Литература

[1] ЛГИ-37. Мощный импульсный оптический квантовый генератор. Электронная техника, сер. 3. Газоразрядные приборы, 1969, *1* (*13*), 112, вкладка.
[2] M. Born, E. Wolf. Principles of Optics. N. Y., 1959.
[3] R. L. Fork, D. R. Herriott, H. Kogelnik. Appl. Optics, *3*, 1471, 1964.
[4] Е. Ф. Ищенко, Ю. М. Климков. Оптические квантовые генераторы. Изд. «Сов. радио», 1968.

Поступило в Редакцию 25 мая 1970 г.

УДК 539.194.01

О ВЫЧИСЛЕНИИ ФАКТОРА ФРАНКА—КОНДОНА ДЛЯ ПОТЕНЦИАЛА МОРЗА

Б. И. Макшанцев и *И. П. Перстнев*

Введение

Вопросу о вычислении факторов Франка—Кондона посвящено большое количество работ [1–4]. Поскольку простые аналитические выражения, полученные лишь для гармонического осциллятора, не дают удовлетворительного согласия теории с экспериментом, было проведено большое количество численных расчетов факторов Франка—Кондона для более реалистических потенциалов [4]. Много расчетов было проведено для трехпараметрического потенциала Морза. Особо следует отметить работы [1, 2], где был предложен способ аналитической оценки интегралов наложения, имеющий, однако, весьма ограниченную применимость. Кроме того, в работах [1, 2] не было получено строгой теоретической оценки пределов применимости этого способа. В настоящей работе предлагается способ расчета фактора Франка—Кондона осциллятора Морза для перехода между электронным термом, колебательное состояние которого является основным, и электронным термом с произвольным колебательным состоянием.

В работе дана простая аналитическая оценка пределов применимости полученных результатов.

Метод расчета

Фактор Франка—Кондона

$$F(v', v) = \left| \int \Psi_v \Psi_{v'}^{(1)} dr \right|^2, \tag{1}$$

где Ψ_v и $\Psi_{v'}^{(1)}$ — радиальные волновые функции колебательного движения ядер для электронных термов, между которыми происходит переход. Функции Ψ_v и $\Psi_{v'}^{(1)}$ суть решения уравнения Шредингера для потенциалов Морза

$$U(r) = D\left[1 - e^{-\alpha(r-r_e)}\right]^2, \tag{2а}$$

$$U_1(r) = D_1\left[1 - e^{-\alpha_1(r-r_{e1})}\right]^2. \tag{2б}$$

Нормированные волновые функции, соответствующие потенциалу (2а), имеют вид[1]

$$\Psi_v(r) = \frac{1}{\Gamma(2S-2v)} \left[\frac{\alpha\Gamma(2s-v+1)}{v!\,2(s-v)}\right]^{1/2} e^{-y/2} y^{S-v} F(-v,\ 2S+1-2v,\ y) \tag{3}$$

и аналогичный вид для потенциала (2б). Здесь $\Gamma(x)$ — гамма-функция; $S = 2D/\hbar\omega - 1/2$, где $D\alpha^2 = \mu\omega^2/2$; $y = (2S+1)\,e^{-\alpha(r-r_e)}$; $0 \leqslant v < S$; $F(-v,\ 2S+1-2v,\ y)$ — вырожденная гипергеометрическая функция. Поскольку при различных α и α_1 интеграл в формуле (1) аналитически не вычисляется, был предложен [1] метод, который дает возможность получить приближенное аналитическое выражение. Суть этого метода состоит в замене параметров α и α_1 в (2а) и (2б) на их среднее значение $(\alpha+\alpha_1)/2$. Параметры D и D_1 заменяются при этом эффективными, исходя из того, чтобы частоты, соответствующие (2а) и (2б), оставались неизменными. Однако подобный метод давал удовлетворительные результаты только при v', $v \leqslant 3$ [1, 4]. Если же интересоваться переходами $0 \to v$ $(v \to 0)$, то, как будет показано ниже, можно вычислить фактор $F(0, v)$ $[F(v, 0)]$ аналитически без ограничения на величину v. Ниже для определенности будем рассматривать величину $F(0, v) = F(v)$.

---

[1] Обычно $e^{\alpha r_e} \gg 1$, (и поэтому при решении уравнения Шредингера считается, что $-\infty < r - r_e < \infty$.

Если отношение $\sqrt{E_{v'}/D_1} \ll 1$, т. е. $E_{v'} \simeq \hbar\omega_1\left(v' + \frac{1}{2}\right)$, то из (2б) следует, что $\bar{x}_1 = \overline{r - r_{e1}} \sim \frac{E_{v'}}{\alpha_1 D_1}$ и $\sqrt{\overline{x_1^2}} \sim \frac{1}{\alpha_1}\sqrt{E_{v'}/D_1}\,(1 + O(\sqrt{E_{v'}/D_1}))$. Следовательно, $\bar{x}_1/\sqrt{\overline{x_1^2}} \sim \sqrt{E_{v'}/D_1} \ll 1$, т. е. ангармонизм мал. Поэтому при вычислении фактора Франка—Кондона $F(v)$ разумно заменить потенциал (2б) потенциалом

$$U'(r) = D'\left[1 - e^{-\alpha(r - r_{e1})}\right]^2, \tag{4}$$

где $D' = D_1(\alpha_1/\alpha)^2$. Качественно обоснованность такой замены следует из неравенства

$$\left|\frac{\sqrt{\overline{x_1^2}} - \sqrt{\overline{x'^2}}}{\sqrt{\overline{x_1^2}}}\right| \sim \frac{|\alpha_1 - \alpha|}{S_1}\sqrt{\frac{v' + \frac{1}{2}}{S_1}} \ll 1, \tag{5}$$

справедливого в довольно широкой области входящих в него параметров.

При замене потенциала (2б) потенциалом (4) фактор Франка—Кондона $F(0, v) = F(v)$ [см. (1)] принимает вид

$$F(v) \simeq \left|\int \Psi_v(r)\,\Psi_0'(r)\,dr\right|^2, \tag{6}$$

где $\Psi_0'(r) = C^{S'}\sqrt{\alpha/\Gamma(2S')}\,e^{cy/2}y^{S'}$, причем $S' = \frac{2D'}{\hbar\omega_1} - \frac{1}{2}$, $C = \frac{2S'+1}{2S+1}e^{\alpha(r_{e1} - r_e)}$; функция $\Psi_v'(r)$ дается выражением (3). Оценить ошибку, которая делается при вычислении фактора $F(v)$ в результате замены функции $\Psi_0^{(1)}(r)$ на функцию $\Psi_0'(r)$, можно из того условия, что в первом порядке теории возмущения

$$\Psi_0^{(1)}(r) \approx \Psi_0'(r) + \sum_v{}' \frac{\langle \Psi_v' \,|\, U_1 - U' \,|\, \Psi_0' \rangle}{E_0' - E_v'}\Psi_v'(r),$$

где $E_v' = \hbar\omega_1\left(v + \frac{1}{2}\right) = \frac{\hbar\omega_1}{2S_1 + 1}\left(v + \frac{1}{2}\right)^2$. Точное вычисление матричных элементов $\langle \Psi_v' \,|\, U_1 - U' \,|\, \Psi_0' \rangle$ показывает, что они убывают с ростом v как $\frac{1}{(2s')^{v/2}}$ и, так как S' велико, то $\Psi_0^{(1)}(r) \simeq \Psi_0'(r)$, если

$$\left|\frac{\langle \Psi_1' \,|\, U_1 - U' \,|\, \Psi_0' \rangle}{E_0' - E_1'}\right| \simeq \frac{3}{2}\,\frac{|\alpha_1 - \alpha|}{\alpha_1\sqrt{2S_1}} \ll 1. \tag{7}$$

Обратим внимание на сходство с этим выражением неравенства (5) при $v' = 0$. Результат интегрирования в (6) дает выражение

$$F(v) = F(0)\,v!\left(1 - \frac{v}{S}\right)\frac{\Gamma(2S+1)}{\Gamma(2S+1-v)}\left[\frac{\Gamma(2S + \Delta S - v)}{\Gamma(2S + \Delta S)}\right]^2 \times$$
$$\times\left[\frac{P^{(\Delta S - 1,\, 2(S - v))}(1 + 2z)}{(1+z)^v}\right]^2. \tag{8}$$

Здесь

$$F(0) = \frac{\Gamma^2(2S + \Delta S)}{\Gamma(2S + 2\Delta S)\,\Gamma(2S)}(1 - z)^{2S + 2\Delta S}(1 + z)^{2S}, \quad z = \frac{1 - C}{1 + C}, \quad \Delta S = S' - S,$$

$$P_v^{(\alpha,\beta)}(x) = \frac{1}{2^v}\sum_{m=0}^{v}\binom{v+\alpha}{m}\binom{v+\beta}{v-m}(x-1)^m(x+1)^m \text{ — полином Якоби.}$$

В заключение приведем выражение для фактора Франка—Кондона $F(E) = \left|\int \Psi_E(r)\,\Psi_0^{(1)}(r)\,dr\right|^2$, соответствующего переходу из состояния $\Psi_0^{(1)}(r) \simeq \Psi_0'(r)$ [см. (7)] в состояния непрерывного спектра

$$\Psi_E(r) = \left(\frac{\mu}{2\pi\hbar^2\alpha p}\right)^{1/2} e^{-y/2}\Big[y^{ip}F(-S + ip,\ 1 + 2ip,\ y) -$$
$$- \frac{\Gamma(1 + 2ip)}{\Gamma(1 - 2ip)}\,\frac{\Gamma(-S - ip)}{\Gamma(-S + ip)}\,y^{-ip}F(-S - ip,\ 1 - 2ip,\ y)\Big]. \tag{9}$$

Здесь $p = \left(S + \frac{1}{2}\right)\sqrt{\frac{E}{D} - 1}\ (E \geqslant D)$. Волновые функции $\Psi_E(r)$ нормированы на δ-функцию от энергии.

Вычисление приводит к выражению

$$F(E) = \frac{1}{\hbar\omega}\frac{\mathrm{th}(\pi p)}{\sin^2(\pi S) + \cos^2(\pi S)\,\mathrm{th}^2(\pi p)}\frac{2S+1}{\Gamma(2S + 2\Delta S)} \times$$

$$\times \left|\frac{C^{S+\Delta S}\Gamma^2(S + \Delta S + ip)}{\Gamma(\Delta S)\,1 + S - ip)} F\left(S + \Delta S + ip,\ S + \Delta S - ip,\ \Delta S,\ \frac{1 - C}{2}\right)\right|^2, \qquad (10)$$

где $F(\alpha, \beta, \gamma, x)$ — гипергеометрическая функция.

Напомним, что формула (10), как и формула (8), справедлива с точностью до выполнения неравенства (7).

Заключение

Выше было показано, что для факторов Франка—Кондона осциллятора Морза $F(0, v)$ $(F(v, 0))$ и $F(0, E) = F(E)$ [см. (8) и (10)] можно получить относительно простые аналитические выражения, применимые практически при любых реальных значениях параметров. Проведенные выше оценки [см. (5), (7)] показали, что предложенный в настоящей статье способ эффективизации потенциала дает для величины $F(0, v)$ $(F(v, 0))$ результаты, применимые для любых значений числа v в отличие от способа работы [1]. Более того, на основе качественной оценки (5) можно надеяться, что подобный метод также применим для вычисления факторов Франка—Кондона $F(v', v)$ при достаточно малых значениях одного из чисел v' или v.

Необходимо отметить, что поскольку входящий в формулы (8) и (10) параметр S велик, то во многих случаях из этих формул можно получить совсем простые выражения.

Литература

[1] P. A. Fraser, W. R. Jarmain. Proc. Phys. Soc., *A66*, 1145, 1953.
[2] P. A. Fraser, W. R. Jarmain. Proc. Phys. Soc., *A66*, 1153, 1953.
[3] P. A. Fraser. Proc. Phys. Soc., *A67*, 939, 1954.
[4] Ф. С. Ортенберг, Е. Т. Антропов. Усп. физ. наук, *90*, 237, 1966.

Поступило в Редакцию 25 мая 1970 г.

УДК 537.525

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НЕЙТРАЛЬНОГО ГАЗА В РАЗРЯДЕ N_2 И $CO_2 + N_2$

Л. Ф. Ерыбашева

Измерялась температура плазмы лазера на CO_2 по относительной интенсивности вращательных линий 0,0-полосы второй положительной системы N_2 (кант полосы $\lambda = 3371$ Å) и по Q_2-ветви полосы OH с кантом 3064 Å.

Ошибка при измерении температуры не превышала 10%.

Использовалась методика измерения температуры, описанная в работах [1–4], а методика проведения эксперимента — в [5].

На рис. 1 приведена зависимость температуры нейтрального газа (измеренная по 0,0-полосе N_2) от давления для азота — кривая *1*, для смеси $CO_2 + N_2$ (1 : 1) — кривая *2*, для $CO_2 + N_2$ (1 : 3) — кривая *3*. Ток разряда 20 мка.

Изменение температуры нейтрального газа в зависимости от тока разряда при давлении азота 3 тора (кривая *1*), 6 тор (кривая *2*) и 8.5 тор (кривая *3*) представлено на рис. 2.

Увеличение температуры газа с давлением объясняется увеличением числа столкновений и обусловлено увеличением доли энергии, передаваемой газу электронами. С ростом силы тока температура увеличивается, так как растут, концентрация электронов и число соударений электронов с молекулами газа. И хотя электронная температура и доля энергии электронов, передаваемая молекуле при этом несколько уменьшается, в целом энергия, передаваемая электронами молекулам газа, возрастает [4].

Были также проведены измерения температуры со временем для смеси газов $CO_2 + N_2$ при давлении около 4 тор и токе 20 мка для трубок с различными электродами.