

КЛАССИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ В КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

И. Е. Сазонов и Н. И. Жирнов

Проведены классические расчеты распределения интенсивности, основанные на использовании принципа соответствия и классических уравнений движения ядер в инфракрасных колебательно-вращательных спектрах двухатомных молекул, моделируемых осцилляторами Морзе и Пешля—Теллера. Получены оценки относительных интенсивностей основной полосы и полос первого и второго обертонов в ИК спектре молекулы CO в состоянии $X^1\Sigma^+$ с учетом механической и электрической ангармоничности.

Самая простая модель двухатомной молекулы — гармонический осциллятор — не в состоянии объяснить наблюдаемую частотную картину и распределение интенсивности в инфракрасных колебательно-вращательных спектрах. Правило отбора для гармонического осциллятора $\Delta v = \pm 1$ не дает возможности объяснить появление в спектрах полос обертонов, наличие которых доказывает существенное влияние ангармоничности. При этом необходимо учитывать как чисто механическую, так и электрическую ангармоничность, связанную с изменением дипольного момента системы.

Как известно, интенсивность полосы, связанной с переходом $i \rightarrow k$, можно записать в виде

$$I_{i \rightarrow k} = \frac{4\omega_{ik}^4}{3c^3} |M_{ik}(r)|^2, \quad (1)$$

где $M_{ik}(r)$ — матричный элемент дипольного момента перехода. Дипольный момент можно разложить в ряд по степеням $(r - r_e)$

$$M(r) = \sum_{k=0}^{\infty} M_k (r - r_e)^k, \quad (2)$$

где r_e — равновесное межъядерное расстояние. Для вычисления интенсивности (1) при строгом квантовомеханическом решении задачи требуется найти матричные элементы разложения (2).

В работе [1] отмечается, что принцип соответствия Бора для интенсивностей излучения, позволяющий вместо матричных элементов дипольного момента перехода M_{ik} рассматривать соответствующие компоненты Фурье классического дипольного момента, оказывается справедливым не только в квазиклассическом, но и в общем квантовом случае. Имея в виду это обстоятельство, исследование распределения интенсивностей по колебательно-вращательным линиям ИК спектра двухатомной молекулы можно провести чисто классическим образом, рассматривая классические уравнения относительного движения ядер. Эта задача недавно рассматривалась в работе [2], в которой для дипольного момента перехода использовалось гармоническое приближение, а потенциальная энергия молекулы описывалась выражением

$$U(r) = a_0 (r - r_l)^2 + a_1 (r - r_l)^3. \quad (3)$$

Указанное приближение явно недостаточно при вычислении интенсивности обертонов (особенно второго обертона) с учетом колебательно-вращательного взаимодействия. Кроме того, в работе [2] слишком грубо оценивались коэффициенты ряда Фурье для дипольного момента. В настоящей работе при решении той же задачи используется ангармоническая функция дипольного момента [т. е. в разложении (2) рассматриваются члены до M_3 включительно], а механическая ангармоничность учитывается обращением к более совершенным моделям двухатомной молекулы — осцилляторам Морзе [3] и Пешля—Теллера [4].

§ 1. Ряд Фурье для дипольного момента молекулы, моделируемой осциллятором Морзе

Построим ряд Фурье для дипольного момента двухатомной молекулы, моделируемой осциллятором Морзе

$$U(r) = D_e [1 - e^{-a(r-r_e)}]^2, \quad (4)$$

где D_e — энергия диссоциации молекулы и a — параметр, определяемый через ее спектроскопические постоянные.

Рассмотрим сначала невращающуюся молекулу. Классическое уравнение относительного движения ядер в такой молекуле имеет вид

$$r - r_e = \frac{1}{a} \ln(1 - p \cos x) - \frac{1}{a} \ln(1 - p^2), \quad (5)$$

где

$$p = (E_v/D_e)^{1/2}, \quad x = \omega t, \quad \omega = a \left[\frac{2D_e}{\mu} (1 - p^2) \right]^{1/2}, \quad (6)$$

μ — приведенная масса молекулы и E_v — колебательный уровень энергии.

Моделирование двухатомной молекулы осциллятором Морзе позволяет получить точные выражения для коэффициентов разложения в ряд Фурье функций $(r - r_e)^i$, необходимых для построения аналогичного ряда для дипольного момента молекулы. Функции $f_i(x) = (r - r_e)^i$ — четные и периодические с периодом, равным π ; поэтому их разложения в ряд Фурье имеют вид

$$(r - r_e)^i = \frac{1}{2} \alpha_{0i} + \sum_k a_{ki} \cos kx, \quad (7)$$

где

$$a_{ki} = \frac{2}{\pi} \int_0^\pi (r - r_e)^i \cos kx dx. \quad (8)$$

Первые четыре коэффициента рядов (8) для величин $(r - r_e)$, $(r - r_e)^2$ и $(r - r_e)^3$ оказываются равными

$$\alpha_{01} = \frac{f_2}{a} \ln \frac{1 + \sqrt{1 - p^2}}{2(1 - p^2)}, \quad \alpha_{11} = -\frac{2}{ap} (1 - \sqrt{1 - p^2}), \quad (9a)$$

$$\alpha_{21} = -\alpha_{01} - \frac{2}{a} \ln(1 - p^2) - \frac{1}{4a} \sum_{k=0}^{\infty} \binom{2k+4}{k+2} \frac{p^{2k+2}}{2^{2k}(2k+2)}, \quad (9b)$$

$$\alpha_{31} = -3\alpha_{11} - \frac{1}{2a} \sum_{k=0}^{\infty} \binom{2k+4}{k+2} \frac{p^{2k+1}}{2^{2k}(2k+1)}, \quad (9b)$$

$$\alpha_{41} = -\frac{2}{a} \alpha_{01} \ln(1 - p^2) - \frac{2}{a^2} [\ln(1 - p^2)]^2 + \frac{1}{a^2} \sum_{k=0}^{\infty} \binom{2k+2}{k+1} \frac{A_{2k+1}}{2^{2k}(2k+2)} p^{2k+2}, \quad (9g)$$

$$\alpha_{12} = -\frac{2}{a} \alpha_{11} \ln(1-p^2) + \frac{1}{4a^2} \sum_{k=0}^{\infty} \binom{2k+4}{k+2} \frac{A_{2k+2}}{2^{2k}(2k+3)} p^{2k+3}, \quad (9д)$$

$$\alpha_{22} = -\alpha_{02} - \frac{2}{a} (\alpha_{01} + \alpha_{21}) \ln(1-p^2) - \frac{2}{a^2} [\ln(1-p^2)]^2 + \frac{1}{2a^2} \sum_{k=0}^{\infty} \binom{2k+4}{k+2} \frac{A_{2k+2}}{2^{2k}(2k+2)} p^{2k+2}, \quad (9е)$$

$$\alpha_{32} = -3\alpha_{12} - \frac{2}{a} (\alpha_{31} + 3\alpha_{11}) \ln(1-p^2) + \frac{1}{4a^2} \sum_{k=0}^{\infty} \binom{2k+6}{k+3} \frac{A_{2k+2}}{2^{2k}(2k+3)} p^{2k+3}, \quad (9ж)$$

$$\alpha_{03} = -\frac{3}{a} \alpha_{02} \ln(1-p^2) - \frac{3}{a^2} \alpha_{01} [\ln(1-p^2)]^2 - \frac{2}{a^3} [\ln(1-p^2)]^3 - \frac{3}{4a^3} \sum_{k=0}^{\infty} \binom{2k+4}{k+2} \frac{B_{2k+2}}{2^{2k}(2k+4)} p^{2k+4}, \quad (9з)$$

$$\alpha_{13} = -\frac{3}{a} \alpha_{12} \ln(1-p^2) - \frac{3}{a^2} \alpha_{11} [\ln(1-p^2)]^2 - \frac{3}{4a^3} \sum_{k=0}^{\infty} \binom{2k+4}{k+2} \frac{B_{2k+1}}{2^{2k}(2k+3)} p^{2k+3}, \quad (9и)$$

$$\alpha_{23} = -\alpha_{03} - \frac{3}{a} (\alpha_{02} + \alpha_{22}) \ln(1-p^2) - \frac{3}{a^2} (\alpha_{01} + \alpha_{11}) [\ln(1-p^2)]^2 - \frac{2}{a^3} [\ln(1-p^2)]^3 - \frac{3}{8a^3} \sum_{k=0}^{\infty} \binom{2k+6}{k+3} \frac{B_{2k+2}}{2^{2k}(2k+4)} p^{2k+4}, \quad (9к)$$

$$\alpha_{33} = -3\alpha_{13} - \frac{3}{a} (\alpha_{32} + 3\alpha_{12}) \ln(1-p^2) - \frac{3}{a^2} (\alpha_{31} + 3\alpha_{11}) [\ln(1-p^2)]^2 - \frac{3}{4a^3} \sum_{k=0}^{\infty} \binom{2k+6}{k+3} \frac{B_{2k+1}}{2^{2k}(2k+3)} p^{2k+3}, \quad (9л)$$

где

$$A_k = \sum_{n=1}^k \frac{1}{n}; \quad B_k = \sum_{n=1}^k \frac{1}{n+1} \sum_{m=1}^n \frac{1}{m}. \quad (10)$$

Заметим, что при $p \ll 1$

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{01}, \alpha_{02} &\sim p^2; & \alpha_{03} &\sim p^4, \\ \alpha_{11} &\sim p; & \alpha_{12}, \alpha_{13} &\sim p^3, \\ \alpha_{21}, \alpha_{22} &\sim p^2; & \alpha_{23} &\sim p^4, \\ \alpha_{31}, \alpha_{32}, \alpha_{33} &\sim p^3. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Подстановка разложений (7), (8) в (2) приводит к следующему ряду Фурье для дипольного момента молекулы:

$$M(r) = \mathcal{P}_0 + \mathcal{P}_1 \cos \omega t + \mathcal{P}_2 \cos 2\omega t + \mathcal{P}_3 \cos 3\omega t + \dots, \quad (12)$$

где

$$\mathcal{P}_0 = M_0 + \frac{1}{2} \alpha_{0k} M_k; \quad \mathcal{P}_i = \alpha_{ik} M_k. \quad (13)$$

Из выражений (13) видно, что интенсивность основной полосы и ее первых двух обертонов определяется интерференцией механической и электрической ангармоничностей, при этом влияние механической ангармоничности проявляется в структуре коэффициентов α_{ik} , стоящих перед M_k . Относительные вклады величин M_k в коэффициенты \mathcal{P}_i (а следовательно, и в интенсивности соответствующих полос) оказываются различными. Так, для \mathcal{P}_1 , определяющего интенсивность основной полосы, наиболее существен вклад от M_1 ; в интенсивность первого обертона (\mathcal{P}_2) наиболее существенны вклады от M_1 и M_2 , а в интенсивность второго обертона (\mathcal{P}_3)

вклады от M_1 , M_2 и M_3 оказываются примерно одинаковыми. Ангармоничность дипольного момента (M_3) наиболее сильно сказывается на интенсивности основной полосы и ее второго обертона.

Учет колебательно-вращательного взаимодействия можно осуществить, переходя от потенциала (4) к эффективному потенциалу Морзе

$$\underline{V}_{M_3}(r, J) = D_e(J) \{1 - e^{-a(J)[r-r_e(J)]}\}^2 + A(J), \quad (14)$$

параметры которого являются функциями вращательного квантового числа J . Свойства эффективного потенциала Морзе (14) и порядок вычисления его параметров подробно описаны в работе [5].

Для вращающейся двухатомной молекулы, моделируемой потенциалом (14), вид разложения (12), (13) в ряд Фурье дипольного момента полностью сохраняется, однако вместо величин p и ω теперь следует рассматривать

$$p_J = \sqrt{\frac{E_{eJ} - A(J)}{D_e(J)}}; \quad \omega_J = a(J) \left[\frac{2D_e(J)}{\mu} (1 - p_J^2) \right]^{1/2}. \quad (15)$$

§ 2. Ряд Фурье для дипольного момента молекулы, моделируемой осциллятором Пешля—Теллера

Для невращающейся двухатомной молекулы, моделируемой с помощью осциллятора Пешля—Теллера

$$U(r) = D_e \left[1 - \frac{n}{\operatorname{ch}^2 x} + \frac{m}{\operatorname{sh}^2 x} \right]; \quad x = \frac{a}{2}(r - b), \quad (16)$$

$$n = \operatorname{ch}^4 x_e; \quad m = \operatorname{sh}^4 x_e,$$

классическое уравнение относительного движения ядер имеет вид

$$r - r_e = B_0 + \frac{2}{a} \ln(z + \sqrt{1 + z^2}), \quad (17)$$

где

$$\left. \begin{aligned} B_0 &= b - r_e, \quad z = \sqrt{C_1 - C_2 \cos x}, \quad x = \omega t, \\ C_1 &= \frac{n - m - 1 + p^2}{2(1 - p^2)}, \quad C_2 = \left(C_1 - \frac{m}{1 - p^2} \right)^{1/2}. \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Так же как и при моделировании молекулы осциллятором Морзе, разложение в ряд Фурье ее дипольного момента сохраняет вид (12), (13) с коэффициентами α_{ki} , вычисляемыми по формуле (8). Однако соответствующие интегралы при этом аналитически не берутся. В случае малых значений p , который нас будет интересовать, коэффициенты α_{ki} можно представить в виде

$$\alpha_{ki} = A_{ki}^{(0)} + A_{ki}^{(1)}p + A_{ki}^{(2)}p^2 + A_{ki}^{(3)}p^3 + \dots, \quad (19)$$

где

$$A_{ki}^{(n)} = \frac{1}{n!} \left[\frac{d^n}{dp^n} \left(\frac{2}{\pi} \int_0^\pi (r - r_e)^i \cos kx dx \right) \right]_{p=0}. \quad (20)$$

Естественно, что с изменением структуры коэффициентов α_{ki} при переходе к моделированию молекулы осциллятором Пешля—Теллера меняется и относительное влияние механической ангармоничности на интенсивность полос в ИК спектре.

Так же как и в случае, рассмотренном в § 1, учет колебательно-вращательного взаимодействия можно осуществить с помощью эффективного потенциала Пешля—Теллера [5]

$$V_{\text{п.т.}}(r, J) = D_e(J) \left[1 - \frac{n(J)}{\operatorname{ch}^2 x(J)} + \frac{m(J)}{\operatorname{sh}^2 x(J)} \right] + K(J). \quad (21)$$

§ 3. Распределение интенсивности в ИК спектре молекулы CO

Применяя в случае вращающейся двухатомной молекулы эффективные потенциалы Морзе или Пешля—Теллера, дипольный момент перехода (12) можно представить как функцию вращательного квантового числа J . При этом параметры $\mathcal{P}_1(J)$, $\mathcal{P}_2(J)$ и $\mathcal{P}_3(J)$, усредненные по всем начальным и конечным колебательно-вращательным состояниям, будут определять интенсивности колебательно-вращательных линий основной полосы и полос, соответствующих первому и второму обертону. Суммируя квадраты указанных параметров по всем линиям какой-нибудь одной полосы, таким образом можно оценить ее полную интенсивность в ИК спектре молекулы.



Относительные интенсивности основной полосы и ее первых двух обертонов в ИК спектре молекулы CO.

Относительные изменения Фурье-компонент дипольного момента молекулы CO при переходах $\nu, J \rightarrow \nu', J'$ (в %)

$\overline{\Delta \mathcal{P}_1(J)}$	P-ветвь	100
	R-ветвь	100.05
$\overline{\Delta \mathcal{P}_2(J)}$	P-ветвь	16.656
	R-ветвь	16.663
$\overline{\Delta \mathcal{P}_3(J)}$	P-ветвь	1.9516
	R-ветвь	1.9524

Нами был проведен расчет интенсивностей отдельных колебательно-вращательных линий, связанных с переходами $\nu, J \rightarrow \nu', J'$, в ИК-спектре молекулы CO, находящейся в электронном состоянии $X'\Sigma^+$. Моделирование молекулы осуществлялось с помощью эффективного потенциала Пешля—Теллера (21), позволяющего одновременно учесть две вращательные постоянные молекулы B_0 и α_0 . Рассматривались переходы с $\nu=0$ и $\nu'=1, 2$ и 3, а J и J' изменялись от 0 до 30. Коэффициенты разложения (2) функции дипольного момента M_0, M_1, M_2 и M_3 были заимствованы из работы [6].

В таблице приведены усредненные по всем J и J' значения относительных изменений Фурье-компонент \mathcal{P}_i дипольного момента молекулы CO при переходах $\nu, J \rightarrow \nu', J'$, при этом изменение параметра $\overline{\mathcal{P}_1(J)}$ для P-ветви принято за 100%. На рисунке представлена диаграмма относительных интенсивностей основной полосы ($0, J \rightarrow 1, J'$), первого ($0, J \rightarrow 2, J'$) и второго ($0, J \rightarrow 3, J'$) обертонов, полученные усреднением величин $\overline{\Delta \mathcal{P}_i^2(J, J')}$ по всем значениям J и J' для каждой ветви в отдельности.

Суммарная интенсивность полосы, соответствующей второму обертону, составляет, по нашей оценке, около 0.04% от интенсивности основной полосы. Этот результат хорошо согласуется с тем, что экспериментально пока еще невозможно получить тонкое разрешение колебательно-вращательной полосы второго обертона в связи с ее очень малой интенсивностью.

Литература

- [1] В. Б. Берестецкий, Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский. Релятивистская квантовая теория, ч. I, 188. Изд. «Наука», М., 1968.
- [2] N. Jacobi. J. Chem. Phys., 52, 2694, 1970.
- [3] P. Morse. Phys. Rev., 34, 57, 1929.
- [4] G. Pöschl, E. Teller. Zs. Phys., 83, 143, 1933.
- [5] И. Е. Сазонов, Н. И. Жирнов. Опт. и спектр., 33, 63, 1972.
- [6] L. A. Young, W. J. E. Eachus. J. Chem. Phys., 44, 4195, 1966.

Поступило в Редакцию 1 ноября 1971 г.