

中高能电子被甲烷及氯代甲烷散射的总截面*

施德恒^{1,2,3)} 孙金锋^{1,2)} 杨向东²⁾ 朱遵略^{1,2)} 刘玉芳¹⁾

¹⁾ 河南师范大学物理系, 新乡 453007)

²⁾ 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

³⁾ 空军第一航空学院基础部, 信阳 464000)

(2004 年 3 月 26 日收到, 2004 年 9 月 13 日收到修改稿)

利用可加性规则, 使用 Hartree-Fock 波函数, 采用由束缚原子概念修正过的复光学势(由静电势、交换势、修正极化势及吸收势这四部分组成), 在较大的能量(30—5000eV)范围内对电子被甲烷及氯代甲烷(CH_4 , CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 和 CH_3Cl) 散射的总截面进行了计算, 且将计算结果与实验结果及其他理论计算结果进行了比较. 结果表明, 利用被束缚原子概念修正过的复光学势及可加性规则进行计算, 所得结果的精度要比利用未被束缚原子概念修正的复光学势及可加性规则进行计算得到的结果好很多. 因此, 在复光学势中采用束缚原子概念可提高电子被分子散射的总截面的计算准确度.

关键词: 电子散射, 可加性规则, 束缚原子, 总截面

PACC: 3480, 3440

1. 引言

中、高能(几十至数千电子伏)电子被分子散射的总截面在许多学科领域都有重要应用. 在这一能域内, 由于几乎所有的非弹性通道(如转动、振动、电子激发、电离与离解等)都被打开, 给通常的计算方法(如密耦法、变分法、 R -矩阵以及从头计算法等)带来了极大的困难^[1]. 为解决这一问题, 许多新方法相继提出, 如定域复球型光学势法、施温格(Schwinger)变相法、扭曲波近似及可加性规则等等. 由于定域复球型光学势法、施温格变相法以及扭曲波近似等方法需要知道相应的单中心分子波函数, 而准确获得一个分子(特别是比较复杂的分子和含电子数较多的分子)的单中心波函数是很困难的, 因此这些方法依然存在计算不简便、适用的分子有限等问题.

可加性规则是一种较简单的计算方法, 已被成功运用于电子被分子散射的总截面的计算. 1993 年, Raj^[2] 在 100—500eV 内利用可加性规则计算了电子被 4 个分子(O_2 , CO , CO_2 以及 CF_4) 散射的总截面, 获得了好的结果; 后来, Joshipura 等^[3] 也用可加性规则在 100—1000eV 内计算了电子被 4 个分子

(O_2 , N_2 , CO 和 CO_2) 散射的总截面. 随之, 该方法迅速被多人用于多个“电子-分子”散射体系的总截面的计算^[4-8]. 但由于种种原因, 入射电子的能量多囿于 2000eV 以下, 且在 500eV 以下时, 对不少散射体系而言又有较大的误差.

氯代甲烷分子(CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 和 CH_3Cl) 是较为复杂、且含有较多电子数的分子. 关于电子被氯代甲烷散射的总截面, 理论研究只有 Garcia 等^[9] 的经验公式, 且在 500eV 以下时与实验值间有较大的误差(因此 Garcia 等^[9] 没有给出 500eV 以下的计算结果). 原因可能有二: 一是可加性规则对电子被氯代甲烷散射的总截面的计算误差较大; 二是该分子较为复杂, 获得其准确的单中心分子波函数十分困难.

近来, 作者等对计算方法进行了改进, 在复光学势中引入束缚原子概念. 也就是说, 在考虑分子中相邻原子间电子云重叠的基础上对复光学势(主要是复光学势中的静电势和吸收势)进行修正, 使得可加性规则能够在 30—5000eV、甚至更高、或更低的能量下对电子被分子散射的总截面进行计算. 大量的计算结果表明, 利用被束缚原子概念修正过的复光学势进行计算, 可大大提高电子被分子散射时的总

* 国家自然科学基金(批准号: 10174019)资助的课题.

† E-mail: scattering@sina.com.cn

截面、尤其是被复杂分子散射时的总截面的计算准确度.

2. 计算方法

可加性规则认为,在中、高能区,当电子被分子散射时,分子内的各个原子是独立散射的,各原子间的相互作用可忽略.于是,总截面的计算公式可写成

$$Q_T(E) = \frac{4\pi}{k} \text{Im} F_m(\theta) \\ \approx \frac{4\pi}{k} \text{Im} \sum_{j=1}^N f_j(\theta=0) = \sum_{j=1}^N q_T^j(E), \quad (1)$$

式中, $q_T^j(E)$ 和 f_j 分别为电子被分子的第 j 个组成原子散射时的总截面和散射振幅, N 为分子中的原子个数.由(1)式见,分子散射问题被转化成了易于处理的原子散射问题.

为求得 $q_T^j(E)$, 须求解如下电子散射的分波方程:

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + k^2 - V_{\text{opt}} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) u_l(r) = 0, \quad (2)$$

其中

$$u_l(kr) \sim kr [j_l(kr) - in_l(kr)] \\ + S_l kr [j_l(kr) + in_l(kr)] \quad (3)$$

为当 $r \rightarrow \infty$ 时方程(2)的边界条件.这里 j_l 及 n_l 分别为 Bessel 和 Neumann 函数; S_l 为复散射矩阵元; V_{opt} 为复光学势,用如下形式的复函数描述:

$$V_{\text{opt}}(r) = V_s(r) + V_p(r) + V_e(r) + iV_a(r), \quad (4)$$

式中, $V_s(r)$ 为静电势,由文献[10]给出的 Hartree-Fock 波函数确定; $V_e(r)$ 为交换势,由 Riley 和 Truhlar^[11]给出; $V_p(r)$ 为极化势,由 Zhang 等^[12]给出; $V_a(r)$ 为吸收势^[13],即

$$V_a(r) = -\rho(r) \left(T_L/2 \right)^2 (8\pi/5k^2 k_f^3) \\ \times H(k^2 - k_f^2 - 2\Delta) (A + B + C), \quad (5)$$

其中

$$T_L = k^2 - V_s - V_e - V_p,$$

$$A = 5k_f^3/2\Delta,$$

$$B = -k_f^3(5k^2 - 3k_f^2)(k^2 - k_f^2),$$

$$C = 2H(2k_f^3 + 2\Delta - k^2) \frac{(2k_f^2 + 2\Delta - k^2)}{(k^2 - k_f^2)},$$

式中, Δ 为激发阈值; $\rho(r)$ 为原子的电荷密度; k 及 k_f 分别为入射电子的能量及其 Fermi 动量; $H(x)$ 为

Heaviside 函数: 当 $x \geq 0$ 时, $H(x) = 1$, 当 $x < 0$ 时, $H(x) = 0$.

利用四阶 Runge-Kutta 方法编制 Fortran 程序,在满足边界条件(3)的情况下对方程(2)进行数值求解,得到任一点 $\rho_m = kr_m$ 处径向函数的对数导数并根据连续性原理,即可求得分子的第 j 个组成原子的复散射矩阵元 S_l^j ,

$$S_l^j = \frac{(1 - \rho_m J_l) h_l^{(2)} + \rho_m h_l^{(1)}}{(1 - \rho_m J_l) h_l^{(1)} + \rho_m h_l^{(2)}}, \quad (6)$$

式中, $h_l^{(1)}$, $h_l^{(2)}$ 分别为第一类和第二类 Hankel 函数, $h_l^{(1)}$, $h_l^{(2)}$ 为其导数.

求出(6)式后,即可按照下式求出式(1)所需的 $q_T^j(E)$:

$$q_T^j(E) = q_e^j(E) + q_a^j(E) \\ = \frac{\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{l_{\max}} (2l+1) \times [|1 - S_l^j|^2 \\ + (1 - |S_l^j|^2)], \quad (7)$$

这里, q_e^j 和 q_a^j 分别是第 j 个组成原子的弹性截面和吸收截面.

下面考虑分子内两个相邻原子间的电子云重叠情况.分子内的原子是不同于自由状态下的原子的.因为自由状态下的原子不受其他任何原子的影响,而分子内的两个相邻原子(尤其对于 CCl_4 这样的“大”分子),其电子云彼此间有重叠.显然,不同分子内的原子(即使是同一原子),其电子云的重叠情况也都互不相同.因此,电子被不同分子内的同一原子散射时,其散射总截面也不相同.通过大量的分析,作者等认为,在考虑电子云的重叠效应后,分子内某一原子的有效电荷密度应改写成

$$\rho'(r) = f \cdot \rho(r), \quad (8)$$

式中, f 为结构因子,由下式确定:

$$f = 1 - \frac{r}{R} \cdot \frac{Z}{N}, \quad (9)$$

式中, r 为分子中两原子核间的距离,即键长; R 为两原子的半径之和,本文是利用 Hartree-Fock 波函数求得的; Z 为原子最外壳层的电子数; N 为原子中的总电子数.于是(4)式可改写成

$$V_{\text{opt}}(r) = f \cdot V_s(r) + V_p(r) + V_e(r) \\ + if \cdot V_a(r). \quad (10)$$

如未特别说明,文中的计算一律采用原子单位.

3. 计算结果与讨论

利用(1)式,作者等在 30—5000eV 内计算了电

子被甲烷及氯代甲烷(CH_4 , CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 和 CH_3Cl)散射的总截面,其结果分别如图1—5所示.

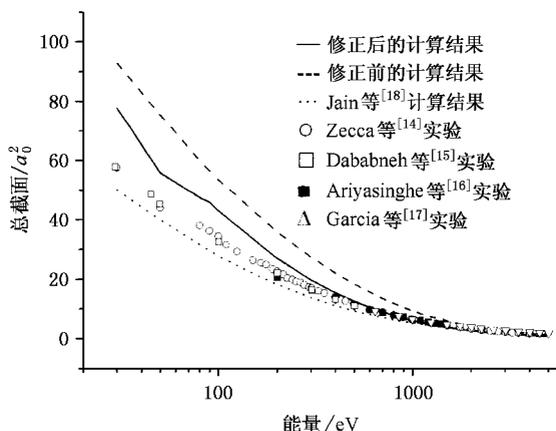


图1 电子被 CH_4 分子散射的总截面

3.1. CH_4 分子

图1给出了电子被 CH_4 分子散射的总截面的计算结果,同时也给出了Zecca等^[14]在30—4000eV内、Dababneh^[15]等在30—500eV内、Ariyasinghe等^[16]在200—1400eV内、Garcia等^[17]在400—5000eV内获得的实验结果以及Jain等^[18]在30—5000eV内的计算结果.由图1不难看出,利用修正后的复光学势计算出的散射总截面,与所有的实验结果都符合得很好,说明修正后的复光学势完全适合于计算电子被 CH_4 分子散射的总截面.虽然在 $E = 30\text{eV}$ 时,本文的计算结果与Zecca等^[14]的实验结果间有高达35.02%的误差,但随着电子入射能量的增加,这一误差值在迅速减小.如, $E = 100\text{eV}$ 时,该误差为25.19%, $E = 200\text{eV}$ 时,为19.43%, $E = 300\text{eV}$ 仅为15.44%,因此是很令人满意的.与其他实验数据进行对比分析,也可得出相似的结论.

由图1不难看出,在低能端,Jain等^[18]的计算结果比实验值小,误差分析表明,本文的计算结果在精度方面总体上与Jain等^[18]的计算结果相近.不过,Jain等^[18]的计算方法要比本文复杂得多.

显然,使用可加性规则及未被修正的复光学势计算出的电子被 CH_4 分子散射的总截面,明显高于实验值.如,在 $E = 200\text{eV}$ 时,该数据与Zecca等^[14]的实验结果间的误差为58.83%,与Dababneh等^[15]的实验结果间的误差也高达61.65%,在 $E = 500\text{eV}$ 时也分别达到61.18%和65.34%,是相当大的,这也说明本文的修正是成功的.

3.2. CCl_4 分子

图2给出了电子被 CCl_4 分子散射的总截面的计算结果.由图2可见,利用修正后的复光学势计算出的总截面,与Zecca等^[19](75—4000eV)及Hamada等^[20](30—400eV)的实验结果在 $E > 100\text{eV}$ 时符合较好. $E < 100\text{eV}$ 时,与Zecca等^[19]、Hamada等^[20]及Jones^[21](30—50eV)的实验结果符合稍差.理论方面,与Garcia等^[9](500—5000eV)用经验公式得出的结果在整个能域内都符合很好.由图2可见,使用未被修正的复光学势计算出的电子被 CCl_4 分子散射的总截面,在低能端的一个很大范围内,都大大地大于实验值.

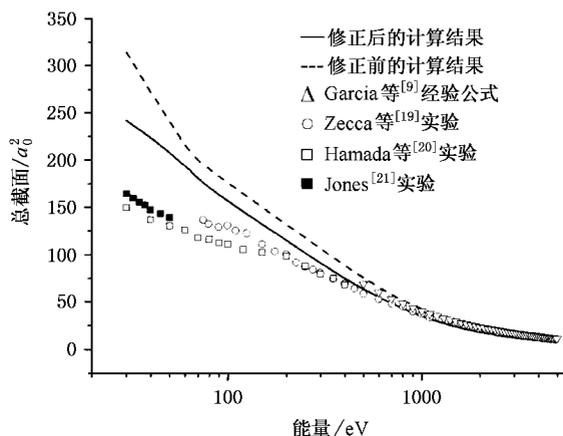


图2 电子被 CCl_4 分子散射的总截面

由图1、图2以及下面的图3、图4和图5可见,在低能区一个较宽的能域内,使用修正后的复光学势进行计算,获得的散射总截面值明显优于使用未被修正的复光学势获得的计算结果.唯一的原因就是修正后的复光学势考虑了分子内两相邻原子间的电子云的重叠与屏蔽效应,而未修正的复光学势则未加以考虑.由于可加性规则是将电子被分子散射的总截面转换成了电子被组成原子的散射总截面的和,因此当使用未被修正的复光学势进行计算时,分子内两相邻原子间被重叠或屏蔽掉的那部分电子云亦被用于计算电子被组成原子散射的总截面,而实际上,它们对电子被分子散射的总截面是毫无贡献的,从而造成计算结果偏大.

可加性规则忽略了分子内的多重散射效应(multiple scattering effect)和价键扭曲效应(valence bond distortion effect),因此在低能区,即使使用修正后的复光学势计算出的总截面值,也高于实验结果.

而且,入射电子的能量越低,这种差别就越显著,这从图1—6可明显看出.低能下,一方面入射粒子的德布罗意波长与分子内各原子核间的距离相当、甚至大于核间距,使得发生多重散射效应的可能性增大^[24];另一方面,价键扭曲效应对总截面的总贡献为负,考虑价键扭曲效应后,亦可缩小计算值与实验值间的差距^[25,26].与 CH_4 分子相比, CCl_4 分子属含有较多电子的“重”分子,多重散射效应和价键扭曲效应对总截面的贡献可以达到很可观的程度^[24].这就是低能下电子被 CCl_4 分子散射的总截面计算值,较之电子被 CH_4 分子散射的总截面计算值更偏离实验值的可能原因之一.

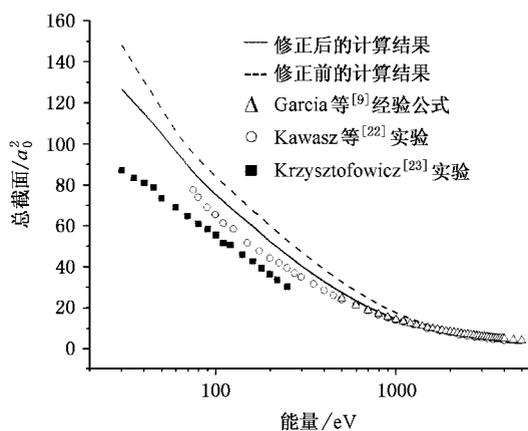


图3 电子被 CH_3Cl 分子散射的总截面

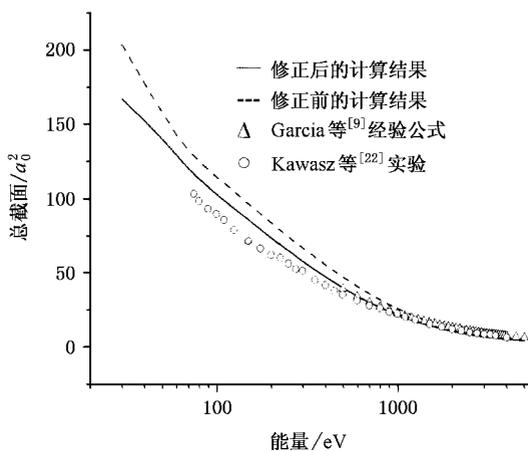


图4 电子被 CH_2Cl_2 分子散射的总截面

3.3. CHCl_3 , CH_2Cl_2 及 CH_3Cl 分子

图3、图4和图5分别给出了电子被 CH_3Cl , CH_2Cl_2 和 CHCl_3 分子散射的总截面计算结果,以及

Kawasz等^[22](75—4000 eV),Krzysztofowicz等^[23](30—250 eV)的实验结果和Garcia等^[9](500—5000 eV)利用经验公式得到的理论值.从图3、图4及图5不难看出,利用修正后的复光学势进行计算获取的总截面值,与Kawasz等^[22]的实验结果以及Garcia等^[9]的理论值符合得很好,而未修正的复光学势则给出较大的误差.例如, $E=80\text{eV}$ 时,采用修正后的复光学势进行计算,计算结果与Kawasz等^[22]的实验结果间的误差分别只有12.99% ($e\text{-CH}_3\text{Cl}$),15.21% ($e\text{-CH}_2\text{Cl}_2$),15.45% ($e\text{-CHCl}_3$),而采用未修正的复光学势进行计算,计算结果与Kawasz等^[22]的实验结果间的误差则分别达到25.16%,27.37%,29.13%,因此本文给出的修正是成功的.不过,从图3亦可看出,本文的计算结果与Krzysztofowicz等^[23]的实验结果符合欠佳.

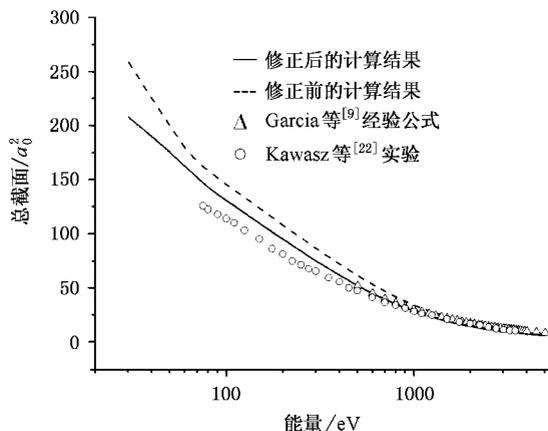


图5 电子被 CHCl_3 分子散射的总截面

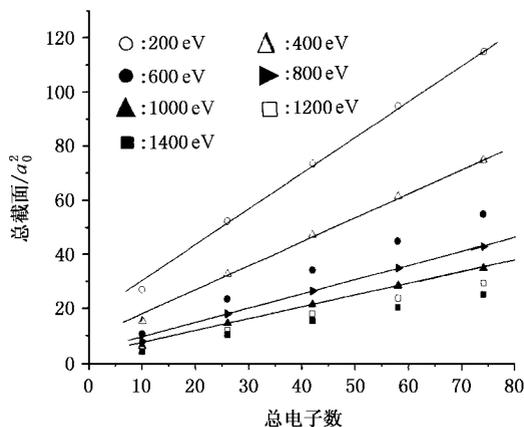


图6 电子被甲烷及氯代甲烷散射时的总截面随目标分子的总电子数的变化关系

为研究电子被甲烷及氯代甲烷散射的总截面的特点,作者等研究了不同能量的入射电子被甲烷及氯代甲烷散射时,其散射总截面随目标分子总电子数的变化关系,如图 6 所示.由图 6 显见,1)在确定的入射能量下,电子被甲烷及氯代甲烷散射的总截面与甲烷及氯代甲烷分子的总电子数密切相关,二者间存在着非常明显的线性关系;2)目标分子的总电子数越多,则电子被甲烷及氯代甲烷散射的总截面与甲烷及氯代甲烷的总电子数间的线性关系就越好.这一结论为我们获得当散射体系目标分子含有较多电子数情况下的散射总截面提供了理论依据.因为当目标分子有较多的电子时(如含有上百个电子的星际分子),从理论上直接准确获得其散射总截面是十分困难的.

上述结论已被文献 [3, 16, 18] 所描述的其他散射体系的实验及理论结果所证实,也是作者等提出的结构因子(9)中,为什么包含有总电荷数的原因

之一.

4. 结 论

本文利用可加性规则及修正后的复光学势计算出的电子被甲烷及氯代甲烷散射的总截面,给出了在 30—5000 eV 这一较大的能量范围内的计算结果,并与利用可加性规则及未被修正的复光学势计算出的结果、实验结果以及其他文献的理论计算结果进行了比对,同时也分析了同一能量下的电子被甲烷及氯代甲烷散射的总截面与分子的总电荷数间的关系.结果表明,利用被束缚原子概念修正过的复光学势及可加性规则进行计算,其结果的精度要比利用未被束缚原子概念修正的复光学势及可加性规则进行计算得到的结果好得多.因此,在复光学势中采用本文提出的束缚原子概念,可提高电子被分子散射的总截面的计算准确度.

- [1] Lee M T, Michelin S E and Veitenheimer E 1999 *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **32** 3043
- [2] Raj D 1991 *Phys. Lett.* **160** 571
- [3] Joshipura K N and Patel P M 1994 *Z. Physik D* **29** 269
- [4] Baluja K L and Agrawal A 1995 *Phys. Lett. A* **27** 225
- [5] Reid D D and Wadehra J M 1999 *Chem. Phys. Lett.* **311** 385
- [6] Sun J, Jiang Y and Wan L 1994 *Phys. Lett. A* **195** 81
- [7] Sun J F, Du C L, Shi D H and Liu Y F 2004 *Chin. Phys.* **13** 1418
- [8] Liu Y F, Zhu Z L, Sun J F, Cong S L and Han K L 2003 *Chin. Phys.* **12** 750
- [9] Garcia G and Blanco F 2000 *Phys. Rev. A* **62** 044702
- [10] Clementi E and Roetti C 1974 *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **14** 177
- [11] Riley M E and Truhlar D G 1983 *J. Chem. Phys.* **63** 2182
- [12] Zhang X, J. Sun J and Liu Y 1992 *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **25** 1893
- [13] Staszewska G, Schwenke D W, Thirumalai D and Truhlar D G 1983 *Phys. Rev. A* **28** 2740
- [14] Zecca A, Karwasz G, Brusa R S and Szymkowski C 1991 *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **24** 2747
- [15] Dababneh M S, Hsieh Y F, Kauppila W E, Kwan C K, Smith S J, Stein T S and Uddin M N 1988 *Phys. Rev. A* **38** 1207
- [16] Ariyasinghe W M and Powers D 2002 *Phys. Rev. A* **66** 052716
- [17] Garcia G, and Manero F 1998 *Phys. Rev. A* **57** 1069
- [18] Jain A and Baluja K L 1992 *Phys. Rev. A* **45** 202
- [19] Zecca A, Karwasz G P and Brusa S 1992 *Phys. Rev. A* **46** 3877
- [20] Hamada A and Sueoka O 1995 *Applied Surface Science* **85** 64
- [21] Jones R 1986 *J. Chem. Phys.* **84** 813
- [22] Karwasz G P, Brusa S, Piazza A and Zecca A 1999 *Phys. Rev. A* **59** 1341
- [23] Krzysztofowicz A M and Szymkowski C Z 1995 *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **28** 1593
- [24] Hayashi S and Kuchitsu K 1976 *Chem. Phys. Lett.* **41** 575
- [25] Raj D and Tomar S 1997 *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **30** 1989
- [26] Khare S P, Raj D and Sinha P 1994 *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* **27** 2569

Total cross sections for the scattering of electrons from methane and chloromethanes at intermediate and high energies^{*}

Shi De-Heng^{1)†} Sun Jin-Feng^{1)‡} Yang Xiang-Dong²⁾ Zhu Zun-Lue^{1)‡} Liu Yu-Fang¹⁾

¹⁾*Department of Physics, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China*

²⁾*Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China*

³⁾*Department of Foundation, The First Aeronautical College of Air Force, Xinyang 464000, China*

(Received 26 March 2004; revised manuscript received 13 September 2004)

Abstract

A complex optical model potential modified by incorporating the concept of bonded atom, which takes into consideration the overlapping effect of electron clouds between two atoms in a molecule, is employed to calculate the total cross sections for electron scattering from methane and chloromethanes (CH_4 , CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 and CH_3Cl) over the incident energy range 30—5000 eV by using additivity rule model at Hartree-Fock level. In the study, the complex optical model potential composed of static, exchange, correlation polarization plus absorption contributions uses the bonded-atom concept. The quantitative molecular total cross-section results are compared with the experimental data and other calculation results wherever available, and good agreement is obtained. It is shown that the additivity rule model together with the complex optical potential model modified by incorporating the concept of bonded atom can give better results than that unmodified. So, the introduction of the bonded-atom concept in the complex optical model potential improves the accuracy of the total cross-section calculation results of electrons from molecules.

Keywords: electron scattering, additivity rule, bonded atom, total cross-section

PACC: 3480, 3440

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10174019).

[†]E-mail: scattering@sina.com.cn