Краткие сообщения по физике № 10 1981

ТОЧНОЕ СУММИРОВАНИЕ ПО ПРОМЕЖУТОЧНЫМ СОСТОЯНИЯМ В РЕЗОНАНСНОМ КОМБИНАЦИОННОМ РАССЕЯНИИ

Е. В. Докторов, И. А. Малкин, В. И. Манько, Н. Ю. Трифонов

УДК 539.I94.0I

Проведено суммирование по промежуточным состояниям в матричных элементах тензора поляризуемости, найдены для них рекуррентные соотношения и вычислены безразмерные сдвиги для пиразина.

При расчете молекулярных спектров резонансного комбинационного рассеяния (РКР) возникает важная проблема учета вклада в сечение рассеяния промежуточных вибронных уровней. Обычно такой учет сводится к рассмотрению переходов на несколько нижних колебательных уровней резонансного электронного состояния с последующим нахождением параметров сдвига равновесных межъядерных расстояний при возбуждении из условия наилучшего согласия теории с экспериментом /I,2/.

В данной работе проведено точное суммирование по всем промежуточным колебательным уровням N колебательных мод. Получены рекуррентные соотношения для матричных элементов тензора поляризуемости и найдены абсолютные величины безразмерных сдвигов при возбуждении пиразина в состояние $S_2(\pi,\pi^*)$.

Как известно /3,4/, интенсивность перехода $\vec{v}-\vec{0}$ между колебательными уровнями основного электронного состояния g при РКР пропорциональна квадрату матричного элемента тензора поляризуемости

$$\alpha_{\vec{v}\vec{0}} = \sum_{\vec{m}=0}^{\infty} \frac{\langle g\vec{v}|M|e\vec{m}\rangle\langle e\vec{m}|M|g\vec{0}\rangle}{\Delta E_{eg} + \vec{m}\vec{\omega} - \omega_0 - i\Gamma_{e\vec{m}}}, \quad \hbar = 1, \quad v_i = 1, 2, \ldots, \qquad (I)$$

где $|g\vec{v}\rangle$ и $|e\vec{m}\rangle$ – электронные основное и резонансное состояния, в которых возбуждено $\vec{v} = (v_1, \ldots, v_N)$ и $\vec{m} = (m_1, \ldots, m_N)$ колебательных квантов соответственно, M – оператор дипольного момента, ΔE_{eg} – энергия чисто электронного перехода, ω_o – частота падающего фотона, $\vec{\omega} = (\omega_1, \ldots, \omega_N)$ – частоты нормальных колебаний в электронных состояниях, причем $\vec{m}\vec{\omega} = m_1\omega_1 + \ldots + m_N\omega_N$, $\Gamma_{e\vec{m}}$ – лоренцева ширина вибронного уровня $e\vec{m}$. В кондоновском приближении для дипольного момента и гармоническом приближении для колебаний ядер, а также при условии $\Gamma_{e\vec{m}} \equiv \Gamma_e$ для всех $\vec{m}$ получаем из (I)

$$\alpha_{\vec{v}\vec{0}} = \mathrm{const} \sum_{\vec{m}=0}^{\infty} \frac{\langle\vec{v}|\vec{m}\rangle\langle\vec{m}|\vec{0}\rangle}{\vec{m}\vec{\omega} + c} \equiv \mathrm{const}\langle\vec{v}|c|\vec{0}\rangle, \tag{2}$$

где $c = \Delta E_{eg} - \omega_0 - i\Gamma_e$, $\langle\vec{v}|\vec{m}\rangle$ – обычные интегралы перекрытия.

Наша цель состоит в нахождении величины $\langle\vec{v}|c|\vec{0}\rangle$, что удобно сделать в представлении собственного времени Фока-Швингера, в котором

$$\langle\vec{v}|c|\vec{0}\rangle = \sum_{\vec{m}=0}^{\infty} \int_0^{\infty} d\beta \exp\left[-\beta(\vec{m}.\vec{\omega} + c)\right] \langle\vec{v}|\vec{m}\rangle\langle\vec{m}|\vec{0}\rangle. \tag{3}$$

Этот подход использовался ранее в других задачах (см., например, /5/). Далее методом когерентных состояний /6/, примененным к вибронным спектрам молекул в /7/, строим производящую функцию $\langle\vec{\gamma}|c|\vec{0}\rangle$, $\vec{\gamma} = (\gamma_1, \ldots, \gamma_N)$, для матричных элементов $\langle\vec{v}|c|\vec{0}\rangle$, которые являются коэффициентами разложения функции $\langle\vec{\gamma}|c|\vec{0}\rangle$ в ряд по степеням γ_i^*. Для этого берем производящую функцию $\langle\vec{\gamma}|\vec{m}\rangle$ /6/ для матричных элементов $\langle\vec{v}|\vec{m}\rangle$ в (3), которая выражается через произведение полиномов Эрмита, и применяем затем известное соотношение для полиномов Эрмита

$$\sum_{m=0}^{\infty} H_m(x)H_m(y)\,\frac{z^m}{2^m m!} = (1 - z^2)^{-1/2}\exp\left[\frac{2xyz - (x^2 + y^2)z^2}{1 - z^2}\right].$$

В результате получаем следующую формулу для производящей функции:

$$\langle\vec{\gamma}|c|\vec{0}\rangle = \exp\left[-|\vec{\gamma}|^2/2 - \vec{\delta}(\vec{\delta} - \vec{\gamma}^*)\right]\times$$
$$\times Q(\delta_1(\delta_1 - \gamma_1^*), \ldots, \delta_N(\delta_N - \gamma_N^*); \omega_1, \ldots, \omega_N; -c).$$

Здесь $\delta_i = (\omega_i/2)^{1/2}R_i$ – безразмерный параметр сдвига для i-ой моды, R_i – масс-взвешенное изменение равновесного расстояния между ядрами, Q – новая специальная функция /6/, которая сводится к вырожденной гипергеометрической функции (или к неполной гамма-функции) при $\omega_1 = \omega_2 = \ldots = \omega_N \equiv \omega$:

$$Q(z_1, \ldots, z_N; \omega_1, \ldots, \omega_N; c) =$$
$$= -c^{-1}\exp\left(\sum_{i=1}^{N} z_i\right)\Phi\left(1, 1 - c/\omega, -\sum_{i=1}^{N} z_i\right).$$

Для функции Q имеет место интегральное представление вида

$$Q(z_1, \ldots, z_N; \omega_1, \ldots, \omega_N; c) = \int_0^\infty d\beta \exp\left(\beta c - \sum_{i=1}^{N} z_i \exp(-\beta\omega_i)\right), \tag{4}$$

откуда после разложения в степенной ряд по γ_i^* следует интегральное представление для матричных элементов $\langle\vec{v}|c|\vec{0}\rangle$:

$$\langle\vec{v}|c|\vec{0}\rangle = \prod_{i=1}^{N}\int_0^\infty \delta_i^{v_i}(v_i!)^{-1/2} \exp\left[-\delta_i^2(1 - \exp(-\beta\omega_i))\right]\times \tag{5}$$
$$\times(1 - \exp(-\beta\omega_i))^{v_i} e^{-\beta c} d\beta.$$

Наличие интегрального представления (4) позволяет получить для матричных элементов $\langle\vec{v}|c|\vec{0}\rangle$ рекуррентные соотношения. Именно

$$\langle v_1, \ldots, v_i + 1, \ldots, v_N|c|\vec{0}\rangle = \tag{6}$$
$$= \delta_i(v_i + 1)^{-1/2}(\langle\vec{v}|c|\vec{0}\rangle - \langle\vec{v}|c + \omega_i|\vec{0}\rangle).$$

Если рассматривается только одна мода, то рекуррентное соотношение (6) принимает вид

$$\langle v+1|c|0\rangle = -\left(\frac{v}{v+1}\right)^{1/2} \langle v-1|c|0\rangle + \frac{v+\delta^2+c}{\delta(v+1)^{1/2}} \langle v|c|0\rangle,$$

а для матричного элемента $\langle v|c|0\rangle$ получаем из (5) известное выражение /8/

$$\langle v|c|0\rangle = [\Gamma(v+c+1)]^{-1}\Gamma(c)\delta^{v}(v!)^{1/2}\Phi(v+1,\ v+c+1,\ -\delta^2). \tag{7}$$

На эксперименте обычно измеряется сечение комбинационного рассеяния $\Theta_{\vec{v}\vec{0}}$, которое, без учета неоднородного уширения, следующим образом выражается через матричный элемент (5):

$$\Theta_{\vec{v}\vec{0}} = \mathrm{const}(\omega_0 - \vec{v}\vec{\omega})^4 |\langle \vec{v}|c|\vec{0}\rangle|^2. \tag{8}$$

Отсюда, исходя из экспериментально измеренных сечений, можно оценить сдвиг $\vec{\delta}$. Расчеты с учетом неоднородного уширения проведены в /2/.

В качестве примера вычислений с учетом вкладов всех состояний $|r\rangle$ рассмотрим спектр РКР пиразина в случае резонанса с состоянием $S_2(\pi,\pi^*)$ /9/. Спектр возбуждался лазером с длиной волны 266 нм. При этом были идентифицированы два полносимметричных колебания ω_1 (1015 см$^{-1}$) и ω_{6a} (596 см$^{-1}$). Абсолютные значения сдвигов δ_1 и δ_{6a} можно найти, исходя из отношения экспериментально измеренных сечений вида Θ_{10} и Θ_{20}. При этом из (8) получим в одномодовом приближении

$$\frac{\Theta_{20}}{\Theta_{10}} = \frac{2\delta^2}{|c+2|^2}\left(\frac{\omega_0-2\omega}{\omega_0-\omega}\right)^4 \left|\frac{\Phi(3,\ c+3,\ -\delta^2)}{\Phi(2,\ c+2,\ -\delta^2)}\right|^2.$$

Разложив гипергеометрическую функцию в ряд, можно найти величину сдвига δ с любой требуемой точностью. В простейшем случае, ограничившись членами порядка δ^2, имеем

$$\delta^2 = \frac{|c+2|^2}{2}\left[\left(\frac{\omega_0 - 2\omega}{\omega_0 - \omega}\right)^4 + 2\,\frac{\Theta_{20}}{\Theta_{10}}\,(\mathrm{Re}\,c + 2)\right]^{-1}\frac{\Theta_{20}}{\Theta_{10}}. \qquad (9)$$

Учет последующих порядков в δ ведет к алгебраическим уравнениям высших степеней, решение которых производится при помощи ЭВМ по известным программам.

Формула (9) удобна для получения реалистических оценок δ. В случае пиразина расчет по (9) дает $\delta_1 = 0{,}6$, $\delta_{6a} = 0{,}5$.

Отметим, что расчет спектра РКР пиразина по экспериментальным данным /9/ без учета вкладов всех промежуточных состояний был проведен в работе /10/, где были получены значения $\delta_1 = 0{,}7$, $\delta_{6a} = 0{,}75$. Там же показано, что обе моды участвуют в образовании спектра РКР практически независимо.

Авторы благодарны М. Д. Франк-Каменецкому и А. В. Лукашину за указание на работу /8/ и полезный комментарий.

Поступила в редакцию
19 мая 1981 г.

Литература

1. F. Inagaki, M. Tasumi, T. Miyazawa, J. Mol. Spectroscopy, 50, 286 (1974).
2. A. V. Lukashin, M. D. Frank-Kamenetskii, Chem. Phys., 35, 469 (1978).
3. A. C. Albrecht, J. Chem. Phys., 34, 1476 (1961).
4. П. П. Шорыгин. УФН 109, 293 (1973).
5. V. V. Dodonov, I. A. Malkin, V. I. Man'ko, Preprint PhIAN, N 60, 1975.
6. И. А. Малкин, В. И. Манько. Динамические симметрии и когерентные состояния квантовых систем, "Наука", М., 1978 г.
7. E. V. Doktorov, I. A. Malkin, V. I. Man'ko, J. Mol. Spectroscopy, 56, 1 (1975); 64, 302 (1977).
8. Р. Преэм. Труды Ин-та физики и астрономии АН ЭССР, № 20, 114 (1963).

9. I. Suzuka, Y. Udagawa, M. Ito, Chem. Phys. Lett., 64, 333 (1979).
10. Y. Fujimura, T. Nakajima, S. H. Lin, Chem. Phys. Lett., 70, 97 (1980).