

МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ ОСЦИЛЛЯТОРА ПЕШЛЯ—ТЕЛЛЕРА

В. К. Херсонский

Проведен квантовомеханический расчет матричных элементов колебательных переходов в двухатомных молекулах на основе модели осциллятора Пешля—Теллера. Показано, что использование этой модели приводит к простым и удобным выражениям для матричных элементов, корректно учитывающим функциональную зависимость дипольного момента от межъядерного расстояния.

1. Для вычисления вероятностей, сил линий, интенсивностей колебательных переходов $v \rightarrow v'$ в двухатомных молекулах необходимо рассчитывать матричные элементы $d_{vv'} = \int \Psi_v \Psi_{v'} d(R) R^2 dR$ дипольного момента $d(R)$. Для этого используются различные модели молекулы. Известно, что самая простая модель двухатомной молекулы — гармонический осциллятор — не в состоянии объяснить наличие в спектре полос обертонов. В работах [1-4] проведены квантовомеханические вычисления матричных элементов дипольного момента с использованием моделей ангармонического осциллятора и осциллятора Морзе. Однако в этих работах учитывался только линейный член разложения функции $d(R)$ в степенной ряд, тогда как для целого ряда молекул [5, 6] коэффициенты при более высоких степенях R известны и, следовательно, вычисления можно было бы провести точнее. Отметим также, что хотя осциллятор Морзе является более совершенной моделью двухатомной молекулы, чем ангармонический осциллятор, описывающий его потенциал имеет конечный предел при $R \rightarrow 0$. Это приводит к некоторым неточностям при вычислении функции $d_{vv'}$, особенно для больших значений колебательных квантовых чисел.

Потенциал Пешля—Теллера представляется наиболее удобным с точки зрения аналитического описания колебательных состояний и спектра рассматриваемых молекул [7]. Однако до настоящего времени квантовомеханические расчеты колебательных матричных элементов для этой модели не были. Обсуждение таких расчетов является целью данной работы.

2. Уравнение Шредингера с потенциалом Пешля—Теллера

$$V(R) = D_e \left[\frac{\text{sh}^4(\alpha R_e)}{\text{sh}^2(\alpha R)} - \frac{\text{ch}^4(\alpha R_e)}{\text{ch}^2(\alpha R)} \right], \quad (1)$$

где D_e — энергия диссоциации, R_e — равновесное межъядерное расстояние, α — некоторая постоянная, проинтегрировано в удобном для приложений виде в работе [8]. Нормированные волновые функции дискретного спектра имеют вид

$$\Psi_v(R) = N_v \frac{1}{R} z^{(2\gamma-1)/4} (1-z)^{(\alpha-\gamma)/2-\nu} F(-\nu, \alpha-\nu; \gamma; z), \quad (2)$$

где

$$\left. \begin{aligned} z &= \operatorname{th}^2(\alpha R), \\ a &= \left[\frac{1}{4} + \frac{2M}{\hbar^2} \frac{D_e}{\alpha^2} \operatorname{ch}^4(\alpha R_e) \right]^{1/2}, \quad \gamma = 1 + \left[\frac{1}{4} + \frac{2M}{\hbar^2} \frac{D_e}{\alpha^2} \operatorname{sh}^4(\alpha R_e) \right]^{1/2}, \\ N_v &= \frac{1}{\Gamma(\gamma)} \left[\frac{2\alpha(a-\gamma-2v)}{v!} \frac{\Gamma(a-v)\Gamma(\gamma+v)}{\Gamma(a-\gamma-v+1)} \right]^{1/2}, \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

$F(A, B; C; z)$ — гипергеометрическая функция, $\Gamma(z)$ — гамма-функция. Для вычислений $d_{vv'}$ обычно используют разложение функции $d(R)$ в степенной ряд. Ограничиваясь в этом разложении p членами, имеем

$$d(R) = \sum_{r=0}^{\infty} d_r (R - R_e)^r \simeq \sum_{r=0}^p d_r (R - R_e)^r. \quad (4)$$

Коэффициенты d_r определяются из экспериментальных данных. Вычисляя интеграл $d_{vv'}$ с учетом (2), (3) и (4) получаем

$$d_{vv'} = M_{vv'} \sum_{r=1}^p d_r (-R_e)^r \sum_{s=1}^r \sum_{k=0}^{v+v'} (-1)^{k+s} \binom{r}{s} b_k \frac{1}{(\alpha R_e)^s} L_k^s(v, v'), \quad (5)$$

где использованы следующие обозначения:

$$\left. \begin{aligned} M_{vv'} &= \left[v! v'! \frac{(a-\gamma-2v)(a-\gamma-2v')}{\Gamma(a-v)\Gamma(a-v')} \frac{\Gamma(\gamma+v)\Gamma(\gamma+v')}{\Gamma(a-\gamma-v+1)\Gamma(a-\gamma-v'+1)} \right]^{1/2} \\ b_k &= \sum_{i=0}^{v'} \frac{1}{(v'-i)!(k-i)!(v-k+i)!i!} \frac{\Gamma(a-v'+i)\Gamma(a-v+k-i)}{\Gamma(\gamma+i)\Gamma(\gamma+k-i)}. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Функция $L_k^s(v, v')$ в (5) определяется формулой

$$L_k^s(v, v') = \sum_{m=0}^{\infty} C_m(s) B(\gamma+k+m+s/2, a-\gamma-v-v'). \quad (7)$$

Здесь $B(x, y)$ — бета-функция и

$$C_m(s) = \sum_{i,j,h,\dots,k} \frac{1}{i!j!\dots k!(s-i-j-h-\dots-k)!} \times \times \left(\frac{1}{3}\right)^i \left(\frac{1}{5}\right)^j \left(\frac{1}{7}\right)^h \dots \left(\frac{1}{2l+1}\right)^k. \quad (8)$$

Индексы суммирования в (8) удовлетворяют уравнению

$$i + 2j + 3h + \dots + lk = m.$$

Если $p \leq 3$, то функцию $L_k^s(v, v')$ можно представить в виде

$$\begin{aligned} L_k^s(v, v') &= \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1 - \Theta(2-s)(1-\delta_{i0})}{i+1} \left(\sum_{m=0}^i \frac{1}{2m+1} \right) B(\gamma+k+i+s/2, \\ & a-\gamma-v-v') \left\{ 1 + \frac{1-(-1)^s}{2} \left[{}_3F_2\left(\frac{1}{2}, 1, \gamma+k+i+s/2; \right. \right. \right. \\ & \left. \left. \left. \frac{3}{2}, a+k+i-v-v'+s/2; 1\right) - 1 \right] \right\}. \end{aligned} \quad (9)$$

В этой формуле $\Theta(2-s)$ равно 1, если $s < 2$ и $\Theta(2-s)$ равно 0, если $s \geq 2$. Из нее, в частности, следует, что

$$L_k^s(v, v') = B(\gamma+k+1/2, a-\gamma-v-v') {}_3F_2(1/2, 1, \gamma+k+1/2; 3/2, a+k-v-v'+1/2; 1). \quad (10)$$

Подстановка (7) или (9) в (5) позволяет вычислить матричные элементы $d_{rr'}$. Дальнейшее упрощение полученных формул может быть проведено с использованием того факта, что для большинства молекул величины a и γ много больше единицы. Например, для молекул CO в $A^1\Pi$ -состоянии $R_e \approx 1.24 \text{ \AA}$, $\alpha \approx 1.8 (\text{\AA})^{-1}$, $D_e \approx 5.1 \cdot 10^{-12}$ эрг, $a \approx 1.26 \cdot 10^3$, $\gamma \approx 1.2 \cdot 10^3$.

3. Рассмотрим, однако, другую возможность вычисления матричных элементов. Используем разложение функции $d(R)$ в ряд Бурмана—Лагранжа по функциям $w = [\text{th}(\alpha R) - \text{th}(\alpha R_e)]/\alpha$. Такое разложение имеет вид

$$d(R) = \sum_{r=0}^{\infty} d'_r w^r = \sum_{r=0}^{\infty} d'_r \frac{1}{\alpha^r} [\text{th}(\alpha R) - \text{th}(\alpha R_e)]^r. \quad (11)$$

Коэффициенты d'_r связаны с коэффициентами d_r ряда (4) соотношением

$$d'_s = \left(\frac{\alpha}{2}\right)^s (1 - e^{-2\alpha R_e})^s \sum_{r=1}^s \frac{d_r}{(2\alpha)^r} \frac{r}{s} \frac{1}{(s-r)!} \sum_{\sigma=0}^s \binom{s}{\sigma} e^{2\sigma\alpha R_e} B_{s-r}^{(\sigma)}(\sigma), \quad d'_0 = d_0, \quad (12)$$

где $B_{s-r}^{(\sigma)}(\sigma)$ — многочлены Бернулли. Из него, например, следует, что $d'_1 = d_1 \text{ch}^2(\alpha R_e)$, $d'_2 = \text{ch}^2(\alpha R_e) [\alpha d_1 \text{sh}(2\alpha R_e)/2 + d_2 \text{ch}^2(\alpha R_e)]$ и т. д. Ограничиваясь в (11), так же как и в (4), p -членами, получаем следующее выражение для матричных элементов:

$$d_{vv'}^{(r)} = \sum_{r=1}^p d_{vv'}^{(r)},$$

$$d_{vv'}^{(r)} = M_{vv'} \Gamma(a - \gamma - v - v') d'_r \frac{1}{\alpha^r} \sum_{s=0}^r \sum_{k=0}^{v+v'} (-1)^{s+k} \times$$

$$\times \binom{r}{s} (\text{th} \alpha R_e)^s b_k \frac{\Gamma(\gamma + k + (r-s)/2)}{\Gamma(a + k - v - v' + (r-s)/2)}. \quad (13)$$

Эта формула не содержит ни одного бесконечного ряда и является особенно удобной для вычислений. В частности, матричный элемент для переходов $0 \rightarrow v$ имеет вид

$$d_{0v}^{(r)} = \frac{d'_r}{\alpha^r} \left[\frac{1}{v!} \frac{a - \gamma - 2v}{a - \gamma - v} \frac{\Gamma(\gamma + v)}{\Gamma(\gamma)} \frac{\Gamma(a)}{\Gamma(a - v)} \times \right.$$

$$\times \left. \frac{\Gamma(a - \gamma - v)}{\Gamma(a - \gamma)} \right]^{1/2} \sum_{k=0}^v (-1)^k \binom{v}{k} \frac{\Gamma(a - v + k)}{\Gamma(\gamma + k)} \times$$

$$\times \sum_{s=0}^r (-1)^s \binom{r}{s} (\text{th} \alpha R_e)^s \frac{\Gamma(\gamma + k + (r-s)/2)}{\Gamma(a - v + k + (r-s)/2)}. \quad (14)$$

4. В качестве иллюстрации рассмотрим применение полученных выше формул для расчета матричных элементов d_{01} , d_{02} , d_{03} для молекул HCl и HF. При этом ограничимся только двумя членами в сумме по r в (13). Функции $d(R)$ для этих молекул имеются в работе [9]. Рассчитанные величины d_{0v}^1 , d_{0v}^2 , так же как и абсолютные значения полных матричных элементов $|d_{0v}|$ (в дебаях), приведены в таблице. В последней колонке таблицы приведены экспериментальные величины матричных элементов, взятые из [9]. Сравнение полученных и экспериментальных значений показывает, что учет членов d_{0v}^1 и d_{0v}^2 вполне достаточен при $v=1$. При $v=2$ такое ограничение дает уже несколько большие отклонения $|d_{02}|$ от экспериментальных, хотя и в пределах погрешности эксперимента. Член d_{0v}^3 отрицателен и может уменьшить это расхождение. Наконец, как видно из таблицы, при $v=3$ величины $d_{03}^{(1)}$ и $d_{03}^{(2)}$ имеют одинаковый порядок.

Молекула	v	$d_{0v}^{(1)}$	$d_{0v}^{(2)}$	$ d_{0v} $	$ d_{0v} $ (эксперимент)
HCl	1	$-6.873 \cdot 10^{-2}$	$-1.80 \cdot 10^{-3}$	$7.053 \cdot 10^{-2}$	$(7.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$
	2	$-1.255 \cdot 10^{-2}$	$6.00 \cdot 10^{-3}$	$6.545 \cdot 10^{-3}$	$(7.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$
	3	$-2.919 \cdot 10^{-3}$	$5.771 \cdot 10^{-3}$	$2.852 \cdot 10^{-3}$	$(5.15 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$
HF	1	$-9.783 \cdot 10^{-2}$	$-1.91 \cdot 10^{-3}$	$9.974 \cdot 10^{-2}$	$(9.85 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$
	2	$-1.783 \cdot 10^{-2}$	$5.64 \cdot 10^{-3}$	$1.219 \cdot 10^{-2}$	$(1.25 \pm 0.3) \cdot 10^{-2}$
	3	$-4.113 \cdot 10^{-3}$	$5.401 \cdot 10^{-3}$	$1.288 \cdot 10^{-3}$	$(1.63 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$

Следовательно, необходим учет членов $d_{03}^{(3)}$ и даже $d_{03}^{(4)}$, так как оценки по формулам (14) дают, что величина $d_{03}^{(3)} \simeq -2 \cdot 10^{-3}$ для HCl и не может полностью устранить расхождение $|d_{03}|$ с экспериментальным значением. Таким образом, для вычисления вероятностей высоких обертонов необходим более полный учет членов в разложении функции дипольного момента.

5. Все вышеприведенные формулы допускают обобщение на случай вращающегося осциллятора. Для этого достаточно заменить все параметры молекулы, входящие в соотношение (3), на функции вращательного квантового числа J . Чтобы определить поведение этих функций при изменении J , можно воспользоваться удобным методом эффективного потенциала, предложенным в работе [7].

В целом, как видно из вышеизложенного, модель осциллятора Пешля—Теллера позволяет получить простые и точные формулы для расчета матричных элементов колебательных переходов двухатомной молекулы. При этом использование разложений типа (11) позволяет аккуратно учесть функциональную зависимость $d(R)$, что особенно важно для вычисления вероятностей обертонов с большим изменением колебательного квантового числа.

В заключение автор считает своим приятным долгом поблагодарить Д. А. Варшавовича за полезное обсуждение задачи.

Литература

- [1] R. Herman, R. E. Wallis. J. Chem. Phys., 23, 637, 1955.
- [2] R. Herman, R. W. Rothery, R. J. Rubin. J. Mol. Spectrosc., 2, 369, 1958.
- [3] Г. А. Аскаръян. ЖЭТФ, 48, 666, 1965.
- [4] А. А. Ковалёв, Б. И. Макшанцев. Опт. и спектр., 38, 810, 1975.
- [5] J. S. Muentzer. J. Mol. Spectr., 55, 490, 1975.
- [6] J. P. Bouanich, C. Brodbeck. JQSRT, 15, 873, 1975.
- [7] И. Е. Сазонов, Н. И. Жирнов. Опт. и спектр., 33, 63, 1972.
- [8] Н. И. Жирнов, О. П. Шадрин. Опт. и спектр., 24, 890, 1968.
- [9] W. Meyer, P. Rosmus. J. Chem. Phys., 63, 2356, 1975.

Поступило в Редакцию 30 апреля 1976 г.