

二维离解模型边值问题的数值解法

罗 敏, 杨双波

(南京师范大学物理科学与技术学院, 江苏 南京 210097)

[摘要] 研究线性三原子分子二维光离解模型边值问题的解. 为此, 先将边值问题转化为初值问题进行求解, 然后将初值问题的解叠加成满足边值条件的解.

[关键词] 线性模型, 近似方法, 数值技巧, 不含时

[中图分类号] O413.1 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2007)03-0039-05

Numerical Method of Solving the Boundary Value Problem for the Dissociating Model With Two Degrees of Freedom

Luo Min Yang Shuangbo

(School of Physical Science and Technology, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract The solution to the boundary value problem for a 2-dim photodissociation model of a linear triatomic molecule was studied. By first changing this problem into an initial value problem, the solution to the boundary value problem is obtained by superposition of the solutions of the initial value problem.

Key words linear model; approximate methods; numerical techniques; time-independent

0 引言

对于给定能量的系统, 多维束缚-自由矩阵的计算最终归及到系统本征函数的求解. 对于少数简单的系统能够得到解析解, 但绝大多数系统解析解的求解非常困难, 一般都采用数值求解^[1]的方法. 本文采用不含时的薛定谔方程^[2]的解决方法. 为了使计算尽可能的简单, 这里仅限于讨论二维系统, 即一个三原子分子的光离解^[3]: $ABC + \hbar\omega \rightarrow A + BC$, 只考虑二原子碎片 BC 的振动, 不考虑其旋转.

1 原理及计算方法

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \hbar_{vib}(r) + V_I(R, r) - E \right] \Psi(R, r, E) = 0 \tag{1}$$

其中内部哈密顿量 \hbar_{vib} 对应于振动部分 BC , V_I 是相互作用势, $m = \frac{m_A(m_B + m_C)}{m_A + m_B + m_C}$. 方程 (1) 在连续态上的标准解法为紧关联方法^[4], 即将局部微分的方程转化为一系列相关联的一般的微分方程组. 这里 R, r 采用 Jacob 坐标, R 为 A 到 BC 质心的距离, r 为 BC 的内部坐标代表 B, C 间的距离 (如图 1 所示).

对于部分光离解波函数, 将它写成级数形式:

$$\Psi(R, r, E, n) = \sum_n X_n(R, E, n) \varphi_n(r), \tag{2}$$

其中 $\varphi_n(r)$ 对应 \hbar_{vib} 的本征函数, 对应的本征能量为 ε_n , n 指具体的计算通道数.

收稿日期: 2006-11-28 修回日期: 2007-03-20
基金项目: 江苏省教育厅自然科学基金 (04KJB140063) 资助项目.
作者简介: 罗 敏 (1981—), 硕士研究生, 主要从事三原子分子光离解性能的学习与研究. E-mail: luomin_zh@yahoo.com.cn
通讯联系人: 杨双波 (1958—), 副教授, 主要从事理论物理及大学物理的教学与研究. E-mail: yangshuangbo@njnu.edu.cn
© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

将 (2) 代入 (1), 整理得到:

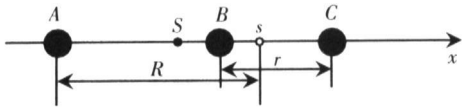
$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + k_{n'}^2 \right] X_{n'}(R, E, n) = \frac{2m}{\hbar^2} \sum_n V_{n'n''}(R) X_{n''}(R, E, n), \tag{3}$$


图 1 雅可毕坐标 r 和 R 的定义

Fig.1 Definition of Jacobian coordinates r and R

其中

$$k_{n'} = [2m(E - \epsilon_{n'})/\hbar^2]^{\frac{1}{2}}. \tag{4}$$

势矩阵元 V 由下式给出:

$$V_{nn'}(R) = \langle \varphi_n | V_I(R, r) | \varphi_{n'} \rangle = \int dr \varphi_n(r) V_I(R, r) \varphi_{n'}(r). \tag{5}$$

对于相互作用势 $V_I(R, r)$, 这里取个简单的形式:

$$V_I(R, r) = A e^{-\alpha[(R-\bar{R}) + \varepsilon(r-\bar{r})]}, \tag{6}$$

其中 A 、 α 、 ε 均为常数, \bar{R} 、 \bar{r} 为平衡距离. 对于 ε 很小的情况, 相互作用势又近似的写为:

$$V_I(R, r) \approx A e^{-\alpha(R-\bar{R})} [1 - \alpha \varepsilon(r - \bar{r})]. \tag{7}$$

将 (7) 代入 (5), 则 $V_{n'n''}$ 得到如下形式^[5]:

$$V_{n'n''}(R) = A e^{-\alpha(R-\bar{R})} \delta_{n'n''} (1 + \alpha \varepsilon \bar{r}) - A \alpha \varepsilon e^{-\alpha(R-\bar{R})} \left[\sqrt{\frac{n'}{2}} \delta_{n'-1n''} + \sqrt{\frac{n'+1}{2}} \delta_{n'+1n''} \right]. \tag{8}$$

将 (8) 和 (4) 代入 (3), 方程变为:

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dR^2} X_{n''}(E, R, n) + \frac{2m}{\hbar^2} (E - \epsilon_{n''}) X_{n''}(E, R, n) &= A \frac{2m}{\hbar^2} e^{-\alpha(R-\bar{R})} (1 + \alpha \varepsilon \bar{r}) X_{n''}(E, R, n) \\ &- \frac{2m}{\hbar^2} A \alpha \varepsilon e^{-\alpha(R-\bar{R})} \left[\sqrt{\frac{n''+1}{2}} X_{n''+1}(E, R, n) + \sqrt{\frac{n''}{2}} X_{n''-1}(E, R, n) \right]. \end{aligned}$$

为了方便计算, 取自然单位^[6]: $m = \hbar = 1$, 以下所有单位均为 1

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dR^2} X_{n''}(E, R, n) &= [-2(E - \epsilon_{n''}) X_{n''}(E, R, n) + 2A(1 + \alpha \varepsilon \bar{r}) e^{\alpha \bar{R}} e^{-\alpha R} X_{n''}(E, R, n)] \\ &- 2A \alpha \varepsilon e^{\alpha \bar{R}} e^{-\alpha R} \left[\sqrt{\frac{n''+1}{2}} X_{n''+1}(E, R, n) + \sqrt{\frac{n''}{2}} X_{n''-1}(E, R, n) \right]. \end{aligned} \tag{9}$$

在紧关联方法中, 将部分光离解波函数 $\Psi(R, r, E, n)$ 用扩展函数 $X_n(R, E, n)$ 及振动基函数 $\varphi_{n'}(r)$ 描述, 其中 n 及 $n' = 0, 1, 2, \dots$, \bar{n}, \bar{n}' 是指 (2) 展开项中的最高态, 这里 \bar{n} 不一定要与给定能量下可以布居的最高态一致. 为方便下面标记, 以下将 $X_n(R, E, n)$ 写成 $X_{n'n}(R, E)$, 它为 $(\bar{n}+1) \times (\bar{n}+1)$ 的矩阵:

$$X = \begin{pmatrix} X_{00} & X_{01} & \dots & X_{0\bar{n}} \\ X_{10} & X_{11} & \dots & X_{1\bar{n}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ X_{\bar{n}0} & X_{\bar{n}1} & \dots & X_{\bar{n}\bar{n}} \end{pmatrix}.$$

这里 n' 标注展开的通道数, n 指在通道 n 上的具有单位 1 的向外的通量的具体解. $X_{n'n}(R, E)$ 满足边界条件, 矩阵表示形式如下:

$$\lim_{R \rightarrow \infty} X = A + BS^* \tag{10}$$

其中 A 、 B 为对角矩阵, S^* 为散射矩阵.

对于开通道 ($k_{n'}^2 > 0$):

$$A_{n'n} = B_{n'n}^* = \left(\frac{m}{\hbar k_{n'}} \right)^{\frac{1}{2}} e^{+ik_{n'}R} \delta_{nn'}.$$

对于闭通道 ($k_{n'}^2 < 0$):

$$A_{n'n} = B_{n'n}^* = \left(\frac{m}{\hbar |k_{n'}|} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-|k_{n'}|R} \delta_{nn'}.$$

这一系列关联的方程, 结合 $R \rightarrow 0$ 及 $R \rightarrow \infty$ 的条件, 这就构成一个边值问题. 到目前为止还没有很好的方法解决这个问题. 一种可行的方法是将这一边值问题转化为初值问题. 根据线性微分方程组的理论可知方程 (9) 有 $(\bar{n}+1)$ 个解, 这些解彼此是线性独立的. 每一个解在极限 $R \rightarrow \infty$ 时有不同的值, 但不一定满

足 (10) 的条件. 可以找到一组特殊的解, 通过线性组合使新的波函数满足边界条件. 数值计算的步骤如下: 给定能量 E , 从 R_{start} 到 R_{end} 逐点进行数值积分计算, 得到 $(\bar{n} + 1)$ 个线性独立的解, 这里 R_{start} 必须在经典禁区内, R_{end} 要取得足够大, 使得在 R_{end} 处的相互作用势为零. 同时满足 $\tilde{\chi}(R_{\text{start}}) = 0$ 且对于 R 的导数 $\tilde{\chi}'(R_{\text{start}})$ 为任一不等于零的非奇异矩阵. 求得的这个由特殊解构成的矩阵 $\tilde{\chi}$ 当然不满足边界条件 (10), 但我们构造出一个新的矩阵 $\chi = \tilde{\chi}T$, 使它满足边界条件, 构造如下:

$$\chi(R_{\text{end}}) = \tilde{\chi}(R_{\text{end}})T = A(R_{\text{end}}) + B(R_{\text{end}})S^*, \quad (11a)$$

$$\chi'(R_{\text{end}}) = \tilde{\chi}'(R_{\text{end}})T = A'(R_{\text{end}}) + B'(R_{\text{end}})S^*, \quad (11b)$$

其中 T 是独立于 R 的一个变换矩阵, 由 (11) 可求出变换矩阵 T 及散射矩阵 S^* , 最终得到满足边界条件的新的波函数, 一旦我们得到扩展函数 $\chi_i(R, E, n)$, 那么部分光离解波函数 $\Psi(R, r, E, n)$ 就可以得到.

计算过程简略地表示如下:

对于方程 (9), 令:

$$C_n'' = -2(E - \varepsilon_n'') + 2A(1 + \alpha \varepsilon r) e^{\alpha \bar{r}} e^{-\alpha R}, D = -2A\alpha \varepsilon e^{\alpha \bar{r}} e^{-\alpha R},$$

则 (9) 式变为:

$$\frac{d^2}{dR^2} \chi_n''(E, R, n) = C_n'' \chi_n''(E, R, n) + D \left[\sqrt{\frac{\bar{n}+1}{2}} \chi_{n+1}''(E, R, n) + \sqrt{\frac{\bar{n}}{2}} \chi_{n-1}''(E, R, n) \right].$$

计算中取 $n'' = 1, 2, 3, 4, 5$ 上式写成分量形式:

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dR^2} \chi_1 &= C_1 \chi_1 + D \chi_2 + D \sqrt{\frac{1}{2}} \chi_0, \quad \frac{d^2}{dR^2} \chi_2 = C_2 \chi_2 + D \sqrt{\frac{3}{2}} \chi_3 + D \chi_1, \\ \frac{d^2}{dR^2} \chi_3 &= C_3 \chi_3 + D \sqrt{2} \chi_4 + D \sqrt{\frac{3}{2}} \chi_2, \quad \frac{d^2}{dR^2} \chi_4 = C_4 \chi_4 + D \sqrt{\frac{5}{2}} \chi_5 + D \sqrt{2} \chi_3, \\ \frac{d^2}{dR^2} \chi_5 &= C_5 \chi_5 + D \sqrt{3} \chi_6 + D \sqrt{\frac{5}{2}} \chi_4 \end{aligned}$$

将上面的二阶微分方程组化为一阶微分方程组^[7], 代换如下:

$$\begin{aligned} y_2 &= \chi_1, y_4 = \chi_3, y_6 = \chi_5, y_8 = \chi_4, y_{10} = \chi_5, \\ y_1 &= \frac{d}{dR} \chi_1, y_3 = \frac{d}{dR} \chi_2, y_5 = \frac{d}{dR} \chi_3, y_7 = \frac{d}{dR} \chi_4, y_9 = \frac{d}{dR} \chi_5 \end{aligned}$$

在误差允许的情况下, 简化计算, 取 $\chi_0 = \chi_6 = 0$ 得到含 10 个一阶微分方程的方程组:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dR} y_1 &= C_1 y_2 + D y_4, \quad \frac{d}{dR} y_2 = y_1, \quad \frac{d}{dR} y_3 = C_2 y_4 + D \sqrt{\frac{3}{2}} y_6 + D y_3, \\ \frac{d}{dR} y_4 &= y_3, \quad \frac{d}{dR} y_5 = C_3 y_6 + D \sqrt{2} y_8 + D \sqrt{\frac{3}{2}} y_4, \quad \frac{d}{dR} y_6 = y_5, \\ \frac{d}{dR} y_7 &= C_4 y_8 + D \sqrt{\frac{5}{2}} y_{10} + D \sqrt{2} y_6, \quad \frac{d}{dR} y_8 = y_7, \quad \frac{d}{dR} y_9 = C_5 y_{10} + D \sqrt{\frac{5}{2}} y_8, \quad \frac{d}{dR} y_{10} = y_9 \end{aligned}$$

对于上面的一阶微分方程组, 采用定步长四阶龙格-库塔法^[8,9]积分一步得到.

2 结果与讨论

计算中所有单位为 1 为了便于比较我们对于同一通道 n , $\tilde{\chi}'(R_{\text{start}})$ 取相同的值, 具体数据如表 1. $R_{\text{start}} = 0$, ε_n'' 对应于一维谐振子本征能量: $\varepsilon_n'' = \left[n'' + \frac{1}{2} \right] \hbar\omega$, $n'' = 1, 2, 3, 4, 5$ 数值计算时各参数设定如下: 令 $G = A\alpha\varepsilon e^{\alpha\bar{r}}$, $P = \alpha$, $Q = \varepsilon$, 由于 $A, \alpha, \varepsilon, \bar{r}, \bar{R}$ 均为常数, 取 $G = 0.01$, $P = 0.1$, $Q = 0.01$.

研究初值问题时 $E = 0.8$, $\hbar\omega = 0.1$, $R_{\text{start}} = 0$, $R_{\text{end}} = 30$, 数值积分步长 $H = 0.01$, 计算结果我们选取 $n = 1$ 的情况 (见图 2) ($n = 2, 3, 4, 5$ 情况类似).

表 1 各通道初始条件
Table 1 The initial conditions of each channel

	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 2	<i>n</i> = 3	<i>n</i> = 4	<i>n</i> = 5
<i>y</i> ₁ (0)	0.5	1.0	1.3	1.6	1.99
<i>y</i> ₂ (0)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
<i>y</i> ₃ (0)	0.5	1.0	1.3	1.6	1.99
<i>y</i> ₄ (0)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
<i>y</i> ₅ (0)	0.5	1.0	1.3	1.6	1.99
<i>y</i> ₆ (0)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
<i>y</i> ₇ (0)	0.5	1.0	1.3	1.6	1.99
<i>y</i> ₈ (0)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
<i>y</i> ₉ (0)	0.5	1.0	1.3	1.6	1.99
<i>y</i> ₁₀ (0)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

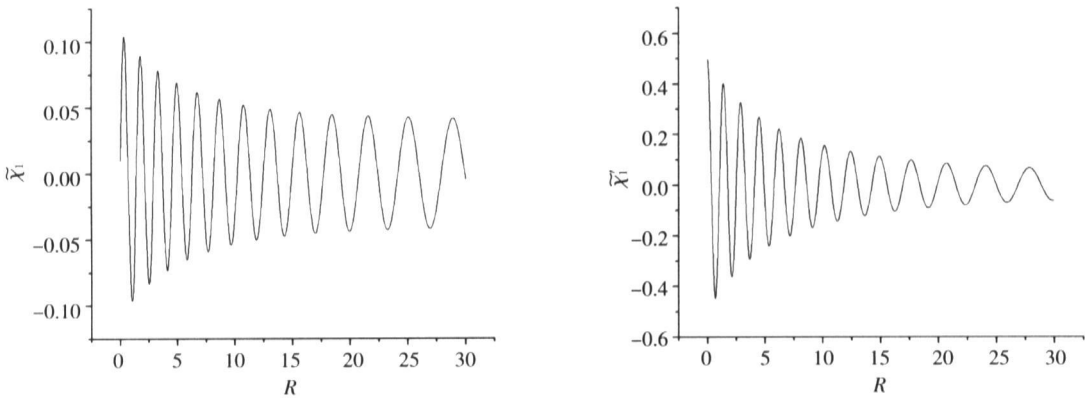


图 2 满足初值条件的扩展函数

Fig.2 Expansion function fulfils the initial value condition

初值问题转化为边值问题时, 我们只讨论 $k_n^2 > 0$ 的情况. 由

$$\begin{cases} \tilde{x}T = A + BS^*, \\ \tilde{x}'T = A' + B'S^*, \end{cases}$$

得到:

$$(B^{-1}\tilde{x} - B'^{-1}\tilde{x}')T = B^{-1}A - B'^{-1}A',$$

其中 A, A', B, B' 均为对角矩阵, 定义如下:

$$\begin{aligned} A_{n'n} &= \left(\frac{m}{\hbar k_n'}\right)^{\frac{1}{2}} e^{ik_n'R} \delta_{nn'}, & B_{n'n} &= \left(\frac{m}{\hbar k_n'}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-ik_n'R} \delta_{nn'}, \\ A'_{n'n} &= \hbar k_n' \left(\frac{m}{\hbar k_n'}\right)^{\frac{1}{2}} e^{ik_n'R} \delta_{nn'}, & B'_{n'n} &= (-\hbar k_n') \left(\frac{m}{\hbar k_n'}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-ik_n'R} \delta_{nn'}. \end{aligned}$$

满足边界条件的新的扩展函数如图 3 图 4所示.

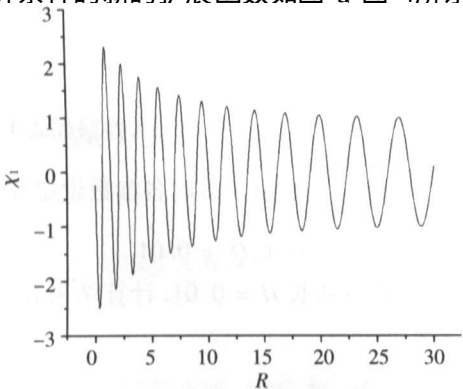


图 3 满足边值条件的扩展函数

Fig.3 Expansion function fulfils the boundary value condition

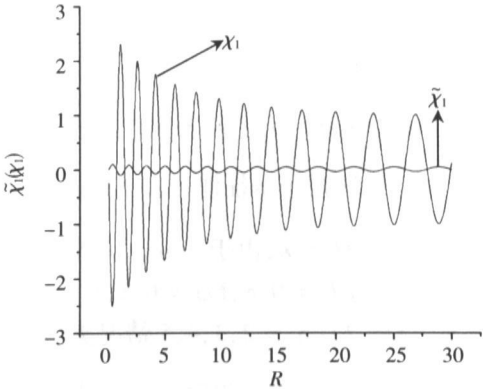


图 4 满足初值条件与边值条件的扩展函数的比较

Fig.4 The contrast between the expansion function fulfils the initial value condition and the boundary value condition

对于部分光离解波函数:

$$\Psi(R, r, E, n) = \sum_n x_n(R, E, n) \varphi_n(r), \quad n = n' = 1, 2, 3, 4, 5,$$

数值求解时, $\Psi(R, r, E, n)$ 近似的展开为:

$$\Psi(R, r, E, n) \approx x_1(R, n) \varphi_1(r) + x_2(R, n) \varphi_2(r) + x_3(R, n) \varphi_3(r) + x_4(R, n) \varphi_4(r) + x_5(R, n) \varphi_5(r),$$

其中 $\varphi_n(r)$ 取一维谐振子波函数^[10], $r \in [0, 60]$. $\Psi(R, r, E, n)$ 整个图像是关于 R 轴对称的, 图 5 只作出 $r > 0$ 的部分, 同时 R 仅取部分值, 这段范围能够很好的反映 $\Psi(R, r, E, n)$ 的变化趋势.

在求初值问题 x_n 的值时, 初始条件可以在允许范围内变化, 我们对很多可能的情况都做过讨论, 这里只列出其中一种情况. 另外, 对于 $k_{n'} < 0$ 的情况还在做进一步研究.

3 总结

在上面三原子分子的二维线性模型的讨论中, 我们做了很多近似, 特别是 A 和 BC 间的相互作用势, 我们选取的是一个相对简单的表达形式, 对于更复杂的表达形式有待做进一步讨论. 得到部分光离解波函数 $\Psi(R, r, E, n)$ 的解析表达式非常困难, 因此采用数值计算, 数值结果跟理论基本符合. 我们的工作虽然没有涉及具体的实际例子^[11], 但为此类问题及更复杂的问题提供了一种很好的数值方法, 对更复杂的情况期待做进一步研究.

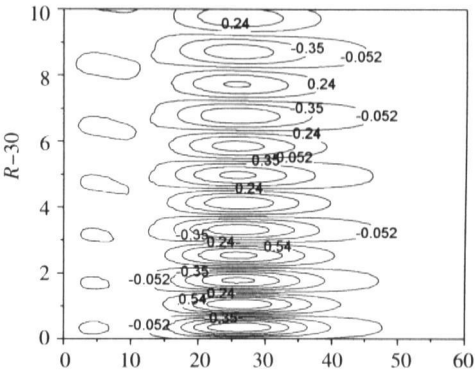


图 5 部分光离解波函数对应 $n=1$ 的等高线
Fig.5 The contour of the partial photodissociation wave function for n equals to 1

[参考文献]

[1] Thomas L.D. Comparison of numerical methods for solving the second order differential equations of molecular scattering theory[J]. Journal of Computational Physics, 1981, 41(6): 407-426
[2] 曾谨言. 量子力学导论[M]. 2版. 北京: 北京大学出版社, 1998: 44-47.
[3] 谢洪平, 陈泽琴, 蒋刚, 等. 大气中 HCO^+ 与 COH^+ 分子体系的分析势能函数[J]. 原子与分子物理学报, 2000, 17(1): 29-32
[4] Lester W. A. Jr The N Coupled-Channel Problem in Dynamics of Molecular Collisions[M]. New York: Plenum Press, 1976
[5] 倪光炯, 陈苏卿. 高等量子力学[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2000: 25-26
[6] 曾谨言, 钱伯初. 量子力学专题分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990
[7] 丁同仁, 李承治. 常微分方程教程[M]. 2版. 北京: 高等教育出版社, 2004
[8] 孙志忠. 数值分析[M]. 2版. 南京: 东南大学出版社, 2002: 237-258
[9] 徐士良. FORTRAN 常用算法程序集[M]. 北京: 清华大学出版社, 1992: 217-219.
[10] 曾谨言. 量子力学, 卷 I[M]. 2版. 北京: 科学出版社, 2000: 112-113
[11] 李鸿瑞, 居泉, 陈先阳, 等. 大气中 $[\text{HCO}^+] - [\text{HOC}^+]$ 异构化理论分析[J]. 化学学报, 1998, 56(5): 423-426

[责任编辑: 丁 蓉]