

**ПРИБЛИЖЕННЫЙ УЧЕТ НЕАДИАБАТИЧНОСТИ  
ПРИ РАСЧЕТЕ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ЛИНИЙ  
КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ВИБРОННЫХ СПЕКТРОВ  
МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ**

М. В. Приютов

Исследован вопрос о влиянии нарушения адиабатического приближения на вероятности электронно-колебательных переходов в приближении Герцберга—Теллера. Получена расчетная формула для матричного элемента дипольного момента электронно-колебательного перехода с поглощением электромагнитного излучения, приближенно учитывающая неадиабатичность. Полученная формула не содержит параметров, характеризующих колебания молекулы в промежуточных электронных состояниях, что позволяет применить ее для количественных расчетов интенсивностей в вибронных спектрах многоатомных молекул. Обсужден частный случай поглощения света плоской молекулой, находящейся в основном бесколебательном состоянии.

Теория интенсивностей электронно-колебательных спектров многоатомных молекул, построенная в рамках адиабатического приближения на основе последовательного учета эффекта Герцберга—Теллера и «перепутывания» нормальных координат комбинирующих электронных состояний молекулы, хорошо объясняет закономерности в вибронных спектрах. Эта теория дает правила отбора, объясняет появление «запрещенных» линий в спектрах поглощения и люминесценции и в ряде случаев дает хорошее количественное согласие результатов расчета с экспериментальными данными [1-4]. Однако при расчете распределения интенсивности в спектрах низкосимметричных молекул, например толуола [3] и моногалогидозамещенных бензолов [5], для некоторых вибронных линий наблюдается существенное расхождение результатов расчета и эксперимента. Это, по-видимому, объясняется тем, что в низкосимметричных системах ввиду близости возбужденных электронных состояний одинаковой симметрии не выполняется критерий адиабатического приближения.

Вопрос об учете неадиабатичности в теории эффекта Герцберга—Теллера неоднократно обсуждался в литературе [6-10]. Однако полученные в этих работах формулы неудобны для анализа и практически непригодны для конкретных расчетов, поскольку они содержат колебательные характеристики всех электронных состояний. В настоящей работе принята попытка получить сравнительно простые приближенные формулы, пригодные для расчета распределения интенсивности в электронно-колебательных спектрах молекул с учетом неадиабатичности.

Уравнение Шредингера для молекулы имеет вид

$$[\hat{H}_e(r, R) + \hat{T}_R + U(R)] \Psi(r, R) = \varepsilon \Psi(r, R), \quad (1)$$

где  $\hat{T}_R$  — оператор кинетической энергии ядер,  $U(R)$  — потенциальная энергия ядер,

$$\hat{H}_e(r, R) = \hat{T}_r + U(r) + V(r, R) \quad (2)$$

гамильтониан электронной подсистемы,  $V(r, R)$  — энергия взаимодействия электронов и ядер.

Ограничиваясь гармоническим приближением, введем в каждом электронном состоянии нормальные координаты  $Q^{(n)}$ . Решение уравнения (1) ищется в виде разложения по собственным функциям гамильтониана (2)  $\psi_n(r, Q^{(n)})$

$$\Psi(r, Q) = \sum_n \varphi_n(Q^{(n)}) \psi_n(r, Q^{(n)}). \quad (3)$$

Коэффициенты  $\varphi_n(Q^{(n)})$  являются решениями системы уравнений

$$[\hat{T}_Q + U(Q) + E_m(Q^{(m)}) - \varepsilon] \varphi_m(Q^{(m)}) = \sum_n \mathcal{L}_{mn} \varphi_n(Q^{(n)}), \quad (4)$$

адекватной исходному уравнению (1). Здесь  $E_m(Q^{(m)})$  — собственное значение гамильтониана (2), т. е. энергия электронной подсистемы в  $m$ -том состоянии, а

$$\mathcal{L}_{mn} = \frac{\hbar^2}{M} \sum_x \left[ \int \psi_m^*(r, Q^{(m)}) \frac{\partial}{\partial Q_x^{(m)}} \psi_n(r, Q^{(n)}) dr \frac{\partial}{\partial Q_x^{(n)}} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \int \psi_m^*(r, Q^{(m)}) \frac{\partial^2}{\partial Q_x^{(m)2}} \psi_n(r, Q^{(n)}) dr \right] \quad (5)$$

оператор, действующий в ядерной подсистеме, называемый оператором неадиабатичности,  $x$  — номер нормальной координаты.

В адиабатическом приближении полагается  $\mathcal{L}_{mn} = 0$ . Тогда система (4) разбивается на уравнения Шредингера для отдельных осцилляторов. В этом приближении функция (3) принимает вид

$$\Psi_{m, v_m}^{(0)}(r, Q) = \psi_m(r, Q^{(m)}) \varphi_{m, v_m}^{(0)}(Q^{(m)}), \quad (6)$$

где

$$\varphi_{m, v_m}^{(0)}(Q^{(m)}) = |v_m\rangle = \prod_x |v_{m, x}\rangle \quad (7)$$

колебательная волновая функция адиабатического приближения,  $v_{m, x}$  — колебательное квантовое число осциллятора с номером  $x$  в  $m$ -ном электронном состоянии.

В первом порядке теории возмущений по оператору  $\mathcal{L}_{nm}$  коэффициент  $\varphi_n(Q^{(n)})$  выражается в виде разложения по колебательным функциям адиабатического приближения  $|v_n\rangle$

$$\varphi_n(Q^{(n)}) = \delta_{mn} |v_n\rangle + \sum_{v_n} \frac{\langle v_n | \mathcal{L}_{nm} | v_m \rangle | v_n \rangle}{\varepsilon_{v_n} - \varepsilon_{v_m}}, \quad (8)$$

где

$$\varepsilon_{v_n} = E_n(Q^{(n)}) + \sum_x \hbar \omega_x^{(n)} \left( v_{nx} + \frac{1}{2} \right). \quad (9)$$

Здесь  $\omega_x^{(n)}$  — частота нормального колебания в  $n$ -ном электронном состоянии.

На этом этапе пренебрегаем «перепутыванием» нормальных координат т. е. считаем, что оператор неадиабатичности диагонален. Такое приближение оправдано тем, что недиагональные элементы этого оператора пропорциональны квадрату недиагональных элементов матриц поворота нормальных координат, которые  $\ll 1$ , в то время как диагональные элементы этих матриц  $\approx 1$ .

Подставляя (8) в (3), получаем неадиабатическую волновую функцию вибронного состояния

$$\Psi_{m, v_m}(r, Q) = |m, v_m\rangle = \psi_m(r, Q^{(m)}) |m\rangle + \\ + \sum_{n \neq m} \sum_{v_n} \frac{\langle v_n | \mathcal{L}_{nm} | v_m \rangle}{\varepsilon_{v_n} - \varepsilon_{v_m}} \psi_n(r, Q^{(n)}) |v_n\rangle. \quad (10)$$

Собственная функция гамильтониана (2) в первом порядке теории возмущений имеет вид

$$\psi_n(r, Q^{(n)}) = |n\rangle + \sum_{s \neq n} \sum_x \frac{\langle n | A_x^{(n)} | s \rangle Q_x^{(n)} |n\rangle}{\epsilon_n^{(0)} - \epsilon_s^{(0)}}, \quad (11)$$

где

$$A_x^{(n)}(r) = \left( \frac{\partial V(r, Q^{(n)})}{\partial Q_x^{(n)}} \right)_{Q_x^{(n)}=0} \quad (12)$$

оператор электронно-колебательного взаимодействия, а  $|n\rangle$  и  $\epsilon_n^{(0)}$  — волновые функции и энергии состояний электронной подсистемы в поле неподвижных ядер, находящихся в равновесных положениях.

Подставляя функции (11) в формулу (5) и пренебрегая членами второго порядка малости, получаем выражение для оператора неадиабатичности

$$\mathcal{D}_{nm} = \frac{\hbar^2}{M} \sum_x \frac{\langle m | A_x^{(m)} | n \rangle}{\epsilon_m^{(0)} - \epsilon_n^{(0)}} \frac{\partial}{\partial Q_x^{(m)}}. \quad (13)$$

Подставляя теперь (7), (11), (13) в формулу (10), получаем окончательное выражение для неадиабатической волновой функции

$$\begin{aligned} |m, v_m\rangle = & |m\rangle \prod_x |v_{mx}\rangle + \sum_{n \neq m} \sum_\lambda \frac{\langle m | A_\lambda^{(m)} | n \rangle}{\epsilon_m^{(0)} - \epsilon_n^{(0)}} |n\rangle \left[ Q_\lambda^{(m)} |v_{m\lambda}\rangle \prod_{x \neq \lambda} |v_{mx}\rangle + \right. \\ & \left. + \frac{\hbar^2}{M} \sum_{v_{n\lambda}} \frac{\langle n_{n\lambda} | \frac{\partial}{\partial Q_\lambda^{(m)}} | v_{m\lambda} \rangle}{\epsilon_{v_n} - \epsilon_{v_m}} |v_{n\lambda}\rangle \prod_{x \neq \lambda} \langle v_{nx} | v_{mx} \rangle |v_{nx}\rangle \right]. \quad (14) \end{aligned}$$

Вероятность электронно-колебательного перехода  $i, v_i \rightarrow f, v_f$  определяется квадратом матричного элемента дипольного момента. Рассмотрим этот матричный элемент для перехода с поглощением излучения из основного состояния. В этом случае, поскольку основное состояние отделено от других синглетных состояний значительной энергетической щелью, можно пренебречь вибранным смешиванием этого состояния с возбужденными. Тогда волновая функция начального, т. е. основного состояния имеет вид

$$|i, v_i\rangle = |i\rangle \prod_x |v_{ix}\rangle. \quad (15)$$

Волновая функция конечного состояния определяется формулой (14). Вычисляя матричный элемент дипольного момента, находим

$$\begin{aligned} \langle f, v_f | \mathbf{P} | i, v_i \rangle = & \langle f | \mathbf{P} | i \rangle \prod_x \langle v_{fx} | v_{ix} \rangle + \sum_{n \neq f} \sum_\lambda \frac{\langle f | A_\lambda^{(f)} | n \rangle \langle n | \mathbf{P} | i \rangle}{\epsilon_f^{(0)} - \epsilon_n^{(0)}} \times \\ & \times \left[ \langle v_{f\lambda} | Q_\lambda^{(f)} | v_{i\lambda} \rangle \prod_{x \neq \lambda} \langle v_{fx} | v_{ix} \rangle + \sum_{v_{n\lambda}} \sum_{v_{nx}} \frac{\langle v_{n\lambda} | \frac{\partial}{\partial Q_\lambda^{(f)}} | v_{f\lambda} \rangle}{\epsilon_{v_n} - \epsilon_{v_f}} \times \right. \\ & \left. \times \langle v_{n\lambda} | v_{i\lambda} \rangle \prod_{x \neq \lambda} \langle v_{fx} | v_{nx} \rangle \langle v_{nx} | v_{ix} \rangle \right]. \quad (16) \end{aligned}$$

Первый член в (16) совпадает с формулой, полученной в кондонском приближении, второй член (если раскрыть скобки) описывает эффект Герцберга—Теллера без учета неадиабатичности, а третий представляет собой поправку за счет неадиабатичности.

Нетрудно убедиться, что этот член обладает теми же свойствами симметрии, что и член, описывающий эффект Герцберга—Теллера, следовательно, неадиабатичность не изменяет правил отбора и не ведет к по-

явлению новых линий в спектре, а лишь изменяет величину интенсивности линии по сравнению с адиабатической теорией эффекта Герцберга—Теллера.

Формула (16) содержит суммирование по колебательным состояниям всех электронных состояний. Для того чтобы иметь возможность количественно оценить вклад неадиабатичности, следует исключить это суммирование. Это можно сделать, используя прием, впервые примененный в работе [11]. Выполним сначала суммирование по колебательным квантовым числам всех нормальных колебаний, кроме колебания номера  $\lambda$ , т. е. колебания, осуществляющего электронно-колебательное смешивание состояний.

В дальнейшем будем пренебрегать различием нулевых энергий колебаний в различных электронных состояниях, т. е. положим

$$\begin{aligned} \varepsilon_{v_n} - \varepsilon_{v_f} &= \varepsilon_n^{(0)} - \varepsilon_f^{(0)} + \sum_x \hbar \left[ \omega_x^{(n)} \left( v_{nx} + \frac{1}{2} \right) - \omega_x^{(f)} \left( v_{fx} + \frac{1}{2} \right) \right] \approx \\ &\approx \varepsilon_n^{(0)} - \varepsilon_f^{(0)} + \sum_x \hbar \left( \omega_x^{(n)} v_{nx} - \omega_x^{(f)} v_{fx} \right). \end{aligned} \quad (17)$$

Введем обозначение

$$\omega E_\lambda = \varepsilon_n^{(0)} - \varepsilon_f^{(0)} + \hbar \left( \omega_\lambda^{(n)} v_{n\lambda} - \omega_\lambda^{(f)} v_{f\lambda} \right). \quad (18)$$

Тогда

$$\varepsilon_{v_n} - \varepsilon_{v_f} = \Delta E_\lambda + E(v_{nx}) - E(v_{fx}), \quad (19)$$

где

$$E(v_{nx}) = \sum_{x \neq \lambda} \hbar \omega_x^{(n)} v_{nx}. \quad (20)$$

Энергию, определяемую формулой (20), можно рассматривать как собственное значение модифицированного колебательного гамильтониана

$$\hat{H}'_n(Q^{(n)}) = \sum_{x \neq \lambda} \left[ -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial Q_x^{(n)2}} + \frac{M \omega_x^{(n)2} Q_x^{(n)2}}{2} - \frac{\hbar \omega_x^{(n)}}{2} \right]. \quad (21)$$

Вводя некоторую среднюю энергию  $\bar{E}$ , которая будет определена ниже, преобразуем выражение

$$\frac{1}{\varepsilon_{v_n} - \varepsilon_{v_f}} = \frac{1}{\Delta E_\lambda + \bar{E} - E(v_{fx})} \frac{1}{1 - \left( \frac{\bar{E} - E(v_{nx})}{\Delta E_\lambda + \bar{E} - E(v_{nx})} \right)}. \quad (22)$$

Второй множитель в правой части (22) представляет собой сумму бесконечно убывающей геометрической прогрессии. Поэтому (22) можно представить в виде

$$\frac{1}{\varepsilon_{v_n} - \varepsilon_{v_f}} = \frac{1}{\Delta E_\lambda + \bar{E} - E(v_{fx})} \sum_{N=0}^{\infty} \left( \frac{\bar{E} - E(v_{nx})}{\Delta E_\lambda + \bar{E} - E(v_{fx})} \right)^N. \quad (23)$$

Преобразуем теперь сумму, входящую в (16),

$$\begin{aligned} & \sum_{v_{nx}} \frac{\prod_{x \neq \lambda} \langle v_{fx} | v_{nx} \rangle \langle v_{nx} | v_{ix} \rangle}{\varepsilon_{v_n} - \varepsilon_{v_f}} = \\ &= \sum_{v_{nx}} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\prod_{x \neq \lambda} \langle v_{fx} | v_{nx} \rangle \langle v_{nx} | v_{ix} \rangle (\bar{E} - E(v_{nx}))^N}{(\Delta E_\lambda + \bar{E} - E(v_{fx}))^{N+1}} = \\ &= \sum_{v_{nx}} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\prod_{x \neq \lambda} \langle v_{fx} | (\bar{E} - \hat{H}'_n(Q^n))^N | v_{nx} \rangle \langle v_{nx} | v_{ix} \rangle}{(\Delta E_\lambda + \bar{E} - E(v_{fx}))^{N+1}}. \end{aligned} \quad (24)$$

Выберем  $\bar{E}$  таким образом, чтобы член в (24), соответствующий  $N=1$ , обращался в нуль, а остальными будем пренебрегать. Тогда (24) приводится к виду

$$\sum_{v_{nx}} \frac{\prod_{x \neq \lambda} \langle v_{fx} | v_{nx} \rangle \langle v_{nx} | v_{ix} \rangle}{\varepsilon_{v_n} - \varepsilon_{v_f}} = \frac{\prod_{x \neq \lambda} \langle v_{fx} | v_{ix} \rangle}{\Delta E_\lambda + \bar{E} - E(v_{fx})}. \quad (25)$$

Из условия равенства нулю члена с  $N=1$

$$\sum_{v_{nx}} \frac{\prod_{x \neq \lambda} \langle v_{fx} | \bar{E} - \hat{H}_n^{(Q^{(n)})} | v_{nx} \rangle \langle v_{nx} | v_{ix} \rangle}{(\Delta E_\lambda + \bar{E} - E(v_{fx}))^2} = 0, \quad (26)$$

с учетом (22) и (23) получаем формулу для средней энергии

$$\bar{E} = \frac{\sum_{x \neq \lambda} \sum_{v_{nx}} v_{nx} \hbar \omega_x^{(n)} \prod_{x \neq \lambda} \langle v_{fx} | v_{nx} \rangle \langle v_{nx} | v_{ix} \rangle}{\prod_{x \neq \lambda} \langle v_{fx} | v_{ix} \rangle}. \quad (27)$$

Выполнив аналогичным образом суммирование по  $v_{n\lambda}$ , преобразуем (16) к виду

$$\begin{aligned} \langle f, v_f | \mathbf{P} | i, v_i \rangle &= \langle f | \mathbf{P} | i \rangle \prod_x \langle v_{fx} | v_{ix} \rangle + \\ &+ \sum_{n \neq f} \sum_\lambda \frac{\langle f | A_\lambda^{(f)} | n \rangle \langle n | \mathbf{P} | i \rangle}{\varepsilon_f^{(0)} - \varepsilon_n^{(0)}} \left[ \langle v_{f\lambda} | Q_\lambda^{(f)} | v_{i\lambda} \rangle + \right. \\ &\left. + \frac{\hbar^2}{M \Delta \varepsilon_n} \left\langle v_{i\lambda} \left| \frac{\partial}{\partial Q_\lambda^{(f)}} \right| v_{f\lambda} \right\rangle \right] \prod_{x \neq \lambda} \langle v_{fx} | v_{ix} \rangle, \end{aligned} \quad (28)$$

где

$$\Delta \varepsilon_n = \varepsilon_n^{(0)} - \varepsilon_f^{(0)} + \bar{E} + E_\lambda - \sum_x \hbar v_{fx} \omega_x^{(f)}, \quad (29)$$

а

$$\bar{E}_\lambda = \frac{\sum_{v_{n\lambda}} \hbar v_{n\lambda} \omega_\lambda^{(n)} \langle v_{i\lambda} | v_{n\lambda} \rangle \left\langle v_{n\lambda} \left| \frac{\partial}{\partial Q_\lambda^{(f)}} \right| v_{f\lambda} \right\rangle}{\left\langle v_{i\lambda} \left| \frac{\partial}{\partial Q_\lambda^{(f)}} \right| v_{f\lambda} \right\rangle}. \quad (30)$$

Воспользуемся известными рекуррентными соотношениями для волновых функций гармонического осциллятора

$$Q_\lambda^{(f)} | v_{f\lambda} \rangle = Q_{0\lambda}^{(f)} \left[ \sqrt{\frac{v_{f\lambda} + 1}{2}} | v_{f\lambda} + 1 \rangle + \sqrt{\frac{v_{f\lambda}}{2}} | v_{f\lambda} - 1 \rangle \right], \quad (31)$$

$$\frac{\partial}{\partial Q_\lambda^{(f)}} | v_{f\lambda} \rangle = \frac{1}{Q_{0\lambda}^{(f)}} \left[ \sqrt{\frac{v_{f\lambda}}{2}} | v_{f\lambda} - 1 \rangle - \sqrt{\frac{v_{f\lambda} + 1}{2}} | v_{f\lambda} + 1 \rangle \right], \quad (32)$$

где

$$Q_{0\lambda}^{(f)} = \sqrt{\hbar / M \omega_\lambda^{(f)}} \quad (33)$$

нулевая амплитуда колебания.

Подставляя (31), (32), (33) в (28), получаем

$$\begin{aligned} \langle f, v_f | \mathbf{P} | i, v_i \rangle &= \langle f | \mathbf{P} | i \rangle \prod_x \langle v_{fx} | v_{ix} \rangle + \\ &+ \sum_{n \neq f} \sum_\lambda \frac{\langle f | A_\lambda^{(f)} | n \rangle \langle n | \mathbf{P} | i \rangle}{\varepsilon_f^{(0)} - \varepsilon_n^{(0)}} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_\lambda^{(f)}}} \left[ \sqrt{v_{f\lambda} + 1} \left( 1 - \frac{\hbar \omega_\lambda^{(f)}}{\Delta \varepsilon_n} \right) \langle v_{f\lambda} + 1 | v_{i\lambda} \rangle + \right. \\ &\left. + \sqrt{v_{f\lambda}} \left( 1 + \frac{\hbar \omega_\lambda^{(f)}}{\Delta \varepsilon_n} \right) \langle v_{f\lambda} - 1 | v_{i\lambda} \rangle \right] \prod_{x \neq \lambda} \langle v_{fx} | v_{ix} \rangle. \end{aligned} \quad (34)$$

В силу большой абсолютной величины разности  $\varepsilon_f^{(0)} - \varepsilon_n^{(0)}$  для высоко возбужденных состояний основной вклад в (34) вносят возбужденные электронные состояния, энергия которых близка к энергии конечного состояния. Предположим, что формы потенциальных поверхностей этих состояний близки к форме потенциальной поверхности конечного состояния. Это означает

$$\omega_x^{(n)} \approx \omega_x^{(f)}; \quad \langle v_{nx} | v_{fx} \rangle \approx \delta v_{nx} v_{fx}. \quad (35)$$

Подставляя (35) в (27) и (30), с использованием (32) получаем следующие приближенные выражения для средних энергий:

$$\bar{E} = \left| \sum_{x \neq \lambda} \hbar \omega_x^{(f)} v_{fx} \right. \quad (36)$$

$$\bar{E}_\lambda = \hbar \omega_\lambda^{(f)} (v_{f\lambda} - \bar{v}_\lambda), \quad (37)$$

где

$$\bar{v}_\lambda = \frac{\sqrt{v_{f\lambda}} \langle v_{f\lambda} - 1 | v_{i\lambda} \rangle + \sqrt{v_{f\lambda} + 1} \langle v_{f\lambda} + 1 | v_{i\lambda} \rangle}{\sqrt{v_{f\lambda}} \langle v_{f\lambda} - 1 | v_{i\lambda} \rangle - \sqrt{v_{f\lambda} + 1} \langle v_{f\lambda} + 1 | v_{i\lambda} \rangle} \quad (38)$$

«среднее» квантовое число.

Подставив (36) и (37) в (29), находим

$$\Delta \varepsilon_n = \varepsilon_n^{(0)} - \varepsilon_f^{(0)} - \hbar \omega_\lambda^{(f)} \bar{v}_\lambda. \quad (39)$$

Таким образом, по формулам (34), (38) и (39) можно рассчитать матричный элемент дипольного момента для электронно-колебательного перехода и, следовательно, интенсивность линии колебательной структуры спектра поглощения. Аналогично могут быть получены формулы, описывающие спектр флуоресценции. Такой расчет не требует никакой дополнительной информации по сравнению с расчетом по адиабатической теории эффекта Герцберга—Теллера. Если в формуле (34) пренебречь неадиабатическим фактором  $\hbar \omega_\lambda^{(f)} / \Delta E_n$ , то получим известную формулу адиабатической теории Герцберга—Теллера. Такое пренебрежение оправдано в случае перехода на низкие колебательные подуровни электронного состояния, далеко отстоящего от других возбужденных электронных состояний соответствующей симметрии. Если же разность  $\varepsilon_n^{(0)} - \varepsilon_f^{(0)} \ll 1$  эВ, то неадиабатический фактор существенно отличен от нуля для колебаний с частотой порядка  $1000 \text{ см}^{-1}$ .

В заключение рассмотрим важный частный случай поглощения света плоской молекулой, находящейся на нулевом колебательном уровне основного электронного состояния. Пусть чисто электронный переход в первое возбужденное синглетное состояние разрешен с поляризацией вдоль одной из осей молекулы (ось  $OX$ ). За счет эффекта Герцберга—Теллера в спектре появляются линии, поляризованные вдоль другой оси (ось  $OY$ ), индуцированные неполносимметричными колебаниями.

Формула для относительной интенсивности линии, поляризованной вдоль оси  $OX$ , соответствующей возбуждению  $v_{f\lambda}$  квантов одного полносимметричного колебания номера  $\lambda$ , имеет вид

$$i_x(\omega_{0e f\lambda}) = \frac{\omega_{0e f\lambda}}{\omega_{00}} \left( \frac{\langle v_{f\lambda} | 0 \rangle}{\langle 0 | 0 \rangle} + \sum_{n \neq f} B_{nx} \left\{ \frac{\langle f | A_\lambda^{(f)} | n \rangle}{\sqrt{\omega_\lambda^{(f)}}} \left[ \sqrt{v_{f\lambda} + 1} \times \right. \right. \right. \\ \times \left( 1 - \frac{\hbar \omega_\lambda^{(f)}}{\varepsilon_n^{(0)} - \varepsilon_f^{(0)} - \hbar \omega_\lambda^{(f)} \bar{v}_\lambda} \right) \frac{\langle v_{f\lambda} + 1 | 0 \rangle}{\langle 0 | 0 \rangle} + \sqrt{v_{f\lambda}} \left( 1 + \frac{\hbar \omega_\lambda^{(f)}}{\varepsilon_n^{(0)} - \varepsilon_f^{(0)} - \hbar \omega_\lambda^{(f)} \bar{v}_\lambda} \right) \times \\ \left. \left. \times \frac{\langle v_{f\lambda} - 1 | 0 \rangle}{\langle 0 | 0 \rangle} \right] + \sum_{x \neq \lambda} \frac{\langle f | A_x^{(f)} | n \rangle}{\sqrt{\omega_x^{(f)}}} \left( 1 - \frac{\hbar \omega_x^{(f)}}{\varepsilon_n^{(0)} - \varepsilon_f^{(0)} + \hbar \omega_x^{(f)}} \right) \frac{\langle 1_x | 0 \rangle}{\langle 0 | 0 \rangle} \right\}^2,$$

где

$$B_{nx} = \frac{\langle n | P_x | i \rangle}{\langle f | P_x | i \rangle (\epsilon_f^{(0)} - \epsilon_n^{(0)})} \sqrt{\frac{\hbar}{2M}}, \quad (40)$$

$\omega_{0v_{f\lambda}}$  — частота вибронного перехода.

Параметр  $\bar{v}_\lambda$  в рассматриваемом случае для малых квантовых чисел вычисляется по формулам

$$\left. \begin{aligned} v_{f\lambda} = 0, v_{i\lambda} = 0, \bar{v}_\lambda = -1, \\ v_{f\lambda} = 1, v_{i\lambda} = 0, \bar{v}_\lambda = \frac{2 + d_\lambda^2 + 2c_{\lambda\lambda}}{2 - d_\lambda^2 - 2c_{\lambda\lambda}}, \\ v_{f\lambda} = 2, v_{i\lambda} = 0, \bar{v}_\lambda = \frac{4d_\lambda + d_\lambda^3 + 24d_\lambda c_{\lambda\lambda}}{4d_\lambda - d_\lambda^3 - 24d_\lambda c_{\lambda\lambda}}, \end{aligned} \right\} \quad (41)$$

где  $d_\lambda$  и  $c_{\lambda\lambda}$  — введенные в работе [12] параметры, через которые выражаются интегралы Франка—Кондона.

Относительная интенсивность линии, соответствующей возбуждению неполносимметричного колебания, поляризованной вдоль оси  $OY$ , определяется по формуле

$$i_y(\omega_{0v_{f\lambda}}) = \frac{\omega_{0v_{f\lambda}}}{\omega_{00}} \left\{ \sum_{n \neq f} B_{ny} \frac{\langle f | A_x^{(f)} | i \rangle}{\sqrt{\omega_\lambda^{(f)}}} \left[ \sqrt{v_{f\lambda} + 1} \left( 1 - \frac{\hbar\omega_\lambda^{(f)}}{\epsilon_n^{(0)} - \epsilon_f^{(0)} - \hbar\omega_\lambda^{(f)}\bar{v}_\lambda} \right) \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \frac{\langle v_{f\lambda} + 1 | 0 \rangle}{\langle 0 | 0 \rangle} + \sqrt{v_{f\lambda}} \left( 1 + \frac{\hbar\omega_\lambda^{(f)}}{\epsilon_n^{(0)} - \epsilon_f^{(0)} - \hbar\omega_\lambda^{(f)}\bar{v}_\lambda} \right) \frac{\langle v_{f\lambda} - 1 | 0 \rangle}{\langle 0 | 0 \rangle} \right] \right\}^2, \quad (42)$$

где

$$B_{ny} = \frac{\langle n | P_y | i \rangle}{\langle f | P_x | i \rangle (\epsilon_f^{(0)} - \epsilon_n^{(0)})} \sqrt{\frac{\hbar}{2M}}. \quad (43)$$

Выражения для  $\bar{v}_\lambda$  в случае неполносимметричных колебаний можно получить из (41), положив  $d_\lambda = 0$ . Формула (40) содержит суммирование по всем полносимметричным колебаниям, следовательно, в интенсивности линии, соответствующей возбуждению одного полносимметричного колебания, вносят вклад все нулевые колебания этого типа симметрии. Для неполносимметричных колебаний этого не наблюдается, так как для этих колебаний интеграл Франка—Кондона  $\langle 1 | 0 \rangle = 0$ .

Автор глубоко благодарен И. Ф. Ковалеву за интерес к работе и полезные обсуждения.

#### Литература

- [1] М. В. Приютов, М. А. Ковнер. Опт. и спектр., 31, 699, 1971.
- [2] М. В. Приютов. Опт. и спектр., 32, 64, 1972.
- [3] В. И. Баранов, Л. А. Грибов. Опт. и спектр., 47, 91, 1979.
- [4] М. Н. Соколов, Г. В. Климушева, М. В. Приютов, Л. М. Свердлов, Г. М. Сорока. Укр. физ. ж., 24, 1102, 1979.
- [5] Г. В. Климушева, Л. С. Костюченко, М. В. Приютов, Л. М. Свердлов, А. Ю. Слепухин, М. Н. Соколов, Г. М. Сорока. Теоретическая спектроскопия, М., с. 152, 1977.
- [6] В. Sharf. J. Chem. Phys., 55, 1379, 1971.
- [7] G. Orlandi, W. Siebrand. Chem. Phys. Lett., 15, 465, 1972.
- [8] G. Orlandi. Chem. Phys. Lett., 19, 459, 1973.
- [9] A. R. Gregogy, W. H. Henneker, W. Siebrand, M. Z. Zgierski. J. Chem. Phys., 65, 2074, 1976.
- [10] J. Brickman. Chem. Phys., 24, 367, 1977.
- [11] J. Tang, A. C. Albrecht. J. Chem. Phys., 49, 1144, 1968.
- [12] T. E. Sharp, H. M. Rosenstock. J. Chem. Phys., 41, 3453, 1964.

Поступило в Редакцию 31 марта 1980 г.