

# Über die Berechnung von Franck-Condon-Integralen

Von S. KOIDE

Aus dem Institut für Physik, Fakultät der allgemeinen Bildung Universität Tokio, Japan  
(Z. Naturforsch. 15 a, 123—128 [1960]; eingegangen am 11. Dezember 1959)

A new method of approach is proposed for the problem of electronic transitions accompanied by the excitation of molecular or crystal vibrations. The Hamiltonian of the normal vibrations is expressed in terms of the so-called creation and annihilation operators, and the change in the equilibrium nuclear distances and vibrational frequencies are represented by transformations which are also expressed in terms of these operators. Calculations are made for some typical cases.

Bei einem optischen Übergang von Elektronen im Molekül werden die Ruhelagen und die Frequenzen der Moleküloszillatoren im allgemeinen verschoben. Daher werden auch Kernschwingungen dieses Moleküls angeregt. Bekanntlich wird die Anregung dieser Kernschwingungen theoretisch durch Übergangswahrscheinlichkeiten beschrieben, die die sogenannten FRANCK-CONDON-Integrale enthalten:

$$\langle 0, \omega; m | q^r | \Delta q, \omega'; n \rangle. \quad (1)$$

Darin bezeichnet 0 bzw.  $\Delta q$  die Ruhelagen der Normalschwingung in den beiden Elektronenzuständen, d. h.  $\Delta q$  stellt die Verschiebung der Koordinate beim Übergang dar.

Die auftretenden Integraltypen sind neuerdings von WAGNER berechnet worden<sup>1</sup>. Bei der Berechnung hat er die Eigenschaften der Oszillatorkontinuen auf geschickte Weise benutzt. In der vorliegenden Arbeit wird nun eine neue Methode entwickelt, die von den Eigenschaften des Emissions- bzw. Absorptionsoperators ausgeht.

## § 1. Verschiebung der Ruhelage

Bekanntlich kann man den HAMILTONSchen Operator eines harmonischen Oszillators

$$H = \frac{1}{2}(p^2 + \omega^2 q^2) \quad (2)$$

in der folgenden Form darstellen:

$$H = \hbar \omega (a^* a + \frac{1}{2}), \quad (3)$$

worin  $a^*$  bzw.  $a$  den sog. Emissions- bzw. Absorptionsoperator bezeichnet. Die beiden Operatoren sind definiert durch:

$$p = -i \sqrt{\frac{\hbar \omega}{2}} (a^* - a), \quad q = \sqrt{\frac{\hbar}{2 \omega}} (a^* + a). \quad (4)$$

und genügen der bekannten Vertauschungsrelation:

$$[a, a^*] = 1. \quad (5)$$

Bezeichnen wir mit  $f(a^*, a)$  eine beliebige Funktion der Operatoren  $a^*$  und  $a$ , so können wir mit Hilfe der V.R. (5) die folgenden Transformationen leicht beweisen:

$$e^{\pm \alpha a^*} f(a^*, a) = f(a^*, a \mp \alpha) e^{\pm \alpha a^*}, \quad (6a)$$

$$e^{\pm \alpha a} f(a^*, a) = f(a^* \pm \alpha, a) e^{\pm \alpha a},$$

also

$$f(a^* + \alpha, a + \alpha) = e^{\alpha a} e^{-\alpha a^*} f(a^*, a) e^{\alpha a^*} e^{-\alpha a}. \quad (6b)$$

Darin kann man die folgende unitäre Transformation  $U$  einführen \*:

$$U = e^{-\alpha^2/2} e^{-\alpha a^*} e^{\alpha a}, \quad U^{-1} = e^{-\alpha^2/2} e^{\alpha a^*} e^{-\alpha a}, \quad (7a)$$

$$\text{d. h. } f(a^* + \alpha, a + \alpha) = U f(a^*, a) U^{-1}. \quad (7b)$$

Wendet man diese Transformation auf die Eigenfunktionen an, so bekommt man die des entsprechenden Oszillators mit verschobener Ruhelage:

$$U | 0, \omega; n \rangle = | \Delta q, \omega; n \rangle, \quad (8)$$

$$\text{worin } \Delta q = \sqrt{\frac{2 \hbar}{\omega}} \alpha. \quad (9)$$

Mit Hilfe der Transformation  $U$  kann man die FRANCK-CONDON-Integrale für  $\omega = \omega'$  in der folgenden Form schreiben:

$$\langle 0, \omega; n | q^r | \Delta q, \omega'; m \rangle = \langle 0, \omega; n | q^r U | 0, \omega; m \rangle$$

$$\text{oder einfacher } = \langle n | q^r U | m \rangle. \quad (10)$$

Wir entwickeln die Transformationsfunktionen und benutzen die bekannten Eigenschaften der Operatoren  $a^*$  bzw.  $a$ :

$$a | n \rangle = \sqrt{n} | n-1 \rangle, \quad a^* | n \rangle = \sqrt{n+1} | n+1 \rangle. \quad (11)$$

<sup>1</sup> M. WAGNER, Z. Naturforsch. 14 a, 81 [1959].

\* Mit Hilfe der Relationen  $e^{-\alpha a^*} e^{\alpha a} = (e^{-\alpha a} e^{\alpha a^*})^{-1}$ ,  $e^{-\alpha a^*} e^{\alpha a} = e^{\alpha^2} e^{\alpha a} e^{-\alpha a^*}$  und  $\langle n | e^{-\alpha a^*} e^{\alpha a} | m \rangle = \langle m | e^{-\alpha a} e^{\alpha a^*} | n \rangle$ , gelangen wir leicht zu der Unitarität des Operators  $U$ .



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Damit berechnen wir das Integral (10) für  $n \geq m$ ,  $\nu = 0$  in folgender Weise:

$$\begin{aligned} \langle n | U | m \rangle &= e^{-\alpha^2/2} \sum_{\lambda=0}^m \left\langle n \mid e^{-\alpha a^*} \frac{\alpha^\lambda}{\lambda!} \sqrt{m(m-1)\dots(m-\lambda+1)} \mid m-\lambda \right\rangle \\ &= e^{-\alpha^2/2} \sum_{\lambda} \sum_{\mu} \frac{\alpha^\lambda}{\lambda!} \frac{(-\alpha)^\mu}{\mu!} \sqrt{m(m-1)\dots(m-\lambda+1)} \sqrt{(m-\lambda+2)\dots(m-\lambda+\mu)} \langle n | m-\lambda+\mu \rangle. \end{aligned} \quad (12)$$

Wegen der Orthogonalität der Eigenfunktionen bleiben nur die Terme mit  $n = m - \lambda + \mu$  übrig. So hat man

$$\begin{aligned} \langle n | U | m \rangle &= e^{-\alpha^2/2} \sum_{\lambda=0}^m \frac{n! m!}{(m-\lambda)!} \frac{(-1)^{n-m+\lambda}}{\lambda! (n-m+\lambda)!} \alpha^{2\lambda+n-m} \\ &= e^{-\alpha^2/2} \frac{m!}{n!} (-\alpha)^{n-m} \sum_{\lambda=0}^m \binom{(n-m)+m}{m-\lambda} \frac{1}{\lambda!} (-\alpha^2)^\lambda. \end{aligned} \quad (13)$$

Die letzte Summe ist nach Definition gerade ein LAGUERRESES Polynom. Mithin können wir schließlich schreiben:

$$\langle n | U | m \rangle = e^{-\alpha^2/2} (-\alpha)^{n-m} \sqrt{\frac{m!}{n!}} L_m^{n-m}(\alpha^2) \quad (\text{für } n \geq m). \quad (14)$$

Im Fall  $n \leq m$  lassen wir die Summation über  $\mu$  statt die über  $\lambda$  übrig. Dann haben wir

$$\langle n | U | m \rangle = e^{-\alpha^2/2} (-\alpha)^{m-n} \sqrt{\frac{n!}{m!}} L_n^{m-n}(\alpha^2) \quad (\text{für } n \leq m). \quad (15)$$

Mit Rücksicht auf (6 a) kann man die folgende Relation leicht herleiten:

$$\begin{aligned} U a^* a &= (a^* + \alpha)(a + \alpha) U = [a^* a + \alpha(a^* + a) + \alpha^2] U, \\ \text{also } \alpha(a^* + a) U &= U a^* a - a^* a U - \alpha^2 U. \end{aligned} \quad (16)$$

Damit verifiziert man, daß

$$\begin{aligned} \langle n | q U | m \rangle &= \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}} \langle n | (a^* + a) U | m \rangle \\ &= \frac{1}{\alpha} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega}} \{ \langle n | U a^* a | m \rangle - \langle n | a^* a U | m \rangle - \langle n | U | m \rangle \alpha^2 \} \\ &= \frac{\hbar}{\omega \Delta q} (m-n-\alpha^2) \langle n | U | m \rangle, \end{aligned} \quad (17)$$

$$\text{oder } \langle 0, \omega; n | q | \Delta q, \omega; m \rangle = \frac{\hbar}{\omega \Delta q} \left[ m-n - \frac{2\hbar}{\omega} (\Delta q)^2 \right] \langle 0, \omega; n | \Delta q, \omega; m \rangle. \quad (18)$$

## § 2. Verschiebung der Frequenz

Die Frequenzverschiebung eines Oszillators entsteht aus der Veränderung des Potentials. Daher darf man die HAMILTONSchen Funktionen des Oszillators vor und nach dem Elektronenübergang in den folgenden Formen schreiben:

$$H(\omega) = \hbar \omega (a^* a + \frac{1}{2}) \quad \text{bzw.} \quad H'(\omega) = \hbar \omega (a^* a + \frac{1}{2}) - \gamma (a^* + a)^2. \quad (19)$$

Nun beachten wir die Beziehungen

$$a^* e^{A a^*} = e^{A a^*} (a^* - 2Aa), \quad a e^{-B a^*} = e^{-B a^*} (a - 2Ba^*). \quad (20)$$

Daraus folgt  $a^* a e^{-B a^*} e^{A a^*} = e^{-B a^*} e^{A a^*} (a^* - 2Aa) (a + 4ABa - 2Ba^*)$ ,

also  $e^{-A a^*} e^{B a^*} a^* a e^{-B a^*} e^{A a^*} = a^* a (1 + 8AB) - 2A(1 + 4AB) a^2 - 2Ba^* - 4AB$ .

Definiert man  $A$  bzw.  $B$  durch  $A = \frac{\omega - \omega'}{2(\omega + \omega')}$ ,  $B = \frac{\omega^2 - \omega'^2}{8\omega\omega'}$ ,  $(21)$

dann ist

$$e^{-A a^2} e^{B a^{*2}} a^* a e^{-B a^{*2}} e^{A a^2} = \frac{\omega}{\omega'} a^* a - \frac{\omega^2 - \omega'^2}{4 \omega \omega'} (a^* + a)^2 + \frac{\omega' - \omega}{2 \omega'}.$$

Im Vergleich mit (19) erhält man für eine beliebige Funktion  $f$

$$e^{-A a^2} e^{B a^{*2}} f[H(\omega')] e^{-B a^{*2}} e^{A a^2} = f[H'(\omega)] \quad \text{mit} \quad \gamma = \frac{\hbar(\omega - \omega')}{4 \omega}. \quad (22)$$

Setzen wir

$$V = e^{-A a^2} e^{B a^{*2}}, \quad \text{also} \quad V^{-1} = e^{-B a^{*2}} e^{A a^2}, \quad (23)$$

so folgt aus (22), daß  $V|0, \omega; n\rangle$  die unnormierte Eigenfunktion des Operators  $H'(\omega)$  mit dem Eigenwert  $\hbar\omega'(n + \frac{1}{2})$  bezeichnet. Man kann also schreiben:

$$V|0, \omega; n\rangle = C_n|0, \omega'; n\rangle, \quad \langle 0, \omega; n | V^{-1} = C_n^{-1}\langle 0, \omega'; n |,$$

$$\text{oder} \quad U V|0, \omega; n\rangle = C_n|\Delta q, \omega'; n\rangle, \quad \langle 0, \omega; n | V^{-1} U^{-1} = C_n^{-1}\langle \Delta q, \omega'; n |.$$

Dann ergibt sich

$$\begin{aligned} \langle 0, \omega; n | \Delta q, \omega'; m \rangle &= C_n^{-1}\langle n | U V | m \rangle, \\ \langle \Delta q, \omega'; m | 0, \omega; n \rangle &= C_n\langle m | V^{-1} U^{-1} | n \rangle, \end{aligned} \quad (24)$$

mithin

$$|\langle \Delta q, \omega'; m | 0, \omega; n \rangle|^2 = \langle n | U V | m \rangle \langle m | V^{-1} U^{-1} | n \rangle. \quad (25)$$

Wir behandeln zunächst den einfachsten Fall, daß  $n = 0$  ist. Dann wird

$$\begin{aligned} \langle m | V^{-1} U^{-1} | 0 \rangle &= e^{-\alpha^2/2} \langle m | e^{-B a^{*2}} e^{A a^2} e^{\alpha a^*} e^{-\alpha a} | 0 \rangle \\ &= e^{-\alpha^2/2} \langle m | e^{-B a^{*2}} e^{A a^2} e^{\alpha a^*} | 0 \rangle. \end{aligned}$$

Mit Hilfe dieser Entwicklung führen wir die Berechnung für  $\omega > \omega'$  in folgender Weise durch:

$$\begin{aligned} \langle m | e^{-B a^{*2}} e^{A a^2} e^{\alpha a^*} | 0 \rangle &= \sum_{\mu=0}^{[m/2]} \sum_{\lambda=0}^{\infty} \frac{A^\lambda (-B)^\mu \alpha^{m-2\mu+2\lambda}}{\lambda! \mu! (m-2\mu)!} \sqrt{m!} \quad ([m/2]: \text{die größte ganze Zahl} \leq m/2) \\ &= \sqrt{m!} \alpha^m e^{A \alpha^2} \sum_{\mu=0}^{[m/2]} \frac{(-B/\alpha^2)^\mu}{\mu! (m-2\mu)!} = \frac{1}{\sqrt{m!}} \alpha^m e^{A \alpha^2} \left(\frac{2B}{\alpha^2}\right)^{m/2} \sum_{\mu=0}^{[m/2]} 1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2\mu-1) \binom{m}{2\mu} (-1)^\mu \left(\frac{\alpha^2}{2B}\right)^{[m/2-\mu]} \\ &= \frac{1}{\sqrt{m!}} e^{A \alpha^2} (2B)^{m/2} H_m(\alpha/\sqrt{2B}), \end{aligned} \quad (26)$$

wo  $H_m(x)$  das HERMITESche Polynom  $m$ -ter Ordnung bedeutet.

In gleicher Weise können wir den anderen Faktor  $\langle 0 | U V | m \rangle$  auf die folgende Form bringen:

$$\begin{aligned} \langle 0 | U V | m \rangle &= e^{-\alpha^2/2} \langle 0 | e^{-\alpha a^*} e^{\alpha a} e^{-A a^2} e^{B a^{*2}} | m \rangle = e^{-\alpha^2/2} \langle 0 | e^{+\alpha a} e^{-A a^2} e^{B a^{*2}} | m \rangle \\ &= e^{-\alpha^2/2} \sum_{\mu=0}^{\infty} \sum_{\lambda=0}^{[m/2+\mu]} \frac{\alpha^{m+2\mu-2\lambda} (-A)^\lambda B^\mu}{\lambda! \mu! (m+2\mu-2\lambda)!} \frac{(m+2\mu)!}{\sqrt{m!}} = \frac{e^{-\alpha^2/2}}{\sqrt{m!}} (2A)^{m/2} \sum_{\mu=0}^{\infty} \frac{(2AB)^\mu}{\mu!} H_{m+2\mu}(\alpha/\sqrt{2A}). \end{aligned} \quad (27)$$

Mit Hilfe der Formel

$$H_k(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} (x + it)^k e^{-t^2/2} dt \quad (28)$$

können wir die Summation über  $\mu$  durchführen:

$$\langle 0 | U V | m \rangle = \frac{e^{-\alpha^2/2}}{\sqrt{m!}} (2A)^{m/2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \left( \frac{\alpha}{\sqrt{2A}} + it \right)^m \exp \left[ -\frac{t^2}{2} + 2AB \left( \frac{\alpha}{\sqrt{2A}} + it \right)^2 \right] dt.$$

$$\text{Setzen wir nun} \quad \tau = \sqrt{(1+4AB)} t - i \frac{4AB\alpha/\sqrt{2A}}{\sqrt{1+4AB}} = \sqrt{\frac{B}{A}} t - i 4AB \frac{\alpha}{\sqrt{2B}},$$

$$\text{und verwenden die Tatsache, daß für die vorgenannte Funktion} \quad \int_{-\infty}^{\infty} (\dots) dt = \int_{-\infty}^{\infty} (\dots) d\tau$$

gilt, dann erhalten wir das gesuchte Resultat:

$$\langle 0 | U V | m \rangle = \frac{e^{-\alpha^2/2}}{\sqrt{m!}} (2 A)^{m/2} (1 + 4 A B)^{\frac{m+1}{2}} e^{A \alpha^2} H_m(\alpha/\sqrt{2 B}). \quad (29)$$

Mit Rücksicht auf (21) und (26) folgt daraus

$$\begin{aligned} |\langle 0, \omega; 0 | \Delta q, \omega'; m \rangle|^2 &= \langle 0 | U V | m \rangle \langle m | V^{-1} U^{-1} | 0 \rangle \\ &= \frac{e^{-\alpha^2}}{m!} \frac{2\sqrt{\omega\omega'}}{\omega+\omega'} \left( \frac{\omega-\omega'}{\omega+\omega'} \right)^m \exp \left[ \frac{\omega-\omega'}{\omega+\omega'} \alpha^2 \right] \{H_m(\xi \alpha)\}^2, \end{aligned} \quad (30 \text{ a})$$

wo

$$\xi = \sqrt{4\omega\omega' / (\omega^2 - \omega'^2)}.$$

Für  $\omega < \omega'$  können wir die Berechnung in ganz entsprechender Weise durchführen, und wir gelangen in diesem Fall zu

$$|\langle 0, \omega; 0 | \Delta q, \omega'; m \rangle|^2 = \frac{e^{-\alpha^2}}{m!} \frac{2\sqrt{\omega\omega'}}{\omega+\omega'} \left( \frac{\omega-\omega'}{\omega+\omega'} \right)^m \exp \left[ \frac{\omega-\omega'}{\omega+\omega'} \alpha^2 \right] |H_m(\xi \alpha)|^2, \quad (30 \text{ b})$$

wo

$$\xi = i \sqrt{4\omega\omega' / (\omega'^2 - \omega^2)}.$$

Um die Integrale für den allgemeinen Fall zu berechnen, ist es zweckmäßig, die entwickelten Ausdrücke mit (26) bzw. (27) zu vergleichen. Dann sieht man leicht, daß

$$\langle m | e^{\alpha^2/2} V^{-1} U^{-1} | n \rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} \mathfrak{D}^n \langle m | e^{\alpha^2/2} | V^{-1} U^{-1} | n \rangle, \quad (31 \text{ a})$$

$$\langle n | e^{\alpha^2/2} U V | m \rangle = \frac{1}{\sqrt{m!}} \mathfrak{D}^m \langle n | e^{\alpha^2/2} U V | m \rangle, \quad (32 \text{ b})$$

worin  $\mathfrak{D}^n$  den folgenden Operator bedeutet

$$\mathfrak{D}^n = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} (-\alpha)^{n-k} \left( \frac{\partial}{\partial \alpha} \right)^k. \quad (33)$$

So gelangen wir schließlich zum Resultat:

$$|\langle 0, \omega; n | \Delta q, \omega'; m \rangle|^2 = \frac{e^{-\alpha^2}}{n! m!} \frac{2\sqrt{\omega\omega'}}{\omega+\omega'} \left( \frac{\omega-\omega'}{\omega+\omega'} \right)^m \left| \mathfrak{D}^n \exp \left[ \frac{\omega-\omega'}{\omega+\omega'} \alpha^2 \right] H_m(\alpha \xi) \right|^2 \quad (34)$$

wo

$$\xi = \begin{cases} \sqrt{4\omega\omega' / (\omega^2 - \omega'^2)} & \text{für } \omega \geq \omega' \\ i \sqrt{4\omega\omega' / (\omega'^2 - \omega^2)} & \text{für } \omega \leq \omega'. \end{cases}$$

### § 3. Absorptionskurve

Wenn die Gitterschwingungen beim Elektronenübergang zwischen unentarteten Zuständen angeregt werden, wird das Absorptionsverhältnis, dargestellt als Funktion der Frequenz  $\nu$ , in der folgenden Form geschrieben:

$$F(\nu) \propto I_{ba}(\nu) = \sum_{n, m} e^{-\beta E_{an}} |\langle b m | M | a n \rangle|^2 \delta(E_{bm} - E_{an} - h\nu) / \sum_n e^{-\beta E_{an}}. \quad (35)$$

Darin bezeichnet  $n$  bzw.  $m$  den Satz der Quantenzahlen der Gitterschwingungen in den beiden Elektronenzuständen. Führen wir die FOURIER-Transformierte der Funktion  $I_{ba}(\nu)$  ein:

$$I_{ba}(\nu) = h^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2\pi i \nu t} I_{ba}(t) dt, \quad (36)$$

dann sieht man, daß die Funktion  $I_{ba}(t)$  durch folgenden Ausdruck gegeben ist<sup>2</sup>:

$$I_{ba}(t) = e^{-iE_0 t/\hbar} \text{Spur}[e^{-\beta H_a} M_{ba}^* M_{ba} e^{iH_b t/\hbar} M_{ba} e^{-iH_a t/\hbar}] / \text{Spur}[e^{-\beta H_a}], \quad (37)$$

<sup>2</sup> M. LAX, J. Chem. Phys. **20**, 1752 [1952].

worin  $H_a$  bzw.  $H_b$  die HAMILTONSche Funktion der Gitterschwingungen in den beiden Elektronenzuständen bezeichnet, und zur Abkürzung  $E_0 = E_{b0} - E_{a0}$ ,  $\beta = 1/kT$  gesetzt ist. Dieser Ausdruck ist bereits von verschiedenen Autoren in bezug auf optische Übergänge an Kristallstörstellen behandelt worden<sup>2-5</sup>. Wir wollen hier unsere Methode auf dasselbe Problem anwenden.

Wir beschränken uns jedoch auf den Fall, daß nur eine Verschiebung der Ruhelagen auftritt (d. h.  $\omega_j = \omega'_j$  für alle Normalschwingungen), und daß der Operator  $M$  von den Normalkoordinaten  $q_j$  unabhängig ist (CONDONSche Näherung). Sodann wird

$$H_a = \sum_j \hbar \omega_j a_j^* a_j, \quad H_b = \sum_j \hbar \omega_j (a_j^* + \alpha_j) (a_j + \alpha_j), \quad \text{mit } \alpha_j = \sqrt{\frac{\omega_j}{2\hbar}} \Delta q_j \quad (38 \text{ a, b})$$

und

$$I_{ba}(t) = |M_{ba}|^2 e^{iE_0 t/\hbar} \prod_j G_j(t), \quad (39)$$

worin wir zur Abkürzung gesetzt haben:

$$G_j(t) = g_j(t)/\text{Spur}_j[e^{-\beta H_a}] = \text{Spur}_j[e^{-\beta \hbar \omega_j a_j^* a_j} e^{i(a_j^* + \alpha_j)(a_j + \alpha_j) \omega_j t} e^{-i a_j^* a_j \omega_j t}] / \text{Spur}_j[e^{-\beta \hbar \omega_j a_j^* a_j}]. \quad (40)$$

Den Nenner können wir sogleich angeben

$$\text{Spur}_j[e^{-\beta H_a}] = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega_j n} = 1/(1 - e^{-\beta \hbar \omega_j}). \quad (41)$$

Wir kommen nun zur Berechnung der Funktion  $g(t)$ , die gemäß (6 b) durch

$$g(t) = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(\beta \hbar \omega + i \omega t) n} \langle n | e^{\alpha a} e^{-\alpha a^*} e^{i a^* a \omega t} e^{\alpha a^*} e^{-\alpha a} | n \rangle \quad (42)$$

gegeben wird. Wir entwickeln die Transformationsfunktionen in ähnlicher Weise wie in § 1; dann erhalten wir:

$$\begin{aligned} \langle n | e^{\alpha a} e^{-\alpha a^*} e^{i a^* a \omega t} e^{\alpha a^*} e^{-\alpha a} | n \rangle &= \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{l=0}^n \sum_{m=0}^{p+l} \frac{\alpha^{2(p+l)} (-1)^{p+m}}{l! m! p! (p+l-m)!} \frac{(n+p)!}{(n-l)!} e^{i(n-l+m)\omega t} \\ &= \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{l=0}^n \frac{(n+p)! \alpha^{2(p+l)} (-1)^p}{l! p! (n-l)! (p+l)!} e^{i(n-l)\omega t} (1 - e^{i\omega t})^{p+l}. \end{aligned}$$

Mit Hilfe der Formeln  $\lambda! = \int_0^\infty e^{-\tau} \tau^\lambda d\tau$ ,  $\frac{1}{\lambda!} = \frac{i}{2\pi} \int_C e^{-z} (-z)^{-\lambda-1} dz$ ,<sup>6</sup>

kann man die Faktoren  $(n+p)!$  und  $1/(p+l)!$  in Potenz-Formen umschreiben. Infolgedessen werden die Summationen über  $l$  und  $p$  ausführbar:

$$= \frac{i}{2\pi} \int_C dz e^{-z} (-z)^{-1} \int_0^\infty d\tau e^{-\tau} \frac{\tau^n}{n!} \left\{ e^{i\omega t} + \frac{\alpha^2}{z} (1 - e^{i\omega t}) \right\}^n \exp \left[ -\frac{\tau}{z} z^2 (1 - e^{i\omega t}) \right].$$

Multipliziert man ferner mit dem Faktor  $e^{-(\beta \hbar + i t) \omega n}$  und führt die Summation über  $n$  durch, dann folgt

$$g(t) = \frac{i}{2\pi} \int_C dz e^{-z} (-z)^{-1} \int_0^\infty d\tau e^{-\tau} \exp \left[ \tau e^{-\beta \hbar \omega} \left\{ 1 + \frac{\alpha^2}{z} (e^{-i\omega t} - 1) - \frac{\tau}{z} \alpha^2 (1 - e^{i\omega t}) \right\} \right].$$

Die Integrationen über  $z$  bzw.  $\tau$  sind ausführbar sukzessiv nach dieser Ordnung. So bekommen wir schließlich

$$\begin{aligned} G(t) &= \exp[-\alpha^2(2\bar{n}+1)] \exp[\alpha^2 \{ \bar{n} e^{-i\omega t} + (\bar{n}+1) e^{i\omega t} \}] \\ &= \exp[\alpha^2 \{ i \sin \omega t - (2\bar{n}+1) (1 - \cos \omega t) \}], \end{aligned} \quad (44)$$

<sup>3</sup> K. HUNG u. A. RHYS, Proc. Roy. Soc., Lond. A **204**, 413 [1951].

<sup>4</sup> R. C. O'ROURKE, Phys. Rev. **91**, 265 [1953].

<sup>5</sup> R. KUBO u. Y. TOYOZAWA, Progr. Theor. Phys. **13**, 160 [1955].

wo

$$\bar{n} = \text{Spur}[a^* a e^{-\beta \hbar \omega a^* a}] / \text{Spur}[e^{-\beta \hbar \omega a^* a}] = e^{-\beta \hbar \omega} / (1 - e^{-\beta \hbar \omega}). \quad (45)$$

Um die Absorptionskurve zu zeichnen, ist es zweckmäßig, das Resultat nach Potenzen von  $e^{+i\omega t}$  zu entwickeln. Mit Hilfe der BESSEL-Funktionen einer imaginären Variablen erhält man<sup>3</sup>

$$G(t) = \exp[-\alpha^2(2\bar{n}+1)] \sum_{p=-\infty}^{\infty} \left(\frac{\bar{n}+1}{n}\right)^{p/2} I_p[2\alpha^2\sqrt{\bar{n}(\bar{n}+1)}] e^{i\omega p t}. \quad (46)$$

Die durch (46) gegebenen Funktionen  $I_{ba}(\nu)$  sind in der Arbeit von HUANG und RHYS<sup>3</sup> bzw. von WAGNER<sup>1</sup> gezeichnet.

Wir wollen hier nur die annähernde Gestalt diskutieren. Entwickelt man den Exponenten der Funktion (44), so erhält man

$$G(\bar{t}) \simeq \exp[i\alpha^2\omega t - \frac{1}{2}\alpha^2\omega^2(2\bar{n}+1)t^2].$$

Einsetzen dieses Ausdrückes in (39) ergibt dann die Näherungsformeln für  $I_{ba}(t)$ :

$$I_{ba}(t) \simeq |M_{ba}|^2 \exp[i(E_0/\hbar + \sum_j \alpha_j^2 \omega_j) t - \frac{1}{2} \sum_j \alpha_j^2 \omega_j^2 (2\bar{n}_j + 1) t^2]. \quad (47)$$

Die FOURIER-Transformierte dieser Funktion ist eine GAUSS-Funktion mit Maximum bei

$$\nu = \nu_{\max} \equiv (E_0/\hbar) + (\sum_j \alpha_j^2 \omega_j / 2\pi):$$

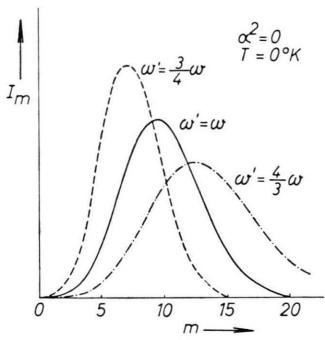


Abb. 1.

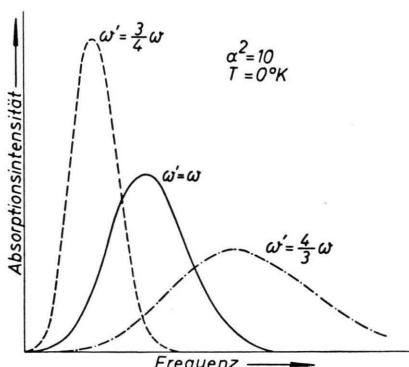


Abb. 2.

$$I_{ba}(\nu) \sim \exp\left(-\frac{(\nu - \nu_{\max})^2}{\delta^2}\right), \quad (48)$$

$$\text{worin} \quad \delta^2 = \sum_j \alpha_j^2 \omega_j^2 (2\bar{n}_j + 1). \quad (49)$$

Offenbar ist die „Bandbreite“ proportional zu  $\delta$ ; sie ist von der Temperatur über  $\bar{n}_j$  abhängig.

Zum Schluß wollen wir den Einfluß der Frequenzverschiebung auf die Absorptionskurve bei  $T=0$  kurz untersuchen. Wir beschränken uns auf den einfachsten Fall, daß nur eine einzige Normalkoordinate ihre Ruhelage verändert. Der Zustand mit  $n=0$  kann für  $T=0$  der einzige Anfangszustand sein. Entwickelt man (30 a) bzw. (30 b) nach  $\varepsilon = (\omega - \omega')/\omega$ , so erhält man in erster Näherung

$$I_m \equiv |\langle 0, \omega; 0 | \Delta q, \omega'; m \rangle|^2 \simeq \frac{\alpha^2 m}{m!} e^{-\alpha^2} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left( \alpha^2 - \frac{m(m-1)}{\alpha^2} \right) \varepsilon + \dots \right\}. \quad (50)$$

Im Fall  $\omega = \omega'$  sieht man leicht, daß das Maximum bei  $m \approx \alpha^2$  liegt. Für  $\omega > \omega'$  z. B. geht aus dem obigen Ausdruck hervor, daß die Frequenzverschiebung die Intensität für  $m < m_{\max}$  vergrößert und für  $m > m_{\max}$  reduziert. Dieser Effekt führt die Verschiebung des Maximums zu kleinerem  $m$  herbei. Ferner verkleinert die Reduktion der Frequenz die Breite des Absorptionsbandes im Maßstab  $\omega'$  zu  $\omega$ . Im Fall  $\omega < \omega'$  muß der Effekt genau entgegengesetzt wirken. Exakte Bilder für  $\alpha^2 = 10$  und  $\varepsilon = 0, 1/4, -1/3$  sind in den Abb. 1 und 2 gezeichnet.