УДК 539.194.01

К ВОПРОСУ О ВЫЧИСЛЕНИИ ФАКТОРА ФРАНКА—КОНДОНА

I. СЛУЧАЙ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО ПАРАМЕТРА ΔS

Б. И. Макшанцев и *И. П. Перстнев*

Получены простые аналитические выражения для факторов Франка—Кондона $F(0, v)$ $(F(v, 0))$ осциллятора Морзе для двух частных случаев, когда параметр $\Delta S > 0$ [см. (1), (5), (7)]. Указаны критерии применимости формул [см. (4), (6)]. С целью иллюстрации формулы (5) вычислены факторы $F(0, v)$ при $v=0, 1, 2$ для молекул NO, C_2, CO. Полученные значения $F(0, v)$ практически совпадают с результатами вычислений на ЭВМ.

I. Выражения для факторов Франка—Кондона

В работе [1] было получено выражение для фактора Франка—Кондона осциллятора Морзе в случае $0 \to v$ $(v \to 0)$-перехода $F(0, v) = F(v)$ $[F(v, 0)]$. Будем для определенности рассматривать $0 \to v$-переход. В этом случае

$$F(v) = F(0)\, v!\left(1 - \frac{v}{S}\right)\frac{\Gamma(2S+1)}{\Gamma(2S+1-v)}\left[\frac{\Gamma(2S+\Delta S - v)}{\Gamma(2S+\Delta S)}\right]^2 \times \left[\frac{P_v^{(\Delta S-1,\, 2(S-v))}(1+2z)}{(1+z)^v}\right]^2. \tag{1}$$

Здесь $F(0) = \dfrac{\Gamma^2(2S+\Delta S)}{\Gamma(2S+2\Delta S)\,\Gamma(2S)}(1-z)^{2S+2\Delta S}(1+z)^{2S}$; $z = \dfrac{2}{1+\left(1+\frac{2\Delta S}{2S+1}\right)e^{\alpha\Delta r}} - 1$, где $\Delta r = r_{e1} - r_e$; $\Delta S = \left(S_1 + \frac{1}{2}\right)\left(\frac{\alpha_1}{\alpha}\right)^2 - S - \frac{1}{2} = \left(S + \frac{1}{2}\right)\frac{\Delta\omega}{\omega}$, где $\Delta\omega = \omega_1 - \omega$; $P_v^{(\alpha,\beta)}(x) = \left(\frac{x-1}{2}\right)^v \sum_{m=0}^{v} \frac{\Gamma(v+\alpha+1)\,\Gamma(v+\beta+1)}{\Gamma(v+1-m)\,\Gamma(m+\beta+1)} \frac{\left(\frac{x+1}{x-1}\right)^m}{m!\,(v-m)!}$ — полином Якоби; $S = \dfrac{2D}{\hbar\omega} - \dfrac{1}{2}$, $S_1 = \dfrac{2D_1}{\hbar\omega_1} - \dfrac{1}{2}$, α, α_1, r_e и r_{e1} — параметры потенциалов Морзе.

Молекула	Электронный переход	S	ΔS	z	$F(v=0)$	$F(v=1)$	$F(v=2)$
NO	$A^2\Sigma \to X^2\Pi$	67.5	16.7	—0.007	0.160 (0.16345)	0.250 (0.26351)	0.230 (0.2390)
C_2	$A^3\Pi_g \to X^3\Pi_v$	70	6.1	0.005	0.745 (0.73520)	0.230 (0.21299)	0.049 (0.04312)
CO	$b^3\Sigma^+ \to a^3\Pi$	59.5	17.9	0.016	0.056 (0.05810)	0.140 (0.13468)	0.190 (0.17897)
	$B^1\Sigma^+ \to A^1\Pi$	43.5	17.8	—0.017	0.0860 (0.08898)	0.182 (0.18159)	0.205 (0.21056)

Примечание. В скобках приведены значения фактора Франка—Кондона $F(v)$, взятые из работы [2].

В настоящей работе будет рассматриваться случай, когда величина $\Delta S > 0$. Как правило, выполняются неравенства $S,\ \Delta S \gg 1$ (см. таблицу). Поэтому входящие в полином Якоби формулы (1) отношения Г-функций можно заменить их асимптотическими разложениями.

$$\left.\begin{aligned}\frac{\Gamma(2S-v+1)}{\Gamma(2S-v+1-m)} &\simeq (2S-v)^m\left[1-\frac{m(m-1)}{2(2S-v)}\right],\\ \frac{\Gamma(\Delta S+v)}{\Gamma(\Delta S+m)} &\simeq \frac{\Gamma(\Delta S+v)}{\Gamma(\Delta S)}\,\Delta S^{-m}\left[1-\frac{m(m-1)}{2\Delta S}\right],\end{aligned}\right\} \tag{2}$$

если в полином Якоби основной вклад дают члены с малым номером m, и

$$\left.\begin{aligned}\frac{\Gamma(2S-v+1)}{\Gamma(2S-v+1-m)} &\simeq \frac{\Gamma(2S-v+1)}{\Gamma(2S-2v+1)}\,[2(S-v+1)]^{-(v-m)}\times\\ &\times\left[1-\frac{(v-m)(v-m-1)}{4(S-v+1)}\right],\\ \frac{\Gamma(\Delta S+v)}{\Gamma(\Delta S+m)} &\simeq (\Delta S+v)^{v-m}\left[1-\frac{(v-m)(v-m-1)}{2(\Delta S+v)}\right],\end{aligned}\right\} \tag{3}$$

если в полином Якоби основной вклад дают члены с номерами m, близкими к v. Критерий, по которому для отношения Г-функций в полиноме Якоби можно воспользоваться формулами (2) или (3), будет получен ниже [см. соответственно (4) и (6)].

Если справедливо выражение (2), то

$$P_v^{(\Delta S-1,\,2S-2v)}(1+2z) \simeq \frac{(1+z)^v}{v!}\,\frac{\Gamma(\Delta S+v)}{\Gamma(\Delta S)}\,[1+(2S-v)\,\varepsilon]^v\times$$
$$\times\left\{1-\frac{v(v-1)(2S+\Delta S-v)}{2\Delta S\,(2S-v)}\left[\frac{(2S-v)\,\varepsilon}{1+(2S-v)\,\varepsilon}\right]^2\right\},$$

где $\varepsilon = \dfrac{z}{(1+z)\,\Delta S}$.

Отсюда следует, что критерий того, когда можно воспользоваться формулой (2), дается неравенством

$$\frac{v(v-1)(2S+\Delta S-v)}{2\Delta S\,(2S-v)}\left[\frac{(2S-v)\,\varepsilon}{1+(2S-v)\,\varepsilon}\right]^2 \leqslant 1. \tag{4}$$

В этом случае

$$F(v) \simeq F(0)\left(1-\frac{v}{S}\right)\frac{\Gamma(2S+1)}{\Gamma(2S+1-v)}\left[\frac{\Gamma(2S+\Delta S-v)}{\Gamma(2S+\Delta S)}\,\frac{\Gamma(\Delta S+v)}{\Gamma(\Delta S)}\right]^2\times$$
$$\times\frac{[1+(2S-v)\,\varepsilon]^{2v}}{v!}. \tag{5}$$

Если же справедливо выражение (3), то

$$P_v^{(\Delta S-1,\,2S-2v)}(1+2z) \simeq \frac{(1+z)^v}{v!}\,\frac{\Gamma(2S-v+1)}{\Gamma(2S-2v+1)}\left[\frac{\Delta S+v}{2(S-v+1)}\right]^v\times$$
$$\times\left[1+\frac{2(S-v+1)\,\varepsilon}{1+\frac{v}{\Delta S}}\right]^v\left\{1-\frac{v(v-1)}{\left[1+\frac{2(S-v+1)\,\varepsilon}{1+\frac{v}{\Delta S}}\right]^2}\,\frac{2S+\Delta S-v+2}{2(S-v+1)(\Delta S+v)}\right\}.$$

Таким образом, критерий того, что можно воспользоваться выражением (3), определяется неравенством

$$\frac{v(v-1)}{\left[1+\frac{2(S-v+1)\,\varepsilon}{1+\frac{v}{\Delta S}}\right]^2}\,\frac{2S+\Delta S-v+2}{2(2S-v+1)(\Delta S+v)} \leqslant 1. \tag{6}$$

В этом случае

$$F(v) = F(0)\left(1-\frac{v}{S}\right)\frac{\Gamma(2S+1)}{\Gamma(2S+1-v)}\left[\frac{\Gamma(2S+\Delta S-v)}{\Gamma(2S+\Delta S)}\,\frac{\Gamma(2S-v+1)}{\Gamma(2S-2v+1)}\right]^2\times$$

$$\times\left\{\frac{\Delta S+v}{2(S-v+1)}\left[1+\frac{2(S-v+1)\,\varepsilon}{1+\frac{v}{\Delta S}}\right]\right\}^{2v}\frac{1}{v!}. \tag{7}$$

Необходимо заметить следующее. Может сложиться впечатление, что для справедливости формулы (5) [(7)] нужно потребовать лишь справедливости разложения (2) [(3)] и что неравенство (4) [(6)] будто бы не нужно. Однако, это не так. Все определяется неравенством (4) [(6)]. Если оно выполнено, то верны как разложение (2) [(3)], так и формула (5) [(7)]. Если же неравенство (4) [(6)] не выполняется, то хотя разложение (2) [(3)] и справедливо, формула (5) [(7)] будет при этом уже не верна. Проиллюстрируем это на примере предельного перехода к гармоническому осциллятору в формуле (5). Т. е. полагаем, что S и ΔS стремятся к бесконечности, а α к нулю, так что $\Delta S/S=\Delta\omega/\omega$ и $S\alpha^2$ остаются постоянными. Тогда выражение (5) принимает вид

$$F(v)=F(0)\,y^v/v!, \tag{8}$$

где

$$F(0)=\frac{\left(1+\frac{\Delta\omega}{\omega}\right)^{1/2}}{1+\frac{\Delta\omega}{2\omega}}\exp\left[-\left(\frac{\Delta r}{r_0}\right)^2\frac{1+\frac{\Delta\omega}{\omega}}{1+\frac{\Delta\omega}{2\omega}}\right],\quad y=\left(\frac{1+\frac{\Delta\omega}{\omega}}{1+\frac{\Delta\omega}{2\omega}}\,\frac{\Delta r}{r_0}\right)^2,$$

причем $\Delta\omega=\omega_1-\omega$, $r_0^2=\frac{2\hbar}{\mu\omega}$. При этом неравенство (4) переходит в неравенство $v(v-1)\frac{\Delta\omega}{\omega}\left(1+\frac{\Delta\omega}{\omega}\right)\Big/y\ll 1$. При определенных значениях параметров последнее неравенство может не выполняться, т. е. формула (8) будет не справедлива, хотя использованные выше разложения для отношений Г-функций (2) и (3) будут верны, ибо $S,\ \Delta S\to\infty$.

2. Численные расчеты

Проиллюстрируем на примерах электронных переходов в молекулах NO, C_2 и CO насколько хорошо расчет факторов Франка—Кондона с помощью логарифмической линейки по формуле (5) совпадает с расчетами, проведенными на электронно-вычислительной машине [2].

Рассмотрим для простоты случай небольших значений числа v, таких что $S\gg v^2/4$, $\Delta S^2\gg v^2$. Примем во внимание то, что для рассматриваемых электронных переходов выполняется неравенство $(2S+\Delta S)\,z^2\ll 1$ (см. таблицу). Тогда, используя формулы $\Gamma(x)=\sqrt{2\pi}\,x^{x-1/2}e^{-x}$ $(x\gg 1)$ и $\Gamma(x_1)/\Gamma(x_2)\simeq$ $\simeq\left(\frac{x_1+x_2}{2}\right)^{x_1-x_2}\left(1-\frac{x_1-x_2}{x_1+x_2}\right)\left(x_1,\ x_2,\left(\frac{x_1+x_2}{x_1-x_2}\right)^2\gg 1\right)$, из выражения (5) получаем

$$F(v)=F(0)\,\frac{[\gamma(v)]^v}{v!}\left(1-\frac{v}{\Delta S+\frac{v}{2}}\right), \tag{9}$$

где

$$F(0)=\frac{\left(1+\frac{\Delta S}{2S}\right)^{2(2S+\Delta S)-1}}{\left(1+\frac{\Delta S}{S}\right)^{2(S+\Delta S)-1/2}}\left[1-(2S+\Delta S)\,z^2\right]e^{-2\Delta Sz},$$

$$\gamma(v)=\frac{\Delta S^2}{2S}\left[\left(1+\frac{2S}{\Delta S}\,z\right)\frac{1+\frac{v}{2\Delta S}}{1+\frac{\Delta S}{2S}}\right]^2.$$

Результаты расчетов по формуле (9) для чисел $v=0,\ 1,\ 2$ приведены в таблице. Параметры S, ΔS и z определялись из данных работы [2]. Из таблицы видно, что результаты, полученные с помощью формулы (9), практически совпадают с результатами работы [2], которые были получены с помощью электронно-вычислительной машины.

В заключение отметим, что для рассмотренных электронных переходов в молекулах NO, C_2 и CO формула (5) справедлива до довольно больших значений числа v [см. условие применимости (4)]. В частности, для указанных переходов в молекулах NO и CO она применима вплоть до предельного значения числа $v \leqslant S$.

В дальнейшем представляется интересным рассмотреть случаи, когда можно получить простые формулы для факторов Франка—Кондона $F(0, v)$ $[F(v, 0)]$ при величине $\Delta S \leqslant 0$.

Литература

[1] Б. И. Макшанцев, И. П. Перстнев. Опт. и спектр., *30*, 371, 1971.
[2] Ф. С. Ортенберг. Опт. и спектр., *16*, 729, 1964.

Поступило в Редакцию 15 июня 1970 г.