

He-HBr 碰撞体系各向异性相互作用势 及微分散射截面的研究*

余春日^{1,2,4}, 黄时中², 汪荣凯^{3,4}, 杨向东⁴

(1. 安庆师范学院物理与电气工程学院, 安徽安庆 246011; 2. 安徽师范大学物理系, 安徽芜湖 241000;
3. 贵州师范大学理学院, 贵州贵阳 550001; 4. 四川大学原子与分子物理研究所, 四川成都 610065)

摘要:基于在 CCSD(T)/aug-cc-pVQZ 理论水平下计算的 He-HBr 相互作用能数据, 尝试用 Huxley 解析势函数构造了 He 原子与 HBr 分子相互作用的各向异性势模型; 然后采用精确的量子密耦方法计算了碰撞能量为 200 meV 时, He 原子和 HBr 分子碰撞的微分截面, 获得了该碰撞体系的弹性微分截面和态-态转动激发微分截面随散射角变化的规律. 研究表明: 构造的势模型较好地描写了 He-HBr 系统相互作用的各向异性特征, 对进一步研究原子与分子的相互作用有一定的参考价值.

关键词: Huxley 势模型; 密耦方法; 转动激发; 微分散射截面

中图分类号: O561.1 文献标识码: A

Study of the anisotropic interaction potential and differential scattering cross sections for He-HBr system

YU Chun-ri^{1,2,4}, HUANG Shi-zhong², WANG Rong-kai^{3,4}, YANG Xiang-dong⁴

(1. School of Physics and Electric Engineering, Anqing Teachers College, Anqing 246011, China;
2. Department of Physics, Anhui Normal University, Wuhu 241000, China;
3. School of Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, China;
4. Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: An anisotropic interaction potential model for He-HBr system was built by employing the Huxley analytic potential function to fit the interaction energy data, which were computed at the theoretical level of the single and double excitation coupled-cluster method with noniterative perturbation treatment of triple excitation CCSD (T). Calculations were performed using the augmented correlation-consistent polarized quadruple zeta basis set (aug-cc-pVQZ). The differential cross sections (DCS) for collisions between He atoms and HBr molecules at the incident energy of 200 meV were calculated by applying accurate quantum close-coupling method. The law of the elastic and state-to-state rotational-excitation DCS varying with scattering angle were obtained. The research shows that the new potential model is more capable of describing the anisotropic characteristics of the interaction of HBr with He. Thus, the results have some reference value for probing the interaction of atoms and molecules.

Key words: Huxley potential model; close-coupling method; rotational-excitation; differential scattering cross sections

* 收稿日期: 2005-11-30; 修回日期: 2006-09-02

基金项目: 国家自然科学基金(10676025, 10574096)和安徽省高等学校省级自然科学基金项目资助.

作者简介: 余春日, 男, 1965年生, 硕士/副教授. 研究方向: 原子与分子碰撞. E-mail: cryu@aqtc.edu.cn; cryu2@sina.com

通讯作者: 杨向东, 教授. E-mail: xdyang@scu.edu.cn

0 引言

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^[1,2],近年来,由于这些系统在化学激光等领域变得越来越重要,因此必须对它们的相互作用势进行更充分地研究. 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,从理论上研究惰性气体原子与卤化氢分子碰撞激发并给出规律性结论就显得尤为重要. 为探索惰性气体原子与卤化氢分子相互作用的本质,人们提出了多种相互作用势模型^[3~9]. 针对 He-HBr 系统, Held 等提出了 ESMSV 相互作用势^[3]; 孙桂华等在研究中发现这个相互作用势不是连续函数,而有两个断点区,为此增加了一个 Morse 形式的势能函数表达式^[9],并推广到氦原子与卤族元素氢化物分子相互作用系统. 然而, ESMSV 势模型是球对称形式,不能用于非弹性散射研究. 因此,如何从理论上提供一个既能准确描述系统相互作用各向异性特征、参数又容易确定的势能函数是深入研究 He-HBr 相互作用本质的关键.

本文根据在 CCSD(T)/aug-cc-pVQZ 理论水平下计算的 He-HBr 相互作用能的数据,用 Huxley 势函数^[10]形式构造了 He 原子与 HBr 分子相互作用各向异性的势模型;然后采用精确的量子密耦方法^[11]计算了碰撞能量在 200 meV 时,He 原子和 HBr 分子碰撞的态-态转动激发微分截面,总结了该碰撞体系非弹性转动激发微分截面的变化规律.

1 He-HBr 体系各向异性相互作用势

一般情况下,碰撞体系的相互作用势 $V(R, r, \theta)$ 可写成:

$$V(R, r, \theta) = \sum_n V_n(R, r) P_n(\cos\theta), \quad (1)$$

$$n = 0, 1, 2, \dots$$

其中, $V_n(R, r)$ 为径向势函数; $P_n(\cos\theta)$ 为 Legendre 函数; R 是从双原子分子(BC)质心到原子(A)的距离; r 为双原子分子的核间距,我们仅讨论转动激发,冻结其核间距,取在 CCSD(T) /aug-cc-pVQZ

下的优化值 $r = 0.1421 \text{ nm}$; θ 为原子相对于双原子分子的方向角,如图 1 所示. 我们取三项式来计算:

$$V(R, r, \theta) = V_0(R, r) + V_1(R, r) P_1(\cos\theta) + V_2(R, r) P_2(\cos\theta). \quad (2)$$

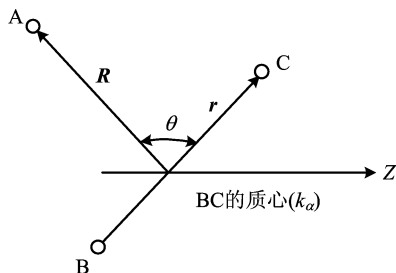


图 1 原子与双原子分子碰撞的几何图形

Fig. 1 Geometry of the scattering between an atom and a diatomic molecule

对于 He-HBr 碰撞体系,采用质心坐标系,取 θ 在 0° , 90° 和 180° 三个方向上的势来表示三个径向系数. 通过简单计算,得到三个径向系数为

$$V_0(R, r) = \frac{1}{6} [V(R, r, 0^\circ) + 4V(R, r, 90^\circ) + V(R, r, 180^\circ)], \quad (3)$$

$$V_1(R, r) = \frac{3}{6} [V(R, r, 0^\circ) - V(R, r, 180^\circ)], \quad (4)$$

$$V_2(R, r) = \frac{2}{6} [V(R, r, 0^\circ) - 2V(R, r, 90^\circ) + V(R, r, 180^\circ)]. \quad (5)$$

在 0° , 90° 和 180° 三个方向上的势均采用 Huxley 势函数形式拟合:

$$V(R) = A(1 + a_1 R + a_2 R^2 + a_3 R^3) \exp(-a_4 R) - \tanh(R - R_m/2) (C_6 R^{-6} + C_8 R^{-8} + C_{10} R^{-10}). \quad (6)$$

其中, R_m 是 He 原子到 HBr 分子质心的平衡核间距; C_6, C_8, C_{10} 为长程色散系数; A, a_1, a_2, a_3, a_4 是拟合参数.

2 计算结果与讨论

利用在 CCSD(T)/aug-cc-pVQZ 理论水平下计算的 He-HBr 相互作用能的数据^[12],进行非线性最小二乘法拟合,得到基态 ($X^1\Sigma^+$) He-HBr 体系在 $\theta = 0^\circ, 90^\circ, 180^\circ$ 三个方向上的势能曲线如图 2 所示;计算得到径向系数 $V_0(R, r)$, $V_1(R, r)$ 和 $V_2(R, r)$ 随 R 的变化关系曲线如图 3 所示,对应的势阱深度

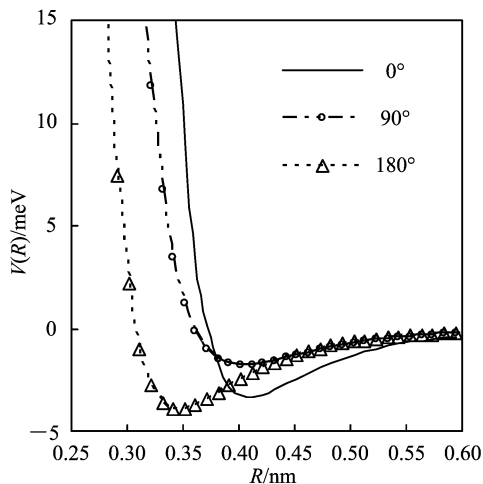


图 2 He-HBr 拟合势径向势能曲线
Fig. 2 Radial dependence of the fitted potential for He-HBr

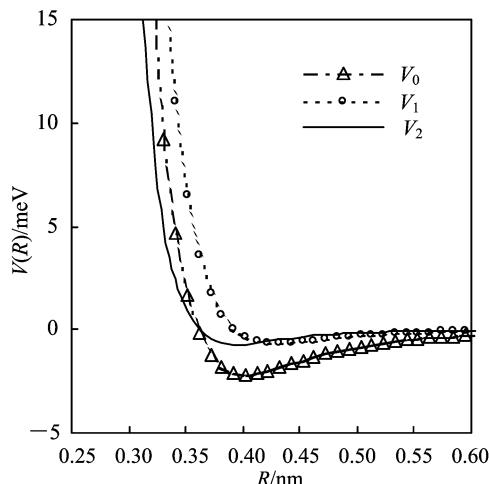


图 3 He-HBr 拟合势的径向系数
Fig. 3 Radial coefficients of the fitted potential surface for He-HBr

表 1 He-HBr 径向系数的拟合参数

Tab. 1 The fitted parameters of the selected radial coefficients for He-HBr

coefficient	R_m/nm	A/meV	a_1/nm^{-1}	a_2/nm^{-2}	a_3/nm^{-3}	a_4/nm^{-1}	$C_6/\text{eV} \cdot \text{nm}^6$	$C_8/\text{eV} \cdot \text{nm}^8$	$C_{10}/\text{eV} \cdot \text{nm}^{10}$
V_0	0.401	1.18E+4	-1 026.9	3 336	-8 720	30.3	9.74E-6	4.537E-7	2.582E-8
V_1	0.428	2.61E+7	-8.4	22	-20	27.4	9.74E-6	4.537E-7	2.582E-8
V_2	0.395	1.45E+4	-3 091.9	10 642	-28 510	33.1	9.74E-6	4.537E-7	2.582E-8

ϵ 分别为 2.16, 0.67, 0.73 meV. 拟合参数见表 1, 其中 C_6, C_8, C_{10} 分别是由 He-Kr 体系对应的色散系数乘以同一个常数后得到的^[3].

为了检验拟合势的可靠性, 我们把拟合势与 ESMSV 势^[3]作了比较, 由于 ESMSV 势能面是球对称的, 所以拟合势只取球对称项 V_0 , 如图 4 所示.

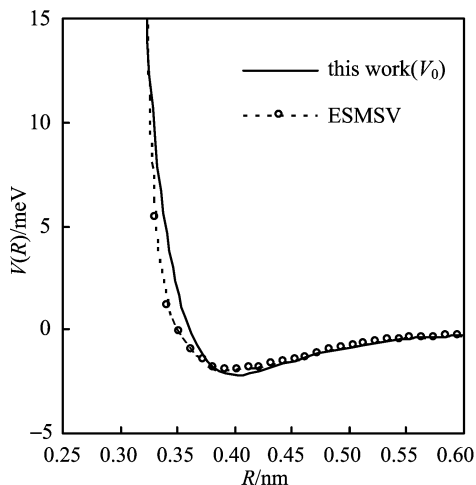


图 4 He-HBr 不同势能球对称部分的比较
Fig. 4 Comparison of the spherical symmetrical parts for different potentials of He-HBr

由图 4 可见, 二者在短程排斥部分差异较大, 但在长程部分符合较好. 拟合势的势阱位置 R_m 为 0.401 nm, ESMSV 势的势阱位置 R_m 为 0.400 nm; 拟合势的势阱深度 ϵ 为 2.16 meV, ESMSV 势的势阱深度 ϵ 为 1.90 meV; 拟合势的零点能位置 σ 为 0.360 nm, ESMSV 势的零点能位置 σ 为 0.350 nm. 到底哪一种势模型更接近体系相互作用的真实情况, 只有通过它去分析和计算一些可观测量之后才能知道.

考虑到零点能位置和势阱深度是影响微分截面振荡极值位置和振荡振幅的两个重要参数^[13], 我们采用量子密耦方法, 分别对拟合势和 ESMSV 势计算了入射能量为 75 meV 时 He 与 HBr 碰撞的总微分截面, 并与截面的实验结果^[3]进行比较, 如图 5 所示. 从图 5 可以清楚地看出: 我们构造的势和实验结果无论是在衍射振荡的位置上还是振荡幅度上都符合得较好. 显然, 从散射截面数据的角度看, 拟合势比 ESMSV 势更合理.

为了解 He-HBr 碰撞体系非弹性散射截面的规律, 我们用拟合势计算了该体系能量为 200 meV 时的弹性截面、非弹性截面和态-态微分截面, 其结果

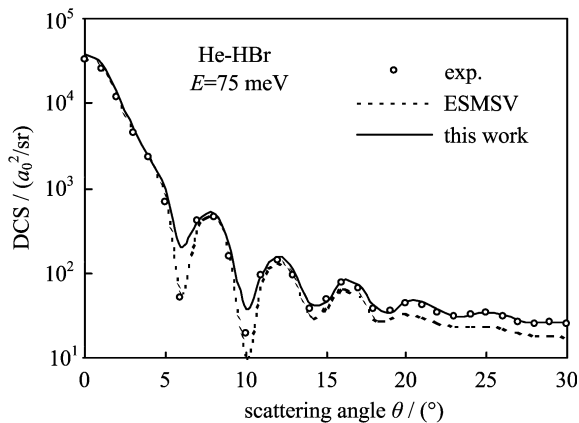


图 5 He-HBr 理论势的散射总微分截面
与实验数据的比较

Fig. 5 Comparison of the total DCS of theoretical potentials
with experimental data for the scattering of He-HBr

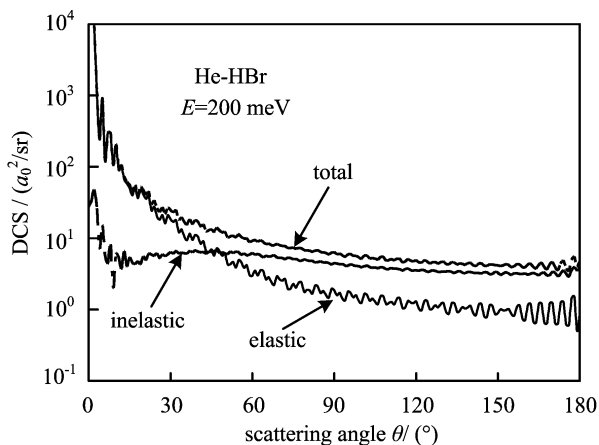
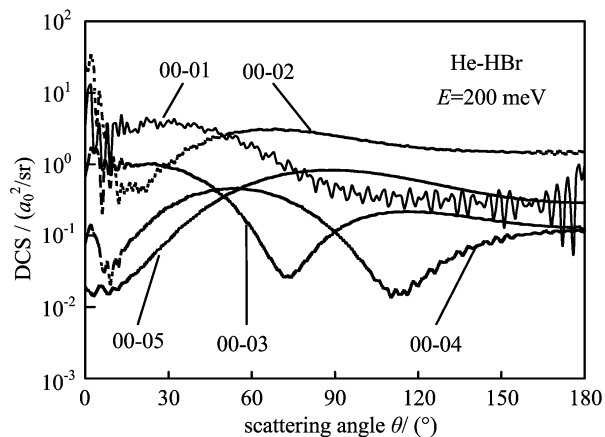


图 6 He-HBr 碰撞能量为 200 meV 时
弹性和非弹性微分截面的比较

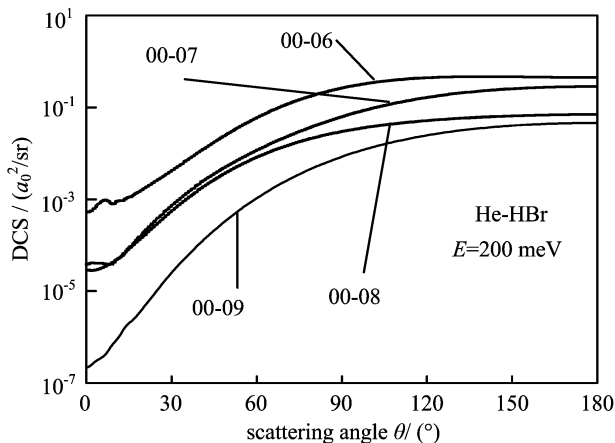
Fig. 6 Comparison of the elastic with inelastic DCS for
He-HBr at the collision energy of 200 meV

见图 6 和图 7. 从图 6 可以看出: 小角部分 ($\theta < 50^\circ$) 主要是弹性散射, 大角部分主要是非弹性散射. 但由于散射主要发生在小角部分, 总截面仍以弹性截面为主. 从图 7 各激发截面的数量级看出, 随着激发态的升高, 微分截面的数值逐渐减小, 即低激发态比高激发态更容易被激发; 另外, 激发态越高, 大角散射的几率越大, 即高激发态散射主要发生在大角部分.

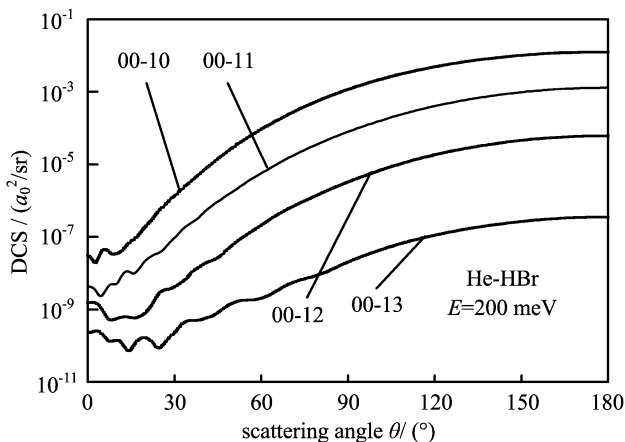
图 8 是不同能量下的总微分截面随散射角的变化曲线. 从图中可看出, 随着能量的升高, 微分截面的同一级极小值位置逐渐减小. 例如, 当能量 $E = 100, 150, 200$ meV 时, 截面的二级极小值分别出现在 $9^\circ, 7^\circ, 6^\circ$ 的位置. 这是势场对入射物质波的衍射现象.



(a)



(b)



(c)

图 7 碰撞能量为 200 meV 时 He-HBr 态-态
转动激发微分截面的比较

Fig. 7 Comparison of the state-to-state
rotational-excitation DCS for He-HBr
at the collision energy of 200 meV

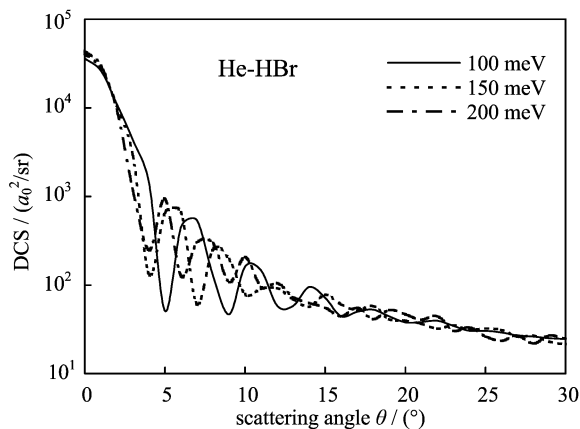


图 8 碰撞能量不同时 He-HBr 总微分散射截面的比较
Fig. 8 Comparison of the the total DCS for He-HBr at the different collision energies

3 结论

(I) 用拟合势计算出的 He-HBr 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:我们用 Huxley 势函数构造的 He-HBr 体系各向异性势是合理的。

(II) 弹性散射主要发生在小角部分,非弹性散射主要发生在大角部分。低激发态被激发的几率要远远大于高激发态被激发的几率;且激发态越高,大角散射的几率越大。

参考文献(References)

- [1] YANG C L, ZHU Z H. Theoretical calculation of pressure-broadened cross section for pure rotational dipole transition of HCl in Ar[J]. Acta Physica Sinica, 1999, 48(10): 1 852-1 857.
杨传路, 朱正和. Ar-HCl 转动跃迁光谱线压力加宽截面的理论计算[J]. 物理学报, 1999, 48(10): 1 852-1 857.
- [2] YU C R, HUANG S Z, FENG E Y, et al. Theoretical study of the anisotropic interaction potential and partial scattering cross sections for He-HCl system [J]. Acta Physica Sinica, 2006, 55(5): 2 215-2 220.
余春日, 黄时中, 凤尔银, 等. He-HCl 体系各向异性势及分波散射截面的理论研究[J]. 物理学报, 2006, 55(5): 2 215-2 220.
- [3] Held W D, Piper E, Ringer G, et al. Isotropic interaction potentials for He-HCl and He-HBr from differential scattering cross section measurements [J].

Chem. Phys. Lett., 1980, 75(2):260-263.

- [4] Battaglia F, Gianturco F A, Palma A. Differential cross sections for (*R*, *T*) energy transfer in He-HF collision, comparing theory with experiments [J]. J. Chem. Phys., 1984, 80 (10): 4 997-5 002.
- [5] Tang K T, Toennies J P. New combining rules for well parameters and shapes of the van der Waals potential of mixed rare gas systems [J]. Z. Phys. D, At. Mol. Clusters, 1986, 1(1): 91-101.
- [6] Collins L A, Lane N F. Quantum-mechanical calculations of rotational-excitation cross sections for HBr, DCl, DF, and HF in slow collisions with He[J]. Phys. Rev. A, 1976, 14 (3): 1 358-1 367.
- [7] Boughton C V, Miller R E, Vohralik P F, et al. The helium-hydrogen fluoride differential scattering cross-section [J]. Molecular Physics, 1986, 58 (4): 827-848.
- [8] Moszynski R, Wormer P E S, Jeziorski B, et al. Symmetry-adapted perturbation theory calculation of the He-HF intermolecular potential energy surface[J]. The Journal of Chemical Physics, 1994, 101(4): 2 811-2 824.
- [9] Sun G H, Yang X D, Zhu J, et al. The study of interaction potentials and differential cross sections for collisions between He atoms and hydrogen halide molecules [J]. Chinese Physics, 2002, 11(9): 910-914.
- [10] 朱正和, 俞华根. 分子结构与分子势能函数[M]. 北京: 科学出版社, 1997: 103.
- [11] Choi B H, Tang K T. Inelastic collisions between an atom and a diatomic molecule. I. Theoretical and numerical considerations for the close coupling approximation[J]. Journal of Chemical Physics, 1975, 63 (5): 1 775-1 782.
- [12] ZHANG Y, SHI H Y, WANG W Z. High level ab initio study of intermolecular potential for the Rg-HX (Rg=He, Ne; X=F, Cl, Br) complexes. III. He-HBr [J]. Acta Chimica Sinica, 2002, 60(6): 1 011-1 016.
张愚, 史鸿运, 王伟周. Rg-HX (Rg= He, Ne; X= F, Cl, Br) 分子间势的精确量子化学从头计算研究. III. 基态 He-HBr [J]. 化学学报, 2002, 60(6): 1 011-1 016.
- [13] SUN G H, JIANG D Q, FENG Y B, et al. The effect of the potential energy surfaces of the scattering cross section for He-N₂ [J]. Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics, 2000, 17(1): 97-101.
孙桂华, 蒋德琼, 冯一兵, 等. He-N₂ 势能表面对散射截面的影响[J]. 原子与分子物理学报, 2000, 17(1): 97-101.