УДК 539.194.01

ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ В НЕКОНДОНОВСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

Б. Д. Файнберг

Рассмотрена задача о форме электронно-колебательного спектра в некондоновском приближении. Вычислены моменты спектральных кривых и исследованы в общем виде критерий применимости кондоновского приближения и необходимость учета различных членов герцберг-теллеровского разложения. Выведены удобные для анализа формы спектров формулы, использование которых наиболее актуально в случае нескольких и более колебательных степеней свободы системы. Найдено выражение для спектра селективной энергии. Показано, что при определенных условиях этот спектр не зависит от параметров некондоновости. Исследован случай запрещенного по симметрии перехода, и показано, что в указанной ситуации селективная энергия должна быть всюду положительна, что и наблюдается в эксперименте.

В адиабатическом приближении [1], как известно, волновая функция электронно-колебательной системы (молекула, примесный центр в кристалле и т. п.) может быть представлена в виде произведения электронной $\psi_a(q, Q)$ и колебательной $\Phi_{av}(Q)$ волновых функций, причем все они зависят от координат ядер Q (q обозначает совокупность координат электронов). Большое число результатов для оптических спектров электронно-колебательных систем получено в так называемом кондоновском приближении, заключающемся в пренебрежении зависимостью электронной волновой функции от координат ядер, т. е. $\psi_a(q, Q)=\psi_a(q, Q_0)$. Вместе с тем во многих случаях учет герцберг-теллеровских взаимодействий, обусловленных указанной зависимостью, весьма важен при интерпретации электронно-колебательных спектров [2-9]. Особый интерес обсуждаемый механизм представляет для изучения несимметричных сплошных спектров поглощения и испускания сложных молекул, поскольку из всех механизмов, обычно привлекаемых для объяснения нарушения зеркальной симметрии спектров (изменение частот и перепутывание нормальных колебаний, ангармонизм колебаний и т. п.), этот механизм, по-видимому, является единственным, величину которого можно оценить, исходя из спектров исследуемых систем.

При наиболее распространенном в литературе способе вычисления спектральных характеристик оптических полос в некондоновском приближении электронный матричный элемент дипольного момента перехода $\mathbf{D}_{ba}(Q)$ разлагают в ряд Тейлора по ядерным координатам около точки равновесия исходного электронного состояния, ограничиваясь членами первого [4-6, 10-12] либо второго [2] порядков.[1] Вместе с тем в [8] были

[1] Несколько иной способ параметризации принят в [9], где рассмотрение ограничено случаем нулевых температур. Здесь также некондоновская поправка к электронной волновой функции считается малой, но в ряд Тейлора разлагается не сама эта поправка, а некоторая величина, связанная с ней интегральным преобразованием. Заметим также, что в [3] в гармоническом приближении вычислены моменты полосы поглощения до второго включительно для экспоненциальной зависимости электронного матричного элемента $\mathbf{D}_{ba}(Q)$ от координат ядер.

получены соотношения, описывающие электронно-колебательный спектр при нулевой температуре и бесфононную линию в случае конечных температур без конкретизации функциональной зависимости $\mathbf{D}_{ba}(Q)$. Такое описание представляет несомненный интерес с точки зрения исследования общих свойств «некондоновских» спектров. В настоящей работе указанная программа реализована для моментов полос поглощения и люминесценции при произвольных температурах.

Далее, работы [2, 8] в большей степени относятся к описанию структурных спектров примесных молекул в низкотемпературных матрицах. Поэтому использование формул [2, 8], описывающих спектр поглощения, затруднительно для анализа распределения интенсивностей при наличии процессов с участием нескольких колебаний, особенно если колебательная структура в спектре недостаточно хорошо разрешена. Поэтому другой целью настоящей статьи является получение выражений, удобных для исследования в указанном случае. В работе будут также теоретически исследованы спектры селективной энергии, поскольку последние содержат обширный экспериментальный материал, касающийся температурной эволюции спектров многоатомных молекулы [13, 14].

Для коэффициента поглощения света $\alpha_{a\to b}(\omega)$ и интенсивности люминесценции $\varphi_{b\to a}(\omega)$ в пределах электронного перехода $a \rightleftarrows b$ можно записать

$$\text{а)}\ \alpha_{a\to b}(\omega) = \mathrm{const}\,\omega F_\alpha(\omega); \qquad \text{б)}\ \varphi_{b\to a}(\omega) = \mathrm{const}\,\omega^4 F_\varphi(\omega), \tag{1}$$

где $F_\alpha(\omega)$ и $F_\varphi(\omega)$ обозначают функции формы линий поглощения и люминесценции соответственно:

$$F_\alpha(\omega) = \sum_{v'v''} P_{av'} \langle | \mathbf{e}_\nu \mathbf{D}_{bv'', av'} |^2 \rangle \, \delta(\omega_{ba} + \omega_{v''} - \omega_{v'} - \omega), \tag{2а}$$

$$F_\varphi(\omega) = \sum_{v'v''} P_{bv''} \langle | \mathbf{e}_\nu \mathbf{D}_{bv'', av'} |^2 \rangle \, \delta(\omega_{ba} + \omega_{v''} - \omega_{v'} - \omega). \tag{2б}$$

В (2) $P_{av'}$ описывает распределение оптически активных центров по колебательным подуровням основного электронного состояния a, $P_{bv''}$ — возбужденного b, $\hbar\omega_{ba}$ — энергия чисто электронного перехода $b \to a$, $\hbar\omega_{v'}$ и $\hbar\omega_{v''}$ — колебательные энергии в состояниях a и b соответственно, $\langle \ldots \rangle$ означает усреднение по направлениям поляризации $\mathbf{e}_\nu$ поглощаемых (излучаемых) фотонов и (или) по различным ориентациям активных центров. Рассмотрим Фурье-образы функций $F_\alpha(\omega)$ и $F_\varphi(\omega)$ (характеристические функции)

$$f_{\alpha,\varphi}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\omega t)\, F_{\alpha,\varphi}(\omega)\, d\omega. \tag{3}$$

Для вычисления (3) воспользуемся методом координатной матрицы плотности [11]. Введя матрицу плотности для системы с колебательным гамильтонианом H_c $\rho_c(\lambda) = \exp(-\lambda H_c)$, характеристическую функцию $f_\alpha(t)$ представим в виде

$$f_\alpha(t) = \frac{\exp(i\omega_{ba}t)}{\mathrm{Sp}\,\rho_a(\beta)} \mathrm{Sp}\left[\left\langle (\mathbf{e}_\nu^* \mathbf{D}_{ba})\, \rho_b\left(-\frac{i}{\hbar}t\right) (\mathbf{e}_\nu \mathbf{D}_{ba})\, \rho_a\left(\beta + \frac{i}{\hbar}t\right)\right\rangle\right], \tag{4}$$

где $\beta = (kT)^{-1}$. Для $f_\varphi(t)$ получается аналогичное выражение. Предположим, что адиабатические потенциалы в электронных состояниях a и b являются гармоническими и имеют вид

$$U_a = \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{N} \omega_j'^2 (Q_j - Q_{aj})^2, \qquad U_b = \frac{1}{2}\sum_{j=1}^{N} \omega_j''^2 (Q_j - Q_{bj})^2 + \hbar\omega_{ba}, \tag{5}$$

где Q_j и $\omega_j'{}''$ — нормальные координаты и частоты колебаний, Q_{aj} и Q_{bj} определяют положения равновесия адиабатических потенциалов в соответствующих электронных состояниях. Введем N-мерный вектор $\mathbf{Q}$ с составляющими Q_j и определим преобразование Фурье операторов $\mathbf{D}_{ab}(\mathbf{Q})$ и $\mathbf{D}_{ba}(\mathbf{Q})$ равенством

$$\mathbf{D}_{ab(ba)}(\mathbf{Q}) = \int d\mathbf{k}\mathbf{D}_{ab(ba)}(\mathbf{k}) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{Q}). \tag{6}$$

Не нарушая общности, выберем за начало отсчета точку $\{(Q_{aj}+Q_{bj})/2=0\}$. Используя в (4) известное выражение для матрицы плотности гармонического осциллятора [15], а также (6), в результате интегрирования по $\mathbf{Q}$ и $\mathbf{Q}'$ аналогично [11] имеем

$$f_\alpha(t) = \exp(i\omega_{ba}t)\int\limits_{-\infty}^{\infty} \langle(\mathbf{e}_\nu \mathbf{D}_{ba}(\{k'_j\}))(\mathbf{e}^*_\nu \mathbf{D}_{ab}(\{k_j\}))\rangle \prod_j dk_j dk'_j \tilde{f}^\alpha_j(t), \tag{7}$$

$$\tilde{f}^\alpha_j(t) = \frac{2\sqrt{\omega'_j\omega''_j}\,\mathrm{sh}(\beta\hbar\omega'_j/2)}{[(\omega'^2_j+\omega''^2_j)\,\mathrm{sh}\,p'_j q''_j + 2\omega'_j\omega''_j(\mathrm{ch}\,p'_j\,\mathrm{ch}\,q''_j - 1)]^{1/2}} \times$$
$$\times \exp\left[\frac{-\hbar(k_j-k'_j)^2}{4\left(\omega''_j\,\mathrm{cth}\frac{q''_j}{2}+\omega'_j\,\mathrm{cth}\frac{p'_j}{2}\right)} - \frac{k_j+k'_j}{2}\times\right.$$
$$\left.\times\frac{id_j\left(\omega''_j\,\mathrm{th}\frac{q''_j}{2}-\omega'_j\,\mathrm{th}\frac{p'_j}{2}\right)+\frac{\hbar}{2}(k_j+k'_j)}{\omega''_j\,\mathrm{th}\frac{q''_j}{2}+\omega'_j\,\mathrm{th}\frac{p'_j}{2}} - \frac{1}{\hbar}\frac{d^2_j\omega'_j\omega''_j}{\omega''_j\,\mathrm{cth}\frac{p'_j}{2}+\omega'_j\,\mathrm{cth}\frac{q''_j}{2}}\right], \tag{8}$$

где $p'_j = \omega'_j(\hbar\beta + it)$, $q''_j = -it\omega''_j$, $d_j = Q_{bj} - Q_{aj}$. Обращая затем формулу (3) и используя разложение [16] $\exp(z\cos x) = \sum\limits_{-\infty}^{\infty} I_n(z)\exp(inx)$, где $I_n(z)$ — модифицированная функция Бесселя первого рода, при условии $\omega'_j = \omega''_j \equiv \omega_j$ получаем формулу для спектра

$$F_{\alpha,\varphi}(\omega) = \exp\left(-\sum_j S_j\,\mathrm{cth}\,\theta_j\right)\sum_{\{n_j=-\infty\}}^{\infty}\delta\left(\omega-\omega_{ba}-\sum_j n_j\omega_j\right)\times$$
$$\times\int\limits_{-\infty}^{\infty}\left[\prod_j dk_j dk'_j P_{n_j}(k_j, k'_j)\exp(\pm n_j\theta_j)\right]\langle(\mathbf{e}_\nu\mathbf{D}_{ba}(\{k'_j\}))(\mathbf{e}^*_\nu\mathbf{D}_{ab}(\{k_j\}))\rangle, \tag{9}$$

$$P_{n_j}(k_j, k'_j) = \exp\left[-\frac{\hbar}{4\omega_j}(k^2_j + k'^2_j)\,\mathrm{cth}\,\theta_j\right]\sum_{\bar{n}_j=-\infty}^{\infty}(-i)^{\bar{n}_j} I_{\bar{n}_j}(z_{1j})\, I_{n_j-\bar{n}_j}(z_{2j}), \tag{10}$$

где $\theta_j = \dfrac{\hbar\omega_j}{2kT}$, $z_{1j} = -\dfrac{d_j(k_j+k'_j)}{2\,\mathrm{sh}\,\theta_j}$, $z_{2j} = \dfrac{S_j - \frac{\hbar}{2\omega_j}k_j k'_j}{\mathrm{sh}\,\theta_j}$, $S_j = \dfrac{\omega_j d^2_j}{2\hbar}$.

Здесь и ниже верхний знак относится к случаю поглощения, а нижний — люминесценции. Из (9) непосредственно видно, что наборы колебательных частот, которые потенциально могут проявиться в спектре, те же, что и в кондоновском случае.

Вычислим моменты спектральных кривых. Легко показать [4, 11, 12], что n-тый нецентрированный момент выражается через характеристическую функцию с помощью формулы

$$\Omega^n_{\alpha,\varphi} = (-i)^n\frac{d^n}{dt^n}f_{\alpha,\varphi}(t)\Big|_{t=0}. \tag{11}$$

Используя в (11) формулы (7), (8) при условии $\omega'_j = \omega''_j = \omega_j$, производя соответствующее число дифференцирований и переходя от интегрирования по $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$ к интегрированию по $\mathbf{Q}$, последовательно получаем

$$\Omega^0_{\alpha,\varphi} = \int\limits_{-\infty}^{\infty} \left[\prod_j \sqrt{\frac{\omega_j \operatorname{th}\theta_j}{\pi\hbar}}\, dy_j \exp\left(-\frac{\omega_j \operatorname{th}\theta_j}{\hbar} y_j^2\right)\right] \langle |\mu|^2 \rangle, \tag{12}$$

$$\Omega^1_{\alpha,\varphi} = \left(\omega_{ba} \pm \sum_j S_j \omega_j\right) \Omega^0_{\alpha,\varphi} + \int\limits_{-\infty}^{\infty} \left[\prod_j \sqrt{\frac{\omega_j \operatorname{th}\theta_j}{\pi\hbar}}\, dy_j \exp\left(-\frac{\omega_j \operatorname{th}\theta_j}{\hbar} y_j^2\right)\right] \times$$
$$\times \sum_j \left[\mp \frac{\hbar}{2} \left\langle \mu^* \frac{\partial^2 \mu}{\partial y_j^2} \right\rangle \pm \omega_j \operatorname{th}\theta_j y_j \left\langle \mu^* \frac{\partial \mu}{\partial y_j} \right\rangle - \frac{\omega_j^2 d_j}{\hbar} y_j \langle |\mu|^2 \rangle \right], \tag{13}$$

$$\Omega^2_{\alpha,\varphi} = \int\limits_{-\infty}^{\infty} \left[\prod_j \sqrt{\frac{\omega_j \operatorname{th}\theta_j}{\pi\hbar}}\, dy_j \exp\left(-\frac{\omega_j \operatorname{th}\theta_j}{\hbar} y_j^2\right)\right] \times$$
$$\times \left\{\left\{\left[\mp \omega_{ba} - \sum_j \left(S_j \omega_j \mp \frac{\omega_j^2 d_j}{\hbar} y_j\right)\right]^2 \mp \sum_j \frac{\omega_j^3 d_j}{\hbar} y_j \operatorname{th}\theta_j \right\} \langle |\mu|^2 \rangle + \right.$$
$$+ \sum_j \left\{ \mp \omega_j \left[\frac{2}{\hbar} \operatorname{th}\theta_j y_j \sum_{j'} d_{j'} \omega_{j'}^2 y_{j'} \pm \omega_j d_j + y_j \left(\omega_j - 2 \operatorname{th}\theta_j \left(\mp \omega_{ba} - \sum_{j'} S_{j'} \omega_{j'}\right)\right)\right] \times \right.$$
$$\times \left\langle \mu^* \frac{\partial \mu}{\partial y_j} \right\rangle - \left[\hbar\omega_j \operatorname{cth}(2\theta_j) - \hbar \left(\mp \omega_{ba} - \sum_{j'} S_{j'} \omega_{j'}\right) \mp \sum_{j'} d_{j'} \omega_j^2 y_j \right] \left\langle \mu^* \frac{\partial^2 \mu}{\partial y_j^2} \right\rangle +$$
$$+ \sum_{j'} \omega_j \omega_{j'} \operatorname{th}\theta_j \operatorname{th}\theta_{j'} y_j y_{j'} \left\langle \mu^* \frac{\partial^2 \mu}{\partial y_j \partial y_{j'}} \right\rangle - \hbar \sum_{j'} \omega_{j'} \operatorname{th}\theta_{j'} y_{j'} \times$$
$$\left. \left. \times \left\langle \mu^* \frac{\partial^3 \mu}{\partial y_j^2 \partial y_{j'}} \right\rangle + \frac{\hbar^2}{4} \sum_{j'} \left\langle \mu^* \frac{\partial^4 \mu}{\partial y_j^2 \partial y_{j'}^2} \right\rangle \right\}\right\}, \tag{14}$$

где $\mu = (\mathbf{e}_\nu \mathbf{D}_{ba} (\mathbf{Y} \mp \mathbf{d}/2))$.

Из (12)—(14) как частные случаи получаются результаты для различных функциональных зависимостей электронного момента перехода от ядерных координат. Так, в случае экспоненциальной зависимости момента перехода выражения (12)—(14) совпадают с соответствующими формулами [3]. Из (12)—(14) непосредственно видно, что благодаря наличию сильного обрезающего фактора в подынтегральных выражениях $\exp\left(-\sum_j \frac{\omega_j \operatorname{th}\theta_j}{\hbar} y_j^2\right)$, электронный момент перехода D_{ba} можно аппроксимировать простейшими полиномами. Эффективность этого фактора, однако, зависит от температуры, поскольку при достаточно высоких $T \gg \hbar\omega_j/k$ $\operatorname{th}\theta_j \to \hbar\omega_j/2kT \ll 1$. Таким образом, критерий применимости кондоновского приближения и степень соответствующего аппроксимирующего полинома определяются также температурой.

В качестве примера рассмотрим нулевые моменты спектров $\Omega^0_{\alpha,\varphi}$, определяющие такие важные характеристики излучающих центров, как τ_φ и τ_α — естественную длительность возбужденного состояния и длительность, определяемую по интегралу абсорбции, соответственно [17]: $\Omega^0_\alpha / \Omega^0_\varphi = \tau_\varphi / \tau_\alpha$. Вычисляя интегралы (12) методом Лапласа [18], получаем

$$\overline{\Omega^0_{\alpha,\varphi}} = \left\langle \left| \mu\left(\mp \frac{\mathbf{d}}{2}\right)\right|^2 \right\rangle + O\left(\frac{1}{\lambda}\right), \tag{15}$$

где $O\left(\frac{1}{\lambda}\right) \sim \frac{1}{\lambda}$, $\lambda \sim \lambda_j = \operatorname{th}\theta_j \frac{a^2}{Q_{j0}^2}$, $Q_{j0} = \sqrt{\hbar / M_j \omega_j}$ — амплитуда нулевых колебаний (в см$^{-1}$), M_j — приведенная масса, a — характерный масштаб изменения величины $|\mu|^2$. Из (15) следует, что с точностью до члена $\sim 1/\lambda$ нулевые моменты Ω^0_α и Ω^0_φ определяются значениями электронных моментов переходов $\mathbf{D}_{ba}$ в точках равновесной конфигурации основного и возбужденного электронных состояний соответственно.

Вычислим с помощью (9) и (10) функции формы линии, ограничиваясь рассмотрением членов не выше второго порядка в разложении электронного матричного элемента дипольного момента перехода по ядерным координатам

$$\mathbf{D}_{ab}(\mathbf{Q}) = \mathbf{D}^{(0)}_{ab} + \sum_j \mathbf{D}^{(1)}_{ab(j)} Q_j + \sum_{jj'} \mathbf{D}^{(2)}_{ab(jj')} Q_j Q_{j'}.$$

Имеем

$$\begin{aligned} F_{\alpha,\varphi}(\omega) = {} & \exp\Bigl(-\sum_j S_j \operatorname{cth}\theta_j\Bigr) \sum_{\{n_j=-\infty\}}^{\infty} \delta\Bigl(\omega-\omega_{ba} \mp \sum_j n_j\omega_j\Bigr) \times \\ & \times \Biggl\{\Biggl\langle \Biggl| \mathbf{e}_\nu \Biggl(\mathbf{D}^{(0)}_{ba} \mp \hbar \sum_{j=1}^N \mathbf{D}^{(1)}_{ba(j)} \frac{n_j}{\omega_j d_j}\Biggr)\Biggr|^2\Biggr\rangle + \\ & + \operatorname{Re}\Biggl\langle (\mathbf{e}_\nu \mathbf{D}^{(0)}_{ba}) \sum_{j=1}^N \frac{\hbar}{\omega_j}\Biggl[(\mathbf{e}^*_\nu \mathbf{D}^{(2)}_{ab(jj)})\Biggl(\operatorname{cth}\theta_j + \frac{n_j}{S_j}(n_j-1) - \frac{I_{n_j+1}(S_j/\operatorname{sh}\theta_j)}{\operatorname{sh}\theta_j I_{n_j}(S_j/\operatorname{sh}\theta_j)}\Biggr) + \\ & + 2\hbar \sideset{}{'}\sum_{j'\neq j} (\mathbf{e}^*_\nu \mathbf{D}^{(2)}_{ab(jj')}) \frac{n_j n'_j}{d_j d_{j'} \omega_{j'}}\Biggr]\Biggr\rangle\Biggr\} \prod_j I_{n_j}\Biggl(\frac{S_j}{\operatorname{sh}\theta_j}\Biggr)\exp(n_j\theta_j). \end{aligned} \tag{16}$$

В (16) учитывались члены не выше первого порядка по $\mathbf{D}^{(2)}_{ab(jj')}$. Отличия (16) от родственных формул [2] обусловлены тем, что в [2] разложение $\mathbf{D}_{ab}(\mathbf{Q})$ в ряд Тейлора велось в окрестности точки равновесной конфигурации основного электронного состояния ($\mathbf{Q}_a$). Из (16) непосредственно видно, что за нарушение зеркальной симметрии спектров α и φ ответственны линейные по ядерным координатам члены в разложении электронного момента перехода. Квадратичные члены в принятом приближении не нарушают симметрии. Переходя от (16) к спектрам селективной энергии, которые, по определению, равны $E_c^{\alpha,\varphi}(\omega) = -\dfrac{1}{F_{\alpha,\varphi}(\omega)}\dfrac{\partial}{\partial\beta}F_{\alpha,\varphi}(\omega)$ [13, 14], в пренебрежении членами с $\mathbf{D}^{(2)}_{ab(jj')}$ для разрешенного по симметрии перехода ($\mathbf{D}^{(0)}_{ba} \neq 0$) получаем [2]

$$\begin{aligned} E_c^{\alpha,\varphi}\Bigl(\omega = \omega_{ba} \pm \sum_j n_j\omega_j\Bigr) = \sum_j \frac{\hbar\omega_j}{2}\Biggl\{\frac{S_j}{\operatorname{sh}^2\theta_j}\Biggl[\operatorname{ch}\theta_j \frac{I_{|n_j|+1}(S_j/\operatorname{sh}\theta_j)}{I_{|n_j|}(S_j/\operatorname{sh}\theta_j)} - 1\Biggr] + \\ + |n_j| \operatorname{cth}\theta_j - n_j\Biggr\}. \end{aligned} \tag{17}$$

В последнее соотношение не входят параметры некондоновости. Таким образом, линейные по ядерным координатам члены, которые, вообще говоря, существенно изменяют форму спектров поглощения и люминесценции по сравнению с кондоновским случаем, не оказывают влияния на селективную энергию в случае разрешенных переходов. [3] В пределе высоких температур $\hbar\omega_j \gg 2kT$ зависимость $E_c^{\alpha,\varphi}(\omega)$, определяемая (17), описывается параболой с значением в минимуме, равным

$$E_c^{\alpha,\varphi}(\omega_{\min}) = -kT/2,$$

$$E_c^{\alpha,\varphi}(\omega) = -\frac{kT}{2} + \frac{\hbar\Bigl[\omega - \Bigl(\omega_{ba} \pm \sum_j S_j\omega_j\Bigr)\Bigr]^2}{4\sum_j S_j\omega_j}. \tag{18}$$

Для случая запрещенного по симметрии перехода ($\mathbf{D}^{(0)}_{ba} = 0$), который индуцируется неполносимметричным колебанием ω_i ($S_i = 0$), из (16) получаем

[2] Формула (17) для $E_c^{\varphi}(\omega)$ справедлива при условии, что люминесценция является равновесной.

[3] Строго говоря, этот вывод справедлив в отсутствие перекрывания линий, образованных различными наборами колебательных квантов.

Для рассмотренного выше случая запрещенного по симметрии перехода, так же как и в предыдущем случае, можно получить

$$F_{\alpha,\varphi}(\omega) = \langle |\mathbf{e}_\nu \mathbf{D}^{(1)}_{ba(i)}|^2 \rangle \frac{\hbar}{2\omega_i} \exp(-S_l \operatorname{cth}\theta_l) \sum_{n_l=-\infty}^{\infty} I_{n_l}\left(\frac{S_l}{\operatorname{sh}\theta_l}\right) \exp(n_l\theta_l) \times$$
$$\times \left[(1-\exp(-2\theta_i))^{-1} \tilde{F}^{\alpha,\varphi}_{n_l}(\omega \mp \omega_i) + (\exp(2\theta_i) - 1)^{-1} \tilde{F}^{\alpha,\varphi}_{n_l}(\omega \pm \omega_i)\right], \qquad (27)$$

где $\tilde{F}^{\alpha,\varphi}_{n_l}(\omega \mp \omega_i)$ определяются выражениями, аналогичными (26), с той лишь разницей, что ω следует заменить величиной $\omega \mp \omega_i$ и вместо $C_{\alpha,\varphi}$, $D_{\alpha,\varphi}$, $\bar{\omega}^{\alpha,\varphi}_{n_l}$ и $B_{\alpha,\varphi}$ использовать параметры

$$\left.\begin{aligned} &\tilde{C}_{\alpha,\varphi} = \pm \frac{1}{3!} \sum_m \omega_m^3 S_m, \quad \tilde{D} = \frac{1}{4!} \sum_m \omega_m^4 S_m \operatorname{cth}\theta_m, \\ &\tilde{\omega}^{\alpha,\varphi}_{n_l} = \omega_{ba} \pm n_l\omega_l \pm \sum_m \omega_m \tilde{S}_m \quad \text{и} \quad \tilde{B} = \frac{1}{2} \sum_m \omega_m^2 S_m \operatorname{cth}\theta_m \end{aligned}\right\} \qquad (28)$$

соответственно.

Рассмотрим усложненный вариант обсуждаемой модели, учтя дисперсию колебаний ω_l. Предположим, что закон дисперсии этих колебаний гауссов, т. е. $\sum_l S_l \exp(\pm i\omega_l t) = \frac{\bar{S}_l}{\sqrt{2\pi\sigma_2}} \int d\omega_l \exp\left[-\frac{(\omega_l - \bar{\omega}_l)^2}{2\sigma_2} \pm i\omega_l t\right]$.

Выбранный закон дисперсии качественно правильно описывает распределение частот колебаний $\{\omega_l\}$ в реальных молекулах. Так, например, в молекуле антрацена имеется несколько высокочастотных полносимметричных колебаний, центрированных около частоты 1400 см$^{-1}$ [22]. В результате вычислений при тех же предположениях относительно колебаний $\{\omega_m\}$, что и выше, для случая запрещенного по симметрии перехода имеем

$$F_{\alpha,\varphi}(\omega) = \langle |\mathbf{e}_\nu \mathbf{D}^{(1)}_{ba(i)}|^2 \rangle \frac{\hbar}{2\omega_i} \exp\left(-\sum_l S_l\right) \left[(1-\exp(-2\theta_i))^{-1} \tilde{F}_{\alpha,\varphi}(\omega \mp \omega_i) + \right.$$
$$\left. + (\exp(2\theta_i) - 1)^{-1} \tilde{F}_{\alpha,\varphi}(\omega \pm \omega_i)\right], \qquad (29)$$

где

$$\tilde{F}_{\alpha,\varphi}(\Omega) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\bar{S}_l^n}{n!} \frac{1}{2\sqrt{\pi B_n}} \exp\left[-\frac{3\tilde{C}_{\alpha,\varphi}(\Omega - \bar{\omega}^{\alpha,\varphi}_n)}{4B_n^2} - \frac{1}{4B_n}\left(1 + \frac{3\tilde{D}}{B_n^2}\right)(\Omega - \bar{\omega}^{\alpha,\varphi}_n)^2 + \right.$$
$$\left. + \frac{\tilde{C}_{\alpha,\varphi}}{8B_n^3}(\Omega - \bar{\omega}^{\alpha,\varphi}_n)^3 + \frac{\tilde{D}}{16B_n^4}(\Omega - \bar{\omega}^{\alpha,\varphi}_n)^4\right], \qquad (30)$$

$\bar{\omega}^{\alpha,\varphi}_n = \omega_{ba} \pm n\bar{\omega}_l \pm \sum_m S_m\omega_m$, $B_n = \frac{1}{2}\left(n\sigma_2 + \sum_m S_m\omega_m^2 \operatorname{cth}\theta_m\right)$. При выводе (29), (30) полагалось $\hbar\omega_l \gg kT$, что на практике реализуется довольно часто, так как $\omega_l \sim 1000$—1500 см$^{-1}$. Обобщение модели, включающей дисперсию частот колебаний $\{\omega_l\}$ на случай разрешенного по симметрии перехода (в кондоновском приближении), достигается непосредственно

$$F_{\alpha,\varphi}(\Omega) = \langle |\mathbf{e}_\nu \mathbf{D}^{(0)}_{ba}|^2 \rangle \exp\left(-\sum_l S_l\right) \tilde{F}_{\alpha,\varphi}(\Omega). \qquad (31)$$

Из (30) видно, что полуширины членов прогрессии по высокочастотным колебаниям $\{\omega_l\}$ монотонно увеличиваются с номером n

$$\delta\Omega_n = 4(B_n \ln 2)^{1/2} = 4\left[\frac{1}{2}\ln 2\left(n\sigma_2 + \sum_m \omega_m^2 S_m \operatorname{cth}\theta_m\right)\right]^{1/2}.$$

Качественно такая зависимость наблюдалась в экспериментальных спектрах паров антрацена [13]. В отсутствие уширения низкочастотными колебаниями $\{\omega_m\}$ отдельные вибронные компоненты представляются гауссовыми кривыми с полуширинами, изменяющимися как $\sqrt{n}$.

Дальнейшие приложения полученных результатов к исследованию спектров сложных молекул будут даны в отдельной публикации.

Литература

[1] М. Борн, Хуан-Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. ИЛ, М., 1958.

[2] К. К. Ребане. Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов. «Наука», М., 1968; Р. А. Авармаа, К. К. Ребане, В. В. Хижняков. Тр. ИФА АН ЭССР, вып. 29, 76, 1964.

[3] К. К. Ребане, А. П. Пурга, О. И. Сильд, В. В. Хижняков. Тр. ИФА АН ЭССР, вып. 14, 48, 1961.

[4] Ю. Е. Перлин, Б. С. Цукерблат. Эффекты электронно-колебательного взаимодействия в оптических спектрах парамагнитных ионов. «Штиинца», Кишинев, 1974; С. И. Пекар, Ю. Е. Перлин. Phys. Stat. Sol., *6*, 615, 1964.

[5] D. P. Graig, G. J. Small. J. Chem. Phys., *50*, 3827, 1969.

[6] C. O. Hill, S. H. Lin. Trans. Farad. Soc., *67*, 2833, 1971.

[7] Т. Н. Болотникова, О. Ф. Ельникова. Опт. и спектр., *36*, 292, 1974; *36*, 895, 1974.

[8] И. С. Осадько. ФТТ, *17*, 3180, 1975; Усп. физ. наук, *128*, 31, 1979.

[9] А. Р. Чигирев. Опт. и спектр., *46*, 683, 1979; *46*, 1026, 1979.

[10] А. Ф. Лубченко. Опт. и спектр., *2*, 439, 1957; И. С. Осадько. Опт. и спектр., *34*, 259, 1972; Е. А. Гастилович, К. В. Цхай, Д. Н. Шигорин. ДАН СССР, *236*, 657, 1977.

[11] R. Kubo, I. Toyozawa. Progr. Theor. Phys., *13*, 160, 1955; Проблемы физики полупроводников, 442. ИЛ, М., 1957.

[12] Ю. Е. Перлин,. Усп. физ. наук, *80*, 553, 1963; H. I. G. Meyer. Physica, *21*, 253, 1955.

[13] Н. А. Борисевич. Возбужденные состояния сложных молекул в газовой фазе. «Наука и техника», Минск, 1967.

[14] В. А. Толкачев, Н. А. Борисевич. Опт. и спектр., *18* 388, 1965.

[15] Р. Фейнман. Статистическая механика. «Мир», М., 1978.

[16] А. Анго. Математика для электро- и радиоинженеров. «Наука», М., 1965.

[17] B. S. Neporent. Pure and Appl. Chem., *37*, 111, 1974.

[18] А. Г. Свешников, А. Н. Тихонов. Теория функций комплексной переменной. «Наука», М., 1967.

[19] М. Д. Франк-Каменецкий, А. В. Лукашин. Усп. физ. наук, *116*, 193, 1975.

[20] Б. Д. Файнберг, Б. С. Непорент. Тез. докл. XXVI Всесоюзн. совещ. по люминесценции, Самарканд, 40. 1979; Опт. и спектр., *48*, 712, 1980; Изв. АН СССР, сер. физич., *44*, 799, 1980.

[21] М. А. Кривоглаз, С. И. Пекар. Тр. ИФ АН УССР, *4*, 38, 1953.

[22] В. П. Крайнов. Опт. и спектр., *16*, 984, 1964.

Поступило в Редакцию 10 апреля 1980 г.