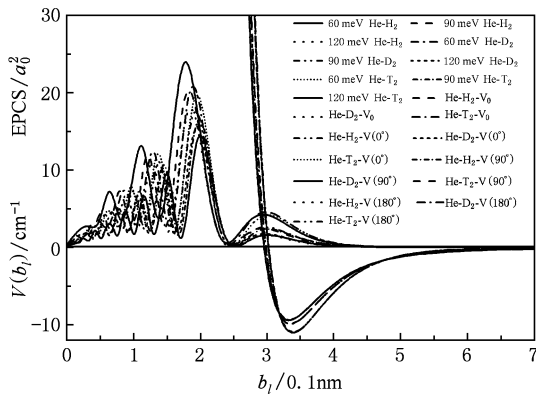


图 10 He-H₂(D₂, T₂) 对称碰撞体系弹性分波截面和相互作用势随碰撞参数的变化

从图 10、表 2 和表 3 可以看出: He-H₂(D₂, T₂) 碰撞体系的弹性分波截面在振荡部分的各级极大值都对应于较小的碰撞参数, 均在硬排斥区, 这是由硬排斥势产生的有规律性的振荡散射. He-H₂(D₂, T₂) 对称碰撞体系弹性分波截面的尾部效应极

大值对应的碰撞参数均处于排斥-吸引区和吸引区, 是由排斥-吸引势和吸引势产生的散射现象, 其尾部效应的范围是从分波截面极小值至收敛分波.

从图 10、表 2 和表 3 中还可看出: 对于对称碰撞体系, 当体系约化质量一定时, 随着入射能量的增加, 散射截面极大值对应的碰撞参数逐渐增大; 当入射能量一定时, 随着体系约化质量的增加, 散射截面极大值对应的碰撞参数亦逐渐增大. 而收敛分波均对应于较大的碰撞参数, 均在吸引区, 且远离吸引区的开始区域, 其吸引作用较弱, 因而振荡在此区域内收敛.

图 11 是 He-H₂(D₂, T₂) 对称碰撞体系的总非弹性分波截面和相互作用势随碰撞参数 b_l 的变化曲线, 我们将总非弹性分波截面的最大值、收敛分波与对应的量子数 J 值及碰撞参数 b_l 的比较列于表 4 中.

从图 11、表 2 和表 4 可以看出, He-H₂(D₂, T₂) 碰撞体系的总非弹性分波截面的极大值都对应于较小的碰撞参数, 均在硬排斥区, 这是由硬排斥

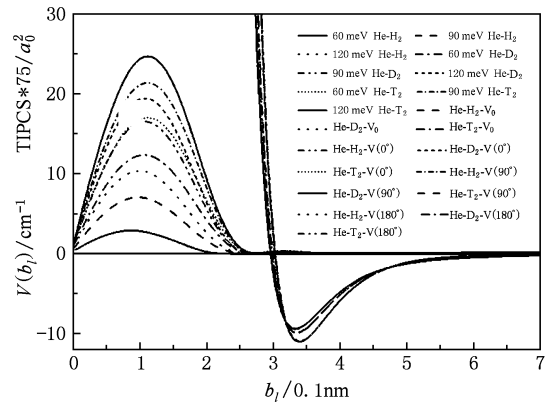


图 11 He-H₂(D₂, T₂) 对称碰撞体系总非弹性分波截面和相互作用势随碰撞参数的变化

表 4 He-H₂(D₂, T₂) 碰撞体系总非弹性分波截面的最大值和收敛分波与对应的量子数 J 及碰撞参数 b_l 的比较

碰撞体系	60 meV			90 meV			120 meV		
	J	b_l/nm	EPCS/ a_0^2	J	b_l/nm	EPCS/ a_0^2	J	b_l/nm	EPCS/ a_0^2
极大值									
He-H ₂	5	0.0806	0.039	7	0.0921	0.095	9	0.1026	0.139
He-D ₂	8	0.1054	0.166	10	0.1076	0.222	11	0.1028	0.260
He-T ₂	9	0.1083	0.229	11	0.1081	0.287	13	0.1106	0.331
收敛分波									
He-H ₂	15	0.2418		21	0.2764		24	0.2836	
He-D ₂	30	0.2952		39	0.4194		46	0.4285	
He-T ₂	37	0.4452		45	0.4421		52	0.4424	

势产生的散射. 总非弹性分波截面最大值对应的碰撞参数均随体系约化质量和入射能量的增加而增大; 而收敛分波均对应于较大的碰撞参数, 均在排斥-吸引区和吸引区. 此区域内相互作用较弱, 因而振荡在此区域内收敛.

4. 结 论

运用 Tang-Toennies 势模型拟合构造了 He 与同位素分子 $H_2(D_2, T_2)$ 在质心坐标系下的相互作用势, 采用公认精确度较高的密耦近似方法计算了 He- $H_2(D_2, T_2)$ 碰撞体系的分波截面, 进行分析后得到如下结果:

1. 对 He- $H_2(D_2, T_2)$ 碰撞体系, 随着靶分子同位素质量的改变, 体系的相互作用势不变.

2. He- $H_2(D_2, T_2)$ 碰撞体系各类分波截面随总角动量量子数 J 的变化具有相同的规律: 弹性分

波截面的最大值随入射能量和体系约化质量的增加而减小, 总非弹性分波截面的最大值随入射能量和体系约化质量的增加而增加. 随着入射能量和体系约化质量的增加, 各类分波截面收敛所需的分波数逐渐增加.

3. 弹性分波截面的各级振荡极大值所对应的碰撞参数, 均处于 He- $H_2(D_2, T_2)$ 碰撞体系相互作用势的硬排斥区, 是硬排斥势作用产生有规律性的振荡散射; 尾部效应极大值对应的碰撞参数均处于排斥-吸引区和吸引区, 尾部效应主要是由相互作用势的吸引作用区域产生的散射现象. 总非弹性分波截面最大值所对应的碰撞参数, 同样均处于 He- $H_2(D_2, T_2)$ 碰撞体系相互作用势的硬排斥区, 也是硬排斥势作用产生的散射.

4. He- $H_2(D_2, T_2)$ 碰撞体系开始产生弹性和非弹性散射时有效的相互作用范围具有相同的规律性, 其大小的顺序是 He- $H_2 > He-D_2 > He-T_2$.

- [1] Yang X D 1990 *Science in China*(Series A) **8** 833 (in Chinese) [杨向东 1990 中国科学(A辑) **8** 833]
- [2] Yang X D, Zhang J Y, Jing F Q 1998 *Chinese Phys. Lett.* **1** 14
- [3] Yang C L, Zhu Z H 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1852 (in Chinese) [杨传路、朱正和 1999 物理学报 **48** 1852]
- [4] 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]
- [5] 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]
- [6] Tang K T, Toennies J P 1981 *J. Chem. Phys.* **74** 1148
- [7] Yang X D, Zhou X L, Zhang J Y, Sun G H, Zhu J 2002 *Chin. Phys.* **11** 1013
- [8] Shen G X, Linghu R F, Wang R K, Yang X D 2007 *Chin. Phys.* **16** 3352
- [9] Shen G X, Wang R K, Linghu R F, Yang X D 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 155 (in Chinese) [沈光先、汪荣凯、令狐荣锋、杨向东 2008 物理学报 **57** 155]
- [10] Shen G X, Wang R K, Linghu R F, Yang X D 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3452 (in Chinese) [沈光先、汪荣凯、令狐荣锋、杨向东 2008 物理学报 **57** 3452]
- [11] Shen G X, Wang R K, Linghu R F, Yang X D 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3827 (in Chinese) [沈光先、汪荣凯、令狐荣锋、杨向东 2009 物理学报 **58** 3827]
- [12] Wang R K, Shen G X, Song X S, Linghu R F, Yang X D 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4138 (in Chinese) [汪荣凯、沈光先、宋晓书、令狐荣锋、杨向东 2008 物理学报 **57** 4138]
- [13] Wang R K, Shen G X, Yu C R, Yang X D 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 6932 (in Chinese) [汪荣凯、沈光先、余春日、杨向东 2008 物理学报 **57** 6932]
- [14] Yang X D 1992 *A Theoretical calculation and program of Collisions between atom and molecule* (Publishing Company of electron science and technology university) (in Chinese) [杨向东 1992 原子与分子碰撞理论计算及程序(电子科技大学出版社)]
- [15] Tang K T, Toennies J P 1978 *J. Chem. Phys.* **68** 5501
- [16] Tang K T, Toennies J P 1981 *J. Chem. Phys.* **74** 1148
- [17] Dunker A M, Gordon R G 1978 *J. Chem. Phys.* **68** 700
- [18] Shafter R, Gordon R G 1973 *J. Chem. Phys.* **58** 5422
- [19] Raich J C, Gillis N S 1978 *J. Chem. Phys.* **66** 846229
- [20] Foster K R, Rugheimer J H 1972 *J. Chem. Phys.* **56** 2632
- [21] Bransden B H 1983 *Atomic Collisions Theory* (Benjamin: Cummings Publishing Company)

Theoretical calculation of the vib-rotational interaction potential and the partial wave cross sections for He-H₂ (D₂, T₂) system *

Shen Guang-Xian¹⁾ Wang Rong-Kai²⁾ Linghu Rong-Feng¹⁾³⁾ Yang Xiang-Dong^{3)†}

1) (School of Physics and Electronic Sciences, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China)

2) (School of Chemistry and Material Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China)

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

(Received 16 January 2010; revised manuscript received 22 March 2010)

Abstract

The interaction potential surfaces of He-H₂ (D₂, T₂) have been 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 atomic centre Gaussian function and the 3s3p2d1f key function when the key-lengths of H₂ was different. The vib-rotational interaction potentials of He-H₂ (D₂, T₂) system were fitted using the Tang-Toennies potential function and nonlinear least square method in a center of mass coordinate system. The partial wave cross sections at the energies of 60, 90 and 120 meV have been calculated by using the quantum close-coupling method. On the basis of the above results, the change rules of the partial wave cross sections with change of quantum number have been obtained. Furthermore, corresponding connection and scattering characteristics of partial wave cross sections and scattering parameter were discussed in combination with classical collision theory.

Keywords: Gaussian key function, Tang-Toennies potential function, partial wave cross section, scattering parameter

PACS: 31.15.A - , 31.15.- p, 31.50.- x, 34.20. Gj

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10964002, 10974139), the Science-Technology Foundation of Guizhou Province, China (Grant No. [2009]2067), the Natural Science Foundation of Education Bureau of Guizhou Province, China (Grant No. 20090041), and the Scientific Research Foundation for Doctors of Guizhou Normal University.

† Corresponding author. E-mail: shguangxian @ sohu. com