

ELEKTROMOS TÉRBE HELYEZETT DIPÓLUSROTÁTOR KVANTÁLT ENERGIANÍVÓINAK SZÁMÍTÁSA

FREUD GÉZA és BOGNÁR JÁNOS

A Schrödinger-egyenlettel kapcsolatban fellépő sajátérték-feladatok megoldása ritkán sikerül zárt alakban. Legtöbbször perturbációs, variációs és egyéb közelítő módszerekre vagyunk utalva. A használt eljárások közös hátránya, hogy nem adnak tájékoztatást a közelítés pontosságáról. Ezért kívánatos olyan további megoldási módszerek kidolgozása, amelyeknél hibabecslés végezhető. Egy differenciálegyenlet-típusra sikerült ilyen módszert találni a *Sommerfeld*-féle polinom-módszer általánosítása segítségével. Az általánosítás lényege az, hogy bizonyos sajátérték-problémáknál a sajátfüggvények hatványsorának együtthatói nem válnak ugyan valamely indextől kezdve azonosan zérussá, mint polinommegoldás esetén, de »gyorsan« tartanak zérushoz. Ez a gondolat először *A. Mohrenstein* (más szempontból elhibázott) [1] cikkében szerepel, burkolt formában. Pontos megfogalmazását és bizonyítását *Freud G.* adta meg [2] dolgozatában. Meggondolásaiból adódik a következő tétel:

Legyen

$$(1) \quad y = \sum_{\nu=0}^{\infty} r_{\nu} x^{\nu} = f(x)$$

az

$$(2) \quad (x^2 - 1)y'' + 2xy' + \left(\sum_{k=0}^l p_k x^k \right) y = 0$$

differenciálegyenlet egyik megoldása. Akkor (1) konvergens a $(-1, 1)$ nyílt intervallumban, és a

$$(3) \quad \varrho_0 = \lim_{\nu \rightarrow \infty} 2\nu r_{2\nu}, \quad \varrho_1 = \lim_{\nu \rightarrow \infty} (2\nu + 1) r_{2\nu+1}$$

határértékek léteznek. Ahhoz, hogy (1) korlátos legyen a $[-1, 1]$ számközben, szükséges és elégséges, hogy

$$(4) \quad \varrho_0 = 0 \quad \text{és} \quad \varrho_1 = 0$$

legyen. [2] ezenkívül becslést ad a $|2\nu r_{2\nu} - \varrho_0|$ és $|(2\nu + 1) r_{2\nu+1} - \varrho_1|$ értékekre.

Az említett eredményeket felhasználtuk az elektromos térbe helyezett dipólusrotátor kvantált energianívóinak számítására. Ezzel a kérdéssel először *R. Kronig* [3], majd *P. Debye* ([4], IX. fejezet) és *F. Brouwer* [5] foglalkozott. *Kronig* és *Debye* eredménye a perturbációs számítás második közelítésének felel meg, *Brouwer* pedig felállította a negyedik (alapállapotra a hatodik) közelítést. Számításaink azt mutatják, hogy ezek a közelítések kis térerősségek esetén meglehetősen jók, a térerősség nagy — de kísérletileg megvalósítható — értékei mellett azonban már a pontos értéktől való igen jelentős eltérésre vezetnek.

H. K. Hughes [6] egy *W. Lamb*-től származó lánctörtes egyenletet közöl a sajátértékek meghatározására, a felállítás módját azonban nem ismereti. Az egyenletnek ugyanott táblázatban feltüntetett gyökei teljesen meg-egyeznek az általunk nyert értékekkel a mi hibahatárunkon belül.

Dipólusrotátornak nevezzük a két, egymástól állandó távolságban mozgó tömegpontból és ezek összekötő egyenesében elhelyezkedő elektromos dipólusból álló rendszert. Ez a modell bizonyos esetekben alkalmazható kétatomos dipólusmolekulák viselkedésének leírására. Így pl. ennek segítségével értelmezhető a kétatomos dipólusmolekulák rotációs színképének Stark-effektusa.

A dipólusrotátor Schrödinger-egyenlete térbeli polárkoordinátákban (lásd pl. *Debye* [4], p. 163.):

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial \vartheta^2} + \operatorname{ctg} \vartheta \frac{\partial \psi}{\partial \vartheta} + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} + (\alpha + \beta \cos \vartheta) \psi = 0.$$

Itt

$$(5) \quad \alpha = \frac{2I\mathcal{E}}{\hbar^2}, \quad \beta = \frac{2mIE}{\hbar^2}.$$

\mathcal{E} a dipólusrotátor energiáját, I a dipólustengelyre merőleges egyenesre vonatkozó tehetetlenségi nyomatékot, m az elektromos dipólusnyomatékot E pedig a külső elektromos tér intenzitását jelenti.

A megoldást

$$\psi = e^{M\varphi} \sin^M \vartheta \cdot f(\cos \vartheta) \quad (M = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

alakban keresve, $f(x)$ -re ($x = \cos \vartheta$) az

$$(6) \quad (1 - x^2)f''(x) - 2(M + 1)xf'(x) + [a - M(M + 1) + \beta x]f(x) = 0$$

differenciálegyenlet adódik. (6) csak akkor tartozik a (2) típushoz, ha $M = 0$, ezért a továbbiakban erre az esetre szorítkozunk. Tehát keressük az

$$(7) \quad (1 - x^2)f''(x) - 2xf'(x) + (a + \beta x)f(x) = 0$$

differenciálegyenlet adott β -hoz tartozó $a = a(\beta)$ sajátértékeit. A sajátfüggvényekre az a kikötés, hogy a $(-1, 1)$ számközben korlátosak legyenek.

(7) megoldásait az (1) hatványsor-alakban írva, az r_ν együtthatókra érvényes a

$$(8) \quad (\nu + 1)(\nu + 2)r_{\nu+2} + [a - \nu(\nu + 1)]r_\nu + \beta r_{\nu-1} = 0 \quad (\nu = 0, 1, 2, \dots)$$

$$(r_{-1} = 0)$$

rekurziós formula. Legyen $f_0(x) = \sum_{\nu=0}^{\infty} c_\nu x^\nu$ a (7) differenciálegyenletnek az $f_0(0) = 1, f_0'(0) = 0$ kezdeti értékekhez, $f_1(x) = \sum_{\nu=0}^{\infty} d_\nu x^\nu$ pedig az $f_1(0) = 0, f_1'(0) = 1$ kezdeti értékekhez tartozó megoldása. Akkor

$$(9) \quad r_\nu = r_0 c_\nu + r_1 d_\nu \quad (\nu = 0, 1, 2, \dots).$$

Freud G. ismertetett tétele szerint a

$$(10) \quad \lim_{\nu \rightarrow \infty} 2\nu c_{2\nu} = \gamma_0, \quad \lim_{\nu \rightarrow \infty} 2\nu d_{2\nu} = \delta_0,$$

$$\lim_{\nu \rightarrow \infty} (2\nu + 1)c_{2\nu+1} = \gamma_1, \quad \lim_{\nu \rightarrow \infty} (2\nu + 1)d_{2\nu+1} = \delta_1$$

határértékek léteznek, így (3)-ból és (9)-ből következik, hogy

$$(11) \quad \varrho_0 = r_0 \gamma_0 + r_1 \delta_0$$

$$\varrho_1 = r_0 \gamma_1 + r_1 \delta_1.$$

De az említett tétel szerint az (1) megoldás akkor és csak akkor korlátos a $(-1, 1)$ közben, ha $\varrho_0 = \varrho_1 = 0$. Beírva ezt (11)-be, kapjuk, hogy korlátos nemtriviális megoldás létezéséhez szükséges és elégséges a

$$(12) \quad \Delta = \begin{vmatrix} \gamma_0 & \delta_0 \\ \gamma_1 & \delta_1 \end{vmatrix} = 0$$

egyenlet fennállása. A Δ determináns az a és β paraméterek függvénye, tehát (12) implicit kapcsolatot jelent a és β között, amelyből meghatározható a kvantált energia mint a térerősség függvénye.

A $\Delta = \Delta(a, \beta)$ determinánsban szereplő elemek közelítő meghatározására Mohrenstein közölt egy eljárást [1]. Ennek az a lényege, hogy a determinánsban szereplő határértékeket a megfelelő sorozatok valamely távoli tagjával (illetve annak egy közelítő értékével) helyettesítjük. Az utóbbiak a -nak és β -nak polinomjai; az együtthatók rekurzív kiszámíthatók. Nevezetesen, $C_\nu^{i,j}$ -vel jelölve $a^i \beta^j$ együtthatóját a $\nu! c_\nu(a, \beta)$ polinomban, (8)-ből következik a

$$(13) \quad C_\nu^{i,j} = (\nu - 1)(\nu - 2) C_{\nu-2}^{i,j} - C_{\nu-2}^{i-1,j} - (\nu - 2) C_{\nu-3}^{i,j-1} \quad (\nu = 2, 3, 4, \dots),$$

$$(i, j = 0, 1, 2, \dots)$$

rekurziós formula. Ugyanez a formula érvényes a $\nu! d_\nu(a, \beta)$ polinom D_v^{ij} együtthatóira is. (Mindazon együtthatók, melyeknek indexei közt -1 is szerepel, zérusnak tekintendők.) Definíció szerint

$$\begin{aligned} 0! c_0 &= 1, & 0! d_0 &= 0, \\ 1! c_1 &= 0, & 1! d_1 &= 1. \end{aligned}$$

Ezek alapján a $C_v^{i,j}$ és $D_v^{i,j}$ értékek meghatározhatók. Kiderül, hogy rögzített i és j mellett vagy a páros vagy a páratlan ν -höz tartozó együtthatók mind eltűnnek, pontosabban

$$\begin{aligned} C_{2\nu}^{i,2j+1} &= 0, & D_{2\nu}^{i,2j} &= 0, & (\nu &= 0, 1, 2, \dots), \\ C_{2\nu+1}^{i,2j} &= 0, & D_{2\nu+1}^{i,2j+1} &= 0 & (i, j &= 0, 1, 2, \dots). \end{aligned}$$

A polinomokat osztva $(\nu - 1)!$ -sal, kapjuk a $\nu c_\nu(a, \beta)$ és $\nu d_\nu(a, \beta)$ polinomokat. Ha (12)-ben a determináns elemeit ezekkel pótoljuk, algebrai egyenletet kapunk α -ra és β -ra, amelyből adott β -hoz tartozó α sajátértékek kiszámíthatók.

Ez a módszer számítástechnikailag aránylag egyszerűen kezelhető, de hibájának megbecslése elég nehéz feladatnak látszik. A hibabecslés hiánya *Mohrenstein* említett dolgozatában téves eredményekre is vezetett, amennyiben *H. Preuss* [7] kimutatta, hogy az ott használt közelítés nem megfelelő, eltekintve attól, hogy a számolásban is hiba van. Ezt a nehézséget úgy kerültk el, hogy először β három konkrét értékénél az α sajátértékeket a [2] dolgozatban megadott becslés felhasználásával igen gondosan behatároltuk.

A számítást az alapállapotra és az első gerjesztett állapotra, vagyis (az $M = 0$ -hoz tartozó) két legkisebb sajátértékre végeztük el. A három alappontot úgy választottuk, hogy azok HCl^{35} molekulánál ($I = 2,61 \cdot 10^{-40}$ gcm², $m = 1,03 \cdot 10^{-18}$ e. s. e., lásd [8], p. 77. és [4], p. 193.) éppen az $E = 0,5 \cdot 10^6$ Volt/cm, $1 \cdot 10^6$ Volt/cm, $2 \cdot 10^6$ Volt/cm térerősségeknek feleljenek meg. Az így kapott $\beta = 0,813$; $\beta = 1,626$ illetve $\beta = 3,252$ értékek és rögzített α mellett kiszámítottuk a $100 c_{100}$, $101 c_{101}$, $100 d_{100}$, $101 d_{101}$ értékeket a $\{c_\nu\}$ -re és $\{d_\nu\}$ -re is érvényes (8) rekurziós formula segítségével, majd alkalmaztuk *Freud G.* [2] dolgozatának egyik eredményét a (10) határértékek és egyúttal a (12) determináns megbecslésére. Az így nyert becslés azonban túl durvának mutatkozott, ezért egy iterációs eljárással javítottuk. Ez lényegében úgy történt, hogy a

$$\gamma_0 = 100 c_{100} \prod_{\nu=50}^{\infty} \frac{(2\nu + 2) c_{2\nu+2}}{2\nu c_{2\nu}}$$

és az analóg szorzatelőállításokban szereplő hányadosokat előző becslésükkel helyettesítettük. A becslések részletezése a függelékben található meg. Végül elég jó becslést kaptunk α -ra. Az egész számítást különböző α -értékek mellett elvégezve, a (12) feltétel alapján lehetőleg pontosan behatároltuk a sajátértékeket.

Ezután a *Mohrenstein*-módszernek olyan közelítését választottuk, amely az alappontokban a hibahatárokon belül eső értékeket szolgáltat. Számításaink azt mutatták, hogy ilyet kapunk, ha (12)-ben a determinánst a $30c_{30}31d_{31} - 30d_{30}31c_{31}$ harmincadfokú polinom α -ban és β -ban legfeljebb hetedfokú

részével pótoljuk. (Az alapállapotban elegendő a negyedfokú rész is.) Az együtthatókat (13) segítségével meghatározva a következő egyenlet adódott :

$$\begin{aligned}
 & -0,1578a^7 + 3,4814a^6 - (53,5569 - 0,1475\beta^2)a^5 + (539,1761 - 2,7149\beta^2)a^4 - \\
 & - (3222,9433 - 33,6292\beta^2 + 0,0321\beta^4)a^3 + \\
 (14) \quad & + (9666,6667 - 257,6154\beta^2 + 0,4077\beta^4)a^2 - \\
 & - (10000,0000 - 1055,4187\beta^2 + 2,9726\beta^4 + 0,0014\beta^6)a - \\
 & - (1666,6667\beta^2 - 9,2365\beta^4 + 0,0066\beta^6) = 0.
 \end{aligned}$$

Az 1. és 2. táblázatban feltüntettük a (14) egyenlettel számított sajátértékeket, a hibahatárokat és összehasonlítás céljából a perturbációs számítás útján kapott értékeket β különböző értékei mellett, alapállapotban és első gerjesztett állapotban. Látható, hogy a (14) egyenlet mindhárom alappontban a hibahatárok közé eső értékeket szolgáltat, viszont a perturbációs számítás jelentős eltérésekre vezet. Igaz, hogy ez az eltérés a perturbációs számítás második közelítését használva HCl^{35} molekula esetén $5 \cdot 10^5$ Volt/cm térerősségnél ($\beta = 0,813$), a negyedik (alapállapotban hatodik) közelítést használva még 10^6 Volt/cm térerősségnél ($\beta = 1,626$) sem túl nagy, $2 \cdot 10^6$ Volt/cm térerősségnél ($\beta = 3,252$) már eléri a perturbálatlan sajátértéktől való eltérés 41, illetve 81 százalékát alapállapotban és 103, illetve 94 százalékát a gerjesztett állapotban. Figyelemreméltó, hogy a második közelítésről magasabb közelítésre való áttérés a perturbációs paraméter ilyen nagy értéke mellett lényegében nem javítja az eredményt. Ez megfelel annak a ténynek, hogy a (7) differenciálegyenlet βx perturbációs tagja ilyenkor meghaladja a két szomszédos perturbálatlan sajátérték különbségét. Tekintetbe kell venni azt is, hogy bár HCl^{35} molekula esetében $\beta = 3,252$ -nek $2 \cdot 10^6$ Volt/cm térerősség felel meg, ami a kísérleti technika mai állása mellett is igen nagy érték, de pl. CsF -nál *Hughes* [6] adatai és (5) szerint a megfelelő térerősség kb. 4000 Volt/cm, ez pedig már jól megvalósítható.

Függelék. (A hibabecslések ismertetése)

Freud G. [2] dolgozatában levezeti a következő becslést :
Legyen ν_0 oly nagy, hogy az

$$L = \sum_{k=0}^{\infty} |p_k|$$

jelöléssel

$$\frac{L}{\nu} < (\nu + 1)^{1/2} - (\nu - 1)^{1/2} \quad \text{ha} \quad \nu \geq \nu_0$$

legyen. Válasszuk meg továbbá a K számot úgy, hogy

$$|\nu r_\nu| \leq K \nu^{1/2} \quad (\nu = 1, 2, \dots, \nu_0)$$

és

$$|r_0| \leq K$$

legyen. Akkor

$$(15) \quad |2nr_{2n} - \varrho_0| < \frac{2\sqrt{2}KL}{(2n)^{1/2}}, \quad (n = 1, 2, \dots)$$

$$|(2n-1)r_{2n-1} - \varrho_1| < \frac{2\sqrt{2}KL}{(2n-1)^{1/2}}.$$

[p_k , r_ν , ϱ_0 és ϱ_1 definíciójára nézve lásd az (1), (2), (3) képleteket.]

Ezt alkalmaztuk a $|100c_{100} - \gamma_0|$, $|101c_{101} - \gamma_1|$, $|100d_{100} - \delta_0|$, $|101d_{101} - \delta_1|$ maradékok megbecslésére. A γ_0 -ra kapott becslést az alapállapot számításánál a következőképpen javítottuk:

Esetünkben a $\{\nu c_\nu\}$ sorozat váltakozó előjelű és $\alpha < 0$, tehát (8) alapján

$$|\gamma_0| = |100c_{100}| \prod_{\nu=50}^{\infty} \frac{|(2\nu+2)c_{2\nu+2}|}{|2\nu c_{2\nu}|} =$$

$$= |100c_{100}| \prod_{\nu=50}^{\infty} \left\{ 1 + \frac{|\alpha|}{2\nu(2\nu+1)} + \frac{\beta^*}{(2\nu+1)(2\nu-1)} \frac{|(2\nu-1)c_{2\nu-1}|}{|2\nu c_{2\nu}|} \right\} =$$

$$= |100c_{100}| \exp \sum_{\nu=50}^{\infty} \log \left\{ 1 + \frac{|\alpha|}{2\nu(2\nu+1)} + \frac{\beta}{(2\nu+1)(2\nu-1)} \frac{|(2\nu-1)c_{2\nu-1}|}{|2\nu c_{2\nu}|} \right\} >$$

$$> |100c_{100}| \exp \sum_{\nu=50}^{\infty} \log \left\{ 1 + \frac{|\alpha|}{2\nu(2\nu+1)} + \frac{\beta}{(2\nu+1)(2\nu-1)} \inf_{\nu \geq 50} \frac{|(2\nu-1)c_{2\nu-1}|}{|2\nu c_{2\nu}|} \right\}.$$

$x > 0$ esetén $\log(1+x) > x - \frac{x^2}{2}$, tehát

$$|\gamma_0| > |100c_{100}| \exp \left\{ |\alpha| \sum_{\nu=50}^{\infty} \frac{1}{2\nu(2\nu+1)} + \beta \inf_{\nu \geq 50} \frac{|(2\nu-1)c_{2\nu-1}|}{|2\nu c_{2\nu}|} \sum_{\nu=50}^{\infty} \frac{1}{(2\nu+1)(2\nu-1)} - \right.$$

$$\left. - \frac{1}{2} \left[|\alpha| + \beta \inf_{\nu \geq 50} \frac{|(2\nu-1)c_{2\nu-1}|}{|2\nu c_{2\nu}|} \right]^2 \sum_{\nu=50}^{\infty} \frac{1}{(2\nu-1)^4} \right\}.$$

Béírva a szereplő sorösszegek numerikus értékét:

$$(16) \quad |\gamma_0| > |100c_{100}| \exp \left\{ 0,005024 |\alpha| + 0,005050 \beta \inf_{\nu \geq 50} \frac{|(2\nu-1)c_{2\nu-1}|}{|2\nu c_{2\nu}|} - \right.$$

$$\left. - 10^{-7} \left[|\alpha| + \beta \inf_{\nu \geq 50} \frac{|(2\nu-1)c_{2\nu-1}|}{|2\nu c_{2\nu}|} \right]^2 \right\}.$$

Hasonlóan, $\log(1+x) < x$ felhasználásával kapjuk:

$$(17) \quad |\gamma_0| < |100c_{100}| \exp \left\{ 0,005025 |\alpha| + 0,005051 \beta \sup_{\nu \geq 50} \frac{|(2\nu-1)c_{2\nu-1}|}{|2\nu c_{2\nu}|} \right\}.$$

Az $\inf_{\nu \geq 50} \frac{|(2\nu-1)c_{2\nu-1}|}{|2\nu c_{2\nu}|}$ és $\sup_{\nu \geq 50} \frac{|(2\nu-1)c_{2\nu-1}|}{|2\nu c_{2\nu}|}$ mennyiségeket (15)-ből nyert becslésükkel pótoltuk.

Ugyanígy javítottuk γ_1 , δ_0 , δ_1 becslését, majd a javított értékekkel iteráltunk.

A gerjesztett állapot számításánál ez a javítás nem volt minden további nélkül keresztülvihető, mert a (15) segítségével nyert becslések nem biztosították a $\{2\nu c_{2\nu}\}$ stb. sorozatok jeltartását és ennek következtében a (17)-ben és az analóg képletekben előforduló hányadosok korlátosságát sem. Ezért a (15) becslést finomítottuk annak felhasználásával, hogy a mi esetünkben *a*) a (2)-ben szereplő $\Sigma p_k x^k$ polinom fokszáma alacsony, tudniillik 1; *b*) a $\{r_r\}$ sorozat elég távoli tagjainak hibáját kell csak megbecsülni; *c*) a $\{|2\nu r_{2\nu}|\}$ és $\{|(2\nu + 1) r_{2\nu+1}|\}$ sorozatok különböző nagyságrendűek. Így kaptuk:

$$|100r_{100} - e_0| < \frac{K_0 |\alpha| + K_1 \beta}{2(1 - \mu)} 0,0103052^{1-\mu}$$

és

$$|101r_{101} - e_1| < \frac{K_1 |\alpha| + K_0 \beta}{2(1 - \mu)} 0,0102021^{1-\mu},$$

ahol μ , K_0 és K_1 úgy választandó, hogy

$$\frac{|\alpha| + \beta}{101} < 102^\mu - 100^\mu,$$

$$K_0 > \frac{|100r_{100}|}{100^\mu},$$

$$K_1 > \max\left(\frac{|99r_{99}|}{99^\mu}, \frac{|101r_{101}|}{101^\mu}\right)$$

és

$$\max\left(\frac{K_1}{K_0}, \frac{K_0}{K_1}\right) < 99^{1-\mu}$$

legyen.

Az első gerjesztett állapot számításánál ezek a becslések két nagyságrenddel jobbnak bizonyultak (15)-nél és így [a (16), (17) stb. egyenlőtlenségeket $\alpha < 0$ -nak megfelelően módosítva] javítani is lehetett őket.

IRODALOM

- [1] A. VON MOHRENSTEIN: »Neue Berechnung des H₂ Moleküls.« *Zeitschrift für Physik* 128 (1950) 395—408.
- [2] G. FREUD: »Über die Mohrensteinsche Berechnung des H₂ Moleküls.« *Acta Physica Academiae Scientiarum Hungaricae* 1 (1952) 325—328.
- [3] R. DE KONIG: »The dielectric constant of symmetrical polyatomic dipole-gases on the new quantum mechanics.« *Proceedings of the National Academy of Sciences of USA* 12 (1926) 608—612.
- [4] P. DEBYE: *Polare Molekeln*. Hirzel, Leipzig, 1929.
- [5] F. BROUWER: *Dissertation*, Amsterdam, 1930.
- [6] H. K. HUGHES: »The electric resonance method of radiofrequency spectroscopy.« *Physical Review*, 72 (1947) 614—623.
- [7] H. PREUSS: »Berechnung des H₂-Molekül-Grundzustandes.« *Zeitschrift für Physik* 130 (1951) 239—241.
- [8] H. A. STUART: *Molekülstruktur*. Springer, Berlin, 1934.

1. táblázat

Dipólusrotátor alapállapotához tartozó sajátértékek

A feltüntetett térerősségek HCl^{35} molekulára vonatkoznak. α_0 a (14)-ből számított legkisebb sajátérték, α_0^- ill. α_0^+ a hibabecsléssel nyert alsó, illetve felső behatárolás, α_0^{II} a perturbációs számítás második (lásd: [4], IX. fejezet), α_0^{VI} a perturbációs számítás hatodik közelítése (lásd: [6]).

β	α_0^-	α_0	α_0^{II}	α_0^{VI}	α_0^+	E 10 ⁶ Volt cm
0	0	0	0	0	0	0
0,0813		-0,0011				0,05
0,1626		-0,0044				0,1
0,2439		-0,0099				0,15
0,3252		-0,0175				0,2
0,4065		-0,0273	-0,0275	-0,0273		0,25
0,4878		-0,0391				0,3
0,5691		-0,0529 ₅				0,35
0,6504		-0,0688				0,4
0,7317		-0,0865				0,45
0,8130	-0,107	-0,106	-0,110	-0,110	-0,105	0,5
0,8943		-0,127				0,55
0,9756		-0,150				0,6
1,0569		-0,175				0,65
1,1382		-0,201				0,7
1,2195		-0,229	-0,248	-0,230		0,75
1,3008		-0,258				0,8
1,3821		-0,288 ₅				0,85
1,4634		-0,320				0,9
1,5447		-0,353				0,95
1,6260	-0,388	-0,387	-0,441	-0,395	-0,386	1
1,7073		-0,422				1,05
1,7886		-0,459				1,1
1,8699		-0,496				1,15
1,9512		-0,534				1,2
2,0325		-0,573	-0,689	-0,612		1,25
2,1138		-0,613				1,3
2,1951		-0,654				1,35
2,2764		-0,695				1,4
2,3577		-0,737				1,45
2,4390		-0,780	-0,991	-0,921 ₅		1,5
2,5203		-0,824				1,55
2,6016		-0,868				1,6
2,6829		-0,913				1,65
2,7642		-0,958				1,7
2,8455		-1,004	-1,349	-1,414		1,75
2,9268		-1,050				1,8
3,0081		-1,097				1,85
3,0894		-1,145				1,9
3,1707		-1,193				1,95
3,2520	-1,246	-1,241	-1,762	-2,255	-1,236	2

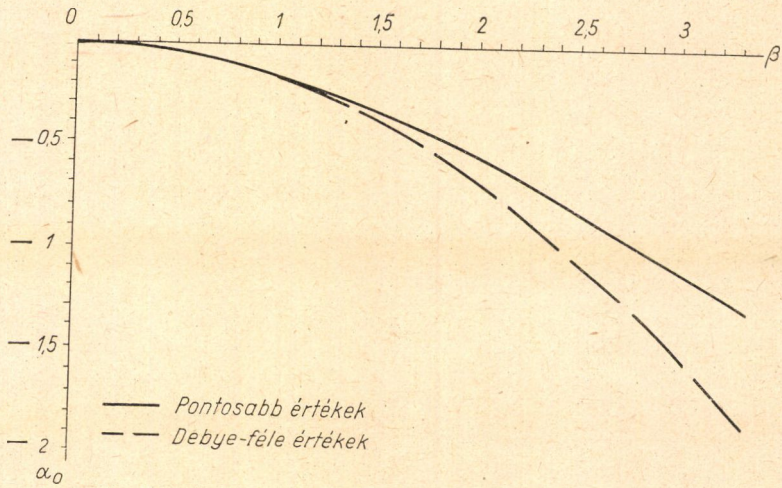
2. táblázat

Dipólusrotátor első gerjesztett állapotához tartozó sajátértékek

A feltüntetett téreierőségek HCl^{35} molekulára vonatkoznak. α_1 a (14)-ből számított második legkisebb sajátérték, α_1^- ill. α_1^+ a hibabecsléssel nyert alsó, ill. felső behatárolás, α_1^{II} ill. α_1^{IV} a perturbációs számítás második (lásd: [4], IX. fejezet), illetve negyedik közelítése (lásd: [6]).

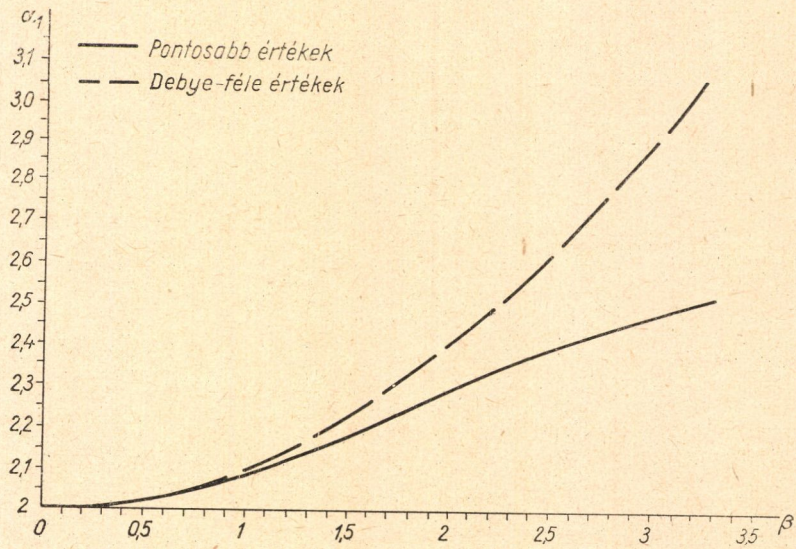
β	α_1^-	α_1	α_1^{II}	α_1^{IV}	α_1^+	$\frac{E}{10^6 \text{ Volt/cm}}$
0	2	2	2	2	2	0
0,0813		2,0010				0,05
0,1626		2,0030				0,1
0,2439		2,0063				0,15
0,3252		2,0108				0,2
0,4065		2,0166	2,0165	2,0163		0,25
0,4878		2,0236				0,3
0,5691		2,0317				0,35
0,6504		2,0409				0,4
0,7317		2,0511				0,45
0,8130	2,059	2,0623	2,0661	2,0621	2,065	0,5
0,8943		2,0743				0,55
0,9756		2,0871				0,6
1,0569		2,101				0,65
1,1382		2,115		-		0,7
1,2195		2,130	2,149	2,128		0,75
1,3008		2,145				0,8
1,3821		2,161				0,85
1,4634		2,177				0,9
1,5447		2,193				0,95
1,6260	2,207	2,210	2,264	2,200	2,212	1
1,7073		2,226 ₅				1,05
1,7886		2,243				1,1
1,8699		2,260				1,15
1,9512		2,277				1,2
2,0325		2,294	2,413	2,255		1,25
2,1138		2,311				1,3
2,1951		2,328				1,35
2,2764		2,344				1,4
2,3577		2,360 ₅				1,45
2,4390		2,376 ₅	2,595	2,268		1,5
2,5203		2,392				1,55
2,6016		2,408				1,6
2,6829		2,423				1,65
2,7642		2,437 ₅				1,7
2,8455		2,452	2,810	2,204		1,75
2,9268		2,466				1,8
3,0081		2,479				1,85
3,0894		2,492				1,9
3,1707		2,505				1,95
3,2520	2,515	2,517	3,058	2,024	2,519	2

DIPÓLUSROTÁTOR ALAPÁLLAPOTÁHOZ TARTOZÓ SAJÁTÉRTÉKEK



1. ábra

DIPÓLUSROTÁTOR ELSŐ GERJESZTETT ÁLLAPOTÁHOZ TARTOZÓ SAJÁTÉRTÉKEK



2. ábra

ВЫЧИСЛЕНИЕ КВАНТОВАННЫХ УРОВНЕЙ ЭНЕРГИИ ДИПОЛЬНОГО РОТАТОРА В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Я. Богнар и Г. Фрейд

Резюме

Авторы излагают новый метод для численного решения некоторых задач о собственных значениях. Преимуществом этого метода является то, что он делает возможным оценку погрешности. Предлагаемый метод является по существу обобщением метода многочленов *Зоммерфельда*, сущность которого состоит в том, что в некоторых задачах о собственных значениях коэффициенты степенных рядов собственных функций, начиная с некоторого индекса, хотя и не обращаются в нуль, но сходятся «быстро» к нулю. Эта мысль впервые появилась у *А. Моренштейна* [1], но не нашла у него явного выражения. Точная формулировка и доказательство были даны *Г. Фрейдом* в работе [2]. Из рассуждений этой работы вытекает следующая теорема:

Степенные ряды всех решений вида

$$y = \sum_{\nu=0}^{\infty} r_{\nu} x^{\nu}$$

дифференциального уравнения

$$(x^2 - 1)y'' + 2xy' + \left(\sum_{k=0}^{l-1} p_k x^k \right) y = 0$$

сходятся в открытом интервале $(-1, +1)$, и существуют пределы

$$\varrho_0 = \lim_{\nu \rightarrow \infty} 2\nu r_{2\nu}, \quad \varrho_1 = \lim_{\nu \rightarrow \infty} (2\nu + 1) r_{2\nu+1}$$

Решение ограничено на сегменте $[-1, +1]$ тогда и только тогда, если

$$\varrho_0 = \varrho_1 = 0.$$

Приведенная теорема была использована авторами для вычисления квантованных уровней энергии дипольного ротатора в электрическом поле, что является важным, например, при истолковании эффекта Старка ротационного спектра двухатомных дипольных молекул. Результаты вычислений совпадают с результатами, полученными *Х. К. Хюссом* [6] другим теоретическим методом и показывают, что результаты, полученные *Р. Кроншгом* [3], *П. Дебаи* [4] и *Ф. Броувером* [5] методом возмущений, при больших — но экспериментально реализуемых — значениях напряженности поля, неудовлетворительны.

Отделяя переменные в уравнении Шредингера дипольного ротатора, написанного в полярных координатах, и ограничиваясь случаем, когда магнитное квантовое число равняется нулю, мы приходим к уравнению (7). Искомыми являются те собственные значения $\alpha = \alpha(\beta)$, для которых существуют ограниченных нетривиальных решений. Здесь

$$\alpha = \frac{2I\mathcal{E}}{\hbar^2}, \quad \beta = \frac{2mIE}{\hbar^2},$$

где

- \mathcal{E} — энергия дипольного ротатора,
- I — момент инерции относительно прямой, перпендикулярной на ось диполя,
- m — электрический дипольный момент,
- E — напряженность электрического поля.

Пусть $f_0(x) = \sum_{\nu=0}^{\infty} c_{\nu} x^{\nu}$ решение (7), соответствующее начальным значениям

$f_0(0) = 1, f_0'(0) = 0, f_1(x) = \sum_{\nu=0}^{\infty} d_{\nu} x^{\nu}$ — решение, соответствующее начальным значе-

ниями $f_1(0) = 0$, $f_1'(0) = 1$, а $f(x) = \sum_{v=0}^{\infty} r_v x^v$ произвольное решение. Тогда при обозна-

чениях (3) и (10) имеет место (11), так что, ввиду приведенной теоремы Г. Фрейда, условием существования ограниченного решения является выполнение определительного уравнения (12). Определитель Δ зависит от α и от β , так что из (12) можно определить квантованную энергию как функцию напряженности поля.

Пределы (10), фигурирующие в Δ можно заменить по Моренштейну членами с достаточно большими индексами соответствующих последовательностей. Ввиду (8) эти члены являются полиномами переменных α и β , и коэффициенты поддаются рекуррентному вычислению. Таким образом (12) становится алгебраическим уравнением для α . Этот прием не дает возможности для оценки погрешности. Поэтому авторы при помощи (8) численно вычисляли первые 101 члена последовательностей $\{r_{e_v}\}$ и $\{r_{d_v}\}$, при трех конкретных значениях β для различных значений параметра α и исходя из приведенного в (2) результата, дали оценку для пределов (10). (Оценки даются в приложении). Таким образом удалось точно ограничить пределы.

Как показывают вычисления, при помощи уравнения (14) уже можно определить два наименьших собственных значения с точностью до трех десятичных знаков, даже при таких больших напряженностях поля, для которых метод возмущений дает результат с 40% до 100% относительной погрешностью. Подробности полученных результатов приводятся в таблице. Следует заметить, что наибольшее отмеченное значение β соответствует при молекуле CsF 4000 вольт/см.

BERECHNUNG DER GEQUANTELTEN ENERGIEWERTE EINES IM ELEKTRISCHEN FELDE ROTIERENDEN DIPOLS

J. BOGNÁR und G. FREUD

Zusammenfassung

Verfasser geben eine neue Methode für numerischen Lösung gewisser Eigenwertprobleme. Der Vorteil der Methode besteht darin, dass sie eine Fehlerabschätzung ermöglicht. Dem Wesen nach handelt sich um eine Verallgemeinerung der Sommerfeldschen Polynommethode. Es wird gezeigt, dass in dem behandelten Fall die Koeffizienten in der Potenzreihe der Eigenfunktion schnell gegen Null konvergieren, wenn sie auch nicht von einem gewissen Index angefangen identisch Null werden. Dieser Gedanke tritt zuerst bei A. Mohrenstein [1] auf. Die genaue Formulierung wurde von G. Freud [2] angegeben:

Satz: Jede Lösung der Differentialgleichung

$$(x^2 - 1) y'' + 2xy' + \left(\sum_{k=0}^l p_k x^k \right) y = 0$$

kann im Intervall $(-1, +1)$ in die Potenzreihe

$$y = \sum_{v=0}^{\infty} r_v x^v$$

entwickelt werden, wobei die Grenzwerte

$$\varrho_0 = \lim_{v \rightarrow \infty} 2v r_{2v}, \quad \varrho_1 = \lim_{v \rightarrow \infty} (2v + 1) r_{2v+1}$$

existieren. Die Lösung ist dann und nur dann in $[-1, +1]$ beschränkt, falls

$$\varrho_0 = \varrho_1 = 0$$

besteht.

Dieser Satz wurde zur Quantelung der Energieniveaus eines im elektrischen Felde rotierenden Dipols angewandt. Diese Frage ist besonders in der Deutung des Stark-Effektes der Rotationsterme polarer Moleküle interessant. Unsere Resultate sind mit den auf anderen Wegen erhaltenen, von *H. K. Hughes* [6] mitgeteilten Ergebnisse übereinstimmend. Es zeigt sich, dass die mit der Perturbationsrechnung erhaltenen Werte von *R. Kronig* [3], *P. Debye* [4] und *F. Brouwer* [5] für grössere (aber experimentell erreichbare) Feldstärken keine gute Näherung darstellen.

Es bezeichne

$$\alpha = \frac{2I\mathcal{E}}{\hbar^2}, \quad \beta = \frac{2mIE}{\hbar^2},$$

wobei

\mathcal{E} die gequantelte Energie des rotierenden Dipols
 I den Trägheitsmoment um eine Achse senkrecht zur Dipolrichtung
 m das elektrische Dipolmoment
 E die Feldstärke des elektrischen Feldes
 bedeutet.

In Polarkoordinaten separiert, erhält man für $M = 0$ ($M =$ magnetische Quantenzahl) Gleichung (7). Man berechnet die Koeffizienten der Partikularlösungen

$$f_0(x) = 1 + \sum_{\nu=2}^{\infty} c_{\nu} x^{\nu} \quad \text{und} \quad f_1(x) = x + \sum_{\nu=2}^{\infty} d_{\nu} x^{\nu}.$$

Die Bedingung, dass eine in $[-1, +1]$ beschränkte Lösung der Differentialgleichung gäbe, führt zur Gleichung (12) [vgl. (3), (10) und (11)], die den gesuchten Zusammenhang zwischen Energie und Feldstärke darstellt. Zuerst wurden für einige Werte von α die Grenzwerte (10) mit Hilfe einer sorgfältigen Fehlerabschätzung möglichst genau berechnet, und in dieser Weise erhielten wir genaue zusammengehörige (α, β) -Werte. Danach wurde mit *Mohrenstein's* Verfahren die angenäherte algebraische Gleichung (14) aufgestellt, die sich für die genau berechneten Werte bis zur dritten Stelle einschliesslich genau erwies. Es sei bemerkt, dass der grösste β -Wert der Tabelle bei dem Molekül *CsF* einer Feldstärke 4000 Volt/cm entspricht.