

При расчете  $n(\nu)$  и  $k(\nu)$  методом Крамерса—Кронига интегрирование проводилось в области  $200\text{--}16\,000\text{ см}^{-1}$ . В области  $4000\text{--}16\,000\text{ см}^{-1}$  значения  $R(\nu)$  определялись интерполяцией между рассчитанными значениями  $R(\nu)$  в видимой области и измеренными при  $\nu=4000\text{ см}^{-1}$ . Оптические постоянные кристаллического гематита и аморфного  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  показаны на рис. 1, а, б и 2 соответственно. Сравнение спектров показателей поглощения  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  со спектром порошка гематита, запрессованного в KBr [3], показывает, что приведенные в работе [3] полосы поглощения в области  $525$  и  $340\text{ см}^{-1}$  присутствуют в спектре обыкновенного и необыкновенного лучей, а полоса  $436\text{ см}^{-1}$  проявляется только в спектре поглощения обыкновенного луча. Обнаруженная в работе [3] полоса поглощения с максимумом  $391\text{ см}^{-1}$  у нас отсутствует и является, вероятно, следствием усреднения поглощения обыкновенного и необыкновенного лучей в порошке. Для аморфного  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  наблюдается совпадение максимума поглощения в области  $950\text{ см}^{-1}$  (рис. 2) с данными работы [2]. Следовательно, различие спектров пропускания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , по данным работ [2, 3], можно отнести за счет того, что в работе [3] исследовался  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , а в работе [2] — аморфный  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

В заключение выражаем глубокую благодарность Л. И. Альперовичу за внимание и интерес к работе и В. М. Золотареву за ценные советы и содействие при проведении эксперимента.

#### Литература

- [1] Х. Юнге. Химический состав и радиоактивность атмосферы. Изд. «Мир», М., 1965; Р. Кейдл. Твердые частицы в атмосфере и космосе. Изд. «Мир», 1965.
- [2] J. M. Hunt, M. P. Wisherd. Anal. Chem., 22, 1478, 1950.
- [3] H. C. Liese. Am. Min., 52, 1198, 1967.
- [4] С. М. Ария, М. В. Голломзина. ФТТ, 4, 2921, 1962.
- [5] А. Н. Винчелл, Г. Винчелл. Оптические свойства искусственных минералов. Изд. «Мир», М., 1967.
- [6] P. C. Baileye. J. Appl. Phys., 31, 39S, 1960.
- [7] С. И. Попова, Т. С. Толстых, В. Г. Воробьев. Опт. и спектр., 33, 801, 1972.

Поступило в Редакцию 25 октября 1971 г.

УДК 539.194

## ФОРМУЛЫ ДЛЯ ВЕРОЯТНОСТЕЙ ДВУХФОТОННЫХ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ

М. В. Приютов и С. К. Потапов

Двухфотонное поглощение лазерного излучения обычно происходит на вибронные уровни молекул. Поэтому весьма актуальным представляется вопрос о теоретическом анализе вибрационной структуры полосы поглощения.

В работе [1] такой анализ произведен на основе общей формулы для вероятности двухфотонного процесса

$$W_{fi} = \frac{2\pi e^4}{\hbar} |R_{fi}|^2, \quad (1)$$

где

$$R_{fi} = \sum_{m, v''} \frac{\langle f, v' | \epsilon r | m, v'' \rangle \langle m, v'' | \epsilon r | i, v \rangle}{E_{m, v''} - E_{i, v} - \hbar\omega}. \quad (2)$$

Здесь  $i, f$  и  $m$  — индексы начального, конечного и промежуточного электронных состояний, а  $v, v'$  и  $v''$  — наборы колебательных квантовых чисел в этих состояниях,  $\epsilon$  — вектор поляризации фотона.

Полученная в [1] формула для вероятности двухфотонного поглощения неудобна для анализа, так как при учете зависимости электронного момента от ядерных координат она содержит многократное суммирование по всем промежуточным состояниям. Поэтому целесообразно сначала преобразовать формулу (2) подобно тому, как это сделано в [2] для случая комбинационного рассеяния.

Разложим для каждого промежуточного состояния знаменатель (2) в ряд относительно некоторой средней энергии  $E_{AV}$

$$\frac{1}{E_{m, v''} - E_{i, v} - \hbar\omega} = \frac{1}{E_{AV} - E_{i, v} - \hbar\omega} \sum_{N=0}^{\infty} (-1)^N \left( \frac{E_{m, v''} - E_{AV}}{E_{AV} - E_{i, v} - \hbar\omega} \right)^N. \quad (3)$$

Подставляя (3) в (2), получаем

$$\begin{aligned} R_{fi} &= \sum_{N=0}^{\infty} (-1)^N \sum_{m, v''} \langle f, v' | \varepsilon r | m, v'' \rangle \langle m, v'' | \varepsilon r | i, v \rangle \frac{(E_{m, v''} - E_{AV})^N}{(E_{AV} - E_{i, v} - \hbar\omega)^{N+1}} = \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} (-1)^N \frac{\langle f, v' | (\varepsilon r) (\hat{H} - E_{AV})^N (\varepsilon r) | i, v \rangle}{(E_{AV} - E_{i, v} - \hbar\omega)^{N+1}}. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь  $\hat{H}$  — полный гамильтониан молекулы.

Потребуем теперь, чтобы второй член в сумме (4), соответствующий  $N=1$ , равнялся нулю, а членами, соответствующими более высоким значениям  $N$ , пренебрежем. Тогда получаем

$$R_{fi} = \frac{\langle f, v' | (\varepsilon r) (\varepsilon r) | i, v \rangle}{E_{AV} - E_{i, v} - \hbar\omega}. \quad (5)$$

Из условия равенства нулю второго члена

$$\frac{\langle f, v' | (\varepsilon r) (\hat{H} - E_{AV}) (\varepsilon r) | i, v \rangle}{(E_{AV} - E_{i, v} - \hbar\omega)^2} = 0, \quad (6)$$

находим

$$E_{AV} = \frac{\langle f, v' | (\varepsilon r) \hat{H} (\varepsilon r) | i, v \rangle}{\langle f, v' | (\varepsilon r) (\varepsilon r) | i, v \rangle}. \quad (7)$$

Вводя коммутатор

$$[\hat{H}, (\varepsilon r)] = [\hat{T}_r, (\varepsilon r)] = \hat{T}_r (\varepsilon r) - (\varepsilon r) \hat{T}_r, \quad (8)$$

где  $T_r$  — оператор кинетической энергии электронной системы, преобразуем формулу (7)

$$E_{AV} = E_{i, v} + \bar{E}. \quad (9)$$

Здесь

$$\bar{E} = \frac{\langle f, v' | (\varepsilon r) [\hat{T}_r, (\varepsilon r)] | i, v \rangle}{\langle f, v' | (\varepsilon r) (\varepsilon r) | i, v \rangle}. \quad (10)$$

Подставляя (9) в (5), получаем

$$R_{fi} = \frac{\langle f, v' | (\varepsilon r) (\varepsilon r) | i, v \rangle}{\bar{E} - \hbar\omega}. \quad (11)$$

Подставим теперь в (11) волновые функции молекулы, полученные в адиабатическом приближении. Предположим сначала, что электронные волновые функции не зависят от ядерных координат (кондоновское приближение). В этом случае (11) имеет вид

$$R_{f, i} = \frac{\langle f | (\varepsilon r) (\varepsilon r) | i \rangle \langle v' | v \rangle}{\bar{E} - \hbar\omega}, \quad (12)$$

причем

$$\bar{E} = \frac{\langle f | (\varepsilon r) [T_r (\varepsilon r)] | i \rangle \langle v' | v \rangle}{\langle f | (\varepsilon r) (\varepsilon r) | i \rangle \langle v' | v \rangle} = \frac{\langle f | (\varepsilon r) [\hat{T}_r, (\varepsilon r)] | i \rangle}{\langle f | (\varepsilon r) (\varepsilon r) | i \rangle} \quad (13)$$

не зависит от состояния колебательной системы и является постоянной величиной для данной полосы. Таким образом, в кондоновском приближении, как и для однофотонных переходов, происходит разделение матричного элемента переходного дипольного момента на электронный момент и интеграл Франка—Кондона  $\langle v' | v \rangle$ , который описывает колебательную структуру полосы.

Формула (12) пригодна только для описания разрешенных по симметрии переходов. Для того чтобы получить формулу, справедливую и для запрещенных переходов, следует учесть зависимость электронных волновых функций от координат ядер. В первом порядке теории возмущений по энергии электронно-колебательного взаимодействия такая зависимость для электронной волновой функции конечного состояния имеет вид

$$\psi_f(r, Q) = |f\rangle + \sum_{\lambda} \sum_{s \neq f} \frac{\langle f | A_{\lambda}^f | s \rangle Q_{\lambda}^f}{\epsilon_f^0 - \epsilon_s^0} |s\rangle. \quad (14)$$

Здесь  $|s\rangle$  и  $\epsilon_s^0$  — собственные функции и собственные значения гамильтониана электронной системы в поле неподвижных ядер,  $Q_{\lambda}^f$  — нормальная координата номера  $\lambda$  в состоянии  $f$

$$A_{\lambda}^f(r) = \left( \frac{\partial U(r, R)}{\partial Q_{\lambda}^f} \right)_{Q_{\lambda}^f=0} \quad (15)$$

оператор электронно-колебательного взаимодействия в конечном состоянии,  $U(r, R)$  — энергия взаимодействия электронов и ядер.

Предположим, что электронная волновая функция начального состояния, которое обычно является основным, не зависит от координат ядер. Это оправдано тем, что разность энергии между основным и всеми возбужденными состояниями, входящая в знаменатель формулы (14), велика по сравнению с разностью энергий между соседними возбужденными состояниями.

Предположим также, что конечное электронное состояние  $f$  смешивается электронно-колебательным взаимодействием только с одним более высоким состоянием  $s$ , двухфотонный переход в которое из основного состояния разрешен.

В этом случае для запрещенного по симметрии перехода  $i \rightarrow f$ , т. е. перехода, для которого  $\langle f | (sr) | i \rangle = 0$ , получаем формулу:

$$R_{fi} = \frac{\langle s | (sr) (sr) | i \rangle}{(\epsilon_f^0 - \epsilon_s^0) (\bar{E} - \hbar\omega)} \sum_{\lambda} \langle f | A_{\lambda}^f | s \rangle \langle v' | Q_{\lambda}^f | v \rangle, \quad (16)$$

где

$$\bar{E} = \frac{\langle s | (sr) | \hat{T}_r, (sr) | i \rangle}{\langle s | (sr) (sr) | i \rangle}. \quad (17)$$

Как видно из формулы (17), в рассматриваемом случае величина  $\bar{E}$  для запрещенного перехода  $i \rightarrow f$  не зависит от состояния колебательной подсистемы и равняется этой же величине для разрешенного перехода  $i \rightarrow s$ , вычисленной в кондоновском приближении.

По формуле (16) можно вычислить относительные вероятности двухфотонного поглощения на различные колебательные уровни возбужденного электронного состояния, переход на нулевой колебательный уровень которого запрещен по симметрии. Метод расчета матричных элементов оператора электронно-колебательного взаимодействия рассмотрен в работе [3].

Авторы глубоко признательны М. А. Ковнеру за интерес к работе и полезные обсуждения.

#### Литература

- [1] В. Honig, J. Jortner, A. Szöke. J. Chem. Phys., 46, 2714, 1967.
- [2] J. Tang, A. C. Albrecht. J. Chem. Phys., 49, 1144, 1968.
- [3] М. А. Ковнер, М. В. Приютов. Опт. и спектр., 31, 699, 1971.

Поступило в Редакцию 29 декабря 1971 г.