

H₂O 分子 OH 键振动能谱的代数计算*

侯喜文** 覃颖 毛峰

(湖北三峡学院物理系和机电系 宜昌 443000)

摘要: 用 $U(2)$ 代数模型, 对 H₂O 分子 OH 键的高激发振动能谱进行了理论计算, 并与其它模型的计算相比较, 结果表明, 代数模型能以较小的标准偏差描述这一分子 OH 键的振动能谱。

关键词: H₂O; 振动能谱; $U(2)$ 代数

中图分类号: O561.3

文献标识码: A

1 引言

近年来, 用代数方法研究分子的振转光谱得到了迅速发展, 其最新评论可见文献[1]。最近又提出了一种描述线性三原子分子振转光谱的 $U(5)$ 代数模型^[2] 和描述多原子分子的振动能谱的玻色实现的代数模型^[3]。在众多的代数模型^[1] 中, $U(2)$ 代数模型被广泛地用来研究分子的伸缩振动能谱, 新近研究的样品分子有双原子分子^[4]、XY₂^[5] 和 XY₄^[6] 分子等, 其中分子的伸缩振动间的相互作用是用 $U(2)$ 代数的 Casimir 和 Majorana 算子描写, 其优点是直接给出了振动哈密顿量的矩阵元, 但不易与其它模型建立联系。在本文中, 我们直接用 $U(2)$ 代数的升降算子构造描述弯曲三原子分子伸缩振动的哈密顿量, 并考虑振动间的非谐和耦合。在极限条件下, 该模型退化为非谐和耦合的局域模模型^[7]。这两个模型将应用于 H₂O 分子 OH 键的高激发振动能谱。

另一方面, 新近有不少理论模型对 H₂O 分子的振动能谱进行了研究。一种振动自洽场-组态相互作用理论^[8] 很好地分析了这一分子的振动能谱, 得到了振动势能面, 我们曾用玻色实现的代数模型和相应的 q 变形模型^[9] 计算了这一分子的振动能谱, 结果表明在高激发态中, 振动间的非谐和相互作用起着重要的作用。一种非线性量子理论模型^[10] 及其修正模型^[11] 较好地分析了这一分子的伸缩振动能级, 但高激发态能级的计算值与实验值之间仍然存在较大的偏差。在本文中我们将所提出的 $U(2)$ 模型应用于这一分子的高激发振动能谱, 还给出相应的非谐和耦合的局域模模型的结果, 并与新近非线性量子理论模型^[10, 11] 的计算进行比较。我们的计算表明, $U(2)$ 代数模型能以较小的标准偏差描述 H₂O 分子的高激发伸缩振动能谱。在这一模型下, 包括其弯曲振动的结果将在其它地方讨论。

* 湖北三峡学院重点课题资助项目。

** 通讯联系人。

收稿日期: 1999-03-23.

2 模型与计算

对于弯曲的 X₂Y 分子, 我们引进两个 U_k(2) (k=1, 2) 代数描述 XY 振动, 即伸缩振动。每一个 U_k(2) 代数是 由算子 { $\hat{N}_k, \hat{J}_{+,k}, \hat{J}_{-,k}, \hat{J}_{0,k}$ } 产生, 它们满足通常的对易关系:

$$\begin{aligned} [\hat{J}_{0,k}, \hat{J}_{\pm,k}] &= \pm \delta_{kl} \hat{J}_{\pm,k}, & [\hat{J}_{+,k}, \hat{J}_{-,l}] &= \pm 2 \delta_{kl} \hat{J}_{0,k}, \\ [\hat{N}_k, \hat{J}_{0,l}] &= 0, & [\hat{N}_k, \hat{J}_{\pm,l}] &= 0, \end{aligned} \quad (1)$$

其中, \hat{N}_k 是与 U_k(2) 的 Casimir 算子相联系:

$$2\hat{J}_{0,k}^2 + \hat{J}_{+,k}\hat{J}_{-,k} + \hat{J}_{-,k}\hat{J}_{+,k} = \hat{N}_k(\hat{N}_k/2 + 1) \quad (2)$$

每个键的局域态可以记为 $|N_k, v_k\rangle$, 其中 N_k 是 \hat{N}_k 的本征值; v_k 是第 k 个键上的振动量子数; $\hat{J}_{\pm,k}$ 对局域态的作用是

$$\begin{aligned} \hat{J}_{+,k}|N_k, v_k\rangle &= \sqrt{v_k(N_k - v_k + 1)} |N_k, v_k - 1\rangle \\ \hat{J}_{-,k}|N_k, v_k\rangle &= \sqrt{(v_k + 1)(N_k - v_k)} |N_k, v_k + 1\rangle \end{aligned} \quad (3)$$

这些本征值 N_k 对等价的键是相等的, 即 $N_k = N$,

我们用 $\hat{J}_{-,k}$ 和 $\hat{J}_{+,k}$ 构造描述 X₂Y 分子伸缩振动的哈密顿量, 其具体形式是

$$\begin{aligned} H = & \sum_{k=1}^2 \left(\frac{\omega \hat{J}_{-,k} \hat{J}_{+,k}}{N} + \frac{x \hat{J}_{-,k} \hat{J}_{+,k} \hat{J}_{-,k} \hat{J}_{+,k}}{N^2} \right) + \frac{\lambda_1 (\hat{J}_{-,1} \hat{J}_{+,2} + \hat{J}_{-,2} \hat{J}_{+,1})}{N} \\ & + \frac{\lambda_2 \hat{J}_{-,1} \hat{J}_{+,1} \hat{J}_{-,2} \hat{J}_{+,2}}{N^2} + \frac{\lambda_3 (\hat{J}_{-,1} \hat{J}_{-,1} \hat{J}_{+,2} \hat{J}_{+,2} + \hat{J}_{-,2} \hat{J}_{-,2} \hat{J}_{+,1} \hat{J}_{+,1})}{N^2} \\ & + \frac{\lambda_4 (\hat{J}_{-,1} \hat{J}_{+,2} + \hat{J}_{-,2} \hat{J}_{+,1}) (\hat{J}_{-,1} \hat{J}_{+,1} + \hat{J}_{-,2} \hat{J}_{+,2})}{N^2} \end{aligned} \quad (4)$$

这里采用耦合参数 ω 和 x 是为了与 Morse 振子中相应的参数类比, λ_1 是谐和耦合参数, 而 λ_2, λ_3 和 λ_4 是非谐和耦合参数。振动模型 (4) 式的守恒量是 $n = v_1 + v_2$, 在取 $N \rightarrow \infty$ 的极限条件下, (4) 式退化为非谐和耦合的局域模模型^[7]。最近, 这种非谐和耦合的局域模模型已推广到描写等价的 3 个或 4 个伸缩键的振动^[12]。值得指出的是, 局域模模型及其推广仍是广泛用来研究分子伸缩振动的一种有力工具^[13, 14]。

振动模型 (4) 式中的 6 个参数通过拟合实验观测值来确定, 另外, 在其局域基中包含常数 N , 它是一个固定的正整数值, 由经验或参照其它分子的数据来决定^[5, 6]。作为 (4) 式应用的一个例子, 我们用它研究 H₂O 分子伸缩振动能谱, 其实验值取自文献 [11] 的积累。由这些实验值, 利用最优拟合方法, 我们可以确定 (4) 式中的耦合参数。

首先利用 (3) 式来计算 (4) 式的矩阵元。然后, 由实验数据, 用最优拟合方法确定 (4) 式中的 6 个耦合参数 $\omega, x, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ 和 λ_4 。我们获得了在两种不同模型下的拟合结果, 即在拟合 a (Fit a) 中取 $N \rightarrow \infty$, 得到与 (4) 式相应的非谐和耦合的局域模模型^[7]的结果; 在拟合 b (Fit b) 中取 $N=46$, 得到用 U(2) 代数模型 (4) 式计算的结果。拟合的质量由最小标准偏差 σ 来衡量

$$\sigma^2 = \frac{1}{m-p} \sum (E_{\text{calc}} - E_{\text{obs}})^2 \quad (5)$$

其中, m 为观测值的个数; p 为参数数目; 分母取 $m-p$ 而不取 m , 是为了消去因多引参数造成偏差减小的假像, 此式可作如下理解: p 个实验数据用来确定 p 个参数, 应该没有偏差, 拟合余下的实验数据才引起偏差。

我们将两种拟合 (Fit a 和 Fit b) 所得的参数列于表 1 中, 相应的计算值列于表 2 中, 从表 1

表 1 最小方均偏差拟合得到的参数 (cm^{-1})

Table 1 Parameters (cm^{-1}) obtained by the least square fitting

	ω	x	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4
Fit a ($N \rightarrow \infty$)	3784.74	-80.77	-50.56	-10.58	-0.72	2.97
Fit b ($N=46$)	3704.95	-0.43	-50.77	-11.68	-0.81	2.57

表 2 H_2O 分子 OH 键振动能级的观测值和计算值 (cm^{-1})

Table 2 Observed and calculated vibrational energy levels (cm^{-1}) of OH bond in H_2O

n	Observed	Calculated ^{III}	Calculated ^{II}	Calculated by Fit a	Calculated by Fit b
1	3657.05	3652.65	3656.80	3653.41	3653.75
	3755.93	3746.35	3751.24	3754.52	3755.29
2	7201.54	7199.82	7201.39	7199.24	7199.62
	7249.82	7243.90	7245.59	7247.85	7248.75
	7445.05	7443.08	7444.77	7441.07	7443.35
3	10599.66	10606.16	10614.73	10600.69	10601.11
	10613.41	10617.51	10619.00	10615.49	10614.20
	10868.86	10876.74	10853.32	10866.58	10866.51
	11032.40	11052.79	11036.58	11032.22	11032.00
4	13828.30	13847.62	13823.69	13830.80	13830.39
	13830.92	13849.24	13824.63	13831.94	13832.33
	14221.14	14246.64	14211.81	14223.40	14222.61
	14318.80	14350.86	14319.26	14320.55	14318.54
	14536.87	14593.64	14576.35	14538.80	14538.49
	16898.40	16928.71	16886.68	16891.77	16891.80
5	16898.83	16928.86	16886.74	16891.96	16892.00
	17458.20	17513.17	17489.98	17464.33	17463.38
	17495.52	17549.11	17523.99	17498.44	17496.32
	17748.07	17824.92	17710.95	17750.85	17750.70
		18072.23	18052.20	17950.50	17951.31
	19781.10	19853.50	19760.04	19790.43	19790.15
	19782.00	19853.51	19760.04	19790.43	19790.17
	20543.14	20611.44	20549.50	20533.84	20533.72
6		20619.01	20554.56	20539.50	20539.67
		20988.29	20909.30	20915.44	20914.59
		21155.28	21077.33	21043.35	21045.10
		21440.97	21338.89	21275.55	21279.18
	22529.30	22622.88	22467.69	22527.04	22526.59
	22529.45	22622.88	22467.69	22527.04	22526.59
		23543.40	23427.41	23427.43	23428.57
		23544.31	23427.99	23428.09	23429.28
		24092.60	23978.42	23987.80	23987.79
		24171.24	24083.08	24037.34	24039.93
7		24454.12	24259.94	24295.49	24299.27
		24749.37	24729.70	24507.00	24515.98
		48.82	25.52	5.11	4.81

中可以看出最小方均偏差拟合得到的耦合参数的差别:在两种模型下,与 Morse 振子中相应的耦合参数 ω 和 x 的值有较大的改变,而相互作用耦合参数 λ_1 、 λ_2 、 λ_3 和 λ_4 的改变较小,但所有参数的正负号是一致的。原则上,利用分子的内部坐标可以从所得参数中获得这一分子的内部信息。

为了比较,在表2中我们列出了取自文献[11]积累的实验值,并列出了新近非线性量子理论模型^[8]及其修正模型^[11]的计算结果,其标准偏差 σ 也是用(5)式计算的。从表2中标准偏差的值,我们可以看出,对于 H₂O 分子现有的实验伸缩振动能谱,在 $U(2)$ 代数模型(4)式和相应的非谐和耦合的局域模模型^[7]下算得的标准偏差较非线性量子理论模型^[8, 11]的有较大改进,而 $U(2)$ 模型较相应的局域模模型略有改进,这说明 $U(2)$ 代数模型能以较小的标准偏差描述 H₂O 分子的高激发伸缩振动能谱,将模型应用于其它分子的振动能谱也有类似的结论^[15]。

3 结 论

我们的结论是,用 $U(2)$ 代数的升降算子构造描述弯曲三原子分子伸缩振动的哈密顿量能很好地重现 H₂O 分子 OH 键的高激发振动能谱,在极限条件下,该模型退化为非谐和耦合的局域模模型^[7]。在这种模型下,我们还能包括这一分子的弯曲振动,也能用来研究其他多原子分子的伸缩振动和弯曲振动能谱,并考虑这两种振动间的费米共振相互作用^[15, 16]。我们的计算以及其他代数模型的计算^[1-6]表明,代数方法可以作为精确描述分子振动的一种有效工具,特别是对于多原子分子和高激发态。

参 考 文 献

- [1] Oss S. *Adv. Chem. Phys.*, 1996, **93**: 455
- [2] Yu Shaoying (于少英). *Science in China A (中国科学, A)*, 1998, **28**: 924
- [3] Hou X W, Xie M, Dong S H, et al. *Ann. Phys. (NY)*, 1998, **263**: 340
- [4] Cooper I L, Gupta R K. *Phys. Rev.*, 1997, **A55**: 4112
- [5] Ping J L, Chen J Q. *Ann. Phys. (NY)*, 1997, **255**: 75
- [6] Hou X W, Ma Z Q. *Inter. J. Theor. Phys.*, 1998, **37**: 857
- [7] Kellman M E. *J. Chem. Phys.*, 1985, **83**: 3843
- [8] Xie D, Yan G. *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **248**: 409
- [9] Hou X W, Xie M, Ma Q Z. *Phys. Rev.*, 1997, **A55**: 3401
- [10] Chen X R, Gou Q Q, Pang X F. *Chin. Phys. Lett.*, 1996, **13**: 660
- [11] Xiao Changming (肖长明), Luo Jiuli (罗久里). *Chin. J. Chem. Phys. (化学物理学报)*, 1998, **11**: 141
- [12] Law M M, Duncan J L. *Mol. Phys.*, 1994, **83**: 757
- [13] Zhu Qinshi (朱清时). *Chin. J. Chem. Phys. (化学物理学报)*, 1993, **6**: 441
- [14] Sun F G, Wang X G, Liao J L, Zhu Q S. *J. Mol. Spectrosc.*, 1997, **184**: 12
- [15] Hou X W, Ding Y Z, Ma Z Q. *Inter. J. Theor. Phys.*, 1999, **38**: 985
- [16] Hou X W, Dong S H, Fang Z L, et al. *J. Mol. Spectrosc.*, 1999, **195**: 132

An Algebraic Calculation of Vibrational Spectrum of OH Bond in H₂O Molecule*

Hou Xiwen[†] Qin Ying Mao Feng

(Department of Physics, Hubei Three Gorges University, Yichang 443000)

Abstract The highly excited vibrational spectrum of OH bond in H₂O molecule is calculated in a $U(2)$ algebraic model, and the calculation is compared with those by other new models. The result shows that the algebraic model is useful to describe vibrational spectrum of OH bond in this molecule with a smaller standard deviation.

Key words H₂O, Vibrational spectrum, $U(2)$ algebra

* Project supported by the Hubei Three Gorges University.

** To whom correspondence should be addressed.