

文章编号:1673-9468(2008)04-0100-03

氢分子离子基态近似波函数的研究

秦爱丽¹,郭迎春²

(1.河北工程大学理学院,河北邯郸 056038;2.华东师范大学精密光谱科学与技术国家重点实验室,上海 200062)

摘要:为了考察分子物理中常采用近似波函数的可靠程度,我们对 H_2^+ 的基态波函数和势能进行了计算,分析了波函数对势能的影响,通过与 RKR 势进行比较,发现在有效核电荷数 $z = 1.23$ 时得到的氢分子离子的平衡位置与 RKR 势平衡位置恰好重合,而且较低振动态也符合得很好,而在较高振动态时取 $z = 1.16$ 与实验值更接近。

关键词:氢分子离子;波函数;势能曲线;RKR 势

中图分类号: O561

文献标识码: A

The study of the approximate wave function of the ground state of H_2^+

QIN Ai-li¹, GUO Ying-chun²

(1. Department of Physics, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China; 2. State Key Laboratory of Precision Spectroscopy, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: In order to inspect the reliability level of the approximate wave function in molecular physics, we calculated the approximate wave function and the potential energy of the ground state of H_2^+ . We studied the effect of approximate wave function of ground state of H_2^+ on its potential energy. We got accurate equilibrium position by comparing with RKR potential when $z = 1.23$, but on higher vibrational levels $z = 1.16$ is very well.

Key words: hydrogen molecular ion; wavefunction; potential curves; RKR potential

分子和原子在结构上的主要差别在于原子是单核的,而分子是多核的,由于分子结构十分复杂,在研究主要的物理性质时经常采用近似的方法。研究分子结构是从氢分子离子开始的。氢分子离子是两个质子和一个电子构成的最简单的分子体系,也是量子力学中唯一能获得薛定谔方程精确解的分子体系。尽管 H_2^+ 结构非常简单,但求其薛定谔方程的精确解也很困难,不仅涉及的数学很难,而且不易推广。在量子力学中常采用近似的解法,原子轨道线性组合(LCAO)变分法就是一种常用的近似方法,但计算仍然相当复杂^[1,2]。

本文以探讨这种近似波函数的可靠程度为目的,用数值计算^[3]了基于此波函数的 H_2^+ 的势能随核间距的变化曲线,即势能曲线的近似表达式,

它是 z 的函数。探讨了 z 的取值以及此近似波函数对势能曲线的影响。发现在计算中采用近似波函数是可以的,但是这种近似又有误差,必须进行必要的修正。

1 理论

根据波恩-奥本海默近似,固定两个氢原子核,电子在它们的库仑场中运动,其薛定谔方程为(采用原子单位)

$$\hat{H}\phi = -\frac{1}{2}\nabla^2\phi - \left(\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b}\right)\phi = E_e\phi \quad (1)$$

式中 E_e 是电子的能量, r_a 和 r_b 是电子到两个核的距离,则体系的势能为

$$E = E_e + \frac{1}{r} \quad (2)$$

收稿日期:2008-09-11

基金项目:国家自然科学基金资助项目(10574045);上海市重点学科资助项目(60708003)

特约专稿

作者简介:秦爱丽(1977-),女,河北邢台人,硕士,从事精密光谱研究。

式中 R 是核间距。由于电子分别受到两个完全相同的氢原子核库仑场的作用,考虑到全同粒子的对称性,体系的基态波函数的空间部分可设为 $\phi = c_1\phi_a + c_2\phi_b$ 。若 $c_1 = c_2$,则 ϕ 是对称的;若 $c_1 = -c_2$,则 ϕ 是反对称的。计算表明,当空间波函数为对称而自旋波函数为反对称时,体系的能量最低。因此,为了求得基态能,可取 $c_1 = c_2 = c$,所以体系的波函数可以表示为两个波函数的叠加:

$$\phi = c(\phi_a + \phi_b) \tag{3}$$

c 作为归一化系数,由下面归一化方程可以计算出来

$$c = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \tag{4}$$

$$S = \int \frac{z^{3/2}e^{-zr_a}}{\sqrt{\pi}} e^{-zr_b} \frac{z^{3/2}e^{-zr_b}}{\sqrt{\pi}} d\tau \tag{5}$$

(3) 式中 ϕ_a, ϕ_b 是类氢原子的基态波函数,由下面式子给出

$$\begin{aligned} \phi_a(r) &= \frac{z^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-zr_a} \\ \phi_b(r) &= \frac{z^{3/2}}{\sqrt{\pi}} e^{-zr_b} \end{aligned} \tag{6}$$

(5) 式和(6) 式中的 z 是有效核电荷数, r_a 和 r_b 分别为

$$\begin{aligned} r_a &= \sqrt{r^2 + R^2/4 + rR\cos\theta} \\ r_b &= \sqrt{r^2 + R^2/4 - rR\cos\theta} \end{aligned} \tag{7}$$

根据上面对氢分子离子基态波函数的描述,可以计算出氢分子离子体系电子的能量 E_e 为

$$\begin{aligned} E_e &= \langle \phi | H | \phi \rangle = \int \phi^* H\phi d\tau = \\ &\int \left(\frac{z^{3/2}e^{-zr_a}}{\sqrt{\pi}} + \frac{z^{3/2}e^{-zr_b}}{\sqrt{\pi}} \right) \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} \right) \left(\frac{z^{3/2}e^{-zr_a}}{\sqrt{\pi}} \right. \\ &\left. + \frac{z^{3/2}e^{-zr_b}}{\sqrt{\pi}} \right) d\tau = \\ &2c^2 z^3 \int_0^\infty dr \int_0^\pi \left(-\frac{1}{2} (e^{-zr_a} + e^{-zr_b}) (ze^{-zr_a} (z - \frac{2}{r_a}) + \right. \\ &\left. ze^{-zr_b} (z - \frac{2}{r_b})) - (e^{-zr_a} + e^{-zr_b})^* (e^{-zr_a} + \right. \\ &\left. e^{-zr_b})^* \left(\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} \right) \right) d\theta \end{aligned} \tag{8}$$

将(8) 式的结果带入(2) 式,即可求出氢分子离子的势能函数 E 。

2 计算与分析

2.1 数值计算

我们把两个类氢原子基态波函数叠加构造出

氢分子离子波函数,当核的距离 $R \rightarrow 0$ 时,系统应成为 He^+ ,即 $z = 2$ 的类氢原子;同时波函数 ϕ 中的 z 由 1 逐渐增大,直到 $R = 0$ 时达到 2,这样才能符合实际情况。可见,当氢分子离子平衡时, ϕ 中的 z 若取大于 1 的某值才能更符合实际情况。

在计算过程中,首先取 $z = 1.0$, 计算公式(5), 得到 $S(R)$, 再结合公式(3) 和(4) 计算出波函数 ϕ ; 将波函数 ϕ 再代入方程(8), 就可以求出 $z = 1.0$ 时的势能 E 。改变 z 值, 重复上面的计算, 就可以得出 z 取不同值时的势能曲线。因此是否准确拟合出 S 与 R 的关系对势能曲线的准确性影响很大, 因此一定要精确拟合出 S , 本文 S 误差小于 10^{-12} 。为了得到尽可能精确的势能曲线, R 的取值从 1.0(原子单位) 开始, 间隔 0.2, 共取了 50 个点。 $S - R$ 和 $E - R$ 的曲线如图 1 和图 2 所示(全部采用原子单位)。

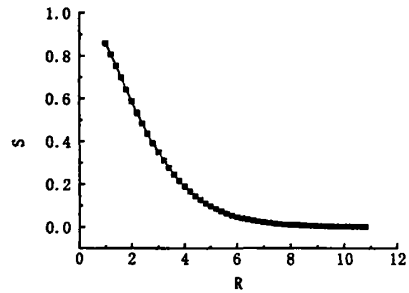
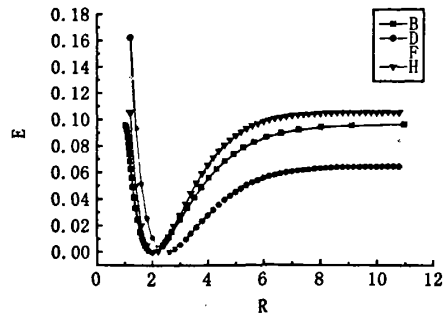


图1 $z=1.0$ 时 S 与 R 关系曲线
Fig.1 Curve of $s-R$ when $z=1.0$



B是RKR势能曲线, D、F、H分别代表 $z=1.0$ 、 $z=1.1$ 和 $z=1.2$ 时的势能曲线
图2 有效电荷取不同值的势能曲线与RKR势
Fig.2 Potential curves of H_2^+ when $z=1.0, 1.1, 1.2$ and RKR potential

为了研究近似波函数对势能的影响,我们在 $z = 1.0, 1.1, 1.2$ 时分别进行了计算。从图 2 中可以发现波函数中有效核电荷数 z 的取值对势能影响

很大,随着 z 变化,势能曲线也发生变化。当有效核电荷数 z 增大时,势能曲线的平衡位置向左移动,同时离解能也增大。

2.2 与 RKR 势比较

为了验证我们计算的有效和准确性,我们把计算结果与 RKR 势进行比较。

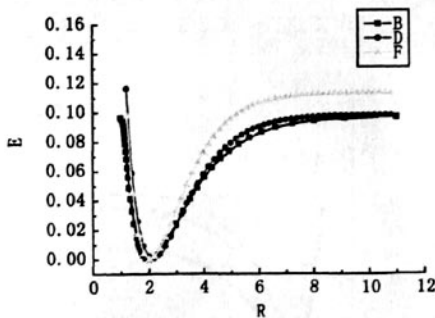
RKR 势方法为目前公认的计算双原子分子势能曲线的有效方法,它是由实验所获得的振动和转动常数来反推势能曲线,其根据是 RKR 方程^[3]:

$$R_2(v) - R_1(v) = \frac{2}{\beta} \int_{v_{\min}}^{v'} \frac{dv'}{[G(v) - G(v')]^{1/2}} = 2f \quad (9)$$

$$\frac{1}{R_1(v)} - \frac{1}{R_2(v)} = \frac{1}{2\pi\beta} \int_{v_{\min}}^{v'} \frac{B_v dv'}{[G(v) - G(v')]^{1/2}} = 2g \quad (10)$$

其中 R_2 和 R_1 为经典模型中振动量子数为 ν 时两个原子核的最大和最小距离, $G(\nu)$ 为振动谱项, B_ν 为振动量子数为 ν 时的转动常数。其中 $G(\nu)$ 和 B_ν 是实验测得的振动能级和转动常数含 ν 的解析表达式。

由 RKR 程序可计算出氢分子离子的势能曲线,如图 2 和图 3 中曲线 B 所示。计算 RKR 势能曲线时用到的振动常数和转动常数出自文献[6]。



B是RKR势, D、F分别是 $z=1.16$ 和 1.23 时的势能曲线

图3 $z=1.23$ 的势能曲线与RKR势的比较

Fig. 3 RKR potential and the potential curve of H_2^+ when $z=1.16, 1.23$

从图 2 可以看出,我们计算得到的 $z=1.0$,

1.1, 1.2 势能曲线的平衡位置均在 RKR 势平衡位置的右侧;同时还发现,随着 z 的增大平衡位置有逐渐向 RKR 的平衡位置靠近的趋势。为了得到更精确的势能曲线,我们从 $z=1.10$ 开始,间隔 0.01 继续计算势能,结果发现在 $z=1.23$ 时计算得到的势能曲线与 RKR 势能曲线的平衡位置恰好重合,而且较低振动态也重合较好,两条势能曲线的平衡位置正好重合于 $R_e=2.0a.u.$,如图 3 中曲线 F 所示;而在 $z=1.16$ 时得到的势能曲线,较高振动态与实验值也符合得很好,如图 3 中曲线 D 所示。

3 结论

经过与 RKR 势的比较发现,在平衡位置处和较低振动态,氢分子离子的有效核电荷数 $z=1.23$ 时数值计算结果与 RKR 势能曲线符合得很好;而在较高振动态则偏差较大,此时有效核电荷数取 1.16 更接近实验值。说明在计算时采用近似波函数是可以的,但是这种近似又有误差,必须进行必要的修正。修正后的结果与文献[4]中变分法计算的结果一致。

参考文献:

- [1] HETZHEIM H, FIGUEIRA C, BECKER W. Interference effects in above - threshold ionization from diatomic molecules: determining the inter - nuclear separation [J]. Phys. Rev. A, 2007, 76:023418 - 023426.
- [2] USACHENKO V I, CHU S I. Strong field ionization of laser - irradiated light homonuclear diatomic molecules: a generalized strong - field approximation linear combination of atomic orbitals model [J]. Phys. Rev. A, 2005, 71:063410 - 063427.
- [3] 秦爱丽,梁华秋,徐静.等腰梯形小孔的夫琅和费衍射光强分布[J].河北工程大学学报(自然科学版),2007, 24(3):94 - 96.
- [4] 喀兴林.高等量子力学[M].北京:高等教育出版社,1999.
- [5] 郭迎春,王璐,陈扬骥,等.一种获取双原子分子转动常数的方法[J].原子与分子物理学报,2004,21(4): 725 - 728.
- [6] HERZBERG G. Molecular spectra and molecular structure I: spectra of diatomic molecules[M]. New York: D: Van Nostrand Company, 1957.

(责任编辑 闫纯有)