

Л.И. ВАСИЛЕВСКАЯ, А.С. ВАСИЛЕВСКИЙ, Ю.А. САУРОВ, В.М. СЮТКИН

РАСЧЕТ КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ
С ПОМОЩЬЮ ОБОБЩЕННОГО ВКБ-МЕТОДА

Как известно, обобщенный ВКБ-метод [1-3;8] имеет ряд преимуществ по сравнению с обычным квазиклассическим приближением квантовой механики. Тем не менее этот метод не получил еще широкого распространения вследствие недостаточной изученности, в частности, из-за отсутствия в литературе наглядных примеров, иллюстрирующих пригодность метода для решения тех или иных задач.

В настоящей работе рассмотрены некоторые вопросы применения обобщенного ВКБ-метода для нахождения колебательно-вращательных уровней энергии.

Требуется найти собственные значения энергии для уравнения Шредингера

$$\psi'' + \lambda [E - U(z)] \psi = 0 \quad (1)$$

Численное значение и размерность постоянной λ зависят от выбора системы единиц, в абсолютной гауссовой системе $\lambda = 2\mu/\hbar^2$.

Колебательные энергетические уровни $E_v^{(0)}$ в нулевом по степени постоянной Планка \hbar приближении обобщенного ВКБ-метода определяются из правила квантования

$$\int_{z_1}^{z_2} \sqrt{E_v^{(0)} - U(z)} dz = \int_{s_1}^{s_2} \sqrt{\mathcal{E}_v - W(s)} ds, \quad (2)$$

где $U(z)$ и $W(s)$ — исследуемый и базисный потенциалы, имеющие вид потенциальной ямы с двумя поворотными точками $z_{1,2}$ и $s_{1,2}$ соответственно; \mathcal{E}_v — точные уровни энергии для моделирующей системы, которые считаются известными.

Уровни энергии во втором приближении находятся из соотношений (см. [3-4])

$$E_v^{(2)} = E_v^{(0)} + \Delta E_v, \quad (3)$$

$$\Delta E_v = \int_{z_1}^{z_2} \frac{dz}{\sqrt{E_v^{(0)} - U(z)}} = \frac{1}{6\lambda} \left[\left(\frac{d^2 Q}{dE^2} \right)_{E=E_v^{(0)}} - \left(\frac{d^2 R}{d\varepsilon^2} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_v} \right], \quad (4)$$

причем

$$Q(E) = \int_{z_1}^{z_2} U'' \sqrt{E - U(z)} dz; \quad R(\varepsilon) = \int_{s_1}^{s_2} W'' \sqrt{\varepsilon - W(s)} ds. \quad (5)$$

(Другая модификация обобщенного ВКБ-метода, предложенная в работе [9], не позволяет получить удобных в практическом отношении выражений для $E_v^{(2)}$ и указать общий способ для устранения особенностей в полученных формулах.)

Рассмотрим в качестве примера систему с потенциальной энергией

$$U(z) = (1-\alpha)z^2 + \alpha^{3/2}z^4 \quad (6)$$

В соответствии с данными работы [10] полагаем $\lambda = 1/4$. В этой работе были найдены точные уровни энергии системы (6) при различных α . Это позволило Лу [11] провести испытание обобщенного ВКБ-метода в нулевом приближении для двух базисных потенциалов: $W_1(s) = s^4$ (модель 1) и $W_2(s) = s^2$ (модель 2). Некоторые его результаты приведены в таблице I.

Колесоательные уровни частицы в поле (6) во втором приближении обобщенного ВКБ-метода были рассчитаны нами (см. таблицу 2) с использованием данных из таблицы I. Оказалось возможным провести весь расчет аналитически, так как все инте-

гралы в (4) приводятся к полным эллиптическим интегралам.

Таблица I.

Колебательные уровни энергии для частицы в поле $(1-\alpha)z^2 + \alpha^{1/2} z^4$, нулевое приближение (в условных единицах работы [Ю])

α	ν	Точные уровни энергии E_ν	Приближенные уровни энергии $E_\nu^{(2)}$	
			Модель 1	Модель 2
0,1	0	1,992	2,274	1,948
	1	6,142	6,170	6,108
	2	10,595	10,616	10,568
	3	15,305	15,318	15,282
	6	30,697	30,702	30,608
0,5	9	47,637	47,638	47,622
	0	2,273	2,386	1,992
	1	7,744	7,738	7,647
	2	14,649	14,653	14,574
	3	22,464	22,466	22,405
0,9	6	49,877	49,878	49,837
	9	81,734	81,734	81,703
	0	2,595	2,613	2,144
	1	9,233	9,232	9,117
	2	18,031	18,031	17,931
	3	28,097	28,097	28,018
	6	63,811	63,810	63,757
	9	105,645	105,645	105,604

В пятой колонке таблицы 2 приведены подсчитанные нами уровни энергии во втором приближении обычного метода ВКБ из условия квантования (см. [12]).

$$\int_{z_1}^{z_2} \sqrt{E_\nu^{(2)} - U(z)} dz - \frac{1}{12\lambda} \left(\frac{d^2 Q}{dE^2} \right)_{E=E_\nu^{(2)}} = \frac{\pi}{\sqrt{\lambda}} \left(\nu + \frac{1}{2} \right). \quad (7)$$

Решение уравнения (7) осуществлялось вычислением левой его части для ряда значений E и последующей интерполяцией.

Заметим также, что условие квантования первого приближения метода ВКБ совпадает с условием (2), если выбрать в качестве моделирующей системы гармонический осциллятор (модель 2).

Таблица 2

Колебательные уровни энергии для частицы в поле $(1-\alpha)z^2 + \alpha^{3/2}z^4$, нулевое приближение (в условных единицах работы [Ю])

α	ν	Приближенные уровни энергии $E_\nu^{(2)}$		
		Модель 1	Модель 2	Метод ВКБ
0,1	0	2,116	1,991	1,956
	1	6,128	6,142	6,114
	2	10,598	10,595	10,576
	3	15,305	15,305	15,295
	6	30,697	30,697	30,684
0,5	9	47,635	47,635	47,625
	0	2,336	2,224	2,068
	1	7,731	7,752	7,699
	2	14,650	14,650	14,629
	3	22,465	22,465	22,431
0,9	6	49,877	49,877	49,854
	9	81,734	81,734	81,716
	0	2,584	2,439	2,284
	1	9,231	9,258	9,151
	2	18,031	18,032	17,981
	3	28,097	28,098	28,059
	6	63,810	63,810	63,784
	9	105,645	105,645	105,623

В согласии с общими критериями применимости обобщенного ВКБ-метода [2] данные таблиц 1 и 2 показывают, что условия квантования (2) и (4) обобщенного ВКБ-метода дают тем более точные колебательные уровни, чем выше значение энергии уровня и чем лучше базисная кривая $W(z)$ аппроксимирует кривую $U(z)$. При этом результаты получаются, как правило, лучше, чем те, к которым приводит обычное квазиклассическое приближение.

Наибольшая ошибка имеет место при самых низких значениях колебательного квантового числа V . С точки зрения метода ВКБ-это неизбежно. Обобщенный ВКБ-метод уже в нулевом приближении указывает как добиться, чтобы точность расчета нижних уровней была не хуже точности расчета верхних. Необходимо обеспечить лишь большее сходство функций $U(z)$ и $W(s)$ вблизи положения равновесия. С этой целью наложим на кривую $W(s)$ дополнительные требования

$$z_e = z_e; W(z_e) = U(z_e); W'(z_e) = U'(z_e) = 0; W''(z_e) = U''(z_e) \quad (8)$$

и

$$\left(\frac{d^3 W}{ds^3}\right)_{z_e} = \left(\frac{d^3 U}{dz^3}\right)_{z_e}; \left(\frac{d^4 W}{ds^4}\right)_{z_e} = \left(\frac{d^4 U}{dz^4}\right)_{z_e} \quad (9)$$

Существует единственная потенциальная функция Пешля - Теллера [13]

$$W(s) = -k + nt + m/t; t = t_0^2 \frac{a}{2} (s + \beta), \quad (10)$$

которая допускает аналитическое решение уравнения Шредингера и, одновременно, оказывается настолько гибкой, чтобы было возможным учесть всю совокупность требований (8)-(9). Выберем ее в качестве базисного потенциала при расчете уровней энергии осциллятора Гулбурта-Гиршфельдера [14]

$$U(z) = D \left[(1-y)^2 + c x^3 y^2 (1 + \beta x) \right]; y = e^{-ax}; x = \frac{z - z_e}{z_e} \quad (11)$$

с параметрами $D = 38292,3 \text{ см}^{-1}$, $a = 1,9437852$, $\beta = -0,8773465$, $c = -0,11662544$, $z_e = 0,7411073$. При этом $\lambda = 2,9876 \cdot 10^{-2} \text{ см}$. (Все энергетические величины выражены в волновых числах, расстояния - в ангстремах. Кривая (11) построена для основного электронного состояния молекулы водорода. Ее параметры найдены через спектроскопические константы из [15]).

Точные уровни энергии осциллятора (11) были найдены численным интегрированием уравнения Шредингера по методу работы [5].

При нахождении уровней энергии из условия квантования (2) фазовые интегралы рассчитывались на ЭВМ для ряда значений E . Результаты расчета отображены в таблице 3. Очевидно, что нижние уровни энергии воспроизводятся не менее точно, чем верхние.

Таблица 3

Уровни энергии осциллятора Гулбурта-Гиршфельдера (II)
(в см^{-1})

ν	Точные значения энергии E_ν	$E_\nu^{(0)} - E_\nu$	ν	Точные значения энергии E_ν	$E_\nu^{(0)} - E_\nu$
0	2178,7	1,4	8	28731,7	3,6
2	10261,7	2,9	10	32836,1	3,0
4	17396,9	3,9	12	35813,8	1,9
6	23566,7	3,8	14	37611,8	0,5

При определении колебательно-вращательного спектра основные потенциалы должны заменяться на эффективные путем добавления центробежной энергии $j(j+1)/\lambda r^2$ j - вращательное квантовое число. Рассмотрим систему с потенциалом

$$U(r) = -2\sqrt{AB} + \frac{A}{r^2} + Br^2 \quad (12)$$

Радиальное волновое уравнение для частицы в поле (12) решается точно, колебательно-вращательные уровни энергии вычисляются по формуле (см. [6]):

$$E_{\nu, j} = 4\sqrt{\frac{B}{\lambda}}(\nu + \frac{1}{2}) + 2\sqrt{\frac{B}{\lambda}}\sqrt{\lambda A + (j + \frac{1}{2})^2} - 2\sqrt{AB} \quad (13)$$

Ведущая система-осциллятора Кратцера

$$W(s) = L - \frac{\mu}{s} + \frac{N}{s^2} \quad (14)$$

Такой выбор базисной кривой определяется тем обстоятельством, что для нее даже при учете вращения уравнение Шредингера решается аналитически (см. [6]). Легко могут быть вычислены и интегралы в формуле (2). Произведя расчет приближенных значений энергетических уровней системы (12), будем налагать

условия (8) на эффективные потенциалы.

В таблице 4 даны разности между приближенными и точными значениями энергии при нескольких значениях j (можно показать, что они не зависят от V). Параметры системы (12) были выбраны следующим образом: $A=B=4\lambda=1$. Очевидно, что обобщенный ВКБ-метод позволяет получить существенно лучшие значения уровней энергии, чем метод ВКБ.

Таблица 4

Колебательно-вращательные уровни энергии в поле вида (12) при $A=B=4\lambda=1$

j	$E_v^{(0)} - E_v$	
	Обобщенный ВКБ-метод	Метод ВКБ
0	0,12	- 0,82
1	0,01	- 0,32
2	0,00	- 0,20
3	0,00	- 0,14

Расчет колебательного спектра осциллятора Гулбурта-Гиршфельдера (11) показывает, что в квазиклассическом случае точность обобщенного ВКБ-метода довольно высока уже в нулевом приближении. В работе [7] отмечалось, что при вычислении вращательного спектра требования (8) можно налагать не на эффективные, а на основные потенциалы, если система (двухатомная молекула) по своим свойствам оказывается близкой к классической. Кроме того, согласно данным работы [3], уровни энергии молекулы могут быть найдены с точностью до 7-8 значащих цифр, если использовать второе приближение. При этом процедура определения энергетического спектра по формулам (2), (3) и (4) оказывается не менее эффективной, чем численное интегрирование уравнения Шредингера.

ЛИТЕРАТУРА

1. М.И.Петрашень. Уч. зап. ЛГУ, сер. физ., вып.7, 1949.
2. Н.И.Жирнов. Изв. вузов. СССР, физика, вып.5, 41, 1966.

3. Н.И.Жирнов. Изв.вузов СССР, физика, вып. 3, 58, 1968.
4. Н.И.Жирнов. Изв.вузов СССР, физика, вып. 9, 25, 1968.
5. А.С.Василевский, И.Г.Кацнельсон, Н.И.Жирнов. ЖТЭХ, вып. 4, 13, 1968.
6. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. Квантовая механика, (нерелятивистская теория). ГИФМЛ, М., 1963.
7. Н.И.Жирнов, А.С.Василевский. Оптика и спектр. 20, 224, 1966.
8. S.C.Miller, R.H.Good. Phys.Rev., 91, 174, 1953.
9. P.Lu, J. Chem.Phys., 53, 845, 1970; 51, 1524, 1969.
10. S.I.Chan, D.Stelman, L.E.Thomson, J.Chem.Phys., 41, 2828, 1964.
11. P.Lu, J.Chem.Phys., 47, 815, 1967.
12. J.E.Kilpatrick, M.F.Kilpatrick, J.Chem.Phys., 16, 781, 1948.
13. G.Pöschl, E.Teller, Zs.Phys., 83, 143, 1933.
14. H.M.Hulburt, J.C.Hirschfelder, J.Chem.Phys., 9, 61, 1941.
15. G.Herzberg, A.Monfils, J.Mol.Spectr., 5, 482, 1960.