

КВАЗИКЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РЕЗОНАНСНОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

С. И. Ветчинкин, В. Л. Бахрах и И. М. Уманский

Явление резонансного комбинационного рассеяния рассмотрено как переход в системе трех пересекающихся квазиэнергетических молекулярных термов. В рамках квазиклассического приближения найдено выражение для амплитуды процесса, единым образом описывающее рассеяние света вблизи и вдали от линии электронного поглощения, и объясняющее специфические особенности явления резонансного комбинационного рассеяния.

Рассеяние света в области частоты электронного поглощения (резонансное комбинированное рассеяние — РКР) обладает рядом отличительных свойств по сравнению с обычным КР: аномально высокая интенсивность рассеянного излучения, наличие большого (до $m \sim 30$) количества обертонов, разнообразие в распределении их интенсивностей и прочее [1]. Существенно, что такие особенности спектра РКР обусловлены природой возбужденного электронного уровня, с которым достигается резонанс. Установление связи между спектром РКР, формой и относительным расположением электронных термов молекулы — одна из основных задач теории.

Представление о квазиэнергетических термах молекулы [2] позволяет с новых позиций подойти к изучению комбинационного рассеяния. При этом, как мы увидим, удастся установить аналогию в теории различных явлений — радиационных переходов в молекулярных системах и неадиабатических переходов в химических реакциях. В работе найдено квазиклассическое выражение амплитуды рассеяния, которое устанавливает в явном виде зависимость интенсивностей линий РКР от формы и относительного расположения электронных термов молекулы.

Квазиклассическое представление позволяет развить теорию интенсивностей в спектрах КР, единым образом описывающую рассеяние света вблизи и вдали от линии электронного поглощения и объясняющую специфические особенности явления РКР.

В непосредственной близости частоты падающего света к границе электронной полосы поглощения квазиклассика не применима, вообще говоря, и для резонансного состояния следует рассматривать квантовую задачу. Квантовые модели были решены методом функции Грина для термов разнообразной формы: постоянного, параболического, экспоненциального, а также для кусочно-гладкого потенциалов [3]. Здесь мы приведем квазиклассические оценки, которые наглядны и не требуют сложных численных расчетов.

Тензор рассеяния вблизи и вдали от резонанса

Общее выражение амплитуды рассеяния (тензора рассеяния) света квантовой системой дается формулой Крамерса—Гейзенберга [1]. Компонента тензора рассеяния, учитывающая вклад одного выделенного электронного состояния C , имеет вид [3] ($\hbar = \mu = 1$)

$$J_{nm}^C = \langle n | D_{0C}(x) G_E^C(x, x') D_{C0}(x') | m \rangle, \quad (1)$$

где $\langle n |$ и $| m \rangle$ — волновые функции начального n и конечного m колебательных состояний основного электронного терма 0, G_E^C — функция Грина ядерного движения в возбужденном электронном состоянии C , D_{0C} — матричный элемент электронного перехода $0 \rightarrow C$, ΔE — энергия электронного перехода, $E = E_n + \omega - \Delta E$ (рис. 1, а). Очевидно, что матричный элемент (1) можно рассматривать формально как амплитуду перехода $A \rightarrow B$ в системе слабосвязанных термов $A \rightarrow C \rightarrow B$ в отсутствие прямого взаимодействия между начальным и конечным состояниями $D_{AB} = 0$. Термы A и B отличаются от молекулярного терма 0 сдвигом энергии на величину ω и ω' соответственно и представляют собой квазиэнергетические термы системы (рис. 1, б). Как известно [2], в гармонически зависящем от времени внешнем поле $\varepsilon \cos \omega t$ энергия E_n не сохраняется, но существует интеграл движения $E_n \pm \omega$ (квазиэнергия), и именно это обстоятельство позволяет нам рассматривать радиационные процессы во многих отношениях так же, как переходы в консервативной системе.

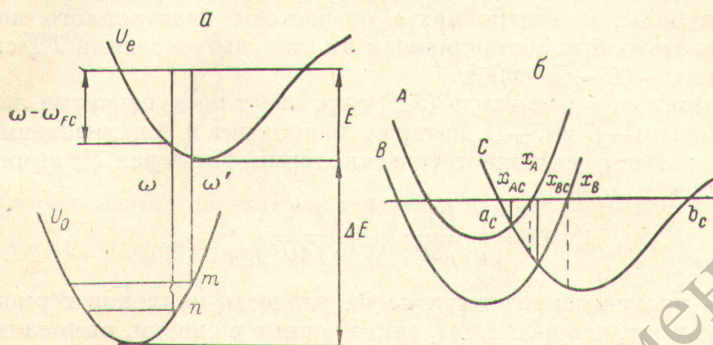


Рис. 1. Резонансное комбинационное рассеяние (а) как переход в системе трех термов (б). Сплошными вертикальными отрезками на б изображены $(p^2)_{AC}/2$ и $(p^2)_{CB}/2$, штриховые отрезки изображают $\omega - \omega^{FC}$.

Мы ограничимся случаями, в которых применимо квазиклассическое приближение, т. е. велико классическое действие для движения по квазиэнергетическим термам

$$S(x) = \int p(x) dx \gg 1, \quad (2)$$

где

$$p(x) = \sqrt{2(E - U(x))}$$

есть импульс, $U(x)$ — потенциальная энергия ядер, x — координата ядерного движения. Выражение для амплитуды перехода в системе трех термов в отсутствие прямого взаимодействия получено ранее [4] с помощью квазиклассических представлений волновых функций [5] и функции Грина $G_E(x, x')$. Существование разреза (источника) при $x = x'$. По этой причине величина интеграла J_{nm} определяется вкладами двух областей пространства: разрезом $x = x'$ и окрестностью седловой точки, так что $J_{nm} = J_{nm}^{FC} + J_{nm}^{LZ}$ в случае, когда точки пересечения термов $A \rightarrow C$ и $C \rightarrow B$ достаточно удалены друг от друга. Составляющие амплитуды J_{nm}^{FC} и J_{nm}^{LZ} описывают два различных механизма переходов: по Франку—Кондону и по Ландау—Зинеру.

Вблизи разреза

$$G_E(x, x') \sim \frac{2}{p^2} \delta(x - x') \quad (3)$$

с точностью до членов, медленно меняющихся при $x \rightarrow x'$. Соответствующая составляющая амплитуды перехода

$$J_{nm}^{FC}(C) = \left\langle n \left| \frac{D_{AC} D_{CB}}{E - U_C} \right| m \right\rangle \quad (4)$$

представляет собой вклад быстрого «вертикального» перехода между электронными состояниями $A-C-B$ при фиксированном положении атомов (рис. 2, а, штриховая линия), проинтегрированный затем по всей траектории адиабатически медленно движущихся ядер. Иными словами, $J_{nm}^{FC}(C)$ учитывает поляризацию электронных оболочек возмущением D_{0C} при адиабатически медленном движении ядер. Сумма франк-кондоновских вкладов по всем виртуально возбужденным электронным состояниям C равна

$$\sum_C J_{nm}^{FC}(C) = \langle n | \alpha(\omega) | m \rangle, \quad (5)$$

где $\alpha(\omega) = \sum_C \frac{D_{0C} D_{C0}}{E - U_C}$ — поляризуемость молекулы при неподвижных ядрах.

Этот результат, полученный в пренебрежении величиной J_{nm}^{LZ} , ведет к широко известной [6] теории Плачека, которая хорошо описывает комбинационное рассеяние при больших отстройках ω от частоты электронного поглощения. С увеличением отстройки составляющая амплитуды рассеяния J_{nm}^{FC} спадает степенным образом $\sim (E - U_C(x))^{-1}$.

Второе слагаемое в амплитуде (J_{nm}^{LZ}) учитывает поступенчатые ландау-зинеровские переходы $A-C$ и $C-B$, которые происходят в локализованных точках там, где пересекаются квазиэнергетические термы. Интеграл J_{nm}^{LZ} вычисляется по методу перевала и равен

$$J_{nm}^{LZ}(C) = \left(\frac{D_{AC}}{\sqrt{p\Delta U'}} \right)_{AC} \left(\frac{D_{CB}}{\sqrt{p\Delta U'}} \right)_{CB} \Phi_{ACB}. \quad (6)$$

Здесь $p\Delta U'$ — произведение импульса на разность наклонов термов; индексы AC и CB указывают, что величины, заключенные в скобки, вычисляются в точках пересечения термов $A-C$ и $C-B$ соответственно. Фазовый множитель Φ_{ACB} характеризует изменение действия и влияние отраженных волн при движении молекулярной системы по промежуточному терму C . В отсутствие точек поворота и при $E > (U_C)_{AC}, (U_C)_{CB}$, согласно [4], найдем

$$\Phi_{ACB} = \exp \left[iS(x_B, x_{BC}, x_{CA}, x_A) - i \frac{\pi}{2} \right], \quad (7)$$

где

$$S(x_B, x_{BC}, x_{CA}, x_A) = \int_{x_{AC}}^{x_A} p_A dx + \int_{x_{BC}}^{x_{AC}} p_C dx + \int_{x_B}^{x_{BC}} p_B dx \quad (8)$$

есть укороченное классическое действие, вычисляемое от точки поворота x_A на терме A до точки поворота x_B на терме B при движении по траектории, проходящей через промежуточный терм C . При $E < (U_C)_{AC}, (U_C)_{CB}$ действие $S(x_B, x_{BC}, x_{CA}, x_A)$ мнимое и фазовый множитель имеет вид

$$\Phi_{ACB} = \exp \left[- |S(x_B, x_{BC}, x_{CA}, x_A)| \right]. \quad (9)$$

В полученном решении (6)–(9) нетрудно увидеть аналогию с хорошо известной [7] задачей о движении ($E > (U)_{AC}, (U)_{CB}$) и подбарьерном прохождении ($E < (U)_{AC}, (U)_{CB}$), если рассматривать $S(x_B, x_{BC}, x_{CA}, x_A)$ как фазу движения в эффективном потенциале, образованном отрезками термов $A-C-B$. Отличие состоит в том, что этот «эффективный потенциал», вообще говоря, не однозначен (рис. 2), а набег фазы при интегрировании по траектории $x_A - x_{AC} - x_{CB} - x_B$ не является монотонным.

При наличии точек поворота на терме C Φ_{ACB} содержит осциллирующие (одна точка поворота) и резонансные (две точки поворота) множители, учитывающие отражение от границ области классически разрешенного движения; различные случаи будут подробно рассмотрены ниже.

В целом величина J_{nm}^{LZ} максимальна вблизи франк-кондоновской частоты ω^{FC} , при вариациях ω изменяется плавно или осциллирует в зависимости от того, насколько четко выражена колебательная структура в электронном спектре поглощения, и экспоненциально быстро спадает с удалением частоты падающего излучения ω от частоты вертикального перехода ω^{FC} .

Таким образом, комбинационное рассеяние вдали от линии поглощения описывается поляризационной составляющей амплитуды J_{nm}^{FC} , что соответствует теории Плачека. С приближением к линии поглощения существенным стано-

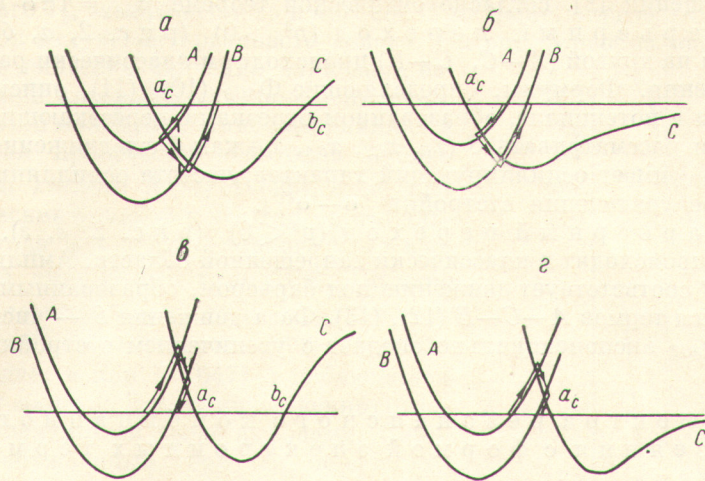


Рис. 2. Фазовые множители Φ_{ACB} для различных случаев расположения термов A, C, B .

$$a - \Phi_{ACB} = \frac{-2}{\cos S(a_c, b_c)} \cos \left[S(a_c, x_{AC}, x_A) - \frac{\pi}{4} \right] \cos \left[S(b_c, x_{BC}, x_B) + \frac{\pi}{4} \right], \quad (10)$$

$$б - \Phi_{ACB} = 2 \exp \left[-i S(a_c, x_{BC}, x_B) - i \frac{\pi}{4} \right] \cos \left[S(a_c, x_{AC}, x_A) - \frac{\pi}{4} \right], \quad (11)$$

$$в - \Phi_{ACB} = \exp \left[-|S(x_B, x_{BC}, x_{CA}, x_A)| \right] \left\{ 1 + \frac{1}{2} \operatorname{tg} S(a_c, b_c) \exp \left[-2|S(a_c, x_{CB}, x_B)| \right] \right\}, \quad (12)$$

$$г - \Phi_{ACB} = \exp \left[-|S(x_B, x_{BC}, x_{CA}, x_A)| \right] \left\{ 1 - \frac{i}{2} \exp \left[-2|S(a_c, x_{CB}, x_B)| \right] \right\}. \quad (13)$$

вится неадиабатическое взаимодействие начального электронного состояния с термом C , энергия возбуждения которого близка к частоте падающего света, и это явление учитывает ландау-зинеровская составляющая амплитуды рассеяния J_{nm}^{LZ} . Ландау-зинеровский механизм объясняет явление резонансного комбинационного рассеяния.

Тензор резонансного комбинационного рассеяния

Величина J_{nm}^{LZ} существенным образом зависит от отстройки частоты падающего излучения ω от границы полосы поглощения $(1/2)(p^2)_{AC} = E_n + \omega - (U_C)_{AC} - \Delta E$, от разности наклонов термов в точках перехода $(\Delta U')_{AC}$, $(\Delta U')_{CB}$, и от особенностей строения возбужденного электронного терма C , определяющих фазовый множитель Φ_{ACB} . Вид фазового множителя Φ_{ACB} связан с характером движения по терму C (финитное или инфинитное, подбарьерное или надбарьерное).

1. Финитное движение по терму C (рис. 2, а, в). Частота ω попадает в область дискретных состояний терма C . Этому соответствует наличие двух классических точек поворота a_c, b_c ($p(a_c) = p(b_c) = 0$). Фазовый множитель Φ_{ACB} имеет резонансный характер, что связано с возможностью возбуждения молекулы в колебательное состояние терма C (10), (12) при приближении частоты ω к частоте электронно-колебательного перехода. При этом выполняется условие $\cos S(a_c, b_c) = 0$, которое совпадает с правилом квантования Бора

$$\int_{a_c}^{b_c} p dx = \pi \left(k + \frac{1}{2} \right), \text{ определяющим дискретный спектр возбужденного электрон-}$$

ного состояния C .

2. Инфинитивное движение по терму C (рис. 2, б, г). Частота ω попадает в область континуума терма C ; этому соответствует наличие

не более, чем одной точки поворота a_C . Фазовый множитель Φ_{ACB} имеет нерезонансный характер, но содержит мнимую часть, характеризующую возможность распада системы по терму C (11), (13). При $n=m$ мнимая часть J_{nm}^{LZ} определяет сечение поглощения [8], согласно оптической теореме $\sigma_{\text{полл}} = 4\pi\omega \text{Im}(J_{nm}^{LZ})$.

3. Надбарьерный переход ($p^2 > 0$) (рис. 2, а, б). Переход с одного терма на другой ($A-C$, $C-B$) происходит в классически разрешенной области движения. Формулы, определяющие Φ_{ACB} (10), (11), описывают движение частицы в потенциале, образованном отрезками пересекающихся термов $A-C-B$, если рассматривать $S(x_B, x_{BC}, x_{CA}, x_A)$ как фазу движения. Фазовый множитель Φ_{ACB} имеет осциллирующий характер; частота осцилляций увеличивается по мере увеличения отстройки $|\omega - \omega^{FC}|$.

4. Подбарьерный переход ($p^2 < 0$) (рис. 2, в, г). Переходы $A-C$ и $C-B$ происходят в классически запрещенной области. Амплитуда перехода $A-C-B$ соответствует движению под барьером, образованным отрезками пересекающихся термов $A-C-B$ (12), (13). Фаза движения S — чисто мнимая. Множитель Φ_{ACB} экспоненциально спадает с увеличением отстройки $|\omega - \omega^{FC}|$.

Связь спектра резонансного комбинационного рассеяния с формой электронных термов

Характерная зависимость тензора J_{nm}^{LZ} от параметров промежуточного электронного состояния позволяет установить тесную связь между спектром РКР и формой возбужденного электронного терма в различных ситуациях (10)–(13).

А. Общая интенсивность спектра. Длина прогрессии обертонов существенным образом зависит от величины отстройки $|\omega - \omega^{FC}|$; при $\omega - \omega^{FC} \rightarrow 0$ длина прогрессии наибольшая. При больших отстройках характер прогрессии обертонов определяется взаимным расположением термов ($p^2 > 0$ или $p^2 < 0$). В случае $p^2 > 0$ (переход $A-C-B$ в классически разрешенной области) обертоны образуют медленно спадающую прогрессию; интенсивности ближайших обертонов относятся как

$$\frac{I_{n,m}}{I_{n,n}} \approx \left| \frac{J_{nm}}{J_m} \right|^2 \approx \frac{P(x_{AC})}{P(x_{CB})}, \quad |m-n| \sim 1;$$

для других значений $|m-n|$ следует учитывать возможные изменения дипольного момента D и наклонов термов $\Delta U'$ с ростом m . В случае $p^2 < 0$ (переход $A-C-B$ в классически запрещенной области) характер спада прогрессии обертонов более резкий, так как помимо степенной зависимости от p появляется и экспоненциальная $\Phi_{ACB} \sim \exp[-|S(x_B, x_{BC}, x_{CA}, x_A)|]$.

Б. Распределение интенсивностей в обертонах. Интенсивности обертонов в спектре РКР, как правило, образуют монотонную последовательность [1]. Нарушения следует ожидать при попадании частоты ω в область дискретного спектра возбужденного электронного состояния C . При приближении ω к частоте электронно-колебательного перехода распределение интенсивностей становится франк-кондоновским и спектр РКР превращается в спектр резонансной флуоресценции. Нарушение монотонности может также происходить и при отсутствии дискретного спектра в терме C , например, когда началу прогрессии соответствует подбарьерный переход ($p^2 < 0$), а концу — надбарьерный ($p^2 > 0$). При этом спектр сохраняет типичные черты рассеяния (поляризация, положение линий и пр.).

Вышеуказанные особенности спектра наиболее эффективно проявляются при исследовании зависимости интенсивности спектра $I_{n,m}$ от возбуждающей частоты ω (так называемый спектр возбуждения $I_{n,m}(\omega)$ [1]). Изучение спектров возбуждения дает информацию о форме и расположении электронных термов в области перехода, позволяет установить характер возбужденного терма (связанный или отталкивательный), выявить скрытую колебательную структуру электронной полосы поглощения и пр. Выполнение конкретных расчетов по формулам (10)–(13) не представляет математической сложности (не требует применения ЭВМ) для термов любой формы.

Сравнение с экспериментом

Сопоставление с экспериментальными данными проведено на примере молекулы J_2 , спектры РКР которой наиболее полно изучены в [9]. Спектры РКР молекулярного J_2 , замороженного в аргоновой матрице, определены для семи различных мод излучения аргонового лазера. На рис. 3 изображены электронные термы I_2 и нанесены значения длин волн излучения, при которых были получены спектры РКР этой молекулы. Наиболее длинная и интенсивная прогрессия обертонов наблюдается при $\lambda = 5309 \text{ \AA}$ ($m = 1 \div 25$), т. е. при частоте, весьма близкой к частоте вертикального перехода $\omega \sim \omega^{FC}$ с основного $^1\Sigma_g^+$ в возбужденный триплетный терм $^3\Pi_{0^+u}$. По мере увеличения отстройки частоты от франк-кондоновской ω^{FC} относительная интенсивность линий спадает и при $\lambda = 6471 \text{ \AA}$ наблюдается лишь один обертон. Все это качественно согласуется со сделанными выше выводами. Синглетный возбужденный терм $^1\Pi_{1u}$ вносит ма-

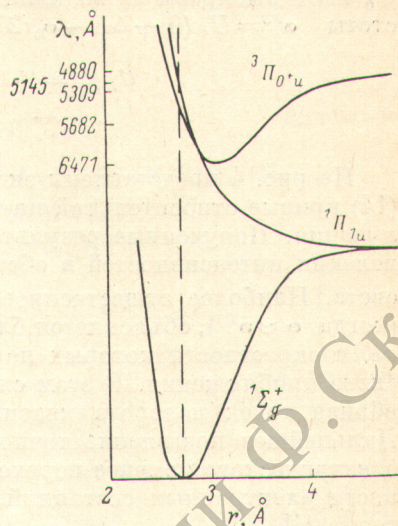


Рис. 3. Электронные термы молекулы I_2 .

лый вклад в рассеяние (20—30% общей интенсивности рассеянного света [9]) и в дальнейших расчетах не учитывается.

Легко видеть, что x_{AC} , x_{CB} для всех случаев (кроме $\lambda = 6471 \text{ \AA}$) лежат в классически разрешенной области движения. Для вычисления интенсивности можно

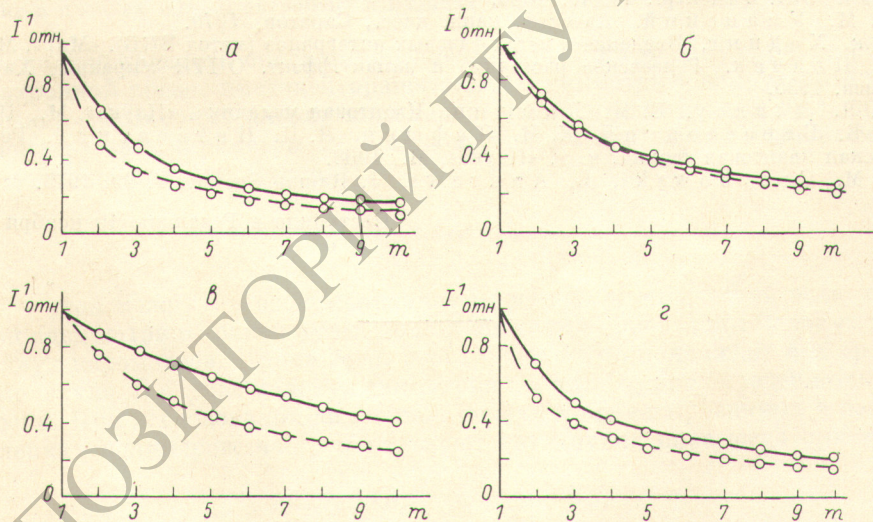


Рис. 4. Экспериментальные [9] (сплошная линия) и теоретические (штриховая) кривые относительной интенсивности при различных длинах волн возбуждающего света.

λ , Å: а — 4880, б — 5145, в — 5309, г — 5682.

воспользоваться соотношениями (10), (11); причем необходимо провести усреднение по величине разброса локальных полей в матрице. Это позволяет, как показывают оценки, в окончательном результате заменить осциллирующие члены их средними значениями. Интенсивность m -го обертона спектра РКР, отнесенная к интенсивности основного тона $m=1$, может быть вычислена по формуле:

$$I_{отн} = \left(\frac{\omega + \omega_{0m}}{\omega + \omega_{01}} \right)^4 \left| \frac{\Delta U'(x_{AC}) P(x_{AC})}{\Delta U'(x_{CB}) P(x_{CB})} \right| \quad (14)$$

в пренебрежении слабой зависимостью D_{0c} от колебательной координаты x .

Для простоты вычислений аппроксимируем основное состояние $^1\Sigma_g^+$ гармоническим осциллятором $U_0(x) = \omega_0^2 x^2 / 2$, участок возбужденного термина $^3\Pi_{0u}^+$ в области перехода — параболой $U_C(x) = \omega_C^2 (x - R)^2 / 2$. Параметры потенциалов U_0 и U_C выбираем из величин сдвига минимумов R и франк-кондоновской частоты $\omega^{FC} = U_C(0) + \Delta E - \omega_0 / 2$

$$\left. \begin{aligned} U_C(0) &= 15.83\omega_0, \quad \omega_C = \frac{\sqrt{2U_C(0)}}{R} = 0.80\omega_0, \\ \sqrt{\omega_0} R &= 7.06 (\omega_0 = 213.7 \text{ см}^{-1}). \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

На рис. 4 представлены экспериментальные [9] и рассчитанные по формуле (14) кривые относительной интенсивности для различных значений частоты излучения. Полученные результаты правильно воспроизводят характер распределения интенсивностей в обертонах и его зависимость от частоты падающего света. Наиболее существенное расхождение, имеющее место при $\lambda = 5309 \text{ \AA}$ (когда $\omega \approx \omega^{FC}$), объясняется близостью точек x_{Ac}, x_{Cb} к точкам поворота x_A, x_B, a_C , в окрестности которых нарушается условие применимости квазиклассического приближения. В этом случае для более точных оценок следует заменить вблизи точек поворота квазиклассические решения функциями Эйри [5, 7]. Дальнейшее повышение точности вычислений связано с учетом зависимости электрического момента перехода $D_{0c}(x)$ от ядерной координаты x , ангармоничности электронных состояний, а также с учетом синглетного возбужденного термина $^1\Pi_{1u}$.

Литература

- [1] П. П. Шорыгин. Усп. физ. наук, 109, 283, 1973; Усп. химии, 47, 1697, 1978.
- [2] Я. Б. Зельдович. Усп. физ. наук, 110, 139, 1973.
- [3] С. И. Ветчинкин, И. М. Уманский, В. Л. Бахрах, А. Д. Степухович. Опт. и спектр., 48, 49, 1980.
- [4] И. М. Уманский. Автореф. канд. дисс., Саратов, 1979.
- [5] Дж. Хединг. Введение в метод фазовых интегралов (метод ВКБ). «Мир», М., 1965.
- [6] Г. Плачек. Релевское рассеяние и раман-эффект. ОНТИ Украины, Харьков—Киев, 1935.
- [7] Л. Л. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика. «Наука», М., 1974.
- [8] В. Б. Берестецкий, Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский. Релятивистская квантовая теория, ч. 1. «Наука», М., 1968.
- [9] J. M. Gz y b o w s k i, L. A n d r e w s. J. Raman Spectr., 4, 99, 1975.

Поступило в Редакцию 10 ноября 1980 г.