

氦原子与卤族氢化物分子相互作用势的研究*

王晓璐¹⁾ 令狐荣锋²⁾ 宋晓书¹⁾ 吕兵¹⁾ 杨向东^{3)†}

1) (贵州师范大学物理与电子科学学院, 贵阳 550001)

2) (贵州师范学院物理与电子科学学院, 贵阳 550018)

3) (四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(2013年4月15日收到; 2013年5月15日收到修改稿)

根据 *ab initio* 计算构造的拟合势研究了 He-HF, HCl, HBr 三个系统的微分散射截面, 并与实验测量值比较. 结果表明: 该计算方法可以得到较为准确的相互作用势; 随着卤族原子半径的增大, 在 0° 时, 相互作用势最小值变浅, 势阱位置向远处移动, 更多的是各向异性性质; 180° 时, 相互作用势最小值变深, 势阱位置也同时向远处移动, 表现出更多的各向同性; 每个系统在 T 型结构下的势阱深度比线型结构下均要浅; 卤族原子半径变大, 反而表现出更多的球对称性, 并且从各向异性势的径向系数, 可以明显看出 V_1, V_2, V_3, \dots 相对于 V_0 的贡献是在逐渐减小的, 这对理解激发态动力学的研究有着很重要的参考价值.

关键词: 各向异性势, 密耦近似, 微分散射截面

PACS: 31.15.A-, 31.15.-p, 34.20.Gj

DOI: 10.7498/aps.62.163101

1 引言

原子与分子碰撞激发的研究可以为很多新兴的前沿科学如天体物理、空间物理、化学激光、原子能技术、激光分离同位素、材料科学、核爆炸试验分析、等离子体化学等提供新的理论计算模型、方法和实验技术. 在原子与分子碰撞激发的研究中, 对卤族氢化物和稀有气体原子的 van der Waals 弱相互作用感兴趣的人越来越多^[1-8]. 但是人们提出的稀有气体和卤族氢化物的相互作用势模型中, 有些是球对称形式, 这类模型不能用于非弹性散射的研究; 有些模型的势函数形式过于复杂, 含有大量的参数. 因此, 本文拟以 He 原子为入射原子, 从理论上提供一个势能函数, 既能准确描述 He 原子与卤族氢化物分子碰撞系统相互作用的各向异性特征, 又能达到势参数较少、比较容易确定、势函数的表达形式比较简洁的条件. 而且, 通过研究 He 原子与卤族氢化物分子间的各向异性势, 可

以提供比球对称势要丰富得多的原子与分子间相互作用信息. 所以, 如果我们能建立有准确方向性的各向异性势模型, 就能全面地描述原子与分子间相互作用的基本特征.

2 理论计算方法

对于双原子分子的势能函数, 我们采用其三阶与四阶力常量都与光谱测定值符合得很好的 Murrell-Sorbie 函数^[9]:

$$V = -D'_e (1 + a_1 \rho + a_2 \rho^2 + a_3 \rho^3) \exp(-a_1 \rho), \quad (1)$$

$\rho = R - R_e$, R 表示实际核间距, R_e 是它的平衡核间距, 离解能 D'_e 可由 D_e 经零点能校正^[9,10] 得到

$$D'_e = D_e + \frac{1}{2} \omega_e - \frac{1}{4} \omega_e \chi_e. \quad (2)$$

其中参量 a_1, a_2 和 a_3 可由下列公式确定:

$$f_2 = 4\pi^2 \mu \omega_e^2 c^2, \quad (3)$$

* 国家自然科学基金 (批准号: 11264008)、贵州省科学技术基金 (批准号: 黔科合 J 字 [2012]2285 号, 黔科合 J 字 [2009]06 号, 黔科合 J 字 [2013]2242) 和贵州师范大学博士科研基金资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: boboli2800@163.com

$$f_3 = -\frac{3f_2}{R_e} \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2} \right), \quad (4)$$

$$f_4 = \frac{f_2}{R_e^2} \left[15 \left(1 + \frac{\alpha_e \omega_e}{6B_e^2} \right)^2 - \frac{8\omega_e \chi_e}{B_e} \right], \quad (5)$$

$$D'_e a_1^4 - 6f_2 a_1^2 - 4f_3 a_1 - f_4 = 0, \quad (6)$$

$$a_2 = \frac{1}{2} (a_1^2 - f_2/D'_e), \quad (7)$$

$$a_3 = a_1 a_2 - \frac{1}{3} a_1^3 - \frac{f_3}{6D'_e}, \quad (8)$$

式中 μ 为双原子分子的约化质量, c 是光速, ω_e , $\omega_e \chi_e$, B_e , α_e , D_e 为光谱常数.

根据 Born-Oppenheimer 近似, 原子 A (He) 入射, 和双原子分子 BC (HF, HCl, HBr) 碰撞的总波函数 $\psi_\alpha^{(+)}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ 由 Schrödinger 方程给出:

$$(H - E)\psi_\alpha^{(+)}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = 0. \quad (9)$$

总 Hamiltonian 为

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{A,BC}} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_{BC}} \nabla_r^2 + V(R, r, \cos \theta), \quad (10)$$

如图 1 所示, 式中 μ 表示约化质量, $\cos \theta = \mathbf{R} \cdot \mathbf{r}$, $V(R, r, \cos \theta)$ 是碰撞系统的相互作用势.

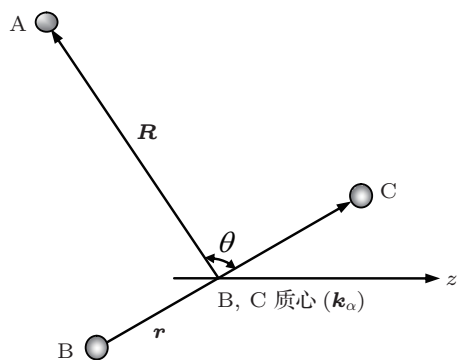


图 1 He 原子与 HF, HCl, HBr 分子碰撞模型

系统的总波函数可以写成:

$$\psi_\alpha^{(+)}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \frac{1}{k_\alpha R} \sum_{n_\gamma J_\gamma l_\gamma n_\alpha J_\alpha M_\alpha} g_{n_\gamma J_\gamma l_\gamma n_\alpha J_\alpha M_\alpha}^J(R) \times \phi_{n_\gamma J_\gamma}(r) Y_{JM_\alpha}^{l_\gamma J_\gamma}(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (11)$$

把 (11) 和 (10) 式代入 (9) 式, 可得

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{l_\beta(l_\beta + 1)}{R^2} + k_\beta^2 \right) g_{n_\beta J_\beta l_\beta n_\alpha J_\alpha M_\alpha}^J(R) = \frac{2\mu_{A,BC}}{\hbar^2} \sum_{n_\gamma J_\gamma l_\gamma} V_{n_\beta J_\beta l_\beta, n_\gamma J_\gamma l_\gamma}^J(R)$$

$$\times g_{n_\beta J_\beta l_\beta n_\alpha J_\alpha M_\alpha}^J(R), \quad (12)$$

则得到计算原子与双原子分子碰撞径向波函数的密耦方程.

从 $(n_\alpha J_\alpha)$ 态跃迁到 $(n_\beta J_\beta)$ 态的微分散射截面可由 (13) 式给出 [11]:

$$\frac{\partial \sigma_{n_\alpha J_\alpha \rightarrow n_\beta J_\beta}}{\partial \Omega} = \frac{1}{(2J_\alpha + 1)} \cdot \frac{K_\beta}{K_\alpha} \sum_{M_\alpha M_\beta} \left| f_{n_\beta J_\beta M_\beta, n_\alpha J_\alpha M_\alpha}(\theta, \phi) \right|^2. \quad (13)$$

对 (13) 式做角度积分可得到从 $(n_\alpha J_\alpha)$ 态跃迁到 $(n_\beta J_\beta)$ 态的总截面公式:

$$\begin{aligned} \sigma_{n_\alpha J_\alpha \rightarrow n_\beta J_\beta} &= \frac{1}{2J_\alpha + 1} \frac{4\pi}{k_\alpha^2} \sum_{M_\alpha M_\beta l_\beta} (2l_\beta + 1) \\ &\times \left| A_{l_\beta}(n_\alpha J_\alpha M_\alpha \rightarrow n_\beta J_\beta M_\beta) \right|^2 \\ &= \frac{1}{2J_\alpha + 1} \frac{4\pi}{k_\alpha^2} \sum_{J l_\beta M_\alpha} (2l_\beta + 1) \left| T_{n_\beta J_\beta l_\beta, n_\alpha J_\alpha M_\alpha}^J \right|^2. \quad (14) \end{aligned}$$

3 计算结果与讨论

3.1 总微分散射截面与实验结果的比较

在计算中, 氦原子与 HF, HCl, HBr 分子碰撞系统的电子态均为 $^1A'$. 为了确定本文构造的氦原子与 HF, HCl, HBr 分子相互作用势模型的准确性, 分别计算了氦原子与 HF, HCl, HBr 分子碰撞系统的微分散射截面, 并与可查实验值和其他理论计算值进行了比较, 从而确定本文构造的相互作用势模型能否很好地反映氦原子与 HF, HCl, HBr 分子碰撞的相互作用势特征.

首先, 对于 He-HF 碰撞系统, Moszynski 等 [12,13] 通过应用对称性微扰理论 SAPT (symmetry adapted perturbation theory) 对 He 原子和 HF 分子碰撞系统的相互作用势进行研究. SAPT 势能够计算出与实验符合得较好的总微分截面、态 - 态转动激发截面等, 但是它的表达形式比较复杂, 至少有 136 个参数. 而本文构造的势模型简洁很多, 重要的是更好地反映了 He-HF 碰撞系统的散射截面 (DCS) 情况, 如图 2 所示. 其中, 黑实线表示本文构造的拟合势, 虚线表示 Moszynski 等 [13] 的 SAPT 势, 黑方块表示入射原子能量为 87.9 meV 时, He-HF 碰撞系统总微分散射截面的实验值 [12]. 由图 2 可以看出, 从 0° 变化到 30° , 在与实验光谱测量值的符合度上, 本

文构造的势模型比公认较为准确的 Moszynski 等的 SAPT 势的计算结果更有优势. 因此, 本文的拟合势应该能够很好地反映 He 原子与 HF 分子碰撞的相互作用势特征, 所得到的研究数据应该还是比较可靠的.

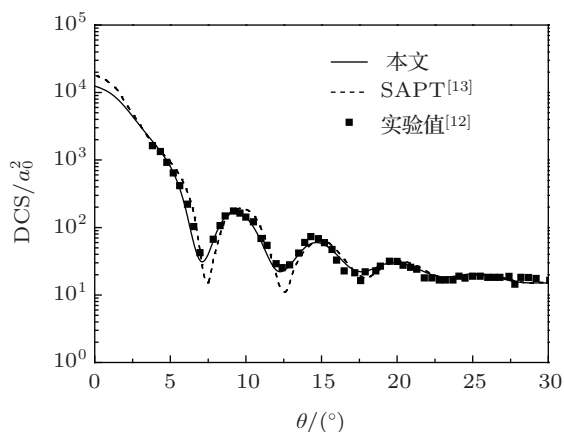


图2 He-HF 拟合势的总微分 DCS 与实验结果的比较 ($E = 87.9 \text{ meV}$)

其次, 对于 He-HCl 碰撞系统, 我们计算了当入射原子能量 $E = 75 \text{ meV}$ 时, He 原子与 HCl 分子碰撞的弹性微分散射截面, 并与实验结果 [14] 进行比较, 如图 3 所示. 其中, 黑实线表示本文构造的拟合势在入射能量 $E = 75 \text{ meV}$ 时计算的 He 原子与 HCl 分子碰撞的弹性微分散射截面, 短虚线表示我们曾经采用文献 [15] 计算得到的相互作用势离散势能点数据, 作为 He-HCl 系统的势能面拟合得到的散射截面 [16], 黑方块表示入射原子能量为 75 meV 时 He-HCl 碰撞系统弹性微分散射截面的实验结果.

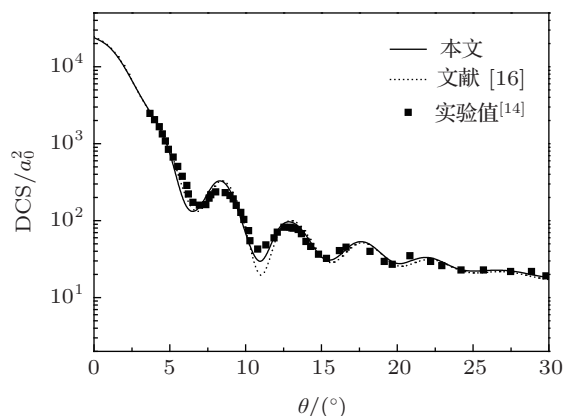


图3 He-HCl 拟合势的弹性微分 DCS 与实验结果的比较 ($E = 75 \text{ meV}$)

从图 3 可以看出, 基于 *ab initio* 计算的势能面, 构造的势模型对 He-HCl 碰撞散射截面的情况反映得更真实. 与实验测量值比较, 无论衍射振荡位置,

还是振荡幅度, 本文构造的拟合势计算的总微分散射截面结果更准确, 特别是在第二极小值的位置符合得更好一些. 因此, 本文构造的拟合势应该能够较好地反映 He 原子与 HCl 分子碰撞的相互作用特征.

最后, 我们计算了当入射原子能量 $E = 75 \text{ meV}$ 时 He 原子与 HBr 分子碰撞的弹性微分散射截面, 与实验结果 [17] 进行比较, 以检验拟合势的准确性, 如图 4 所示. 其中, 黑实线表示本文构造的拟合势在入射能量 $E = 75 \text{ meV}$ 时计算的 He 原子与 HBr 分子碰撞的弹性微分散射截面, 黑方块表示入射原子能量为 75 meV 时 He-HBr 碰撞系统弹性微分散射截面的实验结果.

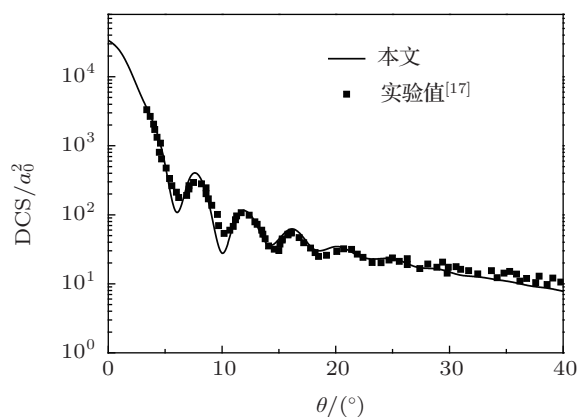


图4 He-HBr 拟合势的弹性微分 DCS 与实验结果的比较 ($E = 75 \text{ meV}$)

从图 4 可以看出, 基于本文计算的 He 原子与 HBr 分子碰撞的势能面, 计算的 He-HBr 碰撞的散射截面结果很好. 与实验测量值比较, 无论是比较衍射振荡位置, 还是比较振荡幅度, 本文计算的弹性微分散射截面结果符合得比较好. 因此, 本文构造的拟合势应该能够较好地反映 He 原子入射与 HBr 分子碰撞的相互作用特征.

3.2 氦原子与 HF, HCl, HBr 分子碰撞系统的相互作用势讨论

我们采用 *ab initio*, 分别对 He-HF, He-HCl, He-HBr 相互作用势进行全方位的计算, 通过二次组态相互作用 (QCISD) (T) 方法, 采用 aug-cc-pVTZ 基组完成. 分别计算每个碰撞系统的相互作用势能面在 0° — 180° , 间隔 20° 取一个方向, 共 10 个方向, 再加上 90° 方向, 步长取 0.01 \AA , 在 2.0 — 10.0 \AA 范围内的 891 个势能点数据. 本文采用了 counterpoise

method^[18,19], 在计算的基础上消除基组重叠误差. He-HF 系统在 11 个方向上的势能曲线如图 5 所示, 其特征参数列于表 1 中.

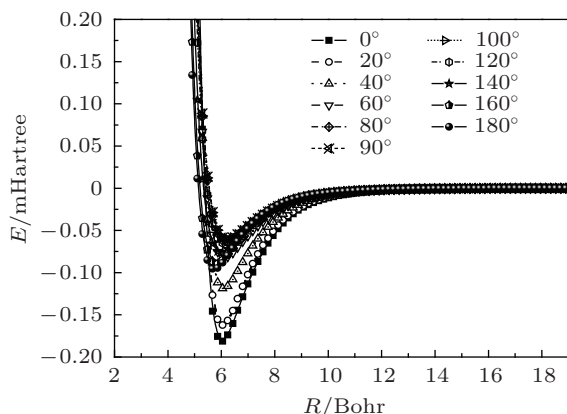


图 5 He-HF 的势能曲线

表 1 He-HF 碰撞系统 *ab initio* 的特征参数比较

| $\theta / (^{\circ})$ | He-HF | | | |
|---------------------------|---------|---------|---------|---------------------------|
| | 0 | 90.0 | 180.0 | $(R_g - HX) - (R_g - XH)$ |
| R/Bohr | 6.05 | 6.24 | 5.67 | 0.38 |
| V/cm^{-1} | -39.799 | -13.254 | -20.988 | -18.811 |
| $R/\text{Bohr}^{[20]}$ | 5.983 | — | 5.667 | 0.316 |
| $V/\text{cm}^{-1}^{[20]}$ | -43.844 | — | -26.169 | -17.675 |
| $R/\text{Bohr}^{[21]}$ | 5.9715 | 6.1605 | 5.7070 | 0.2645 |
| $V/\text{cm}^{-1}^{[21]}$ | -42.979 | -15.141 | -23.665 | -19.314 |
| $R/\text{Bohr}^{[22]}$ | 6.159 | 6.148 | 5.585 | 0.574 |
| $V/\text{cm}^{-1}^{[22]}$ | -39.68 | -19.03 | -36.13 | -3.55 |

从图 5 和表 1 可以看出, 本文计算的 He-HF 系统的相互作用势阱位置和深度与文献报道的从头算数据是比较接近的. 文献 [22] 在 180° 的计算值要比本文的计算值和其他文献报道值深一些, 但在 0° 方向上和本文的计算值是很接近的. 势阱位置在 $\theta = 0^{\circ}$, 即线型 He-H-F 结构下在 6 Bohr 左右; $\theta = 180^{\circ}$, 线型 He-F-H 结构下在 5.7 Bohr 左右; $\theta = 90^{\circ}$, T 型结构下在 6.2 Bohr 左右. 本文计算的势阱深度值略浅, 但是与文献 [20] 和 [21] 比较接近. 本文计算的 $R(R_g - HX) - R(R_g - XH)$ ($X = \text{F, Cl, Br}$, 下同) 与文献 [20—22] 分别相差 0.064, 0.116 和 17.857 Bohr. $V(R_g - HX) - V(R_g - XH)$ 的值与文献 [20, 21] 是很接近的, 分别相差 1.136 和 0.503 cm^{-1} . 根据图 5 和表 1 可以看出 $\theta = 0^{\circ}$ 时, 势阱 V 最深, 本文计算值达到 -39.799 cm^{-1} , $\theta = 180^{\circ}$ 时势阱 V 的近两倍. 到 $\theta = 180^{\circ}$ 时, 势阱 V 的深度

变浅, 为 -20.988 cm^{-1} . 因此, 这个势在 He-H-F 结构附近有很高的各向异性性质, 在 He-F-H 结构附近更多的是各向同性.

我们在 Legendre 多项式里展开势能表面, 对矩阵做变换, 得到各向异性势的径向系数. 然后使用 Murrell-Sorbie 势函数^[23], Maitland-Smith 势函数^[24], Huxley 势函数^[25] 等多种势函数对本文采用 *ab initio* 计算的碰撞势能面数据进行拟合. 根据前面计算的微分散射截面的结果, 如图 2—4 所示, 最终确定使用 Huxley 势函数. 其函数形式对氢原子入射与卤化氢分子碰撞的势能面描述得很好.

因此, 使用 Huxley 势函数对 θ 从 0° 到 180° , 间隔 20° 取一个方向, 共 10 个方向, 再加上 90° 方向, 共 11 个方向的径向系数点进行非线性最小二乘法拟合, 可以得到 11 个径向系数. 拟合公式为

$$V(R) = A(1 + a_1R + a_2R^2 + a_3R^3) \exp(-a_4R) - \tanh(R - R_e/2)(C_6R^{-6} + C_8R^{-8} + C_{10}R^{-10}), \quad (15)$$

式中 $A, R_e, a_1, a_2, a_3, a_4, C_6, C_8, C_{10}$ 均为拟合参数. 其中, He-HF 拟合势的前 7 个径向系数 $V_n(R, r)$ ($n = 0, 1, 2, \dots, 6$) 随 R 的变化关系如图 6 所示.

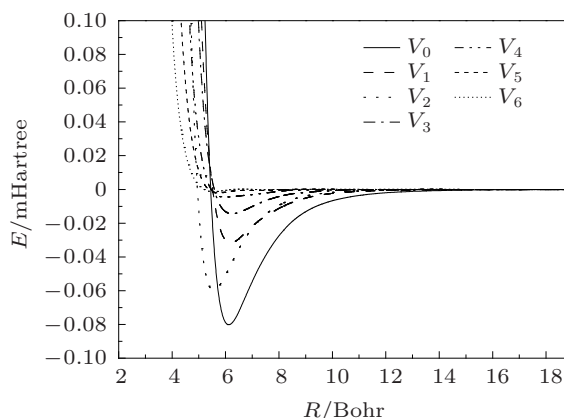


图 6 He-HF 拟合势的前 7 个径向系数

He-HCl 系统在 11 个方向上的势能曲线如图 7 所示, 其特征参数列于表 2 中.

从图 7 和表 2 可以看出, 本文计算的 He-HCl 系统的势阱位置在 $0^{\circ}, 90^{\circ}, 180^{\circ}$ 比文献 [26, 15, 20] 报道值均要远一点, 与文献 [27] 的报道值要接近一点. 势阱深度比文献 [26, 15, 20] 要浅一些, 比文献 [27] 的报道值要深一些. 势阱位置在 $\theta = 0^{\circ}$, 即线型 He-H-Cl 结构下在 7.3 Bohr 左右; $\theta = 180^{\circ}$, 线型 He-Cl-H 结构下在 6.4 Bohr 左右;

$\theta = 90^\circ$, T 型结构下在 7.3 Bohr 左右. 我们计算的 $R(\text{Rg} - \text{HX}) - R(\text{Rg} - \text{XH})$ 与文献 [26, 15, 20] 分别相差 0.028, 0.090 和 0.038 Bohr. 我们计算的 $V(\text{Rg} - \text{HX}) - V(\text{Rg} - \text{XH})$ 的值和文献报道值分别相差 1.741, 0.461 和 1.736 cm^{-1} , 与文献 [15] 的报道值更接近. 与 He-HF 系统相比, $\theta = 0^\circ$ 时, 势阱 V 变浅, 本文计算值为 -26.9148 cm^{-1} , 深度明显小于 He-HF 系统 $\theta = 0^\circ$ 时的 -39.799 cm^{-1} ; 不同于 $\theta = 0^\circ$, 当 $\theta = 180^\circ$ 时, 势阱 V 的深度反而变深, 为 -26.7552 cm^{-1} , 明显大于 He-HF 系统 $\theta = 180^\circ$ 时的 -20.988 cm^{-1} . 各种计算值总体都表现出对于 He-HCl 系统, $\theta = 0^\circ$ 和 180° 的势阱深度很接近.

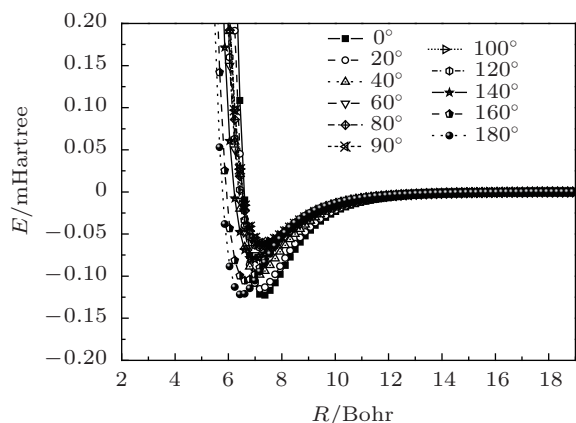


图 7 He-HCl 的势能曲线

表 2 He-HCl 碰撞系统 *ab initio* 的特征参数比较

| $\theta/(\circ)$ | He-HCl | | | $(\text{Rg} - \text{HX}) - (\text{Rg} - \text{XH})$ |
|---------------------------|----------|----------|----------|---|
| | 0 | 90.0 | 180.0 | |
| R/Bohr | 7.37 | 7.37 | 6.43 | 0.94 |
| V/cm^{-1} | -26.9148 | -13.4762 | -26.7552 | -0.1596 |
| $R/\text{Bohr}^{[26]}$ | 7.2416 | 7.1388 | 6.3293 | 0.9123 |
| $V/\text{cm}^{-1}^{[26]}$ | -31.159 | -17.328 | -32.740 | 1.581 |
| $R/\text{Bohr}^{[27]}$ | — | — | 6.5196 | — |
| $V/\text{cm}^{-1}^{[27]}$ | — | — | -25.0 | — |
| $R/\text{Bohr}^{[15]}$ | 7.2377 | 7.2377 | 6.3873 | 0.8504 |
| $V/\text{cm}^{-1}^{[15]}$ | -30.097 | -15.174 | -29.476 | -0.621 |
| $R/\text{Bohr}^{[20]}$ | 7.242 | — | 6.340 | 0.902 |
| $V/\text{cm}^{-1}^{[20]}$ | -31.160 | — | -32.736 | 1.576 |

这里仍然选用 Huxley 势函数对 He-HCl 径向系数点进行非线性最小二乘法拟合, 得到前七个径向系数 $V_n(R, r)$ ($n = 0, 1, 2, \dots, 6$) 随 R 的变化关系如图 8 所示.

He-HBr 系统在 11 个方向上的势能曲线如图 9 所示, 其特征参数列于表 3 中.

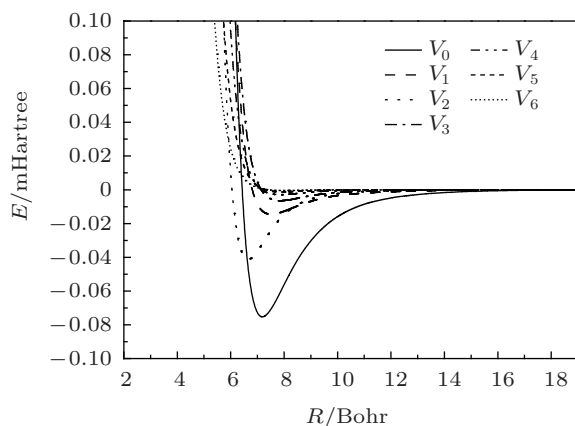


图 8 He-HCl 拟合势的前 7 个径向系数

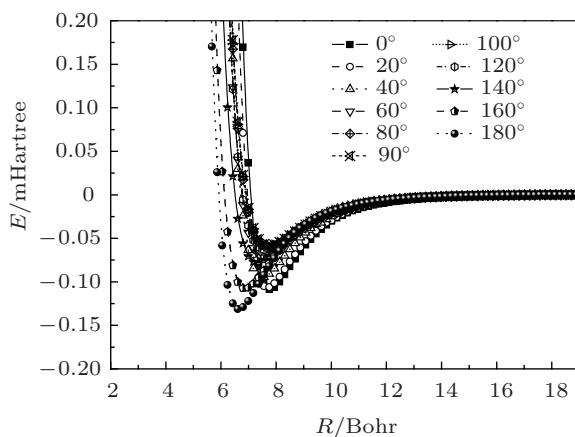


图 9 He-HBr 的势能曲线

表 3 He-HBr 碰撞系统 *ab initio* 的特征参数比较

| $\theta/(\circ)$ | He-HBr | | | $(\text{Rg} - \text{HX}) - (\text{Rg} - \text{XH})$ |
|---------------------------|----------|----------|----------|---|
| | 0 | 90.0 | 180.0 | |
| R/Bohr | 7.75 | 7.75 | 6.61 | 1.14 |
| V/cm^{-1} | -23.7792 | -12.7935 | -28.8104 | 5.0312 |
| $R/\text{Bohr}^{[28]}$ | 7.7479 | 7.6156 | 6.5574 | 1.1905 |
| $V/\text{cm}^{-1}^{[28]}$ | -27.031 | -14.540 | -32.108 | 5.077 |
| $R/\text{Bohr}^{[20]}$ | 7.783 | — | 6.446 | 1.337 |
| $V/\text{cm}^{-1}^{[20]}$ | -27.666 | — | -37.103 | 9.437 |

从图 9 和表 3 可以看出, 本文计算的 He-HBr 系统的势阱位置在 $0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$ 和文献 [28, 20] 的报道值很接近, 但是势阱深度要略浅一些. 势阱位置在 $\theta = 0^\circ$, 即线型 He-H-Br 结构下在 7.75 Bohr 左右; $\theta = 180^\circ$, 线型 He-Br-H 结构下在 6.5 Bohr 左右; $\theta = 90^\circ$, T 型结构下在 7.7 Bohr

左右. 我们计算的 $(R_g - \text{HX}) - (R_g - \text{XH})$ 与文献 [28, 20] 分别相差 0.051, 0.197 Bohr. 我们计算的 $V(R_g - \text{HX}) - V(R_g - \text{XH})$ 的值和文献报道值分别相差 0.046, 4.406 cm^{-1} . 与 He-HF, He-HCl 系统相比, $\theta = 0^\circ$ 时, 势阱 V 变得更浅, 本文计算值为 -23.7792 cm^{-1} , 深度明显小于 He-HF 系统 $\theta = 0^\circ$ 时的 -39.799 cm^{-1} , 也小于 He-HCl 系统 $\theta = 0^\circ$ 时的 -26.9148 cm^{-1} ; 不同于 $\theta = 0^\circ$, 当 $\theta = 180^\circ$ 时, 势阱 V 的深度进一步变深, 为 -28.8104 cm^{-1} , 明显大于 He-HCl 系统 $\theta = 180^\circ$ 时的 -26.7552 cm^{-1} , 也大于 He-HF 系统 $\theta = 180^\circ$ 时的 -20.988 cm^{-1} . 各种计算值总体都表现出对于 He-HBr 系统, $\theta = 180^\circ$ 的势阱深度明显高于 $\theta = 0^\circ$ 的势阱深度.

选用 Huxley 势函数对 He-HBr 径向系数点进行非线性最小二乘法拟合, 得到前 7 个径向系数 $V_n(R, r)$ ($n = 0, 1, 2, \dots, 6$) 随 R 的变化关系如图 10 所示.

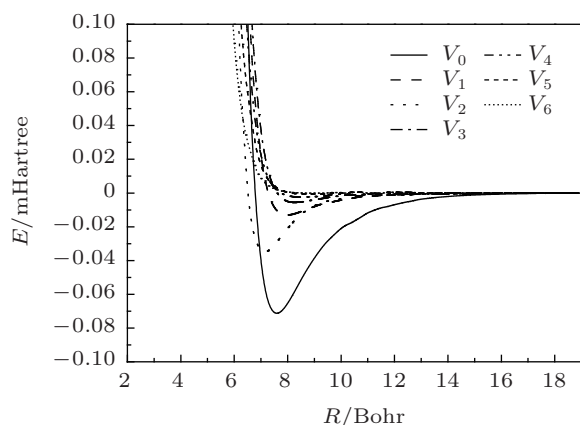


图 10 He-HBr 拟合势的前 7 个径向系数

因此, He 原子入射, 与卤族氢化物分子 (HF, HCl, HBr) 碰撞的相互作用势存在着这样的特点. 首先, 随着卤族原子半径的增大, 当 $\theta = 0^\circ$ 时, 也就是 He-HX 线型结构下 He-HF 的 $R = 6.05 \text{ Bohr}$, $V = -39.799 \text{ cm}^{-1}$; He-HCl 的 $R = 7.37 \text{ Bohr}$, $V = -26.9148 \text{ cm}^{-1}$; He-HBr 的 $R = 7.75 \text{ Bohr}$, $V = -23.7792 \text{ cm}^{-1}$. He-HX ($X = \text{F, Cl, Br}$) 的相互作用势最小值变浅, 并且势阱位置向远处移动. 而当 $\theta = 180^\circ$ 时, 也就是 He-XH 线型结构下 He-FH 的 $R = 5.67 \text{ Bohr}$, $V = -20.988 \text{ cm}^{-1}$; He-ClH 的 $R = 6.43 \text{ Bohr}$, $V = -26.7552 \text{ cm}^{-1}$; He-BrH 的 $R = 6.61 \text{ Bohr}$, $V = -28.8104 \text{ cm}^{-1}$. He-XH ($X = \text{F, Cl, Br}$) 的相互作用势最小值变深, 势阱位置也同时

向远处移动. 随着卤族原子半径变大, 反而表现出更多的球对称性, 在图 6, 图 8 和图 10 中通过展开势能表面, 对矩阵做变换, 得到径向系数, 可以明显看出 V_1, V_2, V_3, \dots 相对于 V_0 的贡献是在逐渐减小的. 这对理解激发态动力学的研究有着很重要的参考价值.

4 结论

本文通过 *ab initio*, 对 He-HF, He-HCl, He-HBr 分子间相互作用势进行了全面计算. 在展开势能表面, 对矩阵做变换, 得到各向异性势的径向系数 V_0, V_1, V_2, \dots . 采用 Huxley 势函数, 对 11 个方向的径向系数点做非线性最小二乘法拟合, 其函数形式对 He-HF, He-HCl, He-HBr 碰撞系统的势能面描述很好. 在入射原子能量分别为 $E = 87.9, 75, 75 \text{ meV}$ 时计算的总微分散射截面、弹性微分散射截面, 无论在衍射振荡位置还是在振荡幅度上都与实验测量值符合得比较好. 因此, 本文的拟合势能够较好地反映 He 原子与 HF, HCl, HBr 分子碰撞的相互作用特征.

1) 对于氦原子与卤族氢化物分子的相互作用势, 采用 QCISD(T) 方法、aug-cc-pVTZ 基组和 Boys 和 Bernardi 提出的 counterpoise method, 在计算的基础上消除基组重叠误差, 可以得到较为准确的相互作用势.

2) 随着卤族原子半径的增大, 当 $\theta = 0^\circ$ 时, 也就是 He-HX 线型结构下 He-HX ($X = \text{F, Cl, Br}$) 的相互作用势最小值变浅, 并且势阱位置向远处移动, 更多的是各向异性性质; 而当 $\theta = 180^\circ$ 时, 也就是 He-XH 线型结构下 He-XH ($X = \text{F, Cl, Br}$) 的相互作用势最小值变深, 势阱位置也同时向远处移动, 表现出更多的各向同性.

3) 每个系统在 T 型 $\theta = 90^\circ$ 结构下的势阱深度比线型结构 $\theta = 0^\circ$ 和 180° 下均要浅, 这是因为靶分子在垂直方向的电子密度比轴线方向大, 当分子间距一定时, T 型结构下的排斥作用更强.

4) 随着卤族原子半径变大, 也就是靶分子半径变大, 反而表现出更多的球对称性, 并且从各向异性势的径向系数, 可以明显看出 V_1, V_2, V_3, \dots 相对于 V_0 的贡献是在逐渐减小的. 这对理解激发态动力学的研究有着很重要的参考价值.

- [1] Meyer W J 1980 *Chem. Phys.* **73** 1880
- [2] Lique F 2009 *Chem. Phys. Lett.* **54** 471
- [3] Zolotoukhina T N, Kotake S 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 2855
- [4] Sun G H, Yang X D, Ma X W 2008 *J. Atom. Molec. Phys.* **25** 489 (in Chinese) [孙桂华, 杨向东, 马新文 2008 原子与分子物理学报 **25** 489]
- [5] Linghu R F, Xu M, Wang X L, Lü B, Yang X D 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2416 (in Chinese) [令狐荣锋, 徐梅, 王晓璐, 吕兵, 杨向东 2010 物理学报 **59** 2416]
- [6] Yu C R, Feng E Y 2006 *J. Atom. Molec. Phys.* **23** 166 (in Chinese) [余春日, 凤尔银 2006 原子与分子物理学报 **23** 166]
- [7] Yu C R, Huang S Z, Wang R K, Yang X D 2007 *J. Univ. Sci. Technol. China* **37** 255 (in Chinese) [余春日, 黄时中, 汪荣凯, 杨向东 2007 中国科学技术大学学报 **37** 255]
- [8] Yu C R, Wang R K, Zhang J, Yang X D 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 229 (in Chinese) [余春日, 汪荣凯, 张杰, 杨向东 2009 物理学报 **58** 229]
- [9] Murrell J N, Sorbie K S 1974 *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **70** 1552
- [10] Huxley P, Murrell J N 1983 *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **79** 323
- [11] Beneventi L, Casavecchia P, Volpi G G 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 5827
- [12] Moszynski R, de Weerd F, Groenenboom G C, van der Avoird A 1996 *Chem. Phys. Lett.* **263** 107
- [13] Moszynski R, Jeziorski B, van der Avoird A, Wormer P E S 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 2825
- [14] Partridge H, Stallcop J R, Levin E 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 6471
- [15] Zhang Y, Shi H Y 2002 *J. Molec. Struct. (Theochem)* **589-590** 89
- [16] Wang X L, Linghu R F, Wang R K, Ruan F M, Yang X D 2011 *J. Atom. Molec. Phys.* **28** 87 (in Chinese) [王晓璐, 令狐荣锋, 汪荣凯, 阮方明, 杨向东 2011 原子与分子物理学报 **28** 87]
- [17] Held W D, Piper E, Ringer G, Toennies J P 1980 *Chem. Phys. Lett.* **75** 260
- [18] Boys S F, Bernadi F 1970 *Mol. Phys.* **19** 533
- [19] Simon S, Duran M, Dannenberg J J 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 11024
- [20] Ramiłowski J A, Mikosz A A, Farrelly D, Fajín J L C, Fernández B 2007 *J. Phys. Chem. A* **111** 12275
- [21] Zhang Y, Shi H Y, Wang W Z 2001 *Chin. J. Chem. Phys.* **17** 1013 (in Chinese) [张愚, 史鸿运, 王伟周 2001 物理化学学报 **17** 1013]
- [22] Moszynski R, Wormer P E S, Jeziorski B, van der Avoird A 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 2811
- [23] Murrell J N, Sorbie K S 1983 *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **79** 323
- [24] Thuis H H W, Stolte S, Reuss J 1980 *Chem. Phys.* **52** 211
- [25] Huxley P, Knowels P B, Murrell J N, Watts J D 1984 *J. Chem. Soc. Faraday II* **80** 1349
- [26] Fajín J L C, Fernández B 2006 *Chem. Phys. Lett.* **419** 55
- [27] Lovejoy C M, Nesbitt D J 1990 *J. Chem. Phys.* **93** 5387
- [28] 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]

Interactional potential of helium atom and hydrogen halide molecules*

Wang Xiao-Lu¹⁾ Linghu Rong-Feng²⁾ Song Xiao-Shu¹⁾ Lü Bing¹⁾
Yang Xiang-Dong³⁾†

1) (*School of Physics and Electronic Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China*)

2) (*School of Physics and Electronic Science, Guizhou Normal College, Guiyang 550018, China*)

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

(Received 15 April 2013; revised manuscript received 15 May 2013)

Abstract

According to ab initio calculations, the differential scattering cross sections between He and HF, HCl, HBr are calculated and compared with experimental data. The results show that the calculation method can calculate comparatively accurate interactional potential. As halogen atom radius increases, at 0° , the minimum of interactional potential shallows, the position of potential well moves into the distance, and anisotropic property becomes prominent, while at 180° , the minimum of interactional potential deepens, the position of potential well moves into the distance, and the isotropic property becomes obvious. The potential well depth under T structure is larger than that of linear structure. With the increases of halogen atoms radius, a more spherical symmetry is exhibited, and it can be seen obviously that contributions of radial coefficients $V_0, V_1, V_2, V_3, \dots$ decrease gradually, which is important to understand the study of excited state dynamics.

Keywords: anisotropic potential, close-coupling approximation, differential scattering cross section

PACS: 31.15.A–, 31.15.–p, 34.20.Gj

DOI: 10.7498/aps.62.163101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11264008), the Science Technology Foundation of Guizhou Province, China (Grant Nos.[2012]2285, [2009]06, [2013]2242), and the Scientific Research Foundation for Doctors of Guizhou Normal University, China.

† Corresponding author. E-mail: boboli2800@163.com