

# Ne-HBr 复合物 CCSD(T) 势能面对转动非弹性 分波截面的影响<sup>\*</sup>

余春日<sup>1)†</sup> 黄时中<sup>2)</sup> 史守华<sup>3)</sup> 程新路<sup>4)</sup> 杨向东<sup>4)</sup>

1) (安庆师范学院物理与电气工程学院, 安庆 246011)

2) (安徽师范大学物理系, 芜湖 241000)

3) (安徽大学物理与材料科学学院, 合肥 230039)

4) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2007 年 1 月 20 日收到 2007 年 3 月 4 日收到修改稿)

利用非线性最小二乘法拟合在 CCSD(T)/aug-cc-pVQZ 理论水平下计算的相互作用能, 得到了基态 Ne-HBr 复合物势能面的解析表达式. 在此基础上, 采用量子密耦方法计算了入射能量分别为 40, 60, 80 和 100 meV 时, Ne 原子与 HBr 分子碰撞的分波截面, 详细讨论了 CCSD(T) 势能面的长程吸引和短程各向异性相互作用对非弹性分波截面的影响. 结果表明 (1) 总非弹性分波截面主要来自  $j=0 \rightarrow j'=1, 2$  跃迁. 高  $J$  端的尾部极大是势能面长程吸引阱的贡献, 主要来自  $j=0 \rightarrow j'=1$  跃迁; 低  $J$  端的主极大是短程排斥的贡献, 主要来自  $j=0 \rightarrow j'=2$  跃迁. 极小值是短程排斥和长程吸引作用相互抵消的结果. (2) 尽管不同入射能量时非弹性分波截面的峰值和极小值对应的总角动量量子数  $J$  各不相同, 但它们对应于几乎相同的碰撞参数. 取样势能面的相同部分.

关键词: 非弹性分波截面, CCSD(T) 势能面, Ne-HBr 复合物

PACC: 3440, 3430, 3450E

## 1. 引言

弱相互作用分子的振-转能量转移, 在物理、化学、生物以及生命科学的许多过程中起着重要的作用, 为研究分子的能级结构、化学反应动力学、分子晶体的形成、激光与物质的相互作用和 DNA 的复制等提供了大量参考信息<sup>[1-9]</sup>, 因而引起人们实验和理论研究的持久兴趣<sup>[10-15]</sup>. 大量研究表明, 单双迭代(包括非迭代三重激发)耦合簇理论 CCSD(T) (the single and double excitation coupled-cluster method with a noniterative perturbation treatment of triple excitations) 方法用于研究 Van der Waals 分子间的弱相互作用是比较成功的, 如 Gerrit 等<sup>[16]</sup>研究了 He-O<sub>2</sub> 的势能面, 李绛等<sup>[17]</sup>研究了 Ne-HCl 的势能面, Prosimiti 等<sup>[18]</sup>研究了 Ar-HI 的势能面, Zhang 等<sup>[19]</sup>研究了 Ne-HBr 的势能面, 所得结果均与实验光谱数据符合较好. 但迄

今为止, 作者未见对 Ne-HBr 体系的散射实验及其动力学研究报道. 本文首先利用非线性最小二乘法拟合在 CCSD(T)/aug-cc-pVQZ (augmented correlation-consistent polarized valence quadruple-zeta) 理论水平下计算的 Ne 原子与 HBr 分子相互作用能数据, 获得了基态 Ne-HBr 复合物 CCSD(T) 势能面的解析表达式; 然后, 采用量子密耦方法 (the quantum close-coupling approach) 计算了 Ne-HBr 体系在不同碰撞能量下的分波散射截面, 详细讨论了长程吸引和短程排斥相互作用对非弹性分波截面的影响. 希望研究结果对该体系的实验和进一步的理论研究能提供有益的参考, 对进一步研究原子与分子碰撞机理有一定的借鉴作用.

## 2. Ne-HBr 体系的势能面

本文用最小二乘法拟合在 CCSD(T)/aug-cc-

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号: 10676025, 10574096)和安徽省高等学校省级自然科学基金项目资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: cryu2@sina.com, cryu@aqtc.edu.cn

pVQZ 理论水平下计算的 Ne-HBr 相互作用的离散势能点<sup>[19]</sup> (计算中固定 HBr 为平衡构型, 其键长  $r$  取在 CCSD(T) aug-cc-pVQZ 理论水平下的优化值 0.1421 nm). 不同  $\theta$  方向 ( $\theta$  为 Ne 原子到 HBr 分子质心的距离  $R$  与 HBr 分子轴间的夹角,  $\theta = 0^\circ$  对应于 Ne—H—Br 线性构型) 上的势均采用 Huxley 势函数形式<sup>[20]</sup>:

$$V(R, \theta) = A \left( 1 + \sum_{n=1}^3 a_n R^n \right) \exp(-a_4 R) - \tanh\left[ R - R_m/2 \right] \left( C_6 R^{-6} + C_8 R^{-8} + C_{10} R^{-10} \right), \quad (1)$$

表 1 Ne-HBr 体系 CCSD(T) 势能面不同方向 Huxley 势函数的拟合参数

$\theta(K^\circ)$	$R_m/\text{nm}$	$A/\text{meV}$	$a_1/10^2 \text{ nm}^{-1}$	$a_2/10^3 \text{ nm}^{-2}$	$a_3/10^3 \text{ nm}^{-3}$	$a_4/10 \text{ nm}^{-1}$	$C_6/10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{nm}^6$	$C_8/10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{nm}^8$	$C_{10}/10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{nm}^{10}$
0	0.4105	-63.7945	-9.6098	-0.6953	2.5263	1.6907	-1.7004	1.1293	-1.0291
20	0.380	-3.9281	2.8671	-0.5879	0.6444	0.8979	-2.0558	0.7498	-0.6722
40	0.390	-59.2935	5.9692	-1.6664	1.4876	1.0506	-5.5568	0.8399	-0.5104
60	0.380	-17.0637	7.5624	-2.1962	1.9295	0.9883	-2.1933	0.3840	-0.2646
80	0.390	-60.7516	6.0305	-1.6605	1.4598	1.0410	-5.8526	0.7843	-0.4244
90	0.393	-14.8534	-0.9505	-0.1117	-0.4397	1.4564	0.2948	0.1034	-0.1543
100	0.395	-15.4139	-1.0413	-0.1514	-0.4401	1.4672	0.3106	0.1037	-0.1549
120	0.385	-15.7507	-1.2499	-0.1500	-0.3536	1.4745	0.2848	0.1036	-0.1459
140	0.380	-17.5627	-1.9312	-0.0463	-0.1463	1.5052	0.1761	0.1155	-0.1354
160	0.360	-20.3926	-2.4169	-0.0165	0.0994	1.5430	0.0951	0.1222	-0.1226
180	0.353	-23.7939	-2.7382	0.0072	0.2317	1.5737	0.0469	0.1306	-0.1205

表 2 Ne-HBr 体系 CCSD(T) 势能面不同方向的特征参数

$\theta(K^\circ)$	0	20	40	60	80	90	100	120	140	160	180
$\epsilon/\text{meV}$	-7.113	-6.940	-6.395	-5.361	-4.544	-4.376	-4.378	-4.580	-5.387	-6.826	-7.760
$R_m/\text{nm}$	0.411	0.404	0.391	0.387	0.392	0.394	0.393	0.388	0.375	0.360	0.353
$\sigma/\text{nm}$	0.372	0.365	0.350	0.346	0.350	0.351	0.351	0.347	0.336	0.322	0.316

Ne—Br—H 构型 ( $\theta = 180^\circ$ ), 平衡距离为 0.353 nm; 较浅的势阱阱深为 -7.113 meV, 出现在线性 Ne—H—Br 构型 ( $\theta = 0^\circ$ ), 平衡距离为 0.411 nm. 2) 从第一极小值到第二极小值存在一个能量为 -4.376 meV 的势垒, 平衡距离为 0.394 nm, 对应于 T 型构型 ( $\theta = 90^\circ$ ). 这是因为 HBr 单体在两个极值方向上的电子密度小于垂直于分子轴线方向的电子密度, 因此, 对于给定的分子间距, 两种线形构型的分子间的排斥作用比 T 构型时弱.

为方便动力学计算, 我们将  $V(R, \theta)$  用 Legendre 函数  $P_\lambda(\cos\theta)$  展开成如下形式:

其中,  $\tanh x = \left( \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} \right)$ ,  $R_m$  是势阱位置,  $a_1, a_2, a_3, a_4, A, C_6, C_8$  和  $C_{10}$  是拟合参数, 如表 1 所示. 特征参数列于表 2, 其中  $\epsilon$  和  $\sigma$  分别表示计算的势阱深度和势能零点位置, 与文献 [19] 比较, 在  $\theta = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$  的 3 个方向上的势阱深度相对误差分别为  $1.1 \times 10^{-4}, 3.8 \times 10^{-5}, 7.1 \times 10^{-4}$ ; 图 1 是在这 3 个方向上的势能曲线.

从图 1 中可以看出, 整个势能面表现出明显的吸引力, 具有如下主要特征: 1) 势能面上有两个势阱, 较深的势阱阱深为 -7.760 meV, 出现在线性

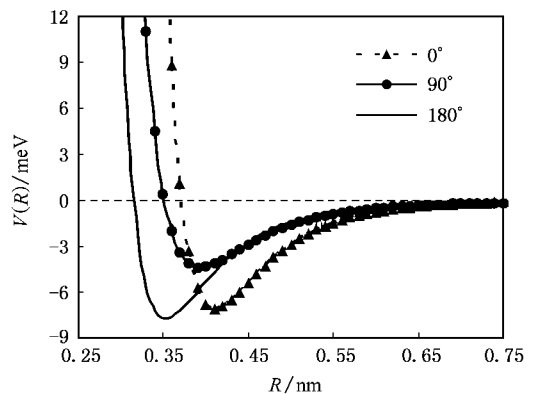


图 1 Ne-HBr 体系在  $\theta = 0^\circ, 90^\circ$  和  $180^\circ$  方向上的势能曲线

$$V(R, \theta) = \sum_{\lambda=0}^n V_{\lambda}(R) P_{\lambda}(\cos \theta), \quad (2)$$

用矩阵可表示为

$$V(R, \theta) = PV_{\lambda}(R), \quad (3)$$

将(3)式左乘  $P^{-1}$ , 即得

$$V_{\lambda}(R) = P^{-1}V(R, \theta). \quad (4)$$

由(4)式计算出径向势能点后, 用(1)式进行非线性最小二乘法拟合, 得到 11 个径向系数, 其中前 5 个径向系数  $V_{\lambda}(R)$  ( $\lambda = 0, 1, 2, 3, 4$ ) 的拟合参数列于表 3, 通过计算得到对应于这 5 个径向系数的势阱深度  $\epsilon$  分别为  $-4.952, -0.983, -1.412, -0.488$  和  $-0.191$  meV.

表 3 Ne-HBr 体系相互作用势径向系数的拟合参数

径向系数	$R_m/\text{nm}$	$A/\text{meV}$	$a_1/10^5 \text{ nm}^{-1}$	$a_2/10^5 \text{ nm}^{-2}$	$a_3/10^5 \text{ nm}^{-3}$	$a_4/10 \text{ nm}^{-1}$	$C_6/10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{nm}^6$	$C_8/10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{nm}^8$	$C_{10}/10^{-6} \text{ eV} \cdot \text{nm}^{10}$
$V_0$	0.390	-0.7839	-1.3872	4.2200	-4.8404	1.6199	6.9237	2.1745	-2.2564
$V_1$	0.417	-2.4425	-1.4616	5.0071	-5.7241	1.7010	8.8943	2.4026	-1.5877
$V_2$	0.389	-20.5382	-1.3375	5.9259	-8.3843	2.6395	-3.6863	1.7678	-1.0237
$V_3$	0.434	-29.1889	-1.1944	3.7907	-2.5906	2.8637	-3.4683	1.2129	-0.8975
$V_4$	0.440	-77.0952	-0.9381	4.8083	-7.6894	2.9833	-2.6934	1.2394	-0.7509

### 3. 分波散射截面的量子密耦计算方法

根据量子密耦方法<sup>[21]</sup>, 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

$$\frac{d\sigma_{v_{\alpha}j_{\alpha} \rightarrow v_{\beta}j_{\beta}}}{d\Omega} = \frac{1}{(2j_{\alpha} + 1)k_{\alpha}} \sum_{M_{\alpha}M_{\beta}} |f_{v_{\beta}j_{\beta}M_{\beta}, v_{\alpha}j_{\alpha}M_{\alpha}}(\theta, \phi)|^2, \quad (5)$$

其中  $v_{ij}$  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  $(v_{\alpha}j_{\alpha}M_{\alpha})$  到终态  $(v_{\beta}j_{\beta}M_{\beta})$  的散射振幅为

$$f_{v_{\beta}j_{\beta}M_{\beta}, v_{\alpha}j_{\alpha}M_{\alpha}}(\theta, \phi) = \left(\frac{4\pi}{k_{\alpha}k_{\beta}}\right)^{1/2} \times \sum_{l_{\beta}} [2l_{\beta} + 1]^{1/2} \times A_{l_{\beta}}(v_{\alpha}j_{\alpha}M_{\alpha} \rightarrow v_{\beta}j_{\beta}M_{\beta}) Y_{l_{\beta}M_{\alpha} \rightarrow M_{\beta}}(\theta, \phi), \quad (6)$$

其中

$$A_{l_{\beta}}(v_{\alpha}j_{\alpha}M_{\alpha} \rightarrow v_{\beta}j_{\beta}M_{\beta}) = \sum_J l_{\beta}M_{\alpha} - M_{\beta}j_{\beta}M_{\beta} |JM_{\alpha} T_{v_{\alpha}j_{\alpha}l_{\alpha}, v_{\beta}j_{\beta}M_{\beta}}^J, \quad (7)$$

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

碰撞过程  $A + BC(v_{\alpha}, j_{\alpha}) \rightarrow A + BC(v_{\beta}, j_{\beta})$  的分波截面表示为

$$\sigma_{v_{\alpha}j_{\alpha} \rightarrow v_{\beta}j_{\beta}}^J = \frac{1}{2j_{\alpha} + 1} \frac{4\pi}{k_{\alpha}^2}$$

$$\times \sum_{l_{\beta}M_{\alpha}} (2l_{\beta} + 1) |T_{v_{\alpha}j_{\alpha}l_{\alpha}, v_{\beta}j_{\beta}M_{\beta}}^J|^2. \quad (8)$$

### 4. 结果和讨论

基于拟合的相互作用势, 我们计算了 Ne 原子入射能量分别为 40, 60, 80 和 100 meV 时, HBr 分子从初态  $j=0$  到终态  $j'$  的转动激发分波截面. 为确保收敛, 转动基底包括所有开通道和 2 个闭通道, 对每一个入射能量, 我们都计算了 200 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.

为了更好地理解碰撞能量跃迁过程, 我们考察了态-态转动激发分波对总非弹性分波截面的贡献. 图 2, 3 是碰撞能量为 100 meV 时, 总非弹性分波截面和态-态激发分波截面随着总角动量量子数  $J$  增加的变化趋势. 这些曲线的典型特征是: 总非弹性分波截面和较低的转动跃迁  $j=0 \rightarrow j' = 1, 2, 3$  截面有两个峰值, 而对于较高的转动跃迁  $j=0 \rightarrow j' = 4, 5, 6, 7, 8$  截面只有一个峰值. 这与 He-HX ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ) 散射的非弹性分波截面随总角动量量子数  $J$  的变化趋势<sup>[10, 11, 22]</sup> 类似. 下面我们采用经典方法, 试图对这些特征与势能面间的联系做一定性的解释. 由于 HBr 分子散射前处于  $j=0$  的转动态, 体系的总角动量量子数  $J$  等于入射通道的轨道角动量量子数  $l$ , 而  $l$  可与经典碰撞中的碰撞参数  $b$ , 通过以下近似公式相联系<sup>[23]</sup>:

$$b_l \approx hl/P = hl/\sqrt{2\mu E}, \quad (9)$$

其中,  $\mu$  是 Ne-HBr 体系的约化质量,  $E$  是碰撞总

能量.

根据(9)式,与总非弹性分波截面的几个特征值  $J$  对应的碰撞参数分别为:  $b_{80} = 0.287 \text{ nm}$ ,  $b_{101} = 0.363 \text{ nm}$ ,  $b_{115} = 0.413 \text{ nm}$ . 由表 2 可知,与总非弹性分波截面的极小值和尾部极大值对应的碰撞参数  $b_{101}$  和  $b_{115}$  近似分别座落在势能面  $\theta = 0^\circ$  方向的势能零点位置和吸引阱位置,而与总非弹性分波截面的最大值对应的碰撞参数  $b_{80}$  小于  $0.316 \text{ nm}$  ( $\theta = 180^\circ$  时的势能零点位置,对应于特征值  $J = 88$ ). 因此,我们可以认为,轨道角动量子数在  $0 < l < 88$  范围内,对应于散射发生在势能面的硬排斥区域,  $88 < l < 101$  对应于散射发生在势能面的短程各向异性(排斥和吸引共同作用)区域,当  $l = 101$  时,势能面以排斥占优的短程相互作用和长程吸引作用达到平衡,而  $l > 101$  对应于散射发生在势能面的长程吸引区域,长程吸引引起着重要作用.

由图 2,3 还可以看出,总非弹性分波截面主要来自  $j = 0 \rightarrow j' = 1, 2$  的跃迁,前者对高  $J$  端分波截面尾部极大的贡献远大于后者,而后者对低  $J$  端分波截面最大值的贡献大于前者. 这说明来自  $j = 0 \rightarrow j' = 1$  跃迁的激发分波截面是由势能面的长程吸引部分和各向异性的短程部分共同决定的;然而来自  $j = 0 \rightarrow j' = 2$  跃迁的激发分波截面主要由各向异性的短程部分决定;来自  $j' \geq 3$  跃迁的激发分波截面几乎是由势能面各向异性的短程部分决定.

另外,图 2,3 还表明,所有态-态激发分波截面的最大值出现在  $0 < J < 88$  之间,且  $j = 0 \rightarrow j' = 2$  跃迁激发分波截面的最大值出现在  $J = 82$ ,对总非弹性分波截面的贡献最大. 这说明势能面的硬排斥区域是引起  $j = 0 \rightarrow j' = 2$  跃迁的最有效方式. 图 2,3 中还表现出低激发态收敛较慢,如  $j = 0 \rightarrow j' = 1$ ,当  $J = 183$  才收敛,高激发态收敛较快,如  $j = 0 \rightarrow j' = 8$  跃迁,  $J = 55$  就已收敛.

图 4,5 是碰撞能量为  $60 \text{ meV}$  时,总非弹性分波截面和态-态激发分波截面随着总角动量子数  $J$  增加的变化趋势. 显然,非弹性分波截面的行为与图 2,3 中碰撞能量为  $100 \text{ meV}$  时的情形类似. 例如,尽管在两种情况下,非弹性跃迁  $j = 0 \rightarrow j' = 1$  的两个峰值和极小值对应的总角动量子数  $J$  各不相同,但是,它们分别对应几乎相同的碰撞参数. 由(9)式得到

$$E = 60 \text{ meV}, b_{68} = 0.315 \text{ nm}, \\ b_{78} = 0.362 \text{ nm}, b_{90} = 0.417 \text{ nm},$$

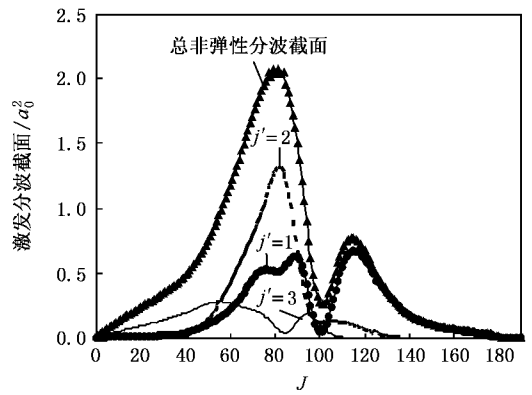


图 2 Ne-HBr 体系在入射能量为  $100 \text{ meV}$  时,总非弹性分波截面和从初态  $j = 0$  到终态  $j'$  的激发分波截面随总角动量子数  $J$  的变化

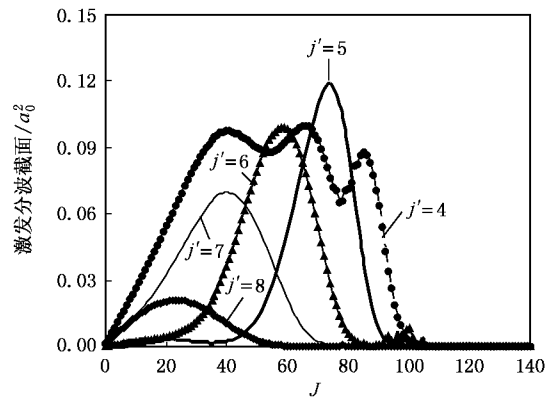


图 3 Ne-HBr 体系在入射能量为  $100 \text{ meV}$  时,从初态  $j = 0$  到终态  $j'$  的激发分波截面随总角动量子数  $J$  的变化

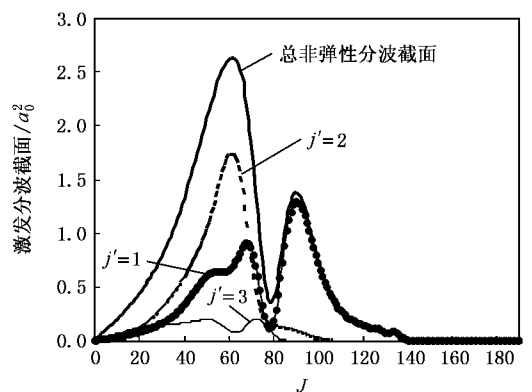


图 4 Ne-HBr 体系在入射能量为  $60 \text{ meV}$  时,总非弹性分波截面和从初态  $j = 0$  到终态  $j'$  的激发分波截面随总角动量子数  $J$  的变化

$$E = 100 \text{ meV}, b_{89} = 0.320 \text{ nm}, \\ b_{100} = 0.359 \text{ nm}, b_{115} = 0.413 \text{ nm},$$

这意味着它们各自取样势能面的相同部分. 另外, 我们再次看到, 长程吸引阱对较低  $j'$  跃迁的非弹性分波截面的尾部极大作出了重大贡献, 而对较高  $j'$  跃迁的非弹性分波截面却没有贡献.

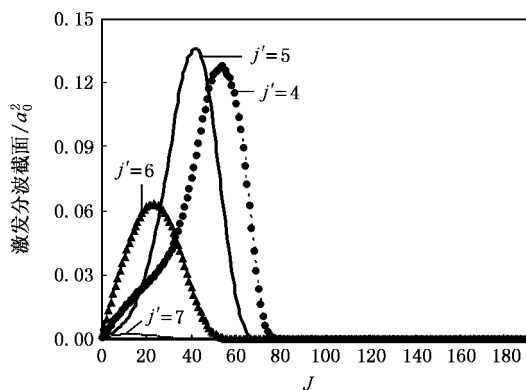


图5 Ne-HBr 体系在入射能量为 60 meV 时, 从初态  $j = 0$  到终态  $j'$  的激发分波截面随总角动量子数  $J$  的变化

图 6 是不同碰撞能量时, 总非弹性分波截面随着总角动量子数  $J$  增加的变化趋势. 对应于每个激发分波截面的特征值  $J$ 、峰值、极小值和碰撞参数列于表 4. 从图表中我们看到, 与态-态激发分波截面情形类似, 尽管在不同碰撞能量情况下, 总非弹性分波截面的两个峰值和极小值对应的总角动量子数  $J$  各不相同, 但它们分别对应于几乎相同的碰撞参数. 例如, 对总非弹性分波截面的极小值:

$$E = 40 \text{ meV}, b_{65} = 0.369 \text{ nm};$$

$$E = 60 \text{ meV}, b_{79} = 0.366 \text{ nm};$$

$$E = 80 \text{ meV}, b_{91} = 0.365 \text{ nm};$$

$$E = 100 \text{ meV}, b_{101} = 0.363 \text{ nm}.$$

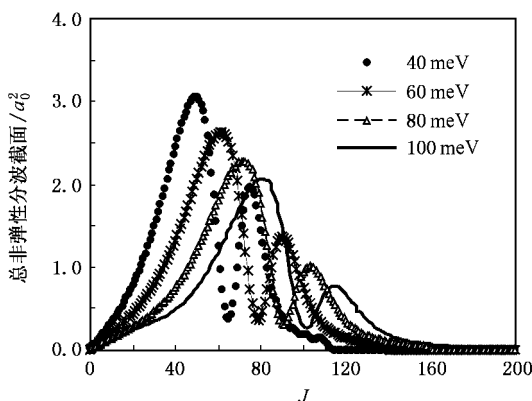


图6 Ne-HBr 体系在不同入射能量时, 总非弹性分波截面随总角动量子数  $J$  的变化

从表 4 中还可以看到, 随着碰撞能量的增加, 与总非弹性分波截面的最大值相联系的碰撞参数值稍微有点增加, 而与分波截面的尾部极大值相联系的碰撞参数值稍微有点减小. 另外, 随着碰撞能量的增加, 总非弹性分波截面的尾部极大值减小, 分波截面收敛变慢, 收敛需要的分波数增加. 例如, 当  $E = 40$  meV 时, 尾部极大值为  $1.97 a_0^2$ , 出现在  $J = 75$  处, 收敛的分波数为 117; 当  $E = 100$  meV 时, 尾部极大值为  $0.773 a_0^2$ , 出现在  $J = 115$  处, 收敛的分波数为 183. 这是由于入射粒子的能量越低, 散射粒子的波动性越强, 当入射粒子的角动量增大到粒子在经典散射情形下已不可能与散射势场发生相互作用时, 由于量子效应, 粒子仍会受到势场的散射.

表 4 Ne-HBr 体系不同碰撞能量的总非弹性分波截面的特征值  $J$ 、峰值、极小值和对应的碰撞参数

	40 meV		60 meV		80 meV		100 meV	
	$J$	$b_l/\text{nm}$	$J$	$b_l/\text{nm}$	$J$	$b_l/\text{nm}$	$J$	$b_l/\text{nm}$
最大值	49	0.278	72	0.289	62	0.288	80	0.290
最小值	65	0.369	91	0.365	79	0.366	101	0.363
尾部极大	75	0.426	103	0.414	90	0.417	115	0.413

## 5. 结 论

(1) 非弹性跃迁由排斥占优的短程相互作用和长程吸引作用共同产生, 它们在很窄的碰撞参数区域内共存, 达到平衡时, 形成总非弹性分波截面的最小值. CCSD(T) 势能面可近似分隔为短程硬排斥区域, 短程各向异性区域和长程吸引区域.

(2) 总非弹性分波截面主要来自  $j = 0 \rightarrow j' = 1, 2$  跃迁. 势能面的长程吸引阱对  $j = 0 \rightarrow j' = 1$  跃迁的分波截面有重要贡献,  $j = 0 \rightarrow j' = 2$  跃迁的分波截面几乎由纯短程排斥势决定, 而  $j' \geq 3$  跃迁的分波截面则主要由各向异性(排斥和吸引)的短程部分决定.

(3) 对总非弹性分波截面和态-态激发分波截面, 尽管不同入射能量情况下的峰值和极小值对应的总角动量子数  $J$  各不相同, 但它们对应于几乎相同的碰撞参数, 取样势能面的相同部分.

(4) 对给定的碰撞能量, 低激发态的分波截面收敛较慢, 高激发态的收敛较快. 随着碰撞能量的增加, 总非弹性分波截面收敛变慢, 收敛需要的分波数增加, 尾部效应减弱. 尾部效应仅在低激发态中产

生,高激发态不产生尾部效应.

为了全面描述原子与分子间相互作用的基本特征,必须建立有准确方向性的各向异性势模型,除了计算和测量其总散射截面外,还要特别关注它的非弹

性散射截面. 对非弹性截面的深入研究是全面探索原子与分子相互作用机理的重要途径. 目前还未见有关 Ne-HBr 体系的散射实验及其理论研究报道,相信本文的工作对该体系的进一步研究具有借鉴作用.

- [ 1 ] Xiang T X , Sun S , Gong S S , Wang J M 1990 *Acta Phys. Sin.* **39** 1547 ( in Chinese ) [ 向天翔、孙 胜、龚顺生、王嘉铭 1990 物理学报 **39** 1547 ]
- [ 2 ] Sun J F , Zhang J C , Wang J M 2006 *Chin. Phys.* **15** 531
- [ 3 ] Krotz A H , Kuo L Y , Shields T P , Barton J K 1993 *J. Am. Chem. Soc.* **115** 3877
- [ 4 ] 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 ]
- [ 5 ] Sitlani A , Barton J K 1994 *Biochemistry* **33** 12100
- [ 6 ] Aoiz F J , Bañares L , Castillo J F , Menéndez M , Skouteris D , Werner H J 2001 *J. Chem. Phys.* 2001 **115** 2074
- [ 7 ] Sun G H , Yang X D 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 506 ( in Chinese ) [ 孙桂华、杨向东 2002 物理学报 **51** 506 ]
- [ 8 ] Shi D H , Sun J F , Zhu Z L , Liu R F , Yang X D 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3548 ( in Chinese ) [ 施德恒、孙金锋、朱遵略、刘玉芳、杨向东 2005 物理学报 **54** 3548 ]
- [ 9 ] Gilijamse J J , Hoekstra S , Sebastiaan Y T , Meerakker V D , Groenenboom G C , Meijer G 2006 *Science* **313** 1617
- [ 10 ] 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 ]
- [ 11 ] Yu C R , Feng E Y , Wang R K , Yang X D 2006 *Chin. Phys.* **15** 2571
- [ 12 ] Murdachaew G , Szalewicz K , Jiang H , Bacic Z 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 11839
- [ 13 ] Shi D H , Sun J F , Zhu Z L , Liu R F 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2228 ( in Chinese ) [ 施德恒、孙金锋、朱遵略、刘玉芳 2006 物理学报 **55** 2228 ]
- [ 14 ] Shi D H , Liu R F , Sun J F , Zhu Z L , Yang X D 2005 *Chin. Phys.* **14** 331
- [ 15 ] 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 ]
- [ 16 ] Groenenboom G C , Struniewicz L M 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9562
- [ 17 ] Li J , Zhu H , Xie D Q , Yan G S 2003 *Chem. J. Chinese Universities* **24** 686 [ 李 绛、朱 华、谢代前、鄢国森 2003 高等学校化学学报 **24** 686 ]
- [ 18 ] Prosmi R , Sergio L L , Alberto G V 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 6471
- [ 19 ] Zhang Y , Shi H Y 2002 *Chin. J. Chem.* **20** 731
- [ 20 ] Huxley P , Knowels P B , Murrell J N , Watts J D 1984 *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **80** 1349
- [ 21 ] Choi B H , Tang K T 1975 *J. Chem. Phys.* **63** 1775
- [ 22 ] 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 ]
- [ 23 ] Bransden B H 1983 *Atomic Collision Theory* ( Massachusetts : The Benjamin/Cummings publishing company ) p12

# The influence of the CCSD(T) potential energy surface of the Ne-HBr complex on rotationally inelastic partial cross sections<sup>\*</sup>

Yu Chun-Ri<sup>1, B, †</sup> Huang Shi-Zhong<sup>2)</sup> Shi Shou-Hua<sup>3)</sup> Cheng Xin-Lu<sup>4)</sup> Yang Xiang-Dong<sup>4)</sup>

1) (School of Physics & Electric Engineering, Anqing Teachers College, Anqing 246011, China)

2) (Department of Physics, Anhui Normal University, Wuhu 241000, China)

3) (School of Physics and Materials Science, Anhui University, Hefei 230039, China)

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

(Received 20 January 2007; revised manuscript received 4 March 2007)

## Abstract

An analytic expression of the potential energy surface (PES) of the ground state of the Ne-HBr complex has been obtained by utilizing nonlinear least square method to fit the intermolecular interaction energies, which have been calculated at the coupled cluster singles and doubles including the connected triple excitation level and with the augmented correlation consistent polarized quadruple zeta basis set (CCSD(T)aug-cc-pVQZ). On the basis of the above result, the partial cross sections (PCS) at the energies of 40, 60, 80 and 100 meV for collisions between Ne atoms and HBr molecules have been calculated by using the quantum close-coupling method. Then the influence of the long-range attractive and the short-range anisotropic interaction of the CCSD(T) potential energy surface on the inelastic PCS has been discussed in detail. The results show: (1) The transitions of  $j = 0 \rightarrow j' = 1, 2$  contribute to the total inelastic PCS predominantly. The long-range attractive well of the PES results in the tail maximum of the inelastic PCS at the position of the higher  $J$ , which mainly comes from the transition of  $j = 0 \rightarrow j' = 1$ . While the short-range repulsion results in the main peak at the position of the lower  $J$ , which mainly comes from the transition of  $j = 0 \rightarrow j' = 2$ . The balance between the short-range repulsive and long-range attractive interaction results in a pronounced minimum in the inelastic PCS. (2) There is the same collision parameter corresponding to the maximums and minimums of the inelastic PCS at different incident energies although the corresponding quantum number  $J$  of total angular momentum is different. The collision parameter samples the same part of the PES.

**Keywords** : inelastic partial cross sections, the CCSD(T) potential energy surface, Ne-HBr complex

**PACC** : 3440, 3430, 3450E

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10676025, 10574096) and the Natural Science Foundation of the Anhui Higher Education Institutions of China.

<sup>†</sup> E-mail : cryu2@sina.com, cryu@aqtc.edu.cn