

## ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ ВОЗБУЖДЕННОГО ЭЛЕКТРОННОГО СОСТОЯНИЯ НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ОБЕРТОНОВ В СПЕКТРЕ РЕЗОНАНСНОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

С. И. Ветчинкин, И. М. Уманский, В. Л. Бахрах и А. Д. Степухович

Рассмотрено влияние формы и относительного расположения основного и возбужденного электронных термов и частоты падающего света на спектр резонансного комбинационного рассеяния. Получены выражения, описывающие распределение интенсивности в последовательности обертонов для случаев связанного и отталкивательного возбужденного электронного терма.

Спектр резонансного комбинационного рассеяния (РКР) в отличие от спектра комбинационного рассеяния в нерезонансном случае обнаруживает значительные вариации интенсивностей линий высших порядков для разных молекул — от нерегулярного распределения до медленно спадающих прогрессий в последовательности обертонов [1]. Поэтому представляет интерес изучить, как влияют на спектр РКР форма и относительное расположение основного и возбужденного электронных термов и частота падающего света  $\omega$ . При расчете тензора рассеяния (по формуле Крамерса—Гайзенберга) в резонансном случае можно ограничиться одним промежуточным электронным состоянием, вклад которого резко выделяется ввиду малости знаменателя. Наиболее существенная компонента тензора рассеяния пропорциональна матричному элементу

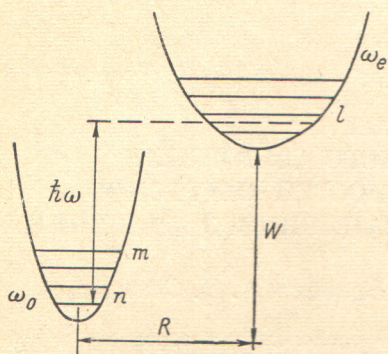
$$I_{nm} = \langle n | G_E(x, x') | m \rangle, \quad (1)$$

где  $|n\rangle$ ,  $|m\rangle$  — волновые функции начального и конечного колебательных состояний, принадлежащих основному электронному терму  $U_0(x)$  ( $x$  — колебательная координата);  $G_E(x, x')$  — функция Грина возбужденного состояния  $U_e(x)$ ;  $E = E_n^0 + \omega - W - i(\gamma/2)$ , где  $E_n^0$  — энергия начального состояния,  $W$  — энергия электронного перехода  $0 \rightarrow e$ ,  $\gamma$  — константа затухания. Здесь и далее в статье принята система единиц  $\hbar = \mu = \omega_0 = 1$ , где  $\mu$  — приведенная масса молекулы,  $\omega_0$  — частота ее нормальных колебаний в основном электронном состоянии.

Формула (1) справедлива при стандартных предположениях: в адиабатическом приближении по отношению к электронно-ядерному движению и в пренебрежении слабой зависимостью дипольного момента электронного перехода от смещений ядер. Учет этой зависимости, вообще говоря, не связан с какими-либо принципиальными трудностями и может быть легко осуществлен. Формула (1) предполагает суммирование по всем виртуальным ядерным состояниям возбужденного терма, что вызывает значительные затруднения, особенно для отталкивательного терма, где сумма заменяется интегралом по континууму. В ряде работ, например [2-4], делались попытки преодолеть эти трудности ценой довольно сильных допущений, но тем не менее вид полученных результатов не допускает простого качественного анализа. Указанных затруднений можно избежать, пользуясь методом функции Грина, который уже успешно применялся для

решения ряда атомных и молекулярных задач [5]. Суть метода заключается в представлении ядерной части функции Грина электронного состояния в замкнутом виде (как правило, в виде контурного интеграла). Тогда суммирование заменяется интегрированием в комплексной плоскости, которое может быть сравнительно легко проведено.

В настоящей работе рассматриваются основные качественные особенности спектров РКР для простых характерных моделей электронных термов. В рамках этих моделей получены замкнутые выражения для  $I_{nm}$ ,



описывающие распределение интенсивностей в последовательности обертонов. Рассматриваемые модели отвечают как связанному, так и отталкивательному возбужденному электронному терму; для этих случаев характерным является различие в частотной зависимости тензора рассеяния.

Рис. 1. Модель электронных термов для дискретного РКР.

### РКР на связанном возбужденном состоянии (дискретное комбинационное рассеяние)

Оба электронных состояния (основное и возбужденное) моделируем гармоническими осцилляторами (рис. 1)

$$U_0(x) = x^2/2, \quad U_e(x) = (\omega_e^2/2)(x-R)^2 + W$$

и воспользуемся известным замкнутым выражением для функции Грина [5]

$$G_E(x, x') = i \exp(i\pi\nu/2) (2\pi\omega_e)^{-1/2} (\sin \pi\nu)^{-1} \times \\ \times \int_{\infty}^{(1+)} dz (z-1)^{-\frac{\nu}{2}-1} (z+1)^{\frac{\nu-1}{2}} \exp\{-[(x-R)^2 + (x'-R)^2] \omega_e z/2\} \times \\ \times \operatorname{ch}[(x-R)(x'-R) \omega_e \sqrt{z^2-1} + i\pi\nu/2], \quad (2)$$

где  $\nu$  — энергетический параметр, определяемый условием  $E = \omega_e(\nu + 1/2)$ . Функция Грина имеет полюса при  $\nu = k$  ( $k = 0, 1, 2, \dots$ ), что соответствует значениям частоты  $\omega$ , равным энергии электронно-колебательного перехода.

Подставляя (2) в (1) и интегрируя по пространственным переменным  $x, x'$ , получаем

$$I_{nm} = \sqrt{n!m!} \sum_{k=0}^{[m/2]} \sum_{l=0}^{[n/2]} \sum_{r=0}^{m-2k} \sum_{s=0}^{n-2l} (-1)^{k+l} 2^{\frac{m+n}{2}-2(k+l)+\frac{r-s}{2}} R^{m+n-2(k+l)-r-s} \times \\ \times \omega_e^{m+n-2(k+l)-s-1/2} \frac{(r+s)!}{k!l!r!s!(m-2k-r)!(n-2l-s)![(r+s)/2]!} \times \\ \times \int_0^1 dx x^{\frac{r-s}{2}-1} (1-x)^{-m-n+2(k+l)+r+s} (1-\sqrt{x})^{2(m+n)-4(k+l)-2(r+s)} \times \\ \times [\omega_e - 1 + (\omega_e + 1)x]^k [\omega_e + 1 + (\omega_e - 1)x]^{-m+k+\frac{r+s}{2}} \times \\ \times [\omega_e + 1 + 2\omega_e \sqrt{x} + (\omega_e - 1)x]^{n-2l-s} [(\omega_e + 1)^2 - (\omega_e - 1)^2 x]^{-m-n+2(k+l)+\frac{r+s-1}{2}} \times \\ \times [2(\omega_e^2 - 1)x + 2\omega_e \sqrt{x}(\omega_e + 1 + (\omega_e - 1)x) + (\omega_e + 1)^2 + (\omega_e - 1)^2 x^2]^{m-2k-r} \times \\ \times \exp\{(\omega_e R^2/2)[-2(1-\sqrt{x})^2/(1-x) + \omega_e(1-\sqrt{x})^4/(1-x)(\omega_e + 1 + (\omega_e - 1)x) + \\ + \omega_e(1-\sqrt{x})^4(\omega_e + 1 + 2\omega_e \sqrt{x} + (\omega_e - 1)x)^2/(1-x)^2(\omega_e + 1 + (\omega_e - 1)x) \times \\ \times ((\omega_e + 1)^2 + (\omega_e - 1)^2 x)]\}, \quad (3)$$

где  $[n/2]$  — целая часть числа  $n/2$ ,  $r + s$  — четное. Общее выражение (3) упрощается в следующих предельных случаях.

1. Электронные термы имеют одинаковую форму ( $\omega_e = 1$ ). Интеграл по  $x$  легко вычисляется [6] и формула (3) преобразуется к виду

$$I_{nm} = \sqrt{n! m!} (R^2/2)^{\frac{m-n}{2}} \exp(-R^2/2) \sum_{k=0}^n (R^2/2)^k \frac{(m-n+2k)!}{k! (n-k)! (m-n+k)!} \times \\ \times \frac{\Gamma(n-k-v)}{\Gamma(m+k+1-v)} \Phi(n-k-v, m+k+1-v; R^2/2), \quad (4)$$

где  $\Phi$  — вырожденная гипергеометрическая функция [7],  $n \leq m$ . Аналогичный результат был получен в [8] методом производящих функций. При малом сдвиге положений равновесия термов  $(R^2/2) \ll 1$  интенсивности обертонов быстро спадают с увеличением номера  $m$ .

$$I_{nm} = \sqrt{m! n!} [\Gamma(n-v)/\Gamma(m+1-v)] (R^2/2)^{\frac{m-n}{2}},$$

и в случае несмещенных осцилляторов ( $R=0$ ) возможно только релеевское рассеяние [9]

$$I_{nm} = \begin{cases} (n-v)^{-1}, & n=m \\ 0 & n \neq m. \end{cases}$$

Рассмотрим вид  $i_{nm}$  в случае большого сдвига положений равновесия термов  $(R^2/2) \gg m, v$ ; для простоты будем считать  $n=0$ . Воспользовавшись асимптотикой функции  $\Phi$  [7], получаем

$$I_{0m} = (-1)^v \frac{\Gamma(-v)}{\sqrt{m!}} (R^2/2)^{\frac{m}{2}+v} \exp(-R^2/2) + \sqrt{m!} (R^2/2)^{\frac{m}{2}-1} = I' + I''. \quad (5)$$

Вблизи резонанса с  $l$ -м колебательным уровнем возбужденного состояния  $v = l - \Delta\omega$ ;  $\Delta\omega = E_0^0 + \omega - W - E_l^e - i\gamma/2$  первое слагаемое в (5) принимает вид

$$I' = \frac{1}{\Delta\omega} \frac{1}{l! \sqrt{m!}} (R^2/2)^{\frac{m}{2}+l} \exp(-R^2/2) \quad (6)$$

и соответствует «резонансному» колебательному члену  $\langle 0 | l \rangle \langle l | m \rangle / \Delta\omega$  в  $I_{0m}$  (1). Второе слагаемое в (5) учитывает вклад всех «нерезонансных» колебательных уровней. Легко получить значения частот  $\Delta\omega$ , при которых определяющий вклад в  $I_{0m}$  вносит первое или второе слагаемое; при этом возможна ситуация  $|\Delta\omega| \gg \frac{1}{l! m!} (R^2/2)^{m+l+1} e^{-R^2/2}$ , когда процесс резонансной флуоресценции ( $|\Delta\omega| \simeq \gamma$ ) может быть менее интенсивным, чем комбинационное рассеяние (в противоположность утверждению [10]).

Распределение интенсивностей в обертонах (по отношению к несмещенному рассеянию) определяется величиной  $|I_{0m}/I_{00}|^2$  (частотный множитель  $(\omega + \omega_{0m})^4$  в формуле Крамера—Гейзенберга слабо меняется с  $m$  в области  $\omega \sim W$ ). В случае, когда основной вклад в  $I_{0m}$  вносит первое слагаемое в (5), имеем

$$|I_{0m}/I_{00}|^2 = (R^2/2)^m / m! \quad (7)$$

Заметим, что соотношение (7) совпадает с точным результатом (т. е. без ограничений на значения сдвига  $R$ ) при  $l=0$ . Если основной вклад вносит второе слагаемое в (5), получаем

$$|I_{0m}/I_{00}|^2 = m! (R^2/2)^{-m}. \quad (8)$$

Полученные результаты (7), (8) правильно воспроизводят характерные черты резонансной флуоресценции и рассеяния: нерегулярное распределение интенсивностей в обертонах в случае флуоресценции (7) и монотонное спадание интенсивностей в случае рассеяния (8) [10, 11] (рис. 2).

В нерезонансном случае ( $E_0^0 + \omega < W$ ) при  $|v| \gg (R^2/2)$ ,  $m$  относительная интенсивность обертонов быстро падает

$$|I_{0m}/I_{00}|^2 = m! (R^2/2|v|^2)^m. \quad (9)$$

2. Несмещенные электронные термы различной формы ( $\omega_e \neq 1$ ;  $R=0$ ). Из (3) следует, что  $I_{nm} \neq 0$  только при  $r+s=m+n-2(k+l)$  (следовательно,  $m+n$  — четное). Проводя интегрирование по  $x$ , получаем

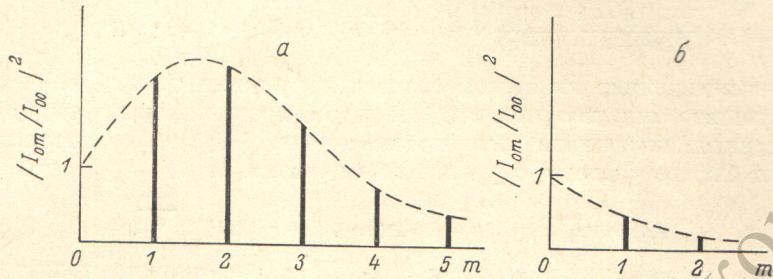


Рис. 2. Характер распределения интенсивностей обертонов для резонансной флуоресценции (а) и для РКР (б).

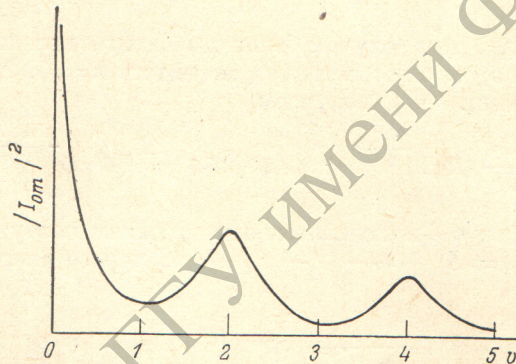


Рис. 3. Частотная зависимость интенсивности линии дискретного РКР ( $R=0$ ).

$$I_{0m} = \sqrt{m!} \sum_{k=0}^{m/2} \sum_{\xi=0}^k \frac{(-1)^k}{\xi! (k-\xi)! ((m/2)-k)!} 2^{m-2k+1} \omega_e^{m-2k-1/2} \times \\ \times (\omega_e - 1)^{k-\xi} (\omega_e + 1)^{-\frac{3}{2}m+2k+\xi+1} [m-v-2(k-\xi)]^{-1} \times \\ \times F_1\left(\frac{m-v}{2} - k + \xi, \frac{m}{2}, \frac{m+1}{2} - k, \frac{m-v}{2} - k + \xi + 1; \frac{1-\omega_e}{1+\omega_e}, \left(\frac{1-\omega_e}{1+\omega_e}\right)^2\right), \quad (10)$$

где  $F_1$  — гипергеометрическая функция двух переменных [7]. Выражение (10) упрощается при существенном различии в кривизне термов основного и возбужденного электронных состояний. При  $\omega_e \ll 1$

$$I_{0m} = -\sqrt{\frac{\pi}{\omega_e}} \operatorname{ctg} \frac{\pi v}{2} \frac{\Gamma\left(\frac{1+v}{2}\right)}{\Gamma\left(1+\frac{v}{2}\right)} \frac{\sqrt{m!}}{2^{m/2} (m/2)!}; \quad (11)$$

при  $\omega_e \gg 1$

$$I_{0m} = (-1)^{\frac{m}{2}+1} \sqrt{\frac{\pi}{\omega_e^3}} \operatorname{ctg} \frac{\pi v}{2} \frac{\Gamma\left(\frac{1+v}{2}\right)}{\Gamma\left(1+\frac{v}{2}\right)} \frac{\sqrt{m!}}{2^{m/2} (m/2)!}. \quad (12)$$

$|I_{0m}|$  резко меняется от своего наибольшего значения при частотах  $\omega$ , близких к резонансу с четным колебательным уровнем возбужденного со-

стояния  $v \simeq 2l$ , до наименьшего — при резонансе с нечетным уровнем  $v \simeq 2l + 1$  (рис. 3). Для обоих предельных случаев  $\omega_e \ll 1$ ,  $\omega_e \gg 1$  относительная интенсивность обертонов равна

$$|I_{0m}/I_{00}|^2 = \frac{m!}{2^m [(m/2)!]^2}, \quad (13)$$

и является медленно спадающей функцией  $m$ .

3. Смещенные электронные термы различной формы ( $\omega_e \neq 1$ ,  $R \neq 0$ ). Формула (3) допускает упрощение при существенно различных колебательных частотах  $\omega_e \gg 1$  ( $\omega_e \ll 1$ ) и относительно малом сдвиге положений равновесия основного и возбужденного электронных термов  $R^2/2 \ll 1$  ( $R^2/2 \ll \omega_e^{-2}$ ). Ограничиваясь ведущим членом по  $\omega_e$ , получаем:

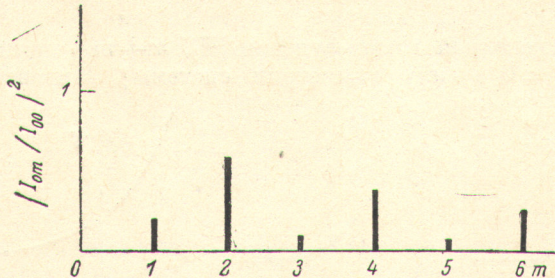


Рис. 4. Распределение интенсивностей линий дискретного РКР при малых  $R$ .

при  $\omega_e \gg 1$

$$m = 2k, I_{02k} = (-1)^{k+1} \sqrt{\frac{\pi}{\omega_e^3}} \operatorname{ctg} \frac{\pi v}{2} \frac{\Gamma\left(\frac{1+v}{2}\right) \sqrt{(2k)!}}{\Gamma\left(1 + \frac{v}{2}\right) 2^k \cdot k!}, \quad (14)$$

$$m = 2k + 1, I_{02k+1} = (-1)^{k+1} \sqrt{\frac{2\pi}{\omega_e^3}} R \operatorname{ctg} \frac{\pi v}{2} \frac{\Gamma\left(\frac{1+v}{2}\right) \sqrt{(2k+1)!}}{\Gamma\left(1 + \frac{v}{2}\right) 2^k \cdot k!}; \quad (15)$$

при  $\omega_e \ll 1$

$$m = 2k, I_{02k} = -2 \sqrt{\frac{\pi}{\omega_e}} \operatorname{ctg} \pi v \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2} + v\right) \sqrt{(2k)!}}{\Gamma(1+v) 2^k \cdot k!} \Phi_1\left(1/2, -v, \frac{1}{2} - v; -\omega_e R^2, -1\right), \quad (16)$$

$$m = 2k + 1, I_{02k+1} = \frac{\sqrt{2\pi\omega_e}}{v - \frac{1}{2}} R \operatorname{ctg} \pi v \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2} + v\right) \sqrt{(2k+1)!}}{\Gamma(1+v) 2^k \cdot k!} \times \\ \times \Phi_1\left(\frac{3}{2}, -v, \frac{3}{2} - v; -\omega_e R^2, -1\right). \quad (17)$$

$\Phi_1(a, b, c; x, y)$  — гипергеометрический ряд двух переменных [7]. При  $R \rightarrow 0$  выполняется предельный переход к случаю несмещенных электронных термов (случай 2). Распределение интенсивностей в четных обертонах остается таким же, как в (13); интенсивность нечетных обертонов меньше, чем интенсивность четных в  $(2/R^2)$  раз при  $\omega_e \gg 1$  и в  $(2/R^2\omega_e^2)$  раз при  $\omega_e \ll 1$  (рис. 4).

РКР на отталкивательном возбужденном состоянии (континуум комбинационное рассеяние)

Наиболее простой аппроксимацией несвязанного возбужденного электронного состояния является терм, отвечающий свободному движению  $U_e(x) = W = \text{const}$ ; основное электронное состояние моделируем гармонич-

ческим осциллятором (рис. 5, а). Функция Грина свободного движения имеет вид [12]

$$G_E(x, x') = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp[ik(x-x')]}{k_0^2 - k^2} dk; \quad k_0 = \sqrt{2E}. \quad (18)$$

Соответствующие вычисления приводят к следующему результату:

$$I_{nm} = (-1)^{m+\frac{3}{2}} \pi^{-1/2} \frac{n+m+1}{2} \sqrt{n! m!} k_0^{-1} \exp(-k_0^2) \times \\ \times \sum_{r=0}^{[m/2]} \sum_{s=0}^{[n/2]} \frac{4^{-r-s} k_0^{m+n-2(r+s)}}{r! s! (m-2r)! (n-2s)!} \Gamma\left(\frac{m+n+1}{2} - r - s\right) \Gamma\left(-\frac{m+n-1}{2} + r + s, -k_0^2\right). \quad (19)$$

Здесь  $\Gamma(x, y)$  — неполная гамма-функция [13],  $n+m$  — четное [при нечетных  $(n+m)$   $I_{nm} = 0$  в силу симметрии системы]. Интенсивность оберт-

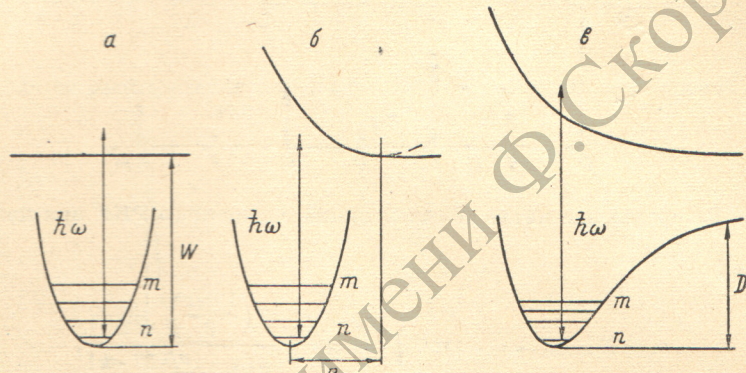


Рис. 5. Модели электронных термов для континуума РКР.

нов быстро спадает по мере удаления частоты  $\omega$  от границы возбужденного терма  $W$ . При  $|k_0^2| \gg m$

$$|I_{0m}|^2 = \frac{16m!}{|2k_0^2|^{m+2}}. \quad (20)$$

Вблизи границы  $|k_0^2| \ll m$

$$|I_{0m}|^2 = \frac{4\pi}{|k_0^2|} \frac{m!}{2^m [(m/2)!]^2}. \quad (21)$$

Относительная интенсивность медленно меняется с  $m$  точно так же, как в (13).

Более общую ситуацию в молекуле можно описать, моделируя возбужденный электронный терм участком параболы, гладко сшитым с  $U = W$

$$U_e(x) = \begin{cases} (\omega_e^2/2)(x-R)^2 + W, & x \leq R \\ W, & x \geq R \end{cases}$$

Действительно, возбужденный терм на ограниченном участке (порядка амплитуды начального колебания), как правило, может быть аппроксимирован отрезком параболы. Вместе с тем такая модель правильно учитывает асимптотическое поведение потенциальной кривой. Основное электронное состояние по-прежнему описывается гармоническим осциллятором (рис. 5, б).

Функция Грина для потенциала  $U_e(x)$  находится стандартным методом [12]

$$G_E(x, x') = (2/\Delta) \psi^{(1)}(x_{<}) \psi^{(2)}(x_{>}); \quad (22)$$

$\Delta$  — вронсиан  $\psi^{(1)}$  и  $\psi^{(2)}$ ;  $x_{<}$  ( $x_{>}$ ) — меньшее (большее) из  $x, x'$ . Решения уравнения Шредингера  $\psi^{(1)}$  и  $\psi^{(2)}$ , удовлетворяющие правильным асимптотикам при  $x \rightarrow -\infty$  и  $x \rightarrow \infty$  соответственно, имеют вид

$$\psi^{(1)}(x_{<}) = \begin{cases} D_\nu [-\sqrt{2\omega_e}(x_{<} - R)], & x_{<} \leq R, \\ b_1 \exp[ik_0(x_{<} - R)] + b_2 \exp[-ik_0(x_{<} - R)], & x_{<} \geq R, \end{cases} \quad (23)$$

$$\psi^{(2)}(x_{>}) = \begin{cases} c_1 D_\nu [\sqrt{2\omega_e}(x_{>} - R)] + c_2 D_\nu [-\sqrt{2\omega_e}(x_{>} - R)], & x_{>} \leq R, \\ \exp[-ik_0(x_{>} - R)], & x_{>} \geq R, \end{cases} \quad (24)$$

где  $D_\nu(x)$  — функция параболического цилиндра [13]. Подставляя (23), (24) в (22), получаем функцию Грина

$$G_B(x, x') = [\Gamma(-\nu)/\sqrt{\pi\omega_e}] \{ D_\nu[-\sqrt{2\omega_e}(x_{<} - R)] D_\nu[\sqrt{2\omega_e}(x_{>} - R)] + (c_2/c_1) D_\nu[-\sqrt{2\omega_e}(x - R)] D_\nu[-\sqrt{2\omega_e}(x' - R)] \} \quad (25)$$

в области  $x, x' \leq R$  и аналогичные выражения для других значений  $x, x'$ . Коэффициенты  $c_1, c_2$  определяются из условий сшивки функции  $\psi^{(2)}$ ; для их отношения имеем

$$\frac{c_2}{c_1} = \frac{2\sqrt{\omega_e} \Gamma\left(\frac{1-\nu}{2}\right) - ik_0 \Gamma(-\nu/2)}{2\sqrt{\omega_e} \Gamma\left(\frac{1-\nu}{2}\right) + ik_0 \Gamma(-\nu/2)}. \quad (26)$$

Отметим, что особенности  $\Gamma(-\nu)$  при целочисленных  $\nu = l$  не приводят к появлению сингулярностей в (25), так как  $(c_2/c_1) = (-1)^{l+1}$ . В предельном случае  $R \gg t$  при вычислении  $I_{nm}^{(1)}$  можно ограничиться значением функции Грина в области  $x, x' \leq R$  (25) и устремить пределы интегрирования к бесконечности. Оценка сделанных приближений будет приведена ниже.

Результат интегрирования первого слагаемого (25) дается формулой (3) (обозначим его  $I_{nm}^{(0)}$ ). При интегрировании второго слагаемого ограничимся ведущим членом по  $R\sqrt{2\omega_e}/(1-\omega_e^2) \gg \nu$ , что соответствует достаточно крутому потенциалу  $\omega_e \sim 1$ . Окончательно имеем

$$I_{nm} = I_{nm}^{(0)} + (c_2/c_1) 2^{-\frac{m+n}{2}+1} (n!m!)^{-1/2} \Gamma(-\nu) \omega_e^{-1/2} (1+\omega_e)^{-1} \times \left(\frac{R\sqrt{2\omega_e}}{1+\omega_e}\right)^{2\nu} \exp\left(-\frac{R^2\omega_e}{1+\omega_e}\right) H_n\left(\frac{R\omega_e}{1+\omega_e}\right) H_m\left(\frac{R\omega_e}{1+\omega_e}\right), \quad (27)$$

где  $H_n(x)$  — полином Эрмита [13].

При  $\nu \rightarrow l$  расходящиеся члены в  $I_{nm}^{(0)}$  компенсируются вторым слагаемым, так что выражение (27) не имеет сингулярностей. Таким образом, при определенных значениях частоты  $\omega$  (соответствующих целочисленным  $\nu$ )  $I_{nm}$  определяется нерезонансной частью тензора рассеяния для связанного возбужденного состояния. В частности, при  $\omega_e = 1$

$$I_{0m} = \sqrt{m!} (R^2/2)^{-\frac{m}{2}-1}, \quad (28)$$

что совпадает со вторым слагаемым в (5). При нахождении  $I_{nm}$  в (27) мы пренебрегли интегралами вида

$$\int_{-\infty}^R \varphi_n(x) D_\nu[-\sqrt{2\omega_e}(x - R)] dx \int_R^\infty \varphi_m(x') \exp[ik_0(x' - R)] dx' \sim \exp\left[-\frac{R^2}{2}\left(1 + \frac{\omega_e}{1+\omega_e}\right)\right], \quad (29)$$

где  $\varphi_n, \varphi_m$  — функции гармонического осциллятора [14]; таким образом, для случая очень крутого потенциала  $\omega_e \gg 1$  этот результат неприменим.

В заключение рассмотрим более реальную модель (рис. 5, в). Основное электронное состояние аппроксимируем осциллятором Морзе  $U_0(x) = D[1 - \exp(-\alpha x)]^2$ ; возбужденное состояние — экспоненциальным отталкивательным термом  $U_e(x) = V_0 \exp(-2\alpha x) + W$ . Функция Грина возбужденного электронного состояния представима в виде (22), где  $\psi^{(1)}$  и  $\psi^{(2)}$  обозначают теперь решения уравнения Шредингера с потенциалом  $V_0 \exp(-2\alpha x) +$

+  $W$  [15]. Такими решениями, удовлетворяющими граничным условиям задачи, являются модифицированные функции Бесселя [13]

$$I_{ik}(z_{<}) \sim \exp(-iakx), \quad x \rightarrow \infty,$$

$$K_{ik}(z_{>}) \rightarrow \sqrt{\pi/2z} e^{-z}, \quad x \rightarrow -\infty.$$

Здесь  $z = (\sqrt{2V_0} e^{-\alpha x})/\alpha$ ;  $k = \sqrt{2E}/\alpha$ . Представляя произведение функций Бесселя в виде контурного интеграла [16], получаем для функции Грина выражение

$$G_E(x, x') = \frac{2^{-2ik}}{\alpha \sqrt{2\pi}} e^{\pi k} \frac{\Gamma((1/2) - ik) \Gamma(1 + 2ik)}{\Gamma(1 + ik)} \times \\ \times \int_{\infty}^{(1+)} \exp[-(z + z') \xi] (\xi^2 - 1)^{-1/2} I_{2ik}(2\sqrt{zz'}(\xi^2 - 1)) d\xi. \quad (30)$$

Интегрирование по координатам  $x, x'$  в (1) приводит к следующему выражению для  $I_{nm}$ :

$$I_{nm} = \frac{2^{-2ik+2} \sqrt{\pi} \alpha^{-2}}{\Gamma(1 + ik) \Gamma(1/2 - ik)} \sqrt{\frac{n! m! \Gamma(2s_n + 1) \Gamma(2s_m + 1) \Gamma(2s_n + n + 1) \Gamma(2s_m + m + 1)}{\Gamma(2s_n) \Gamma(2s_m)}} \times \\ \times \sum_{\nu=0}^n \sum_{\mu=0}^m (-1)^{\nu+\mu} (a/2)^{-s_n - s_m - \nu - \mu} \frac{\Gamma(s_n + \nu + ik) \Gamma(s_m + \mu + ik)}{\nu! \mu! (n - \nu)! (m - \mu)! \Gamma(2s_n + \nu + 1) \Gamma(2s_m + \mu + 1)} \times \\ \times \int_1^{\infty} (\xi^2 - 1)^{-\frac{1}{2} + ik} \left(\xi + \frac{1}{a}\right)^{-s_n - s_m - \nu - \mu - 2ik} \times \\ \times {}_2F_1\left(s_n + \nu + ik, s_m + \mu + ik; 1 + 2ik; \frac{\xi^2 - 1}{(\xi + 1/a)^2}\right) d\xi, \quad (31)$$

где  $a = \sqrt{V_0/D}$ ;  $s_n = N - n - (1/2)$ ;  $[N] = [\sqrt{2D}/\alpha]$  — число колебательных состояний в основном электронном терме. Рассмотрим предельные случаи для формулы (31).

1. При  $V_0 = D$

$$I_{nm} = \frac{2^{-2ik+2} \sqrt{\pi}}{\alpha^2 \Gamma(1 + ik)} \sqrt{\frac{n! m! \Gamma(2s_n + 1) \Gamma(2s_m + 1) \Gamma(2s_n + n + 1) \Gamma(2s_m + m + 1)}{\Gamma(2s_n) \Gamma(2s_m)}} \times \\ \times \sum_{\nu=0}^n \sum_{\mu=0}^m \frac{(-1)^{\nu+\mu} \Gamma(s_n + \nu + ik) \Gamma(s_m + \mu + ik) \Gamma(s_n + s_m + \nu + \mu)}{\nu! \mu! (n - \nu)! (m - \mu)! \Gamma(2s_n + \nu + 1) \Gamma(2s_m + \mu + 1) \Gamma(s_n + s_m + \nu + \mu + (1/2) + ik)} \times \\ \times {}_3F_2\left(s_n + \nu + ik, s_m + \mu + ik, \frac{1}{2} + ik; 1 + 2ik, s_n + s_m + \nu + \mu + \frac{1}{2} + ik; 1\right). \quad (32)$$

2. При  $V_0 \ll D$  (пологий отталкивательный терм)

$$I_{nm} = 2^{-2ik+s_n+s_m+1} \alpha^{-2} \frac{\Gamma(-ik)}{\Gamma(1 + ik)} \Gamma(s_n + ik) \Gamma(s_m + ik) \times \\ \times \sqrt{\frac{\Gamma(2s_n + n + 1) \Gamma(2s_m + m + 1)}{n! m! \Gamma(2s_n) \Gamma(2s_m) \Gamma(2s_n + 1) \Gamma(2s_m + 1)}} \times \\ \times {}_2F_1(-n, s_n + ik; 2s_n + 1; 2) {}_2F_1(-m, s_m + ik; 2s_m + 1; 2). \quad (33)$$

$|I_{nm}|$  спадает с ростом  $k$ ; относительная интенсивность

$$|I_{0m}/I_{00}|^2 = \frac{2^{-2m}}{m!} \frac{\Gamma(2N - 1) \Gamma(2N - m)}{\Gamma(2N - 2m) \Gamma(2N - 2m - 1)} \left| \frac{\Gamma\left(N - m - \frac{1}{2} + ik\right)}{\Gamma\left(N - \frac{1}{2} + ik\right)} \right|^2 \times \\ \times \left| {}_2F_1\left(-m, N - m - \frac{1}{2} + ik; 2N - 2m; 2\right) \right|^2, \quad (34)$$

вблизи границы континуума ( $k \rightarrow 0$ ) при  $N \gg m$  численно воспроизводит (13) (нечетные обертоны ослаблены). Эти выводы качественно согласуются с результатами расчетов в модели «гармонический осциллятор и свободное движение».



3. При  $V_0 \gg D$  (крутой возбужденный терм)

$$I_{nm} = \frac{2^{-ik+1\pi}}{a^2 a^{-s_n-s_m}} \sqrt{\frac{\Gamma(2s_n+n+1)\Gamma(2s_m+m+1)}{n!m!\Gamma(2s_n)\Gamma(2s_m)\Gamma(2s_n+1)\Gamma(2s_m+1)}} \times \\ \times \frac{\Gamma(s_n+ik)\Gamma(s_m+ik)\Gamma\left(\frac{s_n+s_m}{2}\right)\Gamma\left(1-\frac{s_n+s_m}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{1+s_n+ik}{2}\right)\Gamma\left(\frac{1+s_m+ik}{2}\right)\Gamma\left(1-\frac{s_n+ik}{2}\right)\Gamma\left(1-\frac{s_m+ik}{2}\right)}, \quad (35)$$

Полагая в (35)  $N \gg m$ ,  $k \rightarrow 0$ , получаем для относительной интенсивности следующее асимптотическое выражение:

$$|I_{0m}/I_{00}|^2 = (8a^2N)^m/m!. \quad (36)$$

Аналогичный характер распределения интенсивностей  $\sim (4\omega_e R^2)^m/m!$  имеет место для модели параболического терма, сшитого с  $U = \text{const}$  в случае  $\omega_e \gg 1$ . Отметим, что абсолютные значения интенсивностей экспоненциально малы.

Сопоставление результатов, полученных для различных моделей, показывает, что наиболее слабое спадание интенсивностей обертонов  $m! 2^{-2[m/2]} ([m/2]!)^{-2}$  характерно: для связанного возбужденного состояния — при малых сдвигах положений равновесия электронных термов и существенном различии в их кривизне (14)–(17), и для отталкивательного — если он является положим, а частота падающего света близка к частоте франк-кондоновского перехода (в случае  $U_e = W$  это соответствует попаданию в границу континуума) (21), (34). И в том и в другом случае интенсивность нечетных обертонов мала в силу запрета по симметрии. Полная аналогия в распределении интенсивностей для этих моделей не позволяет установить, имеет или не имеет возбужденное электронное состояние колебательную структуру. Это, однако, можно сделать, варьируя частоту падающего излучения  $\omega$ . Для связанного возбужденного состояния характерна сильная скачкообразная зависимость интенсивности от частоты (рис. 3). В случае же континуума рамановского рассеяния интенсивность монотонно спадает по мере удаления частоты  $\omega$  от границы возбужденного терма (20), (24), (33).

Авторы благодарны П. П. Шорыгину за обсуждение результатов.

#### Литература

- [1] П. П. Шорыгин. Усп. физ. наук, 109, 293, 1973.
- [2] M. Mingardi, W. Siebrand. Chem. Phys. Lett., 23, 1, 1973.
- [3] M. Mingardi, W. Siebrand, D. Van Labeke, M. Jacon. Chem. Phys. Lett., 31, 208, 1975.
- [4] O. S. Mortensen. Chem. Phys. Lett., 30, 406, 1975.
- [5] В. Л. Бахрах, С. И. Ветчинкин. ТМФ, 6, 392, 1971.
- [6] И. С. Градштейн, И. М. Рыжик. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. «Наука», М., 1963.
- [7] Г. Бейтмен, А. Эрдейи. Высшие трансцендентные функции. т. I. «Наука», М., 1973.
- [8] Р. А. Преэм. Тр. Инст. физики и астрономии АН ЭССР, 20, 114, 1963.
- [9] Г. Плачек. Релеевское рассеяние и раман-эффект. ОНТИ, 1935.
- [10] D. L. Rousseau, P. F. Williams. J. Chem. Phys., 64, 3519, 1976.
- [11] W. Holzer, W. F. Murphy, H. J. Bernstein. J. Chem. Phys., 52, 399, 1970; 52, 469, 1970.
- [12] А. И. Базь, Я. Б. Зельдович, А. М. Переломов. Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике. «Наука», М., 1971.
- [13] Г. Бейтмен, А. Эрдейи. Высшие трансцендентные функции. т. 2. «Наука», М., 1974.
- [14] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика. «Наука», М., 1974.
- [15] И. М. Уманский, С. И. Ветчинкин, В. Л. Бахрах. Опт. и спектр., 41, 204, 1976.
- [16] L. Hostler. J. Mathem. Phys., 5, 591, 1964.

Поступило в Редакцию 30 августа 1977 г.