第16卷第1期
1997年 1月

大 学 物 理
COLLEGE PHYSICS

Vol.16 No.1
Jan. 1997

双原子分子振动能级半量子化及量子理论的数值计算

张磬兰 王燕昌 张 亦
(宁夏大学物理系,宁夏银川 750021)

摘 要 利用半经典量子化理论和量子理论,分别采用 Lennard-Jones 势和 Morse 势,对双原子分子的振动能级给予了较为详细的数值计算.并将所得结果与部分实验数据进行比较,对双原子分子的振动能级作了较为详细的讨论.

关键词 量子论;振动能级
分类号 O 413.1

双原子分子由两个原子核和若干个电子组成.在这样的体系中,由于原子核的质量远大于电子的质量,在质心系中原子核运动速度远小于电子运动速度.这样可近似地将双原子分子原子核的运动和电子的运动分开来讨论:电子在相隔某一距离的两个原子核之间的运动(Born-Oppenheimer 近似);以及原子核受一个只依赖于两个原子核之间距离 r 的位势 $V(r)$ 支配(浸渐近似)的运动[1].分子的振动能级由原子核的运动所决定.通常,位势 $V(r)$ 的总体是长程吸引、短程排斥的作用位势.在简单情况下此位势取有心势场.

在本文的工作中,我们不计原子核和电子的自旋,对于位势 $V(r)$ 分别采用 Lennard-Jones[2]位势和 Morse[3]位势进行半量子化和量子理论的数值计算,得到各种模型和计算方法下的双原子分子振动能级并对结果进行讨论.

1 半量子化理论计算

在浸渐近似下,采用质心坐标系,双原子分子内两原子之间的相互作用由一个与时间无关的有心势场 $V(r)$ 来代替.$V(r)$ 决定了双原子分子的振动能级.在分子内,由于原子核的质量很大,使得原子核的运动接近于经典运动,从而可以用半量子理论讨论双原子分子的振动能级,即各个振动能级 E_n 的近似值通过考虑原子核在势场 $V(r)$ 中的经典运动,再应用"量子化规则"而得到.

受势场 $V(r)$ 约束的原子核经典运动总能量 E 是个常量.

$$E=\frac{p^2(r)}{2m}+V(r) \tag{1}$$

$$p(r)=\pm\sqrt{2m(E-V(r))} \tag{2}$$

式中 $p(r)$ 为原子核相对运动动量,m 是两个原子核的约化质量.

根据量子化规则[4],在相空间中,$p(r)$ 的闭合轨道积分满足

$$\oint p(r)\mathrm{d}r=(n+1/2)h$$

即

$$\oint \pm\sqrt{2m(E-V(r))}\mathrm{d}r=(n+1/2)h \tag{3}$$

对于确定的 $V(r)$,利用计算机编程计算自洽求解式(3)就可得到不同的双原子分子的半量子化振动能级.

1.1 Lennard-Jones 位势

收稿日期:1996-04-30;修回日期:1996-07-02

一个简单的、能够形象的体现原子核之间相互作用的位势——Lennard－Jones 势为

$$V_L(r)=V_0\left[(\alpha/r)^{12}-(\alpha/r)^6\right] \quad (4)$$

式中 r 为两原子核之间的距离，V_0 为势阱深度，对于不同的双原子分子参数 α 不同.

为使式(3)更适于计算机编程计算，作变换

$$\epsilon_n=E/V_0,\ x=r/\alpha,\ \kappa=\left(\frac{2m\alpha^2V_0}{\hbar^2}\right)^{1/2} \quad (5)$$

式(3)变为

$$\kappa\oint\left[\epsilon_n-v(x)\right]^{1/2}\mathrm{d}x=2(n+1/2)\pi \quad (6)$$

其中

$$v(x)=(1/x^{12}-1/x^6) \quad (7)$$

无量纲参数 κ 可由实验间接给出. 对于 H_2 分子 $\kappa=21.7$、O_2 分子 $\kappa=150$[2]. 利用式(6)编程计算，对于不同的分子(κ 取不同的数值)，表 1 列出了半量子理论下 Lennard－Jones 势所得到的部分双原子分子振动能级(ϵ_n).

1.2 Morse 势

由文献[2]给出的氢分子束缚态能级实验数据与上述计算相差较大，即对于氢分子 Lennard－Jones 势不能形象地描述原子间的相互作用，因而我们采用 Morse 势进行计算. Morse 势为

$$V_M=D_0(e^{-2\beta x}-2e^{-\beta x}) \quad (8)$$

其中

$$x=\frac{r-r_0}{r_0}$$

此位势在 x 较大时为吸引力，在 $x=0$ 处达最小值 $-D_0$(即势阱深度). 取 $\beta=1.44$[3]，利用式(8)、式(3)编程计算得到 Morse 势下氢分子能级在表 3 中列出.

2 量子理论的计算

现在用量子理论数值求解 Lennard－Jones 势和 Morse 势下的双原子分子振动能级.

在浸渐近似下，双原子分子的两个原子核相对运动薛定谔方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V(r)\right]\psi(r)=E\psi(r) \quad (9)$$

将式(4)、式(5)代入式(9)得到

$$\left[-\frac{1}{\kappa^2}\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}x^2}+v(x)-\epsilon_n\right]\psi(x)=0 \quad (10)$$

对式(10)进行编程计算，得到在量子理论下，由 Lennard－Jones 位势所描述的双原子分子振动能级. 表 2 列出了计算结果.

将式(8)代入式(10)进行编程计算，就得到在 Morse 位势下氢分子振动能级.

表 1　Lennard－Jones 势下双原子分子振动能量半量子理论计算结果　($\epsilon_n=E/V_0$)

$\kappa=21.7$	$\kappa=50$	$\kappa=80$	$\kappa=100$	$\kappa=150$
−0.422 119 6	−0.710 784 3	−0.811 981	−0.847 571 3	−0.896 801 5
−0.195 664 6	−0.551 334	−0.700 089 1	−0.754 802 5	−0.831 815 5
−0.067 095 4	−0.417 029 9	−0.598 532 4	−0.668 639 4	−0.769 793
−0.012 386 9	−0.305 689 6	−0.506 820 3	−0.588 893 7	−0.710 980 7
	−0.215 506	−0.424 506 3	−0.515 482 9	−0.654 930 6
	−0.144 520 8	−0.351 533 8	−0.448 298 6	−0.601 923 7
	−0.106 686 3	−0.287 178 2	−0.386 951 8	−0.551 464 9
	−0.090 097	−0.230 916 5	−0.331 546 6	−0.503 761 6
	−0.052 536 9	−0.182 218 8	−0.281 066 9	−0.459 034 3
	−0.026 629 4	−0.140 630 1	−0.236 017 9	−0.417 080 5
	−0.002 665 6	−0.105 422 5	−0.196 026 4	−0.377 335 9
		−0.077 041 5	−0.160 575 4	−0.340 356 2
		−0.053 654 8	−0.129 634 8	−0.305 480 7
		−0.036 139 7	−0.103 239 1	−0.273 453 1
		−0.022 617 9	−0.080 064 4	−0.243 345
		−0.012 961 8	−0.060 612 9	−0.215 [illegible]
		.....	.....	...

在表3中,我们列出了文献[2]提供的氢分子振动能级实验数据以及上述各种方法所得到的氢分子振动能级.

3 讨论

通过上述对双原子分子振动能级数值计算,我们可以得到以下结论:1) 对于重的分子,半经典计算结果与量子计算结果相差不大,特别是对于氧分子($\kappa=150$),两种理论下的计算结果极为相似(比较表1与表2).这与实际也是符合的,因为对于重的分子,原子核与电子重量之比远大于轻分子的比值,所以重分子的经典行为就显得突出,从而导致两种计算结果相似.2) 对于氢分子,Morse 位势比 Lennard-Jones 位势更好地描述了原子之间的相互作用.在进一步的工作中,我们将对 Morse 位势进行非对称性修正计算,并期望得到更好的结果.

表2 L-J 位势下双原子分子振动能级量子理论计算结果 ($\varepsilon_n=E/V_0$)

$\kappa=21.7$	$\kappa=50$	$\kappa=80$	$\kappa=100$	$\kappa=150$
-0.771 4	-0.896 4	-0.934 5	-0.847 6	-0.896 6
-0.422 3	-0.710 7	-0.811 9	-0.754 7	-0.831 7
-0.194 0	-0.551 4	-0.700 1	-0.668 6	-0.769 8
-0.028 6	-0.417 1	-0.598 6	-0.589 0	-0.710 9
	-0.305 8	-0.507 0	-0.515 8	-0.655 0
	-0.215 7	-0.424 9	-0.448 6	-0.601 9
	-0.144 4	-0.351 8	-0.387 3	-0.551 7
	-0.084 0	-0.287 4	-0.331 7	-0.504 2
	-0.018 1	-0.231 1	-0.281 5	-0.459 5
		-0.182 5	-0.236 4	-0.417 4
		-0.141 0	-0.196 4	-0.377 8
		-0.105 0	-0.161 0	-0.340 7
		-0.069 4	-0.129 9	-0.306 1
		-0.028 9	-0.102 2	-0.273 8
			-0.074 6	-0.243 8
			-0.043 6	-0.216 0
			……	……

表3 氢分子振动能级 E(eV)

n	L-J 位势半量子理论能级	L-J 位势量子理论能级	M位势半量子理论能级	M位势量子理论能级	实验数据
0					-4.477
1			-3.965 46	-3.964 78	-3.962
2		-3.661 8	-3.482 39	-3.482 44	-3.475
3			-3.030 96	-3.030 95	-3.017
4			-2.611 51	-2.611 56	-2.587
5	-2.003 8	-2.004 6	-2.222 97	-2.223 02	-2.185
6			-1.865 23	-1.865 76	-1.811
7			-1.538 97	-1.539 78	-1.466
8			-1.244 14	-1.245 09	-1.151
9	-0.928 7	-0.920 9	-0.980 96	-0.981 20	-0.867
10			-0.749 07	-0.749 45	-0.615
11			-0.546 37	-0.548 59	
12	-0.318 4		-0.378 09	-0.378 81	-0.400
13			-0.239 58	-0.240 19	-0.225
14		-0.132 9	-0.133 14	-0.133 57	-0.094
15	-0.058 8		-0.058 05	-0.057 76	-0.017

4 参考文献

1 Leonard I Schiff. Quantum Mechanics. New York: McGraw-Hill Book Company, 1968. 424-465

2 Steven E Koonin. Computation Physics. Reading: Addison-Wesley Publishing Company. 1986, 15-32

3 Flügge S. Practical Quantum Mechanics. New York: Springer-Verlag, 1974, Problem 70

4 曾谨言.量子力学.北京:科学出版社,1986. 434-480

CALCULATION OF VIBRATIONAL ENERGY LEVELS FOR DIATOMIC MOLECULES

Zhang Qinglan Wang Yanchang Zhang Yi

(Department of Physics, Ningxia University, Yinchuan, 750021, China)

Abstract Vibrational energy levels of diatomic molecules are calculated with the use of Lennard-Jones potential and Morse potential in the old quantum theory and quantum mechanics. The resutls for the hydrogen molecule agreed with experimental data very well.

Key words quantum theory; vibrational energy levels