

激发态 Li 原子和基态 Ar 原子的相互作用势及低能弹性碰撞

韩亚楠 蒋刚 范全平 高玉峰 杜际广

Elastic collisions between excited-state Li and ground-state Ar atoms at low temperature and analytic potential energy function and molecular constants of the LiAr ( $A^2\Pi$ ) radical

Han Ya-Nan Jiang Gang Fan Quan-Ping Gao Yu-Feng Du Ji-Guang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 043401 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.043401

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.043401>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I4>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

SiC/C 界面辐照性能的分子动力学研究

Molecular dynamics study of cascade damage at SiC/C interface

物理学报.2014, 63(15): 153402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.153402>

SO<sup>+</sup> 离子  $b^4\Sigma^-$  态光谱常数和分子常数研究

Investigations on spectroscopic parameters and molecular constants of SO<sup>+</sup> ( $b^4\Sigma^-$ ) cation

物理学报.2012, 61(24): 243102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.243102>

BF 自由基  $X^1\Sigma^+$  和  $a^3\Pi$  态光谱常数和分子常数研究

Spectroscopic parameters and molecular constants of  $X^1\Sigma^+$  and  $a^3\Pi$  electronic states of BF radical

物理学报.2012, 61(9): 093105 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.093105>

运用球高斯分布极化势研究低能电子与 H<sub>2</sub> 分子碰撞的振动激发动量迁移散射截面

Momentum transfer cross sections of low-energy electron scattering from H<sub>2</sub> molecule with the polarization potential using the distributed spherical Gaussian model

物理学报.2011, 60(2): 023401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.023401>

# 激发态Li原子和基态Ar原子的相互作用势及 低能弹性碰撞

韩亚楠 蒋刚<sup>†</sup> 范全平 高玉峰 杜际广

(四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065)

(四川大学高能量密度物理及技术教育部重点实验室, 成都 610065)

(2014年7月31日收到; 2014年9月21日收到修改稿)

在MRCI+Q/ang-cc-PCVQZ+DK理论上对LiAr第一激发态( $A^2\Pi$ )的势能曲线进行了理论计算, 采用HFD(Hartree-Fock dispersion)解析势能函数对得到的势能曲线进行拟合, 并得到了相应的光谱常数, 计算结果与实验值和大部分理论计算值符合得很好. 通过求解核运动的薛定谔方程完整地获得了每个电子态下 $J=0$ 时的振动能级 $E_v$ 、转动惯量 $B_v$ 和6个离心畸变常数( $D_v, H_v, L_v, M_v, N_v, O_v$ ). 然后采用分波法研究了低温及极低温下激发态Li原子和基态Ar原子沿LiAr相互作用势的弹性碰撞, 在 $1.0 \times 10^{-12}$ — $3.45 \times 10^{-6}$  eV碰撞能区内通过数值计算得到了这一弹性碰撞的总截面和各分波截面, 讨论了各分波截面对总截面的影响. 结果表明: 在入射能量低于 $10^{-9}$  eV时弹性散射的总截面值很大且几乎为一常数, 总弹性截面的形状主要由s分波决定, 但是随着碰撞能量的增加, s分波对总截面的贡献不断减少, 高阶分波对散射截面的贡献逐渐增大.

**关键词:** 相互作用势, 光谱常数, 总截面, 分波截面

**PACS:** 34.20.-b, 34.80.Bm, 31.15.vn

**DOI:** 10.7498/aps.64.043401

## 1 引言

自19世纪60年代以来, 碱金属原子与稀有气体原子的相互作用在实验和理论的研究方面取得了显著的成果<sup>[1-5]</sup>. 由于碱金属-惰性气体形成的准分子模型比较简单, 便于量子力学计算, 因此通常被作为典型模型来分析碰撞过程中的谱线增宽、淬灭和电子能量转移等, 并且为当前的分子束技术和原子的激光冷却与陷阱的发展提供了许多数据<sup>[6]</sup>. 激发态分子特性及其势能函数是研究原子分子碰撞和分子反应动力学的基础, 也是研究分子稳定性的依据, 在辐射化学、光谱学以及激光等方面有着广泛的应用<sup>[7]</sup>. 因此, 人们对LiAr分子第一激发态开展了大量的理论和实验研究<sup>[8-17]</sup>, 但这些研究仅局限于离解能、平衡核间距和谐振频率, 对低温及极低温下的弹性碰撞截面<sup>[18,19]</sup>的研究暂

未见报道.

本文首先采用Molpro2009从头计算程序计算了LiAr分子第一激发态 $A^2\Pi$ 的势能曲线, 得到了 $A^2\Pi$ 态的理论光谱数据, 并与已有的理论值和实验值进行了比较. 在此基础上我们研究了激发态Li原子和基态Ar原子沿LiAr( $A^2\Pi$ )分子相互作用势发生的低能弹性碰撞, 并获得了低温及极低温下Li原子与Ar原子的弹性碰撞的总截面和各分波截面.

## 2 Li原子与Ar原子之间的碰撞核函数

本文首先采用Hartree-Fock (HF)自洽场方法获得了LiAr分子基态的分子轨道. 为了确保在随后的计算中分子轨道的准确性, 以HF波函数作为初始波函数, 采用完全活性空间自洽场(CASSCF)

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: [gjiang@scu.edu.cn](mailto:gjiang@scu.edu.cn)

方法对波函数进行了优化. 然后利用优化好的 CASSCF 波函数进行 MRCI<sup>[1]</sup> 的计算, 得到分子体系的动力学相关效应, 计算中还考虑了 Davidson(+Q)<sup>[2]</sup> 修正. 在 MRCI 计算中, 结合 aug-cc-PCVDZ, aug-cc-PCVQZ 和 aug-cc-PCVTZ 三个不同的芯价相关基组<sup>[3,4]</sup>, 对核间距在 1.5—100 Å 范围内的 LiAr 第一激发态 (A<sup>2</sup>Π) 进行单点能的计算, 并拟合出离解能  $D_e$  和平衡核间距  $R_e$ , 结果见表 1. 从表 1 可以看出, 在 ang-cc-PCVQZ 基组下, 第一激发态的光谱常数更接近实验值, 最终选择 ang-cc-PCVQZ 基组对第一激发态进行描述.

表 1 不同的相关一致基组下 LiAr 激发态 A<sup>2</sup>Π 的光谱常数的比较

	$D_e/\text{cm}^{-1}$	$R_e/\text{Å}$
aug-cc-PCVDZ 基组	555.46	2.7155
ang-cc-PCVTZ 基组	783.10	2.5950
ang-cc-PCVQZ 基组	802.90	2.5842
实验结果 <sup>[8]</sup>	810	3.18
实验结果 <sup>[9]</sup>	925(40)	2.48(6)
实验结果 <sup>[10]</sup>	957(30)	2.50(8)

高精度的势能曲线计算必须考虑相对论效应, 为评价相对论效应对 LiAr 分子 A<sup>2</sup>Π 态光谱常数的影响. 在计算使用的条件 (闭壳层轨道数、活化轨道数以及计算位置等) 与 aug-cc-PCVQZ 基组完全相同的情况下, 本文借助 Douglas-Kroll-Hess 单电子积分获得了标量相对论效应. 在核间距为 1.5—100 Å 范围内, 首先利用 aug-cc-PCVTZ-DK 基组得到的能量值减去在 aug-cc-PCVTZ 基组下的能量值, 即获得能量的相对论修正值; 再将此修正值加到 aug-cc-PCVQZ 基组的能量计算结果中, 进而获得经标量相对论修正的能量值; 然后利用

LEVEL 程序对所得单点能进行拟合, 得到了光谱常数, 列于表 2. 最后使用能描述弱结合分子特征的 HFD (Hartree-Fock dispersion) 函数<sup>[11,12]</sup> 进行解析拟合 (函数形式如下式所示), 拟合所得的图形如图 1 所示.

$$U(r) = A \exp(-br + cr^2) - F(r) \left( \frac{C_6}{r^6} + \frac{C_8}{r^8} + \frac{C_{10}}{r^{10}} \right) + T_D, \quad (1)$$

$$F(r) = \begin{cases} \exp(-(R_C/r - 1)^2) & (r \leq R_C), \\ 1 & (r > R_C), \end{cases} \quad (2)$$

其中,  $U(r)$  为 Li 原子和 Ar 原子的相互作用势;  $r$  为 Li 原子和 Ar 原子的核间距;  $C_6, C_8, C_{10}$  为长程色散系数;  $A, b, c, p, R_C$  和  $T_D$  为拟合参数 (各参数数值见表 3). 该函数不仅在吸引支和排斥支优于其他势能函数, 而且在长程 van der Waals 区域具有正确的渐近性质, 并且该函数可适用于 van der Waals 分子和具有束缚态的双原子分子势能曲线的表达.

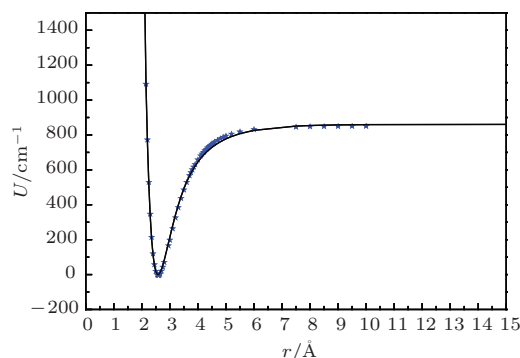


图 1 LiAr 的第一激发态的 A<sup>2</sup>Π 势能曲线

表 2 标量相对论修正对 LiAr 的第一激发态 A<sup>2</sup>Π 光谱常数的影响

$D_e/\text{cm}^{-1}$	$R_e/\text{Å}$	$\omega_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega_e x_e/\text{cm}^{-1}$	$B_e/\text{cm}^{-1}$	$T_e/\text{cm}^{-1}$	数据来源
802.90	2.5824	152.02	7.325	0.42	-0.0788	PW(MRCI+Q)
856.08	2.5780	153.62	7.1313	0.4255	-0.3680	PW(MRCI+Q+DK)
810	3.18	—	—	—	—	实验结果 <sup>[7]</sup>
925(40)	2.48(6)	—	—	—	—	实验结果 <sup>[8]</sup>
957(30)	2.50(8)	196.9	—	—	—	实验结果 <sup>[9]</sup>
811	2.5813	169	-11.5	—	—	理论结果 <sup>[13]</sup>
640	2.59	148	9.9	—	—	理论结果 <sup>[14]</sup>
418	2.73	161.6	15.0	—	—	理论结果 <sup>[15]</sup>
697	2.59	212	—	—	—	理论结果 <sup>[2]</sup>
966	2.64	161.7	—	—	—	理论结果 <sup>[16]</sup>

表3 LiAr 第一激发态 A<sup>2</sup>Π 的 HFD 势能函数参数

$T_D/\text{cm}^{-1}$	$A/\text{cm}^{-1}$	$b/\text{Å}^{-1}$	$C_6/\text{cm}^{-1}\text{Å}^6$	$C_8/\text{cm}^{-1}\text{Å}^8$	$C_{10}/\text{cm}^{-1}\text{Å}^{10}$	$R_C/\text{Å}$
851.524	5297600	3.1431	982950	$-1.9501 \times 10^6$	$1.6202 \times 10^6$	2.7813

从表2可以看出, 对于LiAr第一激发态的 $D_e$ 和 $R_e$ 有三组实验值. 1975年, Scheeps等<sup>[8]</sup>的实验中 $D_e$ 和 $R_e$ 的值为 $811\text{ cm}^{-1}$ 和 $3.18\text{ Å}$ ; Brühl和Zimmermann<sup>[9]</sup>在1995年的实验中得出 $D_e$ 和 $R_e$ 的值为 $925\text{ cm}^{-1} \pm 40\text{ cm}^{-1}$ 和 $2.48\text{ Å} \pm 0.06\text{ Å}$ ; 他们在2001年的实验中得出 $D_e$ 和 $R_e$ 的值为 $957\text{ cm}^{-1} \pm 30\text{ cm}^{-1}$ 和 $2.50\text{ Å} \pm 0.08\text{ Å}$ . 通过比较实验值发现,  $D_e$ 和 $R_e$ 的值在实验中相差比较大, 因此实验中精确得出它们的值是比较困难的. 在理论上, Sohlberg和Yarkony<sup>[14]</sup>计算得出 $D_e$ 和 $R_e$ 的值为 $640\text{ cm}^{-1}$ 和 $2.59\text{ Å}$ ; Sadlej和Edwards<sup>[13]</sup>利用CASCF方法计算得出 $D_e$ 和 $R_e$ 的值为 $811\text{ cm}^{-1}$ 和 $2.59\text{ Å}$ . 从表4可以看出, 用不同的理论方法计算 $D_e$ 和 $R_e$ 的值同样相差比较大, 本文在MRCI + Q/ang-cc-PCVTZ + DK理论水平下得到的 $D_e$ 和 $R_e$ 分别为 $856.08\text{ cm}^{-1}$ 和 $2.5780\text{ Å}$ , 通过对比发现, 本文考虑标量相对论效应所得的结果更接近2001年的实验值. 因此可以说明标量相对论效应对LiAr这样的小分子影响比较大, 特别是对离解能 $D_e$ 的影响.

关于LiAr第一激发态的光谱常数的理论计算已有很多, 但是他们只计算了离解能 $D_e$ , 平衡核间距 $R_e$ , 谐振频率 $\omega_e$ 和非谐振频率 $\omega_e\chi_e$ , 而本文还计算了刚性转动因子 $B_e$ 和绝热跃迁能 $T_e$ . 此外, 本文拟合出 $J = 0$ 时前13个振动能级, 并且得到了振动能级 $E_v$ 随振动量子数 $v$ 的变化(图2). 从图2所示曲线的变化趋势可以明显看出, 振动能量的变化并不是线性增长的, 这正是非谐振子所描述的振动能级不是等间距的具体表现, 而且它们的间距随着 $v$ 的增大而缓慢减小. Brühl和Zimmermann<sup>[10]</sup>在实验中观察到 $v = 5$ 到 $v = 10$ 的振动能级间隔分别为 $65.6, 51.4, 39.0, 28.4, 19.3\text{ cm}^{-1}$ . 在理论方面, Kerkines和Mavridis<sup>[17]</sup>在RCCSD(T)/aug-cc-p(C) V6Z下获得的相应振动能级间隔( $6 \leftarrow 5, 7 \leftarrow 6, 8 \leftarrow 7, 9 \leftarrow 8, 10 \leftarrow 9$ )分别为 $64.0, 49.8, 37.6, 27.0, 18.0\text{ cm}^{-1}$ . 本文在MRCI+Q/ang-cc-PCVTZ+DK理论上计算得到的相应振动能级间隔分别为 $60.56, 47.69, 37.01, 28.19, 20.71\text{ cm}^{-1}$ , 可以看出本文计算得到的振动能级与已有的实验结果和理论结果基本一

表4 MRCI+Q/ang-cc-PCVTZ+DK理论水平下LiAr(A<sup>2</sup>Π)的转动常数、离心畸变常数和振动能级

$v$	$B_v$	$D_v/10^{-5}$	$H_v/10^{-10}$	$L_v/10^{-14}$	$M_v/10^{-17}$	$N_v/10^{-21}$	$O_v/10^{-25}$	$E_v/\text{cm}^{-1}$
0	0.413	1.1513	-6.114	-8.047	-1.372	-2.718	-5.9344	81.518
1	0.387	1.3215	-9.214	-15.16	-3.214	-7.876	-21.092	230.59
2	0.360	1.5401	-14.005	-28.33	-7.166	-20.15	-61.37	360.29
3	0.331	1.8161	-20.68	-47.76	-14.04	-48.97	-184.111	470.99
4	0.301	2.1317	-29.48	-80.83	-27.19	-103.59	-452.562	563.45
5	0.270	2.4804	-40.07	-125.2	-49.48	-211.3	-955.09	639.04
6	0.239	2.8335	-51.52	-174.7	-81.12	-472.1	-2793	699.60
7	0.209	3.1596	-65.47	-271.21	-153.39	-1133.3	-9443.41	747.29
8	0.180	3.5040	-89.12	-507.1	-378.48	-3337.1	-35304.9	784.30
9	0.153	3.9851	-137.6	-1090.6	-1080.4	-11408.6	-142483	812.49
10	0.126	4.7412	-230.8	-2515.1	-3830.16	-63264.1	-983602	833.20
11	0.099	5.9639	-420.2	-3462.8	10311.1	883693	35556593	847.42
12	0.073	4.4860	1247.6	40384.2	-47934.7	-3388266	73668991	856.08

致, 与文献 [17] 理论结果的差值分别为 3.44, 2.11, 0.59, 1.19, 2.71  $\text{cm}^{-1}$ . 同时得到了  $J = 0$  时前 13 个振动量子数所对应的转动常数和离心畸变常数, 见表 4.

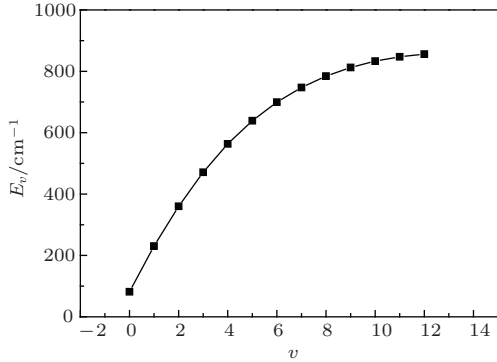


图2 LiAr 的第一激发态的  $A^2\Pi$  振动能级随振动量子数的变化

### 3 分波法求散射截面理论

在质心坐标系下, Li 原子与 Ar 原子之间的弹性碰撞满足薛定谔方程 [20]:

$$\frac{du_l(r)}{dr^2} + \left[ k^2 - V(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] u_l(r) = 0, \quad (3)$$

式中波数  $k$  满足  $k^2 = \frac{2\mu E}{\hbar^2}$ , 其中,  $E$  为入射能量,  $\mu$  是约化质量;  $V(r) = \frac{2\mu}{\hbar^2} U(r)$ .

当  $r \rightarrow \infty$  时, 方程 (3) 的近似解为

$$u_l(r) \sim A_l (j_l(kr) - \tan \delta_l n_l(kr)), \quad (4)$$

式中,  $A_l$  为归一化常数;  $j_l(kr)$  和  $n_l(kr)$  分别为球 Bessel 函数和球 Neumann 函数;  $\delta_l$  是入射波经散射后第  $l$  个分波的相移. (4) 式可改写为

$$u_l(r) \rightarrow A_l \sin \left( kr - \frac{1}{2} l\pi + \delta_l \right). \quad (5)$$

由分波法散射理论可知, 微分散射截面为

$$q(\theta) = |f(\theta)|^2 = \left| \frac{1}{k} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) P_l(\cos \theta) e^{i\delta_l} \sin \delta_l \right|^2, \quad (6)$$

总散射截面为

$$Q = \int q(\theta) d\Omega = 2\pi \int q(\theta) \sin \theta d\theta = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l = \sum_{l=0}^{\infty} Q_l, \quad (7)$$

第  $l$  分波的散射截面为 [21,22]

$$Q_l = \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \sin^2 \delta_l. \quad (8)$$

从 (7) 式可以看出, 求散射截面的问题归结于求相移  $\delta_l$ , 而相移  $\delta_l$  的获得需解出径向方程 (5). 在  $r \rightarrow \infty$  时,  $U(r)$  趋近于零, 所以可以忽略势场的影响, 则由 (5) 式可以得到波函数为

$$u_l(r) = A_l (\cos \delta_l \hat{j}_l(kr) - \sin \delta_l \hat{n}_l(kr)), \quad (9)$$

其中,  $\hat{j}_l(kr)$  和  $\hat{n}_l(kr)$  为 Ricatti-Bessel 函数, 两者与函数  $j_l(kr)$ ,  $n_l(kr)$  的关系为  $\hat{j}_l(kr) = kr j_l(kr)$ ,  $\hat{n}_l(kr) = kr n_l(kr)$ . 本文利用可变相移法得到相移函数所满足的方程为

$$\frac{d\delta_l(r)}{dr} = - \frac{V(r)}{k} (\cos \delta_l(r) \hat{j}_l(kr) - \sin \delta_l(r) \hat{n}_l(kr))^2, \quad (10)$$

这是一个非线性一阶微分方程, 采用数值的方法求解该方程, 目的是求其在无穷远处的解, 即得到该分波的相移. 初值条件是  $\delta_l(r)|_{r=0} = 0$ , 同时当  $r$  超过 100 Å 时两个原子的长程相互作用可忽略不计, 即  $r = 100$  Å 时相移的取值可作为无穷远处  $\delta_l$  的值, 从而确定相移  $\delta_l$  值. 将  $\delta_l$  代入 (7) 式可求出总的散射截面  $Q$ , 将  $\delta_l$  代入 (8) 式可求出各个分波的截面, 进而计算出各个入射能量对应的总的散射截面和各个分波的散射截面.

### 4 弹性散射截面

基于精确的激发态 Li 原子与基态 Ar 原子之间的相互作用势, 系统地研究了低温和极低温下 Li 原子与 Ar 原子的弹性碰撞特性. 先利用龙格-库塔算法求解方程 (10), 获得激发态 Li 原子与基态 Ar 原子弹性碰撞时各分波的相移, 再利用 (7) 和 (8) 式算出总弹性截面和各分波的弹性截面. 在碰撞能量  $1.0 \times 10^{-12}$ — $3.45 \times 10^{-6}$  eV 范围内得到总弹性截面和各分波的弹性截面.

在极低温下, 激发态 Li 原子与基态 Ar 原子沿 LiAr( $A^2\Pi$ ) 分子相互作用势弹性碰撞时的总弹性截面和  $s$  分波的弹性截面随入射能量的变化见图 3. 在碰撞能量低于  $10^{-9}$  eV 时, 总截面基本为一常数, 并且只有  $s$  分波散射. 这主要是因为对于低能散射, 入射粒子的平动能极低, 离心势垒 (阻止原子间碰撞, 尤其阻止原子间各向异性的散射) 的



高度远大于碰撞粒子的能量, 各向异性的高阶分波散射全部消失, 只剩下s分波. 随着入射粒子能量的增加, 散射总截面变得越来越小, 这是因为入射粒子Li原子与作为靶的Ar原子弹性碰撞时, 受到LiAr分子势场的影响. 入射能量比较低时, 入射粒子Li原子受分子势场的作用比较强, 对应的散射概率相对较大; 当入射能量增大时, 散射概率变小, 散射截面也随之变小. 对于s分波, 随着入射能量的增加, 散射截面逐渐变小, 并且在  $7.16 \times 10^{-7}$  eV 处存在一明显的势形共振, 原因是在入射粒子某些能量  $E_K$  处, 激发态Li原子与基态Ar原子系统构成准束缚态(准分子的激发态是束缚态), 入射粒子Li被俘获而处于亚稳定态, 这种准束缚态的存在是导致散射截面突然增大的直接原因.

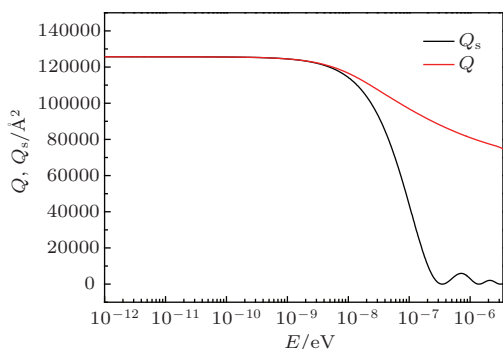


图3 (网刊彩色) 激发态Li原子和基态Ar原子沿LiAr(A<sup>2</sup>Π)分子相互作用势弹性碰撞时的总弹性截面Q和s分波的弹性截面Q<sub>s</sub>随入射能量E的变化

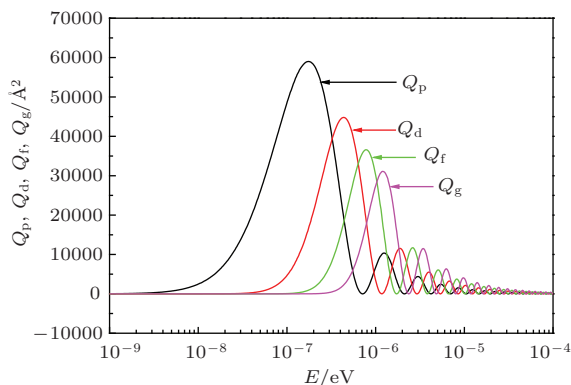


图4 (网刊彩色) 激发态Li原子和Ar原子沿LiAr(A<sup>2</sup>Π)分子相互作用势弹性碰撞时p, d, f, g分波的弹性截面(Q<sub>p</sub>, Q<sub>d</sub>, Q<sub>f</sub>, Q<sub>g</sub>)随入射能量的变化

随碰撞能量的增加, s分波对总截面的贡献不断减少, 高阶分波散射截面逐渐增大, 分波收敛所需要的总角动量子数随入射能量的增加而增多. 此时, 散射截面有许多峰出现. 从图4、图5和图6可以很清楚地看出, 随碰撞能量的增加, 高阶

分波弹性截面峰值位置依次向右移动, 弹性碰撞分波截面的尾部效应非常明显, 且随着波数的增加, 尾部效应更加明显(尾部效应是指入射粒子的角动量大到粒子在经典散射情形下已不可能与散射势场发生作用时, 由于量子效应, 粒子仍受到势场的散射, 在图中表现为分波截面出现一个最大值后又出现了一个较小的极大值).

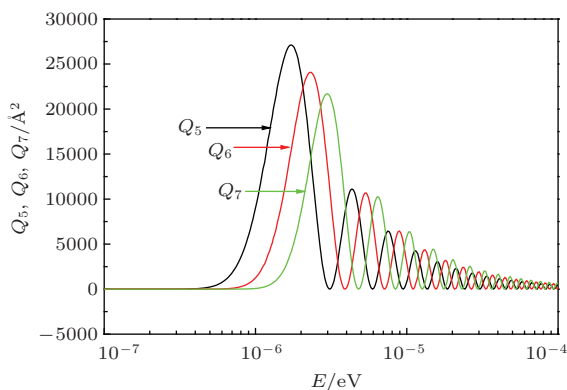


图5 (网刊彩色) 激发态Li原子和Ar原子沿LiAr(A<sup>2</sup>Π)分子相互作用势弹性碰撞时5, 6, 7分波的弹性截面(Q<sub>5</sub>, Q<sub>6</sub>, Q<sub>7</sub>)随入射能量的变化

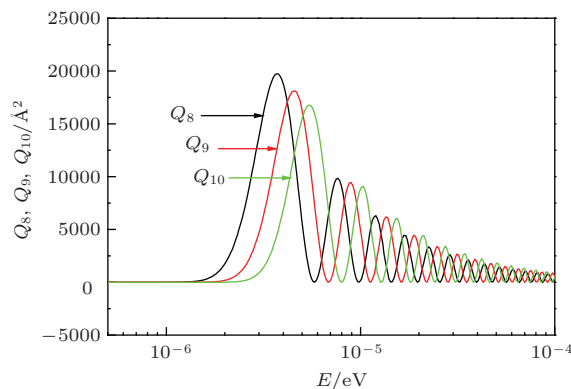


图6 (网刊彩色) 激发态Li原子和Ar原子沿LiAr(A<sup>2</sup>Π)分子相互作用势弹性碰撞时8, 9, 10分波的弹性截面(Q<sub>8</sub>, Q<sub>9</sub>, Q<sub>10</sub>)随入射能量的变化

## 5 结 论

针对碱金属原子Li与惰性气体Ar的碰撞过程, 本文开展了激发态Li原子与基态Ar原子的相互作用势和弹性碰撞截面的理论计算. 为了获得激发态Li原子与基态Ar原子碰撞时的相互作用势, 本文利用MRCI方法和相关一致极化芯价相关基组aug-cc-PCVQZ, 在1.5—100 Å的核间距范围内计算了LiAr分子第一激发态的势能曲线. 为提高势能曲线的计算精度, 计算中还考虑了Davidson修正、标量相对论修正. 利用得到的势能曲线, 拟

合出了各种情况下的光谱常数, 并进行了详细的讨论. 结果表明: 在MRCI + Q/ang-cc-PCVQZ + DK理论上获得的LiAr分子的大部分光谱常数与实验值符合得很好. 利用上述相互作用势, 通过求解一维核运动薛定谔方程, 计算得到LiAr分子第一激发态的所有搜索到的振动能级、转动常数和前六个离心畸变常数, 并且分析了振动能级  $E_v$  随振动量子数  $v$  的变化规律. 最后利用HFD函数拟合出LiAr分子的解析表达式, 利用拟合势, 通过可变相移法计算出LiAr体系的散射总截面和各分波截面, 并讨论了各分波截面对总截面的贡献. 本文利用分波法(考虑前11个分波)得到了LiAr第一激发态  $A^2\Pi$  的弹性散射截面. 计算表明: 当入射能量低于  $10^{-9}$  eV, 总的散射截面主要由s分波截面决定, 当入射能量大于  $10^{-9}$  eV时, 总的散射截面是由其他分波截面叠加确定的. 同时也表明, 随着入射能量的增加, 对总截面贡献的分波数逐渐增多, 并且在  $1.0 \times 10^{-12}$ — $3.45 \times 10^{-6}$  eV 碰撞能区内只有前11个分波对总截面有贡献.

## 参考文献

- [1] Park S J, Lee Y S, Jeung G H 1997 *Chem. Phys. Lett.* **277** 208
- [2] Park S J, Lee Y S, Jeung G H 2000 *Chem. Phys. Lett.* **325** 678
- [3] Kerkines I S K, Mavridis A 2000 *J. Phys. Chem. A* **104** 408
- [4] Kerkines I S K, Mavridis A 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 1983
- [5] Galbis E, Douady J, Jacquet E, Giglio E, Gervais B 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 014314
- [6] Thorsheim H R, Weiner J, Julienne P S 1987 *Phys. Rev. Lett.* **58** 2420
- [7] Liu Y J, Huang M B, Zhou X G, Li Q X, Yu S 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 6573
- [8] Scheps R, Ottinger C, York G, Gallagher A 1975 *J. Chem. Phys.* **63** 2581
- [9] Brühl R, Zimmermann D 1995 *Chem. Phys. Lett.* **233** 455
- [10] Brühl R, Zimmermann D 2001 *J. Chem. Phys.* **114** 3035
- [11] Douketis C, Scoles G, Marchetti S, Zen M, Thakkar A J 1982 *J. Chem. Phys.* **76** 3057
- [12] Ahlrichs R, Penco R, Scoles G 1977 *Chem. Phys.* **19** 119
- [13] Sadlej J, Edwards W D 1995 *Int. J. Quantum Chem.* **53** 607
- [14] Sohlberg K, Yarkony D R 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 7690
- [15] Gu J, Hirsch G, Buenker R J, Petsalakis I D, Theodorakopoulos G, Huang M 1994 *Chem. Phys. Lett.* **230** 473
- [16] El Hadj Rhouma M B, Berriche H, Lakhdar Z B, Spiegelman F 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 1839
- [17] Kerkines S K, Mavridis A 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 9305
- [18] Shi D H, Zhang J P, Sun J F, Liu Y F, Zhu Z L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7646 (in Chinese) [施德恒, 张金平, 孙金峰, 刘玉芳, 朱遵略 2009 物理学报 **58** 7646]
- [19] Zhang J C, Zhu Z L, Sun J F 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 013401 (in Chinese) [张计才, 朱遵略, 孙金峰 2013 物理学报 **62** 013401]
- [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, Jamieson M J 1994 *Phys. Rev. A* **50** 399
- [22] Côté R, Dalgarno A 1994 *Phys. Rev. A* **50** 4827

# Elastic collisions between excited-state Li and ground-state Ar atoms at low temperature and analytic potential energy function and molecular constants of the LiAr ( $A^2\Pi$ ) radical

Han Ya-Nan Jiang Gang<sup>†</sup> Fan Quan-Ping Gao Yu-Feng Du Ji-Guang

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

(Key Laboratory of High Energy Density Physics and Technology of Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

( Received 31 July 2014; revised manuscript received 21 September 2014 )

## Abstract

The potential energy curve (PEC) for the first excited state ( $A^2\Pi$ ) of LiAr is calculated using the multireference configuration interaction method in combination with the basis set, ang-cc-PCVQZ. The Davidson correlation (+Q) and the scalar relativistic effect (+DK) are taken into account in the calculations. And PEC is fitted to analytical Hartree-Fock-dispersion potential function, thereby determining the spectroscopic parameters. These obtained parameters are in excellent agreement with the available experimental and theoretical values. By solving the radial Schrödinger equation of nuclear motion, the vibration levels, rotary inertia and six centrifugal distortion constants ( $D_v$ ,  $H_v$ ,  $L_v$ ,  $M_v$ ,  $N_v$ ,  $O_v$ ) are obtained for the first time. The elastic collisions between the excited-state Li and the ground-state Ar atoms are investigated at low and ultralow temperatures when the two atoms approach to each other along the LiAr ( $A^2\Pi$ ) interaction potential. The total and various partial-wave cross sections are calculated at energies from  $1.0 \times 10^{-12}$  to  $1.0 \times 10^{-3}$  eV by numerical calculation. The effect of each partial-wave cross section on the total elastic cross section is discussed carefully. The results show that the total elastic cross section is very large and almost constant at ultralow temperatures, and its shape is mainly dominated by the s-partial wave. But with the increase of collision energy, contribution of s-partial wave to the total cross section decreases and the contribution of higher-order partial wave to scattering cross section increases gradually.

**Keywords:** interaction potential, spectroscopic parameters, total cross section, partial-wave cross sections

**PACS:** 34.20.-b, 34.80.Bm, 31.15.vn

**DOI:** 10.7498/aps.64.043401

---

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [gjiang@scu.edu.cn](mailto:gjiang@scu.edu.cn)