

He 原子与 N<sub>2</sub> 分子相互作用势的理论研究\*令狐荣锋<sup>1)2)</sup> 徐梅<sup>2)†</sup> 吕兵<sup>2)</sup> 宋晓书<sup>2)</sup> 杨向东<sup>3)</sup>

1) (贵州师范学院物理与电子科学学院, 贵阳 550018)

2) (贵州师范大学物理与电子科学学院, 贵阳 550001)

3) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2012年5月20日收到; 2012年7月26日收到修改稿)

用量子力学从头算方法深入研究了 He 原子与 N<sub>2</sub> 分子的相互作用势, 用不同的方法和基组计算了该体系的各项异性相互作用势的单点能数据, 得出了空间势能面的分布情况, 并选定 CCSD(T)/6-311++G(3df, 2pd) 方法和基组, 同时采用了 Boys 和 Bernardi 提出的 Full Counterpoise 方法, 消除了计算中的基组重叠误差, 得出了较为准确的 He-N<sub>2</sub> 体系相互作用势的解析表达式. 通过计算得到的微分截面与实验值符合较好, 同时得出了不同碰撞能量时 He 原子与 N<sub>2</sub> 分子碰撞的微分截面的规律.

关键词: He-N<sub>2</sub>, 相互作用势, 碰撞, 微分截面

PACS: 31.15.ac, 34.20.-b, 34.80.Bm, 34.50.-s

DOI: 10.7498/aps.62.013103

## 1 引言

原子与分子相互作用势的研究是原子与分子物理学中一个十分重要的研究领域, 原子与分子间的相互作用势能面的研究在许多物理过程中都具有重要意义, 因为一旦确定了精确势能面, 原则上所有可观测的物理量均可计算. 因此许多实验和理论工作者都致力于原子与分子系统相互作用势能面的研究, 这方面的工作一直在不断地创新和发展<sup>[1-9]</sup>. 原子与分子碰撞实验研究是其相互作用势的最好检验, 随着量子物理计算理论的完善成熟和计算机技术的发展, 用高精度的从头算 (*ab initio*) 已成为确定精确势能面的有力工具. 从大量的文献中可以看出, 人们对惰性气体与双原子分子 N<sub>2</sub> 之间的相互作用势很感兴趣<sup>[10-26]</sup>, 并对该体系提出了许多不同形式的势能函数, 其中大部分势函数解析形式复杂、可调参数多且难以确定. 本文尝试通过提高量子力学从头算精度, 得出较为准确的势能面数据, 提出一种形式简单、便于应用、能充分描述系统的相互作用特征的势能函数形式表示 He 原

子和 N<sub>2</sub> 体系相互作用势, 并计算碰撞体系的散射截面, 通过计算结果的分析来讨论所用势能函数形式的可靠性.

2 He 原子和 N<sub>2</sub> 体系相互作用势

对于 He 原子与 N<sub>2</sub> 分子的相互作用势, 近年来一直不断有人在进行研究, 我们也曾经用 PM2/6-311++G(3df, p) 方法和基组进行了探索, 取得较为满意的结果. 为了深入地对 He-N<sub>2</sub> 体系的各向异性特征进行研究, 得到精确势能函数表达式, 本文首先采用各种高精度的量子力学 *ab initio* 方法, 使用 MP2, QCISD(T), CCSD(T) 等方法, 在 aug-cc-pVTZ, 6-311++G(3df, 2pd) 等基组水平上进行了势能面各单点能量的计算, 并采用了 Boys 和 Bernardi 的 Full Counterpoise 方法消除基组重叠误差 (BSSE)<sup>[27]</sup>, 对各种计算结果进行了比较分析, 得出了较为准确的势能函数表达式, 并做出了 He 原子与 N<sub>2</sub> 分子的相互作用势的二维等势图.

对于 He 原子与 N<sub>2</sub> 分子的相互作用势的计算,

\* 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]2066 号和 [2009]07 号)、贵州省高层次人才科研条件特助项目 (批准号: TZJF-2008 年 -42 号) 和贵州师范大学资助博士科研项目资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: xumei6401@tom.com

我们首先构造体系的相互作用的几何构型,如图1所示.  $N_2$  分子键长采用平衡距离  $r_e = 1.1029 \text{ \AA}$ , 取其质心 (C.M. of  $N_2$ ) 和 He 原子连线与  $N_2$  分子键的夹角分别为  $0^\circ, 20^\circ, 40^\circ, 60^\circ, 80^\circ, 90^\circ, 100^\circ, 120^\circ, 140^\circ, 160^\circ, 180^\circ$  等 11 个方向, 每个方向  $2.0 \text{ \AA}—10.0 \text{ \AA}$  (步长  $0.01 \text{ \AA}$ ) 81 个点来计算相互作用的势能数据.

图 2 是 MP2/6-311++G(3df, p) 方法和基组在  $0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$  的计算结果, 图 3 是 QCISD(T)/aug-cc-pvtz(BSSE) 方法和基组在  $0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$  的计算结果, 图 4 是各种方法和基组在  $90^\circ$  的计算结果的比较, 图 5 是 CCSD(T)/6-311++G(3df, 2pd)(BESS) 方法和基组 11 个方向的计算结果. 从图 2 至图 5 可以看出: 不同的方法和基组计算出的能量数据有一定的差异, 有的差异还较大; 同一个方法和基组不考虑和考虑消除 BSSE 也有较大差异, 也并非计算方法越复杂基组越大就越精确, 但可以看出考虑消除 BSSE 后计算的结果差异不大, 说明在量子力学从头计算中基组重叠会带来较大的误差, 必须考虑消除基组重叠带来的误差.

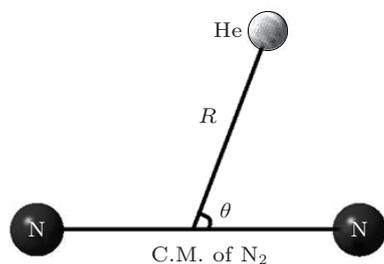


图 1 He- $N_2$  体系相互作用的几何图形

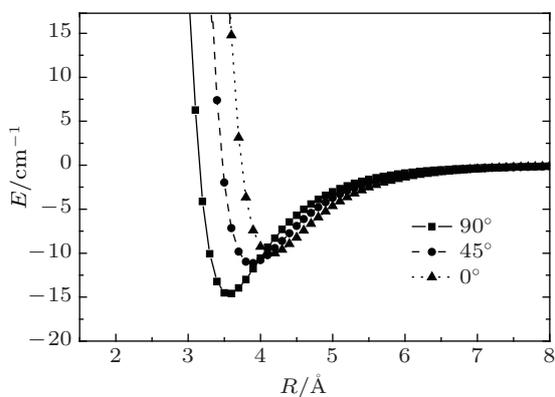


图 2 MP2/6-311++G(3df, p) 方法和基组的计算结果

经过比较和体系碰撞截面的计算, 最后我们选定了使用 CCSD(T) 方法, 在 6-311++G(3df, 2pd) 基

组水平下, 在此基础上采用了 Boys 和 Bernardi 的 Full Counterpoise 方法, 消除 BSSE, 计算中采用了超分子近似, 即体系的相互作用能  $V$  等于体系的总能量减去单体 H 和  $N_2$  的能量, 得出了体系的较为准确的势能面数据.

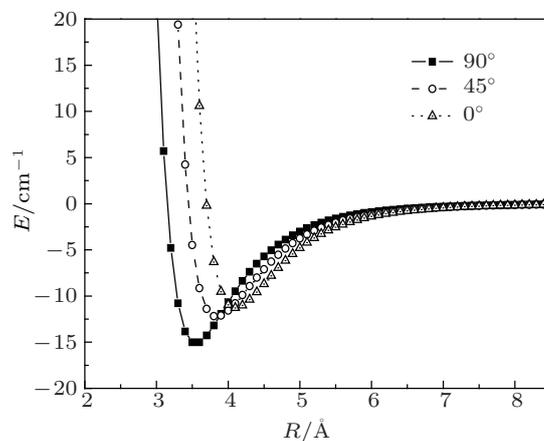


图 3 QCISD(T)/aug-cc-pvtz(BSSE) 方法和基组的计算结果

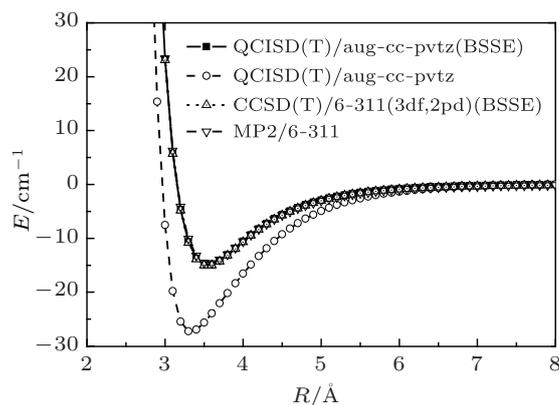


图 4 各种方法和基组在  $90^\circ$  的计算结果的比较

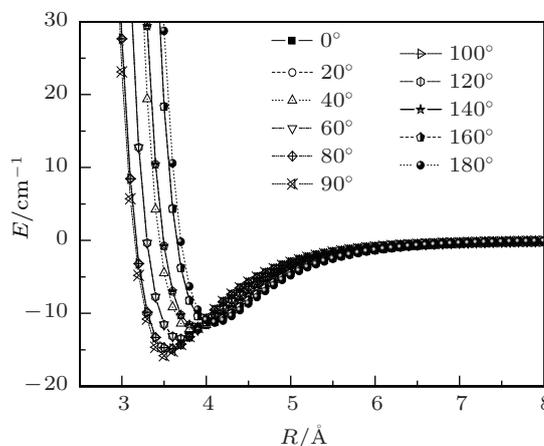


图 5 采用 CCSD(T)/6-311(3df, 2pd)(BSSE) 方法在各方向上计算得出的势能曲线

表 1 各种方法的势能函数特征参数的比较

方法/基组	90°			0°		
	$E_m/\text{cm}^{-1}$	$R_m/\text{Å}$	$R_0/\text{Å}$	$E_m/\text{cm}^{-1}$	$R_m/\text{Å}$	$R_0/\text{Å}$
MP2/6-311	-14.59863	3.60	3.16	-10.0013	4.20	3.75
CCSD(T)/6-311++G(3df, 2pd)(BSSE)	-15.02162	3.58	3.15	-11.2954	4.18	3.76
QCISD(T)/ aug-cc-pvtz	-27.23680	3.30	3.13	-27.5660	3.80	3.48
QCISD(T)/ aug-cc-pvtz(BSSE)	-14.90052	3.56	3.15	-11.1580	4.17	3.78

图 6 是 He 原子与 N<sub>2</sub> 分子的相互作用势的二维等势图. 从图中可以看出, 体系的势能面具有典型的各向异性特征, 极小点出现在  $\theta = 90^\circ$ ,  $R = 3.56512 \text{ Å}$  处, 极小值为  $-15.02162 \text{ cm}^{-1}$ ; 第二极小点出现在  $0^\circ$  和  $180^\circ$   $R = 4.521 \text{ Å}$  处, 极小值为  $-11.2954 \text{ cm}^{-1}$ .

表 1 列出了各种方法的势能函数特征参数在  $90^\circ$  和  $0^\circ$  的比较, 从表 1 可以清楚看出, 不同的方法和基组的计算结果在消除基组重叠误差后的计算结果却较为一致.

对于碰撞截面的计算, 体系的相互作用势  $V(R, r, \theta)$  可写成:

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

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

$V_0(R, r)$  称为球对称势,  $V_1(R, r)$ ,  $V_2(R, r)$ ,

$V_3(R, r)$ ,  $V_4(R, r)$  等也称为各向异性势径向系数, 表征出了体系各向异性势的特征.

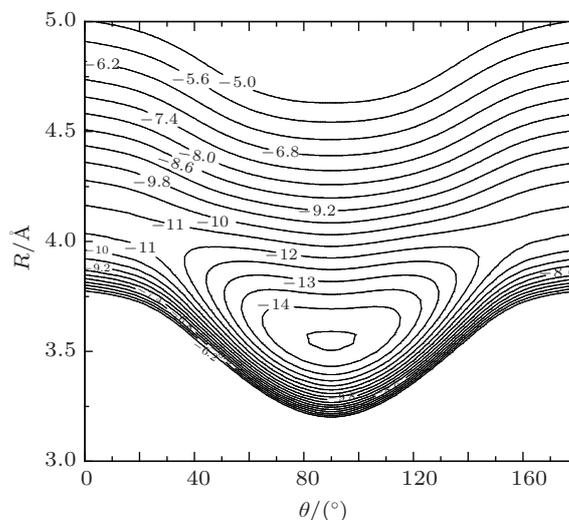


图 6 He-N<sub>2</sub> 体系的相互作用势能面的二维等势图

$V(R, r, \theta)$  用矩阵可表示为

$$\begin{pmatrix} V(R, r, \theta_1) \\ V(R, r, \theta_2) \\ V(R, r, \theta_3) \\ \vdots \\ V(R, r, \theta_i) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} P_0(\theta_1) & P_1(\theta_1) & P_2(\theta_1) & \cdots & P_{\lambda}(\theta_1) \\ P_0(\theta_2) & P_1(\theta_2) & P_2(\theta_2) & \cdots & P_{\lambda}(\theta_2) \\ P_0(\theta_3) & P_1(\theta_3) & P_2(\theta_3) & \cdots & P_{\lambda}(\theta_3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ P_0(\theta_i) & P_1(\theta_i) & P_2(\theta_i) & \cdots & P_{\lambda}(\theta_i) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_0(R, r) \\ V_1(R, r) \\ V_2(R, r) \\ \vdots \\ V_{\lambda}(R, r) \end{pmatrix} \quad (2)$$

将 (2) 式左乘  $P^{-1}$ , 即得:

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

通过量子力学 *ab initio* 方法得出体系的势能面数据即  $V(R, r, \theta)$  后, 通过矩阵变换即可求出各向异性势径向系数.

对于势能函数的具体形式, 本文尝试了几种势模型拟合所得的势能面数据, 如 BMW 势, SMPT,

Huxley 等势模型, 最后改进了 MS (Maitland-Smith) 势能模型, 拟合了径向系数  $V_0(R)$ ,  $V_2(R)$ ,  $V_4(R)$  等.

MS 势的形式 [28]:

$$V_i(R) = \varepsilon_i \left\{ q_{i,r} \left[ \frac{6}{n-6} \left( \frac{R_m}{R} \right)^n \right] - q_{i,a} \left[ \frac{n}{n-6} \left( \frac{R_m}{R} \right)^{61} \right] \right\},$$

$$i = 0, 1, 2, 3, \dots,$$

$$n = \beta + \gamma(R/R_m - 1).$$

$\beta, \gamma, q_{i,r}, q_{i,a}, \epsilon_i, R_m$  均为拟合参数. 研究证明, 改进后的 MS 势很简洁, 拟合效果较好, 物理意义也明确. 图 7 是我们计算的径向系数  $V_0(R), V_2(R), V_4(R)$  等.

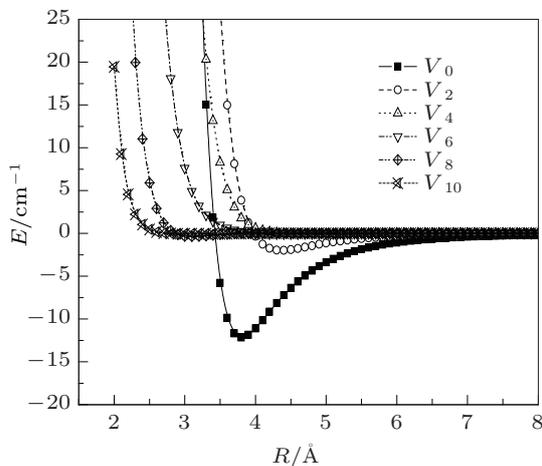


图 7 He-N<sub>2</sub> 体系的径向函数

### 3 He-N<sub>2</sub> 碰撞体系微分截面的计算

为了验证 He 原子与 N<sub>2</sub> 相互作用势的准确性, 我们采用精确度较高的密耦 (closing coupling) 近似, 使用上面得到的势能函数, 计算了体系的微分截面, 并和实验值进行了比较. 本文还计算了不同入射碰撞能量时的微分散射截面, 分析和总结出 He 与 N<sub>2</sub> 碰撞体系的碰撞激发微分截面的变化规律性.

图 8 是 He-N<sub>2</sub> 碰撞体系的总微分截面在碰撞能量为 0.064 eV 时随散射角  $\theta$  的分布曲线与实验值 [25] 的比较. 从图中可以看出, 本文的计算值和实验值符合得较好, 只是在第二级极小值有一定的差异, 说明本文的计算的势能面数据较为准确, 截面的计算方法也是较为可靠和准确的. 图 9 是 He-N<sub>2</sub> 碰撞体系在碰撞能量为  $E = 0.0273, 0.064, 0.2, 0.4$  eV 时的总微分截面随散射角  $\theta$  的分布曲线.

从图 9 中可以看出: 在不同碰撞能量时都是微分截面在散射角  $\theta = 0^\circ$  时最大, 以后振荡下降. 对最大散射均出现在  $\theta = 0^\circ$  这一现象可作如下解释: 对于弹性微分截面, 它主要由势能中的各向同性部分决定, 因而可以将弹性微分截面理解为入射波 (粒子) 受各向同性势能散射的几率. 因此, 在  $\theta = 0^\circ$  处出现的散射极大可理解为入射波受球对称势场

作用后的衍射的极大. 从图 9 中还可看出: 随着散射角  $\theta$  的增大, 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, 趋于某一较小的值. 碰撞能量不同总微分截面的各级极小值位置就不同, 随着碰撞能量的增大, 同一级极小值位置逐渐减小, 同时散射振荡间隔  $\Delta\theta$  也逐渐减小.

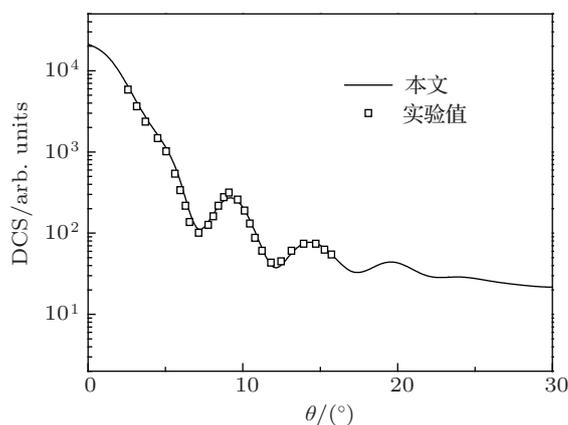


图 8 He-N<sub>2</sub> 体系在碰撞能量为 0.064 eV 时的总微分截面与实验值的比较

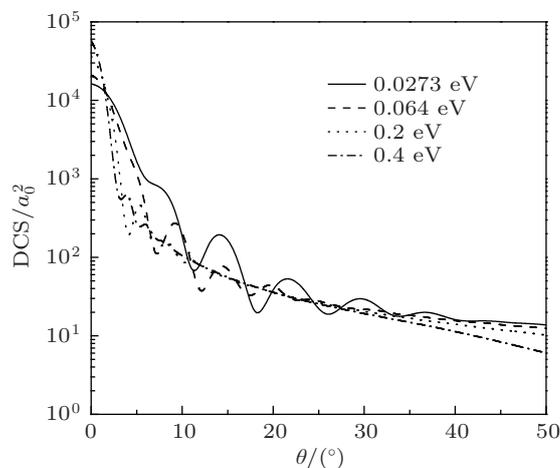


图 9 He-N<sub>2</sub> 体系在不同碰撞能量时的总微分截面的比较

### 4 结论

1) 对于量子力学从头算, 不同的方法和基组的计算结果有较大的差异; 同时并非方法越复杂、基组越大越准确, 只有通过将结果进行比较研究才能确定.

2) 对于 He 原子与 N<sub>2</sub> 分子的相互作用势用 CCSD(T) 方法和 6-311++G(3df, 2pd) 基组, 并考虑消除 BESS, 可以得到较为准确的相互作用势.

3) 计算结果表明: 对于 He-N<sub>2</sub> 碰撞体系, 弹性散射主要发生在小角部分, 非弹性散射主要发生在大角部分.

4) 随着入射 He 原子能量的增加, He-N<sub>2</sub> 碰撞

体系总微分截面散射振荡的幅度逐渐减弱, 同一级振荡极小值和极大值的位置对应的散射角逐渐减小.

- [1] Scole G 1988 *Atomic and Molecular Beam Methods* (Oxford: Oxford University)
- [2] Yu C R, Zhang J, Jiang G S 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2376 (in Chinese) [余春日, 张杰, 江贵生 2009 物理学报 **58** 2376]
- [3] Tang K T, Toennies J P 1982 *Chem. Phys.* **76** 2524
- [4] Yang X D 1990 *Sci. China A* **8** 833 (in Chinese) [杨向东 1990 中国科学 (A 辑) **8** 833]
- [5] Yang X D, Hu D, Jing F Q 1998 *Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **31** 826
- [6] Shen G X, Linghu R F, Wang R K, Yang X D 2007 *Chin. Phys.* **16** 3352
- [7] Choi B H, Tang K T 1976 *Chem. Phys.* **65** 5528
- [8] Bowers M S, Faubel M, Tang K T 1987 *Chem. Phys.* **87** 5687
- [9] Tadeusz O 1981 *Chem. Phys.* **61** 405
- [10] Laura B, Piergiorgio C, Gian G 1986 *Chem. Phys.* **85** 247011
- [11] Gianturco F A, Sanna N, Serma S 1992 *Chem. Phys.* **97** 216720
- [12] Gianturco F A, Palma A 1985 *Angular Phys. B: At. Mol. Phys.* **18** 519
- [13] Dickinson A S, Lee M S 1986 *Angular Phys. B: At. Mol. Phys.* **19** 3091
- [14] Stoecklin T, Voronin A, Rayez J C 2003 *Phys. Rev. A* **68** 032716-9
- [15] Wang R K, Yu C R, Linghu R F, Yang X D 2006 *J. Atom. Mol. Phys.* **23** 0892-7 (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** 0892-7]
- [16] Guillon G, Stoecklin T 2006 *Eur. Phys. J. D* **39** 359
- [17] Sun G H, Jiang D Q, Feng Y B, Yang X D 2000 *J. Atom. Mol. Phys.* **17** 97 (in Chinese) [孙桂华, 蒋德琼, 冯一兵, 杨向东 2000 原子与分子物理学报 **17** 97]
- [18] Keil M, Slankas J T, Kuppermann A 1979 *Chem. Phys.* **70** 010541-11
- [19] Bowers M S, Tang K T, Toennies J P 1991 *Chem. Phys.* **88** 095465-10
- [20] Beneventi L, Casavecchia P, Volpi G G 1991 *Chem. Phys.* **95** 205827-19
- [21] Ching H H, Thakkar A J 1996 *Chem. Phys.* **104** 2541-7
- [22] Fuchs R R, McCourt F R, Thakkar A J 1984 *J. Phys. Chem.* **88** 2036
- [23] Beaud P, Gerber T, Radi P P, Tulej M, Knopp G 2003 *Chem. Phys. Lett.* **373** 251
- [24] Dickinson A S, Lee M S 1986 *Phys. B: At. Mol. Phys.* **19** 3091
- [25] Gianturco F A, Venazi M 1989 *Chem. Phys.* **90** 052639-12
- [26] Boys S F, Bernadi F 1970 *Mol. Phys.* **19** 533
- [27] Thuis H H, Stolte S, Reuss J 1980 *Chem. Phys.* **52** 211

# Theoretical study on He-N<sub>2</sub> interaction potential \*

Linghu Rong-Feng<sup>1)2)</sup> Xu Mei<sup>2)†</sup> Lü Bing<sup>2)</sup>  
Song Xiao-Shu<sup>2)</sup> Yang Xiang-Dong<sup>3)</sup>

1) (School of Physics and Electronic Science, Guizhou Normal College, Guiyang 550018, China)

2) (School of Physics and Electronic Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China)

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

(Received 20 May 2012; revised manuscript received 26 July 2012)

## Abstract

In this paper, the *ab initio* quantum mechanics method is used for further investigating the He-N<sub>2</sub> interactional potential energy function. By means of different methods and basis sets, the energy data in space are calculated. Finally the accurate He-N<sub>2</sub> interactional potential energy function is obtained by using QCISD(T)/6-311++G(3df, 2pd) with Boy and Bernardi's Full Counterpoise to eliminate the basis set superposition error. The calculated differential cross sections of He-N<sub>2</sub> collision are in good agreement with the experimental data. The rules of differential cross sections of He-N<sub>2</sub> collision at different collision energies are derived.

**Keywords:** He-N<sub>2</sub>, interactional potential energy function, collision, differential cross section

**PACS:** 31.15.ac, 34.20.-b, 34.80.Bm, 34.50.-s

**DOI:** 10.7498/aps.62.013103

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10974002), the Science-Technology Foundation of Guizhou Province, China (Grant Nos. [2009]2066 and LKS [2009]07), the Special Project for Research Conditions of High-Level Talents of Guizhou Province, China (Grant No. TZJF-2008-42), Doctors' Research Foundation of Guizhou Normal University, China.

† Corresponding author. E-mail: xumei6401@tom.com