

# He 原子与 HI 分子碰撞截面的密耦计算\*

余春日† 张 杰 江贵生

(安庆师范学院物理与电气工程学院, 安庆 246133)

(2008 年 4 月 23 日收到, 2008 年 5 月 14 日收到修改稿)

基于发展的分子间相互作用势, 采用密耦方法计算了入射能量从 1 到 140 meV 范围内 He 原子与 HI 分子碰撞的微分截面、分波截面和积分截面. 通过与 He-HX ( $X = F, Cl, Br$ ) 体系分波截面的比较, 印证了 He-HI 体系相互作用势以及密耦计算结果的可靠性. 结果表明: 小角散射的概率大于大角散射的概率, 碰撞能量越高, 散射概率就越小, 尾部效应也越弱. 总积分截面主要来自弹性碰撞的贡献; 非弹性积分截面以  $00 \rightarrow 01$  和  $00 \rightarrow 02$  跃迁的贡献为主, 其中  $00 \rightarrow 02$  跃迁的贡献最大.

关键词: 碰撞截面, 密耦计算, HI-He 体系

PACC: 3440, 3450

## 1. 引 言

弱相互作用分子的碰撞能量转移在物理、化学、生物以及生命科学的大量过程中起着重要作用, 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>[1-3]</sup>, 因而引起人们实验和理论研究的持久兴趣<sup>[4-7]</sup>. 大量研究表明, 用单双迭代(包括非迭代三重激发)耦合簇理论(single and double excitations coupled-cluster with a noniterative perturbation treatment of triple excitations, 简记为 CCSD(T))方法计算闭壳层体系的相互作用能是成功的. 虽然计算量大, 但能更好地处理电子相关能, 因此被越来越多地用于研究 van der Waals 分子间的弱相互作用, 如 Gerrit 等<sup>[8]</sup>用 CCSD(T)方法研究了 He-O<sub>2</sub> 的三维势能面, 李绛等<sup>[9]</sup>研究了 Ne-HCl 的势能面, Prosmitti 等<sup>[10]</sup>研究了 Ar-HI 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, 作者未见有关 He-HI 体系的散射实验及其碰撞动力学的相关文献报道. 最近, 我们采用 CCSD(T)方法, 选择由原子中心高斯函数和高斯键函数组成的大基组, 计算了基态 He-HI 体系的相互作用能, 获得了 He-HI 体系的势能面<sup>[11]</sup>. 本文在此势能面上, 进一步采用密耦方法计

算 He-HI 体系在不同碰撞能量时的微分截面、分波截面和积分截面, 详细讨论入射能量对散射截面的影响. 研究结果可以为该体系的分子束散射实验和谱线压力加宽截面的理论研究提供参考.

## 2. He-HI 体系的相互作用势

我们采用 CCSD(T)方法和键函数 3s3p2d1f 组成的大基组计算了 He-HI 体系在“冻结”HI 键长  $r$  (取  $r = 0.160902$  nm) 的情况下 384 个几何构型的势能点, 得到了 He-HI 体系的全程势能面<sup>[11]</sup>. 计算中采用 Jacobi 坐标 ( $R, \theta$ ) 描述分子间的几何构型(其中  $R$  为 He 原子到 HI 分子质心的距离,  $\theta$  为  $R$  与 HI 分子轴间的夹角,  $\theta = 0^\circ$  对应于 I-H-He 线性构型)并采用 Boys 和 Bernardi<sup>[12]</sup> 提出的均衡法(counterpoise method)消除基组重叠误差. 在 5 个选定方向上的势能曲线如图 1 所示. 特征参数列于表 1, 其中  $R_m$  是势阱位置,  $\epsilon$  是势阱深度,  $\sigma$  表示势能零点位置.

为方便动力学计算, 我们将从头算势能面用 Legendre 函数  $P_\lambda(\cos\theta)$  展开成如下形式:

$$V(R, \theta) = \sum_{\lambda=0}^n V_\lambda(R) P_\lambda(\cos\theta), \quad (1)$$

用矩阵可表示为

$$V(R, \theta) = PV_\lambda(R), \quad (2)$$

\* 国家自然科学基金(批准号: 30676025, 10574096)资助的课题.

† E-mail: cryu2@126.com

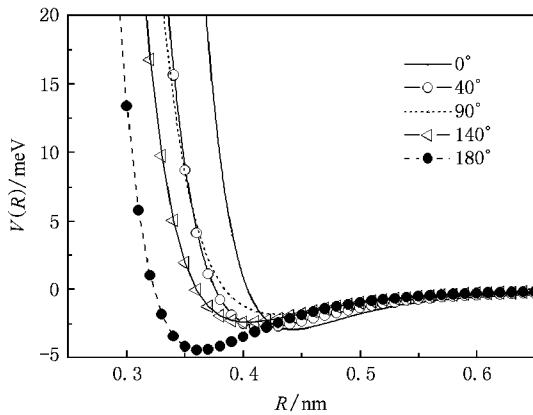


图1 He-HI 在选定方向上的势能曲线

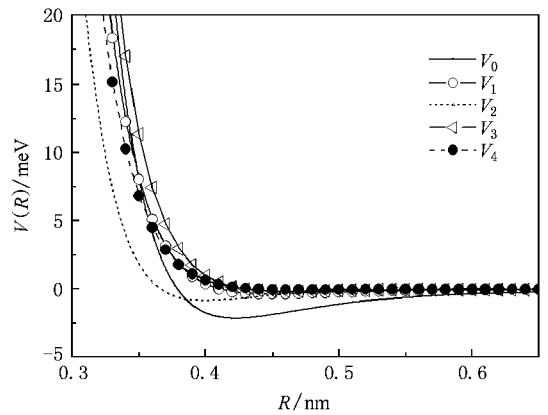


图2 He-HI 拟合势能表面的径向系数

表1 He-HI 体系势能面在不同方向的势能特征参数

$\theta(^{\circ})$	0	20	40	60	80	90	100	120	140	160	180
$\epsilon/\text{meV}$	-2.996	-2.979	-2.800	-2.231	-1.870	-1.800	-1.800	-1.940	-2.414	-3.532	-4.473
$R_m/\text{nm}$	0.442	0.434	0.417	0.419	0.428	0.429	0.429	0.421	0.402	0.377	0.363
$\sigma/\text{nm}$	0.403	0.393	0.375	0.375	0.383	0.383	0.384	0.377	0.360	0.336	0.323

将(2)式左乘  $p^{-1}$  即得

$$V_{\lambda}(R) = P^{-1}V(R, \theta). \quad (3)$$

径向势能点  $V_{\lambda}(R)$  采用 Barker, Fisher 和 Watts 提出的 BFW 势函数拟合, 可表示为<sup>[13]</sup>

$$V_{\lambda}(R) = \epsilon \left[ \exp(\alpha(1-x)) \sum_{n=0}^3 A_n(x-1)^n - \frac{C_6}{x^6 + \delta} - \frac{C_8}{x^8 + \delta} \right], \quad (4)$$

式中  $x = R/R_m$ ,  $\epsilon$  是势阱深度,  $\alpha, A_0, A_1, A_2, A_3, C_6, C_8$  和  $\delta$  是拟合参数, 如表 2 所列. 径向系数

表2 He-HI 体系径向势的拟合参数

系数	$\epsilon/\text{meV}$	$R_m/\text{nm}$	$\alpha$	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$C_6$	$C_8$	$\delta$
$V_0$	-2.190	0.422	14.2273	5.5813	26.9555	55.6157	42.8161	-7.2796	11.9335	0.0027
$V_1$	-0.388	0.448	12.7650	5.5804	22.4515	24.6245	8.4601	-6.2295	10.8346	0.0033
$V_2$	-0.889	0.398	10.9053	10.7578	29.8174	30.9684	31.5701	-5.4918	15.3490	0.0104
$V_3$	-0.189	0.462	15.3173	2.5297	13.6302	7.0254	-10.1940	-9.9977	11.5406	0.0038
$V_4$	-0.080	0.466	13.1770	10.9315	33.4327	-0.1680	-31.4272	-16.5689	26.6022	0.0021

其中  $\nu, j$  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  $(\nu_{\alpha} j_{\alpha} M_{\alpha})$  到终态  $(\nu_{\beta} j_{\beta} M_{\beta})$  的散射振幅为

$$f_{\nu_{\beta} j_{\beta} M_{\beta}, \nu_{\alpha} j_{\alpha} M_{\alpha}}(\theta, \phi) = \left( \frac{4\pi}{k_{\alpha} k_{\beta}} \right)^{1/2} \sum_{l_{\beta}} [2l_{\beta} + 1]^{1/2}$$

$V_{\lambda}(R)$  ( $\lambda = 0, 1, 2, 3, 4$ ) 随  $R$  的变化关系曲线如图 2 所示.

### 3. 量子散射计算

根据密耦方法<sup>[14]</sup> 碰撞过程  $A + BC(\nu_{\alpha}, j_{\alpha}) \rightarrow A + BC(\nu_{\beta}, j_{\beta})$  的微分截面可表示为

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

$$\times A_{l_{\beta}}(\nu_{\alpha} j_{\alpha} M_{\alpha} \rightarrow \nu_{\beta} j_{\beta} M_{\beta}) Y_{l_{\beta} M_{\alpha} \rightarrow M_{\beta}}(\theta, \phi), \quad (6)$$

式中

$$A_{l_{\beta}}(\nu_{\alpha} j_{\alpha} M_{\alpha} \rightarrow \nu_{\beta} j_{\beta} M_{\beta}) = \sum_J [l_{\beta} M_{\alpha} - M_{\beta} j_{\beta} M_{\beta} | J M_{\alpha} T_{\nu_{\alpha} j_{\alpha} l_{\alpha}, \nu_{\beta} j_{\beta} l_{\beta}}^J]. \quad (7)$$

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

碰撞过程  $A + BC(\nu_\alpha j_\alpha) \rightarrow A + BC(\nu_\beta j_\beta)$  的分波截面可表示为

$$\sigma_{\nu_\alpha j_\alpha \rightarrow \nu_\beta j_\beta}^J = \frac{1}{2j_\alpha + 1} \frac{4\pi}{k_\alpha^2} \sum_{l_\beta M_\alpha} (2l_\beta + 1) \left| T_{\nu_\alpha j_\alpha l_\alpha \nu_\beta j_\beta M_\beta}^J \right|^2. \quad (8)$$

碰撞过程  $A + BC(\nu_\alpha j_\alpha) \rightarrow A + BC(\nu_\beta j_\beta)$  的积分截面可表示为

$$\begin{aligned} \sigma_{\nu_\alpha j_\alpha \rightarrow \nu_\beta j_\beta} &= \frac{1}{2j_\alpha + 1} \frac{4\pi}{k_\alpha^2} \sum_{l_\beta M_\alpha} (2l_\beta + 1) \\ &\times \left| A_{l_\beta}(\nu_\alpha j_\alpha M_\alpha \rightarrow \nu_\beta j_\beta M_\beta) \right|^2 \\ &= \frac{1}{2j_\alpha + 1} \frac{4\pi}{k_\alpha^2} \sum_{l_\beta M_\alpha} (2l_\beta + 1) \left| T_{\nu_\beta j_\beta l_\beta \nu_\alpha j_\alpha M_\alpha}^J \right|^2. \quad (9) \end{aligned}$$

### 3.1. 微分散射截面

图 3 是用拟合势计算的 He-HI 碰撞体系在不同入射能量时的总微分截面随散射角的变化曲线. 从图 3 可以看出, 不同入射能量的总微分截面在总体形状及幅度方面显示出相同的变化趋势. 总微分截面的角分布在  $0^\circ$  时最大; 从  $0^\circ$  到  $50^\circ$  范围内迅速减小, 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, 散射截面缓慢减小直到最后收敛. 随着能量的升高, 各衍射振荡极小值位置逐渐向左移动; 能量分别为 20, 60 和 140 meV 的各级振荡间隔分别为  $\Delta\theta \approx 7^\circ$  和  $3^\circ$ , 并遵从以下规律<sup>[15]</sup>:

$$\Delta\theta \approx \frac{\pi\hbar}{\sigma\sqrt{2\mu E}}, \quad (10)$$

式中  $\hbar = h/2\pi$  ( $h$  为普朗克常数),  $\mu$  是体系的约化质量,  $E$  是碰撞能量,  $\sigma$  是势能面球对称项  $V_0(R)$  的零点能位置.

### 3.2. 分波散射截面

对每一个入射能量, 我们都计算了 110 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. 图 4 是 He-HI 碰撞体系在不同入射能量时的总分波截面随总角动量子数  $J$  的变化曲线. 从图 4 可以看出, 在不同入射能量时的分波截面都是随  $J$  的增加而不断振荡, 且振荡幅度越来越大, 在达到一个最大值后较快地趋近于零. 随着入射能量的增大, 波峰值变小, 分波截面收敛变慢, 收敛需要的分波数增多. 当入射能量为 20 meV

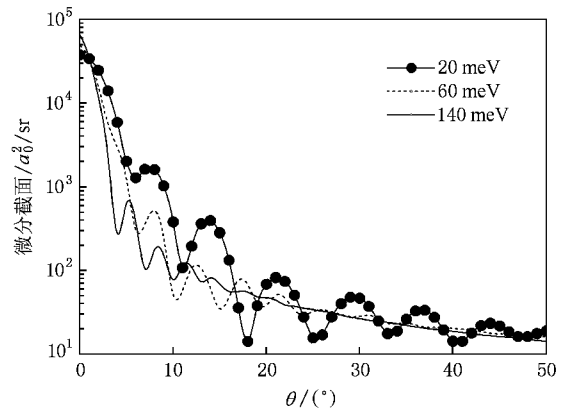


图 3 He-HI 体系在不同碰撞能量时的总微分截面

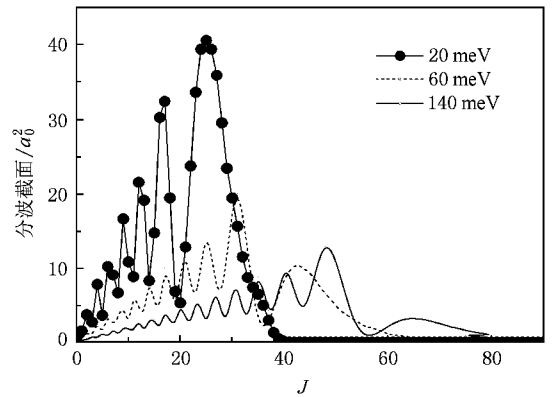


图 4 He-HI 体系在不同碰撞能量时的总分波截面

时, 分波截面在  $J = 17$  处达到最大值  $32.4 a_0^2$ , 在  $J = 43$  处收敛; 当入射能量为 60 meV 时, 分波截面在  $J = 31$  处达到最大值  $20.0 a_0^2$ , 在  $J = 72$  处收敛; 当入射能量为 140 meV 时, 分波截面在  $J = 48$  处达到最大值  $12.9 a_0^2$ , 在  $J = 102$  处收敛. 从图 4 还可清楚地看出, 分波截面在收敛时都出现了尾部效应, 并且入射能量越大, 尾部效应越弱. 当入射能量为 20 meV 时, 在  $J = 25$  处出现的尾部效应极大值为  $40.6 a_0^2$ ; 当入射能量为 60 meV 时, 在  $J = 42$  处出现的尾部效应极大值为  $10.3 a_0^2$ ; 当入射能量为 140 meV 时, 在  $J = 64$  处出现的尾部效应极大值为  $3.16 a_0^2$ . 这是因为入射能量越低, 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.

图 5—图 8 是碰撞能量为 120 meV 时 He-HI 与 He-HX ( $X = F, Cl, Br$ ) 体系 CCSD(T) 势能面<sup>[16-18]</sup> 的弹性和总非弹性分波截面随总角动量子数  $J$  的

变化曲线.从图5—图8可见,4个碰撞体系的弹性分波截面与总分波截面显示出相同的变化趋势.随着体系约化质量的增加,弹性分波截面振荡的各极大值位置逐渐向角动量子数 $J$ 增大的方向移动,收敛的分波数依次增加. He-HF体系的弹性分波截面最大值( $12.0 a_0^2$ )出现在 $J=29$ 处,收敛的分波数为 $J=83$ ; He-HCl体系的弹性分波截面最大值( $13.0 a_0^2$ )出现在 $J=37$ 处,收敛的分波数为 $J=88$ ; He-HBr体系的弹性分波截面最大值( $12.0 a_0^2$ )出现在 $J=41$ 处,收敛的分波数为 $J=90$ ; He-HI体系的弹性分波截面最大值( $10.9 a_0^2$ )出现在 $J=45$ 处,收敛的分波数为 $J=100$ .从图5—8还可以看出,He-HX( $X=F, Cl, Br, I$ )这4个碰撞体系的总非弹性分波截面占总分波截面的比例分别为16.21%, 23.69%, 28.5%, 30.09%.这表明,随着体系约化质量的增加,势能面的各向异性越来越强.

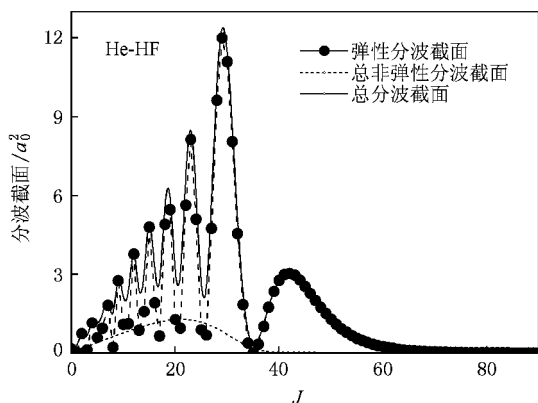


图5 碰撞能量为120 meV时 He-HF体系的弹性和总非弹性分波截面

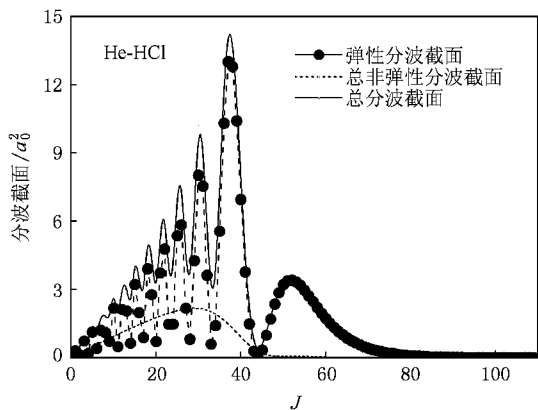


图6 碰撞能量为120 meV时 He-HCl体系的弹性和总非弹性分波截面

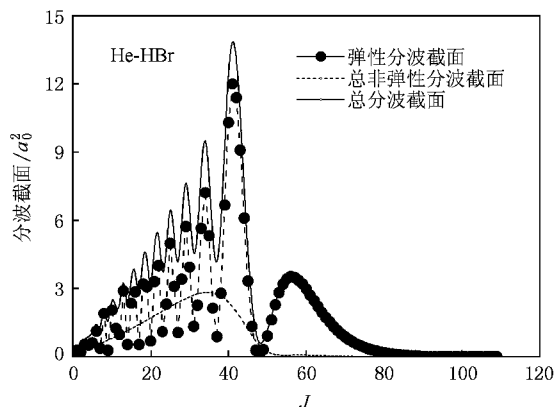


图7 碰撞能量为120 meV时 He-HBr体系的弹性和总非弹性分波截面

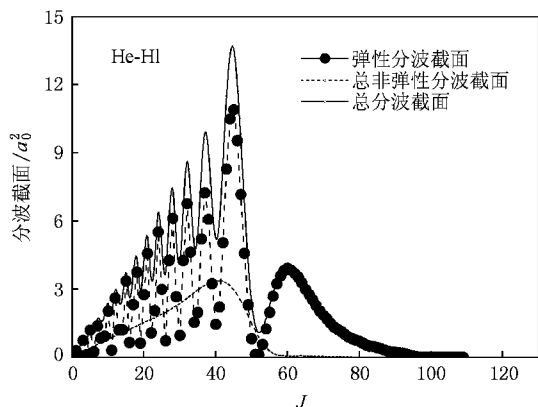


图8 碰撞能量为120 meV时 He-HI体系的弹性和总非弹性分波截面

### 3.3. 积分截面

图9是 He-HI碰撞体系入射能量在1—140 meV范围内的积分截面随碰撞能量的变化曲线.从图9

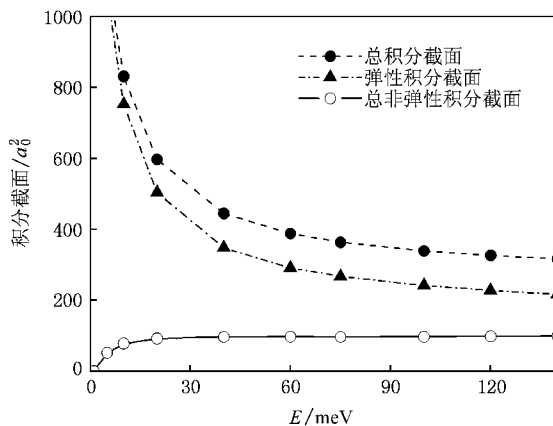


图9 He-HI碰撞体系的积分截面

可以看出,总积分截面和弹性积分截面均随能量的增加减小得越来越慢.总积分截面主要为弹性积分截面(00-00)的贡献.

图 10 和图 11 为 HI 分子从  $|v_{\alpha}j_{\alpha} = 00\rangle \rightarrow |v_{\beta}j_{\beta}$   
 $= 01, 02, \dots, 11$  跃迁的总非弹性积分截面和非弹性  
 态-态积分截面与碰撞能量之间的关系.从图 10 和  
 图 11 可看出,能量较小时,总非弹性积分截面随能  
 量的增加急剧增大,此后趋于平稳.在非弹性态-态  
 积分截面中,00-01, 00-02, 00-03, 00-04 和 00-05 积  
 分截面先随能量的增加而增大,当能量增大到某一值  
 时,积分截面达到最大值,此后积分截面随能量单调  
 减小,且变化趋于平缓,对能量的依赖关系逐渐减  
 弱.这种相对缓慢降落的趋势是体系势能面各向异  
 性强的表现<sup>[19]</sup>.另外,不同的终态,截面的渐进数值  
 以及从最大值到渐进值的变化幅度是不同的, $j = 0$   
 $\rightarrow j' = 1, 2$  跃迁截面的渐进值和变化幅度最大.这说  
 明总非弹性积分截面以 00-01 和 00-02 截面的贡献  
 为主,尤其是 00-02 跃迁的贡献最大.随着非弹性跃  
 迁  $\Delta j$  的增加,最大值变得不甚明显,积分截面变化  
 幅度也逐渐减小.在计算的能量范围内,00-06,

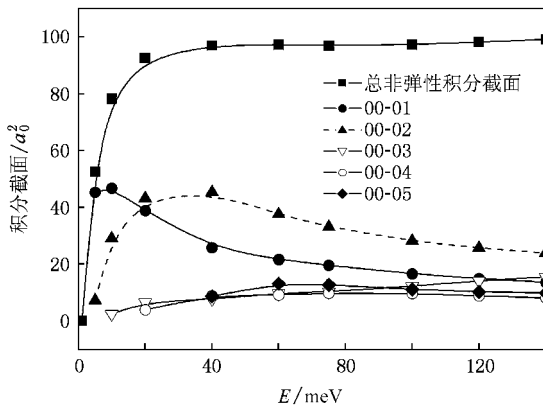


图 10 当  $j_{\beta} = 1, 2, 3, 4, 5$  时,He-HI 碰撞体系的非弹性态-态积分截面

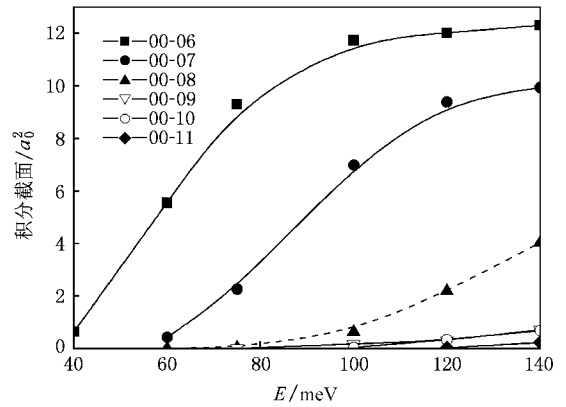


图 11 当  $j_{\beta} = 6, 7, 8, 9, 10, 11$  时,He-HI 碰撞体系的非弹性态-态积分截面

00-07, 00-08, 00-09, 00-10 和 00-11 积分截面随着能量的增加单调增大.

### 4. 结 论

基于作者发展的分子间相互作用势,采用密耦方法计算了 He-HI 体系在碰撞能量从 1 到 140 meV 范围内的散射截面,通过与 He-HX( X = F, Cl, Br ) 体系分波截面的比较,印证了 He-HI 体系相互作用势以及密耦计算结果的可靠性.研究表明,微分截面和分波截面均显示出明显的振荡结构;小角散射的概率大于大角散射的概率,碰撞能量越高,体系的散射概率越小,碰撞能量越高,量子效应越不显著,尾部效应越弱,分波截面收敛越慢.总积分截面和弹性积分截面随能量的增加而减小的速度均越来越慢,总积分截面主要来自弹性积分截面的贡献;非弹性积分截面以 00-01 和 00-02 跃迁的贡献为主,尤其是 00-02 跃迁的贡献最大.

本文的研究结果对该体系的实验和进一步的理论研究有一定的借鉴作用.

[ 1 ] Sitlani A , Barton J K 1994 *Biochem.* **33** 12100  
 [ 2 ] Ge S H , Dong G X , Jia X M , Shao J X 2006 *J. At. Mol. Phys.* **23** 331 ( in Chinese ) [ 葛素红、董光新、贾秀梅、邵菊香 2006 原子与分子物理学报 **23** 331 ]  
 [ 3 ] Yu C R , Cheng X L , Yang X D 2007 *Chin. Phys. Lett.* **24** 1234  
 [ 4 ] 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 ]  
 [ 5 ] 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 ]  
 [ 6 ] Boughton C V , Miller R E , Vohralik P F , Watts R O 1986 *Mol. Phys.* **58** 827  
 [ 7 ] Feng E Y , Huang W Y , Done S B , Cui Z F 2005 *Acta Phys. - Chim. Sin.* **21** 250 ( in Chinese ) [ 凤尔银、黄武英、董书宝、崔执凤 2005 物理化学学报 **21** 250 ]  
 [ 8 ] Gerrit G C , Lzabeka S M 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9562  
 [ 9 ] Li J , Zhu H , Xie D Q , Yan G S 2003 *Chem. J. Chin. Univ.* **24**

- 686 ( in Chinese ) [ 李 绛、朱 华、谢代前、鄢国森 2003 高等学校化学学报 **24** 686 ]
- [ 10 ] Prosmi R , Sergio L L , Alberto G V 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 6471
- [ 11 ] 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 ]
- [ 12 ] Boys S F , Bernardi F 1970 *Mol. Phys.* **19** 553
- [ 13 ] Barker J A , Fisher R A , Watts R O 1971 *Mol. Phys.* **21** 657
- [ 14 ] Choi B H , Tang K T 1975 *J. Chem. Phys.* **63** 1775
- [ 15 ] Bernstein R B 1979 *Atom-Molecule Collision Theory : A Guide for the Experimentalist* ( New York : Plenum Press ) p33
- [ 16 ] 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 ]
- [ 17 ] Yu C R 2006 *J. At. Mol. Phys.* **23** 310 ( in Chinese ) [ 余春日 2006 原子与分子物理学报 **23** 310 ]
- [ 18 ] 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 ]
- [ 19 ] Silver D M 1980 *J. Chem. Phys.* **72** 6445

## Close-coupling calculation of the cross sections for collision between helium atoms and hydrogen iodide molecules \*

Yu Chun-Ri<sup>†</sup> Zhang Jie Jiang Gui-Sheng

( School of Physics and Electric Engineering , Anqing Teachers College , Anqing 246133 , China )

( Received 23 April 2008 ; revised manuscript received 14 May 2008 )

### Abstract

The intermolecular interaction potential developed in our previous research and close-coupling method are applied to the HI-He system , and the differential cross sections , partial cross sections ( PCSs ) and integral cross sections ( ICSs ) at the incident energies from 1 to 140 meV are calculated. The reliability of the interaction potential for He-HI system and the close-coupling calculations have been verified by comparing with the PCSs of He-HX ( X = F , Cl , Br ) systems. The results show : ( 1 ) The probability at small scattering angles is larger than that for large scattering angles. With the increase of collision energy , the scattering probability and the tail effect fall down. ( 2 ) Total ICSs mainly come from the elastic collisions. The transitions of 00 → 01 and 02 contribute to the total inelastic ICSs predominantly.

**Keywords** : collision cross section , close-coupling calculation , HI-He system

**PACC** : 3440 , 3450

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 10676025 , 10574096 ).

<sup>†</sup> E-mail : cryu2@126.com