УДК 539.196.01

# К ДИНАМИКЕ СПЕКТРОВ СОЛЬВАТИРУЮЩИХСЯ СИСТЕМ

*Л. Д. Зусман* и *А. Б. Гельман*

Построена общая квантовая теория спектров сольватирующихся систем, т. е. систем, начальное состояние которых не является равновесным по отношению к поляризации среды. Получено общее выражение для спектра, выражающееся через интегралы от комплексной диэлектрической проницаемости растворителя. Показано, что в случае сильной связи со средой спектр без изменения своей формы эволюционирует к своему стационарному положению, причем закон этой эволюции повторяет временную зависимость классической корреляционной функции случайного процесса флуктуаций поляризации среды.

Пикосекундная техника, сделав доступным прямое изучение процессов релаксации в конденсированной фазе, привлекла внимание многочисленных исследователей к нестационарным спектрально-кинетическим явлениям [1-4]. К числу таких явлений мы относим временное поведение спектров поглощения электрона (иона) в процессе его сольватации, спектров люминесценции дипольных молекул в полярных растворителях при импульсном возбуждении и т. п. Современные экспериментальные возможности позволяют регистрировать спектры поглощения (люминесценции) на столь коротких временах, когда релаксационные процессы еще не завершены, а сам спектр не является стационарным.

Спектры такого типа характеризуются сильным взаимодействием электронных состояний со средой. При таких взаимодействиях переходы носят существенно многофононный характер. Для твердого тела теория многофононных переходов при сильной связи со средой в первом порядке теории возмущений по взаимодействию, вызывающему переход, была развита Лэксом [5] и затем применена для расчета установившегося спектра поглощения сольватированного электрона в работе [6]. В этой работе на основе обобщения подхода Лэкса была развита теория, использующая только предположение о линейности среды. Все формулы этой теории выражаются через интегралы от диэлектрической проницаемости растворителя.

В настоящей работе на основе квантового обобщения уравнений движения для систем, ранее изученных классически [7], построена теория зависящих от времени спектров. Всюду ниже под спектром будем понимать вероятность перехода в единицу времени из одного электронного состояния в другое, равную

$$W_{12}(\omega,\ t) = -\frac{1}{2}\frac{d}{dt}\bar{n}(t), \qquad (1)$$

где $\bar{n}(t)$ — разность населенностей двух электронных состояний. Легко показать, что определенная таким образом величина $\omega W_{12}$[1] в случае, когда переходы вызваны действием электромагнитного поля, совпадает с работой поля над системой в единицу времени, усредненной по периоду колебаний поля $2\pi/\omega$. Следует отметить, что такая постановка задачи для нестационарных спектров сформулирована в нашей работе [7], где построена полуклассическая теория в приближении дебаевского спектра диэлектрических потерь растворителя

[1] Мы пользуемся системой единиц, в которой $\hbar = k_Б = 1$.

рителя. Здесь мы построим общую квантовую теорию, не ограниченную конкретным видом диэлектрической проницаемости среды.

Для определенности вывод общей формулы дается на примере спектра поглощения электрона в процессе его сольватации, хотя результаты непосредственно применимы к любым переходам с перераспределением заряда в полярной среде в процессе ее релаксации.

Следуя работе [8], примем следующую модель среды. Внутри некоторых сфер вокруг электрона имеем область ориентированных молекул, образующих комплексы. Указанные комплексы характеризуются набором колебательных координат. При светоиндуцированном переходе и связанном с ним изменении распределения электронной плотности происходит изменение положений равновесия этих осцилляторов и, вообще говоря, частот. Область вне этих сфер описывается как непрерывный диэлектрик с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon(\mathbf{r}, \omega)$.

Гамильтониан системы $\hat{H}_i$ в каждом электронном состоянии $i=1, 2$ записывается в виде

$$\hat{H}_i = \hat{H}_i^{\text{к}} + \hat{H}_i^{\text{д}} + \tilde{J}_i. \tag{2}$$

Здесь $\tilde{J}_1$ и $\tilde{J}_2$ — электронные энергии в 1 и 2 электронных состояниях без учета взаимодействия зарядов с диэлектрической средой. Гамильтониан

$$\hat{H}_i^{\text{к}} = \sum_j \frac{1}{2}\Omega_j\left[-\frac{\partial^2}{\partial Q_j^2} + (Q_j - \bar{Q}_j^i)^2\right] \tag{3}$$

описывает нормальные колебания молекул комплексов. Наконец, второй член равен

$$\hat{H}_i^{\text{д}} = \hat{H}_0 + \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\rho_i(\mathbf{r})\frac{\mathbf{r}-\mathbf{r}'}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3}\hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r}'), \tag{4}$$

где $\hat{H}_0$ — гамильтониан среды плюс электромагнитного поля (без сторонних зарядов), а второе слагаемое описывает взаимодействие со сторонними зарядами, $\rho_i(\mathbf{r})$ — плотность этих зарядов в $i$-ом электронном состоянии, $\hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r})$ — инерционная часть оператора поляризации среды.

Для того чтобы описать светоиндуцированные переходы, рассмотрим также гамильтониан взаимодействия системы с падающей электромагнитной волной

$$\hat{V}(t) = -\hat{\mathbf{d}}\mathbf{F}e^{i\omega t} \equiv \hat{V}e^{i\omega t}, \tag{5}$$

где $\hat{\mathbf{d}}$ — оператор дипольного момента электрона, участвующего в светоиндуцированном переходе, $\mathbf{F}$ — амплитуда электромагнитного поля, $\omega$ — его частота. В дальнейшем мы используем приближение Кондона, согласно которому $\hat{\mathbf{d}}$ зависит только от электронных переменных.

Уравнение движения для оператора плотности системы имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho} = i[\hat{\rho}, \hat{H}], \tag{6}$$

где $\hat{H}$ — гамильтониан системы, определен формулой (2) с учетом взаимодействия (5). В адиабатическом приближении электронные переменные и переменные среды разделяются. В этом случае матричные элементы операторов по электронным переменным являются операторами по переменным среды. Поэтому в энергетическом представлении по переменным электрона уравнение (6) можно переписать следующим образом

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}_{11} &= i(\hat{\rho}_{12}\hat{V}_{21}(t) - \hat{V}_{12}(t)\hat{\rho}_{21}) + i[\hat{\rho}_{11}, \hat{H}_1],\\
\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}_{22} &= i(\hat{\rho}_{21}\hat{V}_{12}(t) - \hat{V}_{21}(t)\hat{\rho}_{12}) + i[\hat{\rho}_{22}, \hat{H}_2],\\
\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}_{12} &= i(\hat{\rho}_{12}\hat{H}_2 - \hat{H}_1\hat{\rho}_{12}) + i(\hat{\rho}_{11}\hat{V}_{12}(t) - \hat{V}_{21}\hat{\rho}_{22}) = \frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}_{21}^{+}
\end{aligned}\right\}. \tag{7}$$

Здесь всюду операторы действуют на переменные ядерной подсистемы. Введем обозначения

$$\hat{n} = \hat{\rho}_{11} - \hat{\rho}_{22}, \qquad \hat{\sigma}_{12} = \rho_{12}e^{i\omega t} = \hat{\sigma}_{21}^{+}. \tag{8}$$

В этих обозначениях (7) примет вид

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\hat{n} &= 2i\left(\hat{\sigma}_{12}\hat{V}_{21}-\hat{V}_{12}\hat{\sigma}_{21}\right)+i\left[\hat{\rho}_{11},\ \hat{H}_1\right]-i\left[\hat{\rho}_{22},\ \hat{H}_2\right],\\ \frac{\partial}{\partial t}\hat{\sigma}_{21} &= i\left(\hat{\sigma}_{21}\hat{H}_1-\hat{H}_2\hat{\sigma}_{21}+\omega\hat{\sigma}_{21}\right)+i\left(\hat{\rho}_{22}\hat{V}_{21}-\hat{V}_{21}\hat{\rho}_{11}\right). \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Определим теперь вероятность перехода в единицу времени из первого электронного состояния во второе согласно (1)

$$W_{12}(\omega,\ t)=-\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial t}\operatorname{Sp}\hat{n}, \tag{10}$$

где шпур вычисляется по переменным среды. Тогда из первого уравнения (9) находим

$$W_{12}(\omega,\ t)=-2\operatorname{Im}\operatorname{Sp}\{\hat{V}_{12}\hat{\sigma}_{21}\}, \tag{11}$$

где использовано то обстоятельство, что шпур коммутатора равен нулю. Чтобы найти $\hat{\sigma}_{21}$, воспользуемся теорией возмущений по $\hat{V}$. Полагая $\hat{V}_{12}=0$, найдем для $\hat{\rho}_{11}$ и $\hat{\rho}_{22}$ свободные уравнения движения

$$\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}_{11}=i\left[\hat{\rho}_{11},\ \hat{H}_1\right],\qquad \frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}_{22}=i\left[\hat{\rho}_{22},\ \hat{H}_2\right], \tag{12}$$

которые нужно решать с начальным условием

$$\hat{\rho}_{11}(0)=\{\operatorname{Sp}\exp(-\beta\hat{H}_0)\}^{-1}\exp(-\beta\hat{H}_0),\qquad \hat{\rho}_{22}(0)=0, \tag{13}$$

соответствующим тому, что в начальный момент времени электрон находится в первом электронном состоянии, а среда описывается равновесной матрицей плотности с гамильтонианом $\hat{H}_0$ (в отсутствие электрона). Уравнения (12) представляют собой гайзенберговские уравнения движения операторов $\hat{\rho}_{11}$ и $\hat{\rho}_{22}$. Поэтому можно сразу выписать их решения

$$\hat{\rho}_{11}(t)=\exp(-i\hat{H}_1 t)\,\rho_{11}(0)\exp(i\hat{H}_1 t),\qquad \hat{\rho}_{22}(0)=0. \tag{14}$$

Подставляя определенные таким образом операторы $\hat{\rho}_{11}(t)$ и $\hat{\rho}_{22}(t)$ во второе уравнение системы (9), представим его решение в виде

$$\hat{\sigma}_{21}=-i\int\limits_0^t d\tau e^{i\omega\tau}e^{-i\hat{H}_2\tau}\,\hat{V}_{21}\hat{\rho}_{11}(t-\tau)\,e^{i\hat{H}_1\tau}, \tag{15}$$

отвечающем нулевому начальному условию для $\hat{\sigma}_{21}(0)$ (в соответствии с (13)). Пользуясь выражением (15), для вероятности перехода (11) между двумя электронными состояниями в первом порядке теории возмущений по взаимодействию между ними получим

$$W_{12}(\omega,\ t)=2\,|V_{12}|^2\operatorname{Re}\int\limits_0^t d\tau e^{i\omega\tau}G(t,\ \tau), \tag{16}$$

$$G(t,\ \tau)=\operatorname{Sp}\{e^{-i\hat{H}_2\tau}\hat{\rho}_{11}(t-\tau)\,e^{i\hat{H}_1\tau}\}. \tag{17}$$

Легко видеть, что если $\hat{H}_0=\hat{H}_1$, то $\rho_{11}(t)=\rho_{11}(0)$ и (16) переходит в хорошо известный результат [8] для вероятности перехода в единицу времени

$$W_{12}^{st}(\omega)=|V_{12}|^2\int\limits_{-\infty}^{\infty}\left\langle e^{-i\hat{H}_2\tau}e^{i\hat{H}_1\tau}\right\rangle_{\hat{H}_1}e^{i\omega\tau}d\tau, \tag{18}$$

где угловые скобки обозначают усреднение по равновесному состоянию с гамильтонианом $\hat{H}_1$

$$\langle\hat{A}\rangle_{\hat{H}_1}=\{\operatorname{Sp}\exp(-\beta\hat{H}_1)\}^{-1}\operatorname{Sp}\{\hat{A}\exp(-\beta\hat{H}_1)\}. \tag{19}$$

Считая операторы $\hat{H}^{\text{к}}$ и $\hat{H}^{\text{д}}$ коммутирующими, перепишем функцию $G(t,\ \tau)$ в виде

$$G(t,\ \tau)=G_{\text{к}}(t,\ \tau)\,G_{\text{д}}(t,\ \tau)\,e^{-i\Delta J\tau}, \tag{20}$$

где $G_к(t, \tau)$ и $G_д(t, \tau)$ определяются формулой (17), если в ней гамильтонианы $\hat{H}_i$ заменить соответственно на $\hat{H}_i^к$ и $\hat{H}_i^д$.

Вычислим функцию $G(t, \tau)$ для случая, когда частоты осцилляторов не меняются при переходе. В гайзенберговском представлении по $\hat{H}_1$ функцию $G(t, \tau)$ можно представить в виде

$$G(t, \tau) = \left\langle T_\tau \exp\left(-i\int_0^\tau \Delta\hat{H}(\tau')\,d\tau'\right)\right\rangle_{\hat{H}_0(\tau-t)}, \tag{21}$$

где $T_\tau$ — оператор хронологического упорядочения, $\Delta\hat{H}(\tau)$ — гайзенберговское представление оператора

$$\Delta\hat{H} = \hat{H}_2 - \hat{H}_1 = \Delta\hat{H}^к + \Delta\hat{H}^д + \Delta J, \tag{22}$$

$$\Delta\hat{H}^к = \sum_j \left[\frac{\Omega_j}{2}(\Delta\bar{Q}_j)^2 + \frac{\Omega_j}{\sqrt{2}}\Delta\bar{Q}_j(\hat{a}_j^+ + \hat{a}_j)\right] = E^к + \delta\hat{H}^к, \tag{23}$$

где $\Delta\bar{Q}_j = \bar{Q}_j^2 - \bar{Q}_j^1$ — изменение положения равновесия $j$-го нормального осциллятора при переходе электрона из состояния 1 в состояние 2, $\hat{a}_j^+$ и $\hat{a}_j$ — операторы рождения и уничтожения $j$-го нормального осциллятора в первом электронном состоянии.

$$\Delta\hat{H}^д = -\int \Delta\mathbf{D}(\mathbf{r})\,\hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r})\,d\mathbf{r}, \tag{24}$$

где $\Delta\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \mathbf{D}_2(\mathbf{r}) - \mathbf{D}_1(\mathbf{r})$ — разность векторов электрических индукций, создаваемых электроном в состояниях 2 и 1 соответственно. Легко показать, что формулу для зависящего от времени среднего $\langle\hat{A}\rangle_{\hat{H}_0(\tau-t)}$ можно выразить через средние по состоянию 1, из которого происходит переход

$$\langle\hat{A}\rangle_{\hat{H}_0(\tau-t)} = \left\langle T_\beta \exp\left(-\int_0^\beta \Delta\hat{H}_0(-i\beta')\,d\beta'\right)\right\rangle_{\hat{H}_1}^{-1} \left\langle \hat{A} T_\beta \exp\left(-\int_0^\beta \Delta\hat{H}_0(\tau - t - i\beta')\,d\beta'\right)\right\rangle_{\hat{H}_1}, \tag{25}$$

где $\Delta\hat{H}_0(t)$ — гайзенберговское по $\hat{H}_1$ представление оператора

$$\Delta\hat{H}_0 = \hat{H}_0 - \hat{H}_1 = \Delta\hat{H}_0^к + \Delta\hat{H}_0^д. \tag{26}$$

Для взаимодействия с колебаниями комплекса

$$\Delta\hat{H}_0^к = \sum_j \left[\frac{\Omega_j}{2}(\Delta\bar{Q}_j^0)^2 + \frac{\Omega_j}{\sqrt{2}}\Delta\bar{Q}_j^0(\hat{a}_j^+ + \hat{a}_j)\right] = E_0^к + \delta\hat{H}_0^к, \tag{27}$$

где $\Delta\bar{Q}_j^0 = \bar{Q}_j^0 - \bar{Q}_j^1$ — изменение положения равновесия $j$-го нормального осциллятора в начальный момент времени. Для взаимодействия с флуктуациями поляризации диэлектрической среды

$$\Delta\hat{H}_0^д = -\int d\mathbf{r}\,\Delta\mathbf{D}_0(\mathbf{r})\,\hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r}), \tag{28}$$

где $\Delta\mathbf{D}_0(\mathbf{r}) = \mathbf{D}_0(\mathbf{r}) - \mathbf{D}_1(\mathbf{r})$ — изменение векторов электрической индукции в начальный момент времени.

Пользуясь формулой (25), а также тем обстоятельством, что операторы $T_\beta$ и $T_\tau$ действуют на разные переменные, получим

$$G(t, \tau) = \left\langle T_\beta \exp\left(-\int_0^\beta \Delta\hat{H}_0(-i\beta')\,d\beta'\right)\right\rangle_{\hat{H}_1} \times$$
$$\times \left\langle T_\beta T_\tau \exp\left(-\int_0^\beta \Delta\hat{H}_0(\tau - t - i\beta')\,d\beta'\right) \exp\left(-i\int_0^\tau \Delta\hat{H}(\tau')\,d\tau'\right)\right\rangle_{\hat{H}_1}. \tag{29}$$

Поскольку все усреднения в (29) производятся по равновесному состоянию при первом положении зарядов, представим оператор поляризации $\hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r})$ в виде

$$\hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r}) = \mathbf{P}_1(\mathbf{r}) + \delta\hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r}), \tag{30}$$

где $\mathbf{P}_1(\mathbf{r}) = \langle \hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r}) \rangle_{\hat{H}_1}$ — равновесная поляризация в первом электронном состоянии, которая находится из решения уравнения Максвелла при $\rho(\mathbf{r}) = \rho_1(\mathbf{r})$ и равна

$$\mathbf{P}_1(\mathbf{r}) = \frac{c_0}{4\pi} \mathbf{D}_1(\mathbf{r}), \tag{31}$$

где $c_0 = \varepsilon_\infty^{-1} - \varepsilon_0^{-1}$ — известный пекаровский множитель ($\varepsilon_\infty$ — квадрат коэффициента преломления, а $\varepsilon_0$ — статическая диэлектрическая проницаемость среды). Учитывая (30) и (31), представим $\Delta\hat{H}^{д}$ в виде

$$\left.\begin{aligned} \Delta\hat{H}^{д} &= E^{д} + \delta\hat{H}^{д}, \\ E^{д} &= \frac{c_0}{8\pi} \int [\Delta\mathbf{D}(\mathbf{r})]^2 \, d\mathbf{r} - \frac{c_0}{8\pi} \int ([\mathbf{D}_2(\mathbf{r})]^2 - [\mathbf{D}_1(\mathbf{r})]^2) \, d\mathbf{r}, \\ \delta\hat{H}^{д} &= -\int d\mathbf{r} \Delta\mathbf{D}(\mathbf{r}) \, \delta\hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r}). \end{aligned}\right\} \tag{32}$$

Аналогично

$$\left.\begin{aligned} \Delta\hat{H}_0^{д} &= E_0^{д} + \delta\hat{H}_0^{д}, \\ E_0^{д} &= \frac{c_0}{8\pi} \int d\mathbf{r} \, [\Delta\mathbf{D}_0(\mathbf{r})]^2 - \frac{c_0}{8\pi} \int ([\mathbf{D}_0(\mathbf{r})]^2 - [\mathbf{D}_1(\mathbf{r})]^2) \, d\mathbf{r}, \\ \delta\hat{H}_0^{д} &= -\int d\mathbf{r} \Delta\mathbf{D}_0(\mathbf{r}) \, \delta\hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r}). \end{aligned}\right\} \tag{33}$$

Как показано в [10], динамическое состояние среды, характеризующееся оператором поляризации $\hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r})$ в длинноволновом приближении [11], можно представить в виде набора поляризационных волн. В этом случае для операторов $\delta\hat{H}^{д}(t)$ имеют место те же коммутационные соотношения, что и для осцилляторных гамильтонианов $\delta\hat{H}^{к}(t)$, в частности, коммутатор $[\delta\hat{H}(t_1), \delta\hat{H}(t_2)]$ является числовой функцией. Пользуясь правилом $\exp(\hat{A}) \exp(\hat{B}) = \exp(\hat{A} + \hat{B}) \exp\left(\frac{1}{2}[\hat{A}, \hat{B}]\right)$, справедливым для любых операторов $\hat{A}$ и $\hat{B}$, удовлетворяющих условию $[A, [A, B]] = [[A, B], B] = 0$, перепишем (29) в виде

$$\begin{aligned} G(t, \tau) = {} & \left\langle T_\beta \exp\left(-\int_0^\beta \Delta\hat{H}_0(-i\beta') \, d\beta'\right)\right\rangle_{\hat{H}_1}^{-1} \times \\ & \times \left\langle T_\beta T_\tau \exp\left(-\int_0^\beta \Delta\hat{H}_0(\tau - t - i\beta') \, d\beta' - i\int_0^\tau \Delta\hat{H}(\tau') \, d\tau'\right)\right\rangle_{\hat{H}_1} \times \\ & \times \exp\left\{\frac{i}{2} \int_0^\beta d\beta' \int_0^\tau d\tau' \langle [\Delta\hat{H}_0(\tau - t - i\beta'), \Delta\hat{H}(\tau')] \rangle_{\hat{H}_1}\right\}. \end{aligned} \tag{34}$$

В работе [8] показано, что в длинноволновом приближении

$$\left\langle T_x \exp\left(\int_0^x \Delta\hat{H}(x') \, dx'\right)\right\rangle_{\hat{H}_1} = e^{Ex} \exp\left\{\frac{1}{2}\left\langle T_x \left(\int_0^x \delta\hat{H}(x') \, dx'\right)^2\right\rangle_{\hat{H}_1}\right\}. \tag{35}$$

Для осциллятора это равенство выполняется строго. Поэтому имеем

$$\begin{aligned} & \left\langle T_\beta T_\tau \exp\left(-\int_0^\beta \Delta\hat{H}_0(\tau - t - i\beta') \, d\beta' - i\int_0^\tau \Delta\hat{H}(\tau') \, d\tau'\right)\right\rangle_{\hat{H}_1} = \exp(-i\Delta\mathcal{J}\tau - iE\tau - \beta E_0) \times \\ & \times \exp\left\{\frac{1}{2}\left\langle T_\beta T_\tau \left(-\int_0^\beta \delta\hat{H}_0(\tau - t - i\beta') \, d\beta' - i\int_0^\tau \delta\hat{H}(\tau') \, d\tau'\right)^2\right\rangle_{\hat{H}_1}\right\}. \end{aligned} \tag{36}$$

Легко заметить, что квадратичное по $\delta\hat{H}_0$ слагаемое в показателе экспоненты (36) вместе с множителем $\exp(-\beta E_0)$ сокращается с экспонентой, стоящей в знаменателе (34). Кроме того, замечаем, что квадратичное по $\delta\hat{H}$ слагаемое в показателе (36) вместе с множителем $\exp(-i(\Delta\tilde{J}+E)\tau)$ дает известное [8,9] выражение для стационарной функции $G^{st}(\tau)=G_{к}^{st}(\tau)\,G_{д}^{st}(\tau)\exp(-i\Delta J\tau)$

$$G_{к}^{st}(\tau)=\exp\left\{\sum_j \frac{(\Delta\bar{Q}_j)^2}{2}\frac{\operatorname{ch}(\beta\Omega_j/2-i\Omega_j\tau)-\operatorname{ch}(\beta\Omega_j/2)}{\operatorname{sh}(\beta\Omega_j/2)}\right\}, \tag{37}$$

$$G_{д}^{st}(\tau)=\exp\left\{\frac{1}{8\pi}\int d\mathbf{r}\,[\Delta\mathbf{D}(\mathbf{r})]^2\int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{d\omega}{\omega^2}\frac{\varepsilon''(\omega)}{|\varepsilon(\omega)|^2}\frac{\operatorname{ch}(\beta\omega/2-i\omega\tau)-\operatorname{ch}(\beta\omega/2)}{\operatorname{sh}(\beta\omega/2)}\right\}, \tag{38}$$

где $\Delta J=\Delta\tilde{J}+(c_0/8\pi)\int d\mathbf{r}\,([\mathbf{D}_2(\mathbf{r})]^2-[\mathbf{D}_1(\mathbf{r})]^2)$.

Остающиеся сомножители в (36) можно переписать в виде

$$\exp\left\{i\int\limits_0^\beta d\beta'\int\limits_0^\tau d\tau'\,\langle\delta\hat{H}_0(\tau-t-i\beta')\,\delta\hat{H}(\tau')\rangle_{\hat{H}_1}\right\}. \tag{39}$$

Для осциллятора показатель этой экспоненты легко вычисляется и равен

$$i\sum_j\Delta\bar{Q}_j^0\Delta\bar{Q}_j\,[\sin\Omega_j t-\sin\Omega_j(t-\tau)]. \tag{40}$$

Таким образом, для $G^{к}(t,\ \tau)$ окончательно находим

$$G^{к}(t,\ \tau)=G_{st}^{к}(\tau)\exp\left\{i\sum_j\Omega_j\Delta\bar{Q}_j^0\Delta\bar{Q}_j\int\limits_{t-\tau}^{t}\cos\Omega_j\tau'd\tau'\right\}. \tag{41}$$

Перейдем теперь к вычислению функции $G^{д}(t,\ \tau)$, описывающей временное поведение спектра светоиндуцированного перехода между двумя электронными состояниями в диэлектрической среде. В этом случае показатель экспоненты (39) равен

$$i\int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\Delta D_{0m}(\mathbf{r})\,\Delta D_n(\mathbf{r}')\int\limits_0^\beta d\beta'\int\limits_0^\tau d\tau'\,\langle\delta\hat{P}_m(\mathbf{r},\ \tau-t-i\beta')\,\delta\hat{P}_n(\mathbf{r}',\ \tau')\rangle_{\hat{H}_1}. \tag{42}$$

Для того чтобы связать это среднее с экспериментально измеряемой величиной $\varepsilon\ (\mathbf{r},\ \omega)$, воспользуемся операторным выражением обобщенной восприимчивости [12]

$$M_{mn}^R(\mathbf{r},\ \mathbf{r}',\ \omega)=i\int\limits_0^\infty e^{i\omega(\tau'-\tau'')}\langle\delta\hat{P}_m(\mathbf{r},\ \tau')\,\delta\hat{P}_n(\mathbf{r}',\ \tau'')-\delta\hat{P}_m(\mathbf{r}',\ \tau'')\,\delta P_n(\mathbf{r},\ \tau')\rangle_{\hat{H}_1}d(\tau'-\tau''). \tag{43}$$

Откуда с учетом явного вида [8] обобщенной восприимчивости

$$M_{mn}^R(\mathbf{r},\ \mathbf{r}',\ \omega)=\frac{\delta_{mn}}{4\pi}\,[\varepsilon_\infty^{-1}-\varepsilon^{-1}(\mathbf{r},\ \omega)]\,\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \tag{44}$$

находим окончательное выражение для функции $G^{д}(t,\ \tau)$

$$G^{д}(t,\ \tau)=G_{st}^{д}(\tau)\exp\left\{\frac{i}{4\pi}\int d\mathbf{r}\Delta\mathbf{D}_0(\mathbf{r})\,\Delta\mathbf{D}(\mathbf{r})\int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{d\omega}{\omega^2}\frac{\varepsilon''(\omega)}{|\varepsilon(\omega)|^2}[\sin\omega t-\sin\omega(t-\tau)]\right\}. \tag{45}$$

Формулы (41), (45) исчерпывают задачу о динамике спектра светоиндуцированного перехода между двумя электронными состояниями в линейной среде с произвольным видом $\varepsilon\ (\mathbf{r},\ \omega)$ в процессе ее релаксации.

Следуя работе [7], определим обобщенную координату среды следующим образом

$$E(t)=-\int\Delta\mathbf{D}(\mathbf{r})\,\delta\mathbf{P}(\mathbf{r},\ t)\,d\mathbf{r}, \tag{46}$$

где $\delta\mathbf{P}(\mathbf{r},\ t)$ — классическая флуктуация вектора поляризации среды относительно равновесного значения $\mathbf{P}_1(\mathbf{r})$. Случайная функция $E(t)$ представляет собой процесс флуктуаций электронных уровней энергии относительно среднего значения $E_0 = \Delta J + E_p$. Корреляционная функция этого случайного процесса есть

$$K(\tau) = \overline{E(t)\,E(t+\tau)} = \frac{T}{4\pi^2} \int d\mathbf{r}\,[\Delta\mathbf{D}(\mathbf{r})]^2 \int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\omega} \frac{\varepsilon''(\omega)}{|\varepsilon(\omega)|^2} e^{-i\omega\tau}. \tag{47}$$

Кроме того, заметим, что среднее значение величины $E(t)$ в начальный момент времени равно

$$E_1 = -\int d\mathbf{r}\Delta\mathbf{D}(\mathbf{r})\,\overline{\delta\mathbf{P}(\mathbf{r},\ 0)} = \frac{c_0}{4\pi} \int d\mathbf{r}\Delta\mathbf{D}(\mathbf{r})\,\Delta\mathbf{D}_0(\mathbf{r}). \tag{48}$$

Учитывая эти замечания, перепишем результат (45) в виде

$$G^{\text{д}}(t,\ \tau) = G^{\text{д}}_{st}(\tau) \exp\left\{ iE_1 \int\limits_{t-\tau}^{t} \frac{K(\tau')}{K(0)}\, d\tau' \right\}, \tag{49}$$

из которого видно, что зависимость спектра от времени полностью определяется классической корреляционной функцией (47) случайного процесса флуктуаций обобщенной координаты среды $E(t)$ и зависит только от распределения электронной плотности в каждом из электронных состояний и диэлектрических свойств среды.

Рассмотрим отдельно случай сильного взаимодействия электронных состояний со средой, что соответствует критерию

$$\frac{1}{8\pi^2} \int d\mathbf{r}\,[\Delta\mathbf{D}(\mathbf{r})]^2 \int\limits_{-\infty}^{\infty} d\omega\, \frac{\varepsilon''(\omega)}{|\varepsilon(\omega)|^2} \operatorname{cth} \frac{\beta\omega}{2} \gg \omega_m^2, \tag{50}$$

где $\omega_m$ — характерная частота среды. В этом случае времена, на которых сходится интеграл (16), много меньше характерных времен изменения $K(\tau)$. Поэтому интеграл в показателе экспоненты (49) можно разложить в ряд по $\tau$. Ограничиваясь первым, линейным членом разложения, получим для вероятности перехода в единицу времени

$$W_{12}(\omega,\ t) = W_{12}^{st}(\omega - \omega_1(t)), \tag{51}$$

где $W_{12}^{st}(\omega)$ — стационарный спектр [5], а

$$\omega_1(t) = E_1 \frac{K(t)}{K(0)}. \tag{52}$$

Таким образом, в случае сильной связи электронных состояний со средой спектр, не меняя своей формы, эволюционирует к своему стационарному положению. Закон этой эволюции повторяет временную зависимость классической корреляционной функции $K(t)$ процесса флуктуаций электронных уровней энергии.

Вывод о том, что закон эволюции спектра в процессе сольватации повторяет временную зависимость корреляционной функции случайной силы, действующей со стороны среды на исследуемый центр (в частном случае поля среды, связанной с ее поляризацией), был получен в работах [2] с помощью флуктуационно-диссипативной теоремы, а также в работе [3] методами стохастической теории уширения спектров. Результат (51), (52) является прямым обобщением результата работ [2, 3], справедливого для классического спектра при высоких температурах, когда оператор $\delta\hat{\mathbf{P}}(\mathbf{r},\ t)$, записанный в гайзенберговском представлении, становится числовой функцией времени.

Тот факт, что даже при квантовом рассмотрении динамика спектра определяется классической функцией корреляции процесса (46), не является случайным, а есть следствие теоремы Эренфеста [13], согласно которой среднее значение оператора координаты подчиняется классическим уравнениям движения.

В случае высоких температур и дебаевского спектра диэлектрических потерь [14]

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 - i\omega\tau_D} + \varepsilon_\infty \tag{53}$$

условие (50) приобретает вид

$$\Delta^2 \gg \tilde{\nu}^2, \tag{54}$$

где $\Delta^2 = 2TE_p$, $E_p = (c_0/8\pi)\int [\Delta\mathbf{D}(\mathbf{r})]^2 \, d\mathbf{r}$ — энергия реорганизации среды при переходе из одного электронного состояния в другое, а $\tilde{\nu}^{-1} = (\varepsilon_\infty/\varepsilon_0)\,\tau_D$ — перенормированное время дебаевской релаксации растворителя. Корреляционная функция (47) процесса в этом случае равна

$$K(\tau) = \Delta^2 \exp(-\tilde{\nu}\,|\tau|), \tag{55}$$

и формулы (49), (51), (52) воспроизводят результат работы [7].

### Литература

[1] М. С. Песин, И. Л. Фабелинский. Усп. физ. наук, *120*, 273, 1976.
[2] Ю. Т. Мазуренко. Изв. АН СССР, сер. физ., *37*, 615, 1973; Материалы X Всесоюзного совещания по физике жидкостей, 136. Изд. СамГУ, Самарканд, 1975.
[3] Ю. Т. Мазуренко. Опт. и спектр., *48*, 704, 1980.
[4] И. К. Ребане, А. Л. Туул, В. В. Хижняков. ЖЭТФ, *77*, 1302, 1979.
[5] M. Lax. J. Chem. Phys., *20*, 1752, 1952.
[6] М. Я. Овчинникова, А. А. Овчинников. Опт. и спектр., *28*, 964, 1970.
[7] Л. Д. Зусман, А. Б. Гельман. ХВЭ, *14*, 489, 1980.
[8] А. А. Овчинников, М. Я. Овчинникова. ЖЭТФ, *56*, 1278, 1969.
[9] Ю. Е. Перлин. Усп. физ. наук, *80*, 553, 1963.
[10] Р. Р. Догонадзе, А. М. Кузнецов. Кинетика химических реакций в полярных растворителях. «Итоги науки и техники», Физическая химия. Кинетика, т. 2, ВИНИТИ, М., 1973.
[11] А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский. Методы квантовой теории поля в статистической физике. Физматгиз, М., 1962.
[12] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Статистическая физика, ч. 1. «Наука», М., 1976.
[13] Д. И. Блохинцев. Основы квантовой механики. «Высшая школа», М., 1963.
[14] Г. Фрёлих. Теория диэлектриков. ИЛ, М., 1963.

Поступило в Редакцию 4 января 1981 г.