

He 同位素原子与 HBr 分子碰撞的微分截面*

余春日¹⁾ 汪荣凯²⁾ 张 杰¹⁾ 杨向东^{3)†}

1) 安庆师范学院物理与电气工程学院, 安庆 246133)

2) 贵州师范大学理学院, 贵阳 550001)

3) 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2007 年 10 月 28 日收到, 2008 年 6 月 14 日收到修改稿)

基于作者构造的 He-HBr 体系的各向异性势, 采用密耦方法计算了³He, ⁴He, ⁶He 和⁷He 与 HBr 分子在碰撞能量分别为 40 和 75 meV 时的微分截面, 详细讨论了入射氦同位素对微分截面的影响. 结果表明: 在相同碰撞能量时, 随着同位素氦原子质量的增加, 总微分截面在 0° 时的角分布逐渐增大, 同一级衍射振荡极小值位置逐渐向小散射角方向移动, 弹性与总非弹性截面交界角逐渐减小, 总非弹性截面逐渐增加. 碰撞能量越低, 入射同位素 He 原子的质量越大, 彩虹现象越明显.

关键词: 同位素效应, 微分截面, 各向异性势, He-HBr 体系

PACC: 3440, 3450

1. 引 言

原子与分子碰撞过程在物理、化学和生命科学等领域中具有重大价值, 为研究等离子体和化学激光中的能量转移、化学反应动力学以及 DNA 的复制等提供了大量参考信息^[1-4], 因而引起人们实验和理论研究的持久兴趣^[5-8]. 惰性气体原子与卤化氢分子间的相互作用一直是备受关注的研究对象^[9-14]. 对于 He-HBr 体系, Held 等^[15]提出了球对称的 exponential-spline-Morse -spline-van der Waals (ESMSV) 势, Sun 和 Yang 等^[16]在研究中发现 ESMSV 势不是连续函数, 而有两个断点区, 为此增加了一个 Morse 形式的势函数; 然而球对称的 ESMSV 势不能用于非弹性散射研究, 最近作者^[17]利用非线性最小二乘法拟合高精度的量子化学从头计算相互作用能, 获得了 He-HBr 体系的各向异性势, 并采用密耦方法计算了⁴He 原子与 HBr 分子碰撞的转动激发截面^[18]. 但迄今为止, 作者未见⁴He 的同位素与 HBr 分子碰撞的相关报道. 基于以上考虑, 本文在前面工作的基础上, 进一步采用密耦方法计算氦的同位素与 HBr 碰撞的微分截面, 获得了不同的氦同位素原子与 HBr 分子碰撞对微分截面影响的规律性.

2. 理论计算

2.1. 密耦方法

根据 Born-Oppenheimer 近似, He 原子和 HBr 分子碰撞体系的总波函数 $\psi_\alpha(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ 满足的 Schrödinger 方程为

$$(H - E)\psi_\alpha(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = 0, \quad (1)$$

其中 \mathbf{R} 是从 HBr 分子的质心指向 He 原子核中心的位置矢量, \mathbf{r} 是从 Br 原子核的中心指向 H 原子核中心的位置矢量, 长度值 r 即为 HBr 分子的键长; E 是系统的总能量, α 表示入射通道量子数的完全集. 散射体系的总 Hamiltonian 算符 H 可表示为^[19]

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{\text{He, HBr}}} \nabla_{\mathbf{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_{\text{HBr}}} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \cos\theta) \quad (2)$$

其中 $\mu_{\text{He, HBr}}$ 和 μ_{HBr} 分别为总散射体系和 HBr 分子的约化质量; $\cos\theta = \hat{\mathbf{R}} \cdot \hat{\mathbf{r}}$, $\theta = 0^\circ$ 对应于线型 He-HBr 构型. $V(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \cos\theta)$ 是碰撞体系的相互作用势. 体系的总波函数具有如下形式:

$$\Psi_\alpha(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \frac{1}{k_{n_{\alpha j}^i}} \sum_{n_{\alpha j}^i l_r^i} g_{n_{\alpha j}^i l_r^i}^{n_{\alpha j}^i} M_{n_{\alpha j}^i}(\mathbf{R}) \times \phi_{n_{\alpha j}^i}(\mathbf{r}) Y_{l_r^i}^{j_i}(\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{r}}), \quad (3)$$

* 国家自然科学基金(批准号: 10676025, 10574096)资助的课题.

† E-mail: cryu2@126.com

其中 $g(R)$ 是入射 He 原子相对 HBr 分子质心运动的径向波函数, $\varphi(r)$ 是 HBr 分子振-转波函数的径向部分, 下标 α 表示入射通道, 下标 γ 表示其他可能发生的通道, l 表示入射 He 原子的轨道角量子数, n_j 和 M 分别表示 HBr 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, J 是散射体系的总角动量量子数, k 是波矢. $\chi(\hat{R}, \hat{r})$ 代表 He 原子绕 HBr 分子转动和 HBr 分子中原子转动的总角函数.

把 (2) 和 (3) 式代入 (1) 式, 得到如下密耦方程:

$$\left(\frac{d^2}{dR^2} - \frac{l_\beta(l_\beta + 1)}{R^2} + k_{n_\beta l_\beta}^2 \right) g_{n_\beta l_\beta}^J m_{\alpha' a} M_a(R) = \frac{2\mu_{A, BC}}{\hbar^2} \sum_{n_j l_j} V_{n_\beta l_\beta}^J(R) g_{n_\beta l_\beta}^J m_{\alpha' a} M_a(R). \quad (4)$$

2.2. He-HBr 体系的各向异性势

虽然氮的同位素原子质量不同, 但不改变 He-HBr 碰撞体系的相互作用势. 张愚等^[20]采用单双迭代(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, CCSD(T))方法和大基组(augmented correlation-consistent polarized quadruple zeta basis set, aug-cc-pVQZ)计算了 99 个几何构型下 He-HBr 的相互作用能, 并采用 Boys 和 Bernardi^[21]提出的均衡法(counterpoise method)消除基组重叠误差, 获得了 He-HBr 从头算 CCSD(T)势能面. 计算中 HBr 分子的键长 r 取 0.1421 nm (在 CCSD(T)/aug-cc-pVQZ 理论水平下的优化值), 且固定 HBr 为平衡构型. 为方便散射动力学计算, 我们将 He-HBr 从头算 CCSD(T)势能面用 Legendre 函数 $P_\lambda(\cos \theta)$ 展开成如下形式:

$$V(R, \theta) = \sum_{\lambda=0}^{10} V_\lambda(R) P_\lambda(\cos \theta), \quad (5)$$

其中径向势 $V_\lambda(R)$ 采用 BFW 势函数形式^[22], 可表示为

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

式中 $x = R/R_m$ (R_m 是势阱位置), ϵ 是势阱深度, α , $A_0, A_1, A_2, A_3, C_6, C_8$ 和 δ 是拟合参数, 如表 1 所示. 图 1 是拟合势与 ESMSV 势^[15]的比较, 由于 ESMSV 势是球对称的, 所以拟合势只取球对称项

V_0 . 由图 1 可见, 拟合势的势阱深度 ϵ 、势阱位置 R_m 和零点能位置 σ 与 ESMSV 势基本一致. ESMSV 势的势阱位置 R_m 为 0.399 nm, 拟合势的势阱位置 R_m 为 0.396 nm; ESMSV 势的势阱深度 ϵ 为 1.90 meV, 拟合势的势阱深度 ϵ 为 2.19 meV; ESMSV 势的零点能位置 σ 为 0.350 nm, 拟合势的零点能位置 σ 为 0.354 nm. 通过后文计算的微分散射截面与实验结果比较可以看出, 我们的拟合势更接近体系相互作用的真实情况.

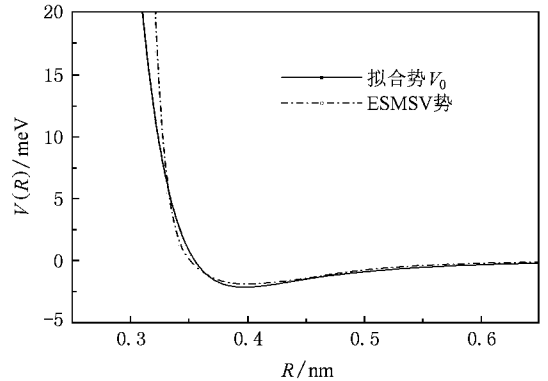


图 1 拟合势与 ESMSV 势的比较

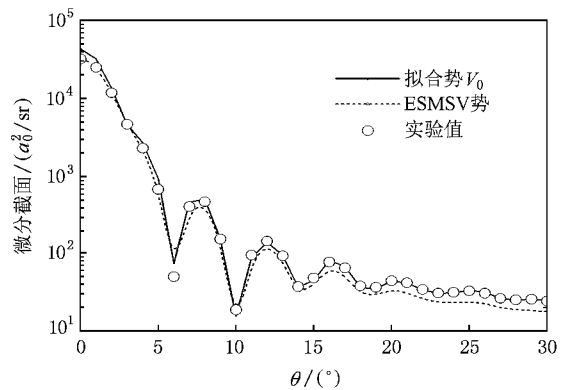


图 2 入射能量为 75 meV 时, 理论势的总微分散射截面与实验结果的比较

3. 结果与讨论

考虑到势能零点位置和势阱深度是影响微分散射截面振荡极值位置和振荡振幅的两个重要参数^[23, 24], 我们分别用本文的各向异性势和 ESMSV 势^[15]计算了入射能量为 75 meV 时 ^4He 与 HBr 碰撞的总微分散射截面, 并与截面的实验结果^[15]进行比较, 如图 2 所示. 从图 2 可以看出, 拟合势的微分散射截面振荡的极值

表 1 He-HBr 体系径向势参数

系数	ϵ/meV	R_m/nm	α	A_0	A_1	A_2	A_3	C_6	C_8	δ
V_0	2.1899	0.3958	14.3390	-0.4637	-5.1226	-9.3909	-4.4808	3.0650	-2.5266	0.0200
V_1	0.4369	0.4184	15.6464	-3.6990	-22.4811	-42.1387	-25.7093	7.4160	-10.2372	0.0273
V_2	0.9819	0.3724	7.9424	-20.1993	-30.9991	-18.8548	-206.2509	-7.5726	-13.2401	0.0818
V_3	0.2220	0.4311	10.1383	8.4149	6.5421	35.1262	0.0001	-4.6934	14.8549	0.0754
V_4	0.1013	0.4366	15.3937	-1.6382	-20.7189	-45.7622	-35.9497	0.0105	0.0067	-0.0791
V_5	0.0321	0.4488	17.0314	-1.5856	-19.7752	-43.7647	-31.5769	-0.0210	-0.0130	-0.2122
V_6	0.0092	0.4568	21.0000	1.6526	7.0850	16.1550	12.0421	-2.9186	3.7719	0.0300
V_7	0.0036	0.4533	18.4354	24.3596	205.8008	567.8510	422.1815	0.7474	0.5510	-0.2431
V_8	0.0382	0.6694	18.7806	-0.4755	-1.9995	-3.4079	-2.3332	4.5450	-4.2661	0.0022
V_9	0.0066	0.5567	21.0559	2.9348	17.6480	33.7533	19.7881	-0.0002	-0.4071	-0.1419
V_{10}	0.0106	0.3793	24.4128	-6.0107	-61.4608	-163.4589	-133.2582	-11.6200	2.4390	-0.0049

位置和振荡幅度均与实验结果符合得很好;而 ESMSV 势的微分截面在振荡第二极小点以及大角部分明显小于实验值. 显然, 从散射截面数据的角度看, 我们的拟合势和低能散射截面的密耦计算结果是可靠的.

图 3 和图 4 是用拟合势计算的入射能量为 75 meV 时同位素 ^3He , ^4He , ^6He 和 ^7He 分别与 HBr 碰撞的总微分截面、弹性微分截面和总非弹性微分截面随散射角 θ 的变化曲线. 从图 3 可以看出, 氦的同位素原子与 HBr 分子碰撞总微分截面的变化趋势相同, 角分布都是在 0° 时最大; 散射角 θ 从 0° 到 30° 的区间截面迅速振荡减小, 而且角度越大振幅越小, 此后振荡逐渐消失, 散射角 θ 在 30° 以后, 截面缓慢减小. 随着入射氦同位素原子质量的增加, 总微分截面在 0° 时的角分布逐渐增大. 从图 3 还可以看出, 随着同位素 ^3He , ^4He , ^6He 和 ^7He 原子质量的增加, 同一级衍射振荡极小值位置逐渐向左移动; 衍射振荡的平均间隔依次约为 4.8° , 4.0° , 3.5° 和 3.0° , 且遵从以下规律^[25]:

$$\Delta\theta \approx \frac{\pi\hbar}{\sigma\sqrt{2\mu E}}, \quad (7)$$

式中 $\Delta\theta$ 是衍射振荡间隔, μ 是体系的约化质量, E 是碰撞能量, σ 是势能球对称项 $V_0(R)$ 的零点能位置. 虽然氦的同位素原子质量不同, 但并不改变 He-HBr 体系的相互作用势, 因此 σ 为一常数.

从图 4 可以看出, 氦的同位素与 HBr 碰撞的弹性截面和总非弹性截面也显示出相同的变化趋势. 在小角部分都是弹性截面为主要成分; 随着散射角的增加, 弹性截面迅速振荡减小, 非弹性截面先振荡

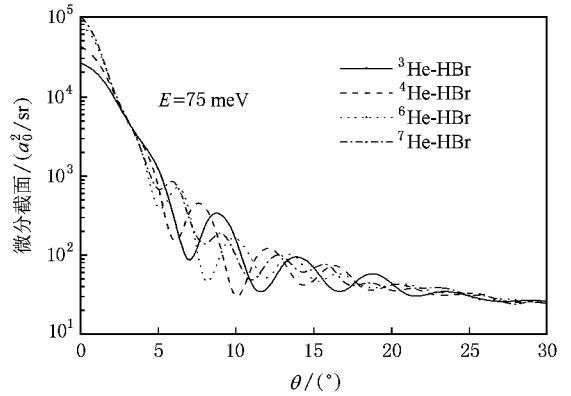


图 3 入射能量为 75 meV 时, He 同位素被 HBr 散射的总微分截面

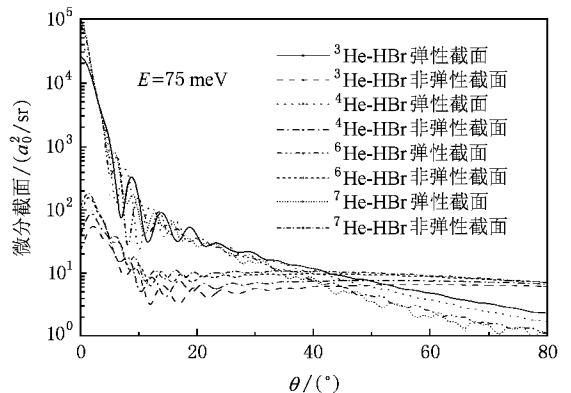


图 4 入射能量为 75 meV 时, He 同位素被 HBr 散射的弹性和总非弹性微分截面

减小, 然后缓慢增大; 在大角部分非弹性截面大于弹性截面, 非弹性散射占主导地位. 这是由于只有当入

射原子和靶分子很接近时,才能使二者之间产生较强的相互作用,这一方面既能导致粒子之间发生能量转移,从而诱导靶分子内部产生转动激发;另一方面,强烈地相互作用又能导致巨大的动量转移,从而引起大角度散射.因此,转动激发总是和大角散射相伴随.当同位素 ^3He , ^4He , ^6He 和 ^7He 入射时,弹性与非弹性截面交界散射角分别为 52° , 45° , 38° 和 34° ,显然随着入射同位素 He 原子质量的增加,交界散射角逐渐减小,非弹性截面逐渐增加.

图 5 和图 6 是用拟合势计算的入射能量为 40 meV 时,同位素 ^3He , ^4He , ^6He 和 ^7He 分别与 HBr 碰撞的总微分截面、弹性微分截面和总非弹性微分截面随散射角 θ 的变化曲线.显然,它们的行为与图 3 和图 4 中碰撞能量为 75 meV 时的情形类似.与图 3 不同的是,图 5 中的总微分截面曲线在散射角 θ 约 3° — 5° 的范围内有短暂平滑,出现了明显的彩虹 (rainbow) 现象^[26],且入射 He 同位素原子质量越大,

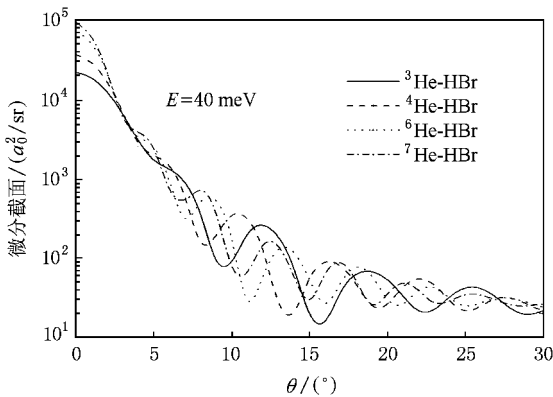


图 5 入射能量为 40 meV 时, He 同位素被 HBr 散射的总微分截面

彩虹现象越明显.而在图 3 所示的较高入射能量 $E = 75$ meV 时,彩虹现象不明显.

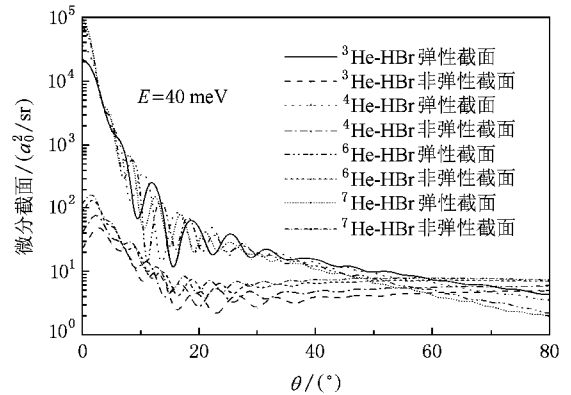


图 6 入射能量为 40 meV 时, He 同位素被 HBr 散射的弹性和总非弹性微分截面

4. 结 论

本文在作者最近工作的基础上,进一步采用密耦方法计算了氦的同位素原子与 HBr 分子在低能碰撞时的微分截面,获得了入射同位素氦原子对微分截面影响的规律性.结果表明:在相同碰撞能量时,随着氦同位素原子质量的增加,总微分截面在 0° 时的角分布逐渐增大,同一级衍射振荡极小值位置逐渐向左移动;弹性与总非弹性截面交界散射角逐渐减小,非弹性截面逐渐增加.碰撞能量越低,入射 He 同位素原子质量越大,彩虹现象越明显.本工作对该体系的散射实验和进一步的理论研究有一定的参考价值,对其他原子与分子碰撞的同位素效应研究有一定的借鉴作用^[27,28].

[1] Gilijamse J J, Hoekstra S, Sebastiaan Y T, Meerakker V D, Groenenboom G C, Meijer G 2006 *Science* **313** 1617
 [2] Chu T S, Xie T X, Han K L 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 9352
 [3] Feng E Y, Huang W Y, Cui Z F, Zhang W J 2004 *Chem. Phys.* **303** 309
 [4] Krotz A H, Kuo L Y, Shields T P, Barton J K 1993 *J. Am. Chem. Soc.* **115** 3877
 [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] Shen G X, Linghu R F, Wang R K, Yang X D 2007 *Chin. Phys.* **16** 3352
 [7] Kim Y, Meyer H, Alexander M H 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 1339

[8] Fuchs M, Toennies J P 1986 *J. Chem. Phys.* **85** 7062
 [9] Groenenboom G C, Struniewicz L M 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 9562
 [10] Prosmitti R, Sergio L L, Alberto G V 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 6471
 [11] Yu C R, Shi S H, Wang R K, Yang X D 2007 *Chin. Phys.* **16** 3345
 [12] 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]
 [13] Yu C R, Cheng X L, Yang X D 2007 *Chin. Phys. Lett.* **24** 1234
 [14] Yu C R, Huang S Z, Shi S H, Cheng X L, Yang X D 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5739 (in Chinese) [余春日、黄时中、史守华、程

- 新路、杨向东 2007 物理学报 **56** 5739]
- [15] Held W D , Piper E , Ringer G , Toennies J P 1980 *Chem. Phys. Lett.* **75** 260
- [16] Sun G H , Yang X D , Zhu J , Wang C X 2002 *Chin. Phys.* **11** 910
- [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 , Feng E Y , Wang R K , Yang X D 2006 *Chin. Phys.* **15** 2571
- [19] Choi B H , Tang K T 1975 *J. Chem. Phys.* **63** 1775
- [20] Zhang Y , Shi H Y , Wang W Z 2002 *Acta Chim. Sin.* **60** 1011 (in Chinese) [张 愚、史鸿运、王伟周 2002 化学学报 **60** 1011]
- [21] Boys S F , Bernardi F 1970 *Mol. Phys.* **19** 553
- [22] Boughton C V , Miller R E , Vohralik P F , Watts R O 1986 *Mol. Phys.* **58** 827
- [23] Sun G H , Jiang D Q , Feng Y B , Yang X D 1999 *J. Sichuan Union University (Engineering Science Edition)* **3** 147 (in Chinese) [孙桂华、蒋德琼、冯一兵、杨向东 1999 四川联合大学学报(工程科学版) **3** 147]
- [24] 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]
- [25] Bernstein R B 1979 *Atom-Molecule Collision Theory : A Guide for the Experimentalist* (New York : Plenum Press) p33
- [26] Bransden B H 1983 *Atomic Collision Theory* (Massachusetts : the Benjamin/Cummings Publishing Company) p104
- [27] 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]
- [28] Shen G X , Wang R K , Linghu R F , Yang X D 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3452 (in Chinese) [沈光先、汪荣凯、令狐荣锋、杨向东 2008 物理学报 **57** 3452]

Differential cross sections for collisions between He isotope atoms and HBr molecules *

Yu Chun-Ru¹⁾ Wang Rong-Kai²⁾ Zhang Jie¹⁾ Yang Xiang-Dong^{3)†}

1) *School of Physics & Electric Engineering , Anqing Teachers College , Anqing 246133 , China)*

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

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

(Received 28 October 2007 ; revised manuscript received 14 June 2008)

Abstract

Differential cross sections (DCSs) for collisions in $^3\text{He-HBr}$, $^4\text{He-HBr}$, $^6\text{He-HBr}$ and $^7\text{He-HBr}$ are calculated by the close-coupling approach from the anisotropic intermolecular potential of the He-HBr system established by the author. The calculations are performed separately at the collision energies of 40 and 75 meV. The influence of the incident isotope He atoms on DCSs is discussed in detail. The results show that the angular distribution of the total DCSs at zero degree increases and the position of oscillation minimum of the same order gradually shifts towards small scattering angle along with the increase of the incident isotope He atom mass at identical collision energy. And crossing angle between the elastic and total inelastic DCSs gradually decreases and the total inelastic DCS gradually increases. The rainbow phenomenon becomes more evident the lower the collision energy and the larger mass of the incident He isotope atom.

Keywords : isotope effect , differential cross section , anisotropic potential , He-HBr system

PACC : 3440 , 3450

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

† E-mail : eryu2@126.com