

He-HCl 体系各向异性势及分波散射截面的理论研究*

余春日^{1)†} 黄时中²⁾ 凤尔银²⁾ 汪荣凯^{3)‡} 程新路³⁾ 杨向东³⁾

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) 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

4) 贵州师范大学理学院, 贵阳 550001)

(2005 年 12 月 30 日收到, 2006 年 1 月 26 日收到修改稿)

首先用 BFW 势函数形式拟合了在 CCSD(T)aug-cc-pVQZ 理论水平下计算的 He-HCl 相互作用能数据, 获得了 He 原子与 HCl 分子相互作用的各向异性势, 然后采用 CC 近似方法计算了 He-HCl 碰撞体系的微分散射截面和分波散射截面, 并总结了分波散射截面的变化规律. 结果表明, 拟合势不但表达形式简洁, 而且较好地描述了 He-HCl 系统相互作用的各向异性特征. 利用碰撞体系分子间势的量子化学从头计算结果, 可解决势能参数难以确定的问题. 对进一步研究原子与分子碰撞机理有一定参考价值.

关键词: 各向异性势, 势能参数, 密耦近似, 分波散射截面

PACC: 3440

1. 引言

原子与分子碰撞转动激发跃迁在化学激光中的能量转移与辐射衰变、星际空间的冷却过程、共振荧光过程、谱线压力加宽、超声色散等物理现象^[1,2]中起着非常重要的作用, 因而受到人们的普遍重视. 原子与分子间相互作用势的研究是原子分子碰撞振动和转动激发研究的基础和前提, 提供一个足够准确的势能面用于解释或预言散射计算中的可观测数据是至关重要的. 惰性气体原子与卤化氢分子的相互作用一直是实验和理论十分关注的研究对象^[3,4], 但是, 卤化氢具有强腐蚀性, 对实验设备损害非常严重, 实验难度远远大于其他分子, 因此散射实验数据极少. 这样, 从理论上研究氦原子与卤化氢分子的相互作用势及碰撞激发规律就显得尤为重要. 为探索 He 原子与 HCl 分子相互作用的本质, 人们提出了多种相互作用势模型^[5-9], 这些势模型中有的呈球对称形式, 不能用于非弹性散射研究; 有的势函数形式极其繁杂、参数过多. 因此, 如何从理论上提供一个

既能准确描述系统相互作用的各向异性特征, 又能比较容易地确定势参数且表达形式简洁的势能函数是深入研究原子与分子、离子等相互作用机理的关键.

我们在进一步的研究中发现, 针对 He-HF 体系提出的 BFW 势函数形式^[10]用于原子与分子碰撞体系的相互作用具有如下优点: 一是体现了相互作用势的特征参数势阱深度 ϵ 和势阱位置 R_m ; 二是便于拟合从头计算的相互作用势数据和散射数据; 三是便于展开成散射计算中常用的 Legendre 多项式形式. 于是, 本文根据 He-HCl 体系分子间势的量子化学从头计算结果, 运用 BFW 势函数拟合了 He 原子与 HCl 分子相互作用的各向异性势, 并与其他势模型进行比较, 验证了拟合势的可靠性. 然后采用公认的精密度较高的 CC 近似方法计算了 He-HCl 碰撞体系的微分散射截面, 计算结果与实验结果符合得很好. 研究表明, 我们构造的势模型较好地描述了 He-HCl 系统相互作用的各向异性特征; 利用体系分子间势的量子化学从头计算结果, 可解决势能参数难以确定的问题. 对进一步研究原子与分子碰撞机理

* 国家自然科学基金(批准号: 10574096), 高等学校博士点专项科研基金(批准号: 20020610001), 国家安全重大基础研究项目(批准号: 5134202-04)和安徽省教育厅自然科学基金资助的课题.

† E-mail: cryu@mail.edu.cn

有一定参考价值.

2. He-HCl 体系相互作用的各向异性势模型

一般情况下,碰撞体系的相互作用势 $V(R, r, \theta)$,

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

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.

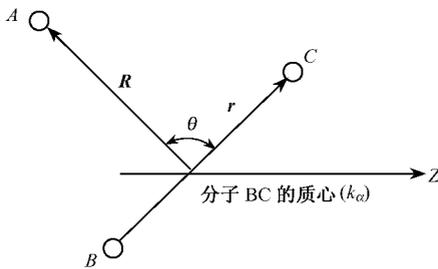


图 1 原子与双原子分子碰撞的几何图形

将 (2) 式左乘 P^{-1} 即得

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

为了充分反映 He-HCl 体系弱相互作用的各向异性特征,取 θ 在 0° 到 180° 范围内间隔 20° 的 11 个方向上的势来表示 11 个径向系数,均采用 BFW 势函数形式^[10]:

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

其中 $x = \frac{R}{R_{\lambda m}}$, ϵ_λ 是势阱深度, $R_{\lambda m}$ 是势阱位置, α , $A_0, A_1, A_2, A_3, C_6, C_8, \delta$ 是拟合参数.

3. 计算结果与讨论

用 (4) 式拟合在 CCSD(T)/aug-cc-pVQZ 理论水平下计算的 He-HCl 相互作用能数据^[11],得到基态

θ) 可写成

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

用矩阵可表示为

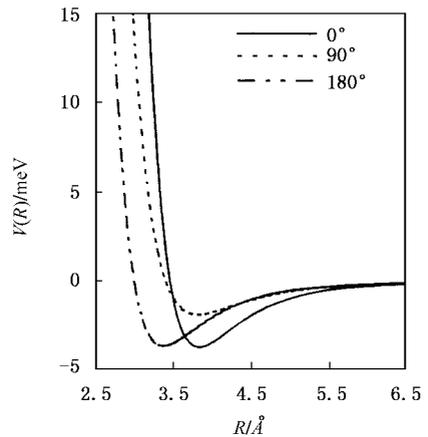


图 2 $\theta = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$ 方向上的径向势能曲线

($X^1\Sigma^+$) He-HCl 体系在 11 个方向上的势能函数,其中在 $\theta = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$ 的 3 个方向上的势能曲线如图 2 所示,拟合参数列于表 1. 由 (3) 式计算出径向势能

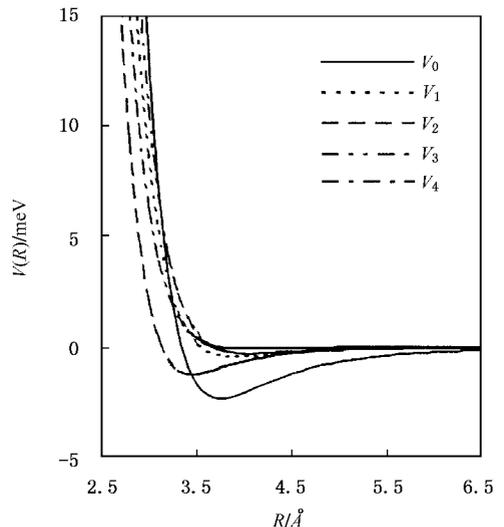


图 3 He-HCl 拟合势能表面的径向系数

点后,用(4)式进行非线性最小二乘法拟合,得到 11 个随 R 的变化关系曲线如图 3 所示,拟合参数列于表 2.

表 1 He-HCl 不同方向势能函数的拟合参数

$\theta(\text{°})$	ϵ/meV	$R_m/\text{Å}$	α	A_0	A_1	A_2	A_3	C_6	C_8	δ
0	3.7320	3.8326	14.0	1.2863	0.6347	7.3535	17.0033	0.3067	2.0208	0.0181
20	3.5294	3.7909	14.0	1.1058	2.9032	10.8350	11.7198	-0.0502	2.8823	0.3450
40	2.9803	3.7243	14.0	0.7442	-0.3525	-1.3484	0.0485	0.9801	1.0004	0.1355
60	2.3240	3.7452	14.0	0.5787	-0.5897	-2.9905	-4.5302	1.2456	0.6780	0.2185
80	1.9494	3.8089	14.0	0.5143	-0.5715	-2.0006	-3.6273	1.2192	0.7826	0.3219
90	1.8813	3.8243	14.0	0.5599	-0.2892	-1.1356	-2.8022	1.1500	0.9116	0.3216
100	1.8719	3.8231	14.0	0.7769	2.4446	9.5134	10.0842	0.5234	2.3367	0.6094
120	2.0010	3.7600	14.0	0.6705	-0.9201	-2.3962	-0.8532	1.7148	0.0047	0.0069
140	2.4088	3.6333	14.0	0.7809	-0.1336	-1.2659	-0.3143	1.8414	-0.0056	0.0078
160	3.1462	3.4617	14.0	-0.2145	-5.2883	-13.6531	-20.1661	1.7195	-0.1681	0.9757
180	3.6547	3.3757	14.0	0.1011	-2.1148	-0.7474	4.6384	1.0861	1.3466	1.2090

表 2 He-HCl 径向系数的拟合参数

系数	ϵ/meV	$R_m/\text{Å}$	α	A_0	A_1	A_2	A_3	C_6	C_8	δ
V_0	2.3211	3.7530	14.0	0.3375	-1.5089	-2.2663	-1.2339	1.3570	0.4958	0.3865
V_1	0.4149	3.9130	14.0	0.9787	-2.2832	1.8309	11.7299	-0.2710	2.2662	0.0093
V_2	1.2239	3.4580	14.0	-0.9667	-12.0062	-26.2487	-18.2415	1.0970	-1.0576	0.0745
V_3	0.2706	4.0430	14.0	-11.0961	-44.3414	-66.5296	-28.9766	13.9772	-24.3299	0.0025
V_4	0.04160	4.0570	14.0	-46.4670	-211.4595	-423.7697	-377.8113	35.4167	-81.3532	0.0021

为了检验拟合势的可靠性,我们把拟合势与 ESMSV 势^[7]、HFD 势^[6]以及 CL 势^[5]作了比较,由于 ESMSV 和 HFD 势能面是球对称的,所以拟合势和 CL 势只取球对称项 V_0 ,如图 4 所示,主要参数列于表 3 中.从表 3 可以发现,拟合势的势阱深度 ϵ 、势阱位置 R_m 和零点能位置 σ 与 ESMSV 和 HFD 势非常接近;而 CL 势的势阱位置和零点能位置虽与 ESMSV 和 HFD 势也很接近,但势阱深度比其他三种势小得多.由于 HFD 势是利用实验数据拟合的,因而拟合势是可靠的.从图 4 可清楚地看到,拟合势比其他势有更强的短程排斥势;CL 势的 V 随 R 的变化关系在其平衡核间距 $R_m = 3.72\text{Å}$ 附近与其他势相差较大,势能的这些差异在散射截面的计算结果中会明显地表现出来.

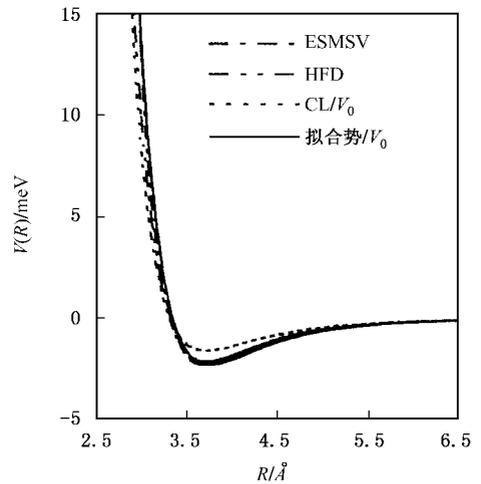


图 4 HE-HCl 不同势能球对称部分的比较

表 3 拟合势与 ESMSV、HFD 和 CL 势主要参数的比较

参数	拟合势 POT	ESMSV ^[7]	CL ^[5]	HFD ^[6]
$R_m/\text{Å}$	3.750	3.69	3.72	3.69
ϵ/meV	2.319	2.31	1.61	2.31
$\sigma/\text{Å}$	3.348	3.32	3.31	3.32

考虑到零点能位置和势阱深度是影响碰撞截面振荡极值位置和振荡振幅的两个重要参数^[12],我们采用 CC 方法^[13],分别对四种势计算了入射能量为 75meV 时 He 与 HCl 碰撞的总微分截面,并与截面的实验结果^[6]进行比较,如图 5 所示.从图中可以清楚地看出,采用拟合势和 HFD 势计算的结果与实验结

果比较,无论是衍射振荡位置还是振荡幅度三者都符合得很好,而采用 ESMSV 势计算的微分截面与实验结果的主要差别体现在第二极小值的幅度小于实验值,用 CL 势计算的微分截面的衍射振荡位置和振荡幅度都与实验值有明显的差异,其主要原因是 CL 势的阱深比拟合势小得多.显然,从散射截面数据的角度看,拟合势比 CL 势更能反映 He 原子与 HCl 分子相互作用的各向异性特征.

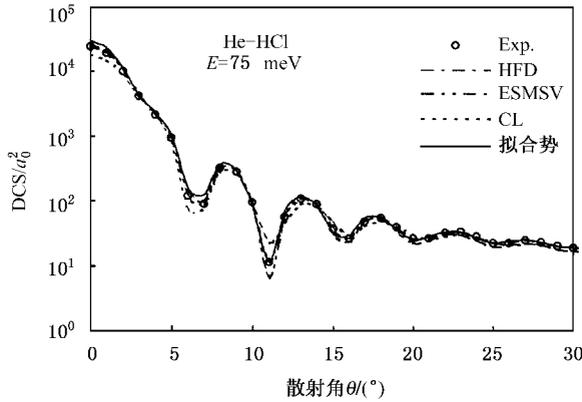


图 5 不同势下 He-HCl 体系总微分截面与实验结果的比较

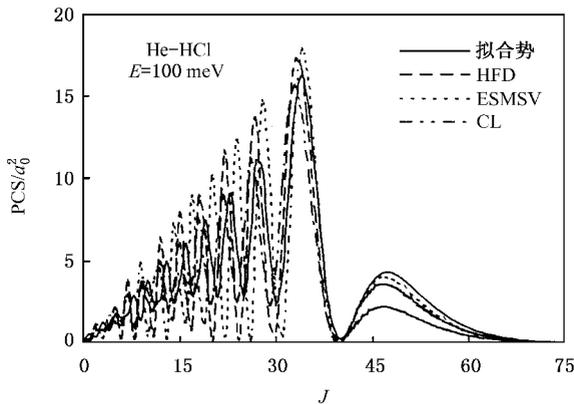


图 6 He-HCl 不同势下总分波截面的比较

图 6 是四种势在入射能量为 100meV 时 He 与 HCl 碰撞对应的总分波截面随转动量子数 J 的变化规律.从图中可看出,四种势的总分波截面都出现了尾部效应.如果把尾部效应包括在内,四种势的分波截面收敛需要的分波数都是 86,如果不考虑尾部效应,则四种势均需 40 个分波收敛.图 6 还表明,对确定的入射能量 E ,用不同的势计算出的总分波截面的变化规律是一致的,都是随 J 的增加而不断振荡,且振荡极值位置基本重合(这是因为它们的零点能位置基本相同),振荡幅度越来越大,在达到一个最大值时,较快地趋近于 0.从图中还可清楚地看

出,就同一级极值而言,球对称的 ESMSV 势和 HFD 势对应的振荡幅度要大于各向异性的拟合势和 CL 势对应的振荡幅度,而各向异性较弱的拟合势对应的振荡幅度要略大于各向异性较强的 CL 势对应的振荡幅度.可见振荡幅度反映了原子与分子间相互作用的方位特征.

为了解 He-HCl 碰撞体系非弹性散射分波截面的规律,我们用两种各向异性势计算了该碰撞体系能量在 100meV 时的弹性、非弹性分波截面和态-态分波截面,计算结果显示在图 7—11 中.从图中可以看出,两种各向异性势的弹性分波截面在总的分波截面中所占的比重较大,而非弹性分波截面只占其中一小部分.从图中还可以清楚地看到,两种势在 00—01 和 00—02 的跃迁中都有尾部效应,而在 00—03 等高激发态跃迁中都没有尾部效应.这表明尾部效应仅在低激发态中产生,高激发态不产生尾部效应.图中还表明,两种势的态-态分波截面的变化规律基本一致,都是 00—02 跃迁的分波截面值最大,分波截面值都有一个极大值(与 CL 势对应的是 00—04 跃迁,与拟合势对应的是 00—05 跃迁),此后

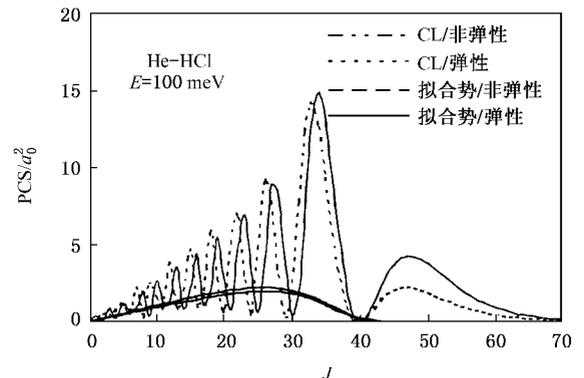


图 7 He-HCl 在不同势下弹性和非弹性分波截面的比较

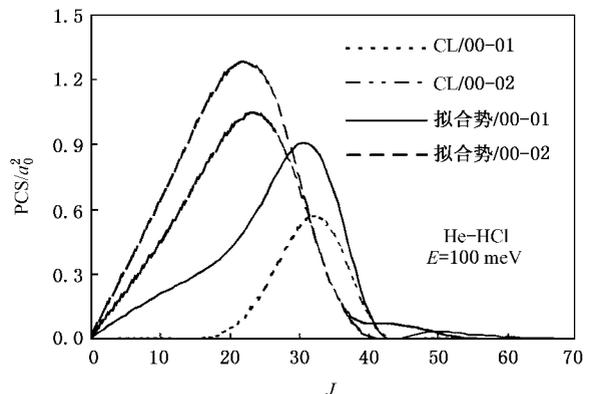


图 8 He-HCl 在不同势下态-态转动激发分波截面的比较

随着激发态的升高,分波截面值逐渐减小.

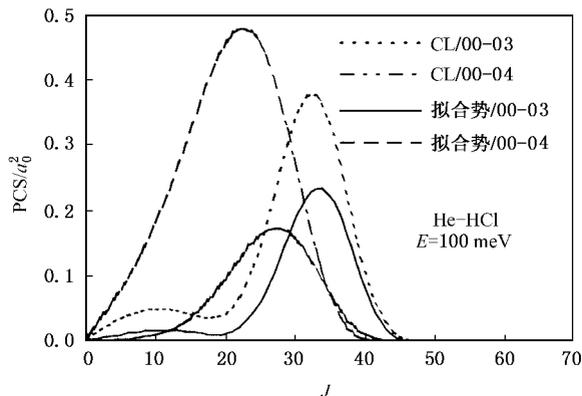


图9 He-HCl 在不同势下态-态转动激发分波截面的比较

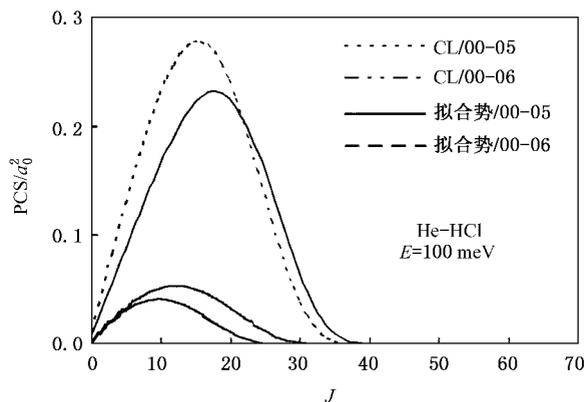


图10 He-HCl 在不同势下态-态转动激发分波截面的比较

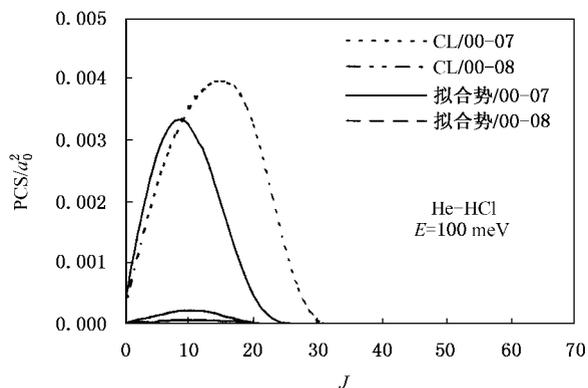


图11 He-HCl 在不同势下的态-态转动激发分波截面的比较

图12 是不同入射能量的分波截面随总角动量子数 J 的变化规律. 从图中可看出, 首先能量越大, 分波截面收敛越慢, 收敛需要的分波数越多. 如不考虑尾部效应, $E = 100\text{meV}$ 时需41个分波收敛,

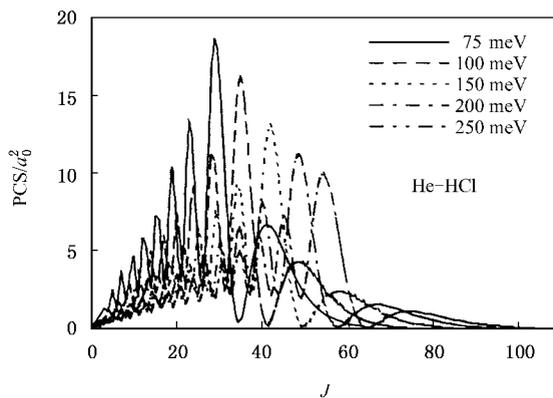


图12 He-HCl 不同能量总分波截面的比较

能量 $E = 250\text{meV}$ 时则需 64 个分波才收敛. 其次能量越大, 量子效应和尾部效应都越不显著. 从图12 可清楚地看出, $E = 75\text{meV}$ 时, 尾部效应的极大值为 $6.71a_0^2$, $E = 100\text{meV}$ 时, 尾部效应的极大值为 $4.33a_0^2$, $E = 150\text{meV}$ 时, 尾部效应的极大值为 $2.44a_0^2$, $E = 200\text{meV}$ 时, 尾部效应的极大值为 $1.61a_0^2$, 而 $E = 250\text{meV}$ 时, 尾部效应的极大值为 $1.16a_0^2$.

4. 结 论

1. 用拟合势计算出的 He-HCl 碰撞体系的微分散射截面的结果与实验结果符合得很好. 这表明, 用 BFW 势函数形式拟合的 He 原子与 HCl 分子相互作用的势模型是可靠的.

2. 利用碰撞体系分子间势的量子化学从头计算结果拟合势能参数, 可解决势能参数难以确定的问题. 对进一步深入研究原子与分子的相互作用机理有一定的参考价值^[14-17].

3. 入射粒子的能量越高, 得到收敛的分波截面所需的分波数越多, 量子效应越不显著, 尾部效应也越弱. 尾部效应仅在低激发态中产生, 高激发态不产生尾部效应.

4. 各向异性势提供的原子与分子相互作用的信息比球对称势要丰富得多. 为了全面描述原子与分子间相互作用的基本特征, 就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. 对非弹性截面的研究是全面探索原子与分子相互作用机理的重要途径.

- [1] Cuellar E , Parker J H , Primatel G C 1974 *J. Chem. Phys.* **61** 422
- [2] Orlikowski T 1981 *Chem. Phys.* **61** 405
- [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 *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 665 [in Chinese] 蒋 刚、谢洪平、谭明亮等 2000 物理学报 **49** 665]
- [5] Collins L A , Lane N F 1976 *Phys. Rev. A* **14** 1358
- [6] Held W D , Piper E , Ringer G *et al* 1980 *J. Chem. Phys. Lett.* **75** 260
- [7] Sun G H , Yang X D , Zhu J *et al* 2002 *Chin. Phys.* **11** 910
- [8] Murdachaew G , Szalewicz K , Jiang H *et al* 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 11839
- [9] Yu C R , Feng E Y 2006 *J. At. Mol. Phys.* **23** 166 [in Chinese] [余春日、凤尔银 2006 原子与分子物理学报 **23** 166]
- [10] Boughton C V , Miller R E , Vohralik P F *et al* 1986 *Mol. Phys.* **58** 827
- [11] Zhang Y , Wang W Z , Shi H Y *et al* 2002 *Guizhou Science* **20** 36 [in China] 张 愚、王传周、史鸿运 2002 贵州科学 **20** 36]
- [12] Sun G H , Jiang D Q , Feng Y B *et al* 2000 *J. At. Mol. Phys.* **17** 97 [in Chinese] 孙桂华、蒋德琼、冯一兵等 2000 原子与分子物理学报 **17** 97]
- [13] Choi B H , Tang K T 1975 *J. Chem. Phys.* **63** 1775
- [14] Yu C R 2005 *J. At. Mol. Phys.* **22** 276 [in Chinese] 余春日 2005 原子与分子物理学报 **22** 276]
- [15] Yu C R , Pan K S 2005 *J. At. Mol. Phys.* **22** 713 [in Chinese] 余春日、潘康生 2005 原子与分子物理学报 **22** 713]
- [16] Bai Y L , Chen X R , Zhou X L *et al* 2004 *Chin. Phys.* **13** 1259
- [17] Yu C R , Wang R K , Feng E Y , Yang X D 2006 *J. Sichuan University (Natural Science Edition)* **43** 160 [in Chinese] 余春日、汪荣凯、凤尔银、杨向东 2006 四川大学学报(自然科学版) **43** 160]

Theoretical study of the anisotropic interaction potential and partial scattering cross sections for He-HCl system *

Yu Chun-Ru^{1,2,3)} Huang Shi-Zhong²⁾ Feng Er-Yin²⁾ Wang Rong-Kai^{3,4)} Cheng Xin-Lu³⁾ Yang Xiang-Dong³⁾

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

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

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

4) *School of Physics and Chemistry , Guizhou Normal University , Guiyang 550001 , China)*

(Received 30 December 2005 ; revised manuscript received 26 January 2006)

Abstract

In this paper , an anisotropic intermolecular potential of the He-HCl complex has been obtained by utilizing the BFW analytic function to fit the intermolecular energy data , which have been calculated at the theoretical level of the single and double excitation coupled-cluster method with noninteractive perturbation treatment of triple excitation CCSD(T). Then the differential and partial scattering cross sections for collisions between He atoms and HCl molecules have been calculated by using CC(Close-Coupling) approximation method . Finally , the law governing the changes of the partial scattering cross sections has been given . This study shows that the fitted anisotropic intermolecular potential not only possesses the advantage of a simpler function form but also offers a better description of the characteristic of interaction in He-HCl system . At the same time , the difficult problem to determine the intermolecular potential parameters can be solved on the basis of the results of ab initio calculation for the collision systems . Therefore , the result obtained may be helpful for probing collision mechanism of atoms and molecules .

Keywords : anisotropic potential , potential parameters , close-coupling approximation , partial scattering cross sections

PACC : 3440

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10574096) , the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20020610001) , the National Major Fundamental Research Program for Security of China (Grant No. 5134202-04) and the Natural Science Foundation of Education Bureau of Anhui Province , China .