

基态 S 和 D 原子的低能弹性碰撞及 $SD(X^2\Pi)$ 自由基的准确相互作用势与分子常数*

施德恒^{1)†} 张金平²⁾ 孙金锋¹⁾ 刘玉芳¹⁾ 朱遵略¹⁾

1) 河南师范大学物理与信息工程学院, 新乡 453007)

2) 信阳师范学院物理电子工程学院, 信阳 464000)

(2009 年 1 月 9 日收到 2009 年 2 月 8 日收到修改稿)

使用 Gaussian03 程序包提供的 CCSD(T) 理论及 Duning 等的相关一致基 cc-pVnZ 和 aug-cc-pVnZ ($n = 2, 3, 4, 5$), 对 $SD(X^2\Pi)$ 自由基的平衡核间距、谐振频率及相互作用势进行了计算, 并拟合出了相应的光谱常数. 在 CCSD(T)aug-cc-pV5Z 理论水平下, 光谱常数 $D_0, D_e, R_e, \omega_e, \alpha_e, B_0$ 及 B_e 的值分别为 3.65730 eV, 3.77669 eV, 0.13424 cm^{-1} , 1938.372 cm^{-1} , 0.09919 cm^{-1} , 4.88585 cm^{-1} 和 4.8872 cm^{-1} , 均与已有的实验结果相符很好. 利用在 CCSD(T)aug-cc-pV5Z 理论水平下获得的相互作用势, 在绝热近似下通过数值求解双原子分子核运动的径向薛定谔方程, 找到了 $J = 0$ 时 $SD(X^2\Pi)$ 自由基的全部 23 个振动态, 完整地求出了每一振动态的振动能级及相应的经典转折点、惯性转动常数和离心畸变常数; 在 $1.0 \times 10^{-11} - 1.0 \times 10^{-4}$ a. u. 的碰撞能区内通过数值求解原子-原子散射的径向薛定谔方程, 研究了基态 S 原子和基态 D 原子沿 $SD(X^2\Pi)$ 相互作用势的弹性碰撞, 计算了这一弹性碰撞的总截面和各分波截面, 分析了各分波截面对总截面的影响. 结果表明: 总截面的形状主要由 s 分波截面决定, 尽管直到 $l = 4$ 的各分波截面均有形状共振存在, 但由于其强度都较弱, 全部被湮没在较强的总弹性截面中.

关键词: 弹性碰撞, 总截面, 光谱常数, 分子常数

PACC: 3440, 3120C, 3520G

1. 引言

SH 和 SD 自由基在酸雨形成、气候变化、温室效应、臭氧层损耗以及石油燃烧过程中都有重要作用^[1], 另外也已发现星际空间中含有较丰富的 SH 自由基^[2]. 因此, 人们有足够的理由期望 SD 自由基也存在于宇宙空间中.

在过去的几十年里科学工作者对 SH 的光谱性质进行了大量的理论和实验研究^[3-10], 但关于 SD 自由基的研究却较少. 仅有的研究都局限于这个自由基的某些光谱常数和分子常数^[11-15], 暂未见有相互作用势、振动能级、惯性转动常数及离心畸变常数等的报道, 尽管这些常数在计算分子的振-转跃迁时很有价值; 也由于缺乏 SD 自由基的相互作用势, 暂未见有低温下 S 和 D 原子弹性碰撞等方面的研究结果, 尽管这些结果在冷原子的高分辨率光谱

研究中有重要应用.

本文在价态范围内利用耦合簇理论^[16]CCSD(T) 及 Duning 等^[17-19]的相关一致基 cc-pVnZ 和 aug-cc-pVnZ ($n = 2, 3, 4, 5$) 对 $SD(X^2\Pi)$ 自由基的平衡核间距、谐振频率及相互作用势进行了计算. 利用 CCSD(T)aug-cc-pV5Z 理论水平下获得的相互作用势, 先计算了 $SD(X^2\Pi)$ 自由基的主要光谱常数; 接着在绝热近似下通过求解径向薛定谔方程, 找出了 $J = 0$ 时 $SD(X^2\Pi)$ 自由基的全部振动态, 求出了每一振动态的振动能级及其经典转折点、惯性转动常数和离心畸变常数; 最后在 $1.0 \times 10^{-11} - 1.0 \times 10^{-4}$ a. u. 的碰撞能区内通过数值求解原子-原子散射的径向薛定谔方程, 研究了基态 S 和 D 原子沿 SD 自由基 $X^2\Pi$ 态的相互作用势弹性碰撞时的总截面和各分波截面. 本文得到的大部分结果在以往的文献中均未见报道.

* 国家自然科学基金(批准号:10874064)及河南省高校科技创新人才支持计划(批准号:2008HASTIT008)资助的课题.

† E-mail: scattering@sina.com.cn

2. 低能弹性碰撞理论

原子在势场 $V(r)$ 中散射时的径向薛定谔方程可写成^[20]

$$\frac{d^2 u_l}{dr^2} + \left[k^2 - \frac{2\mu V(r)}{\hbar^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u_l(r) = 0 \quad (1)$$

这里, $V(r)$ 是 $\text{Si}(X^2\Pi)$ 自由基的相互作用势; r 是 S 原子和 D 原子的核间距; μ 是碰撞体系(这里是基态 S 和 D 原子)的约化质量; u_l 是第 l 个分波的径向波函数; k 是波数, 它与碰撞能量间的关系为 $k^2 = 2\mu E/\hbar^2$.

当 $r \rightarrow \infty$ 时, 径向波函数 $u_l(r)$ 取如下渐进形式:

$$u_l(r) \propto A_l [j_l(kr) + \tan \delta_l n_l(kr)]. \quad (2)$$

这里, j_l 和 n_l 分别是球 Bessel 函数和 Neumann 函数; A_l 是任意振幅; δ_l 是第 l 个分波的散射相移.

(2) 式可改写为

$$u_l(r) \propto A_l \sin\left(kr - \frac{1}{2}l\pi + \delta_l\right). \quad (3)$$

若将振幅 A_l 取为单位值, 则径向波函数 $u_l(r)$ 应满足如下的积分方程^[20, 21]:

$$\tan \delta_l = -\frac{2\mu}{\hbar^2 k} \int_0^\infty j_l(kr) V(r) u_l(r) dr. \quad (4)$$

当 l 值分别等于 1, 2, 3, ... 时, 散射波分别被称作

s 波、p 波、d 波... 相应于第 l 个分波的弹性散射截面 $\sigma_l(E)$ 由下式求出^[20, 21]:

$$\sigma_l(E) = \frac{4\pi}{k^2} \cdot (2l+1) \sin^2 \delta_l. \quad (5)$$

将各分波的弹性截面代数相加, 便得到总弹性截面 $\sigma_T(E)$,

$$\begin{aligned} \sigma_T(E) &= \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l(E) \\ &= \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l. \end{aligned} \quad (6)$$

因此, 一旦获得 $\text{Si}(X^2\Pi)$ 自由基的相互作用势, 便可利用边界条件(2)求得方程(1)的解: 径向波函数 $u_l(r)$. 径向波函数 $u_l(r)$ 一旦确定, 就可以按照(4)式计算出第 l 个分波的相移, 进而由(5)式计算出第 l 个分波的弹性散射截面. 由(6)式计算出总弹性截面. 为确保弹性截面的计算精度, l 的值应取得足够大. 具体到本文的情况, 计算表明 l 大于 10 的分波就已对总弹性截面无贡献.

3. 相互作用势

平衡核间距及谐振频率是在 Gaussian 03 程序包^[22]中使用 CCSD(T)理论^[16]和 Dunning 等^[17-19]的相关一致基 cc-pVnZ 及 aug-cc-pVnZ ($n = 2, 3, 4, 5$) 进行计算的, 计算结果如表 1 所列.

表 1 CCSD(T) 理论及不同的相关一致基下 $\text{Si}(X^2\Pi)$ 自由基的离解能、平衡核间距和谐振频率

基组	D_e/eV	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	基组	D_e/eV	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}
cc-pVDZ	3.3994	0.13589	1933.489	aug-cc-pVDZ	3.4864	0.13609	1916.652
cc-pVTZ	3.6442	0.13455	1932.113	aug-cc-pVTZ	3.6838	0.13465	1929.510
cc-pVQZ	3.7359	0.13435	1937.535	aug-cc-pV5Z	3.77669	0.13424	1938.372
cc-pV5Z	—	0.13421	1940.191				

各种基组下势能曲线的计算范围都是 0.05—2.5 nm, 计算步长都是 0.02 nm. 可以确信的是在这个范围内 $\text{Si}(X^2\Pi)$ 自由基的势能曲线已完全收敛. 为保证拟合精度, 平衡位置附近的计算步长取为 0.005 nm. 当得到一系列的能点, 使用如下形式的 Murrell-Sorbie 函数^[23]进行解析拟合,

$$V(\rho) = -D_e \left(1 + \sum_{i=1}^n a_i \rho^i \right) \exp(-a_1 \rho). \quad (7)$$

这里 $\rho = r - R_e$; r 是 S 和 D 原子的核间距; R_e 是其平衡核间距; D_e 是 $\text{Si}(X^2\Pi)$ 自由基的离解能. 离解能 D_e 和系数 a_i ($i = 3, 4, 5, \dots$) 的值是由拟合

确定的.

使用最小二乘法对(7)式进行拟合. 为能得到满意的结果, 本文拟合了 $n = 3, 4, 5, 6, 7, 8$ 这 6 种情况. 结果发现 $n = 6$ 时的拟合结果最好. $n = 6$ 时拟合得到的离解能都列入表 1 中.

由表 1 不难看出, aug-cc-pV5Z 基组的计算结果 (D_e , R_e 及 ω_e) 总体上很接近实验值^[13]. 因此本文的后续计算都是在 aug-cc-pV5Z 基组获得的相互作用势的基础上进行的. 为方便使用, 将这一相互作用势列入表 2 中.

表 2 CCSD(T)_{aug-cc-pV5Z} 理论水平下 Si($X^2\Pi$) 自由基相互作用势的解析形式

D_e/eV	R_e/nm	a_1/nm^{-1}	a_2/nm^{-2}	a_3/nm^{-3}	a_4/nm^{-4}	a_5/nm^{-5}	a_6/nm^{-6}	$\Delta E_{\text{RMSE}}/\text{eV}$
3.77669	0.13424	35.2333	287.8580	1368.769	-16073.844	-185408.748	935587.952	0.0066

为评价表 2 列出的相互作用势的拟合质量, 采用下式来计算拟合过程的方均根误差 ΔE_{RMSE} , 即

$$\Delta E_{\text{RMSE}} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (V_{\text{APEF}} - V_{\text{ab initio}})^2}. \quad (8)$$

这里, V_{APEF} 和 $V_{\text{ab initio}}$ 分别是相应点的拟合势能值和由从头算获得的单点势能值, N 是拟合的数据点数 (这里 $N = 141$). $n = 6$ 时的方均根误差仅为 0.0066 eV (相当于 0.15279 kcal/mol). 显然本文的拟合精

度大大超过了通常所要求的“化学精度”(1.0 kcal/mol)^[24], 因此本文的拟合质量是高的, 拟合出的相互作用势的解析表达式是准确、可靠的.

为检验这一相互作用势的准确性, 下面用它来计算 Si($X^2\Pi$) 自由基的其他光谱常数 α_e , B_e 及 D_0 . 利用文献 [25] 导出的公式计算得到的 α_e , B_e 及 D_0 值连同 D_e , R_e , ω_e 以及与实验结果的比较, 如表 3 所列.

表 3 CCSD(T)_{aug-cc-pV5Z} 理论水平下 Si($X^2\Pi$) 自由基的光谱常数及其与实验结果的比较

数据来源	D_0/eV	D_e/eV	R_e/nm	ω_e/cm^{-1}	B_e/cm^{-1}	B_0/cm^{-1}	α_e/cm^{-1}
本文工作	3.65730	3.77669	0.13424	1938.372	4.8872	4.88585	0.09919
实验结果 ^[11]	—	—	0.1340	1940	4.956	4.900	0.111
实验结果 ^[12]	—	—	0.1341	1947.3	4.950	4.80	0.100
实验结果 ^[13]	3.60	3.71594	0.13406	1885.5	4.9003	—	0.100
理论计算 ^[14]	3.49867	3.62	0.1342	1971	4.94	—	0.11
理论计算 ^[15]	—	—	—	1940.2	4.9255	4.8750	0.099

关于 Si($X^2\Pi$) 自由基光谱常数的理论计算结果非常少, 仅有的理论研究是由 Bruna 等^[14] 及 Resende 等^[15] 进行的. 由表 3 显见, Bruna 等^[14] 的离解能偏离实验结果^[13] 较大, 且 Bruna 等没有给出该自由基的相互作用势, 也没有计算这个自由基的各种分子常数; 而 Resende 等^[15] 更是只计算了少量的光谱常数. 与他们的光谱数据^[14, 15] 相比, 本文的计算结果则完整得多. 同时从表 3 也可以看出, 本文得到的光谱数据 (D_0 , D_e , R_e , ω_e , α_e , B_0 及 B_e) 与实验值^[11-13] 能很好地一致, 因此本文的计算结果是准确可靠的.

为进一步检验表 2 所列相互作用势的准确性, 下面计算这一 Si($X^2\Pi$) 自由基的振动能级、经典转折点、惯性转动常数和离心畸变常数. 为此, 需在绝热近似下求解下述径向薛定谔方程:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \mathcal{K}(J+1) + \mathcal{V}(r) \right] \Psi_{\nu, J}(r) = E_{\nu, J} \Psi_{\nu, J}(r). \quad (9)$$

这里, $\mathcal{V}(r)$ 就是表 2 所列的相互作用势; ν 和 J 分别是振动量子数和转动量子数. 某一振动能级下的 $E_{\nu, J}$ 可以用如下形式的幂级数表示^[26]:

$$E_{\nu, J} = G(\nu) + B_e[\mathcal{K}(J+1)] - D_e[\mathcal{K}(J+1)]^2$$

$$+ H_e[\mathcal{K}(J+1)]^3 + L_e[\mathcal{K}(J+1)]^4 + M_e[\mathcal{K}(J+1)]^5 + N_e[\mathcal{K}(J+1)]^6 + O_e[\mathcal{K}(J+1)]^7. \quad (10)$$

(10) 式中的 $G(\nu)$ 就是振动能级, B_e 为转动惯量, D_e , H_e , L_e , M_e , N_e 和 O_e 为离心畸变常数. 利用龙格-库塔算法和 Fortran 语言编制程序对 (9) 式求数值解, 找到了 $J = 0$ 时 Si($X^2\Pi$) 自由基的全部 23 个振动态, 同时也求出了 $J = 0$ 时相应于每一振动态的振动能级及相应的经典转折点、惯性转动常数和离心畸变常数. 所得结果分别如表 4, 表 5 所列.

只有文献 11, 12 报道了 $\nu = 0$ 时 Si($X^2\Pi$) 自由基 ($J = 0$) 的惯性转动常数实验结果, 这一惯性转动常数的实验值已列入表 2 中. 依据表 2 容易算出, 本文的计算结果与实验结果^[12] 间的偏差是 1.79%, 与实验结果^[11] 间的偏差仅有 0.29%, 因此是较准确的. 据此作者判断, 当振动能级较高时, 尽管没有实验结果可供比较, 表 4 所列的惯性转动常数也应该是准确的.

作者曾利用所编制的 Fortran 程序计算了 Li_2 ($X^1\Sigma_g^+$) 和 Li_2 ($e^3\Sigma_g^+$) 分子^[23, 25], CH ($X^2\Pi$)^[27] 和 ND ($X^3\Sigma^-$)^[28] 自由基等的振动能级、振动经典转折点、

惯性转动常数和离心畸变常数, 所得结果与已有的实验结果都非常相符. 这些计算结果都证明了作者

所编制的 Fortran 计算程序是可靠的. 据此可以推断, 表 4、表 5 所列的计算结果也都是可靠的.

表 4 CCSD(T) aug-cc-pV5Z 理论水平下 $Si(X^2\Pi)$ 自由基 ($J=0$) 的振动能级、经典转折点、惯性转动常数

ν	G_ν/cm^{-1}	R_{\min}/nm	R_{\max}/nm	B_ν/cm^{-1}	ν	G_ν/cm^{-1}	R_{\min}/nm	R_{\max}/nm	B_ν/cm^{-1}
0	946.945	0.12533	0.14479	4.885852	12	20471.130	0.10188	0.21305	3.681091
1	2807.896	0.11972	0.15369	4.785451	13	21779.804	0.10115	0.21859	3.564955
2	4629.793	0.11624	0.16048	4.687136	14	23028.340	0.10047	0.22439	3.442797
3	6412.074	0.11363	0.16646	4.590173	15	24213.007	0.09986	0.23052	3.313240
4	8153.930	0.11152	0.17199	4.493908	16	25329.410	0.09930	0.23710	3.174460
5	9854.344	0.10974	0.17727	4.397749	17	26372.249	0.09879	0.24426	3.023929
6	11512.103	0.10820	0.18238	4.301142	18	27334.945	0.09834	0.25220	2.857933
7	13125.812	0.10684	0.18742	4.203551	19	28208.979	0.09794	0.26127	2.670570
8	14693.890	0.10564	0.19242	4.104442	20	28982.620	0.09759	0.27204	2.451352
9	16214.565	0.10456	0.19744	4.003265	21	29637.986	0.09730	0.28581	2.177750
10	17685.855	0.10358	0.20253	3.899431	22	30141.376	0.09708	0.30652	1.775240
11	19105.540	0.10269	0.20771	3.792288					

表 5 CCSD(T) aug-cc-pV5Z 理论水平下 $Si(X^2\Pi)$ 自由基 ($J=0$) 的离心畸变常数

ν	$D_\nu/10^{-4}\text{cm}^{-1}$	$H_\nu/10^{-9}\text{cm}^{-1}$	$L_\nu/10^{-14}\text{cm}^{-1}$	$M_\nu/10^{-19}\text{cm}^{-1}$	$N_\nu/10^{-22}\text{cm}^{-1}$	$O_\nu/10^{-27}\text{cm}^{-1}$
0	1.314873	2.331362	-1.393903	-7.353433	-1.755596	7.260785
1	1.281218	2.226365	-3.352637	-2.198566	-1.164611	4.036087
2	1.253569	2.102157	-4.884644	2.057525	-1.006979	1.352759
3	1.231489	1.964377	-6.145248	4.734839	-1.121847	-0.861273
4	1.214635	1.815122	-7.261952	5.480475	-1.433915	-3.160074
5	1.202767	1.653875	-8.344576	3.976358	-1.931999	-6.341696
6	1.195764	1.477965	-9.496661	-0.253148	-2.661379	-11.52827
7	1.193633	1.282661	-10.82817	-8.017612	-3.732370	-20.48157
8	1.196530	1.060914	-12.47101	-20.69272	-5.350779	-36.25248
9	1.204781	0.802702	-14.60068	-40.59859	-7.884883	-64.48861
10	1.218927	0.493846	-17.46950	-71.67789	-12.00299	-116.2017
11	1.239793	0.113981	-21.46256	-120.7710	-18.96025	-213.9421
12	1.268586	-0.366899	-27.19738	-200.2138	-31.22335	-406.4623
13	1.307072	-0.994486	-35.71281	-333.1087	-53.91532	-806.0511
14	1.357851	-1.841208	-48.84914	-565.4250	-98.41007	-1691.813
15	1.424849	-3.027590	-70.06927	-995.0724	-192.1161	-3825.711
16	1.514221	-4.766623	-106.3908	-1849.779	-408.2552	-9549.540
17	1.636134	-7.464659	-173.4514	-3723.135	-970.4886	-27263.77
18	1.808669	-11.98008	-310.8276	-8419.979	-2698.415	-94189.59
19	2.067545	-20.40595	-638.5846	-22788.25	-9502.850	-434943.2
20	2.495746	-39.10797	-1640.473	-83775.47	-49957.60	-3297069
21	3.349688	-96.97600	-6632.698	-585208.7	-611734.4	-7.18664×10^{-7}
22	6.277558	-604.6672	-135308.8	-4.20715×10^{-7}	-1.56342×10^{-8}	-6.42964×10^{-10}

4. 总弹性截面与各分波截面

利用表 2 给出的相互作用势, 先使用 Numerov 算法在边界条件(2)下求方程(1)的数值解, 得到第 l 个分波的径向波函数 $u_l(r)$. 获得径向波函数 $u_l(r)$ 后, 再利用(4)式求出基态 S 原子和基态 D 原子沿 $SD(X^2\Pi)$ 自由基的相互作用势弹性碰撞时的各分波相移, 进而利用(5)式和(6)式计算各分波的弹性截面和总弹性截面. 在 $1.0 \times 10^{-11} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ a.u. 的范围内得到的总弹性截面随碰撞能量的变化曲线见图 1, s, p, d, f 及 g 分波的弹性截面随碰撞能量的变化曲线分别见图 2、图 3 和图 4.

由图 1 显见, 在很低的能量下基态 S 原子和基态 D 原子沿 $SD(X^2\Pi)$ 自由基的相互作用势弹性碰撞时的总弹性截面的值是很大的. 而且当碰撞能量低到一定程度、比如低于 10^{-6} a.u. 时, 这一截面值基本保持为常数. 主要是因为在这一能区, s 分波的截面非常大, 但 p, d, f 及 g 分波的截面都非常小、甚至为零, 因此 s 分波的弹性截面处于绝对控制地位. 这可以从图 2、图 3 及图 4 中清楚地看出.

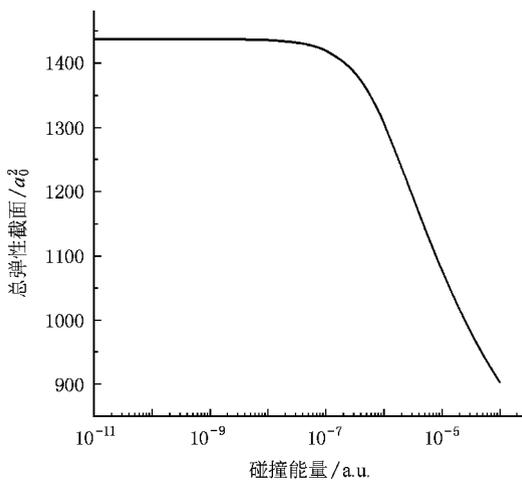


图 1 基态 S 和 D 原子沿 $SD(X^2\Pi)$ 自由基的相互作用势弹性碰撞时的总弹性截面随碰撞能量的变化曲线

图 2 给出的是 s 分波的弹性截面随碰撞能量的变化曲线. 在这一曲线上除 5.27×10^{-5} a.u. 处有一很弱的形状共振外, 不存在其他共振结构. 由于这一形状共振的强度非常微弱, 它被完全湮没在较强的总弹性截面中.

图 3 给出的是 p 分波的弹性截面随碰撞能量的变化曲线. 与图 2 不同, 这里存在着—处明显的形

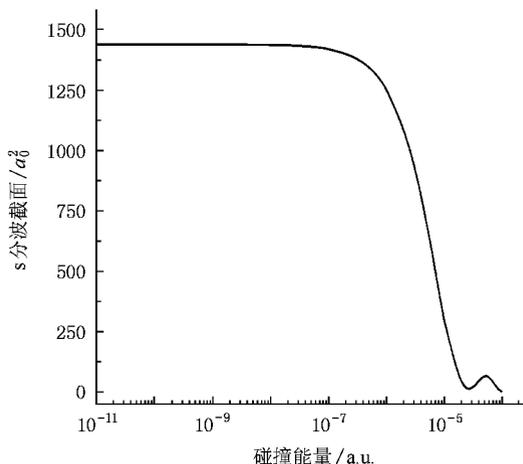


图 2 基态 S 和 D 原子沿 $SD(X^2\Pi)$ 自由基的相互作用势弹性碰撞时的 s 分波截面随碰撞能量的变化曲线

状共振, 位于 1.27×10^{-5} a.u. 处. 由于 s 分波截面在这一能量处太强且无结构, 从而导致 p 分波的这一形状共振湮没在较强的 s 分波截面中, 不能在图 1 所示的总截面图中表现出来.

计算表明, 当碰撞能量低于 10^{-8} a.u. 时, 只有 s 分波对总截面有贡献; 当碰撞能量低于 10^{-7} a.u. 时, 虽然 p 分波的截面不为零, 但与强大的 s 分波截面相比显得微不足道; 当碰撞能量低于 10^{-5} a.u., 除 s, p, d 分波外, 其他分波对总截面基本无贡献. 这从图 2、图 3 和图 4 中可以清楚地看出.

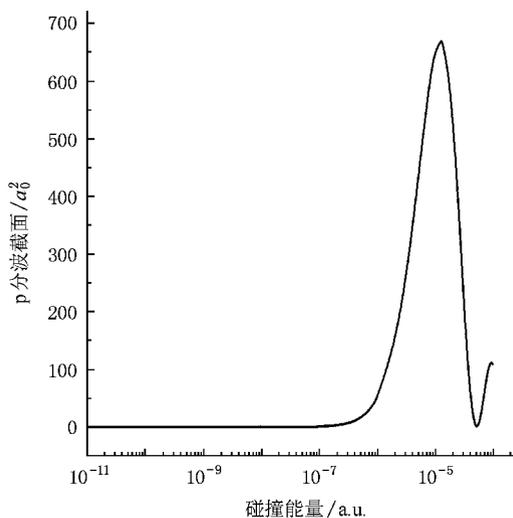


图 3 基态 S 和 D 原子沿 $SD(X^2\Pi)$ 自由基的相互作用势弹性碰撞时的 p 分波截面随碰撞能量的变化曲线

图 4 给出了 d, f, g 分波的弹性截面随碰撞能量的变化曲线. 从图 4 可以看出, 这些分波在

10^{-4} — 10^{-5} a.u. 能区内的碰撞都存在着一个强度不一、位置略有差异的形状共振。详细的计算表明, 这些形状共振分别位于 3.180×10^{-5} a.u., 5.727×10^{-5} a.u. 及 8.909×10^{-5} a.u. 位置处。相比于总弹性截面, 这些形状共振的强度都很弱, 因而都没能在图 1 中表现出来。

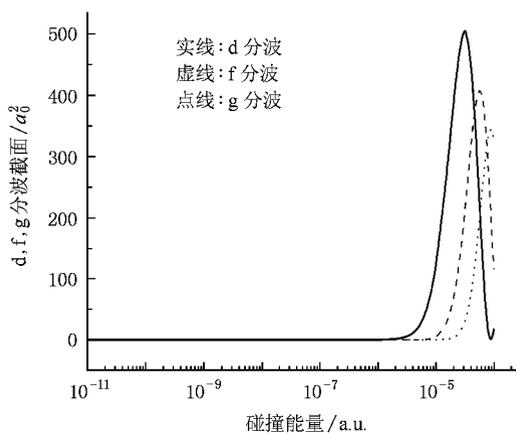


图 4 基态 S 和 D 原子沿 $\text{SD}(X^2\Pi)$ 自由基的相互作用势碰撞时的 d, f 和 g 分波截面随碰撞能量的变化曲线

对于高于 g 分波的弹性散射, 计算表明在本文所研究的能区内已无任何共振结构存在; 对于 $l = 10$ 及其以上分波的弹性散射, 其截面的值已接近零, 因而对总弹性截面也无贡献。

作者已利用本文所使用的计算程序研究了低温及超低温下两个基态 Li 原子沿 Li_2 分子基态相互作用势的弹性碰撞^[29], 得到的结果与实验结果相当一致。这说明本文使用的计算程序是准确的。从上面的分析看, 本文得到的 $\text{SD}(X^2\Pi)$ 自由基的相互作用势也是准确的。因此, 尽管没有低温及超低温下

的弹性碰撞实验结果及其他理论计算结果作为比较, 但依据这些分析, 作者有理由相信本文在低温及超低温下得到的总弹性截面及各分波截面数据都是准确的。

5. 结 论

本文利用 CCSD(T) 理论及 Dunning 等的相关一致基 cc-pVnZ 和 aug-cc-pVnZ ($n = 2, 3, 4, 5$), 对 $\text{SD}(X^2\Pi)$ 自由基的平衡核间距、谐振频率及相互作用势进行了计算, 并在 CCSD(T)/aug-cc-pV5Z 理论水平下仔细计算了 $\text{SD}(X^2\Pi)$ 自由基的光谱常数 D_0 , D_e , R_e , ω_e , α_e , B_0 及 B_e 。其值分别为 3.65730 eV, 3.77669 eV, 0.13424 cm^{-1} , 1938.372 cm^{-1} , 0.09919 cm^{-1} , 4.88585 cm^{-1} 和 4.8872 cm^{-1} , 均与已有的实验结果相符很好。利用 CCSD(T)/aug-cc-pV5Z 理论水平下的相互作用势, 通过数值求解双原子分子核运动的径向薛定谔方程, 找到了 $J = 0$ 时 $\text{SD}(X^2\Pi)$ 自由基存在的全部 23 个振动态, 完整地求出了每一振动态的振动能级、振动经典转折点、惯性转动常数和离心畸变常数, 其值均与实验结果较为相符。通过数值求解原子-原子碰撞的径向薛定谔方程, 首次得到了基态 S 原子和基态 D 原子沿 $\text{SD}(X^2\Pi)$ 自由基的势能曲线弹性碰撞时的总截面和各分波截面, 得出了总弹性截面的形状主要由 s 分波截面确定的结论。由于总截面太强而各分波的形状共振太弱, 致使总弹性截面在所研究的能区内无形状共振存在。同时计算也表明, 在所研究的能量范围内 $l = 10$ 及其以上的分波对总截面已无贡献。

[1] Resende S M, Omellas F R 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 2178
 [2] Yamamura I, Kawaguchi K, Ridgway S T 2000 *Astrophys. J.* **528** L33
 [3] Ram R S, Bernath P F, Engleman R, Brault J W 1995 *J. Mol. Spectrosc.* **172** 34
 [4] Continetti R E, Balko B A, Lee Y T 1991 *Chem. Phys. Lett.* **182** 400
 [5] Bernath P F, Amano T, Wong M 1983 *J. Mol. Spectrosc.* **98** 20
 [6] Senekowitsch J, Werner H J, Rosmus P, Reinsch E A, O'Neil S V 1985 *J. Chem. Phys.* **83** 4661
 [7] Hirata S, Yanai T, de Jong W A, Nakajima T, Hirao K 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 3297

[8] Park J K, Sun H 1992 *Chem. Phys. Lett.* **194** 485
 [9] Bruna P J, Hirsch G 1987 *Mol. Phys.* **61** 1359
 [10] Cade P E, Huo W M 1967 *J. Chem. Phys.* **47** 649
 [11] Ramsay D A 1952 *J. Chem. Phys.* **20** 1920
 [12] Pathak C M, Palmer H B 1969 *J. Mol. Spectrosc.* **32** 157
 [13] Huber K P, Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 4 Constants of Diatomic Molecules* (New York: Van Nostrand Reinhold) p 590
 [14] Bruna P J, Hirsch G 1987 *Mol. Phys.* **61** 1359
 [15] Resende S M, Omellas F R 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 2178
 [16] Raghavachari K, Trucks G W, Pople J A, Head-Gordon M 1989 *Chem. Phys. Lett.* **157** 479

- [17] Peterson K A , Kendall R A , Dunning T H 1993 *J. Phys. Chem.* **99** 1930
- [18] Peterson K A , Woon D E , Dunning T H 1994 *J. Chem. Phys.* **100** 7410
- [19] Dunning T H 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 1007
- [20] Shi D H , Zhang J P , Sun J F , Liu Y F , Zhu Z L , Ma H , Yang X D 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3678
- [21] Côté R , Dalgarno A 1994 *Phys. Rev. A* **50** 4827
- [22] Frisch M J , Trucks G W , Schlegel H B , Scuseria G E , Robb M A , Cheeseman J R , Jr Montgomery J A , Vreven T , Kudin K N , Burant J C , Millam J M , Iyengar S S , Tomasi J , Barone V , Mennucci B , Cossi M , Scalmani G , Rega N , Petersson G A , Nakatsuji H , Hada M , Ehara M , Toyota K , Fukuda R , Hasegawa J , Ishida M , Nakajima T , Honda Y , Kitao O , Nakai H , Klene M , Li X , Knox J E , Hratchian H P , Cross J B , Adamo C , Jaramillo J , Gomperts R , Stratmann R E , Yazyev O , Austin A J , Cammi R , Pomelli C , Ochterski J W , Ayala P Y , Morokuma K , Voth G A , Salvador P , Dannenberg J J , Zakrzewski V G , Dapprich S , Daniels A D , Strain M C , Farkas O , Malick D K , Rabuck A D , Raghavachari K , Foresman J B , Ortiz J V , Cui Q , Baboul A G , Clifford S , Cioslowski J , Stefanov B B , Liu G , Liashenko A , Piskorz P , Komaromi I , Martin R L , Fox D J , Keith T , Al-Laham M A , Peng C Y , Nanayakkara A , Challacombe M , Gill P M W , Johnson B , Chen W , Wong M W , Gonzalez C , Pople J A 2005 Gaussian 03 Revision D1 (Pittsburgh PA : Gaussian Inc.)
- [23] Shi D H , Sun J F , Zhu Z L , Ma H , Yang X D 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 165 (in Chinese) [施德恒、孙金锋、朱遵略、马 恒、杨向东 2008 *物理学报* **57** 165]
- [24] Aguado A , Paniagua M 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 1265
- [25] Shi D H , Ma H , Sun J F , Zhu Z L , Liu Y F , Yu B H 2007 *J. Mol. Struct. (Theochem)* **824** 71
- [26] Herzberg G 1951 *Molecular Spectra and Molecular Structure* , Vol. 1 (New York : Van Nostrand Reinhold) chapt. 3
- [27] Shi D H , Zhang J P , Sun J F , Liu Y F , Zhu Z L , Yu B H 2008 *J. Mol. Struct. (Theochem)* **860** 101
- [28] Shi D H , Zhang J P , Liu Y F , Sun J F , Zhu Z H 2008 *Int. J. Quantum Chem.* **109** 202
- [29] Sun J F , Zhang J C , Wang J M 2006 *Chin. Phys.* **15** 531

Elastic collision between S and D atoms at low temperatures and accurate analytic interaction potential and molecular constants of the $SD(X^2\Pi)$ radical *

Shi De-Heng^{1)†} Zhang Jin-Ping²⁾ Sun Jin-Feng¹⁾ Liu Yu-Fang¹⁾ Zhu Zun-Lüe¹⁾

¹⁾ College of Physics & Information Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

²⁾ College of Physics & Electronic Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China)

(Received 9 January 2009; revised manuscript received 8 February 2009)

Abstract

The equilibrium internuclear separations, harmonic frequencies and interaction potentials have been calculated by employing the CCSD(T) theory in combination with the series of the correlation-consistent basis sets, $cc\text{-pV}nZ$ and $aug\text{-cc-pV}nZ$ ($n = 2, 3, 4, 5$), of Dunning and co-workers. The potential energy curves are all fitted to the Murrell-Sorbie functions, which are used to determine the spectroscopic parameters. At the CCSD(T)/ $aug\text{-cc-pV}5Z$ level of theory, the values of D_0 , D_e , R_e , ω_e , α_e , B_0 are 3.65730 eV, 3.77669 eV, 0.13424 cm^{-1} , 1938.372 cm^{-1} , 0.09919 cm^{-1} , 4.88585 cm^{-1} and 4.8872 cm^{-1} , respectively, which conform almost perfectly with the available measurements. With the analytic interaction potential obtained at the CCSD(T)/ $aug\text{-cc-pV}5Z$ level of theory, a total of 23 vibrational states has been predicted for the first time when the rotational quantum number J is set to equal zero ($J = 0$) by solving the radial Schrödinger equation of nuclear motion. The complete vibrational levels, classical turning points, inertial rotation and centrifugal distortion constants are reproduced from the $SD(X^2\Pi)$ potential when $J = 0$. The total and various partial-wave cross sections are calculated for the elastic collisions between the ground-state S and D atoms at energies from 1.0×10^{-11} to 1.0×10^{-4} a. u. when the two atoms approach each other along the $SD(X^2\Pi)$ interaction potential. No shape resonances can be found in the total elastic cross sections. The results show that the shape of the total elastic cross sections is mainly dominated by the s -partial wave at very low temperatures. Because of the weakness of the shape resonances coming from various partial waves, they are all covered up by the strong total elastic cross sections.

Keywords : elastic collision, total cross section, spectroscopic parameter, molecular constant

PACC : 3440, 3120C, 3520G

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10874064) and the Program for Science & Technology Innovation Talents in Universities of Henan Province, China (Grant No. 2008HASTIT008).

† E-mail : scattering@sina.com.cn