

КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ С ПОТЕНЦИАЛОМ ДЖЕЙМСА—КУЛИДЖА—ВЕРНОНА

Ю. С. Ефремов и Н. И. Жирнов

Результаты расчета колебательно-вращательного спектра молекулы HCl (потенциал которой представляется рядом Джеймса—Кулиджа—Вернона), полученные в теории возмущений для осциллятора Морзе, сравниваются с результатами, полученными с помощью вариационного метода. Показано, что наиболее достоверные результаты можно получить, если для формирования исходного базиса в вариационном методе использовать собственные функции задачи Штурма—Лиувилля для осциллятора Морзе.

Колебания и вращения двухатомных молекул с потенциалом Джеймса—Кулиджа—Вернона в теории возмущений для осциллятора Морзе рассматривались в работе [1]. Для вычисления поправки второго порядка к колебательно-вращательным уровням энергии в этой работе использовался метод функций Грина. Однако вычисления значительно упрощаются, если воспользоваться стандартными выражениями теории возмущений и общими соотношениями для матричных элементов с собственными функциями осциллятора Морзе, приведенными в [2].

Уравнение Шредингера с потенциалом Джеймса—Кулиджа—Вернона в отсутствие вращений ($S = \Lambda = J = 0$) имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\psi(r)}{dr^2} + [U(r) - E^v] \psi(r) = 0, \quad (1)$$

где

$$U(r) = \sum_{n \geq 2} b_n [1 - e^{-a(r-r_0)}]^n. \quad (2)$$

В качестве нулевого приближения возмущений для уравнения (1) естественно выбрать осциллятор Морзе, предполагая, что для коэффициентов b_n выполняется условие

$$b_i \ll b_2 = D, \quad i > 2. \quad (3)$$

Хотя условие (3) не очевидно заранее, оно вполне подтверждается конкретными расчетами.

Во втором порядке теории возмущений получим

$$E_n^v = \epsilon_n + \langle n | W | n \rangle + \sum_m \frac{\langle n | W | m \rangle^2}{\epsilon_n - \epsilon_m}, \quad (4)$$

где ϵ_n — уровни энергии осциллятора Морзе

$$\epsilon_n = \frac{2D}{K} \left(u + \frac{1}{2}\right) - \frac{D}{K^2} \left(n + \frac{1}{2}\right)^2, \quad (5)$$

а

$$W = D \sum_{n \geq 3} c_n [1 - e^{-a(r-r_0)}]^n, \quad (6)$$

с $c_n = \frac{b_n}{D} \ll 1$.

$$\langle n | w | m \rangle \sim \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_n(r) y^a \varphi_m(r) dr, \quad (7)$$

где

$$y = [1 - e^{-a(r-r_0)}], \quad (8)$$

$$a = 1, 2, \dots,$$

могут быть легко вычислены с помощью общих выражений, полученных в [2]. Однако вычисления можно значительно упростить, если заметить, что выражение (4) является по существу рядом по степеням $1/K$, где $K = \sqrt{2\mu D}/a\hbar$. Поэтому, сопоставляя теории возмущений формальный параметр $1/K$ и учитывая, что этот параметр входит в нулевое приближение как $1/K^2$, все последующие вычисления будем проводить с точностью до членов порядка $1/K^2$ (как известно, для большинства двухатомных молекул $K \gg 1$).

Учитывая сказанное, получим

$$\langle m | y | n \rangle = -\frac{1}{2aK} (m | h), \quad (9)$$

$$\langle n | y | n \rangle = \frac{1}{K} \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (10)$$

$$\langle m | y^2 | n \rangle = \frac{1}{2aK} (j-1) (m | n) - \frac{j(2n+j+1)}{4aK^2} (m | n), \quad (11)$$

$$\langle n | y^2 | n \rangle = \langle n | y | n \rangle = \frac{1}{K} \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (12)$$

$$\langle m | y^3 | n \rangle = -\frac{1}{4aK} (j-1)(j-2) (m | n) + \frac{1}{8K^2a} (j-2)(2j+1)(2n+j+1) (m | n), \quad (13)$$

$$\langle n | y^3 | n \rangle = \frac{3}{2K^2} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{1}{8K^2}, \quad (14)$$

$$\langle m | y^4 | n \rangle = \frac{1}{12Ka} (j-1)(j-2)(j-3) (m | n) - \frac{1}{8K^2a} (j-1)(j^2-3j-2)(2n+j+1) (m | n), \quad (15)$$

$$\langle n | y^4 | n \rangle = \frac{3}{2K^2} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{3}{8K^2}, \quad (16)$$

где

$$j = m - n > 0,$$

$$(m | n) = \int_0^{\infty} \varphi_m(x) \varphi_n(x) dx =$$

$$= (-1)^j a \sqrt{\frac{(2K-2m-1)(2K-2n-1)m! \Gamma(2K-m)}{\Gamma(2K-n)n!}}. \quad (17)$$

Если $m < n$, то матричные элементы вычисляются с помощью очевидного равенства, являющегося следствием эрмитовости оператора y^a

$$\langle m | y^a | n \rangle = \langle n | y^a | m \rangle. \quad (18)$$

С учетом соотношений (9)–(18) получим для колебательных уровней энергии (с точностью до членов порядка $1/K^2$) выражение

$$E_n^e = D \left\{ \frac{2}{K} \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{K^2} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{c_3}{K^2} \left[\frac{3}{2} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 - \frac{1}{8} \right] + \frac{c_4}{K^2} \left[\frac{3}{2} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{3}{8} \right] + \frac{c_3^2}{K^2} \mathcal{F}_{33}(n) \right\}, \quad (19)$$

где $\mathcal{F}_{33}(n)$ определяются выражением

$$\mathcal{F}_{33}(n) = \frac{12n^2 + 21n + 11}{4}. \quad (20)$$

Отметим, что в работе [1] с помощью метода функций Грина были получены значения

$$\mathcal{F}_{33}(0) = \frac{7}{2}, \quad \mathcal{F}_{33}(1) = 18,$$

что несколько отличается от нашего результата

$$\mathcal{F}_{33}(0) = \frac{11}{4}, \quad \mathcal{F}_{33}(1) = 11,$$

однако указанное различие для низких уровней энергии (для которых только и справедливо приближение $1/K^2$) несущественно ввиду малости коэффициента c_3 .

Рассмотрим теперь вращательную структуру колебательных термов. Ограничиваясь для простоты случаем $S = \Lambda = 0$, запишем уравнение Шредингера для колебательно-вращательных уровней энергии в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dr^2} \psi(r) + [E - U_{\text{эфф.}}(r)] \psi(r) = 0, \quad (21)$$

где

$$U_{\text{эфф.}}(r) = U(r) + \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{J(J+1)}{r^2}. \quad (22)$$

Аналогично тому как это было сделано в работе [1], разложим эффективный потенциал $U_{\text{эфф.}}$ в ряд по степеням $e^{-a(r-r_0)}$ вблизи минимума потенциальной кривой ($r = r_0$)

$$U_{\text{эфф.}}(r) = D [1 - e^{-a(r-r_0)}]^2 + D \sum_{n \geq 3} c_n [1 - e^{-a(r-r_0)}]^n + \frac{D}{K} \frac{J(J+1)}{a^2 r_0^2} + \frac{D}{K} \frac{J(J+1)}{a^2 r_0^2} \left\{ -\frac{2}{ar_0} [1 - e^{-a(r-r_0)}] + \left(\frac{3}{a^2 r_0^2} - \frac{1}{ar_0} \right) [1 - e^{-a(r-r_0)}]^2 + \dots \right\}. \quad (23)$$

Вновь выбирая гамильтониан осциллятора Морзе в качестве нулевого приближения теории возмущений и ограничиваясь членами порядка $1/K^2$, получим во втором порядке теории возмущений

$$E = E_n^v + E_{nJ}^{vr}, \quad (24)$$

где E_n^v определяется выражением (19), а

$$E_{nJ}^{vr} = \frac{\hbar^2 (J+1) J}{2\mu r_0^2} \left\{ \frac{3}{K} \frac{1 - ar_0}{(ar_0)^2} \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{c_3}{K ar_0} \mathcal{F}_{31}(n) \right\}.$$

Для величины $\mathcal{F}_{13}(n)$ получим выражение

$$\mathcal{F}_{13}(n) = -\frac{3}{2} \left(n + \frac{1}{2} \right).$$

Аналогичным образом могут быть рассчитаны поправки к уровням энергии в следующих по $1/K$ порядках теории возмущений. Проще, однако, учесть влияние таких поправок с помощью вариационного метода. При этом в качестве базисных функций могут быть выбраны как собственные функции уравнения Шредингера, так и собственные функции задачи Штурма—Лиувилля для осциллятора Морзе. В первом случае имеем

$$\psi_n(r) = \sum_m a_{nm} \varphi_m(r), \quad (25)$$

где $\varphi_m(r)$ — собственные функции осциллятора Морзе.

Подставляя (25) в уравнение Шредингера (21), умножая слева на $\varphi_n(r)$ и интегрируя по r в пределах от $-\infty$ до ∞ , получим с учетом свойств

ортогональности функций $\varphi_n(r)$ детерминантное уравнение для уровней энергии

$$|H_{mn} - E_n \delta_{mn}| = 0, \quad (26)$$

где

$$H_{mn} = \varepsilon_n \delta_{mn} + Dc_3 \langle m | y^3 | n \rangle + Dc_4 \langle m | y^4 | n \rangle + \frac{D}{K} \frac{J(J+1)}{a^2 r_0^2} \left[\delta_{mn} - \frac{2}{ar_0} \langle m | y | n \rangle + \left(\frac{3}{a^2 r_0^2} - \frac{1}{ar_0} \right) \langle m | y^2 | n \rangle \right].$$

Решая уравнение (26) методом прямой численной диагонализации, найдем как уровни энергии, так и собственные векторы a_{nm} , определяющие волновые функции (25).

Как отмечалось в [2], базис собственных функций осциллятора Морзе обладает тем недостатком, что не образует полной системы в дискретном спектре. Поэтому для двухатомной молекулы число дискретных уровней энергии [которым определяется порядок детерминанта (26)] может оказаться недостаточным для достижения необходимой точности вычислений. В этом отношении в вариационном методе предпочтительнее использовать в качестве базиса собственные функции уравнения Штурма—Лиувилля для осциллятора Морзе [3]. Для этого уравнение (21) преобразуем к виду

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \psi(r)}{dr^2} + [\varepsilon - \sigma_n U(r)] \psi(r) + [E - \varepsilon + \sigma_n U(r) - U_{\text{эфф.}}(r)] \psi(r) = 0. \quad (27)$$

Волновую функцию $\psi(r)$ представим в виде разложения по полной системе штурм-лиувиллевских собственных функций

$$\psi(r) = \sum_m a_{nm} \varphi_m(r). \quad (28)$$

Подставляя теперь (28) в уравнение (27), умножая справа на $\varphi_n(r) U(r)$ и интегрируя по r в пределах $-\infty$ до ∞ , получим уравнение, аналогичное уравнению (26),

$$|H_{mn} - E_n \delta_{mn}| = 0, \quad (29)$$

где

$$H_{mn} = \sigma_n \langle m | U^2(r) | n \rangle - \langle m | U(r) U_{\text{эфф.}}(r) | n \rangle - \varepsilon \delta_{mn},$$

$$\sigma_n = \left(1 + \frac{n}{K} \right)^2,$$

$$\varepsilon = \frac{D}{K^2} \left(K - \frac{1}{2} \right)^2.$$

Отметим, что использование для формирования базиса штурм-лиувиллевских собственных функций в вариационном методе позволяет одновременно учесть влияние непрерывного спектра на значения уровней энергии,

В качестве конкретного примера рассмотрим расчет колебательного спектра и вращательной структуры колебательных термов молекулы HCl. Из сравнения выражения (24) для колебательно-вращательных уровней энергии с полуфеноменологическим рядом Денгема, найдем значения параметров потенциала Джеймса—Кулиджа—Вернона:

$$D = 35\,311 \text{ см}^{-1}, \quad c_3 = 0.003, \quad c_4 = 0.12, \quad K = 23.6.$$

Необходимое для вычислений значение $r_0 = 1.2746 \text{ \AA}$ взято из [4].

Результаты вычисления колебательных уровней энергии, полученные с помощью соотношений (24), (26), (29) (для $J=0$ и $J=5$), представлены в табл. 1. В первом столбце табл. 1 приведены результаты, полученные на основании формулы (24), во втором и третьем столбцах — результаты, полученные с помощью уравнений (26) и (29) при различных размерах исходного базиса. Заметим, что, поскольку для молекулы HCl $K=23.6$, то размер базиса штурм-лиувиллевских собственных функций осциллятора Морзе не может быть выбран больше, чем 22×22 .

Таблица 1

Сравнение результатов расчета колебательно-вращательного спектра молекулы HCl, полученных методами теории возмущений и прямой численной диагонализации матрицы гамильтониана

$J = 0$							
n	1	2		3			
		15×15	20×20	15×15	20×20	30×30	35×35
0	1486.04	1485.95	1485.95	1485.95	1485.95	1485.95	1485.95
1	4373.95	4373.58	4373.57	4373.57	4373.56	4373.56	4373.56
2	7157.32	7155.48	7155.45	7155.46	7155.45	7155.43	7155.43
3	9836.13	9831.05	9830.81	9830.96	9830.80	9830.78	9830.78
4	12410.40	12397.03	12395.14	12396.51	12395.12	12394.73	12394.73
5	14880.12	14849.68	14836.89	14841.31	14836.65	14836.33	14836.33
6	17245.30	17181.50	17113.84	17154.36	17110.89	17110.06	17110.06
7	19505.93	19389.89	19069.12	19205.76	19065.51	19064.63	19064.63
8	21662.01	21480.44	20565.32	20763.79	20551.24	20548.16	20548.15
9	23713.55	23491.60	23220.11	23251.22	23181.79	23178.05	23178.07
10	25660.54	25439.31	24085.88	25122.07	24005.63	23996.31	23996.32

$J = 5$							
0	1801.30	1800.48	1800.48	1800.48	1800.48	1800.48	1800.48
1	4679.36	4678.20	4678.21	4678.19	4678.20	4678.20	4678.20
2	7452.88	7451.39	7451.34	7451.36	7451.32	7451.30	7451.30
3	10121.84	10117.56	10117.11	10117.23	10117.13	10117.05	10117.07
4	12686.26	12674.01	12671.45	12673.56	12669.52	12668.36	12668.36
5	15146.14	15114.78	15100.72	15107.44	15084.30	15079.15	15079.14
6	17501.47	17425.34	17353.52	17388.92	17342.48	17342.34	17342.32
7	19752.25	19553.27	19242.38	19503.21	19240.18	19239.74	19239.74
8	21988.48	21183.41	20721.68	21098.01	20719.68	20716.32	20716.32
9	23940.18	23631.53	22441.46	22564.64	22411.03	22400.33	22400.32
10	25877.32	25602.05	24327.63	25151.32	24296.27	24273.26	24273.25

Анализ результатов, представленных в табл. 1, позволяет сделать ряд выводов.

1. Как и следовало ожидать, результаты, полученные в теории возмущений и с помощью вариационного метода, близки для низших уровней энергии ($n \sim 3$). С ростом квантовых чисел n и J разница между этими результатами возрастает и достигает 10% при $n=10$ (для $J=0$). Отсюда следует, что принятой в теории возмущений точности вычислений (до членов порядка $1/K^2$) достаточно для вычисления лишь первых 4—5 уровней энергии.

2. Различия между результатами, полученными в методе численной диагонализации матрицы гамильтониана при различных способах формирования исходного базиса, также мало для низших уровней энергии и возрастает с ростом квантовых чисел n и J . Это обстоятельство объясняется, по-видимому, двумя причинами: во-первых, 20 собственных функций осциллятора Морзе недостаточно для обеспечения сходимости базиса; во-вторых, при больших n оказывается существенным влияние непрерывного спектра на значения уровней энергии.

3. Базис собственных функций задачи Штурма—Лиувилля для осциллятора Морзе сходится быстрее, чем базис шредингеровских собственных функций: уже при 30 базисных функциях дальнейшее увеличение длины базиса практически не изменяет значений первых 11 уровней энергии.

Для сравнения полученных результатов с имеющимися экспериментальными данными нами был сделан расчет вращательной структуры колебательных термов молекулы HCl. Соответствующие результаты приведены в табл. 2. В первом столбце таблицы представлены экспериментальные данные, взятые из [5], во втором столбце содержатся результаты, полученные в теории возмущений, в третьем и четвертом — результаты,

Таблица 2

Вращательная структура колебательных термов молекулы HCl, рассчитанная в модели потенциала Джеймса—Кулиджа—Вернона

1—0								
J	R (J)				P (J)			
	1	2	3	4	1	2	3	4
0	2906.25	2908.27	2907.61	2907.30				
1	2925.90	2927.98	2927.62	2927.21	2964.70	2866.89	2866.62	2866.31
2	2944.92	2947.03	2946.58	2945.98	2843.62	2845.22	2844.63	2844.12
3	2963.29	2965.62	2965.54	2965.19	2821.57	2822.89	2822.69	2822.57
4	2981.00	2983.16	2982.46	2982.36	2798.94	2799.91	2799.76	2799.29
5	2998.04	3000.24	3000.30	3000.22	2775.76	2776.26	2776.95	2776.15
10	3072.85	3075.80	3072.95	3072.88	2651.97	2648.22	2752.20	2752.01
15	3129.30	3134.97	3130.67	3129.65	2516.29	2503.78	2517.16	2516.92
2—0								
0	5687.65	5690.98	5689.52	5689.11				
1	5706.09	5709.38	5708.55	5708.16	5647.11	5650.26	5650.37	5649.67
2	5723.30	5726.45	5725.59	5825.32	5625.03	5627.97	5626.54	5626.33
3	5739.27	5742.22	5740.64	5740.12	5601.77	5604.29	5603.62	5603.12
4	5753.97	5756.67	5755.59	5755.47	5577.33	5579.33	5578.77	5578.63
5	5767.40	5769.81	5768.63	5768.41	5551.74	5553.07	5552.04	5551.96
10	5815.15	5815.81	5815.92	5815.76	5406.88	5402.02	5408.67	5408.19
3—0								
0	8365.84	8369.14	8363.90	8363.71				
1	8383.08	8386.22	8380.98	8380.65	8325.91	8329.07	8323.86	8323.62
2	8398.50	8401.32	8396.13	8397.55	8303.23	8306.09	8300.91	8300.15
3	8412.07	8414.46	8410.21	8409.15	8278.77	8281.13	8276.05	8275.94
4	8423.79	8425.63	8421.36	8421.12	8252.53	8254.21	8249.31	8249.02
5	8433.62	8434.83	8430.50	8430.32	8224.54	8225.31	8221.61	8221.31
10	8454.46	8451.26	8452.39	8452.01	8058.73	8051.29	8056.31	8056.15
3—1								
0	5479.87	5481.23	5476.28	5477.31				
1	5497.42	5498.96	5494.37	5494.95	5440.53	5441.82	5437.25	5438.13
2	5514.35	5515.38	5510.49	5512.39	5419.07	5420.14	5415.28	5416.05
3	5529.74	5530.49	5526.58	5527.06	5396.44	5397.16	5392.42	5393.22
4	5543.88	5544.28	5539.69	5541.11	5372.64	5372.86	5367.64	5369.55
5	5556.75	5556.76	5552.77	5553.24	5347.68	5347.24	5343.88	5345.14
10	5601.85	5599.43	5607.92	5605.41	5206.12	5199.46	5195.41	5198.44

полученные в методе численной диагонализации матрицы колебательно-вращательного гамильтониана в базисе шредингеровских и штурм-лиувиллевских собственных функций для осциллятора Морзе соответственно.

Анализ результатов, представленных в табл. 2, показывает, что отличие расчетных данных от экспериментальных для низших уровней составляет $1-4 \text{ см}^{-1}$, что находится в согласии с общей оценкой, полученной в работе [1]. Для больших значений n и J , как и следовало ожидать на основании данных табл. 1, более предпочтительными оказываются результаты, полученные с помощью вариационного метода, особенно при использовании для формирования базиса собственных функций задачи Штурма—Лиувилля для осциллятора Морзе.

Литература

- [1] В. Л. Бахрах, С. И. Ветчинкин. Опт. и спектр., 32, 28, 1972.
- [2] Ю. С. Ефремов. Опт. и спектр., 43, 1174, 1977.
- [3] Ю. С. Ефремов. Опт. и спектр., 44, 198, 1978.
- [4] Г. Герцберг. Спектры и строение двухатомных молекул. ИЛ, М., 1949.
- [5] D. N. Rank, V. M. Rao. J. Mol. Spectr., 17, 122, 1965.

Поступило в Редакцию 29 октября 1979 г.