УДК 539.194.01

# БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЙ ПЕРЕХОД ИЗ СОСТОЯНИЯ, ВОЗНИКАЮЩЕГО В РЕЗУЛЬТАТЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЕРЕГРУППИРОВКИ

*Ю. И. Лысиков* и *О. А. Пономарев*

В рамках теории линейного отклика вычисляется константа скорости безызлучательного перехода из состояния, возникающего в возбужденной молекуле в результате быстрой электронной перегруппировки. Используется подход зависящих от времени корреляционных функций. Получено общее выражение для константы скорости безызлучательного перехода. Рассмотрен частный случай, позволяющий провести вычисления до конца.

**1.** Как показано в работах [1], для многоатомных молекул, например для достаточно сложных ароматических соединений, часто реализуются трех- и четырехуровневые схемы основного и возбужденных электронных состояний. При поглощении света такой молекулой после возбуждения происходит процесс, названный автором [1] электронной перегруппировкой, приводящий к перестройке электронной оболочки и ядерной конфигурации. В результате возникает самосогласованное по электронной и ядерной структуре состояние. Такие перестройки могут происходить не только в газовой фазе, но и в молекулах, помещенных в твердую или аморфную среду. Вместе с тем способность молекул, поглотивших свет, переходить без излучения в основное состояние, передавая энергию возбуждения в среду, представляющая большой практический интерес и широко рассматриваемая в литературе, существенно зависит от условий, реализующихся при безызлучательном переходе, и, в частности, от распределения избытка энергии, имеющегося при поглощении, по нормальным колебаниям молекулы. Быстрая электронная перегруппировка меняет форму электронного терма, служащего в адиабатическом приближении потенциалом при расчете движения ядер. Это в свою очередь должно приводить к изменению распределения колебательной энергии, существовавшего до перегруппировки. Изменение распределения можно вычислить, модифицировав гармоническое приближение для нормальных колебаний, например в том случае, когда деформация терма представима включением в гамильтониане по какому-либо временному закону дополнительного смещения положения равновесия колебаний ядер (не слишком большого), причем начальное распределение считается известным. Используя теорию линейного отклика, можно затем получить с помощью вычисленной функции распределения общее выражение для константы скорости безызлучательного перехода из образовавшегося в результате перегруппировки состояния молекулы. Ниже проведена реализация намеченной таким образом программы.

**2.** Рассмотрим безызлучательный переход из возбужденного состояния молекулы, возникающего в результате быстрой электронной перегруппировки после поглощения света. Ниже мы будем пользоваться методами математического описания, подробно изложенными в применении к более простой системе в работе [2].

Гамильтониан молекулы в наших условиях имеет вид

$$H_t = \sum_\alpha a_\alpha^+ a_\alpha \Big\{E_\alpha + \sum_q \hbar\omega_q^\alpha \Big[\Big(b_q^+ b_q + \frac{1}{2}\Big) + a_q^\alpha (b_q^+ + b_q)\Big] + \\ + \Theta(t) \sum_q \gamma_q^\alpha \hbar\omega_q^\alpha (b_q^+ + b_q + 2a_q^\alpha)\Big\} + \sum_{\alpha,\alpha'}{}' I_{\alpha\alpha'} a_\alpha^+ a_{\alpha'} = H_0 + \Theta(t) H_1 + I. \quad (1)$$

Здесь $a_\alpha^+$, $a_\alpha$, $b_q^+$, $b_q$ — операторы рождения и уничтожения электронного состояния $\alpha$ и квантов колебаний нормальной моды $q$ молекулы соответственно. Величина $a_q^\alpha$ описывает смещение положений равновесия колебаний различных состояний друг относительно друга. $\gamma_q^\alpha$ характеризует дополнительное смещение положений равновесия, возникающее при электронной перегруппировке. $\theta(t)$ — ступенчатая функция, соответствующая факту быстрого включения дополнительного смещения в момент времени $t=0$. Член с $\gamma_q^\alpha$ записан с учетом того, что дополнительное смещение следует отсчитывать от уточненного на величину $a_q^\alpha$ положения равновесия состояния $\alpha$.

В нашей модели деформация терма происходит мгновенно в момент времени $t=0$. Следует отметить, что уравнения, которые возникнут ниже для матрицы плотности, с гамильтонианом типа (1) могут быть решены при замене $\theta(t)$ любой другой функцией, описывающей развитие деформации от момента $t=0$. В некоторых случаях можно было бы предположить, что более точно развитие деформации терма передает функция

$$f(t) = \begin{cases} 0 & \text{при } t < 0, \\ \delta t & \text{при } 0 < t < \tau \\ \delta\tau & \text{при } \tau < t. \end{cases} \quad (2)$$

Оказывается, что решение, полученное с этой функцией при соответствующем экспериментальным условиям требовании малости времени $\tau$ по сравнению с остальными характерными временами системы, переходит в пределе в решение, полученное со ступенчатой функцией, в котором $\gamma_q^\alpha$ надо заменить величиной $\gamma_q^\alpha \delta\tau$. Этот результат легко осмысливается из физических соображений. Учитывая это обстоятельство, мы проведем решение уравнений с функцией $\theta(t)$, дающее менее громоздкие выражения, и будем помнить, что оно характеризует и решение с функцией (2) при соответствующей замене $\gamma_q^\alpha$.

Величина $I$ в гамильтониане (1) дает переходы между разными электронными состояниями (при суммировании $\alpha \neq \alpha'$) и тем самым определяет возможные безызлучательные переходы. Она записана нами в наиболее простой форме, не учитывающей зависимости от ядерных координат. Координатные зависимости, вообще говоря, можно было бы учесть, но это сильно усложнило бы получающиеся соотношения, не давая ничего принципиально нового. $I$ в форме, использованной нами, может, например, соответствовать спин-орбитальному взаимодействию, если матричный элемент нулевого по смещению ядер члена взаимодействия не исчезает из соображений симметрии. Величина $I$ в дальнейшем предполагается малой. Подробнее об остальных особенностях гамильтониана типа (1) см. в [2].

Распределение колебательной энергии в молекуле определяется матрицей плотности. В рамках теории линейного отклика выражение для константы скорости безызлучательного перехода из состояния $\alpha$ в наших условиях с учетом невозмущенного переходами распределения в исходном состоянии, даваемого $\rho_0(t)$, имеет вид

$$k_\alpha = \frac{1}{\hbar^2 \beta \langle N_\alpha \rangle 0} \int_0^t dt' \, \mathrm{Sp} \Big\{\exp\Big\{\frac{i}{\hbar} H_{t'} (t' - t)\Big\} \times \\ \times [N_\alpha \rho_0(t')] \exp\Big\{-\frac{i}{\hbar} H_{t'} (t' - t)\Big\} [N_\alpha I]\Big\}. \quad (3)$$

Здесь квадратные скобки означают коммутатор, $N_\alpha = a_\alpha^+ a_\alpha$, $H_{t'}$ берется из (1) при $t' > 0$. Следует помнить, что в окончательном выражении для $k_\alpha$ надо отделить действительную часть. Верхний предел интегрирования $t$, по порядку величины соответствующий некоторому среднему времени эксперимента, велик по сравнению с остальными характерными временами системы и в случае отсутствия зависимости $\rho_0(t)$ от времени обычно устремляется при расчетах к бесконечности. В выражении (3) этого сделать нельзя, поскольку время входит не только в виде комбинации $t'-t$, но и в виде $t'$.

Невозмущенное распределение $\rho_0(t)$ должно определяться в теории линейного отклика из уравнения

$$i\hbar \frac{\partial \rho_0(t)}{\partial t} = [H_t \rho_0(t)]. \tag{4}$$

Из (4) следует, что $\rho_0(t)$ является стационарным до момента времени $t=0$, а затем в результате включения дополнительного члена в гамильтониане (1) приобретает некоторую временную зависимость.

Вычислим эту зависимость, предполагая $\rho_0(t)$ в виде

$$\rho_0(t) = e^{-Q} S \tilde{\rho}_1 S^{-1} e^{Q}, \tag{5}$$

$$\tilde{\rho}_1 = F \tilde{\rho}_{00} F^{-1}, \tag{6}$$

где $Q = \sum_{\alpha, q} a_q^\alpha a_\alpha^+ a_\alpha (b_q^+ - b_q)$. Легко видеть, что (4) выполняется, если $S$ и $\tilde{\rho}_1$ удовлетворяют уравнениям

$$i\hbar \frac{\partial S}{\partial t} = (\tilde{H}_0 + \Theta(t)\tilde{H}_1) S, \tag{7}$$

$$i\hbar \frac{\partial \tilde{\rho}_1}{\partial t} = [S^{-1} \tilde{I} S \tilde{\rho}_1], \tag{8}$$

где $\tilde{A} = e^{Q} A e^{-Q}$. Это преобразование диагонализирует $H_0$ по отношению к операторам $b_q^+$, $b_q$

$$\tilde{H}_0 + \Theta(t)\tilde{H}_1 = \sum_\alpha a_\alpha^+ a_\alpha \Big\{E_\alpha - \sum_q (a_q^\alpha)^2 \hbar\omega_q^\alpha + \sum_q \hbar\omega_q^\alpha \Big(b_q^+ b_q + \frac{1}{2}\Big) + {}$$
$$+ \Theta(t) \sum_q \gamma_q^\alpha \hbar\omega_q^\alpha (b_q^+ + b_q)\Big\}. \tag{9}$$

Для $F$ при этом получается уравнение

$$i\hbar \frac{\partial F}{\partial t} = (S^{-1} \tilde{I} S) F. \tag{10}$$

Решение (7) при $t < 0$ тривиально

$$S = \exp\Big\{-\frac{it}{\hbar} \sum_\alpha a_\alpha^+ a_\alpha \Big(\varepsilon_\alpha + \sum_q \hbar\omega_q^\alpha b_q^+ b_q\Big)\Big\} = U, \tag{11}$$

где $\varepsilon_\alpha = E_\alpha - \sum_q (a_q^\alpha)^2 \hbar\omega_q^\alpha + (1/2) \sum_q \hbar\omega_q^\alpha$.

Нас интересует решение (7), (10) при $t > 0$. Ищем $S$ в виде

$$S = \exp\Big\{-\frac{it}{\hbar} \sum_\alpha a_\alpha^+ a_\alpha \Big(\varepsilon_\alpha + \sum_q \hbar\omega_q^\alpha b_q^+ b_q\Big)\Big\} \prod_{\alpha, q} S_{\alpha, q}. \tag{12}$$

Учитывая коммутационные свойства операторов $a_\alpha^+$, $a_\alpha$, $b_q^+$, $b_q$ и используя некоторые теоремы операторной алгебры, приходим после преобразований к системе уравнений для каждой нормальной колебательной моды

$$i\hbar \frac{\partial S_{\alpha, q}}{\partial t} = \Theta(t) \gamma_q^\alpha \hbar\omega_q^\alpha a_\alpha^+ a_\alpha \big(b_q^+ e^{i\omega_q^\alpha t} + b_q e^{-i\omega_q^\alpha t}\big) S_{\alpha, q}. \tag{13}$$

Решение уравнений типа (13) довольно хорошо разработано и может быть проведено, например, с привлечением техники операторов нормального упорядочения [3]. Объединяя получающиеся выражения, окончательно находим

$$S = \exp\left\{-\frac{it}{\hbar}\sum_{\alpha} a_\alpha^+ a_\alpha \left(\varepsilon_\alpha + \sum_q \hbar\omega_q^\alpha b_q^+ b_q\right) + \sum_{\alpha, q} a_\alpha^+ a_\alpha (\gamma_q^\alpha)^2 \left(it\omega_q^\alpha + e^{-i\omega_q^\alpha t} - 1\right)\right\} \times$$

$$\times \exp\left\{-\sum_{\alpha, q}\gamma_q^\alpha \left(e^{i\omega_q^\alpha t} - 1\right) a_\alpha^+ a_\alpha b_q^+\right\} \exp\left\{\sum_{\alpha, q}\gamma_q^\alpha \left(e^{-i\omega_q^\alpha t} - 1\right) a_\alpha^+ a_\alpha b_q\right\}. \qquad (14)$$

В том, что (14) есть решение (7), проще всего убедиться непосредственной подстановкой.

Используя (14), можно найти решение (10) в общем виде. Формально интегрируя (10), получаем

$$F(t) = F(0) - \frac{i}{\hbar}\int_0^t S^{-1}(t_1)\, \tilde{I} S(t_1) F(t_1)\, dt_1. \qquad (15)$$

Решая (15) последовательными иттерациями, учитывая, что $F(0) = 1$ и используя оператор временного упорядочения $T$, находим

$$F(t) = T\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t S^{-1}(t_1)\, \tilde{I} S(t_1)\, dt_1\right\}. \qquad (16)$$

Полагая $\tilde{\rho}_{00}$ равным начальному значению

$$\tilde{\rho}_{00} = \exp\{-\beta(\tilde{H}_0 + \tilde{I})\}\, [\mathrm{Sp}\{\exp\{-\beta(\tilde{H}_0 + \tilde{I})\}\}]^{-1}, \qquad (17)$$

видим, что вся необходимая информация для нахождения $\rho_0(t)$ известна. Но окончательное выражение можно несколько упростить, если учесть малость $I$. В выражении для константы скорости (3) мы хотим удержать первый неисчезающий по $I$ порядок. При этом, учитывая, что $\gamma_q^\alpha$ сравнительно невелики, в выражении (16) достаточно использовать для $S$ решение (7) в пренебрежении $H_1$. Тогда $S$ в (16) совпадает с (11). При этом в (5) можно, используя теоремы операторной алгебры, перенести сомножители типа $U$ к сомножителям $F$, $F^{-1}$ и объединить их, используя формулу разложения экспоненциальных операторов

$$\exp\left\{-\frac{it}{\hbar}(\tilde{H}_0 + \tilde{I})\right\} = \exp\left\{-\frac{it\tilde{H}_0}{\hbar}\right\} T\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}\int_0^t \exp\left\{\frac{i}{\hbar}t_1\tilde{H}_0\right\} \times\right.$$

$$\left.\times\, \tilde{I}\exp\left\{-\frac{i}{\hbar}t_1 H_0\right\} dt_1\right\}. \qquad (18)$$

Получающаяся экспонента коммутирует с $\rho_{00}$ и сокращается с соответствующей экспонентой справа от $\rho_{00}$. Первый неисчезающий порядок по $I$ получим, удерживая $I$ в коммутаторах с $N_\alpha$ и опуская эту величину во всех остальных сомножителях. После небольших преобразований окончательно получаем для $\rho_0(t)$ следующее выражение:

$$\rho_0(t) = e^{-Q}\exp\left\{i\sum_{\alpha, q} a_\alpha^+ a_\alpha (\gamma_q^\alpha)^2 (t\omega_q^\alpha - \sin\omega_q^\alpha t) + \sum_{\alpha, q}\gamma_q^\alpha a_\alpha^+ a_\alpha \left[b_q^+\left(e^{-i\omega_q^\alpha t} - 1\right) -\right.\right.$$

$$\left.\left. - b_q\left(e^{i\omega_q^\alpha t} - 1\right)\right]\right\} Z^{-1}\exp\left\{-\beta\sum_\alpha a_\alpha^+ a_\alpha\left(\varepsilon_\alpha + \sum_q \hbar\omega_q^\alpha b_q^+ b_q\right) - \beta{\sum_{\alpha, \alpha'}}' I_{\alpha\alpha'} a_\alpha^+ a_{\alpha'} B_\alpha^+ B_{\alpha'}\right\} \times$$

$$\times\exp\left\{-\sum_{\alpha, q}\gamma_q^\alpha a_\alpha^+ a_\alpha \left[b_q^+\left(e^{-i\omega_q^\alpha t} - 1\right) - b_q\left(e^{i\omega_q^\alpha t} - 1\right)\right] -\right.$$

$$\left. - i\sum_{\alpha, q} a_\alpha^+ a_\alpha (\gamma_q^\alpha)^2 (t\omega_q^\alpha - \sin\omega_q^\alpha t)\right\} e^{Q}, \qquad (19)$$

где $B_\alpha = \exp\left\{-\sum_q a_q^\alpha (b_q^+ - b_q)\right\}$.

При подстановке полученных соотношений в выражение для $k_\alpha$ воспользуемся тождеством Кубо, учтем, что переход происходит в определенное состояние $\alpha'$, а также вычислим матричные элементы по электронным состояниям (что не сложно сделать). Выражение для $k_\alpha$ принимает вид

$$k_\alpha = \frac{|I_{\alpha\alpha'}|^2}{\hbar^2 \beta \langle N_\alpha \rangle} \int_0^t dt' \int_0^\beta d\lambda Z^{-1} \operatorname{Sp} \left\{ \exp \left\{ -\frac{i(t-t')}{\hbar} \left( \varepsilon_\alpha + \sum_q \hbar\omega_q^\alpha b_q^+ b_q + \sum_q \gamma_q^\alpha \hbar\omega_q^\alpha (b_q^+ + b_q) \right) \right\} \times \right.$$
$$\times \exp \left\{ \sum_q \gamma_q^\alpha \left[ b_q^+ \left[ e^{-i\omega_q^\alpha t'} - 1 \right) - b_q \left( e^{i\omega_q^\alpha t'} - 1 \right) \right] + i \sum_q (\gamma_q^\alpha)^2 (t'\omega_q^\alpha - \sin \omega_q^\alpha t') \right\} \times$$
$$\times \exp \left\{ -(\beta - \lambda) \left( \varepsilon_\alpha + \sum_q \hbar\omega_q^\alpha b_q^+ b_q \right) \right\} \exp \left\{ \sum_q (a_q^\alpha - a_q^{\alpha'}) (b_q^+ - b_q) \right\} \times$$
$$\times \exp \left\{ -\lambda \left( \varepsilon_{\alpha'} + \sum_q \hbar\omega_q^{\alpha'} b_q^+ b_q \right) \right\} \exp \left\{ -\sum_q \gamma_q^{\alpha'} \left[ b_q^+ \left( e^{-i\omega_q^{\alpha'} t'} - 1 \right) - b_q \left( e^{i\omega_q^{\alpha'} t'} - 1 \right) \right] - \right.$$
$$\left. - i \sum_q (\gamma_q^{\alpha'})^2 (t'\omega_q^{\alpha'} - \sin \omega_q^{\alpha'} t') \right\} \exp \left\{ \frac{i(t-t')}{\hbar} \left( \varepsilon_{\alpha'} + \sum_q \hbar\omega_q^{\alpha'} b_q^+ b_q + \right. \right.$$
$$\left. \left. \left. + \sum_q \gamma_q^{\alpha'} \hbar\omega_q^{\alpha'} (b_q^+ + b_q) \right) \right\} \exp \left\{ \sum_q (a_q^{\alpha'} - a_q^\alpha)(b_q^+ - b_q) \right\} \right\}. \tag{20}$$

Вычисление шпура под интегралом в (20), несмотря на всю громоздкость, принципиально не отличается от аналогичных вычислений в [2]. После ряда перестановок и преобразований приходим к задаче о вычислении среднего от экспоненты, аргументом которой является линейный по $b_q^+$, $b_q$ оператор. Не вдаваясь в подробности, приведем окончательный результат

$$k_\alpha = \frac{|I_{\alpha\alpha}'|^2}{\hbar^2 \beta \langle N_\alpha \rangle} \int_0^t dt' \int_0^\beta d\lambda Z_0^{-1} (\omega_q^\alpha) Z_0 (\omega_q^{\alpha\alpha'}) \exp \left\{ \lambda (\varepsilon_\alpha - \varepsilon_{\alpha'}) - \frac{i(t-t')}{\hbar} (\xi_\alpha - \xi_{\alpha'}) + \right.$$
$$+ i \sum_q (\gamma_q^\alpha)^2 (t'\omega_q^\alpha - \sin \omega_q^\alpha t) - i \sum_q (\gamma_q^{\alpha'})^2 (t'\omega_q^{\alpha'} - \sin \omega_q^{\alpha'} t) + \frac{1}{2} \sum_q \left[ (a_q^\alpha - a_q^{\alpha'})^2 \times \right.$$
$$\left. \times \left( e^{-\lambda\hbar\omega_q^{\alpha'} + i(t-t')\omega_q^{\alpha'}} - e^{\lambda\hbar\omega_q^{\alpha'} - i(t-t')\omega_q^{\alpha'}} \right) - (a_q^\alpha - a_q^{\alpha'}) \gamma_q^{\alpha'} \left( e^{i\omega_q^{\alpha'} t} - e^{-i\omega_q^{\alpha'} t} \right) \right] +$$
$$+ \frac{1}{2} \sum_q \gamma_q^{\alpha'} (a_q^\alpha - a_q^{\alpha'}) \left[ e^{\lambda\hbar\omega_q^{\alpha'} - i\omega_q^{\alpha'}(t-t')} - e^{-\lambda\hbar\omega_q^{\alpha'} + i\omega_q^{\alpha'}(t-t')} - e^{\lambda\hbar\omega_q^{\alpha'} + i\omega_q^{\alpha'} t'} + \right.$$
$$\left. + e^{-\lambda\hbar\omega_q^{\alpha'} - i\omega_q^{\alpha'} t'} \right] + \frac{1}{2} \sum_q \gamma_q^\alpha \left\{ e^{\beta\hbar \left( \omega_q^\alpha - \frac{\lambda}{\beta} (\omega_q^\alpha - \omega_q^\alpha) \right)} \left( e^{-i\omega_q^\alpha t'} - e^{i\omega_q^\alpha (t-t')} \right) \times \right.$$
$$\times \left[ (a_q^\alpha - a_q^{\alpha'}) \left( e^{-\lambda\hbar\omega_q^{\alpha'}} - e^{-i(t-t')\omega_q^{\alpha'}} \right) + \gamma_q^{\alpha'} \left( e^{-i\omega_q^\alpha (t-t')} - e^{i\omega_q^{\alpha'} t'} \right) \right] -$$
$$- e^{-\beta\hbar \left( \omega_q^\alpha - \frac{\lambda}{\beta} (\omega_q^\alpha - \omega_q^{\alpha'}) \right)} \left( e^{i\omega_q^\alpha t'} - e^{-i\omega_q^\alpha (t-t')} \right) \left[ (a_q^\alpha - a_q^{\alpha'}) \left( e^{\lambda\hbar\omega_q^{\alpha'}} - e^{i(t-t')\omega_q^{\alpha'}} \right) + \right.$$
$$\left. \left. + \gamma_q^{\alpha'} \left( e^{i\omega_q^{\alpha'}(t-t')} - e^{-i\omega_q^{\alpha'} t'} \right) \right] \right\} - \frac{1}{2} \sum_q \left[ \gamma_q^\alpha e^{\beta\hbar \left( \omega_q^\alpha - \frac{\lambda}{\beta} (\omega_q^\alpha - \omega_q^{\alpha'}) \right)} \left( e^{-i\omega_q^\alpha t'} - e^{i\omega_y^\alpha (t-t')} \right) + \right.$$
$$\left. + \gamma^{\alpha'}_q \left( e^{i\omega_q^{\alpha'}(t-t')} - e^{-i\omega_q^{\alpha'} t'} \right) + (a_q^\alpha - a_q^{\alpha'}) \left( e^{\lambda\hbar\omega_q^{\alpha'}} - e^{i\omega_q^{\alpha'}(t-t')} \right) \right] \times$$
$$\times \left[ \gamma_q^\alpha e^{-\beta\hbar \left( \omega_q^\alpha - \frac{\lambda}{\beta} (\omega_q^\alpha - \omega_q^{\alpha'}) \right)} \left( e^{i\omega_q^\alpha t'} - e^{-i\omega_q^\alpha (t-t')} \right) + \gamma_q^{\alpha'} \left( e^{-i\omega_q^{\alpha'}(t-t')} - e^{i\omega_q^\alpha t'} \right) + \right.$$
$$\left. \left. + (a_q^\alpha - a_q^{\alpha'}) \left( e^{-\lambda\hbar\omega_q^{\alpha'}} - e^{-i\omega_q^{\alpha'}(t-t')} \right) \right] (2n(\omega_q^{\alpha\alpha'}) + 1) \right\}. \tag{21}$$

Здесь

$$\omega_q^{\alpha\alpha'} = \omega_q^\alpha + i\,\frac{t - t' + i\hbar\lambda}{\beta\hbar}(\omega_q^\alpha - \omega_q^{\alpha'}),\quad \xi_\alpha = \varepsilon_\alpha - \sum_q \hbar\omega_q^\alpha (\gamma_q^\alpha)^2,$$

$$n(\omega_q) = [\exp\{\beta\hbar\omega_q\} - 1]^{-1},\quad Z_0(\omega_q) = \prod_q [1 - \exp\{-\beta\hbar\omega_q\}]^{-1}. \tag{22}$$

Отметим, что в случае $\gamma_q^\alpha = \gamma_q^{\alpha'} = 0$ (21) переходит в выражение, совпадающее при замене $t_1 = t - t'$ с выражением (49) [2], как и должно быть (отметим, что в [2] при выводе (49) допущены небольшие неточности).

3. В общем случае проведение интегрирования по $t'$ и $\lambda$ в (21) ввиду громоздкости не представляется возможным. Очевидно, что при работе с выражением (21) в каждом конкретном случае следует проводить подробный анализ параметров, фигурирующих в задаче, с тем, чтобы использовать возможную малость некоторых величин, а также для возможного введения разумных средних вместо сумм в подэкспоненциальном выражении, сильно затрудняющих проведение интегрирования. Кроме того, в ряде случаев вычисления могут быть проведены численно с привлечением ЭВМ.

Рассмотрим частный случай, представляющийся физически реальным и позволяющий провести вычисления до конца. Будем считать, что частоты в начальном и конечном состоянии совпадают, а начальные смещения термов друг относительно друга равны нулю: $\omega_q^\alpha = \omega_q^{\alpha'}$; $a_q^\alpha = a_q^{\alpha'} = 0$. Выражение (21) при этих условиях заметно упрощается

$$k_\alpha = \frac{|I_{\alpha\alpha'}|^2}{\hbar^2\beta\langle N_\alpha\rangle}\int_0^t dt' \int_0^\beta d\lambda \exp\left\{-\frac{i(t-t')}{\hbar}(\xi_\alpha - \xi_{\alpha'}) + \lambda(\varepsilon_\alpha - \varepsilon_{\alpha'}) + \right.$$

$$\left. + i\sum_q ((\gamma_q^\alpha)^2 - (\gamma_q^{\alpha'})^2)(t'\omega_q^\alpha - \sin\omega_q^\alpha t) - 2\sum_q (\gamma_q^\alpha - \gamma_q^{\alpha'})^2 \sin^2\left(\frac{\omega_q^\alpha t}{2}\right)\operatorname{cth}\left(\frac{\beta\hbar\omega_q^\alpha}{2}\right)\right\}. \tag{23}$$

Интегрирование по $t$, $\lambda$ проводится незамедлительно и дает

$$k_\alpha = \frac{|I_{\alpha\alpha'}|^2}{\hbar^2\beta\langle N_\alpha\rangle}\,\frac{\exp\{\beta(\varepsilon_\alpha - \varepsilon_{\alpha'})\} - 1}{\varepsilon_\alpha - \varepsilon_{\alpha'}}\;\frac{\exp\left\{\dfrac{it(\varepsilon_\alpha - \varepsilon_{\alpha'})}{\hbar}\right\} - 1}{\left\{\dfrac{i(\varepsilon_\alpha - \varepsilon_{\alpha'})}{\hbar}\right\}}\exp\left\{-\frac{it}{\hbar}(\xi_\alpha - \xi_{\alpha'}) - \right.$$

$$\left. - i\sum_q ((\gamma_q^\alpha)^2 - (\gamma_q^{\alpha'})^2)\sin\omega_q^\alpha t - 2\sum_q (\gamma_q^\alpha - \gamma_q^{\alpha'})\sin^2\left(\frac{\omega_q^\alpha t}{2}\right)\operatorname{cth}\left(\frac{\beta\hbar\omega_q^\alpha}{2}\right)\right\}. \tag{24}$$

Видим, что константа скорости содержит дельта-образный при больших $t$ и осциллирующий сомножители. Осциллирующий сомножитель является следствием релаксационных явлений, возникающих в системе при быстрой перестройке терма. Дельта-образный при больших $t$ сомножитель означает требование законов сохранения. В общем случае сомножитель такого типа может быть снят, например, интегрированием по вызываемому различными причинами уширению электронного терма. Интересно отметить, что при больших $\varepsilon_\alpha - \varepsilon_\alpha$, результат (24) означает, что для термов с совпадающими положениями равновесия и частотами колебаний наличие быстрой перестройки не приводит к увеличению по сравнению со случаем без перестройки вероятности безызлучательного перехода.

4. Таким образом, проведенные нами вычисления показывают, что в молекулах, претерпевающих при возбуждении электронную перегруппировку, последующий безызлучательный переход имеет отличные от случая без перестройки особенности. Полученное общее выражение для константы скорости перехода содержит временную зависимость, что объясняется определенной релаксацией системы, вызываемой перестройкой. Анализ этого выражения следует проводить отдельно в каждом конкретном случае с учетом фактических значений смещений положений равновесий

в выражении для константы скорости может приводить к определенным интерференционным эффектам. Отличительные особенности константы скорости перехода по сравнению со случаем без перестройки наиболее интересны с точки зрения возможных практических приложений.

## Литература

[1] Б. С. Непорент. ЖФХ, *30*, 1048, 1956; Опт. и спектр., *32*, 38, 1972; *32*, 670, 1972; *32*, 880, 1972.
[2] S. Fischer. J. Chem. Phys., *53*, 3195, 1970.
[3] У. Люиселл. Излучение и шумы в квантовой электронике, 173. Изд. «Наука», М., 1972.
[4] В. Г. Вакс. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков, 304. Изд. «Наука», М., 1973.

Поступило в Редакцию 3 июля 1974 г.