КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 539.194.01

О МЕТОДЕ ВЫЧИСЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ СВЯЗИ МЕЖДУ ТОЧНЫМИ И ПРИБЛИЖЕННЫМИ ЕСТЕСТВЕННЫМИ КОЛЕБАТЕЛЬНЫМИ КООРДИНАТАМИ

М. Д. Элькин, А. Ф. Попов и *Л. М. Свердлов*

Ангармонический анализ колебательных и колебательно-вращательных спектров многоатомных молекул требует знания коэффициентов нелинейного преобразования (коэффициентов связи ζ) от точных колебательных координат $q_{\text{т}}$ к приближенным q

$$q^i_{\text{т}} = q^i + \frac{1}{2}\sum_{jk} \zeta^i_{jk} q^j q^k + \frac{1}{6}\sum_{jkl} \zeta^i_{jkl} q^j q^k q^l + \ldots, \tag{1}$$

$$\zeta^i_{jk} = \frac{\partial^2 q^i_{\text{т}}}{\partial q^j \partial q^k}, \quad \zeta^i_{jkl} = \frac{\partial^3 q^i_{\text{т}}}{\partial q^j \partial q^k \partial q^l}.$$

С помощью указанных коэффициентов осуществляется переход к значениям молекулярных параметров теории колебаний в точных координатах через соответствующие параметры, вычисленные в гармоническом приближении, расчетными методами которого [1–5] широко пользуются в спектрохимических расчетах.

Наиболее подробно задача вычисления коэффициентов ζ описана в [6], где даны определения рассматриваемых координат, определяющие выражения для «плоских» колебательных координат q и β (изменений длин связей и валентных углов). Определяющие выражения для «неплоских» координат ρ и $\varkappa$ (изменение угла между связью и плоскостью и между плоскостями соответственно) являются частными (задействованы только три валентные связи).

В отличие от [6] предлагаемый ниже алгоритм вычисления коэффициентов связи основан только на двух определяющих выражениях, общих для всех типов колебательных координат ($q = q, \beta, \rho, \varkappa$) $\mathbf{R}^2 = \sum_{\varkappa} (R^{\varkappa})^2$ $R_1 R_2 \cos\Theta = \sum_{\alpha} R_1^{\alpha} R_2^{\alpha}$ ($\alpha = x, y, z$), представляющих собой обычные скалярные произведения двух векторов. Для «плоских» координат q и β таковыми выбираются векторы связи $\mathbf{r}$ и тогда $q = \Delta R = \Delta r$, $\beta = \Delta\Theta$; для координаты типа ρ один из векторов есть вектор связи $\mathbf{r}_1$, второй вектор — нормаль к плоскости $\mathbf{R}_2 = \mathbf{r}_2 \times \mathbf{r}_3$, $\rho = \Delta\Theta$; для координаты типа $\varkappa = \Delta\Theta$, $\mathbf{R}_1 = \mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2$, $\mathbf{R}_2 = \mathbf{r}_3 \times \mathbf{r}_4$.

Вычисляя частные производные от указанных определяющих выражений по приближенным колебательным координатам, получим следующие рекуррентные формулы для коэффициентов связи между точными и приближенными естественными колебательными координатами (для упрощения записи введем обозначения: D_l; D_{lk}; D_{jkl}; $\frac{\partial R_i}{\partial q^l} \equiv D^i_l$; $\frac{\partial^2 R_i}{\partial q^l \partial q^k} \equiv D^i_{lk}$;

$$\frac{\partial^3 R_i}{\partial q^j \partial q^k \partial q^l} \equiv D^i_{jkl}; \quad \frac{\partial R^\alpha_i}{\partial q_l} \equiv D^{i\alpha}_l; \quad \frac{\partial^2 R^\alpha_i}{\partial q^k \partial q^l} \equiv D^{i\alpha}_{kl}; \quad \frac{\partial^3 R^\alpha_i}{\partial q^j \partial q^k \partial q^l} \equiv D^{i\alpha}_{jkl}; \quad E_l; \quad E_{kl}; \quad E_{jkl} \Big)$$

$$\frac{\partial R}{\partial q^j} \equiv D_j = \sum_{\alpha} \frac{R^\alpha}{R} D^\alpha_j, \tag{3}$$

$$\frac{\partial^2 R}{\partial q^j \partial q^k} \equiv D_{jk} = -\frac{1}{R}\left[D_j D_k - \sum_\alpha (D^\alpha_j D^\alpha_k + R^\alpha D^\alpha_{jk})\right], \tag{3}$$

$$\frac{\partial^3 R}{\partial j^j \partial q^k \partial q^l} \equiv D_{jkl} = -\frac{1}{R}\left[\sum^{jkl} D_{jk} D_l - \sum_\alpha \left(\sum^{jkl} D^\alpha_{jk} D^\alpha_l + R^\alpha D^\alpha_{jkl}\right)\right], \tag{4}$$

$$\frac{\partial \Theta}{\partial q^j} \equiv E_j = (R_1 R_2)^{-1}\left\{\operatorname{ctg}\Theta\left(\sum^{1,2} R_1 D^2_j\right) - \left[\sum_\alpha \sum^{1,2} D^{2\alpha}_j R^\alpha_1\right]\sin^{-1}\Theta\right\}, \tag{5}$$

$$\frac{\partial^2 \Theta}{\partial q^j \partial q^k} \equiv E_{jk} = -\sum^{jk} E_j \left(\sum_{i=1,2} R_i^{-1} D^i_k\right) - E_k \operatorname{ctg}\Theta E_j +$$

$$+ (R_1 R_2)^{-1}\Bigg\{\operatorname{ctg}\Theta\left[\sum^{jk} D^1_k D^2_j + \sum^{1,2} R_2 D^1_{kj}\right] -$$

$$- \sin^{-1}\Theta\left[\sum_\alpha\left(\sum^{jk} D^{1\alpha}_k D^{2\alpha}_j + \sum^{1,2} R^\alpha_1 D^{2\alpha}_{jk}\right)\right]\Bigg\}, \tag{6}$$

$$\frac{\partial^3 \Theta}{\partial q^j \partial q^k \partial q^l} \equiv E_{jkl} = E_j E_k E_l + \sum_{i=1,2} R_i^{-1} D^i_{jkl} \operatorname{ctg}\Theta + \sum^{jkl}\Bigg\{(R_1 R_2)^{-1}\operatorname{ctg}\Theta \sum^{1,2} D^1_j D^2_{kl} -$$

$$- E_j E_{kl}\operatorname{ctg}\Theta - E_j\left[\sum_{i=1,2} R_i^{-1} D^i_{kl} + (R_1 R_2)^{-1}\sum^{1,2} D^1_k D^2_l\right] -$$

$$- \left(\sum_{i=1,2} R_i^{-1} D^i_j\right)[E_{kl} + E_k E_l \operatorname{ctg}\Theta] - (R_1 R_2)^{-1}\sin^{-1}\Theta \times$$

$$\times \left[\sum_\alpha \sum^{1,2} D^{1\alpha}_{kl} D^{2\alpha}_j\right]\Bigg\} - (R_1 R_2)^{-1}\sin^{-1}\Theta\left[\sum_\alpha \sum^{1,2} R^\alpha_1 D^{2\alpha}_{jkl}\right]. \tag{7}$$

Символами $\sum^{jkl}$, $\sum^{1,2}$ обозначены циклические суммы по соответствующим индексам. Для колебательных координат q и β $\partial R^\alpha_i / \partial q^j = \partial r^\alpha_i / \partial q^j = A^\alpha_{ij}$ (где A^α_{ij} — элементы матрицы $\| E\mathbf{B}T^{-1} \|$ [5, 6], связывающей смещения атомов из положения равновесия с естественными колебательными координатами). При этом $\partial^2 \mathbf{R} / \partial q^k \partial q^j = \partial^3 \mathbf{R} / \partial q^j \partial q^k \partial q^l \equiv 0$ и формулы (2)—(7) переходят в соответствующие формулы работы [6]. Для координат ρ и $\varkappa$

$$\left.\begin{aligned}
\mathbf{R} &= \mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2, \\
\frac{\partial \mathbf{R}}{\partial q^j} &= \mathbf{A}_{1j} \times \mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_1 \times \mathbf{A}_{2j}, \\
\frac{\partial^2 \mathbf{R}}{\partial q^j \partial q^k} &= \mathbf{A}_{1j} \times \mathbf{A}_{2k} + \mathbf{A}_{1k} \times \mathbf{A}_{2j}, \\
\frac{\partial^3 \mathbf{R}}{\partial q^j \partial q^k \partial q^l} &\equiv 0.
\end{aligned}\right\} \tag{8}$$

В часто встречающемся случае (плоские молекулы) для координат типа $\varkappa$ определяющие векторы $\mathbf{R}_1$ и $\mathbf{R}_2$ коллинеарны, и в качестве второго определяющего вектора координаты следует брать вектор $\mathbf{g} = \boldsymbol{\rho} \times \mathbf{R}_1$, где $\boldsymbol{\rho}$ — вектор связи, являющейся осью вращения. При этом

$$
\left.
\begin{aligned}
\frac{\partial \mathbf{g}}{\partial q^j} &= \mathbf{A}_{\rho j} \times \mathbf{R}_1 + \rho \times \frac{\partial \mathbf{R}_1}{\partial q^j}, \\
\frac{\partial^2 \mathbf{g}}{\partial q^j \partial q^k} &= \mathbf{A}_{\rho j} \times \frac{\partial \mathbf{R}_1}{\partial q^k} + \mathbf{A}_{\rho k} \frac{\partial \mathbf{R}_1}{\partial q^j} + \rho \times \frac{\partial^2 \mathbf{R}_1}{\partial q^k \partial q^j}, \\
\frac{\partial^3 \mathbf{g}}{\partial q^j \partial q^k \partial q^l} &= \mathbf{A}_{\rho j} \times \frac{\partial^2 \mathbf{R}_1}{\partial q^k \partial q^l} + \mathbf{A}_{\rho k} \frac{\partial^2 \mathbf{R}_1}{\partial q^j \partial q^l} + \mathbf{A}_{\rho l} \times \frac{\partial^2 \mathbf{R}_1}{\partial q^j \partial q^k},
\end{aligned}
\right\} \tag{9}
$$

а производные от вектора $\mathbf{R}_1$ вычисляются по формулам (8).

Програмно предлагаемый алгоритм реализован в виде процедур следующим образом.

1. Из решения прямой механической задачи теории колебаний определяется векторная матрица $\mathbf{A}_{ij} = \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial q^j}$.

2. Для координат типа ρ и $\varkappa$ по формулам (8) и (9) вычисляются компоненты векторов $\mathbf{R}$, $\mathbf{g}$ и производных от них по приближенным естественным координатам.

3. По рекуррентным формулам (2)—(7) вычисляются коэффициенты связи между точными и приближенными естественными колебательными координатами.

Входными данными для этой группы процедур являются сформированные в п. 1 и 2 векторы $\mathbf{R}$ и их производные.

Матрицы коэффициентов ζ_{jk}, ζ^i_{jkl} формируются в виде одномерных массивов с учетом симметрии коэффициентов по нижним индексам.

Засылка и выборка коэффициентов осуществляется процедурой.

С помощью описанных коэффициентов можно получить удобные выражения для производных от матрицы кинематических коэффициентов по точным нормальным координатам.

Согласно [7],

$$
\left.
\begin{aligned}
\frac{\partial T_{ik}}{\partial q^R_{\text{т}}} &= \sum_{\alpha} \left(T_{\alpha k} \zeta^i_{\alpha R} + T_{i\alpha} \zeta^k_{\alpha R} \right), \\
\frac{\partial^2 T_{ik}}{\partial q^R_{\text{т}} \partial q^m_{\text{т}}} &= \sum_{\alpha} \left(T_{\alpha k} \zeta^i_{\alpha m R} + T_{i\alpha} \zeta^k_{\alpha m R} - \frac{\partial T_{ik}}{\partial q^{\alpha}_{\text{т}}} \zeta^i_{Rm} \right) + \sum_{\alpha\beta} \left(\zeta^i_{\alpha R} \zeta^k_{\beta m} + \zeta^k_{\beta R} \zeta^i_{\alpha m} \right) T_{\alpha\beta}.
\end{aligned}
\right\} \tag{10}
$$

Здесь T_{ik} — элементы матрицы кинематических коэффициентов. Переходя к точным нормальным координатам

$$
\left.
\begin{aligned}
\frac{\partial T_{ik}}{\partial Q^l_{\text{т}}} &= \sum_{R} \frac{\partial T_{ik}}{\partial q^R_{\text{т}}} L^R_l = \sum_{R,\,\alpha} \left(T_{\alpha k} \zeta^i_{\alpha R} + T_{i\alpha} \zeta^k_{\alpha R} \right) L^R_l, \\
\frac{\partial^2 T_{ik}}{\partial Q^l_{\text{т}} \partial Q^n_{\text{т}}} &= \sum_{R,\,m} \frac{\partial^2 T_{ik}}{\partial q^R_{\text{т}} \partial q^m_{\text{т}}} L^R_l L^m_n = \sum_{R,\,m} \Bigg\{ \sum_{\alpha} T_{\alpha k} \zeta^i_{\alpha m R} + T_{i\alpha} \zeta^k_{\alpha m R} - \\
&\quad - \frac{\partial T_{ik}}{\partial q^{\alpha}_{\text{т}}} \zeta^{\alpha}_{mR} \Big) + \sum_{\alpha\beta} \left(\zeta^i_{\alpha R} \zeta^k_{\beta m} + \zeta^k_{\beta R} \varphi^i_{\alpha m} \right) T_{\alpha\beta} \Bigg\} L^R_l L^m_n,
\end{aligned}
\right\} \tag{11}
$$

L^R_l — элементы матрицы нормированных форм колебаний L_q. Таким образом, для расчета производных от матрицы кинематических коэффициентов по точным нормальным координатам следует предварительно вычислить матрицы T и ζ, а также матрицу L_q.

Литература

[1] М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебание молекул. Гостехиздат, М., 1949.
[2] Е. Вильсон, Дж. Дешиус, П. Кросс. Теория колебательных спектров молекул. ИЛ, М., 1960.
[3] Л. С. Маянц. Теория и расчет колебаний молекул. Изд. АН СССР, М., 1960.
[4] Л. М. Свердлов, М. А. Ковнер, Е. П. Крайнов. Колебательные спектры многоатомных молекул. «Наука», М., 1970.

[5] М. В. Волькенштейн, Л. А. Грибов, М. А. Ельяшевич, Б. И. Степанов. Колебание молекул. «Наука», М., 1972.
[6] А. Я. Цауне, Н. Г. Сторчий, Л. В. Белявская, В. П. Морозов. Опт. и спектр., *26*, 923, 1969.
[7] Ю. И. Пономарев, М. Р. Расовский, Г. В. Ховрин. Опт. и спектр., *42*, 856, 1977.

Поступило в Редакцию 26 ноября 1979 г.
В окончательной редакции 4 декабря 1980 г.

УДК 539.184+548.4

СТРОГАЯ ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ СВЯЗИ ЭКСИТОНА С АНИЗОТРОПНЫМИ ЭФФЕКТИВНЫМИ МАССАМИ ЭЛЕКТРОНОВ И ДЫРОК В ОДНООСНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Е. Д. Гутлянский

Энергия связи экситона и примесного центра с учетом анизотропии эффективной массы вычислялась вариационным методом в работах [1-3]. В работе [3] энергия связи вычислялась с учетом анизотропии диэлектрической проницаемости.

Существенным недостатком вариационного метода является невозможность получать этим методом оценки энергии связи сверху. В случае же, когда экспериментальное значение превышает теоретическое, не всегда ясно, погрешность ли это вариационной процедуры или используемая модель (ниже речь идет о приближении эффективной массы) в принципе не позволяет получить это значение. Поэтому представляют интерес методы, которые позволяют находить оценки энергии связи не только снизу, но и сверху.

В настоящей работе, используя теорему Гельмана—Фейнмана и теорему работ [4, 5], мы получим строгие оценки сверху и снизу для энергии ионизации экситона с анизотропными эффективными массами электронов и дырок в кристаллах с анизотропной диэлектрической проницаемостью. В частности, в качестве оценки снизу получается известная формула для энергии связи экситона с изотропными массами носителей, полученными усреднением анизотропных масс.

Уравнение Шредингера экситона в атомных единицах энергии $E_0 = e^4 m_0/\varepsilon_0^2\hbar^2$ и длины $r_0 = h^2\varepsilon_0/e^2 m_0$ имеет вид

$$(\hat{H}_0 + \hat{V})\psi = -B_0\psi, \tag{1}$$

где

$$\hat{H}_0 = -\frac{1}{2}\left[\frac{1}{m_{e\perp}}\left(\frac{\partial^2}{\partial\tilde{x}_e^2} + \frac{\partial^2}{\partial\tilde{y}_e^2}\right) + \frac{1}{m_{e\parallel}}\frac{\partial^2}{\partial\tilde{z}_e^2} + \frac{1}{m_{h\perp}}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_h^2} + \frac{\partial^2}{\partial\tilde{y}_h^2}\right) + \frac{1}{m_{h\parallel}}\frac{\partial^2}{\partial\tilde{z}_h^2}\right],$$

$$\hat{V} = [(\tilde{x}_e - \tilde{x}_h)^2 + (\tilde{y}_e - \tilde{y}_h)^2 + \eta^{-1}(\tilde{z}_e - \tilde{z}_h)^2]^{-1}, \quad \varepsilon_0 = (\varepsilon_\parallel \varepsilon_\perp)^{1/2}, \quad \eta = \frac{\varepsilon_\parallel}{\varepsilon_\perp}.$$

Здесь B_0 — энергия связи основного состояния экситона, m_e, m_h — эффективные массы электронов и дырок. Диэлектрические постоянные ε, параллельные C оси кристалла, обозначены $\parallel$, а перпендикулярные $\perp$. Модельный гамильтониан такого типа рассматривается в [3].

Введем новые переменные

$$\tilde{X}_{\text{ц. м.}},\ \tilde{Y}_{\text{ц. м.}} = \frac{m_{e\perp}\tilde{x}_e,\ \tilde{y}_e + m_{h\perp},\ \tilde{x}_h,\ \tilde{y}_h}{2m_{e\perp} + 2m_{h\perp} + m_{e\parallel} + m_{h\parallel}}; \quad \tilde{Z}_{\text{ц. м.}} = \frac{m_{e\parallel}\tilde{z}_e + m_{h\parallel}\tilde{z}_h}{2m_{e\perp} + 2m_{h\perp} + m_{e\parallel} + m_{h\parallel}};$$

$$x',\ y' = \tilde{x}_e,\ \tilde{y}_e - \tilde{x}_h,\ \tilde{y}_h;\ z' = \eta^{-1/2}(\tilde{z}_e - \tilde{z}_h). \tag{2}$$