Краткие сообщения по физике № 12 1974

РЕКУРРЕНТНЫЕ СООТНОШЕНИЯ ДЛЯ ФАКТОРА ФРАНКА-КОНДОНА ОСЦИЛЛЯТОРА МОРЗЕ

Е. В. Докторов, И. А. Малкин, В. И. Манько

УДК 539.19

Получены рекуррентные соотношения для матричных элементов электронного момента перехода в предположении линейной и экспоненциальной зависимости его от расстояния между ядрами молекулы.

Хорошо известно, что в приближении Борна-Оппенгеймера /I/ относительные интенсивности полос в вибронном переходе двухатомной молекулы задаются квадратом модуля интеграла перекрытия /2/

$$R_{v'v} = \int R_e(r)\Psi_{v'}^{(2)}(r)\Psi_v^{(1)}(r)dr, \qquad (I)$$

где $\Psi_v^{(1)}$, $\Psi_{v'}^{(2)}$ - волновые функции, отвечающие колебательным квантовым числам v и v', начального и конечного осцилляторов с потенциалами Морзе /3/ $V(r) = D_e\left\{1 - \exp\left[-\alpha_1(r - r_e)\right]\right\}^2$ и $V'(r) = D_e'\left\{1 - \exp\left[-\alpha_2(r - r_e')\right]\right\}^2$ соответственно и удовлетворяющие уравнению Шредингера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dr^2} + V(r)\right]\Psi_v(r) = E_v\Psi_v(r).$$

Функция $R_e(r)$ описывает зависимость матричного элемента электронного момента от межъядерного расстояния. В случае, когда $R_e(r) = R_e = \text{const}$, (I) переходит в кондоновское приближение $R_{v'v} = R_eT_{v'v}$, где $T_{v'v}$ - интеграл перекрытия. Учет зависимости R_e от r становится особенно существенным для запрещенных переходов. Для объяснения экспериментальных данных широко пользуются линейной и экспоненциальной аппроксимациями

$$R_e^{(a)}(r) = a + br, \qquad R_e^{(б)}(r) = A\exp\left[-\beta(r - r_o)\right]. \qquad (2а,б)$$

Предложенный в /4/ метод r-центроид является популярным методом интерпретации экспериментальных данных /2,5,6/. Сущность метода состоит в том, что вводится понятие r-центроиды

$$\bar{r}_{v'v} = \int \psi_{v'}^{(2)} r \psi_{v}^{(1)} dr / T_{v'v}, \qquad (3)$$

и интеграл (I) оценивается в виде $R_{v'v} = R_e(\bar{r}_{v'v}) T_{v'v}$.

Так как вычисление интеграла перекрытия с волновыми функциями, отвечающими потенциалам Морзе с $\alpha_1 \neq \alpha_2$, аналитически невозможно, то обычно применяют, следуя /7/, метод " α-усреднения", полагая, что для обоих осцилляторов параметр α один и тот же, равный $(\alpha_1 + \alpha_2)/2$ (иногда пользуются другим видом усреднения $\alpha = \alpha_1\alpha_2(\alpha_1 + \alpha_2)^{-1}$).

В работе /8/ для интегралов перекрытия $T_{v'v}$ (в указанном выше приближении) получены методом факторизации /9/ рекуррентные соотношения, которые в гармоническом приближении переходят в известные рекуррентные соотношения Маннебака /I0/ для гармонического осциллятора. Цель настоящей работы состоит в получении рекуррентных соотношений для интеграла (I), если $R_e(r)$ дается формулами (2а,б).

Следуя /8/, сделаем замену переменной и волновой функции начального состояния:

$$\xi = (2s + 1)\exp\left[-\alpha(r - r_e)\right], \quad \chi_v(\xi) = \xi^{1/2}\psi_v(\xi), \qquad (4)$$

где $s + 1/2 = 2D_e(\hbar\omega)^{-1}$, $2D_e\alpha^2 = m\omega^2$, $0 \leqslant v \leqslant s$. То же для конечного состояния следует из (4) путем замены $v \to v'$, $s \to s'$, $\xi \to \mu\xi$, где

$$s' + \frac{1}{2} = \frac{2D_e'}{\hbar\omega'}, \quad 2D_e'\alpha^2 = m\omega'^2, \quad \mu = \frac{2s' + 1}{2s + 1}\exp\left[-\alpha(r_e - r_e')\right].$$

В силу (4) интеграл (I) для $R_e(r)$ вида (2б) принимает вид

$$R_{v'v}^{(б)} = B\int_0^\infty \chi_{v'}\xi^{\gamma-2}\chi_v d\xi \equiv B\langle\chi_{v'}|\xi^{\gamma-2}|\chi_v\rangle,$$

где $\gamma = \alpha^{-1}\beta$ и $B = A(2s + 1)^{-\gamma}\exp\left[\beta(r_0 - r_e)\right]$. При $\gamma = 0$ ($\beta = 0$) $R_{v'v}^{(б)}$ совпадает с точностью до множителя A с величиной $T_{v'v}$ работы /8/. Повторяя вывод, приведенный в /8/, получаем следующие рекуррентные соотношения для $R^{(б)}_{v'v}$:

$$R^{(б)}_{v'-1,v} = \frac{M_{v'}}{2\mu}\left\{\left[\mu\frac{2s'+1}{2s'-2v'+1} - \frac{(2s+1)(2s'-2v'+2\gamma-1)}{4(s-v)^2-1}\right]\times\right.$$

$$\times R^{(б)}_{v'v} + \frac{s'-s-v'+v+\gamma-1}{M_v(s-v)}R^{(б)}_{v',v-1} +$$

$$\left. + \frac{s'+s-v'-v+\gamma-1}{N_{v+1}(s-v)}R^{(б)}_{v',v+1}\right\}, \qquad (5а)$$

$$R^{(б)}_{v'+1,v} = \frac{N_{v'+1}}{2\mu}\left\{\left[\mu\frac{2s'+1}{2s'-2v'-1} - \frac{(2s+1)(2s'-2v'-2\gamma+1)}{4(s-v)^2-1}\right]\times\right.$$

$$\times R^{(б)}_{v'v} + \frac{s'+s-v'-v-\gamma+1}{M_v(s-v)}R^{(б)}_{v',v-1} +$$

$$\left. + \frac{s'-s-v'+v-\gamma+1}{N_{v+1}(s-v)}R^{(б)}_{v',v+1}\right\}. \qquad (5б)$$

Здесь

$$M_v = \left(\frac{s-v+1}{s-v}\right)^{1/2}\frac{2s-2v+1}{[v(2s-v+1)]^{1/2}},$$

$$N_{v+1} = \left(\frac{s-v-1}{s-v}\right)^{1/2}\frac{2s-2v-1}{[(v+1)(2s-v)]^{1/2}}.$$

Рекуррентные соотношения для $R^{(б)}_{v',v\pm1}$ следуют из (5а,б) после замены

$$s \longleftrightarrow s', \quad v \longleftrightarrow v', \qquad \mu \longrightarrow \mu^{-1}. \qquad (6)$$

Соотношения (5а,б) при $\gamma = 0$ переходят в формулу (3.II-I2) работы /8/. Интеграл перекрытия $R^{(б)}_{00}$ легко вычисляется, используя явный вид волновых функций основного состояния осциллятора Морзе /8/. В результате получим

$$R^{(б)}_{00} = \frac{2B(ss')^{1/2}\Gamma(s+s'+\gamma)}{[\Gamma(2s+1)\Gamma(2s'+1)]^{1/2}}\mu^{s'}\left(\frac{2}{1+\mu}\right)^{s+s'+\gamma}.$$

В предположении линейной зависимости (2а) R_e от межъядерного расстояния интеграл (I) будет иметь вид

$$R^{(a)}_{v'v} = c\langle\chi_{v'}|\ \frac{\ln\xi}{\xi^2}\ |\chi_v\rangle + dT_{v'v}, \tag{7}$$

где $c = -\alpha^{-1}b$, $d = a + c\ln\left[(2s+1)^{-1}e^{-\alpha r_e}\right]$. Вычисления, аналогичные предыдущим, приводят к следующим рекуррентным соотношениям:

$$\frac{2\mu}{N_{v'}} R^{(a)}_{v'-1,v} = c\left\{\left[\mu\,\frac{2s'+1}{2s'-2v'+1} - \frac{(2s+1)(2s'-2v'-1)}{4(s-v)^2-1}\right]R^{(a)}_{v'v} + \right.$$
$$+ \frac{s'-s-v'+v-1}{N_v(s-v)}R^{(a)}_{v',v-1} + \left.\frac{s'+s-v'-v-1}{N_{v+1}(s-v)}R^{(a)}_{v',v+1}\right\} +$$
$$+ d\left\{\left[\mu\,\frac{2s'+1}{2s'-2v'+1} - \frac{(2s+1)(2s'-2v'+2d^{-1}c-1)}{4(s-v)^2-1}\right]T_{v'v} + \right.$$
$$+ \frac{s'-s-v'+v+d^{-1}c-1}{N_v(s-v)}T_{v',v-1} +$$
$$+ \left.\frac{s'+s-v'-v+d^{-1}c-1}{N_{v+1}(s-v)}T_{v',v+1}\right\}, \tag{8а}$$

$$\frac{2\mu}{N_{v'+1}} R^{(a)}_{v'+1,v} = c\left\{\left[\mu\,\frac{2s'+1}{2s'-2v'-1} - \frac{(2s+1)(2s'-2v'+1)}{4(s-v)^2-1}\right]R^{(a)}_{v'v} + \right.$$
$$+ \frac{s'+s-v'-v+1}{N_v(s-v)}R^{(a)}_{v',v-1} + \left.\frac{s'-s-v'+v+1}{N_{v+1}(s-v)}R^{(a)}_{v',v+1}\right\} +$$
$$+ d\left\{\left[\mu\,\frac{2s'+1}{2s'-2v'-1} - \frac{(2s+1)(2s'-2v'+2d^{-1}c+1)}{4(s-v)^2-1}\right]T_{v'v} + \right.$$
$$+ \frac{s'+s-v'-v+d^{-1}c+1}{N_v(s-v)}T_{v',v-1} +$$
$$+ \left.\frac{s'-s-v'+v+d^{-1}c+1}{N_{v+1}(s-v)}T_{v',v+1}\right\}. \tag{8б}$$

Как и прежде, замены (6) и (8а,б) приводят к рекуррентным соотношениям для $R^{(a)}_{v',v\pm1}$.

Величина $R^{(a)}_{00}$ имеет следующий явный вид:

$$R_{00}^{(a)} = \frac{2(ss')^{1/2}\Gamma(s + s')}{[\Gamma(2s + 1)\Gamma(2s' + 1)]^{1/2}} \mu^{s'} \left(\frac{2}{1 + \mu}\right)^{s+s'} \times$$

$$\times \left\{ c\left[\psi(s + s') + \ln \frac{2}{1 + \mu}\right] + d\right\}, \qquad (9)$$

где $\psi(s) = \frac{d}{ds} \ln\Gamma(s)$. Так как нахождение r-центроид сводится к вычислению интеграла (3), то формулы (7)-(9) непосредственно применимы для этого случая при условии $a = 0$, $b = 1$.

Поступила в редакцию
4 июля 1974 г.

Литература

1. M. Born, R. Oppenheimer. Ann. d. Phys., 84, 455 (1927).
2. Ф. С. Ортенберг, Е. Т. Антропов. УФН, 90, 237 (1966).
3. P. M. Morse. Phys. Rev., 34, 57 (1929).
4. P. A. Fraser. Can. J. Phys., 32, 515 (1954).
5. T. C. James. J. Mol. Spectr., 20, 77 (1966).
6. R. W. Nicholls. Chem. Phys. Lett., 20, 261 (1973).
7. P. A. Fraser, W. R. Jarmain., Proc. Phys. Soc., 66A, 1145 (1953).
8. E. V. Doktorov, I. A. Malkin, V. I. Man'ko. Preprint PhIAN N 36 (1974).
9. L. Infeld, T. E. Hull. Rev. Mod. Phys., 23, 21 (1951).
10. C. Manneback. Physica, 17, 1001 (1951).