

严格可解四参数双原子分子势函数*

孙久勋

(电子科技大学应用物理系, 成都 610054)

(1998 年 10 月 13 日收到; 1998 年 12 月 21 日收到修改稿)

提出一个四参数双原子分子势函数, 对 s 波 Schrödinger 方程进行了严格求解, 并采用一个简便的方法考虑了转动修正. 该势函数对实验 Rydberg-Klein-Rees 曲线及振动-转动能级的计算精度远优于常用的 Morse 势, 且将 Morse 势等势函数作为特例包括于其中.

PACC: 0365; 3115; 3310

1 引 言

量子力学中的很多问题都归结为相应势函数 Schrödinger 方程的求解. 发现和寻找能够严格求解的势函数, 无论在理论上或应用上都具有很大意义^[1-3]. 自从 Morse 势提出以来^[4], 双原子分子势函数的研究一直是受人关注的课题. 因为 Morse 势只是在定性上能够较好地描述双原子分子的振动性质, 在定量上误差却很大, 所以人们一直在提出新的势函数或对 Morse 势进行改进^[5-10], 但这些势函数大部分都不能解析求解, 或只能用微扰论求出一些非常复杂的解析近似解, 实际意义不大.

文献[1]提出了一个三参数严格可解势函数, 对双原子分子实验 Rydberg-Klein-Rees (RKR) 势函数曲线及振动-转动能级的计算精度与常用的 Morse 势相当. 本文进一步提出一个四参数严格可解双原子分子势函数, 将上述两种势函数都作为特例包括于其中. 第四参数可通过拟合实验 RKR 曲线而得到, 计算精度比 Morse 势有很大提高.

2 新势函数的提出与求解

本文提出的四参数势函数为

$$U(r) = D_e \left[\frac{A}{(e^{\alpha} - \lambda)^2} - \frac{B}{(e^{\alpha} - \lambda)} \right], \quad (1)$$

$$A = (e^{\alpha} - \lambda)^2, \quad B = 2(e^{\alpha} - \lambda), \quad (2)$$

其中 $x = r/r_e$, r 是径向坐标, D_e 是势阱深度, r_e 是平衡距离, α 是描写势函数衰减快慢的参数, λ 是本文引进的第四个势参数. 当 $\lambda = 0$, 势函数(1)式化为常用的 Morse 势^[4]; 当 $\lambda = 1$, 则化为文献[1]中的三参数势函数. 对于双原子分子的情况:

* 电子科技大学青年科学基金(批准号: ZX00098-14)资助的课题.

$$U''(r_e) = \frac{2D_e\alpha^2}{r_e^2(1 - \lambda e^{-\alpha})^2} = \mu\omega_e^2, \quad (3)$$

其中 μ 是折合质量, ω_e 是在平衡位置附近振动的角频率, D_e , ω_e 和 r_e 是三个最常用的实验分子常数, α 和 λ 通过(3)式及拟合 RKR 曲线而得出.

描述中心力场中 s 态的径向 Schrödinger 方程为

$$\frac{d^2x}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}[E - U(r)]x = 0, \quad (4)$$

其中 E 是能量, x 是径向本征波函数. 只考虑束缚态, 引进下列无量纲参量:

$$\beta^2 = -\frac{2\mu r_e^2 E}{\hbar^2 \alpha^2} > 0, \quad \gamma^2 = \frac{2\mu D_e r_e^2 B}{\hbar^2 \alpha^2 |\lambda|}, \quad \delta^2 = \frac{2\mu D_e r_e^2 A}{\hbar^2 \alpha^2 |\lambda|^2}. \quad (5)$$

将势函数(1)式代入方程(4), 当 $\lambda > 0$ 时作变量代换:

$$y = \lambda e^{-\alpha r} \quad (0 < y \leq 1), \quad (6)$$

得到

$$y^2 \frac{d^2x}{dy^2} + y \frac{dx}{dy} + \left[-\beta^2 + \frac{\gamma^2 y}{1-y} - \frac{\delta^2 y^2}{(1-y)^2} \right] x = 0. \quad (7)$$

求解此方程的边界条件为

$$\text{当 } y = 0, \text{ 即 } r \rightarrow \infty \text{ 时 } x = 0; \quad (8)$$

$$\text{当 } y = \lambda \approx 1, \text{ 即 } r \rightarrow 0 \text{ 时 } x = 0,$$

其中第二个边界条件作了近似, 即将($y = \lambda$ 时, $x = 0$)近似为($y = 1$ 时, $x = 0$).

利用超几何级数解出方程(7), 得到^[1, 2, 11]

$$x_n = N_n y^\beta (1-y)^m {}_2F_1(a, b, c; y), \quad (9)$$

其中 ${}_2F_1(a, b, c; y)$ 是超几何级数, N_n 是归一化因子,

$$N_n = \left[\frac{(a+n)\Gamma(a)\Gamma(c+n)}{n!\Gamma^2(c)\Gamma(a-c+1)} \right]^{1/2}, \quad (10)$$

而

$$\begin{aligned} a &= \beta + m + \sqrt{\beta^2 + \gamma^2 + m(m-1)}, \\ b &= \beta + m - \sqrt{\beta^2 + \gamma^2 + m(m-1)}, \\ m &= \frac{1}{2} + \sqrt{\delta^2 + \frac{1}{4}}, \\ c &= 2\beta + 1. \end{aligned} \quad (11)$$

本征值条件为^[1, 2]

$$b = -n \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (12)$$

将(11)式代入(12)式, 可求出能量本征值为

$$E_n = -\frac{\hbar^2 \alpha^2 [n^2 + m(2n+1) - \gamma^2]}{8\mu r_e^2 (n+m)^2}. \quad (13)$$

当 $\lambda < 0$ 时, 作变量代换:

$$y = |\lambda| e^{-\alpha r} / (1 + |\lambda| e^{-\alpha r}) \quad (-\infty < \lambda < 0), \quad (14)$$

则方程(4)化为

$$y(1-y) \frac{d^2x}{dy^2} + (1-2y) \frac{dx}{dy} + \left[\delta^2 - \frac{\beta^2}{y} + \frac{(y^2 - \beta^2 - \delta^2)}{1-y} \right] x = 0. \quad (15)$$

求解方程(15)的边界条件为

$$\begin{aligned} \text{当 } y = 0, \text{ 即 } r \rightarrow \infty \text{ 时 } x &= 0; \\ \text{当 } y = |\lambda|/(1+|\lambda|) \approx 1, \text{ 即 } r \rightarrow 0 \text{ 时 } x &= 0. \end{aligned} \quad (16)$$

与(8)式相似, 对(16)式中第二个边界条件作了近似处理, 将($y = |\lambda|/(1+|\lambda|)$)时, $x=0$)近似为($y=1$ 时, $x=0$). 同理, 方程(15)的解可表示为^[1,2,11]

$$x_n = N_n y^\beta (1-y)^\nu {}_2F_1(a, b, c; y), \quad (17)$$

其中归一化系数 N_n 的表达式与(10)式相同, 只是有关参数应取此处的值, 即

$$\begin{aligned} a &= \beta + \nu - m + 1, \\ b &= \beta + \nu + m, \\ \nu &= \sqrt{\beta^2 + \delta^2 - y^2}, \\ m &= \frac{1}{2} - \sqrt{\delta^2 + \frac{1}{4}}, \\ c &= 2\beta + 1. \end{aligned} \quad (18)$$

将(18)式代入(12)式, 求出本征值方程为

$$E_n = - \frac{\hbar^2 \alpha^2 [n^2 + m(2n+1) + y^2 J^2]}{8 \mu r_e^2 (n+m)^2}. \quad (19)$$

3 转动能修正

如果 $l \neq 0$, 则应在径向 Schrödinger 方程(4)中加进如下的离心势:

$$V'(r) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2 \mu r^2} = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2 \mu r_e^2} \frac{1}{x^2}. \quad (20)$$

本文用如下的近似势函数 $\tilde{V}'(x)$ 代替离心势 $V'(r)$:

$$\tilde{V}'(x) = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2 \mu r_e^2} \left[q_0 + \frac{q_1}{(e^{\alpha x} - \lambda)} + \frac{q_2}{(e^{\alpha x} - \lambda)^2} \right]. \quad (21)$$

将(20)和(21)式在平衡位置 $x=1$ 附近展开, 令级数前三项的系数对应相等, 可以解出系数 q_i 为

$$\begin{aligned} q_0 &= 1 + \alpha^{-1} e^{-\alpha} (e^{\alpha} - \lambda) [-4 + (1 + 3\alpha^{-1})(1 - \lambda e^{-\alpha})], \\ q_1 &= \alpha^{-1} e^{-\alpha} (e^{\alpha} - \lambda)^2 [6 - 2(1 + 3\alpha^{-1})(1 - \lambda e^{-\alpha})], \\ q_2 &= \alpha^{-1} e^{-\alpha} (e^{\alpha} - \lambda)^3 [-2 + (1 + 3\alpha^{-1})(1 - \lambda e^{-\alpha})]. \end{aligned} \quad (22)$$

计入转动能后, 如令

$$\beta_1^2 = \beta^2 + l(l+1) \frac{q_0}{\alpha^2},$$

$$v_1^2 = v^2 - l(l+1) \frac{q_1}{\alpha^2}, \quad (23)$$

$$\delta_1^2 = \delta^2 + l(l+1) \frac{q_2}{\alpha^2},$$

则束缚态解的形式与不考虑转动时完全一样, 只是将 β^2 , v^2 和 δ^2 对应地换为 β_1^2 , v_1^2 和 δ_1^2 . 由此可以求出振动-转动能级公式为

$$E_{nl} = - \frac{\hbar^2 \alpha^2 [n^2 + m_1(2n+1) \mp v_1^2]^2}{8 \mu r_e^2 (n+m_1)^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1) q_0}{2 \mu r_e^2}, \quad (24)$$

其中

$$m_1 = \frac{1}{2} \pm \sqrt{\delta_1^2 + \frac{1}{4}}, \quad (25)$$

上面的符号相应于 $\lambda > 0$ 的情形, 下面的符号相应于 $\lambda < 0$ 的情形.

4 结果与讨论

表 1 至表 4 给出本文势函数对典型双原子分子应用的结果. 表 1 中的势参数 λ 由拟合实验 RKR 曲线而得到, α 由(3)式求出, 所需的实验分子常数 D_e , ω_e 和 r_e 值见表 1 所列文献. 由表 1 可见, 本文势函数的计算结果比 Morse 势有较大改进, 对 8 个典型双原子分子态, 势函数的总平均误差由 7.29% 减小为 1.57%, 振动和转动能级的计算结果也得到相应的改进.

值得指出的是, 我们在(8)和(16)式中对边界条件所作的近似, 即将原来的边界条件 ($y = \lambda$ 时, $\lambda > 0$) 和 ($y = |\lambda|/(1+|\lambda|)$, $\lambda < 0$ 时, $x = 0$) 换为 ($y = 1$ 时, $x = 0$). 从数学上看, 由于(9)式中的 m 和(17)式中的 ν 取值都非常大, 原来的边界条件与替换后的边界条件几乎完全等价. 上述边界条件代换导致的误差非常微小, 可以忽略. 表 3 和表 4 中振动和转动能级计算结果的改进也表明了所取代换的合理性.

表 1 由拟合 RKR 曲线求出的势参数 α , λ 及拟合误差(%)

Δ_i ($i = M, S$), Δ_M (Morse 势), Δ_S (本文势函数)

分子态	α	λ	Δ_M	Δ_S	文献
$\text{Li}_2 X' \Sigma_g^+$	2.6228	-1.8801	8.38	2.12	[12]
$\text{Cs}_2 X' \Sigma_g^+$	4.1351	-18.062	16.1	1.21	[13]
$\text{Cl}_2 X' \Sigma_g^+$	4.3914	-7.8323	6.07	1.87	[14]
$\text{I}_2 X' \Sigma_g^+$	5.6394	-39.104	8.02	1.39	[15]
$\text{IClA}'^3\Pi_2$	6.3561	-90.637	7.74	0.97	[16]
$\text{HFX}' \Sigma^+$	1.7734	0.75271	4.47	1.96	[17]
$\text{H}_2 X' \Sigma_g^+$	1.1967	0.56278	5.75	2.66	[18]
$\text{COX}' \Sigma^+$	2.4784	0.53205	0.86	0.37	[19]
平均			7.29	1.57	

注: $\Delta_i = 100\% \times \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N |U_i(r_k) - U_{\text{RKR}}(r_k)| / U_{\text{RKR}}(r_k)$, N 是总的的数据点数.

表 2 势函数计算值与 RKR 势 U_{RKR} 的偏差 $\Delta U_i = U_i - U_{\text{RKR}}$
 ($i = \text{M, S}$), U_{M} (Morse 势), U_{S} (本文势函数)

分子态	n	r/nm	$U_{\text{RKR}}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta U_{\text{M}}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta U_{\text{S}}/\text{cm}^{-1}$
CS_2 $X' \Sigma_g^+$	137	0.34923	3629.099	1805.615	-28.46
	120	0.35088	3512.575	1700.383	-28.22
	80	0.36151	2772.466	1174.203	13.11
	40	0.38422	1559.92	459.78	21.83
	0	0.45408	20.981	0.54	0.057
	0	0.47607	20.981	-0.543	-0.107
	40	0.59781	1559.92	-243.14	-77.54
	80	0.70072	2772.466	-414.982	-151.94
	120	0.89633	3512.575	-224.993	-61.46
	137	1.15322	3629.099	-42.395	-0.148
ICl $A' {}^3\Pi_2$	38	0.2306	4803.73	1130.463	-42.909
	30	0.2312	4539.68	1118.388	23.848
	20	0.234	3664.63	830.888	48.937
	10	0.2404	2134.22	371.574	39.696
	0	0.2596	111.85	3.195	-0.845
	0	0.2744	111.85	-0.795	0.688
	10	0.3145	2134.22	-199.546	-79.38
	20	0.3533	3664.63	-270.953	-85.24
	30	0.4257	4539.68	-18.221	86.761
	38	0.5551	4803.73	47.084	60.232

表 3 计算能级与实验能级 E_{exp} (从零点能计起) 的偏差
 E_{M} (Morse 势), E_{S} (本文势函数), $\Delta E_i = E_i - E_{\text{exp}}$

分子态	n	$E_{\text{exp}}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta E_{\text{M}}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta E_{\text{S}}/\text{cm}^{-1}$
CS_2 $X' \Sigma_g^+$	14	570.78	-7.896	-2.996
	28	1107.62	-29.267	-11.586
	42	1608.09	-61.683	-25.357
	56	2068.76	-101.712	-43.152
	70	2484.92	-144.647	-62.842
	84	2850.22	-184.136	-81.013
	98	3156.28	-211.799	-92.634
	112	3392.52	-217.057	-90.957
	125	3539.14	-191.649	-71.116
	137	3608.12	-138.12	-36.563
ICl $A' {}^3\Pi_2$	3	650.62	-7.941	-4.110
	7	1461.06	-33.884	-17.573
	10	2022.37	-61.127	-31.473
	14	2701.95	-101.022	-50.692
	17	3154.57	-128.185	-61.943
	21	3672.49	-151.235	-66.007
	25	4081.08	-147.707	-49.435
	30	4427.83	-95.677	4.429
	34	4593.69	-35.607	49.066
	38	4691.88	9.381	58.441

表 4 HF 基态 $X' \Sigma^+$ ($n=0$) 转动吸收光谱计算值与实验值的偏差 $\tilde{\nu}_{\text{exp}}$ (实验值), $\tilde{\nu}_{\text{M}}$ (Morse 公式), $\tilde{\nu}_{\text{S}}$ (本文公式), $\Delta\tilde{\nu}_i = \tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_{\text{exp}}$

l ($\rightarrow l-1$)	$\tilde{\nu}_{\text{exp}}$ / cm^{-1}	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{M}}^{[2]}$ / cm^{-1}	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{S}}$ / cm^{-1}	l ($\rightarrow l-1$)	$\tilde{\nu}_{\text{exp}}^{[17]}$ / cm^{-1}	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{M}}^{[2]}$ / cm^{-1}	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{S}}$ / cm^{-1}
1	41.11	-0.01	0.00	9	361.74	8.17	2.21
2	82.07	0.14	0.12	10	400.05	10.96	2.74
3	122.92	0.39	0.20	11	437.86	14.24	3.30
4	163.54	0.88	0.41	12	475.12	18.07	3.86
5	203.85	1.67	0.69	13	511.77	22.51	4.46
6	243.93	2.68	0.97	14	547.74	27.62	5.12
7	283.57	4.15	1.38	15	582.99	33.46	5.80
8	322.85	5.97	1.80	16	617.46	40.07	6.59

- [1] 孙久勋、章立源, 物理学报, **45**(1996), 1953[Sun Jiur-xun, Zhang Li-yuan, *Acta Physica Sinica*, **45**(1996), 1953(in Chinese)].
- [2] S. Flugge 著, 周康巍、胡志雄、王慧素译, 应用量子力学(四川教育出版社, 成都, 1987) [S. Flugge, *Practical Quantum Mechanics* (Sichuan Education Press, Chengdu, 1987) (in Chinese)].
- [3] 陈昌远、胡嗣柱, 物理学报, **44**(1995), 9[Chen Chang-yuan, Hu Si-zhu, *Acta Physica Sinica*, **44**(1995), 9(in Chinese)].
- [4] P. M. Morse, *Phys. Rev.*, **34**(1929), 57.
- [5] S. Flugge, P. Walger, A. Weiguny, *J. Mol. Spectrosc.*, **23**(1967), 243.
- [6] M. Znojil, *J. Phys.*, **A27**(1994), 7491.
- [7] M. Dagher, M. Kobersi, H. Kobeissi, *J. Comput. Chem.*, **16**(1995), 723.
- [8] M. Berrondo, J. Recamier, *Int. J. Quantum Chem.*, **62**(1997), 239.
- [9] J. L. Graves, *Int. J. Quantum Chem.*, **65**(1997), 1.
- [10] A. Del Sol Mesa, *J. Phys.*, **A31**(1998), 321.
- [11] 王竹溪、郭敦仁著, 特殊函数概论(科学出版社, 北京, 1979) [Wang Zhu-xi, Guo Dun-ren, *An Introduction to Special Functions* (Science Press, Beijing, 1979) (in Chinese)].
- [12] B. Barakat, R. Balis, F. Carrat *et al.*, *Chem. Phys.*, **102**(1986), 215.
- [13] W. Weickenmeier, U. Diemer, M. Wahl *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **82**(1985), 5354.
- [14] A. E. Douglas, A. R. Hoy, *Can. J. Phys.*, **53**(1975), 1965.
- [15] F. Martin, R. Bacis, S. Churassy *et al.*, *J. Mol. Spectrosc.*, **116**(1986), 71.
- [16] J. C. D. Brand, D. Bussieres, A. R. Hoy, *J. Mol. Spectrosc.*, **113**(1985), 388.
- [17] G. D. Lonardo, A. E. Douglas, *Can. J. Phys.*, **51**(1973), 434.
- [18] R. J. Spindler, Jr., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans.*, **9**(1969), 597.
- [19] S. M. Kirschner, J. K. G. Watson, *J. Mol. Spectrosc.*, **51**(1974), 521.

EXACTLY SOLVABLE POTENTIAL WITH FOUR PARAMETERS FOR DIATOMIC MOLECULES*

SUN JIU-XUN

(*Department of Applied Physics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054*)

(Received 13 October 1998; revised manuscript received 21 December 1998)

ABSTRACT

A four-parameter potential function is proposed. The corresponding s -wave Schrödinger equation is solved exactly, and the rotational energy is approximately considered by using a simple method. The evaluating accuracy of the potential for the experimental RKR curve and the rotational-vibrating level is far better than the usual Morse potential, and the latter is contained in this potential as a special case.

PACC: 0365; 3115; 3310

*Project supported by the Youth Science Foundation of University of Electronic Science and Technology of China (Grant No. ZX00098-14).