

q 变形振子模型描述的双原子分子的 能级数与离解能

杨 光 参

广西师范学院物理系, 南宁 530001

1992年3月12日收到

本文利用 q 变形振子模型, 导出了双原子分子的势阱总能级数和离解能公式。实际计算表明, q 振子模型计算的离解能, 略大于实验值, 误差平均约为 10%, 优于常用的 Birge-Sponer 外推法, 可作为一种估算离解能的新方法。

PACC: 7125; 0210; 0365

一、引 言

阎宏等人提出用 q 变形振子模型描述双原子分子的振动谱^[1]。他们取适当的参数, 导出了不同双原子分子振动谱的经验公式、选择定则, 与实验数据进行拟合, 符合精度也很高。显然, 如果 q 振子模型对双原子分子的高激发谱也适用, 就能准确地算出离解能和势阱的总能级数, 这在分子光谱学研究中是极为有用的。本文着重讨论了这一问题, 计算结果与实验数据较为接近, 可望成为估算难于实验测量的双原子分子离解能的一种新方法。

二、 q 振子模型和双原子分子的离解能

双原子分子的振动, 通常假设: 分子中的每个原子都在平衡位置附近作简谐振动, 这种振动很容易约化为单个质点围绕双原子分子质心的简谐振动。这样, 模型的哈密顿量为

$$H^v = \frac{P^2}{2m} + \frac{1}{2} (2\pi\nu_{\text{振}})^2 x^2, \quad (1)$$

$$\text{其本征值即双原子分子的振动能级为 } E_v = (v + 1)h\nu_{\text{振}}. \quad (2)$$

因此, 用此模型描述的双原子分子的振动能级是无限个等距能级, 而实际观察到的能级总是有限的, 并且随 v 增大, 能级间距变小。 q 振子模型可以很好地描述这一能级特征。

对于一个 q 变形振子^[2], 其哈密顿量为

$$H'^v = \frac{1}{2} (z' \bar{z}' + \bar{z}' z) h\nu_{\text{振}}, \quad (3)$$

其中

$$z' = \sqrt{\frac{\sinh(\gamma z \bar{z})}{\sinh \gamma}} \cdot z, \quad (4)$$

$$\bar{z}' = \sqrt{\frac{\sinh(\gamma z \bar{z})}{\sinh \gamma}} \cdot \bar{z}, \quad (5)$$

其中 $\gamma = \ln q$, q 为变形参数。

$$H'\nu \text{ 的本征值即能级为 } E'_\nu = \frac{1}{2}([\nu + 1] + [\nu])h\nu_{\text{max}}, \quad (6)$$

$$\text{其中} \quad [\nu] = \frac{q^\nu - q^{-\nu}}{q - q^{-1}} = \frac{\sinh(\gamma \cdot \nu)}{\sinh \gamma}, \quad (7)$$

$$\text{故(6)式可化为} \quad E'_\nu = h\nu_{\text{max}} \frac{\sinh\left(\gamma \cdot \left(\nu + \frac{1}{2}\right)\right)}{2\sinh(\gamma/2)}. \quad (8)$$

q 变形振子的本征函数与谐振子相同。在 X 表象中

$$\tilde{\psi}_\nu = (\sqrt{\pi} 2^\nu \nu!)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{1}{2} X^2\right) H_\nu(X) = N_\nu H_\nu(X) e^{-\frac{1}{2} X^2}, \quad (9)$$

$H_\nu(X)$ 为厄密多项式。

加上电子能级, q 振子模型描述的双原子分子的振动能级公式为

$$E = hcE_0 + hcE_1 \sinh\left[\gamma\left(\nu + \frac{1}{2} + d\right)\right], \quad (10)$$

其中 $E_1 = \frac{\nu_{\text{max}}}{\sinh(\gamma/2) \cdot 2c}$, hcE_0 为电子能级的贡献, d 为唯象引入的参数, 其贡献可计入电子能级。由(10)式可求出能级间距为

$$\begin{aligned} \Delta G_\nu &= hcE_1 \sinh\left[\gamma\left(\nu + \frac{3}{2} + d\right)\right] - hcE_1 \sinh\left[\gamma\left(\nu + \frac{1}{2} + d\right)\right] \\ &= 2hcE_1 \sinh(\gamma/2) \cdot \cosh[\gamma(\nu + 1 + d)]. \end{aligned} \quad (11)$$

从(10), (11)式可以看出, 当 γ 取虚数时, 能级为有限值, 而且, 能级间距随 ν 增大而减小, 这在定性上与实际情况相符。定量上, 当

$$\frac{\gamma}{i}\left(\nu + \frac{1}{2} + d\right) = \frac{\pi}{2} \quad (12)$$

时的 ν 值取整数, 即为最高能级 ν_{max} , 故

$$\nu_{\text{max}} = \frac{i\pi}{\gamma} - \frac{1}{2} - d. \quad (13)$$

离解能 D_0^0 定义为最高能级减去零点能

$$D_0^0 = E^{\text{max}} - E^0 = hcE_1 \left(1 - \sinh\left[\gamma\left(\frac{1}{2} + d\right)\right]\right). \quad (14)$$

用(13)和(14)式计算实际双原子分子的能级数和离解能, 结果列于表 1。实验测得的离解能和 Birge-Sponer 外推法求得的值也列入表 1 中, 作为对照。

三、讨 论

从表 1 可以看出, q 变形振子描述的双原子分子的离解能比实验数据略大, 平均误差为 10% 左右, 但优于常用于估算离解能的 Birge-Sponer 外推法, 因此, 要精确地计算双原子分子的离解能, q 振子模型尚需修正。但对于实验难于精确测出离解能的双原子分子, 用 q 振子模型作估算, 结果还是比较可靠的, 至少可作为上限值。

另外, q 振子模型的能级间距, 在 γ 取虚数时, 呈余弦函数。从曲线上可以看出, ν 较

表 1 双原子分子离解能与 q 振子模型计算对照

分子	态	E_1	r	d	$\nu_{\max}$	$\frac{\omega_e^2}{4\omega x}$	D_{0q}^0	D_0^0
$\text{Au}^{127}\text{I}^1$	$X^1\Sigma^+$	783 163	1.07×10^{-2}	120.74	25	3.82	3.6	3.1
Be^9H^1	$X^2\Sigma^+$	72 675	3.12×10^{-2}	19.25	21	3.7	2.84	2.2
Bi_2^{209}	$X^1\Sigma_g^+$	20 837.9	8.98×10^{-3}	43.94	130	2.87	1.58	1.7
Cs_2^{133}	$X^1\Sigma_g^+$	11 027.5	4.85×10^{-3}	137.6	186	0.63	0.52	0.45
H_2	$X^1\Sigma_g^+$	635 694.6	0.02	61.11	17	5.075	4.643	4.476
$\text{Hg}^{202}\text{Br}^{81}$	$X(^2\Sigma)$	12 817.84	0.017	32.24	59	1.1	0.748	0.7
$\text{Hg}^{202}\text{Cl}^{35}$	$X^2\Sigma^+$	19 730.11	1.75×10^{-2}	31.97	57	1.66	1.13	1.0
$\text{In}^{115}\text{O}^{16}$	$(X^1\Sigma^+)^a$	14 579.45	4.93×10^{-2}	4.275	27	4.13	1.39	1.3
Li_2^7	$X^1\Sigma_g^+$	63 149.21	9.95×10^{-3}	98.21	59	1.48	1.32	1.03
$(\text{Mg}^{247}\text{H}^1)^+$	$X^1\Sigma^+$	52 077.2	4.25×10^{-2}	16.43	20	2.95	2.2	2.1
Na_2^3	$X^1\Sigma_g^+$	21 281.28	1.0087×10^{-2}	72.87	82	1.08	0.86	0.73
O_2^5	$X^3\Sigma_g^-$	160 050.8	1.44×10^{-2}	56.61	51	6.4	5.3	5.08
$(\text{ZnH}^1)^+$	$X^1\Sigma^+$	146 190.5	2.5×10^{-2}	40.74	21	2.92	2.57	2.5

注: $\nu_{\max}$ 为最大能级数, $\omega_e^2/4\omega x$ 为 Birge-Sponer 外推法的离解能, D_{0q}^0 为 q 振子模型的值, D_0^0 为实验测量值。

小时斜率较缓,随着 ν 增大,斜率变陡,这在定性上也与实际情况一致^[4]。

[1] 阎宏、常哲、郭汉英,物理学报,40(1991),1377.

[2] 陈卫、常哲、郭汉英,物理学报,40(1991),337.

[3] R. T. Birge and H. Sponer, *Phys. Rev.*, 28(1926), 259.

[4] G. Herzberg, 王鼎昌译,分子光谱与分子结构,第一卷,科学出版社,北京(1983).

ENERGY LEVEL NUMBER AND DISSOCIATION ENERGY OF DIATOMIC MOLECULES DESCRIBED BY THE q -DEFORMED OSCILLATOR MODEL

YANG GUANG-CAN

Department of Physics, Guangxi Normal College, Nanning 530001

(Received 12 March 1992)

ABSTRACT

The formula of dissociation energy and total energy level number of diatomic molecules is obtained by using the q -deformed oscillator model. It is shown that the dissociation energy of the model is greater than the experimental value up to about 10 percent. The method is much in advance of the usual Birge-Sponer method and can be used as a new approximate method to evaluate the dissociation energy of diatomic molecules.

PACC: 7125; 0210; 0365