

На область применимости полученных соотношений (2)—(4) наряду с обычными ограничениями, связанными с использованием метода Кирхгофа [3-5], накладывается дополнительное условие

$$k^2 \sigma^2 \ll \exp\left(-\frac{1}{2} k^2 T_x^2 \sin^2 \varphi\right), \quad (5)$$

которое соответствует пренебрежению высшими членами при разложении подынтегрального выражения (1) в ряд по степеням $k\xi$. Это условие ограничивает сверху среднеквадратичную высоту неровностей, а при фиксированной величине σ , возможные значения длины корреляции T_x .

Можно показать, что представленные выше результаты и выводы, сформулированные для основного типа колебаний резонатора, справедливы также и при рассеянии высших типов колебаний. При этом соотношение (4) сохраняется в точности неизменным, а результат усреднения комбинаций коэффициентов связи (2), (3) для высших типов колебаний приобретает фактор $I_{nm} \rightarrow I(n)I(m)$, где

$$I(s) = \sum_{k=0}^s \frac{(2k-1)!!}{(2k)!!} \left[\frac{(2s-2k-1)!!}{(2s-2k)!!} \right]^2. \quad (6)$$

Асимптотически (а реально и при n (или m) ≥ 1) для оценок можно пользоваться выражением

$$I_{nm} \approx \frac{1}{\pi \sqrt{nm}} \left(1 + \frac{1}{\pi} \ln 4n\right) \left(1 + \frac{1}{\pi} \ln 4m\right). \quad (7)$$

Заметим, кстати, что с ростом индексов собственного колебания усредненные комбинации коэффициентов связи, а, следовательно, и вклад в частотную характеристику кольцевого лазера, обусловленный рассеянием, падают.

Литература

- [1] И. А. Андропова. Изв. вузов, радиофизика, 17, 775, 1974.
- [2] Волновые и флуктуационные процессы в лазерах. Под ред. Ю. Л. Климонтовича. «Наука», М., 1974.
- [3] С. М. Рытов. Введение в статистическую радиофизику. «Наука», М., 1966.
- [4] Ф. Г. Басс, И. М. Фукс. Рассеяние волн статистически неровными поверхностями. «Наука», М., 1972.
- [5] С. М. Козел. Докт. дисс., Долгопрудный, 1973.

Поступило в Редакцию 29 июля 1981 г.

УДК 539.194.1

К ТЕОРИИ ПОГЛОЩЕНИЯ И ИЗЛУЧЕНИЯ СВЕТА МОЛЕКУЛЯРНЫМИ СИСТЕМАМИ С МНОГОЯМНЫМИ ПОТЕНЦИАЛАМИ ¹

Б. Д. Файнберг

При рассмотрении процессов поглощения и излучения света сложными молекулами, испытывающими ядерные перегруппировки [1], примесными центрами в кристаллах, экситонами с переносом заряда [2] и т. д. весьма часто реализуется ситуация, когда оптический переход совершается между состояниями, адиабатические потенциалы которых имеют два или несколько минимумов. В [3] для одномерного случая в кондоновском приближении и пределе нулевых температур был проведен численный расчет электронно-колебательных спектров

¹ Доложено на Всесоюзном симпозиуме по динамике элементарных атомно-молекулярных процессов. Черноголовка, 1981 г.

таких систем при произвольной высоте барьера, разделяющего минимумы адиабатического потенциала. Между тем, значительное число спектроскопических экспериментов со сложными молекулами в парах и растворах проводится при температурах порядка комнатных и выше. Поскольку движения, связанные с ядерными перегруппировками, в большом числе случаев затрагивают относительно массивные группы ядер, то они являются в достаточной мере низкочастотными, что обуславливает квазиклассический характер этих движений. В настоящем сообщении с помощью функционального интегрирования развита методика расчета моментов Лэкса и полуклассических электронно-колебательных спектров систем, в которых как основное a , так и возбужденное в состоянии характеризуются многоямными потенциалами. При этом учитывается также влияние других колебаний (многомерность адиабатического потенциала).

Задача вычисления моментов Лэкса [5] сводится к нахождению матрицы плотности исходного для оптического перехода состояния с потенциалом $U_{a,b}(Q)$. Используя для последней представление в виде функционального интеграла и осуществляя линейное преобразование [6] $\bar{Q} = \frac{1}{\beta\hbar} \int_0^{\beta\hbar} Q(u) du$, определяющее среднюю точку траектории, имеем

$$\begin{aligned} \langle Q' | \rho_a(\beta) | Q' \rangle = \text{const} \int d\bar{Q} \exp[-\beta U_a(\bar{Q})] \int \frac{dk}{(2\pi)^N} \times \\ \times \int_{z(0)}^{z(\beta\hbar)} \exp\left\{-\frac{1}{\hbar} \int_0^{\beta\hbar} \left[\frac{\dot{z}^2}{2} + \delta U(z) + i\hbar k z\right] du\right\} Dz(u), \end{aligned} \quad (1)$$

где $z(0) = z(\beta\hbar) = Q' - \bar{Q}$, $z = Q - \bar{Q}$, N — число степеней свободы колебательной подсистемы, $\delta U = U(z + \bar{Q}) - U(\bar{Q})$, $\beta = \frac{1}{kT}$. Функциональный интеграл в (1) можно вычислить, если разложить δU в ряд Тейлора около точки \bar{Q} и ограничиться первым неисчезающим членом разложения, который является членом второго порядка. Не приводя получающуюся при этом несколько громоздкую формулу, заметим, что она точно описывает гармоническую часть колебательной подсистемы и квазиклассически — ангармоническую. При рассмотрении системы относительно низкочастотных колебаний, для которых $\beta \sqrt{U^{(2)}} < 1$, указанная формула принимает вид

$$\begin{aligned} \langle Q' | \rho_a(\beta) | Q' \rangle = \text{const} \int d\bar{Q} \exp[-\beta U_a(\bar{Q}) - 6\tau^2] \times \\ \times \left\{ 1 - \frac{\beta^2 \hbar^2}{10} \sum_{j=1}^N \left[\frac{1}{3} U_{jj}^{(2)}(\bar{Q}) + \sum_{i=1}^N U_{ij}^{(2)}(\bar{Q}) \tau_i \tau_j \right] \right\}, \end{aligned} \quad (2)$$

где $\tau = \frac{1}{\hbar \sqrt{\beta}} (Q' - \bar{Q})$, $U_{ij}^{(2)} = \frac{\partial^2 U}{\partial Q_i \partial Q_j} \Big|_{\bar{Q}}$. Соотношение (2) справедливо с точностью до членов $\sim \hbar^2$. Систематическое разложение по степеням \hbar можно получить путем вычисления (1) с помощью теории возмущений, считая величину δU малой. Приведем результат для одномерного случая с точностью до членов $\sim \hbar^4$, который получается из (2), если к выражению в фигурной скобке в правой части (2) прибавить

$$\frac{\hbar^3 \beta^{3/2}}{405} U^{(3)}(\bar{Q}) \left(\frac{\tau}{4} - \tau^3 \right) - \frac{\hbar^4 \beta^3}{140} U^{(4)}(\bar{Q}) \left(\frac{\tau^4}{2} + \frac{\tau^2}{3} + \frac{1}{12} \right) + \frac{\hbar^4 \beta^4}{200} [U^{(2)}(\bar{Q})]^2 \left(\frac{13}{84} + \frac{17}{21} \tau^2 + \tau^4 \right). \quad (3)$$

Рассмотрим ситуацию, когда адиабатические потенциалы по одной координате x (внутри- или межмолекулярной) могут иметь два или несколько минимумов. Остальные колебательные степени свободы q_j будем считать гармоническими. В этом случае

$$U_a(Q) = \frac{1}{2} \sum_j \omega_j^2 q_j^2 + W_a(x) + x \sum_j R_j^a(x) q_j, \quad (4)$$

$$U_b(\mathbf{Q}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j} v_{ij} q_i q_j - \sum_i b_i q_i + E + W_b(x) + x \sum_j R_j^b(x) q_j. \quad (5)$$

Для нулевого момента при $D(\mathbf{Q}) \approx D(x)$, $R_j^a = \text{const}$ с помощью матрицы плотности (2) получаем

$$M_0 = V \sqrt{\frac{6}{\pi}} \left\langle \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \exp(-6\tau^2) |D(\tau\hbar\sqrt{\beta} + x)|^2 \times \right. \\ \left. \times \left[1 + \frac{\beta^2 \hbar^2}{24} \langle W^{(2)}(x) \rangle - \frac{\beta^2 \hbar^2}{10} W^{(2)}(x) \left(\frac{1}{3} + \tau^2 \right) \right] \right\rangle, \quad (6)$$

где

$$\langle \varphi(x) \rangle = \int dx \exp[-\beta \tilde{W}_a(x)] \varphi(x) / \int dx \exp[-\beta \tilde{W}_a(x)], \quad \tilde{W}_a(x) = W_a(x) - x^2 \sum_j \frac{(R_j^a)^2}{2\omega_j^2}. \quad (7)$$

Из (6) и (7) следует, что в случае двухъямных (вообще говоря, несимметричных) потенциалов вида

$$W_{a,b}(x) = Ax^4 - Bx^2 - C_{a,b}x, \quad (A, B > 0) \quad (8)$$

связь между ангармонической и гармонической подсистемами (R_j^a) приводит к увеличению расстояния между минимумами ям $x_1 - x_2$ в эффективном потенциале (7), а также к увеличению высоты барьера в классической области. В целом же эта связь увеличивает классически доступную область.

Для линейной зависимости $D(x) = D_0 + D'x$ при $C_a = 0$ из (6) имеем

$$\psi \equiv \frac{M_0 - D_0^2}{D'^2} = \langle x^2 \rangle + \frac{\hbar^2 \beta}{12} - \frac{\beta^2 \hbar^2}{2} A (\langle x^4 \rangle - \langle x^2 \rangle^2), \quad (9)$$

где $\langle x^{2n} \rangle = (x_1 - x_2)^{2n} \gamma_n$, $\gamma_n = \frac{V(n, \sqrt{2\beta H})}{V(0, \sqrt{2\beta H})} (2\beta H)^{-\frac{n}{2}}$, $V(n, y)$ — функции параболического цилиндра [7], $H = \tilde{B}^2/(4A)$ — эффективная высота барьера, $\tilde{B} = B + \sum_j \frac{(R_j^a)^2}{2\omega_j^2}$. Как следует из вычислений (рис. 1), классическая формула дает завышенные значения. Это объясняется тем, что последняя не учитывает туннельного эффекта, благодаря которому уже при небольших значениях βH становится доступной область $x \sim 0$, что приводит к уменьшению $\langle x^2 \rangle$.

Для второго центрального момента в случае потенциалов (8) и кондоновском приближении при $R_j^a = R_j^b = 0$ имеем

$$M_2 = M_2^h + \frac{C^2}{\hbar^2} \left[\langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle + \frac{\hbar^2 \beta}{12} + \frac{\beta^2 \hbar^2 A}{2} (\langle x^2 \rangle^2 - \langle x^4 \rangle + 2 \langle x \rangle \langle x^3 \rangle - 2 \langle x \rangle^2 \langle x^2 \rangle) \right], \quad (10)$$

где $C = C_a - C_b$, M_2^h — вклад во второй центральный момент гармонической системы колебаний. С помощью (10) при $C_a = 0$ получаем следующую оценку для полуширины спектра: $\delta\omega \sim \left| \frac{C}{\hbar} (x_1 - x_2) \right| \left[1 + \frac{M_2^h}{\left(\frac{C}{\hbar} \langle x^2 \rangle \right)^2} \right]^{1/2}$. Так, при

$\frac{C}{\hbar} (x_1 - x_2) \sim 10^3 \text{ см}^{-1}$ вклад колебания x в полуширину $\delta\omega$ будет такого же порядка.

С помощью найденной матрицы плотности можно вычислить также форму спектра в полуклассическом приближении, Фурье-образ которого имеет вид [5]:

$f_a(t) = \text{Sp} \left\{ |D|^2 \exp \left[\frac{i}{\hbar} t (U_b - U_a) \right] \rho_a(\beta) \right\} / \text{Sp} \rho_a(\beta)$. Рассмотрим этот вопрос на примере модели, включающей, наряду с колебанием x , оптически активное гармоническое колебание ω_j , для которого $b_j \neq 0$, $v_{ij} = \delta_{ij} \omega_j^2$, $R_j^a = R_j^b = 0$. С помощью (2) для спектра поглощения в случае потенциалов (8) в кондоновском приближении имеем

$$F_n(\omega) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} I_n \left(\frac{S_j}{\text{sh } \theta_j} \right) \exp(n\theta_j - S_j \text{cth } \theta_j) \tilde{F}_n(\omega), \quad (11)$$

где

$$\tilde{F}_n(\omega) = \hbar \left[|C| \int \exp(-\beta W_a(x)) dx \right]^{-1} \exp \left[-\beta W_a \left(\frac{\hbar \nu_n}{C} \right) \right] \times \\ \times \left\{ 1 + \frac{\beta^2 \hbar^2}{24} \left[\langle W_a^{(2)}(x) \rangle - 2W_a^{(2)} \left(\frac{\hbar \nu_n}{C} \right) + \beta \left(W_a^{(1)} \left(\frac{\hbar \nu_n}{C} \right) \right)^2 \right] \right\} \quad (12)$$

— функция формы линии, определяемая двухъямным потенциалом (рис. 2), $S_j = b_j^2 / 2\hbar\omega_j^3$, $\theta_j = \beta\hbar\omega_j/2$, $\nu_n = \omega - \omega_{ba} - n\omega_j$, I_n — модифицированная функция Бесселя первого рода.

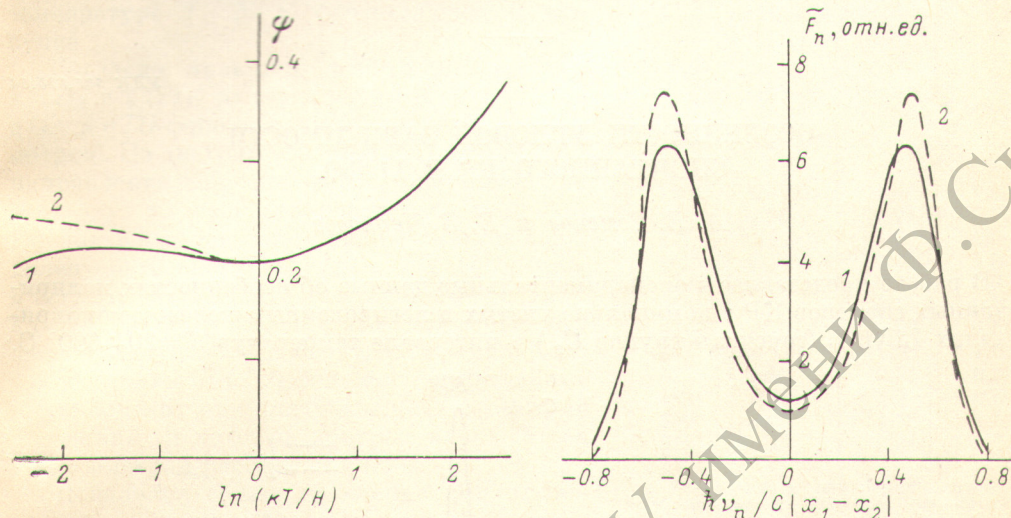


Рис. 1. Зависимость нулевого момента спектра от температуры при $H=250 \text{ см}^{-1}$, $x_1 - x_2 = 0.316 \cdot 10^{-19} \text{ см} \cdot \text{г}^{1/2}$.

1 — расчет по формуле (9), 2 — классический расчет.

Рис. 2. Форма спектра $\tilde{F}_n(\omega)$ при $C_a=0$, $H=250 \text{ см}^{-1}$, $\beta H=2$, $x_1 - x_2 = 0.316 \cdot 10^{-19} \text{ см} \cdot \text{г}^{1/2}$.

1 — расчет по формуле (12), 2 — классический расчет.

В случае достаточно малых C спектр $F_n(\omega)$ имеет вид прогрессии (пекариана) по колебанию ω_j , каждый член которой представляет собой дублет. Дублетная структура спектров наблюдалась у ряда веществ (тетрабензопорфин, порфирин [8, 9]) и интерпретировалась на основе двухъямных потенциалов в рамках одномерной модели [3, 9]. Новизна предложенного в настоящем сообщении механизма образования дублетных спектров заключается в том, что он строится на основе многомерной (двумерной) модели. При этом распределение интенсивностей в спектре определяется, в основном, гармоническим колебанием ω_j , а роль колебания x сводится к «удвоению» каждого члена прогрессии по колебанию ω_j . Полуклассическое приближение можно уточнить с помощью известных в теории вероятностей рядов Грама—Шарлье [4, 10]. При этом спектр на рис. 2 становится асимметричным; интенсивности в области частот $\nu_n < 0$ уменьшаются, а в области $\nu_n > 0$ — увеличиваются.

Благодарю Б. С. Непорента, а также участников семинаров под руководством В. М. Аграновича и Н. Д. Соколова за полезные обсуждения.

Литература

- [1] В. С. Непорент. Pure Appl. Chem., 37, 111, 1974.
- [2] В. М. Агранович, Б. П. Антонюк, А. А. Захидов. Тезисы докл. Всесоюз. совещ. по люминесц., посвящ. 90-летию со дня рожд. акад. С. И. Вавилова. Л., с. 124, 1981.

- [3] И. С. Осадько, С. А. Кулагин. Опт. и спектр., 49, 290, 1980.
 [4] Ю. Е. Перлин, Б. С. Цукерблат. Эффекты электронно-колебательного взаимодействия в оптических спектрах примесных парамагнитных ионов. «Штинца», Кишинев, 1974.
 [5] М. Лах. J. Chem. Phys., 20, 1752, 1952.
 [6] Р. Фейнман, А. Хиббс. Квантовая механика и интегралы по траекториям. «Мир», М., 1968.
 [7] Справочник по специальным функциям, гл. 19. Под ред. М. Абрамовица и И. Стиган. «Наука», М., 1979.
 [8] К. Н. Соловьев, И. Е. Залесский, В. Н. Котло, С. Ф. Шкирман. Письма ЖЭТФ, 17, 463, 1973.
 [9] S. Völker, J. H. van der Waals. Mol. Phys., 32, 1703, 1976.
 [10] А. Анго. Математика для электро- и радиоинженеров. «Наука» М., 1965.

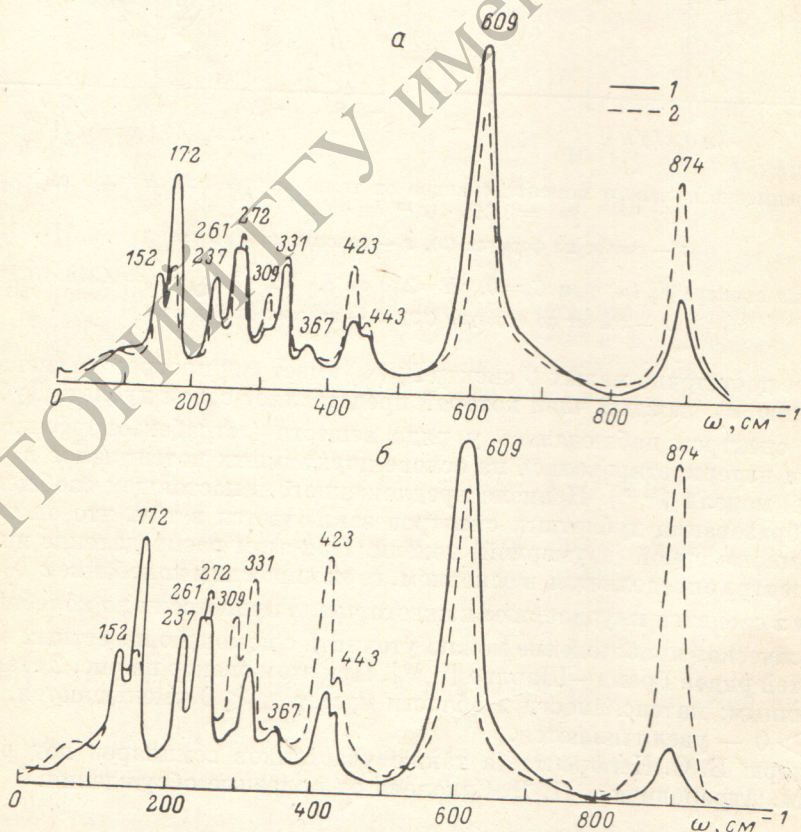
Поступило в Редакцию 18 августа 1981 г.

УДК 535.375.54

ОСОБЕННОСТИ УГЛОВОЙ ЗАВИСИМОСТИ СПОНТАННОГО КР В LiNbO_3

А. Е. Семенов и Е. В. Черкасов

В работе представлены экспериментальные данные об особенностях поляризованных спектров КР в номинально чистых и легированных железом монокристаллах LiNbO_3 (точечная группа C_{3v}) в интервале температур $T=20 \div 600^\circ \text{C}$.



Поляризованные спектры КР кристаллов LiNbO_3 (а) и $\text{LiNbO}_3=\text{Fe}$ ($C_{\text{Fe}}=0.07$ вес.%) (б).
 Геометрии рассеяния: 1 — $z(\text{xx})y$, 2 — $z(\text{xx})\bar{y}$.

Образцы представляли собой параллелепипеды с размерами $5 \times 6 \times 8$ мм, вырезанные вдоль кристаллографических осей x , y , z соответственно ($z \parallel c$ — опти-