

# 類氫原子與原子核的交互作用

蘇賢錫

類氫原子與原子核的交互作用

## 一、前言

類氫原子與原子核之間的交互作用，可以利用不對稱微擾論加以分析。最近在這方面的工作，包括氫分子離子 ( $H_2^+$ ) 的研究<sup>(1-5)</sup>，以及氦<sup>(6)</sup>與鋰<sup>(7)</sup>的基態與受激態的討論。

關於氫分子離子的問題，可用其最小基底的LCAO<sup>(8)</sup>波動函數得到相當滿意的解釋，然而氫分子離子的久期方程式 (Secular equation) 的微擾展開式是否收斂，却未見有人提出報告。在本篇裡，將就瑞利，薛定諤展開式與布里淵·威格納展開式討論其收斂性，並且根據這二種展開式算出有關數值，再與已知數據作比較分析

## 二、分析與討論

一般單電子二原子系的哈密頓函數，其主要項為

$$H = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_A} - \frac{z_B}{z_A} \frac{1}{r_B} \quad (1)$$

式中， $z_A$  與  $z_B$  為A B二原子核的電荷， $r_A$  與  $r_B$  各為電子與A B二原子核之間的距離。(1)式可改寫成

$$H = H_0 + \lambda V$$

式中， $V = -1/r_B$ ，而  $\lambda$  為連續值。當數學上的收斂半徑  $|\lambda| \geq z_B/z_A$  時，這展開式便可收斂。

由兩個函數所組成的歸一化原子基底  $\{1s_A, 1s_B\}$  與交疊積分  $S$ ，經過  $H_0$  的對角化以後，即得歸一化展開基底  $\phi_0 = 1s_A$  與  $\phi_1 = (1s_A - 1s_B)/S\sqrt{s(1-s^2)}$ 。其零級能為  $E_0$  ( $=0.5$  原子單位)，一級能為  $E_1$ ，其關於  $V$  的矩陣素為  $V_{00}, V_{01}, V_{11}$ ，等。

據此基底的正確能量，可解久期方程式而得。這方程式可寫成

$$2E = E_0 + \lambda V_{00} \mp E_1 + \lambda V_{11} - (E_0 - E_1)(1+U)^{1/2}$$

式中

$$U = \frac{2\lambda(V_{00} - V_{11})}{E_0 - E_1} + \frac{\lambda^2[(V_{00} - V_{11})^2 + 4V_{01}^2]}{(E_0 - E_1)^2}$$

(95)

因為依照二項式定理展開  $(1+U)^{1/2}$  時，就有  $\lambda$  的冪級數（亦即瑞利，薛定諤展開式）出現，而這級數的收斂半徑便是  $|\lambda|$ 。事實上， $|\lambda|$  等於原點與  $(1+U)^{1/2}$  的泰勒級數的最近奇異點之間的距離，而這奇異點就出現在  $(1+U) = 0$  時。它所對應的波動函數展開式也有相同的收斂半徑。當然，無論這個展開式是否收斂，久期方程式仍能提供  $E$  及  $\psi$ 。

設  $Z_B/Z_A = 1$ ，且核間距離  $R = 2a_0$ ，令  $1+U = 0$ ，解得  $|\lambda| = 1.23 > 1 = Z_B/Z_A$ 。故知氫分子離子的瑞利，薛定諤展開式在其平衡鍵長時可以收斂。但是，對於  $\text{HeH}^{++}$  則不然。根據瑞利，薛定諤展開式，可以算出氫分子離子在  $R = 2a_0$  時的能量部分和  $E(n)$ （以原子單位計）及  $1s_A$  與  $1s_B$  的係數比  $\rho(n)$ （ $n$  為級數）如下：

$$E(0) = -0.5000 \quad E(1) = -0.9725 \quad E(2) = -1.0040$$

$$E(3) = -1.0265 \quad E(4) = -1.0397$$

$$\rho(0) = \infty \quad \rho(1) = 3.51 \quad \rho(2) = 1.80 \quad \rho(3) = 1.33$$

已知在  $R = 2a_0$  時，其能量準確值  $E = -1.10263$  原子單位<sup>(9)</sup>，又以  $\{1s_A, 1s_B\}$  為基底的能量正確值  $E = 1.05377$  原子單位及係數比正確值  $\rho = 1$ 。上列數據互相比較，便知能量的收斂相當迅速， $E(4)$  與正確值只相差 1.3%。但因  $\rho(3)$  與正確值相差 33% 之多，故第  $n$  級波動函數  $\psi(n)$  的誤差必定較大，然而這是意料中之事，因為  $\phi_0$  與  $1s_A + 1s_B$  畢竟相差很多而  $E(2n+1)$  是根據  $\psi(n)$  算出來的。

為了探討  $\text{HeH}^{++}$  關於  $H$  的微擾展開式是否收斂，可設  $Z_B/Z_A = 2$ ，解  $1+U = 0$  以求  $|\lambda|$ ，結果， $R = 2a_0$  時，收斂半徑  $|\lambda| = 1.39 < 2 = Z_B/Z_A$ 。若再改用較小的  $R$  值計算，其結果仍相彷彿。因此可得結論， $\text{HeH}^{++}$  的展開式是發散的。雖然以  $\{1s_A, 1s_B\}$  為基底的對角化能量  $-2.5023$  原子單位與準確值  $-2.51220$  原子單位<sup>(10)</sup> 非常接近，但其展開式仍然發散。可是  $\text{HeH}^{++}$  關於  $\text{He}$  的展開式確實收斂，因為  $\lambda > Z_B/Z_A = 1$  而且收斂相當迅速。

其次，根據這個二狀態模型來研討  $V$  與  $\psi$  的布里淵·威格納展開式。沿用上面記號法，使得

$$E = E_0 + \lambda V_{00} + \sum_{n=2}^{\infty} E_n$$

$$\psi = \phi_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \phi_n$$

式中

$$E_n = \lambda^n V_{01}^2 V_{11}^{n-2} / (E - E_1)^{n-1}$$

$$\phi_n = \phi_1 \lambda^n V_{01} V_{11}^{n-1} / (E - E_1)^n$$

這些展開式均為幾何級數，其公比  $Y = \lambda V_{11} / (E - E_1)$ ，而其總和為

$$E = E_0 + \lambda V_{00} + [\lambda^2 V_{01}^2 / (E - E_1 - \lambda V_{11})] \quad (2)$$

$$\psi = \phi_0 + [\lambda V_{01} \phi_1 / (E - E_1 - \lambda V_{11})]$$

久期方程式(2)可寫成

$$E - E_1 = [\lambda^2 V_{01}^2 / (E - E_0 - \lambda V_{00})] + \lambda V_{11}$$

則公比  $Y$  可寫成

$$Y = \{ 1 + [\lambda^2 V_{01}^2 / \lambda V_{11} (E - E_0 - \lambda V_{00})] \}^{-1} \quad (3)$$

但由基態的變分原理知， $E < E_0 + \lambda V_{00}$ ，則對於負數微擾值（即  $-\frac{z_B}{z_A} \frac{1}{r_B}$ ，但  $\frac{z_B}{z_A} > 0$ ）而言， $\lambda V_{11} < 0$ ，而(3)式方括號內值大於零，亦即  $Y > 0$  且  $Y < 1$ ，故對所有的  $z_B/z_A$  值均可收斂。

根據布里淵·威格納展開式，可以算出在  $R = 2a_0$  ( $Y = 0.77$ ) 時的能量部分和  $E(n)$  (以原子單位計) 及  $1s_A$  與  $1s_B$  的係數比  $\rho(n)$  如下：

$$\begin{aligned} E(0) &= -0.5000 & E(1) &= -0.9725 & E(2) &= -0.9912 \\ E(3) &= -1.0056 & E(4) &= -1.0166 \\ \rho(0) &= \infty & \rho(1) &= 6.31 & \rho(2) &= 3.30 & \rho(3) &= 2.33 \\ \rho(4) &= 1.85 \end{aligned}$$

由是可知，布里淵·威格納展開式的收斂，比較瑞利·薛定諤展開式的收斂來得緩慢，顯示僅僅在分母內低級項後加上一部分高級項是不一定能夠促其加速收斂的。同時必須要注意到的事實是，雖然這個二狀態模型對於一切的  $z_B/z_A$  值都可以收斂，但因  $Y$  值很快就趨近於 1 (例如在  $\text{HeH}^{++}$  關於  $H$  的展開式時， $Y = 0.96$ )，故布里淵·威格納展開式亦告不能適用。

### 三、結論

氫分子離子的二狀態模型在其極限時，趨近於泡令函數  $1s_A + 1s_B$ ，而泡令函數在  $R = 2a_0$  時，其值為  $-1.05377$  原子單位，與準確值  $-1.10263$  原子單位<sup>(9)</sup> 相當一致。由是可知，二狀態模型不愧為解釋氫分子離子微擾問題的理想途徑，其瑞利·薛定諤展開式確實可以收斂<sup>(1-5)</sup>。收斂半徑  $|z_B/z_A| = 1.23$ ，已經包括  $z_B/z_A = -1$  在內。這就是所謂電子在穩定偶極場的問題<sup>(11,12)</sup>。偶極矩大於  $0.6394$  原子單位時，束縛狀態仍可存在，而其在  $R = 2a_0$  時的能量為  $-0.088$  原子單位。然而，根據  $\{1s_A, 1s_B\}$  的基底所算出的能量只有  $-0.046$  原子單位，兩者相差太多，顯示最小基底的 LCAO 法對此問題不可適用。

### 四、參考文獻

1. A. Dalgarno and J. T. Lewis, Proc. Phys. Soc. (London) 69, 57 (1956)
2. A. Dalgarno and A. L. Stewart, Proc. Roy. Soc. (London) A 238, 276 (1956)
3. A. Dalgarno and N. Lynn, Proc. Phys. Soc. (London) A 70, 223 (1957)
4. P. D. Robinson, *ibid.* 71, 828 (1958)
5. P. B. Bailey, *ibid.* 85, 1127 (1965)
6. M.E. Riley, J.M. Schnlman, and J. I. Musher, Phys. Rev., A5, 2255 (1972)
7. J. M. Schnlman, W.S. Lee, J.I. Musher, and S.S. Hui, Phys Rev., A6, 45 (1972)

(93)

8. D. Rapp, "Quantum Mechanics", Holt, Rinehart & Winston Inc. New York (1971), Chap. 19
9. D. R. Bates, K. Ledsham, and A. L. Stewart, Phil. Trans. Roy. Soc. (London) A 246, 215 (1953)
10. D. R. Bates and T. R. Carson, Proc. Roy. Soc. (London) A 234, 207 (1956)
11. O. H. Cranford, Proc. Phys. Soc. (London) 91, 279 (1967)
12. J. E. Turner, V. E. Anderson, and K. Fox, Phys Rev. 174, 81 (1968)

師  
大  
學  
報  
第  
二  
十  
期