

水的非线性振动能谱的自陷理论计算

庞 小 峰¹⁾

(西南民族学院物理系, 成都 610041)

(1993 年 12 月 2 日收到)

用非线性自陷方程的动力学理论计算了水分子、液体水和水蒸汽等的 OH 和 HOH 键的非线性振动的量子振动能谱, 所得结果与实验值符合得较好, 也比简正模式和局域模式的结果较好。

PACC: 4630M; 0365; 3320L

1 引 言

过去人们常用简正模式方法去研究多原子、分子振动的单量子跃迁现象^[1], 但这种方法无法描述其多量子(谐波)跃迁过程。此时振动能量往往局限于单个键上。后来人们用局域模(local mode)方法去研究这个问题^[2-4]。近几年来, Davydov, Scott, Elebeck 和作者^[5-10]在研究高分子的有机分子晶体和蛋白质分子中的能量传输机制和特性时, 发展了一种自陷理论, 通过研究表明: 它可以运用于研究高分子和小分子的振动能态和动力学特征。本文将用量子化的离散自陷方程来计算水分子、液态水和水蒸汽的振动量子能态。

关于“自陷”概念最早是由 Landau 引用来研究晶格中电子的运动。他认为局域电子的运动既使晶格极化畸变, 又使自身能量降低, 从而与畸变的晶格结合成了一个整体而运动。后来, Pekar, Holstein 和 Frohlich 等也对这个问题作了深入研究。但 70 年代所出现的研究孤波的热潮, 引起人们对这种机制的研究。在 70 年代中期, Davydov 认为 α 螺旋蛋白质分子中的肽群的 amide-I 键(OH 伸长键)振动的量子(或激子)通过与畸变“晶格”的低频声子相互作用而“自陷”成一个孤子, 沿分子链保持自己的能量和动量及其它准粒子特性不变而运动。在此以后, 自陷理论的研究非常活跃, 许多人一方面在此基础上建立新理论来研究蛋白质分子中的能量、物质、信息传递规律和特点^[5-10], 另一方面又将它推广到其它领域, 研究其它高分子或小分子等凝聚态中的动力学特征。现已清楚这种机制是凝聚态、粒子物理、有机分子等系统中准粒子或孤子形成的普遍机制和重要动力学模型。

在自陷理论中, 对于在多原子的分子系统中描述具有几个自由度的、耦合的非简谐振子的振动离散自陷运动方程为^[5-10]。

1) 中国科学院国际材料物理中心, 沈阳 110015.

$$\left(j \frac{d}{dt} - \omega_0\right) \bar{A} + \varepsilon M \bar{A} + \lambda \text{diag}(|A_1|^2, \dots, |A_n|^2) \bar{A} = 0, \quad (1)$$

其中 $j = \sqrt{-1}$; $\bar{A} = \text{col}(A_1, A_2, A_3, \dots, A_n)$ 是一个 n 分量复数波矢量, 而每一个分量表示在这分子系统中的第 n 个子单元处发现某些守恒量的概率幅, 其对角矩阵为,

$$T(|A|^2) = \begin{pmatrix} |A_1|^2 & & 0 \\ & |A_2|^2 & \\ 0 & & |A_n|^2 \end{pmatrix} = \text{diag}(|A_1|^2, \dots, |A_n|^2), \quad (2)$$

它表示了 $\bar{A}$ 通过同邻近结构的非线性相互作用而发生自陷的一种趋势或倾向。而这种非线性相互作用的强度由参数 λ 表示, 它正比于守恒量与结构畸变之间的耦合常数的平方除以结构弹性常数, 对于蛋白质分子和 Acetanilide ($\text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_5$)_x 为

$$\lambda = \frac{4(\chi_1 + \chi_2)^2}{(1 - s^2)}.$$

其矩阵 $M = [m_{ik}]$ 表示了一个孤立分子与相邻分子的内部激发之间的共振跃迁能及偶极-偶极相互作用能。它是 $n \times n$ 阶实对称矩阵, 并有 $m_{ik} = m_{ki}$, ε 是一个小参量, ω_0 是分子的共振频率。

(1) 式的自陷方程对应的系统拉格朗日函数为

$$\begin{aligned} \mathcal{L} = \sum_i \frac{1}{2} j(A_i^* \dot{A}_i - \dot{A}_i A_i^*) - \omega_0 \sum_i A_i^* A_i + \frac{1}{2} \lambda \sum_i |A_i|^4 \\ + \varepsilon \sum_{i,k} m_{ik} A_i^* A_k. \end{aligned} \quad (3)$$

相应的哈密顿量为

$$H = \omega_0 \sum_i A_i^* A_i - \frac{1}{2} \sum_i |A_i|^4 - \varepsilon \sum_{i,k} m_{ik} A_i^* A_k, \quad (4)$$

其粒子数应为

$$N = \sum_i |A_i|^2. \quad (5)$$

若 A_i 是自陷方程(1)式的解, 则有

$$\dot{H} = 0, \quad \dot{N} = 0. \quad (6)$$

即系统的能量、粒子数或质量是守恒的。由此(1)式可表为

$$j\dot{A}_i = \partial H / \partial A_i^*. \quad (7)$$

这是非线性领域的哈密顿方程, 其中 A_i 和 jA_i^* 是一对正则共轭量。

对于定态的自陷方程假设:

$$A(t) = \phi \exp(j\omega t), \quad (8)$$

其中 ϕ 与时间无关, 则(1)式变为

$$(\omega - \omega_0)\phi + r(|\phi|^2)\phi + \varepsilon M\phi = 0. \quad (9)$$

此方程在研究非线性作用下系统的能量分布, 以及在一个谐振场中的吸收谱中很有用, 显然(9)式可表示为 $\omega = dH/dN$ 或

$$\omega A_i = \frac{dH}{dN} \frac{dN}{dA_i}. \quad (10)$$

2 非线性量子自陷方程在水分子中的运用

孤立的水分子具有 C_{2v} 点群对称性,由红外吸收谱和 Raman 散射谱得知,它有两个宽而高的馒头峰存在,分别为 3540 和 3617cm^{-1} . 研究得知: 它们分别对应于 OH 键的对称和反对称伸缩振动简正模式^[11-15]. 若采用自陷理论来研究,对应于这两个耦合的非简谐振子的离散自陷方程为

$$\left(j \frac{d}{dt} - \omega_0\right) \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \lambda |A_1|^2 & \varepsilon \\ \varepsilon & \lambda |A_2|^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \end{pmatrix} = 0, \quad (11)$$

其中 λ 是振子间的非线性作用参数, ε 是振子间的振色散相互作用或偶极-偶极相互作用系数, ω_0 是每个振子的 Einstein 共振频率. 由实验和计算可知: $\lambda = 167.2\text{cm}^{-1}$, $\varepsilon = 40\text{cm}^{-1}$. $\omega_0 = 3784.2\text{cm}^{-1}$. 由于(11)式是真正可积的. 可以期待它对应的粒子数

$$N = |A_1|^2 + |A_2|^2 \text{ 和能量 } H = \omega_0 N - \frac{1}{2} \lambda (|A_1|^4 + |A_2|^4) - \varepsilon (A_1^* A_2 + A_2^* A_1) \quad (12)$$

是守恒的,若采用二次量子化方法,即对波矢 A_i 量子化,引入产生和湮没对称算符 $\hat{b}_i^+$ 和 $\hat{b}_i$,并有 $\hat{b}_i^+ |n_i\rangle = \sqrt{n_i + 1} |n_i + 1\rangle$, $\hat{b}_i |n_i\rangle = \sqrt{n_i} |n_i - 1\rangle$, $\hat{b}_i |0\rangle = 0$, 其中 $|n_i\rangle$ 是粒子模的本征矢,则(12)式变为

$$|A_i|^2 \Rightarrow \frac{1}{2} (\hat{b}_i^+ \hat{b}_i + \hat{b}_i \hat{b}_i^+), \quad |A_i|^4 \Rightarrow \frac{1}{6} (\hat{b}_i^+ \hat{b}_i^+ \hat{b}_i \hat{b}_i + \hat{b}_i^+ \hat{b}_i \hat{b}_i \hat{b}_i^+ + \hat{b}_i^+ \hat{b}_i \hat{b}_i^+ \hat{b}_i + \hat{b}_i \hat{b}_i^+ \hat{b}_i \hat{b}_i^+ + \hat{b}_i \hat{b}_i \hat{b}_i^+ \hat{b}_i^+ + \hat{b}_i \hat{b}_i \hat{b}_i^+ \hat{b}_i^+).$$

使用玻色对易子关系: $\hat{b}_i \hat{b}_i^+ = \hat{b}_i^+ \hat{b}_i + 1$ 和上式中的算符的顺序并没有严格规定,于是可表示为

$$\hat{N} = \hat{b}_1^+ \hat{b}_1 + \hat{b}_2^+ \hat{b}_2 + 1, \hat{H} = \hbar \left(\omega_0 - \frac{1}{2} \lambda \right) \hat{N} - \frac{1}{2} \hbar \lambda (\hat{b}_1^+ \hat{b}_1 \hat{b}_1^+ \hat{b}_1 + \hat{b}_2^+ \hat{b}_2 \hat{b}_2^+ \hat{b}_2 - \hbar \varepsilon (\hat{b}_1^+ \hat{b}_2 + \hat{b}_2^+ \hat{b}_1)). \quad (13)$$

现在求非线性哈密顿算符的本征能量,设其本征矢为 $|\psi\rangle$. 其确定本征能量由方程

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (14)$$

决定,对于基态 $|\psi_0\rangle = |0\rangle|0\rangle$,即为两个振动模基态的乘积. 由 $\hat{N}|\psi_0\rangle = |\psi_0\rangle$, $\hat{H}|\psi_0\rangle = E_0|\psi_0\rangle$,则

$$E_0 = \hbar \left(\omega_0 - \frac{1}{2} \lambda \right). \quad (15)$$

对于第一激发态有

$$|\psi_1\rangle = C_1 |1\rangle|0\rangle + C_2 |0\rangle|1\rangle, \quad |C_1|^2 + |C_2|^2 = 1, \quad (16)$$

其中 $\hat{N}|\psi\rangle = 2|\psi\rangle$. 由 $\hat{H}|\psi_1\rangle = E_1|\psi_1\rangle$ 可得

$$\left[(2\hbar\omega_0 - E_0) - \hbar \begin{pmatrix} \frac{3}{2}\lambda & \varepsilon \\ \varepsilon & \frac{3}{2}\lambda \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \end{pmatrix} = 0. \quad (17)$$

由此可求出: $|\phi_{1s}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle|0\rangle + |0\rangle|1\rangle)$, $E_{1s} = E_0 + \omega_0 - \lambda - \omega$ 和

$$|\phi_{1u}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|1\rangle|0\rangle - |0\rangle|1\rangle), E_{1u} = E_0 + \omega_0 - \lambda + \omega, \quad (18)$$

它们分别表示 OH 振子的对称与反对称伸缩振动第一激发态的波矢和本征能级。如果代入上述 ε, λ 和 ω_0 值, 可以求得

$E_{1s} - E_0 = 3577.2 \text{ cm}^{-1}$, $E_{1u} - E_0 = 3657.2 \text{ cm}^{-1}$ 。它们与实验值 3540 和 3617 cm^{-1} 相较都比简正模式 3676 和 3730 cm^{-1} 和局域模式 3675 和 3732 cm^{-1} 得出结果更接近实验值^[11-14]。

对于激发态, 可设

$$|\phi_2\rangle = C_1|2\rangle|0\rangle + C_2|1\rangle|1\rangle + C_3|0\rangle|2\rangle, \quad (19)$$

并有 $\sum_{i=1}^3 |C_i|^2 = 1$, $\hat{N}|\phi_2\rangle = 3|\phi_2\rangle$ 。由 $H|\phi_2\rangle = E_2|\phi_2\rangle$ 可得

$$(3\hbar\omega_0 - E_2)I - \hbar \begin{pmatrix} \frac{7}{2}\lambda & \sqrt{2}\varepsilon & 0 \\ \sqrt{2}\varepsilon & \frac{5}{2}\lambda & \sqrt{2}\varepsilon \\ 0 & \sqrt{2}\varepsilon & \frac{7}{2}\lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{pmatrix} = 0. \quad (20)$$

求解这组方程, 可求得反对称态的波函数及能量为

$$\phi_{2u} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2\rangle|0\rangle - |0\rangle|2\rangle), E_{2u} = E_0 + 2\omega_0 - 3\lambda$$

和对称态的波函数和能量为

$$\phi_{2s}^1 = \left(\varepsilon|2\rangle|0\rangle + \frac{1}{2\sqrt{2}}(\lambda - \sqrt{\lambda^2 + 16\varepsilon^2})|1\rangle|1\rangle + \varepsilon|0\rangle|2\rangle \right);$$

$$E_{2s}^1 = E_0 + 2\omega_0 - \frac{5}{2}\lambda - \frac{1}{2}\sqrt{\lambda^2 + 16\varepsilon^2}$$

及

$$\phi_{2s}^2 = \left(\varepsilon|2\rangle|0\rangle + \frac{1}{2\sqrt{2}}(\lambda + \sqrt{\lambda^2 + 16\varepsilon^2})|1\rangle|1\rangle + \varepsilon|0\rangle|2\rangle \right);$$

$$E_{2s}^2 = E_0 + 2\omega_0 - \frac{5}{2}\lambda + \frac{1}{2}\sqrt{\lambda^2 + 16\varepsilon^2}.$$

由上述 λ, ε 和 ε_0 的值可求得 $E_{2u} = 7066.8 \text{ cm}^{-1}$, $E_{2s}^1 = 7034.68 \text{ cm}^{-1}$, $E_{2s}^2 = 7266.11 \text{ cm}^{-1}$ 。

由简正模式得到的分别为 $7233, 7240$ 和 7422 cm^{-1} 。局域模式得到的分别为 $7221, 7239$ 和 7425 cm^{-1} , 但其实验平均值分别为 $7114 \pm 116, 7094 \pm 106$ 和 $7307 \pm 118 \text{ cm}^{-1}$ 。因此, 我们的结果接近其实验值。当 $\lambda \gg \varepsilon$ 的局域模式下, 有

$$\phi_{2s}^1 = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}|2\rangle|0\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}}|0\rangle|2\rangle \right); E_{2s}^1 - E_0 = 2\omega_0 - 3\lambda$$

和 $\phi_{1s}^2 = |1\rangle|1\rangle; E_{1s}^2 - E_0 = 2\omega_0 - 2\lambda$.

而 ϕ_{2u} 相应于在两个位置概率为 $1/2$ 的局域模式的所有能量. ϕ_{1s}^2 和 ϕ_{1s}^2 具有相同的结构, 但有不同的相位, 它们的线性组合表示能量开始是局域于一个具体的位置上.

对于第三激发态有

$$|\phi_3\rangle = C_1|3\rangle|0\rangle + C_2|2\rangle|1\rangle + C_3|1\rangle|2\rangle + C_4|0\rangle|3\rangle, \quad (21)$$

并有 $\sum_{i=1}^4 |C_i|^2 = 1$ 和 $\hat{N}|\phi_3\rangle = 4|\phi_3\rangle$. 由 $\hat{H}|\phi_3\rangle = E_3|\phi_3\rangle$ 可得

$$\left[(4\hbar\omega_0 - E_3)I - \hbar \begin{pmatrix} \frac{13}{2}\lambda & \sqrt{3}\varepsilon & 0 & 0 \\ \sqrt{3}\varepsilon & \frac{9}{2}\varepsilon & 2\varepsilon & 0 \\ 0 & 2\varepsilon & \frac{9}{2}\lambda & \sqrt{3}\varepsilon \\ 0 & 0 & \sqrt{3}\varepsilon & \frac{13}{2}\lambda \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \end{pmatrix} = 0.$$

求解这个方程可得到两个对称态和两个反对称态分别为

$$C_{3s} = (C_1, C_2, C_3, C_4) = \left\{ \varepsilon, \frac{1}{\sqrt{3}} [-\lambda + E \pm (\lambda^2 - 2\lambda E + 4E^2)], \right. \\ \left. \frac{1}{\sqrt{3}} [-\lambda + E \pm (\lambda^2 - 2\lambda E + 4E^2)^{1/2}], \varepsilon \right\}, \\ E_{3u} = E_0 + 3\omega_0 - 5\lambda + E \mp (\lambda^2 - 2\lambda E + 4E^2)^{1/2}. \quad (22)$$

如果代入 ω_0 , λ 和 ε 的具体数值, 可以求出这些能量为 $E_{1s}^1 - E_0 = 1033.75\text{cm}^{-1}$, $E_{1s}^2 - E_0 = 10621.45\text{cm}^{-1}$, $E_{1u}^1 - E_0 = 10338.12\text{cm}^{-1}$, $E_{1u}^2 - E_0 = 10775.08\text{cm}^{-1}$. 其对称的局域模为 $C_{3s} = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}, 0, 0, \frac{1}{\sqrt{2}} \right)$, $E_{3s} - E_0 = 3\omega_0 - 6\lambda = 10349.4\text{cm}^{-1}$. 反对称的局域模为 $C_{3u} = (1/\sqrt{2}, 0, 0, 1/\sqrt{2})$, $E_{3u} - E_0 = 3\omega_0 - 6\lambda = 10349.4\text{cm}^{-1}$. 即表明两能级之差为 $E_{3s} - E_{3u} = O(E^3/\lambda^2)$ 的数量级.

根据以上数据可画出水分子中 OH 伸缩振动的能级分布图(如图 1(a) 所示). 显然本文计算的结果不同于由简正模式和局域模式求出的结果, 并与实验值较好符合. 同时可以用此方法求出水分子的任意激发态的能级分布, 这是其它方法不能做到的.

例如对于第 n 激发态

$$|\phi_n\rangle = C_1|n\rangle|0\rangle + C_2|n-1\rangle|1\rangle \cdots + C_{n+1}|0\rangle|n\rangle, \quad (23)$$

并有 $\sum_{i=1}^n |C_i|^2 = 1$, 并且 $\hat{N}|\phi_n\rangle = (n+1)|\phi_n\rangle$. 利用 $\hat{H}|\phi_n\rangle = E_n|\phi_n\rangle$ 可得

$$[(n+1)\hbar\omega_0 - E_n]I - \hbar\omega_n \bar{C} = 0, \quad (24)$$

其中 $\bar{C} = C_0[(C_1, C_2, C_3, \dots, C_{n+1})$, W_n 是 $(n+1) \times (n+1)$ 阶对称矩阵. 如果 n 为奇数时, W_n 为

$$W_n = \begin{pmatrix} B_{(1)} & D_{(1)} & 0 & \cdots & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ D_{(1)} & B_{(2)} & D_{(1)} & & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & D_{(2)} & \vdots & & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & & & B_{(C_{n+1/2})} & D_{(C_{n+1/2})} & & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & & D_{(C_{n+1/2})} & B_{(C_{n+1/2})} & & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & & & & & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & & 0 & 0 & D_{(2)} & B_{(2)} & D_{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & & 0 & 0 & D_{(1)} & B_{(1)} & & 0 \end{pmatrix}, \quad (25)$$

其中 $B(j) = \frac{1}{2} \lambda [n+1 + (n+1-j)^2 + (j-1)^2]$, $D(j) = \varepsilon \sqrt{j(n-1-J)}$. 对于本文研究的奇数为

$$B\left(\frac{n+1}{2}\right) = \frac{1}{2} \lambda \left[n+1 + \left(\frac{n+1}{2}\right)^2 + \left(\frac{n-1}{2}\right)^2 \right],$$

$$D\left(\frac{n+1}{2}\right) = \varepsilon \left(\frac{n-1}{2}\right).$$

当 n 为偶数时有

$$W_n = \begin{pmatrix} B(1) & D(1) & 0 & \cdots & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ D(1) & B(2) & D(2) & \cdots & 0 & 0 & & 0 & 0 & 0 \\ 0 & D(2) & \vdots & & 0 & 0 & & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & D\left(\frac{n}{2}\right) & 0 & & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \vdots & D\left(\frac{n}{2}\right) & B\left(\frac{n}{2}+1\right) & D\left(\frac{n}{2}\right) & & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & D\left(\frac{n}{2}\right) & B\left(\frac{n}{2}-1\right) & & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B(3) & D(2) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & D(2) & B(2) & D(1) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & D(1) & B(2) & 0 \end{pmatrix}, \quad (26)$$

其中 $B\left(\frac{n}{2}+1\right) = \frac{1}{2} \lambda \left(n+1 - \frac{1}{2} n^2\right)$, $D\left(\frac{n}{2}\right) = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} n+1\right) n}$.

$$B\left(\frac{n}{2}+1\right) = \frac{1}{2} \lambda \left(n+1 + \frac{1}{2} n^2\right), D\left(\frac{n}{2}\right) = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\frac{n}{2}+1\right) n}$$

如果 $((n+1)\hbar W_n - E_{n+1}^2)$ 真是 $\hbar W_n$ 的 $(n+1)$ 个本征值之一, $\bar{C}_i$ 是相应的本征矢, 则第 n 个激发态的波函数就可由(23)式的方式构成, 现在考虑能量局限于单个的自由度上的局域模式的解的问题。

对于(6)式所描述的经典系统, 有如下形式的谐振解: $A_i = \phi_i e^{-iW_i t}$. 对于 $N > 2\varepsilon$ 时, 存在具有 $W = W_0 - \lambda N$ 的局域模式分支解, 对于这个分支有

$$\hat{H} = W_0 N - \frac{1}{2} \lambda N^2 - \varepsilon^2 / \lambda = E. \quad (27)$$

对于量子系统,可假设 $E < \lambda$, 它存在有两个相应于局域模式。一是对称的, 即 $C_1 = C_{n+1} = O(1), C_2 = C_n = O(E/\lambda), C_3 = C_{n-1} = O(E^2/\lambda^2)$ 等等。另一个是反对称的, 即 $C_1 = -C_{n+1} = O(1), C_2 = -C_n = O(E/\lambda), C_3 = -C_{n-1} = O(E^2/\lambda^2)$ 等等。这两个模式解之间相差的能量为 $E_{n+} - E_{n-} = O\left(\frac{1}{n} \varepsilon^n / \lambda^{n-1}\right)$ 。对于达到 E^2 阶的数量级时, 两个模式的能量表示式为

$$\begin{aligned} E_{n+} - E_0 = E_{n-} - E_0 &= \hbar \left[\left(W_0 - \frac{1}{2} \lambda \right) n - \frac{1}{2} \lambda n^2 - \frac{E^2}{\lambda} - \frac{n}{n-1} \right] \\ &= \hbar \left[n W_0 - \frac{1}{2} \lambda (n + n^2) + \frac{E^2}{\lambda} \frac{n}{n-1} \right]. \end{aligned} \quad (28)$$

对于 $n \geq 4$ 时上式的经典能谱除了频率被减少 $\lambda/2$ 外, 完全与(27)式的经典能谱一致。由此可以看到: 按照经典理论, 局域模式的能量是保持一个固定的键上或束缚态上。但按量子理论, 局域模式能量是在两个键成两个束缚态之间振荡变化, 其振荡周期为 $T = O(\lambda^{n-1}/E^n)$, 当 $n \rightarrow \infty$ 时, 即相应于经典理论的结果。

以上仅研究了 OH 键的伸缩振动对所对应的能级分布。但是水是一个极化分子, 除有 OH 键外, 还有 HOH 氢键存在, 由液态水的 Raman 谱和红外吸收谱得知, 还有 3241 和 1700cm^{-1} 的三个振动峰存在^[15]。研究得知它们对应于 HOH 键的伸缩振动和弯曲振动, 由于弯曲振动仍可近似地看成一种“伸缩振动”, 则可用上述方法来处理。在这种情况下, HOH 振动对应于三个振动模式, 它们所对应的自陷哈密顿量为

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^3 \left[\left(W_0 - \frac{1}{2} \lambda \right) \left(\hat{\delta}_i \hat{\delta}_i + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{2} \lambda \hat{\delta}_i^+ \hat{\delta}_i \hat{\delta}_i^+ \right] - \sum_{i \neq j}^3 m_{ij} \hat{\delta}_i^+ \hat{\delta}_j, \quad (29)$$

其中

$$M = \begin{pmatrix} 0 & \varepsilon_1 & \varepsilon_3 \\ \varepsilon_1 & 0 & \varepsilon_1 \\ \varepsilon_3 & \varepsilon_1 & 0 \end{pmatrix}, \varepsilon_1 \text{ 和 } \varepsilon_2 \text{ 分别表示}$$

三个振子间的偶极-偶极作用。

对于基态为 $|\phi_0\rangle = |0\rangle|0\rangle|0\rangle$, 由 $\hat{H}|\phi_0\rangle = E_0|\phi_0\rangle$ 可得基态能量为

$$E_0 = \frac{3}{2} \hbar \left(W_0 - \frac{1}{2} \lambda \right).$$

对于第一激发态为 $|\phi_0\rangle = C_1|1\rangle|0\rangle|0\rangle + C_2|0\rangle|1\rangle|0\rangle + C_3|0\rangle|0\rangle|1\rangle$ 其中 $|C_1|^2 + |C_2|^2 + |C_3|^2 = 1$, 由 $\hat{H}|\phi_1\rangle = E|\phi_1\rangle$ 得到 $\{[(W_0 - \lambda) - (E_1 - E_0)]I - M\}\bar{C} = 0, \bar{C} = (C_1 C_2 C_3)$ 。由此可得到

$$\begin{aligned} E_1 - E_0 &= W_0 - \lambda + 2 \sqrt{\frac{(\varepsilon_2^2 + 2\varepsilon_1^2)}{3}} \cos \left(\frac{2 + 2k\pi}{3} \right) \quad (k = 0, 1, 2), \\ \cos \alpha &= -\frac{3\sqrt{3} \varepsilon_1^2 \varepsilon_3}{(\varepsilon_2^2 + 2\varepsilon_1)^{3/2}}. \end{aligned}$$

对于第二激发态为

$$|\psi_2\rangle = C_1|2\rangle|0\rangle|0\rangle + C_2|1\rangle|1\rangle|0\rangle + C_3|1\rangle|0\rangle|1\rangle + C_4|0\rangle|1\rangle|1\rangle \\ + C_5|0\rangle|2\rangle|0\rangle + C_6|0\rangle|0\rangle|2\rangle,$$

其中 $\sum_{i=1}^6 |C_i|^2 = 1$, 由 $\hat{H}|\varphi_2\rangle = E_2|\varphi_2\rangle$ 可得

$$\left[\left(3 \frac{1}{2} \hbar W_0 - E_2 \right) I - \hbar Q_2 \right] \bar{C} = 0,$$

其中

$$Q_2 = \begin{pmatrix} \frac{15}{4} \lambda, & \sqrt{2} \varepsilon_1, & \sqrt{2} \varepsilon_2, & 0 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} \varepsilon_1, & \frac{11}{4} \lambda, & \sqrt{2} \varepsilon_1, & \sqrt{2} \varepsilon_2, & 0 & 0 \\ \sqrt{2} \varepsilon_2, & \sqrt{2} \varepsilon_1, & \frac{11}{4} \lambda, & \sqrt{2} \varepsilon_1, & \sqrt{2} \varepsilon_1, & \sqrt{2} \varepsilon_2 \\ 0, & \sqrt{2} \varepsilon_2, & \sqrt{2} \varepsilon_1, & \frac{11}{4} \lambda, & \sqrt{2} \varepsilon_1, & \sqrt{2} \varepsilon_2 \\ 0, & 0, & \sqrt{2} \varepsilon_2, & \sqrt{2} \varepsilon_1, & \frac{11}{4} \lambda, & \sqrt{2} \varepsilon_1, 0 \\ 0, & 0, & 0, & \sqrt{2} \varepsilon_2, & \sqrt{2} \varepsilon_1, & \frac{15}{4} \lambda \end{pmatrix}.$$

由此可得本征能谱为 $E_1^2 = \left(\frac{7}{2} W_0 - \frac{15}{4} \lambda \right) \hbar$, $E_2^2 = \left(\frac{7}{2} W_0 - \frac{11}{4} \lambda \right) \hbar$,

$$E_{3,4}^2 = \left[\frac{7}{2} W_0 - \frac{14}{4} \lambda \pm (-\lambda^2 + 32\varepsilon_2^2)^{1/2} \right] \hbar,$$

$$\text{和 } E_{5,6}^2 = \left[\frac{7}{2} W_0 - \frac{14}{4} \lambda \pm \frac{1}{4} (\lambda^2 + 32\varepsilon_2^2)^{1/2} \right] \hbar.$$

当然可以按这种方法求出更高能级的本征能级。由于方法类似,不再列出。同时由于已求出上述本征能量,也就可以相应求出本征函数,在这里仅为了求本征振动能谱,不必把它列出。如果代入 HOH 氢键振动的 Einstein 频率 W_0 , 共轭相互作用参数 $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ 及非线性作用参数 λ 的值,便可具体确定 HOH 的振动能谱。对于 HOH 振动的这些参数通过计算和实验值可能知道,它们分别为 $W_0 = 3572.2 \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 255.2 \text{ cm}^{-1}$, $C_1 = 87.1 \text{ cm}^{-1}$, $\varepsilon_2 = 857.5 \text{ cm}^{-1}$, 则可求得 $E_0 = 5166.9 \text{ cm}^{-1}$, $E_1^1 - E_0 = 3352 \text{ cm}^{-1}$, $E_1^2 - E_0 = 3283 \text{ cm}^{-1}$, $E_1^3 - E_0 = 2319 \text{ cm}^{-1}$; 但简正模式分别为 3739, 3863 和 1640 cm^{-1} ; 局域模式分别为 3739, 3857 和 1637 cm^{-1} 。而实验值分别为 3415, 3241 和 1790 cm^{-1} ; 除弯曲振动部分外,我们计算的 HOH 的伸缩振动能谱与实验较好符合,并且比简正模式和局域模式好。对于 $E_1^1 - E_0 = 6378.8 \text{ cm}^{-1}$, $E_2^2 - E_0 = 6634 \text{ cm}^{-1}$, $E_3^3 - E_0 = 5231.6 \text{ cm}^{-1}$, $E_4^4 - E_0 = 7653.6 \text{ cm}^{-1}$, $E_5^5 - E_0 = 7656.96 \text{ cm}^{-1}$, $E_6^6 - E_0 = 5228.24 \text{ cm}^{-1}$ 。显然 $E_1^1 - E_0$, $E_1^2 - E_0$ 和 $E_2^2 - E_0$, $E_3^3 - E_0$, $E_4^4 - E_0$ 分别对应于 HOH 氢键的伸缩振动的第二激发态能级,而简正模型分别为 6431, 6979, 7602 和 7724 cm^{-1} , 局域模型分别为 6316, 6975, 7664 和 7722 cm^{-1} , 两者相差较大(未查到实验值),看来本文结果较合理。而 $E_1^3 - E_0$ 和 $E_3^3 - E_0$, $E_5^5 - E_0$ 分别对应于 HOH 氢键的弯曲振动的第一、二激发态能

级如图 1(b) 所示,但局域模式分别得到为 5377 和 5494 cm^{-1} ,简正模式分别得到为 5367 和 5488 cm^{-1} 。没有实验值,但从第一激发态所得结果看出,由本文模式得到的结果与实验值接近,都比上述两模式结果好些。

我们对液态水的红外吸收与 Raman 光谱测定中,确实发现 OH 的伸缩振动的对称与反对称态的存在,也发现 HOH 的伸缩振动的对称与反对称态的存在以及 HOH 的弯曲振动的存在,并与我们上述理论很好或基本符合,因此,液态水的整个能谱应是 OH 的振动能谱和氢键振动能谱(如图 1(b))的结合。如图 1 所示。在图 1 中的这些能量值代表了液态水中分子振动能量或频率。它揭示了水分子之间的原子间距作用力的强弱。但在水中,一个水分子通过氢键与邻近四个水分子联系起来,形成四面体结构。各个峰值代表了分子振动或转动的频率,表明原子间间距作用力的信息。对于 $2900\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ 内的波峰反映了水中氢键断裂的数目,当水凝成冰后,使 3540 和 3617 cm^{-1} 的 OH 伸缩振动的对称和反对称态消失。而仅有 HOH 氢键振动能量存在,Raman 散射和红外吸收实验

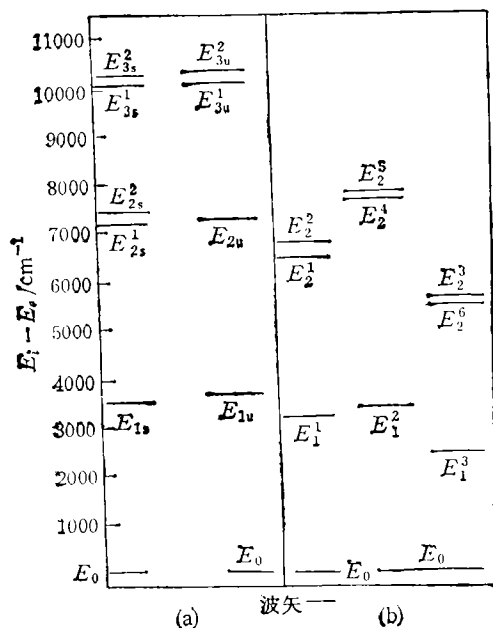


图 1 水的量子振动能级 (a) OH 振动的能谱;(b) HOH 振动的能谱

已证明这种论断是正确的。在高温水状态时,由于温度引起了氢键的断裂,从而使 3241 和 3415 cm^{-1} 的谱线会消失。Raman 散射和红外吸收谱也观察到这个结果。这时的液态水与孤立的水分子的振动谱一致。即只有三个振动模式:OH 的对称与反对称伸缩振动和氢键(HOH)的弯曲振动。而以上理论计算结果与实验测定结果是基本一致的。这些结果的一致性表明非线性自陷理论的正确性。

- [1] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. 2, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules* (Van Nostrand, Princeton, 1954).
- [2] W. Seibrand and D. F. Williams, *J. Chem. Phys.*, **49**(1968), 1860.

- [3] D. F. Heller, *Chem. Phys. Lett.*, **61**(1979), 583.
- [4] M. S. Child and R. T. Lawton, *Chem. Phys. Lett.*, **37**(1982), 217.
- [5] A. S. Davydov, *J. Theor. Biol.*, **38**(1973), 559; *Phys. Scr.*, **20**(1979), 387.
- [6] J. C. Eilbeck *et al.*, *Physica*, **D16**(1985), 318; *Phys. Rev.*, **B30**(1984), 4703.
- [7] Pang Xiao-feng, *J. Phys.: Condensed Matter*, **2**(1990), 9541; 庞小峰, 生物化学与生物物理学报, **18**(1986), 1; 原子与分子物理学报, **5**(1987), 383.
- [8] A. C. Scott, *Phys. Rev.*, **A26**(1982), 678; **A27**(1983), 2767; *Phys. Scr.*, **26**(1982), 651.
- [9] 庞小峰, 应用数学学报, **10**(1986), 276; 四川大学学报(自然科学版), **29**(1992), 48; **31**(1994), 408; 物理学报, **42**(1993), 1856.
- [10] A. C. Scott, *Phys. Scr.*, **42**(1990), 257; 14.
- [11] D. Eisenberg, W. Kanzann, *The Structure and Properties of Water* (Oxford Press, London, 1969).
- [12] G. E. Walrafen, *J. Chem. Phys.*, **85**(1986), 6964.
- [13] P. Aliotta, M. P. Fortuna *et al.*, *Opt. Acta*, **27**(1980), 931.
- [14] G. E. Walrafen, *J. Chem. Phys.*, **62**(1970), 4276.
- [15] 蒋毅坚等, 光散射学报, **4**(1982), 102.

CALCULATION FOR QUANTUM ENERGY LEVELS OF NONLINEAR VIBRATION OF WATER MOLECULES BY SELF TRAPPING THEORY

PANG XIAO-FENG

(Department of Physics, Southwest Institute for Nationalities, Chengdu 610041)

(Received 2 December 1993)

ABSTRACT

In this paper, the quantum energy levels and the level's splitlings of the first exciting state and the second exciting states generated by OH and HOH stretching vibrations of water molecules and vapour and liquid water have been studied by a new self-trapping dynamical theory and the quantized perturbation theory in weak disperse limit. The results obtained are consistent with experimental data, and are better as compared with that of normal model and the localized model. Thus, this method of self-trapping theory is found to be a good method for calculating quantum vibrational levels of molecules.

PACC: 4630M; 0365; 3320L