УДК 541.14: 544.522
ББК 24.5

РАСЧЕТ СПЕКТРАЛЬНОЙ ДИНАМИКИ СИСТЕМЫ С КВАДРАТИЧНЫМ ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ [1]

Ломакин Геннадий Сергеевич

Кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник лаборатории теоретической физики
Института физики молекул и кристаллов
Уфимского научного центра РАН
lomakin@anrb.ru
Проспект Октября, 71, 450054 г. Уфа, Российская Федерация

Иванов Анатолий Иванович

Доктор физико-математических наук,
заведующий кафедрой теоретической физики и волновых процессов
физико-технического института
Волгоградского государственного университета
Anatoly.Ivanov@volsu.ru
Проспект Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Михайлова Валентина Александровна

Доктор физико-математических наук,
профессор кафедры теоретической физики и волновых процессов
физико-технического института
Волгоградского государственного университета
mikhailova.va@volsu.ru
Проспект Университетский, 100, 400062 г. Волгоград, Российская Федерация

Аннотация. Методом функциональных производных рассчитана производящая функция, определяющая оптический спектр двухуровневой электронно-колебательной системы. Показано, что изменение частот колебательной подсистемы, сопровождающее электронный переход, проявляется во втором кумулянте оптического спектра. Этот кумулянт, определяющий частотную дисперсию, не одинаков для стационарного и нестационарного спектров. Показано, что в процессе эволюции системы смещение центра тяжести спектра сопровождается изменением его ширины. Получено аналитическое выражение, описывающее эволюцию центра тяжести спектра.

Ключевые слова: горячая спектроскопия, оптические спектры, производящая функция, колебательная релаксация, спектральная динамика.

Введение

Появление в последние десятилетия техники, позволяющей инициировать и контролировать электронные процессы, протекающие на временах порядка $10^{-12} \div 10^{-14}$ с, поставило и новые нетривиальные вопросы о поведении физических систем в таких условиях. Поэтому теоретическое изучение динамики быстропротекающих процессов, сопровождающих процессы переноса заряда, является одной из актуальных проблем современной химической физики. К числу таких процессов относится, например, формирование спектра поглощения иона в процессе его сольватации.

Теория зависящих от времени спектров, связанных с изменением распределения электронной плотности, когда при переходе меняется равновесное положение ядер, построена ранее [11; 16]. Основной вывод этих работ состоит в том, что в случае сильной связи электронных состояний со средой, спектр, не меняя своей формы, эволюционирует к своему стационарному положению, если длительность импульса возбуждения много меньше характерного времени ядерной подсистемы (например, время релаксации среды). Закон временной эволюции центра тяжести спектра повторяет временную зависимость классической корреляционной функции флуктуаций электронных энергетических уровней [3]. Под спектром понимается вероятность оптического перехода на частоте ν на достаточно коротком интервале времени из одного электронного состояния в другое [ibid.].

В данной работе ставится задача установить, остается ли этот вывод справедливым, когда при электронном переходе меняются не только равновесные положения, но и частоты колебаний.

Модель

Для количественного описания влияния изменения кривизны электронных термов на динамику электронно-колебательной системы будем использовать двухуровневое приближение, рассматривая только два состояния: основное состояние $|2\rangle$ и первое электронно-возбужденное состояние $|1\rangle$, заселяемое вследствие фотовозбуждения (рис. 1). Эта ситуация реализуется, например, при возбуждении полосы с переносом заряда в донорно-акцепторных комплексах. Рассматриваемая система описывается гамильтонианом:

$$H = \begin{pmatrix} H_1 & \Delta_1(t) \\ \Delta_1(t) & H_2 \end{pmatrix}, \qquad (1)$$

где

$$H_1 = \sum_q \omega_q \left(b_q^+ b_q + \tfrac{1}{2}\right),\ H_2 = \sum_q \Omega_q \left(C_q^+ C_q + \tfrac{1}{2}\right) - \Delta E - \qquad (2)$$

гамильтонианы колебательной подсистемы в состояниях $|1\rangle$ и $|2\rangle$ соответственно. Здесь ΔE – разность минимумов потенциалов начального и конечного электронных состояний, ω_q и Ω_q – частоты нормальных колебаний термостата с индексом q, $b_q^+(b_q)$ и $C_q^+ C_q$ – операторы рождения (уничтожения) колебательных квантов в состояниях $|1\rangle$ и $|2\rangle$, связанные унитарным преобразованием

$$C_q = b_q U_q - b_q^+ V_q + \frac{A_q}{\Omega_q}\left(U_q + V_q\right),\ U_q = \frac{1}{2}\frac{\left(\Omega_q + \omega_q\right)}{\sqrt{\Omega_q \omega_q}}, \quad V_q = -\frac{1}{2}\frac{\left(\Omega_q - \omega_q\right)}{\sqrt{\Omega_q \omega_q}}. \qquad (3)$$

Нетрудно показать, что гамильтониан H_2 можно записать в виде:

$$H_2 = \sum_q \left[\omega_q \left(b_q^+ b_q + \tfrac{1}{2}\right) + A_q\left(b_q + b_q^+\right) + B_q\left(b_q + b_q^+\right)^2 + \frac{A_q^2 \omega_q}{\Omega_q^2} \right] - \Delta E, B_q = \frac{\Omega_q^2 - \omega_q^2}{4\omega_q}, \qquad (4)$$

где A_q и B_q – константы, характеризующие интенсивность линейного и квадратичного электронно-колебательного взаимодействия. Матричный элемент электронного перехода в (1) полагается равным $\Delta_1(t) = \Delta \exp(i\nu t)$, где ν − частота электромагнитного поля, вызывающего переходы между состояниями 1 и 2. Далее предполагается, что Δ не зависит от координат ядерной подсистемы, то есть выполняется приближение Кондона. Влияние зависимости электронного матричного элемента от ядерных координат на динамику электронных переходов и условия применимости приближения Кондона обсуждалось в работах [2; 15].

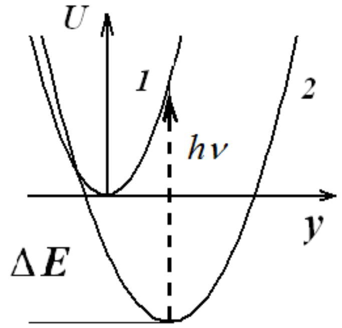

Рис. 1. Профили поверхностей потенциальной энергии колебательной подсистемы вдоль координаты реакции y для начального $|1\rangle$ и конечного $|2\rangle$ электронных состояний; ν − несущая частота электромагнитного поля, вызывающего переходы между состояниями 1 и 2

Эволюция рассматриваемой системы описывается уравнением Лиувилля для статистического оператора ρ :

$$i\frac{d}{dt}\rho_{kl} = \left[H, \rho\right]_{kl}, \quad k,l = 1,2. \qquad (5)$$

Здесь и далее используется система единиц, в которой постоянная Планка $\hbar = 1$. Существует несколько подходов, позволяющих аналитически решить это уравнение во втором порядке теории возмущений по матричному элементу Δ [1–17]. Далее будет использован метод функциональных производных, ранее подробно изложенный для данного класса задач в работах [5; 6; 12].

Если система в начальный момент времени находилась в состоянии 1, то вероятность перехода $|1\rangle \to |2\rangle$ в единицу времени можно представить в виде

$$W(\nu,t) = \frac{\Delta^2}{2}\mathrm{Re}\int_0^t e^{i\nu\tau}\left\langle G(\tau)\right\rangle d\tau. \qquad (6)$$

Здесь $\langle ... \rangle$ означает усреднение с гамильтонианом H_1 по ансамблю Гиббса,

$$\langle G(t) \rangle = \left\langle T \exp\left\{ -i \int_\tau^t \left\langle \Delta\hat{H}(\tau_1) \right\rangle d\tau_1 \right\} \right\rangle - \tag{7}$$

производящая функция, зависимость операторов от времени $\Delta\hat{H}(t) = H_2(t) - H_1(t)$ определяется гамильтонианом H_1.

Методика расчета производящей функции

Для расчета производящей функции $\langle G(t) \rangle$ введем формально в статистический оператор

$$\rho_0 = \left[Sp \exp\left(-\beta H_0\right) \right]^{-1} \exp\left(-\beta H_0\right) \tag{8}$$

добавочную T-экспоненту

$$\rho' = T \exp\left\{ -i \int_0^\infty \sum_q f_q(\tau) \left(b_q(\tau) + b_q^+(\tau) \right) d\tau \right\}, \tag{9}$$

зависящую от классических полей $f_q(t)$, которые в конце расчета полагаются равными нулю. В формуле (8) гамильтониан имеет вид

$$H_0 = \sum_q \varpi_q \left(c_q^+ c_q + \tfrac{1}{2} \right),$$

$$c_q = b_q u_q - b_q^+ v_q + \frac{\alpha_q A_q}{\varpi_q}\left(u_q + v_q\right), u_q = \frac{1}{2}\frac{\left(\varpi_q + \omega_q\right)}{\sqrt{\varpi_q \omega_q}}, v_q = -\frac{1}{2}\frac{\left(\varpi_q - \omega_q\right)}{\sqrt{\varpi_q \omega_q}}.$$

Далее усреднение производится со статистическим оператором $\rho = \rho_0 \rho' \langle \rho' \rangle_0^{-1}$. Среднее значение для произвольного оператора A, содержащее хронологические комбинации операторов $b_q(t) + b_q^+(t)$, определяется соотношением [6]

$$\begin{aligned} \left\langle T \prod_i \left[b_{q_i}(t_i) + b_{q_i}^+(t_i) \right] A \right\rangle_0 &= \prod_i \left[\left\langle b_{q_i}(t_i) + b_{q_i}^+(t_i) \right\rangle_0 + i \frac{\delta}{\delta f_{q_i}(t_i)} \right] \langle A \rangle_0 \\ &= \prod_i \left[m_{q_i}(t_i) + i \frac{\delta}{\delta f_{q_i}(t_i)} \right] \langle A \rangle_0, \end{aligned} \tag{10}$$

где $m_q(t) = i\delta \ln \rho' / \delta f_q(t)$ – логарифмическая производная.

В формуле (10) сначала вычисляются функциональные производные и только затем классические поля $f_q(t)$ полагаются равными нулю. Учитывая, что матрица плотности в пространстве ядерных степеней свободы факторизуется $\rho'(t) = \prod_q \rho'_q(t)$, далее будем рассматривать только одну степень свободы, опуская индекс q. Переходя к операторам c, c^+, перепишем уравнение для ρ' в следующем виде:

$$i\frac{d\rho'(t)}{dt} = \left[g^*(t) c^+ + g(t) c + Q(t) \right] \rho'(t),$$

где

$$\rho'(t) = \varsigma(t)\exp\left\{-i\int_0^t Q(\tau)d\tau\right\},\ \tilde{g}(t) = f(t)g(t),\ \ g(t) = \left(ve^{i\omega t} + ue^{-i\omega t}\right),$$

$$Q(t) = -\frac{\alpha A}{\varpi}\left(u+v\right)f(t)\left(e^{i\omega t}+e^{-i\omega t}\right),$$

а оператор $\varsigma(t)$ удовлетворяет уравнению

$$i\frac{d\varsigma(t)}{dt} = \left[\tilde{g}^*(t)c^+ + \tilde{g}(t)c\right]\varsigma(t).$$

Нормально-упорядоченное решение последнего уравнения было найдено в работе [14]:

$$\varsigma(t) = e^{A(t)}e^{C(t)c^+}e^{B(t)c},$$

где

$$A(t) = -\int_0^t d\tau_1\tilde{g}(\tau_1)\int_0^{\tau_1} d\tau_2\tilde{g}^*(\tau_2),\ B(t) = -i\int_0^t d\tau_1\tilde{g}(\tau_1),\ C(t) = -i\int_0^t d\tau_1\tilde{g}^*(\tau_1).$$

Выполняя усреднение $\varsigma(t)$ и переходя к пределу $t\to\infty$, получаем:

$$\left\langle\varsigma(t\to\infty)\right\rangle = \exp\left\{-\frac{1}{2}\int_0^\infty f(\tau_1)d\tau_1\int_0^\infty f(\tau_2)d\tau_2\left[\theta(\tau_1-\tau_2)\left(\left(N+1\right)g(\tau_1)g^*(\tau_2)+\right.\right.\right.$$
$$\left.\left.\left.+Ng^*(\tau_1)g(\tau_2)\right)+\theta(\tau_2-\tau_1)\left(\left(N+1\right)g(\tau_2)g^*(\tau_1)+Ng^*(\tau_2)g(\tau_1)\right)\right]\right\}, \qquad (11)$$

где $N = \left[\exp(\varpi\beta)-1\right]^{-1}$.

Выражение для производящей функции (7) можно записать следующим образом:

$$\left\langle G(t)\right\rangle = \exp\left\{-i\left(E_{r_2}-\Delta E\right)\left(t-\tau\right)\right\}\left\langle\hat{I}(t,\tau)\right\rangle,$$

где

$$\left\langle\hat{I}(t,\tau)\right\rangle = \exp\left\{-i\int_\tau^t\sum_q\left[A_q\left(m_q(\tau_1)+i\frac{\delta}{\delta f_q(\tau_1)}\right)+B_q\left(m_q(\tau_1)+i\frac{\delta}{\delta f_q(\tau_1)}\right)^2\right]d\tau_1\right\}, \qquad (12)$$

$E_{r2} = \sum_q\frac{A_q\omega_q}{\Omega_q^2}$ – энергия реорганизации ядерной подсистемы во втором электронном состоянии. Учитывая, что $\hat{I}(t,\tau) = \prod_q\hat{I}_q(t,\tau)$, далее, как и раньше, будем рассматривать только одну колебательную степень свободы, опуская индекс q. Введя обозначения:

$$ab = \int_{\tau}^{t} a(\tau_1) b(\tau_1) d\tau_1, \qquad AB = \int_{\tau}^{t} A(t_1,\tau_1) B(\tau_1,t_2) d\tau_1,$$

$$aA = \int_{\tau}^{t} a(\tau_1) A(\tau_1,t_1) d\tau_1, \quad Aa = \int_{\tau}^{t} A(t_1,\tau_1) a(\tau_1) d\tau_1$$

запишем $\hat{I}(t,\tau)$ (12) в следующем виде:

$$\hat{I} = \exp(-\frac{1}{2}\hat{\mu} F \hat{\mu} - ia\hat{\mu}), \tag{13}$$

где

$$\hat{\mu}(\tau_1) = m(\tau_1) + i\frac{\delta}{\delta f(\tau_1)}, \quad F = 2iB\delta(\tau_2 - \tau_1), \quad a = A.$$

Представляя (11) в виде интеграла Фурье

$$\hat{I} = \frac{1}{\sqrt{\det|F|}} \int D\xi \exp\left\{-\frac{1}{2}\xi F^{-1}\xi + i\hat{\mu}\left(\xi - a\right)\right\},$$

получаем

$$I = \frac{1}{\sqrt{\det|F|}} \int D\xi \exp\left\{-\frac{1}{2}\xi F^{-1}\xi - \frac{1}{2}\left(\xi - a\right) D^0 \left(\xi - a\right) + im\left(\xi - a\right)\right\}.$$

Выполнив обратное преобразование, окончательно получаем:

$$I = \frac{1}{\sqrt{\det\left|1 + FD^0\right|}} \exp\left\{-\frac{1}{2}\left(m - iaD^0\right)\left(F^{-1} + D^0\right)^{-1}\left(m - iaD^0\right) - \frac{1}{2}aD^0a - ima\right\}. \tag{14}$$

Последнее выражение можно привести к виду:

$$I = \exp\left\{-\frac{1}{2}aDa - iaM - \frac{1}{2}mFM - \frac{1}{2}Sp\left(FD\right)\right\}, \tag{15}$$

где неизвестные функции D и M находятся из уравнений:

$$D = D^0 - FD^0D, \; M = m - FD^0M.$$

Здесь $m(t)$ и $D^0(t_1,t)$ − первая логарифмическая и вторая производные, определяемые уравнениями:

$$m(t) = i\frac{\delta \ln \rho'}{\delta f(t)} = -\frac{\alpha A}{\varpi}\left(u + v\right)\left(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}\right) -$$
$$-i\int_0^{\infty} f(\tau_1) d\tau_1 \Big[\theta(t - \tau_1)\Big(\left(N+1\right) g(t) g^*(\tau_1) + N g^*(t) g(\tau_1)\Big) +$$
$$+\theta(\tau_1 - t)\Big(\left(N+1\right) g(\tau_1) g^*(t) + N g^*(\tau_1) g(t)\Big)\Big],$$

$$D^0(t_1,t) = i\frac{\delta m_0(t)}{\delta f(t_1)} = \Big[\theta(t-t_1)\Big(\big(N+1\big)g(t)g^*(t_1) + Ng^*(t)g(t_1)\Big) +$$
$$+\theta(t_1-t)\Big(\big(N+1\big)g(t_1)g^*(t) + Ng^*(t_1)g(t)\Big)\Big].$$

Формула (15) определяет производящий функционал для корреляционных функций смещений от положения равновесия ядерной подсистемы и, в принципе, решает задачу о динамике спектра системы с квадратичным взаимодействием в процессе релаксации. Выражение для $\langle I(t)\rangle$ является гауссовым функционалом, который и с течением времени остается гауссовым. Второй кумулянт этого функционала $D(\tau_1,\tau_2\,|\,t,t_1)$, который определяет частотную дисперсию, не одинаков для стационарного и нестационарного спектра. Отсюда можно сделать вывод, что в процессе эволюции форма спектра, по отношению к стационарному спектру, меняется. Закон эволюции центра тяжести спектра определяется первым кумулянтом и, по отношению к стационарному спектру, содержит единственное дополнительное слагаемое $M(\tau\,|\,t,t_1)$, которое, по сути, и описывает эволюцию среднего значения смещения положения системы в начальный момент времени от положения равновесия в потенциале, зависящем от времени.

Для рассматриваемой модели (1)–(3) выражения для кумулянтов $D(\tau_2,\tau_1\,|\,t,t_1)$ и $M(\tau\,|\,t,t_1)$ могут быть найдены в явном виде. Запишем для них уравнения в развернутой форме:

$$D(\tau_2,\tau_1\,|\,t,t_1) = D^0(\tau_2,\tau_1) - 2iB\int_{t_1}^{t} D^0(\tau_2,\tau_3)D(\tau_3,\tau_1\,|\,t,t_1)d\tau_3, \qquad (16)$$

$$M(\tau\,|\,t,t_1) = m_0(\tau) - 2iB\int_{t_1}^{t} D^0(\tau,\tau_1)M(\tau_1\,|\,t,t_1)d\tau_1, \qquad (17)$$

где $m_0 = m\,|_{f=0} = -\alpha A\big(u+v\big)\big(e^{i\omega t}+e^{-i\omega t}\big)/\varpi$, а функция Грина $D^0(\tau_2,\tau_1)$ удовлетворяет уравнению

$$\Big(\frac{d^2}{dt_2^2}+\omega^2\Big)D^0(t_2,t_1) = -2i\omega\delta(t_2-t_1)\cdot$$

Используя последнее соотношение, уравнение (15) для $D(\tau_2,\tau_1\,|\,t,t_1)$ можно свести к дифференциальному

$$\begin{aligned}&\left(\frac{d^2}{d\tau_2^2}+\omega^2\right)D(\tau_2,\tau_1\,|\,t,t_1) = -2i\omega\delta(\tau_2-\tau_1), \quad \tau_2<t_1,\tau_2>t,\\ &\left(\frac{d^2}{d\tau_2^2}+\Omega^2\right)D(\tau_2,\tau_1\,|\,t,t_1) = -2i\omega\delta(\tau_2-\tau_1), \quad t_1<\tau_2<t.\end{aligned} \qquad (18)$$

Решение уравнения (18) $D(\tau,t\,|\,t,t_1)$ ищем в виде:

$$\begin{aligned}D(\tau,t\,|\,t,t_1) &= \varphi_1(t,t_1)e^{i\omega(\tau-t)} + \chi_1(t,t_1)e^{-i\omega(\tau-t)}, \quad \tau>t,\\ D(\tau,t\,|\,t,t_1) &= \varphi_2(t,t_1)e^{i\Omega(\tau-t)} + \chi_2(t,t_1)e^{-i\Omega(\tau-t)}, \quad \tau<t.\end{aligned}$$

Связь между искомыми функциями находим из условия непрерывности функции $D(\tau,t\,|\,t,t_1)$ при $\tau=t$ и известной величины скачка первой производной

$$\frac{d}{d\tau}D(\tau,t\,|\,t,t_1)\,|_{\tau\to t+0}-\frac{d}{d\tau}D(\tau,t\,|\,t,t_1)\,|_{\tau\to t-0}=-2i\omega\,.$$

Отсюда находим

$$\varphi_1=\frac{(\omega+\Omega)\varphi_2+(\omega-\Omega)\chi_2-2\omega}{2\omega},\quad \chi_1=\frac{(\omega-\Omega)\varphi_2+(\omega+\Omega)\chi_2+2\omega}{2\omega}\,.$$

Подставив решения в исходное уравнение с учетом связи между функциями и приравняв коэффициенты при одинаковых экспонентах, получим систему двух линейных алгебраических уравнений для определения неизвестных функций, решив которую получаем:

$$D(t,t\,|\,t,t_1)=\Theta(t,t_1)/D_t(t,t_1)\,,$$

где

$$\begin{aligned}D_t(t,t_1)&=(2N+1)UVuv\left(\mathrm{e}^{i\omega(t+t_1)}+\mathrm{e}^{-i\omega(t+t_1)}\right)\left(\mathrm{e}^{i\Omega(t-t_1)}-\mathrm{e}^{-i\Omega(t-t_1)}\right)-2N(N+1)+\\&+\left(N^2u^2-(N+1)^2v^2\right)\mathrm{e}^{i\omega(t-t_1)}\left(U^2\mathrm{e}^{-i\Omega(t-t_1)}-V^2\mathrm{e}^{i\Omega(t-t_1)}\right)+\\&+\left((N+1)^2u^2-N^2v^2\right)\mathrm{e}^{-i\omega(t-t_1)}\left(U^2\mathrm{e}^{i\Omega(t-t_1)}-V^2\mathrm{e}^{-i\Omega(t-t_1)}\right),\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Theta(t,t_1)&=(U+V)(2N+1)uv\Big[U\left(e^{-i\omega(t+t_1)-i\Omega(t-t_1)}+e^{i\omega(t+t_1)+i\Omega(t-t_1)}\right)-\\&-V\left(e^{i\omega(t+t_1)-i\Omega(t-t_1)}+e^{-i\omega(t+t_1)+i\Omega(t-t_1)}\right)-\left(N^2u^2-(N+1)^2v^2\right)e^{i\omega(t-t_1)}\left(Ue^{-i\Omega(t-t_1)}-Ve^{i\Omega(t-t_1)}\right)+\\&+\left((N+1)^2u^2-N^2v^2\right)e^{-i\omega(t-t_1)}\left(Ue^{i\Omega(t-t_1)}-Ve^{-i\Omega(t-t_1)}\right)\Big].\end{aligned}$$

Решение уравнения (17) для функции $M(\tau\,|\,t,t_1)$ ищем в виде:

$$M(\tau\,|\,t,t_1)=\varphi_1(t,t_1)e^{i\omega(\tau-t)}+\chi_1(t,t_1)e^{i\omega(\tau-t)}\ (\tau>t)\,,$$

$$M(\tau\,|\,t,t_1)=\varphi_2(t,t_1)e^{i\Omega(\tau-t)}+\chi_2(t,t_1)e^{i\Omega(\tau-t)}\ (\tau<t).$$

Используем непрерывность решения и его первой производной: $\varphi_1+\chi_1=\varphi_2+\chi_2$, $\omega(\varphi_1-\chi_1)=\Omega(\varphi_2-\chi_2)$. Подставив решение в уравнение (17) и решив соответствующую систему алгебраических уравнений, находим:

$$\varphi_2=p(t,t_1)/D_t(t,t_1),\quad \chi_2=q(t,t_1)/D_t(t,t_1)\,,$$

где

$$\begin{aligned}p(t,t_1)=-i\frac{\alpha A}{2\omega_1\Omega}\Big\{&(\Omega-\omega)\left(nu-v(N+1)\right)\mathrm{e}^{i(t-t_1)\Omega-i\omega t_1}-(\Omega+\omega)\left((N+1)u-Nv\right)\mathrm{e}^{i(t-t_1)\Omega+i\omega t_1}-\\&-(u+v)\Big[(\Omega-\omega)\left((N+1)u^2-uv(2N+1)+Nv^2\right)\mathrm{e}^{-i\omega t}-\\&-\left(Nu^2-uv(2N+1)+(N+1)v^2\right)(\Omega+\omega)\mathrm{e}^{i\omega t}\Big]\Big\},\end{aligned}$$

$$q(t,t_1)=-i\frac{\alpha A}{2\omega_1\Omega}\Big\{\big(Nu-v(N+1)\big)(\Omega+\omega)\mathrm{e}^{-i(t-t_1)\Omega-i\omega t_1}-(\Omega-\omega)\big((N+1)u-Nv\big)\mathrm{e}^{-i(t-t_1)\Omega+i\omega t_1}-$$
$$-(u+v)\Big[\Big((N+1)u^2-uv(2N+1)+Nv^2\Big)(\Omega+\omega)\mathrm{e}^{-i\omega t}-$$
$$-\Big(Nu^2-uv(2N+1)+(N+1)v^2\Big)(\Omega-\omega)\mathrm{e}^{i\omega t}\Big]\Big\}.$$

Для того чтобы полностью определить функционал (14), необходимо найти $D(\tau_2,\tau_1\,|\,t,t_1)$ при разных временах τ_1 и τ_2 путем решения уравнения (15). Однако проще поступить следующим образом. Проинтегрировав его по τ_1, получим уравнение (16), только с другими начальными условиями. Фактически это уравнение для первого кумулянта стационарного спектра. Свободный член после интегрирования имеет вид:

$$m_0'(\tau\,|\,t,t_1)=a_1(t,t_1)e^{i\omega\tau}+a_2(t,t_1)e^{-i\omega\tau}-\frac{2iA}{\omega},$$

где

$$a_1(t)=\frac{iA}{\omega}\Big(\Big((N+1)u^2+Nv^2\Big)\mathrm{e}^{-i\omega t}-(2N+1)uv\Big(\mathrm{e}^{i\omega t}-\mathrm{e}^{i\omega t_1}\Big)-\Big(Nu^2+(N+1)v^2\Big)\mathrm{e}^{-i\omega t_1}\Big),$$

$$a_2(t)=\frac{iA}{\omega}\Big(-\Big(Nu^2+(N+1)v^2\Big)\mathrm{e}^{i\omega t}+(2N+1)uv\Big(\mathrm{e}^{-i\omega t}-\mathrm{e}^{-i\omega t_1}\Big)+\Big((N+1)u^2+Nv^2\Big)\mathrm{e}^{i\omega t_1}\Big).$$

Соответственно решение ищем в виде:

$$M(\tau\,|\,t,t_1)_{st}=\varphi_1(t,t_1)e^{i\omega(\tau-t)}+\chi_1(t,t_1)e^{i\omega(\tau-t)}-\frac{2iA}{\omega}\ \text{при}\ \tau>t,$$

$$M(\tau\,|\,t,t_1)_{st}=\varphi_2(t,t_1)e^{i\Omega(\tau-t)}+\chi_2(t,t_1)e^{i\Omega(\tau-t)}-\frac{2iA\omega}{\Omega^2}\ \text{при}\ \tau<t.$$

Связь между неизвестными функциями находим, как и прежде, из условия непрерывности решения и его первой производной при $\tau=t$:

$$\varphi_1+\chi_1-2\frac{iA}{\omega}=\varphi_2+\chi_2-2\frac{iA\omega}{\Omega^2},\ \omega(\varphi_1-\chi_1)=\Omega(\varphi_2-\chi_2).$$

Аналогично предыдущему случаю, подставляем решение в исходное уравнение, приравниваем коэффициенты при одинаковых экспонентах и получаем алгебраическую систему уравнений, решив которую находим:

$$\varphi_2(t,t_1)=\Big(b_0(t,t_1)+b_1(t,t_1)a_1(t,t_1)+b_2(t,t_1)a_2(t,t_1)\Big)/D_t(t,t_1),$$
$$\chi_2(t,t_1)=\Big(c_0(t,t_1)+c_1(t,t_1)a_1(t,t_1)+c_2(t,t_1)a_2(t,t_1)\Big)/D_t(t,t_1),$$

где

$$b_0(t,t_1) = -\frac{iA\left(\Omega^2-\omega^2\right)}{2\omega\Omega^3}\left\{uv\left(2N+1\right)\left(\mathrm{e}^{i\Omega(t-t_1)}-1\right)\left(\left(-\omega+\Omega\right)\mathrm{e}^{-i\omega(t+t_1)}-\left(\omega+\Omega\right)\mathrm{e}^{i\omega(t+t_1)}\right)+\right.$$
$$+\left(\left(N+1\right)^2u^2-N^2v^2\right)\mathrm{e}^{-i\omega(t-t_1)}\left(\left(\omega+\Omega\right)\mathrm{e}^{i\Omega(t-t_1)}-\omega+\Omega\right)+$$
$$+\left(N^2u^2-\left(N+1\right)^2v^2\right)\mathrm{e}^{i\omega(t-t_1)}\left(\left(-\omega+\Omega\right)\mathrm{e}^{i\Omega(t-t_1)}+\omega+\Omega\right)-$$
$$\left.-2N\left(N+1\right)\Omega\left(\mathrm{e}^{i\Omega(t-t_1)}+1\right)\right\},$$

$$b_1(t,t_1) = -\frac{1}{2\Omega}\left\{\left(2N+1\right)uv\left(-\omega+\Omega\right)\left(\mathrm{e}^{-i\omega t}-\mathrm{e}^{i\Omega(t-t_1)-i\omega t_1}\right)+\right.$$
$$\left.+\left(\omega+\Omega\right)\left(\left(Nu^2+\left(N+1\right)v^2\right)\mathrm{e}^{i\omega t}-\left(\left(N+1\right)u^2+Nv^2\right)\mathrm{e}^{i\Omega(t-t_1)+i\omega t_1}\right)\right\},$$

$$b_2(t,t_1) = \frac{1}{2\Omega}\left\{\left(-\omega+\Omega\right)\left(\left(\left(N+1\right)u^2+Nv^2\right)\mathrm{e}^{-i\omega t}-\left(Nu^2+\left(N+1\right)v^2\right)\mathrm{e}^{i\Omega(t-t_1)-i\omega t_1}\right)+\right.$$
$$\left.+\left(\omega+\Omega\right)\left(2N+1\right)uv\left(\mathrm{e}^{i\omega t}-\mathrm{e}^{i\Omega(t-t_1)+i\omega t_1}\right)\right\},$$

$$c_0(t,t_1) = -\frac{iA\left(\Omega^2-\omega^2\right)}{2\omega\Omega^3}\left\{uv\left(2N+1\right)\left(\mathrm{e}^{-i\Omega(t-t_1)}-1\right)\left[\left(\omega+\Omega\right)\mathrm{e}^{-i\omega(t+t_1)}-\left(-\omega+\Omega\right)\mathrm{e}^{i\omega(t+t_1)}\right]+\right.$$
$$+\left[\left(N+1\right)^2u^2-N^2v^2\right]\mathrm{e}^{-i\omega(t-t_1)}\left(\left(\Omega-\omega\right)\mathrm{e}^{-i\Omega(t-t_1)}+\omega+\Omega\right)+$$
$$+\left(N^2u^2-\left(N+1\right)^2v^2\right)\mathrm{e}^{i\omega(t-t_1)}\left(\left(\omega+\Omega\right)\mathrm{e}^{-i\Omega(t-t_1)}-\omega+\Omega\right)-$$
$$\left.-2\Omega N\left(N+1\right)\left(\mathrm{e}^{-i\Omega(t-t_1)}+1\right)\right\},$$

$$c_1(t,t_1) = -\frac{1}{2\Omega}\left\{\left(2N+1\right)uv\left(\omega+\Omega\right)\left(\mathrm{e}^{-i\omega t}-\mathrm{e}^{-i\Omega(t-t_1)-i\omega t_1}\right)+\right.$$
$$\left.+\left(\Omega-\omega\right)\left(\left(Nu^2+\left(N+1\right)v^2\right)\mathrm{e}^{i\omega t}-\left(\left(N+1\right)u^2+Nv^2\right)\mathrm{e}^{-i\Omega(t-t_1)+i\omega t_1}\right)\right\},$$

$$c_2(t,t_1) = -\frac{1}{2\Omega}\left\{\left(\omega+\Omega\right)\left(\left(\left(N+1\right)u^2+Nv^2\right)\mathrm{e}^{-i\omega t}-\left(Nu^2+\left(N+1\right)v^2\right)\mathrm{e}^{-i\Omega(t-t_1)-i\omega t_1}\right)+\right.$$
$$\left.+uv\left(-\omega+\Omega\right)\left(2N+1\right)\left(\mathrm{e}^{i\omega t}-\mathrm{e}^{-i\Omega(t-t_1)+i\omega t_1}\right)\right\}.$$

Подставив найденные решения в выражение для $I_q(t,t_1)$ (14) и выполнив интегрирование, окончательно получаем:

$$\prod_q I_q(t,t_1) = \prod_q \frac{1}{\sqrt{D_q(t,t_1)}}\exp\left\{i\frac{A_q^2}{\Omega_q}(t-t_1)+\frac{M_{1q}(t,t_1)+\alpha M_{2q}(t,t_1)+\alpha^2M_{3q}(t,t_1)}{D_q(t,t_1)}\right\}, \qquad (19)$$

где

$$M_{1q}(t,t_1)=\frac{A_q^2}{\Omega_q}N_q\left(N_q+1\right)\left(\mathrm{e}^{i\Omega_q(t-t_1)}-\mathrm{e}^{-i\Omega_q(t-t_1)}\right)+$$
$$+\frac{\omega_q}{2\Omega_q^2}\frac{A_q^2}{\Omega_q}\left(2N_q+1\right)u_q v_q\left(\mathrm{e}^{-i\omega_q(t_1+t)}+\mathrm{e}^{i\omega_q(t_1+t)}\right)\left(\mathrm{e}^{-i\Omega_q(t-t_1)}+\mathrm{e}^{i\Omega_q(t-t_1)}-2\right)-$$
$$-\frac{A_q^2}{\Omega_q^2}\left(U_q+V_q\right)\left(N_q^2u_q^2-\left(N_q+1\right)^2v_q^2\right)\left(\left(U_q+V_q\right)\mathrm{e}^{i\omega_q(t-t_1)}-U_q\mathrm{e}^{-i\left(\Omega_q-\omega_q\right)(t-t_1)}-V_q\mathrm{e}^{i\left(\Omega_q+\omega_q\right)(t-t_1)}\right)+ \tag{20}$$
$$+\frac{A_q^2}{\Omega_q^2}\left(U_q+V_q\right)\left(\left(N_q+1\right)^2u_q^2-N_q^2v_q^2\right)\left(\left(U_q+V_q\right)\mathrm{e}^{-i\omega_q(t-t_1)}-V_q\mathrm{e}^{-i\left(\Omega_q+\omega_q\right)(t-t_1)}-U_q\mathrm{e}^{i\left(\Omega_q-\omega_q\right)(t-t_1)}\right),$$

$$M_{2q}(t,t_1)=-\frac{A_q^2}{\omega_1\Omega_q}\left(U_q+V_q\right)\Big\{\left(N_qu_q^2+(N_q+1)v_q^2-(2N_q+1)u_qv_q\right)\left(u_q+v_q\right)\mathrm{e}^{i\omega_q t}+$$
$$+\left(N_qu_q-(N_q+1)v_q\right)\mathrm{e}^{-i\omega_q t_1}\left(U_q+V_q-V_q\mathrm{e}^{i\Omega_q(t-t_1)}-U_q\mathrm{e}^{-i\Omega_q(t-t_1)}\right)\Big\}-$$
$$-\frac{A_q^2}{\omega_1\Omega_q}\left(U_q+V_q\right)\Big\{\left((N_q+1)u^2+N_qv^2-(2N_q+1)u_qv_q\right)\left(u_q+v_q\right)\mathrm{e}^{-i\omega_q t}+ \tag{21}$$
$$+\left(\left(N_q+1\right)u_q-N_qv_q\right)\mathrm{e}^{i\omega_q t_1}\left(U_q+V_q-U_q\mathrm{e}^{i\Omega_q(t-t_1)}-V_q\mathrm{e}^{-i\Omega_q(t-t_1)}\right)\Big\},$$

$$M_{3q}(t,t_1)=\frac{A_q^2\left(u_q+v_q\right)^2}{\omega_1^{\ 2}}\left((N_q+1)u^2+N_qv^2-(2N_q+1)u_qv_q\right)\left(U^2\mathrm{e}^{i\left(\Omega_q-\omega_q\right)(t-t_1)}-V^2\mathrm{e}^{-i\left(\Omega_q+\omega_q\right)(t-t_1)}\right)+$$
$$+\frac{A_q^2\left(u_q+v_q\right)^2}{\omega_1^{\ 2}}\left(N_qu_q^2+(N_q+1)v_q^2-(2N_q+1)u_qv_q\right)\left(U_q^2\mathrm{e}^{-i\left(\Omega_q-\omega_q\right)(t-t_1)}-V_q^2\mathrm{e}^{i\left(\Omega_q+\omega_q\right)(t-t_1)}\right)- \tag{22}$$
$$-\frac{A_q^2\left(u_q+v_q\right)^2}{2\omega_1^{\ 2}}U_qV_q\left(e^{i\Omega_q(t-t_1)}-e^{-i\Omega_q(t-t_1)}\right)\left(e^{i\omega_q(t+t_1)}+e^{-i\omega_q(t+t_1)}\right)-\frac{A_q^2}{\omega_1^{\ 2}}\left(2N_q+1\right).$$

Подставляя выражение (19) в уравнение (6), для $W(\nu,t)$ получаем окончательное решение поставленной задачи.

Далее рассмотрим один частный случай, когда отсутствует частотный эффект, то есть $\Omega_q=\omega_q$. В этом пределе производящая функция описывается выражением (19), где $D_q(t,t_1)=1$, а функции (20)–(22) имеют хорошо известный вид [11]:

$$M_{1q}(t,t_1)=-\frac{A_q^2}{\omega_q^2}\left(2N_q+1\right)\left[1-\cos\omega_q\left(t-t_1\right)\right]-i\frac{A_q^2}{\omega_q^2}\sin\omega_q\left(t-t_1\right),$$

$$M_{2q}(t,t_1)=+i\frac{2A_q^2}{\omega_q}\left(\sin\omega_q t-\ \sin\omega_q t_1\right),\ \ M_{3q}(t,t_1)=0.$$

Этот результат демонстрирует, что полученное нами выражение для производящей функции полностью согласуется с известными в литературе результатами.

ПРИМЕЧАНИЕ

[1] Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и администрации Волгоградской области (грант № 13-03-97062).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бикбаев, Н. Х. Нелинейное взаимодействие колебаний в безызлучательных переходах / Н. Х. Бикбаев, А. И. Иванов, Г. С. Ломакин, О. А. Пономарев // Изв. вузов. Физика. – 1981. – № 6. – С. 68–72.

2. Бикбаев, Н. Х. Теория безызлучательных переходов в «некондоновском» приближении / Н. Х. Бикбаев, А. И. Иванов, Г. С. Ломакин, О. А. Пономарев // ЖЭТФ. – 1978. – Т. 47. – С. 2154–2166.

3. Зусман, Л. Д. К динамике спектров сольватирующих систем / Л. Д. Зусман, А. Б. Гельман // Оптика и спектроскопия. – 1982. – Т. 53, № 3. – С. 421–428.

4. Иванов, А. И. Влияние ангармонизма кристаллических колебаний на ширину бесфононной линии в случае лазерных полей произвольной интенсивности / А. И. Иванов, В. А. Михайлова // Оптика и спектроскопия. – 1992. – Т. 72. – С. 422–427.

5. Иванов, А. И. Исследование модели Фрелиха методом функциональных производных / А. И. Иванов, О. А. Пономарев // Теорет. и мат. физика. – 1977. – Т. 30. – С. 382–394.

6. Иванов, А. И. Исследование систем с квадратичным взаимодействием методом функциональных производных / А. И. Иванов, Г. С. Ломакин, О. А. Пономарев // Теорет. и мат. физика. – 1979. – Т. 41. – С. 273–284.

7. Иванов, А. И. К вопросу о ширине бесфононной линии / А. И. Иванов, В. А. Михайлова // Оптика и спектроскопия. – 1993. – Т. 75. – С. 371–373.

8. Иванов, А. И. Недиссоциативный захват электрона многоатомными молекулами / А. И. Иванов, О. А. Пономарев // Химия высоких энергий. –1977. – Т. 11, № 1. – С. 9–14.

9. Иванов, А. И. Однородная спектральная ширина излучения примесных молекул с сильным электронно-колебательным взаимодействием / А. И. Иванов, В. А. Михайлова // Оптика и спектроскопия. – 1991. – Т. 71. – С. 444–452.

10. Иванов, А. И. Проявление в оптических спектрах различных механизмов уширения колебательных резонансов / А. И. Иванов, О. А. Пономарев // Теорет. и эксперим. химия. – 1983. – Т. 19, № 5. – С. 626–629.

11. Иванов, А. И. Сверхбыстрые безызлучательные электронные переходы / А. И. Иванов, В. В. Потовой // Оптика и спектроскопия. – 1999. – Т. 86. – С. 755–761.

12. Иванов, А. И. Спектральные представления для временных корреляционных функций неинвариантных систем в теории неадиабатических переходов / А. И. Иванов, Г. С. Ломакин, О. А. Пономарев // Теорет. и мат. физика. – 1983. – Т. 57. – С. 448–458.

13. Иванов, А. И. Физические аспекты электронного перехода в реакциях с переносом электрона / А. И. Иванов, Г. С. Ломакин, В. А. Михайлова // Хим. физика. – 1991. – Т. 10. – С. 638–649.

14. Люиселл, У. Излучение и шумы в квантовой электронике / У. Люиселл. – М. : Наука, 1972. – (Louisell, W. H. Radiation and noise in quantum electronics / William H. Louisell ; McGrow-Hill Book Company. – New York ; San Francisco ; Toronto ; London, 1964.)

15. Щербакова, Е. В. Влияние торсиального осциллятора на вероятность нетермического переноса электрона / Е. В. Щербакова, М. В. Казянова, В. А. Михайлова // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 1, Мат. Физ. – 2011. – № 1. – С. 107–111.

16. Casado-Pascual, J. The role of different reorganization energies within the Zusman theory of electron transfer / J. Casado-Pascual, M. Morillo, I. Goychuk, P. Hanggi // J. Chem. Phys. – 2003. – V. 118. – P. 291–303.

17. Van der Zwan, G. Time-dependent fluorescence solvent shifts, dielectric friction, and nonequilibrium solvation in polar solvents / G.Van der Zwan, J. T. Hynes // J. Phys. Chem. – 1985. – V. 89. – P. 4181–4188.

REFERENCES

1. Bikbaev N. H., Ivanov A. I., Lomakin G. S., Ponomarev O. A. Nelinejnoe vzaimodejstvie kolebanij v bezyzluchatel'nyh perehodah [The nonlinear interaction of vibrations in the non-radiative transitions Russian. [Russian Physics Journal], 1981, no. 6, pp. 68–72.

2. Bikbaev N. H., Ivanov A. I., Lomakin G. S., Ponomarev O. A. Teorija bezyzluchatel'nyh perehodov v «nekondonovskom» priblizhenii [The theory of non-radiative transitions in the «non-Condon» approximation]. [Journal of Experimental and Theoretical Physic]s, 1978, vol. 47, pp. 2154–2166.

3. Zusman L. D., Gelman A. B. K dinamike spektrov sol'vatirujushhih sistem [On the dynamics of the spectra solvating systems]. [Optics and Spectroscopy], 1982, vol. 53, no. 3, pp. 421–428.

4. Ivanov A. I., Mikhailova V. A. Vlijanie angarmonizma kristallicheskih kolebanij na shirinu besfononnoj linii v sluchae lazernyh polej proizvol'noj intensivnosti [The influence of the anharmonicity of the crystal vibrations on the width of the zero-phonon line in the case of laser fields of arbitrary intensity]. [Optics and Spectroscopy], 1992, vol. 72, pp. 422–427.

5. Ivanov A. I., Ponomarev O. A. Issledovanie modeli Freliha metodom funkcional'nyh proizvodnyh [The research Frohlich's model by functional derivatives method]. [Theoretical and Mathematical Physics], 1977, vol. 30, pp. 382–394.

6. Ivanov A. I., Lomakin G. S., Ponomarev O. A. Issledovanie sistem s kvadratichnym vzaimodejstviem metodom funkcional'nyh proizvodnyh [The study of systems with quadratic interaction method of functional derivatives]. [Theoretical and Mathematical Physics], 1979, vol. 41, pp. 273–284.

7. Ivanov A. I., Mikhailova V. A. K voprosu o shirine besfononnoj linii [On the question of the zero-phonon line width]. [Optics and Spectroscopy], 1993, vol. 75, pp. 371–373.

8. Ivanov A. I., Ponomarev O. A. Nedissociativnyj zahvat jelektrona mnogoatomnymi molekulami [Non-dissociative electron capture by polyatomic molecules]. [High Energy Chemistry], 1977, vol. 11, no. 1, pp. 9–14.

9. Ivanov A. I., Mikhailova V. A. Odnorodnaja spektral'naja shirina izluchenija primesnyh molekul s sil'nym jelektronno-kolebatel'nym vzaimodejstviem [Homogeneous spectral width of the radiation of impurity molecules with strong electron-phonon interaction]. [Optics and Spectroscopy], 1991, vol. 71, pp. 444–452.

10. Ivanov A. I., Ponomarev O. A. Projavlenie v opticheskih spektrah razlichnyh mehanizmov ushirenija kolebatel'nyh rezonansov [The manifestation of the different mechanisms of broadening the vibrational resonances in the optical spectra]. [Theoretical and Experimental Chemistry], 1983, vol. 19, no. 5, pp. 626–629.

11. Ivanov A. I., Potovoi V. V. Sverhbystrye bezyzluchatel'nye jelektronnye perehody [Ultrafast non-radiative electron transitions]. [Optics and Spectroscopy], 1999, т. 86, с. 755–761.

12. Ivanov A. I., Lomakin G. S., Ponomarev O. A. Spektral'nye predstavlenija dlja vremennyh korreljacionnyh funkcij neinvariantnyh sistem v teorii neadiabaticheskih perehodov [The spectral representation for the time correlation functions of non-invariant systems in the theory of non-adiabatic transitions]. [Theoretical and Mathematical Physics], 1983, vol. 57, pp. 448–458.

13. Ivanov A. I., Lomakin G. S., Mikhailova V. A. Fizicheskie aspekty jelektronnogo perehoda v reakcijah s perenosom jelektrona [The physical aspects of the electronic transition in the electron transfer reactions]. [Russian Journal of Physical Chemistry B.], 1991, vol. 10, pp. 638–649.

14. William H. Louisell. Radiation and noise in quantum electronics. McGrow-Hill Book Company. New York ; San Francisco ; Toronto ; London, 1964.

15. Scherbakova E. V., Kazyanova M. V., Mikhailova V. A. Vlijanie torsial'nogo oscilljatora na verojatnost' netermicheskogo perenosa jelektrona [Torsial oscillator effect on the probability of nonthermal electron transfer]. [Journal of Volgograd State University, series 1, Mathematics. Physics], 2011, no. 1, pp. 107–111.

16. Casado-Pascual J., Morillo M., Goychuk I., Hanggi P. The role of different reorganization energies within the Zusman theory of electron transfer. *The Journal of Chemical Physics*, 2003, vol.118, pp. 291–303.

17. Van der Zwan G., Hynes J. T. Time-dependent fluorescence solvent shifts, dielectric friction, and nonequilibrium solvation in polar solvents. *The Journal of Physical Chemistry*, 1985, vol. 89, pp. 4181–4188.

CALCULATION OF THE SPECTRAL DYNAMICS OF SYSTEMS WITH A QUADRATIC VIBRONIC INTERACTION

Lomakin Gennady Sergeevich

PhD, senior researcher at the Laboratory of Theoretical Physics
Institute of Physics of Molecules and Crystals, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences
lomakin@anrb.ru
Prospect Oktyabrya, 71, 450075, Ufa, Russian Federation

Ivanov Anatoly Ivanovich

Doctor of Sciences, Professor of Department of Theoretical Physics and Wave Processes,
Physical-Technical Institute,
Volgograd State University
Anatoly.Ivanov@volsu.ru
Prospect Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Mikhailova Valentina Alexandrovna

Doctor of Sciences, Professor of Department of Theoretical Physics and Wave Processes,
Physical-Technical Institute,
Volgograd State University
mikhailova.va@volsu.ru
Prospect Universitetsky, 100, 400062 Volgograd, Russian Federation

Abstract. Progress in generating ultrashort laser pulses provides continuous development of the exploration methods of the transient emission and absorption spectra. The theoretical approaches are basically limited to linear electron-vibrational interaction. In this paper the influence of quadratic vibronic interaction on transient spectra is explored. The method of functional derivatives is applied for calculation of the generating function determining the optical spectrum of a two-level electron-vibration system. The analytical expression for the generating function for the two-level electron-vibration system with quadratic vibronic interaction is derived. It is found that the frequency change of the vibrational subsystem accompanying the electronic transition manifests itself in both the first and second cumulants of the optical spectrum. The second cumulant defines the frequency dispersion is not the same for stationary and non-stationary spectra. The evolution equation of the second cumulant is obtained. An analytical expression for the first cumulant determining the position of the spectrum gravity center is derived. The time dependent displacement of the spectrum gravity center is demonstrated to be accompanied by a change in its width. It is shown that in the absence of the frequency change of the vibrational subsystem the generating function is transformed to a form received earlier at the description of ultrafast dynamics of the reverse transition from a state produced by a short laser excitation of a donor-acceptor complex at the frequency of the charge transfer absorption band.

Key words: hot spectroscopy, optical spectra, generating function, vibrational relaxation, spectral dynamics.