雙原子分子之振動

古典力學中的彈簧振動可由牛頓力學描述：

$$-ky = m\,(d^2y/dt^2) \qquad (1)$$

其解為

$$y = A\cos\omega t + B\sin\omega t \qquad (2)$$

$$\omega = (k/m)^{1/2} \qquad (3)$$

振動頻率 $\nu = \omega/2\pi$, 常數 A, B 可由起始條件決定。 在化學中雙原子分子之間的化學鍵也可視為一種彈簧，但由於原子是微觀的粒子，分子之振動不可以古典力學描述而須訴諸於量子力學。雙原子分子振動之薛丁格方程式可寫成

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)+\frac{1}{2}kx^2\psi(x)=E\psi(x) \qquad (4)$$

或

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)+\left(\frac{2mE}{\hbar^2}-\frac{m}{\hbar^2}kx^2\right)\psi(x)=0 \qquad (5)$$

x 為原子間之距離與平衡鍵長之差距，m 為 reduced mass。這是一個二階 homogeneous 常微分方程式，但由於係數不為常數，無法使用簡易的方式求解；我們將使用多項式法來處理這個問題。

首先，由於

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}} \qquad (6)$$

$$k = (2\pi\nu)^2 m \qquad (7)$$

(5) 式可改寫為

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)+\left(\frac{2mE}{\hbar^2}-\alpha^2x^2\right)\psi(x)=0 \qquad (8)$$

其中

$$\alpha = 2\pi\,\nu\,m\,/\,\hbar \qquad (9)$$

此時我們若直接以多項式求 ψ ，經驗告訴我們這並不易進行。我們首先觀察到當 x 很大時，(8) 式可近似為

$$\frac{d^2}{dx^2}\psi(x)-\alpha^2x^2\psi(x)=0 \qquad (10)$$

若設

$$\psi=e^{-\alpha x^2/2} \qquad (11)$$

$$\psi'=-\alpha\, xe^{-\alpha x^2/2} \qquad (12)$$

$$\psi''=-\alpha\,(e^{-\alpha x^2/2}-\alpha x^2e^{-\alpha x^2/2})\cong\alpha^2x^2e^{-\alpha x^2/2} \qquad (13)$$

也就是說在 x 很大時，(11)式爲(10)式之解，或者說此時(11)式爲(8)式之近似解。因此，我們猜測(8)式中之波函數可寫成

$$\psi=e^{-\alpha x^2/2}\,f(x) \qquad (14)$$

微分二次後得

$$\psi''=e^{-\alpha x^2/2}\left[f''-2\,\alpha\, xf'-\alpha\, f+\alpha^2\,x^2f\right] \qquad (15)$$

將(14), (15) 式代入(8)中得

$$e^{-\alpha x^2/2}\left[f''-2\,\alpha\, xf'+\left(\frac{2mE}{\hbar}-\alpha\right)f\right]=0 \qquad (16)$$

因此

$$f''-2\,\alpha\, xf'+\left(\frac{2mE}{\hbar}-\alpha\right)f=0 \qquad (17)$$

我們現在嘗試以多項式法來解出 f

$$f(x)=\sum_{m=0}^{\infty}c_mx^m \qquad (18)$$

$$f'(x)=\sum_{m=0}^{\infty}mc_mx^{m-1} \qquad (19)$$

$$f''(x)=\sum_{m=0}^{\infty}m(m-1)c_mx^{m-2} \qquad (20)$$

令 $n=m-2$ 此式可改寫爲

$$f''(x)=\sum_{n=0}^{\infty}(n+2)(n+1)c_{n+2}x^n \qquad (21)$$

將(18), (19)中之 index 換成 n 後與(21)一起代入(17)中我們得到

$$\sum_{n=0}^{\infty}(n+2)(n+1)c_{n+2}x^n - 2\alpha\sum_{n=0}^{\infty} n\, c_n x^n + \left(\frac{2mE}{\hbar^2}-\alpha\right)\sum_{n=0}^{\infty} c_n x^n = 0 \qquad (22)$$

然而，若多項式恆爲零則各項係數均需爲零，因此

$$(n+2)(n+1)c_{n+2} - 2\alpha n\, c_n + \left(\frac{2mE}{\hbar^2}-\alpha\right)c_n = 0 \qquad (23)$$

$$c_{n+2} = \frac{2\alpha n + \alpha - 2mE/\hbar^2}{(n+2)(n+1)}c_n \qquad (24)$$

此爲聯繫奇數項係數之間或偶數項係數之間關係的通式，但奇偶項之間並無關連。因此，ψ之一般解可寫成

$$\psi = A\, y_1 + B\, y_2 \qquad (25)$$

$$y_1 = e^{-\alpha x^2/2}(c_1 x + c_3 x^3 + c_5 x^5 + \cdots) \qquad (26)$$

$$y_2 = e^{-\alpha x^2/2}(c_0 + c_2 x^2 + c_4 x^4 + \cdots) \qquad (27)$$

一個合理的波函數之值不可爲無窮大，因此讓我們來分析一下(26),(27)是否滿足這個性質。當 x 趨近無窮大時，exponential 項趨近於零但括號內之多項式趨近無窮大。仔細分析的結果顯示，滿足(24)式之多項式當 x 趨近無窮大時正比於 $e^{\alpha x^2}$，因此(26),(27)之值將類似於 $e^{\alpha x^2/2}$，也就是當 x 很大時將趨近無窮大。此處我們面臨兩難的處境，(24)-(27)爲滿足薛丁格方程式(8)之解，但波函數又不能爲無窮大！一種解決的辦法是我們若能讓當 n 大於一整數 v 時係數 c_n 爲零，則由(24)知更高次之係數也將爲零。如此，(26), (27)中之多項式之項數變成有限，因此使得 y_1 或 y_2 不至於發散。在(24)中唯一可以調整的是能量，若要 c_{v+2} 爲零則能量須滿足

$$\alpha + 2\alpha v - 2mE/\hbar^2 = 0 \qquad (28)$$

$$\alpha(2v+1) = 2mE/\hbar^2 \qquad (29)$$

$$\frac{2\pi\, \nu m}{\hbar}(2v+1) = 2mE/\hbar^2 \qquad (30)$$

$$E = h\nu(v+1/2) \qquad (31)$$

因此，爲滿足量子力學原理，振動能量爲量子化，且最低能量不爲零。此最低能量 1/2 $h\nu$ 稱爲振動零點能(vibrational zero-point energy)

由(24),(29)係數間的關係為

$$c_{n+2} = \frac{2\alpha(n-\mathrm{v})}{(n+2)(n+1)} c_n \qquad (32)$$

當 v 為奇數時，我們可令 B = 0，則

$$\psi = e^{-\alpha x^2/2}(c_1 x + c_3 x^3 + \cdots + c_\mathrm{v} x^\mathrm{v}) \qquad (33)$$

當 v 為偶數時，我們可令 A = 0，則

$$\psi = e^{-\alpha x^2/2}(c_0 + c_2 x^2 + \cdots + c_\mathrm{v} x^\mathrm{v}) \qquad (34)$$

比如說當 v = 0 時

$$\psi_0 = c_0 e^{-\alpha x^2/2} \qquad (35)$$

為滿足 normalization condition

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx = 1 \qquad (36)$$

$$\psi_0 = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\alpha x^2/2} \qquad (37)$$

同理可得

$$\psi_1 = \left(\frac{4\alpha^3}{\pi}\right)^{1/4} x e^{-\alpha x^2/2} \qquad (38)$$

$$\psi_2 = (c_0 + c_2 x^2)\, e^{-\alpha x^2/2} \qquad (39)$$

由(32)，$c_2 = -2\alpha\, c_0$，因此

$$\psi_2 = c_0(1-2\alpha x^2)\, e^{-\alpha x^2/2} \qquad (40)$$

由(36)得

$$\psi_2 = \left(\frac{\alpha}{4\pi}\right)^{1/4} (1-2\alpha x^2)\, e^{-\alpha x^2/2} \qquad (41)$$

其他更高能階之波函數也可依以上方法求得。 古典力學中當位能等於總能量之位置稱為轉折點(turning point)，在本系統中

$$h\nu(\mathrm{v}+1/2) = \frac{1}{2} k x_{tp}{}^2 = \frac{1}{2}(2\pi\nu)^2 m x_{tp}{}^2 \qquad (42)$$

$$x_{tp}{}^2 = \frac{(2\mathrm{v}+1)\hbar}{2\pi\nu \mathrm{m}} = \frac{2\mathrm{v}+1}{\alpha} \qquad (43)$$

$$x_{tp} = \pm\sqrt{\frac{2\mathrm{v}+1}{\alpha}} \qquad (44)$$

很明顯的，波函數在轉折點並不為零，因此系統有可能存在於古典力學所不容許的區域（總能量小於位能）。 我們若令

$$\mathrm{z} = \alpha^{1/2}\,x \qquad (45)$$

則波函數之通式可寫成

$$\psi_{\mathrm{v}} = (2^{\mathrm{v}}\,\mathrm{v}!)^{-1/2}\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/4} e^{-z^2/2}\,H_{\mathrm{v}}(z) \qquad (46)$$

其中 H 稱為 Hermite polynomials，

$$H_0 = 1,\ H_1 = 2\mathrm{z},\ H_2 = 4\mathrm{z}^2 - 2 \qquad (47)$$

一個非常有用的遞迴公式為

$$\mathrm{z}\,H_{\mathrm{v}} = \mathrm{v}\,H_{\mathrm{v}-1} + \tfrac{1}{2}\,H_{\mathrm{v}+1} \qquad (48)$$

高階之 H 可由(47), (48)依序求得。轉折點則可寫成

$$z_{tp} = \pm\sqrt{2\mathrm{v}+1} \qquad (49)$$

系統出現在於古典力學所不容許區域的機率可寫成

$$P_{forbidden} = (2^{\mathrm{v}}\,\mathrm{v}!)^{-1}\,\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{\sqrt{2\mathrm{v}+1}}^{\infty} e^{-z^2}\,H_{\mathrm{v}}{}^2(z)dz \qquad (50)$$

上式之機率可利用數值積分求得。

國立中正大學化學暨生物化學系
胡維平
April 2, 2007