

СПЕКТР И ЗАТУХАНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ
В МНОГОАТОМНОЙ СИСТЕМЕ

(Системы типа молекулярных кристаллов и многоатомных молекул)

Ф. П. САФАРЯН, Л. Л. КРУШИНСКИЙ

Методом двухвременных (температурных) функций Грина, с использованием точного гамильтониана (разложенного по малому параметру

$$\lambda = \left(\frac{m}{M} \right)^{1/4}, \text{ вычислены спектральные характеристики (сдвиг, ширина)}$$

электронных и фононных элементарных возбуждений в системах типа многоатомных молекул и молекулярных кристаллов.

Для спектральных характеристик (энергия, затухание) электронов и фононов получены более общие выражения, которые кроме значений, получаемых с помощью приближенных и эффективных гамильтонианов, включают в себе новые поправки неадиабатического и ангармонического характера.

Вычисления выполнены с точностью до членов λ^6 включительно.

1. Введение и постановка задачи

Исследование динамических и кинетических характеристик многоатомных молекул и молекулярных кристаллов чрезвычайно упрощается при использовании полевых методов теории многих частиц. Полевая теория позволяет свести систему взаимодействующих электронов и ядер к слабо неидеальному газу квазичастиц. Для выделения квазичастиц и вычисления их спектра развит аппарат функций Грина [1].

Полное описание многоатомной системы, состоящей из n электронов и N ядер, приводит к необходимости введения нескольких типов квазичастиц, связанных как с индивидуальными, так и с коллективными возбуждениями входящих в нее частиц. К сожалению, в общем виде эта задача неразрешима, поскольку не существует точных методов вычисления функций Грина взаимодействующих частиц. Все известные приближенные методы основаны на аппроксимациях, явно использующих те или иные физические представления об исследуемой модели.

В настоящей работе рассматриваются системы типа многоатомных молекул и молекулярных кристаллов. Мы ограничимся анализом двух типов элементарных возбуждений в этих системах.

К первому типу относятся фермиевские ветви, связанные с индивидуальным возбуждением отдельных электронов, находящихся в самосогласованном поле остальных электронов и неподвижных ядер*.

*. В случае молекулярных кристаллов мы учитываем, следовательно, только локальные электронные возбуждения и отвлекаемся от возбуждений электронов экситонного типа. Очевидно, что для однородных кристаллов это допустимо лишь при слабых резонансных взаимодействиях составляющих кристалла молекул и легкой деформируемости решетки [2].

Ко второму типу относятся бозевские ветви, связанные с возбуждением согласованных периодических движений всех ядер системы (соответствующие квазичастицы принято называть фононами); их возникновение является следствием электронно-ядерного взаимодействия.

Взаимодействие электронов с фононами приводит к изменению спектра и, в благоприятных случаях, к появлению затухания в фермиевских и бозевских ветвях. Взаимодействие фононов друг с другом приводит к изменению частот квазинормальных колебаний, затуханию фононов, а также к перераспределению запаса колебательной энергии по степеням свободы.

В литературе насчитывается большое число работ, в которых для разных моделей, разными методами и в разных приближениях вычислялся спектр элементарных возбуждений электронно-колебательной системы типа примесного кристалла (напр., [3—5] и цитированные там работы).

Мы поставили своей целью рассмотреть эту задачу вновь, исходя из точного нерелятивистского гамильтониана многоатомной системы. Решение задачи—по методу теории возмущений для двухвременных (температурных) функций Грина [6].

Принятый в настоящей работе подход имеет, по-видимому, некоторые преимущества принципиального и методического характера. Он является более общим и потому позволяет не только воспроизвести имеющиеся в литературе результаты, но и получить ряд новых. Единый для всех состояний гамильтониан системы позволяет (в сущности в рамках одних и тех же вычислений) рассматривать задачи, относящиеся как к электронной, так и к фононной системе, одновременно учитывать ангармонические и неадиабатические поправки, их изменение при электронном возбуждении и т. д.

Во втором разделе статьи приведены выражения для использованного гамильтониана. Обсуждается его отличия от гамильтонианов Фрелиха и адиабатического приближения, широко используемых в литературе [3—5]. Дан анализ ограничений, накладываемых на коэффициенты гамильтониана как выбором типа рассматриваемой здесь многоатомной системы, так и избранным методом решения задачи.

В 3-м разделе приведены формулы для адиабатического и неадиабатического сдвига энергии и затухания элементарных возбуждений в электронной подсистеме. Эти формулы существенно отличаются от формул работы [3], полученных с помощью гамильтониана Фрелиха. В них содержатся также новые члены по сравнению с результатами Кривоглаза [5] (вычисления которого выполнены другим методом с использованием заметно упрощенного гамильтониана).

Четвертый раздел посвящен, в основном, анализу формул для неадиабатического сдвига частоты и затухания фононов. Такие формулы, по-видимому, ранее в литературе не рассматривались. Здесь уместно заметить, что их получение в принципе невозможно при использовании упрощенных гамильтонианов.

2. Гамильтониан системы

В неподвижных координатах гамильтониан рассматриваемой системы (молекула, кристалл) складывается из операторов кинетической энергии электронов и ядер и энергии кулоновского взаимодействия составляющих ее частиц. Для приближенного разделения движения электронов и ядер необходимо перейти к движущейся системе координат, связанной с молекулой (кристаллом). Такой переход можно выполнить, например, по способу, предложенному в работах [7]*. Постулируя существование равновесной конфигурации ядер в основном состоянии молекулы (кристалла), можно разложить гамильтониан по степеням борн-оппенгеймеровского параметра малости $\kappa = \left(\frac{m}{M}\right)^{1/4}$ (m — масса электрона, M — средняя масса ядер):

$$H = H^{(0)} + \kappa H^{(1)} + \kappa^2 H^{(2)} + \kappa^3 H^{(3)} + \kappa^4 H^{(4)} + \dots \quad (2.1)$$

Явный вид коэффициентов разложения здесь не приводится. Подчеркнем лишь, что операторы $H^{(n)}$ однозначно определены массой и зарядами входящих в систему ядер, геометрическими параметрами равновесной конфигурации и метрической матрицей преобразования координат.

В дальнейшем в выражении (2,1) мы сохраним лишь члены, связанные с движением электронов и колебаниями ядер, опустив все члены, связанные с движением центра масс системы, ее вращением и „взаимодействием“ вращательных и поступательных степеней свободы с электронными и колебательными. Опущенные члены имеют порядок κ^4 и выше; кроме того, все они пропорциональны N^{-1} .

Перейдем теперь к записи H в представлении вторичного квантования.

В качестве базиса вторичного квантования для электронной подсистемы выберем совокупность собственных функций оператора $H_0^{(0)}$, отвечающих наилучшему (в хартри-фоковском смысле) приближению к $H^{(0)}$. Корреляционные поправки, связанные с $H^{(0)} - H_0^{(0)}$, опускаются (учет их привел бы к значительному математическому усложнению, но не изменил бы физического содержания результатов)**.

* В дополнение к [7] надо учитывать также нелинейный характер зависимости смещений ядер от колебательных координат. Поэтому в нашем рассмотрении метрическая матрица преобразования координат несколько отличается от полученной Киселевым [7]. Явный вид не приводится из-за недостатка места.

** Очевидно, оператор $H_0^{(0)}$ учитывает основную долю двухчастичного электрон-электронного взаимодействия (подробности см., напр. в § 5 работы [6]). Косвенное влияние электрон-электронного взаимодействия учтено в матричных элементах производных энергии электронно-ядерного взаимодействия по колебательным координатам, входящих в $H^{(n)}$ ($n > 0$).

В качестве базиса вторичного квантования в фоновой системе используем совокупность волновых функций, отвечающих нормальным колебаниям молекулы или кристалла в основном электронном состоянии. Для этого необходимо найти энергию основного состояния системы при закрепленных ядрах (в гамильтониане (2,1) надо ограничиться членами $\sim \chi^2$ и опустить оператор кинетической энергии ядер). Полученную при таком расчете динамическую матрицу необходимо диагонализировать подходящим линейным преобразованием [8].

Тогда

$$H^{(0)} = \sum_v \varepsilon_v a_v^+ a_v,$$

$$H^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sum_{\alpha} \sum_{v, v'} B_{\alpha}^{(1)}(v, v') a_v^+ a_{v'} + C_{\alpha}^{(1)} \right) (b_{\alpha}^+ + b_{\alpha}), \quad (2.2)$$

$$H^{(2)} = \frac{1}{4} \sum_{\alpha} D_{\alpha}^{(2)} (b_{\alpha}^+ - b_{\alpha})^2 + \sum_{\alpha, \beta} \left(\sum_{v, v'} B_{\alpha\beta}^{(2)}(v, v') a_v^+ a_{v'} + C_{\alpha\beta}^{(2)} \right) \times$$

$$\times (b_{\alpha}^+ + b_{\alpha})(b_{\beta}^+ + b_{\beta})$$

и т. д.

В этих формулах ε_v — энергия электрона в состоянии χ_v , определенном хартри-фоковским гамильтонианом $H_0^{(0)}$, коэффициенты B (с соответствующими индексами) связаны с матричными элементами операторов, возникающих при разложении энергии электронно-ядерного взаимодействия в ряд по степеням χ ; коэффициенты C связаны с разложением энергии ядерно-ядерного взаимодействия и коэффициенты D — с разложением оператора кинетической энергии ядер. Для удобства в эти коэффициенты включена „нулевая“ амплитуда колебаний ядер $Q_{\alpha}^{(0)} = \left(\frac{\hbar}{m \omega_{\alpha}} \right)^{1/2}$, поэтому все они имеют размерность энергии.

Входящие в формулы (2.2) операторы рождения и уничтожения электронов (a_v^+ , a_v) и фононов (b_{α}^+ , b_{α}) имеют обычный смысл и подчиняются соответственно фермиевским и бозевским перестановочным соотношениям.

Частота нормальных колебаний ω_{α} , неявно содержащаяся в коэффициентах B и D , определяется равенством

$$\omega_{\alpha} = \chi^2 \bar{\omega}_{\alpha} = \chi^2 \left[\sum_v B_{\alpha\alpha}^{(2)}(v, v) \bar{n}_v + \sum_{v, v'} \frac{|B_{\alpha}^{(1)}(v, v')|^2}{\varepsilon_v - \varepsilon_{v'}} (\bar{n}_v - \bar{n}_{v'}) + C_{\alpha\alpha}^{(2)} \right], \quad (2.3)$$

где $\bar{n}_v = \langle a_v^+ a_v \rangle = (e^{\frac{\varepsilon_v}{\hbar T}} + 1)^{-1}$ ($\hbar = 1$).

Гамильтониан (2.2) применим к любой многоатомной системе. С формальной точки зрения коэффициенты $H^{(n)}$ определяют физические особенности многоатомной системы и, следовательно, ее тип.

Каковы особенности коэффициентов разложения $H^{(n)}$ в рассматриваемых в настоящей статье случаях?

Во-первых, предполагается значительная удаленность уровней электронного возбуждения от основного состояния $\varepsilon_v - \varepsilon_F \gg kT$. Это обстоятельство отражает диэлектрическую природу молекулярных кристаллов. В случае молекул это условие, как правило, выполняется автоматически.

Во-вторых, требование локальности некоторых электронных возбуждений молекулярного кристалла неявно предусматривает нарушение трансляционной симметрии базисного гамильтониана вторичного квантования.

Существенные ограничения связаны и с выбранным методом решения задачи. Предполагается, что неадиабатические коэффициенты связи уровней электронного возбуждения в определенном смысле малы: $B^{(n)}(v, v') \ll \varepsilon_v - \varepsilon_{v'}$. Противоположный случай означал бы полную неприменимость адиабатического приближения в качестве исходного в рамках теории возмущений конечного порядка. Аналогичное по существу предположение приходится делать об адиабатических коэффициентах связи квазинормальных колебаний.

Поскольку „расщепление“ системы уравнений для функций Грина выполнено методами теории возмущений, существенно требование критерия слабой связи: $|B_a^{(1)}(v, v')|^2 \ll \omega_a^2$. Практически оно означает, что равновесная конфигурация системы мало меняется при электронном возбуждении.

Целесообразно сравнить гамильтониан (2.2) с модельным гамильтонианом Фрелиха и гамильтонианом адиабатического приближения.

Разумеется, сравнение (2.2) с гамильтонианом Фрелиха возможно лишь в том случае, когда входящие в последний частоты нормальных колебаний вычислены по формуле (2.3), а линейный член взаимодействия имеет тот же смысл, что и в (2.2). Тогда*

$$\begin{aligned}
 H^{(1)} - H_F^{(1)} &= - \sum_a \sum_v B_a^{(1)}(v, v) \bar{n}_v (b_a^+ + b_a), \\
 H^{(2)} - H_F^{(2)} &= \left[\sum_{\alpha, \beta} \sum_v B_{\alpha\beta}^{(2)}(v, v) (n_v - \bar{n}_v) + \sum_{\alpha, \beta} \sum_{v, v'} B_{\alpha\beta}^{(2)}(v, v') a_v^+ a_{v'} - \right. \\
 &\quad \left. - \sum_{\alpha, \beta} \sum_v \bar{B}_{\alpha\beta}^{(2)}(v, v) \bar{n}_v \right] (b_a^+ + b_a) (b_\beta^+ + b_\beta). \quad (2.4)
 \end{aligned}$$

Различия в 1-м порядке по $\hbar$ связаны с явным учетом положения равновесия ядер в (2.3). Соответствующая добавка к H_F практически не существенна при рассмотрении свойств основного состояния, но может дать некоторый вклад при изучении свойств электронно-возбужденных состояний, например, при вычислении сдвига равновесных междядерных расстояний при электронном возбуждении.

* В формуле (2.4) принято обозначение

$$\bar{B}_{\alpha\beta}^{(2)}(v, v) = \sum_{v'} \frac{B_a^{(1)}(v, v') B_\beta^{(1)}(v, v')}{\varepsilon_v - \varepsilon_{v'}}.$$

Более существенны различия во 2-м порядке. Здесь учет 1-ого члена обеспечивает изменение частот нормальных колебаний при электронном возбуждении; 2-й член определяет неадиабатическую связь между квазинормальными колебаниями ядер в основном (и возбужденных) электронных состояниях; 3-й член ликвидирует „перенормировку“ частот нормальных колебаний, получаемую при работе с гамильтонианом Фрелиха*.

Существенные отличия обнаруживаются и при сравнении гамильтониана (2.2) с гамильтонианом адиабатического приближения:

$$\begin{aligned}
 H^{(0)} - H_A^{(0)} &= \sum_{\nu} \varepsilon_{\nu} (n_{\nu} - \bar{n}_{\nu}), \\
 H^{(1)} - H_A^{(1)} &= \sum_{\alpha} \left[\sum_{\nu} B_{\alpha}^{(1)}(\nu, \nu) (n_{\nu} - \bar{n}_{\nu}) + \right. \\
 &\quad \left. + \sum'_{\nu, \nu'} B_{\alpha}^{(1)}(\nu, \nu') a_{\nu}^{\dagger} a_{\nu'} \right] (b_{\alpha}^{\dagger} + b_{\alpha}) \quad (2.5)
 \end{aligned}$$

и т. д.

Члены нулевого порядка, которые необходимо добавить к H_A , обеспечивают возможность рассмотрения возбужденных электронных состояний системы. В первом порядке по χ можно выделить две группы членов. Первая—содержащая диагональные по ν члены—определяет эффекты, связанные с изменением равновесного междядерного расстояния при электронном возбуждении; вторая—с недиагональными по электронным индексам членами—приводит к перенормировке частот нормальных колебаний ядер (устраняемой членами, стоящими во 2-м порядке $H - H_A$). Поправка 2-го порядка имеет точно такой же вид, что и в (2.4). Поправки высших порядков наряду с другими факторами, будут, очевидно, содержать неадиабатические коэффициенты связи высших порядков.

3. Спектр и затухание электронных возбуждений

Для определения энергии и затухания элементарных электронных возбуждений необходимо найти полюсы Фурье-образа [одночастичной функции Грина (в нашем рассмотрении—двухвременной, запаздывающей)]. Следуя Боголюбову и Тябликову, эта функция может быть определена равенством

$$G_{\lambda\lambda'}(t, t') = i\theta(t - t') \langle [a_{\lambda}(t), a_{\lambda'}^{\dagger}(t')] \rangle, \quad (3.1)$$

а ее Фурье-образ—равенством

$$\ll a_{\lambda} | a_{\lambda'}^{\dagger} \gg_E = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt G_{\lambda\lambda'}(t) e^{iEt}, \quad (3.2)$$

* Получаемая при использовании гамильтониана Фрелиха перенормировка имеет, вообще говоря, порядок самой частоты. Таким образом, гамильтониан Фрелиха приводит к необходимости дважды учитывать вклад линейного члена электронно-ядерного взаимодействия в частоту фонона. На неудовлетворительность такого положения уже указывали Бровман и Каган [9].

Вычисление функции Грина $\ll a_{\lambda} | a_{\lambda}^{\dagger} \gg_E$ для системы с гамильтонианом (2.2) проведено с помощью теории возмущений, использующей обычное и последовательное расщепление цепочки уравнений для функций Грина [6]. Это расщепление основывается на существовании малого параметра χ и выполнении критерия слабой электрон-фононной связи.

Выделив в массовом операторе одноэлектронной функции Грина диагональную по электронным индексам часть, нетрудно получить адиабатическое изменение энергии электронных возбуждений и их затухание, обусловленные взаимодействием электронов с колеблющимися ядрами.

Формула для адиабатического сдвига энергии имеет вид

$$\Delta \varepsilon_{\lambda}^{(2)} = \Delta \varepsilon_{\lambda}^{(0)} + \chi^2 \Delta \varepsilon_{\lambda}^{(2)} + \chi^4 \Delta \varepsilon_{\lambda}^{(4)} + \dots, \quad (3.3)$$

где

$$\Delta \varepsilon_{\lambda}^{(0)} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{\omega_{\alpha}} |B_{\alpha}^{(1)}(\lambda, \lambda)|^2 - \frac{1}{4} \sum_{\alpha, \beta} \frac{1}{\omega_{\alpha} \omega_{\beta}} B_{\alpha}^{(1)}(\lambda, \lambda) B_{\beta}^{(1)}(\lambda, \lambda) B_{\alpha\beta}^{*(2)}(\lambda, \lambda), \quad (3.3a)$$

$$\begin{aligned} \Delta \varepsilon_{\lambda}^{(2)} = & \frac{1}{2} \sum_{\alpha} B_{\alpha\alpha}^{*(2)}(\lambda, \lambda) \left(v_{\alpha} + \frac{1}{2} \right) - \frac{3}{2} \sum_{\alpha, \beta} B_{\alpha}^{(1)}(\lambda, \lambda) B_{\alpha\beta}^{*(3)}(\lambda, \lambda) \frac{1}{\omega_{\alpha}} \left(v_{\alpha} + \frac{1}{2} \right) + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta, \gamma} B_{\alpha}^{(1)}(\lambda, \lambda) B_{\beta}^{(1)}(\lambda, \lambda) B_{\alpha\beta\gamma}^{*(4)}(\lambda, \lambda) \frac{1}{\omega_{\alpha} \omega_{\beta}} \left(v_{\gamma} + \frac{1}{2} \right) + \\ & + \frac{1}{4} \sum'_{\alpha, \beta} |B_{\alpha\beta}^{*(2)}(\lambda, \lambda)|^2 \left(\frac{1+v_{\alpha}+v_{\beta}}{\omega_{\alpha}+\omega_{\beta}} + \frac{v_{\alpha}-v_{\beta}}{\omega_{\alpha}-\omega_{\beta}} \right), \end{aligned} \quad (3.36)$$

$$\begin{aligned} \Delta \varepsilon_{\lambda}^{(4)} = & 3 \sum_{\alpha, \beta} B_{\alpha\alpha\beta\beta}^{*(4)}(\lambda, \lambda) \left(v_{\alpha} + \frac{1}{2} \right) \left(v_{\beta} + \frac{1}{2} \right) - \\ & - 36 \sum_{\alpha, \beta, \gamma} B_{\alpha\beta\beta}^{*(3)}(\lambda, \lambda) B_{\beta\gamma\gamma}^{*(3)}(\lambda, \lambda) \frac{1}{\omega_{\beta}} \left(v_{\alpha} + \frac{1}{2} \right) \left(v_{\beta} + \frac{1}{2} \right) \left(v_{\gamma} + \frac{1}{2} \right) + \\ & + \frac{3}{4} \sum_{\alpha, \beta, \gamma} |B_{\alpha\beta\gamma}^{*(3)}(\lambda, \lambda)|^2 \times \\ & \times \left(\frac{(1+v_{\alpha})(1+v_{\beta})(1+v_{\gamma}) - v_{\alpha}v_{\beta}v_{\gamma}}{\omega_{\alpha}+\omega_{\beta}+\omega_{\gamma}} + \frac{(1+v_{\alpha})(1+v_{\beta})}{\omega_{\alpha}+\omega_{\beta}-\omega_{\gamma}} \frac{v_{\gamma}-v_{\alpha}v_{\beta}(1+v_{\gamma})}{\omega_{\gamma}} \right) + \\ & + 3 \sum'_{\alpha, \beta, \gamma} B_{\alpha\beta}^{*(2)}(\lambda, \lambda) B_{\alpha\beta\gamma\gamma}^{*(4)}(\lambda, \lambda) \left(v_{\gamma} + \frac{1}{2} \right) \left(\frac{1+v_{\alpha}+v_{\beta}}{\omega_{\alpha}+\omega_{\beta}} + \frac{v_{\alpha}-v_{\beta}}{\omega_{\alpha}-\omega_{\beta}} \right). \end{aligned} \quad (3.3b)$$

Здесь и в дальнейшем приняты обозначения

$$\begin{aligned} B_{\alpha\beta}^{*(2)}(v, v') &= B_{\alpha\beta}^{(2)}(v, v') + \sum_{\mu} B_{\alpha}^{(1)}(v, \mu) B_{\beta}^{(1)}(\mu, v') \left(\frac{1}{\varepsilon_v - \varepsilon_{\mu}} + \frac{1}{\varepsilon_{v'} - \varepsilon_{\mu}} \right), \\ B_{\alpha\beta\gamma}^{*(3)}(v, v') &= B_{\alpha\beta\gamma}^{(3)}(v, v') + \sum_{\mu} B_{\alpha\beta}^{*(2)}(v, \mu) B_{\gamma}^{(1)}(\mu, v') \left(\frac{1}{\varepsilon_v - \varepsilon_{\mu}} + \frac{1}{\varepsilon_{v'} - \varepsilon_{\mu}} \right), \end{aligned}$$

$$B_{\alpha\beta\gamma\Gamma}^{(4)}(\nu, \nu') = B_{\alpha\beta\gamma\Gamma}^{(4)}(\nu, \nu') + \sum_{\mu} B_{\alpha\beta\gamma\Gamma}^{(3)}(\nu, \nu') B_{\Gamma}^{(1)}(\mu, \nu') \left(\frac{1}{\varepsilon_{\nu} - \varepsilon_{\mu}} + \frac{1}{\varepsilon_{\nu'} - \varepsilon_{\mu}} \right),$$

$$v_{\alpha_i} = \langle b_{\alpha}^+ b_{\alpha} \rangle = \left(e^{\frac{\hbar^2 \omega_{\alpha}}{kT}} - 1 \right)^{-1}.$$

Таким образом, адиабатический сдвиг энергии электронного возбуждения возникает во всех четных порядках по χ , начиная с нулевого. Однако большая часть этих поправок лишь формально принадлежит к своему порядку: истинным параметром малости здесь выступает $\frac{\chi^n}{\omega} = \frac{\chi^{n+2}}{\omega}$ — намного меньшая величина.

Члены, формально принадлежащие к нулевому порядку (3.3а), аналогичны радиационному сдвигу в квантовой электродинамике. Они малы и не зависят от температуры. В формулах для поправок 2-го и 4-го порядка имеется несколько членов такой же структуры, но с ангармоническими коэффициентами; они определяют температурно-зависящие „радиационные“ сдвиги.

Наиболее существенными являются вклады 1-го члена (3.3б) и первых двух членов (3.3в); в конечном счете именно они определяют сдвиг электронного уровня (напр., на полкванта колебательной энергии при $v_{\alpha} = 0$),

Все обсуждавшиеся до сих пор члены (3.3) не были специфичными для многоатомных систем. В формуле (3.3) имеются, однако, многомодовые члены, отражающие связи квазинормальных колебаний в многоатомной молекуле или кристалле (последний член в (3.3б) и 3-й и 4-й члены в (3.3в)). Они имеют резонансный характер и при определенных обстоятельствах (связанных со структурой фононного спектра) становятся весьма существенными.

Отметим одну любопытную деталь. Аналогичный расчет с гамильтонианом Фрелиха [3] приводит к потере в выражении для $\Delta\varepsilon_{\lambda}$ всех членов, кроме 1-го, из (3.3а) (в том числе, конечно, и связанных с многомодовыми эффектами). Гамильтониан адиабатического приближения для такого расчета вообще не применим, так как он содержит электронные операторы в усредненном виде.

Сопутствующее адиабатическому сдвигу затухание определяется формулой

$$\gamma_{\lambda}^{(a)} = \hbar^2 \gamma_{\lambda}^{(2)} + \hbar^4 \gamma_{\lambda}^{(4)} + \dots, \quad (3.4)$$

$$\gamma_{\lambda}^{(2)} = \frac{\pi}{2} \sum_{\alpha, \beta} |B_{\alpha\beta}^{(2)}(\lambda, \lambda)|^2 v_{\alpha} (1 + v_{\beta}) \delta(\bar{\omega}_{\alpha} - \bar{\omega}_{\beta}), \quad (3.4a)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{\lambda}^{(4)} = & \frac{9\pi}{4} \sum_{\alpha, \beta, \gamma} |B_{\alpha\beta\gamma}^{(3)}(\lambda, \lambda)|^2 [(1 + v_{\alpha})(1 + v_{\beta}) v_{\gamma} + \\ & + v_{\alpha} v_{\beta} (1 + v_{\gamma})] \delta(\bar{\omega}_{\alpha} - \bar{\omega}_{\beta} - \bar{\omega}_{\gamma}) + \\ & + \frac{3\pi}{2} \sum_{\alpha, \beta, \gamma} B_{\alpha\beta}^{(2)}(\lambda, \lambda) B_{\alpha\beta\gamma\Gamma}^{(4)}(\lambda, \lambda) v_{\alpha} (1 + v_{\beta}) (1 + 2v_{\gamma}) \delta(\bar{\omega}_{\alpha} - \bar{\omega}_{\beta}). \end{aligned} \quad (3.4b)$$

Затухание 2-го порядка получено, например, в работе Криволаза [5]. Оно обычно связывается с флуктуационным изменением энергии электрона при его взаимодействии с фононами и поэтому аналогично радиационному затуханию в электродинамике.

Затухание 4-го порядка специфично для многоатомных систем (с квазинепрерывным фононным спектром); оно отражает многомодовые эффекты, о которых мы упоминали выше.

Выделение недиагональной по электронным индексам части массового оператора в выражении для одноэлектронной функции Грина позволяет вычислить неадиабатический сдвиг энергии электрона и соответствующее затухание, обусловленные взаимодействием с фононами.

Формула для неадиабатического изменения энергии электрона имеет следующий вид:

$$\Delta \varepsilon_{\lambda}^{(n)} = \chi^2 \Delta \varepsilon_{\lambda}^{(2)} + \chi^4 \Delta \varepsilon_{\lambda}^{(4)} + \chi^6 \Delta \varepsilon_{\lambda}^{(6)} + \dots, \quad (3.5)$$

$$\Delta \varepsilon_{\lambda}^{(2)} = \sum_{\nu} \sum_{\alpha} |B_{\alpha}^{(1)}(\nu, \lambda)|^2 \left(\frac{1 + v_{\alpha}}{\varepsilon_{\lambda} - \varepsilon_{\nu} - \chi^2 \bar{\omega}_{\alpha}} + \frac{v_{\alpha}}{\varepsilon_{\lambda} - \varepsilon_{\nu} + \chi^2 \bar{\omega}_{\alpha}} \right), \quad (3.5a)$$

$$\begin{aligned} \Delta \varepsilon_{\lambda}^{(4)} = & \sum_{\nu} \sum_{\alpha, \beta} |B_{\alpha\beta}^{*(2)}(\nu, \lambda)|^2 \times \\ & \times \left(\frac{(1 + v_{\alpha})(1 + v_{\beta})}{\varepsilon_{\lambda} - \varepsilon_{\nu} - \chi^2 (\bar{\omega}_{\alpha} + \bar{\omega}_{\beta})} + \frac{v_{\alpha} v_{\beta}}{\varepsilon_{\lambda} - \varepsilon_{\nu} + \chi^2 (\bar{\omega}_{\alpha} + \bar{\omega}_{\beta})} + \right. \\ & \left. + \frac{2v_{\alpha}(1 + v_{\beta})}{\varepsilon_{\lambda} - \varepsilon_{\nu} + \chi^2 (\bar{\omega}_{\alpha} - \bar{\omega}_{\beta})} \right), \end{aligned} \quad (3.56)$$

$$\begin{aligned} \Delta \varepsilon_{\lambda}^{(6)} = & \sum_{\nu} \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \left\{ |B_{\alpha\beta\gamma}^{*(3)}(\nu, \lambda)|^2 \times \right. \\ & \times \left(\frac{(1 + v_{\alpha})(1 + v_{\beta})(1 + v_{\gamma})}{\varepsilon_{\lambda} - \varepsilon_{\nu} - \chi^2 (\bar{\omega}_{\alpha} + \bar{\omega}_{\beta} + \bar{\omega}_{\gamma})} + \frac{v_{\alpha} v_{\beta} v_{\gamma}}{\varepsilon_{\lambda} - \varepsilon_{\nu} + \chi^2 (\bar{\omega}_{\alpha} + \bar{\omega}_{\beta} + \bar{\omega}_{\gamma})} + \right. \\ & + \frac{3(1 + v_{\alpha})(1 + v_{\beta}) v_{\gamma}}{\varepsilon_{\lambda} - \varepsilon_{\nu} - \chi^2 (\bar{\omega}_{\alpha} + \bar{\omega}_{\beta} - \bar{\omega}_{\gamma})} + \frac{3v_{\alpha} v_{\beta} (1 + v_{\gamma})}{\varepsilon_{\lambda} - \varepsilon_{\nu} + \chi^2 (\bar{\omega}_{\alpha} + \bar{\omega}_{\beta} - \bar{\omega}_{\gamma})} \Big) + \\ & + 2 B_{\alpha\beta}^{(2)}(\nu, \lambda) B_{\alpha\beta\gamma}^{*(4)}(\nu, \lambda) \left(v_{\gamma} + \frac{1}{2} \right) \left(\frac{(1 + v_{\alpha})(1 + v_{\beta})}{\varepsilon_{\lambda} - \varepsilon_{\nu} - \chi^2 (\bar{\omega}_{\alpha} + \bar{\omega}_{\beta})} + \right. \\ & + \frac{v_{\alpha} v_{\beta}}{\varepsilon_{\lambda} - \varepsilon_{\nu} + \chi^2 (\bar{\omega}_{\alpha} + \bar{\omega}_{\beta})} + \frac{2v_{\alpha}(1 + v_{\beta})}{\varepsilon_{\lambda} - \varepsilon_{\nu} + \chi^2 (\bar{\omega}_{\alpha} - \bar{\omega}_{\beta})} \Big) + 4 B_{\alpha\beta\gamma}^{*(3)}(\nu, \lambda) \times \\ & \times B_{\beta\gamma\gamma}^{*(3)}(\nu, \lambda) \left(\frac{1 + v_{\beta}}{\varepsilon_{\lambda} - \varepsilon_{\nu} - \chi^2 \bar{\omega}_{\beta}} + \frac{v_{\beta}}{\varepsilon_{\lambda} - \varepsilon_{\nu} + \chi^2 \bar{\omega}_{\beta}} \right) \left(v_{\alpha} + \frac{1}{2} \right) \left(v_{\gamma} + \frac{1}{2} \right) \Big\}. \end{aligned} \quad (3.5b)$$

Неадиабатические поправки к энергии электрона возникают во 2-м порядке. Все они определяются неадиабатическими коэффициентами связи и имеют резонансный характер. При $\varepsilon_{\nu} - \varepsilon_{\lambda} \sim \chi^2 \bar{\omega}$ их относительный вклад повышается на два порядка по χ .

Все поправки температурно-зависимы и не исчезают при $T=0$.

Неадиабатическое затухание квазичастичного состояния электрона, как это видно из приводимых ниже формул, также возникает, начиная со 2-го порядка теории:

$$\gamma_{\lambda}^{(n)} = x^2 \gamma_{\lambda}^{(2)} + x^4 \gamma_{\lambda}^{(4)} + x^6 \gamma_{\lambda}^{(6)} + \dots \quad (3.6)$$

$$\gamma_{\lambda}^{(2)} = 2\pi \sum_{\alpha} \sum_{\nu}' |B_{\alpha}^{(1)}(\nu, \lambda)|^2 [(1+v_{\alpha}) \delta(\varepsilon_{\nu} - \varepsilon_{\lambda} + x^2 \bar{\omega}_{\alpha}) + \\ + v_{\alpha} \delta(\varepsilon_{\nu} - \varepsilon_{\lambda} - x^2 \bar{\omega}_{\alpha})], \quad (3.6a)$$

$$\gamma_{\lambda}^{(4)} = \frac{\pi}{4} \sum_{\alpha, \beta} \sum_{\nu}' |B_{\alpha\beta}^{(2)}(\nu, \lambda)|^2 [(1+v_{\alpha})(1+v_{\beta}) \delta(\varepsilon_{\lambda} - \varepsilon_{\nu} - x^2(\bar{\omega}_{\alpha} + \bar{\omega}_{\beta})) + \\ + v_{\alpha} v_{\beta} \delta(\varepsilon_{\lambda} - \varepsilon_{\nu} + x^2(\bar{\omega}_{\alpha} + \bar{\omega}_{\beta})) + 2v_{\alpha}(1+v_{\beta}) \delta(\varepsilon_{\lambda} - \varepsilon_{\nu} + x^2(\bar{\omega}_{\alpha} - \bar{\omega}_{\beta}))], \quad (3.6b)$$

$$\gamma_{\lambda}^{(6)} = \frac{3\pi}{4} \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \sum_{\nu}' \{|B_{\alpha\beta}^{(3)}(\nu, \lambda)|^2 [(1+v_{\alpha})(1+v_{\beta})(1+v_{\gamma}) \delta(\varepsilon_{\lambda} - \varepsilon_{\nu} - x^2 \times \\ \times (\bar{\omega}_{\alpha} + \bar{\omega}_{\beta} + \bar{\omega}_{\gamma})) + v_{\alpha}^2 v_{\beta} v_{\gamma} \delta(\varepsilon_{\lambda} - \varepsilon_{\nu} + x^2(\bar{\omega}_{\alpha} + \bar{\omega}_{\beta} + \bar{\omega}_{\gamma})) + 3(1+v_{\alpha})(1+v_{\beta}) \times \\ \times v_{\gamma} \delta(\varepsilon_{\lambda} - \varepsilon_{\nu} - x^2(\bar{\omega}_{\alpha} + \bar{\omega}_{\beta} - \bar{\omega}_{\gamma})) + 3v_{\alpha} v_{\beta} (1+v_{\gamma}) \delta(\varepsilon_{\lambda} - \varepsilon_{\nu} + x^2(\bar{\omega}_{\alpha} + \bar{\omega}_{\beta} - \bar{\omega}_{\gamma}))] + \\ + 3B_{\alpha\beta}^{*(3)}(\nu, \lambda) B_{\gamma\gamma}^{(3)}[(1+v_{\beta}) \delta(\varepsilon_{\lambda} - \varepsilon_{\nu} - x^2(\bar{\omega}_{\alpha} + \bar{\omega}_{\beta})) + \\ + v_{\beta} \delta(\varepsilon_{\lambda} - \varepsilon_{\nu} + x^2 \bar{\omega}_{\beta})] \left(v_{\alpha} + \frac{1}{2}\right) \left(v_{\gamma} + \frac{1}{2}\right) + \\ + 2B_{\alpha\beta}^{*(2)}(\nu, \lambda) B_{\alpha\gamma\gamma}^{(4)}(\nu, \lambda) [(1+v_{\alpha})(1+v_{\gamma}) \delta(\varepsilon_{\lambda} - \varepsilon_{\nu} - x^2(\bar{\omega}_{\alpha} + \bar{\omega}_{\gamma})) + \\ + v_{\alpha} v_{\gamma} \delta(\varepsilon_{\lambda} - \varepsilon_{\nu} + x^2(\bar{\omega}_{\alpha} + \bar{\omega}_{\gamma})) + 2v_{\alpha}(1+v_{\gamma}) \delta(\varepsilon_{\lambda} - \varepsilon_{\nu} + x^2(\bar{\omega}_{\alpha} - \bar{\omega}_{\gamma}))] \times \\ \times \left(v_{\gamma} + \frac{1}{2}\right). \quad (3.6b)$$

Формула (3.6a) известна из работ канадских авторов [3], именно ею и ограничивается вся информация о неадиабатическом затухании, которую можно извлечь из гамильтониана Фрелиха. Формула (3.6b) была получена Кривоглазом [5].

Затухание $\gamma_{\lambda}^{(6)}$ (формула 3.6b) при выполнении резонансных условий становится величиной 4-го порядка. Оно специфично для многоатомных систем, учитывает многомодовые эффекты и в определенных условиях (примесные центры в кристаллах с подходящей структурой фононного спектра) может быть существенным.

4. Спектр и затухание фононов

Для вычисления спектра и затухания элементарных возбуждений бозевского типа — фононов — необходимо найти Фурье-образ однофононной функции Грина

$$D_{\alpha\alpha'}(t, t') = i\hbar (t - t') \langle [b_{\alpha}(t), b_{\alpha'}^{\dagger}(t')] \rangle. \quad (4.1)$$

Выделяя в соответствующем выражении для поляризационного оператора диагональные по электронным индексам члены, нетрудно найти адиабатический сдвиг частоты и адиабатическое затухание фононов. Соответствующие формулы известны из литературы [4, 5] и здесь не приводятся.

Большой интерес представляют формулы для неадиабатического сдвига и затухания, которые можно получить, выделив из поляризационного оператора недиагональные по электронным индексам члены. Эти члены, естественно, не содержат коэффициентов адиабатического потенциала, а также C и D коэффициентов. Входящие в них коэффициенты $B^{*(n)}(\lambda, \nu)$ ($n \geq 2$) мы будем в дальнейшем называть неадиабатическими коэффициентами связи квазинормальных осцилляторов. Своеобразие этого вида связи состоит в том, что она проявляется через виртуальные электронные состояния.

Выражение для неадиабатического сдвига частоты фонона имеет вид

$$\Delta\omega_{\alpha} = \chi^2 \Delta\omega_{\alpha}^{(2)} + \chi^4 \Delta\omega_{\alpha}^{(4)} + \chi^6 \Delta\omega_{\alpha}^{(6)} + \dots, \quad (4.2)$$

$$\Delta\omega_{\alpha}^{(2)} = \sum_{\nu, \nu'} \frac{|B_{\alpha}^{(1)}(\nu, \nu')|^2 \omega_{\alpha}}{\varepsilon_{\nu} - \varepsilon_{\nu'}} (\bar{n}_{\nu} - \bar{n}_{\nu'}), \quad (4.2a)$$

$$\Delta\omega_{\alpha}^{(4)} = \frac{1}{4} \sum_{\nu, \nu'} \sum_{\beta} |B_{\alpha\beta}^{*(2)}(\nu, \nu')|^2 \left[\frac{\bar{n}_{\nu}(1 + \omega_{\beta}) - \bar{n}_{\nu'} \omega_{\beta}}{\varepsilon_{\nu} - \varepsilon_{\nu'} + \chi^2 (\bar{\omega}_{\alpha} - \omega_{\beta})} + \frac{\bar{n}_{\nu} \omega_{\beta} - \bar{n}_{\nu'} (1 + \omega_{\beta})}{\varepsilon_{\nu} - \varepsilon_{\nu'} + \chi^2 (\bar{\omega}_{\alpha} + \omega_{\beta})} \right], \quad (4.2b)$$

$$\begin{aligned} \Delta\omega_{\alpha}^{(6)} = & \frac{3}{4} \sum_{\nu, \nu'} \sum_{\beta, \gamma} \left\{ 3 |B_{\alpha\beta\gamma}^{*(3)}(\nu, \nu')|^2 \left[2 \frac{\bar{n}_{\nu} \omega_{\beta} (1 + \omega_{\gamma}) - \bar{n}_{\nu'} \omega_{\gamma} (1 + \omega_{\beta})}{\varepsilon_{\nu} - \varepsilon_{\nu'} + \chi^2 (\bar{\omega}_{\alpha} + \bar{\omega}_{\beta} - \bar{\omega}_{\gamma})} + \right. \right. \\ & + \frac{\bar{n}_{\nu} (1 + \omega_{\beta}) (1 + \omega_{\gamma}) - \bar{n}_{\nu'} \omega_{\beta} \omega_{\gamma}}{\varepsilon_{\nu} - \varepsilon_{\nu'} + \chi^2 (\bar{\omega}_{\alpha} - \bar{\omega}_{\beta} - \bar{\omega}_{\gamma})} + \frac{\bar{n}_{\nu} \omega_{\beta} \omega_{\gamma} - \bar{n}_{\nu'} (1 + \omega_{\beta}) (1 + \omega_{\gamma})}{\varepsilon_{\nu} - \varepsilon_{\nu'} + \chi^2 (\bar{\omega}_{\alpha} + \bar{\omega}_{\beta} - \bar{\omega}_{\gamma})} \Big] + \\ & + 2 B_{\alpha\beta\gamma}^{*(4)}(\nu, \nu') B_{\beta\gamma}^{*(2)}(\nu, \nu') \left[\frac{\bar{n}_{\nu} \omega_{\beta} (1 + \omega_{\gamma}) - \bar{n}_{\nu'} \omega_{\gamma} (1 + \omega_{\beta})}{\varepsilon_{\nu} - \varepsilon_{\nu'} + \chi^2 (\bar{\omega}_{\beta} - \bar{\omega}_{\gamma})} + \right. \\ & + \frac{\bar{n}_{\nu} (\omega_{\beta} + 1) (\omega_{\gamma} + 1) - \bar{n}_{\nu'} \omega_{\beta} \omega_{\gamma}}{\varepsilon_{\nu} - \varepsilon_{\nu'} + \chi^2 (\bar{\omega}_{\beta} + \bar{\omega}_{\gamma})} \Big] + 2 B_{\alpha\beta\gamma\gamma}^{*(4)}(\nu, \nu') B_{\alpha\beta}^{*(2)}(\nu, \nu') \times \\ & \times \left[\frac{\bar{n}_{\nu} (1 + \omega_{\beta}) - \bar{n}_{\nu'} \omega_{\beta}}{\varepsilon_{\nu} - \varepsilon_{\nu'} + \chi^2 (\bar{\omega}_{\alpha} - \bar{\omega}_{\beta})} + \frac{\bar{n}_{\nu} \omega_{\beta} - \bar{n}_{\nu'} (1 + \omega_{\beta})}{\varepsilon_{\nu} - \varepsilon_{\nu'} + \chi^2 (\bar{\omega}_{\alpha} + \bar{\omega}_{\beta})} \right] \left(\omega_{\gamma} + \frac{1}{2} \right) + \\ & + 2 B_{\alpha\beta\gamma}^{*(3)}(\nu, \nu') B_{\beta\gamma\gamma}^{*(3)}(\nu, \nu') \times \\ & \times \left[\frac{\bar{n}_{\nu} (1 + \omega_{\beta}) - \bar{n}_{\nu'} \omega_{\beta}}{\varepsilon_{\nu} - \varepsilon_{\nu'} - \chi^2 \bar{\omega}_{\beta}} + \frac{\bar{n}_{\nu} \omega_{\beta} - \bar{n}_{\nu'} (1 + \omega_{\beta})}{\varepsilon_{\nu} - \varepsilon_{\nu'} + \chi^2 \bar{\omega}_{\beta}} \right] \left(\omega_{\gamma} + \frac{1}{2} \right) + \\ & + 2 B_{\alpha\beta\gamma}^{*(3)}(\nu, \nu') B_{\alpha\gamma\gamma}^{*(3)}(\nu, \nu') \frac{\bar{n}_{\nu} - \bar{n}_{\nu'}}{\varepsilon_{\nu} - \varepsilon_{\nu'} + \chi^2 \bar{\omega}_{\alpha}} \left(\omega_{\beta} + \frac{1}{2} \right) \left(\omega_{\gamma} + \frac{1}{2} \right). \end{aligned} \quad (4.2b)$$

Неадиабатические поправки к энергии фонона формально имеют тот же порядок малости, что и адиабатические, но в большинстве случаев они заведомо меньше последних. Однако все они имеют резонансный характер и при $\varepsilon_v - \varepsilon_v \sim x^2 \bar{\omega}$ становятся существенными („мелкий“ примесный уровень в кристалле, близкие уровни электронного возбуждения в молекуле).

Первый член в формуле (4.2а) и последний член в (4.2б) (при $\alpha = \beta = \gamma$) не зависят от связи α -го осциллятора с другими осцилляторами и поэтому не являются специфическими для многоатомных систем. Все остальные члены отражают определенные корреляционные связи между фононами. В соответствии с (4.2) такие связи возникают уже во 2-м порядке по x . Мы уже отмечали, что своеобразие неадиабатических связей состоит в том, что они определяются не только структурой фононного, но и электронного спектра. Эти связи особенно наглядно выявляются в условиях близости (квазирезонанса) одного из уровней электронного возбуждения с определенными комбинациями частот фононов. Существенны квазирезонансы с суммарными (и разностными) комбинациями двух и трех частот, из которых одна принадлежит рассматриваемому фонону. Но как видно из (4.2в), уширение фонона с частотой $x^2 \bar{\omega}_\alpha$ может осуществляться и при квазирезонансах уровня электронного возбуждения с другими частотами фононов и их комбинациями.

Неадиабатическое затухание фонона определяется формулами

$$\gamma_\alpha = x^2 \gamma_\alpha^{(2)} + x^4 \gamma_\alpha^{(4)} + x^6 \gamma_\alpha^{(6)} + \dots, \quad (4.3)$$

$$\gamma_\alpha^{(2)} = \pi \sum_{v, v'} |B_{\alpha\alpha}^{(1)}(v, v')|^2 (\bar{n}_v - \bar{n}_{v'}) \delta(\varepsilon_v - \varepsilon_{v'} + x^2 \bar{\omega}_\alpha), \quad (4.3a)$$

$$\gamma_\alpha^{(4)} = \frac{\pi}{4} \sum_{v, v'} \sum_{\beta} |B_{\alpha\beta}^{(2)}(v, v')|^2 [(\bar{n}_{v'}(1+v_\beta) - \bar{n}_v v_\beta) \delta(\varepsilon_v - \varepsilon_{v'} + x^2 (\bar{\omega}_\alpha - \bar{\omega}_\beta)) + (\bar{n}_v v_\beta - \bar{n}_{v'}(1+v_\beta)) \delta(\varepsilon_v - \varepsilon_{v'} + x^2 (\bar{\omega}_\alpha + \bar{\omega}_\beta))], \quad (4.3b)$$

$$\begin{aligned} \gamma_\alpha^{(6)} = & \frac{3\pi}{4} \sum_{v, v'} \sum_{\beta, \gamma} \left\{ 3 |B_{\alpha\beta\gamma}^{(3)}(v, v')|^2 [2 (\bar{n}_v v_\beta (1+v_\gamma) - \bar{n}_{v'} (1+v_\beta) v_\gamma) \times \right. \\ & \times \delta(\varepsilon_v - \varepsilon_{v'} + x^2 (\bar{\omega}_\alpha + \bar{\omega}_\beta - \bar{\omega}_\gamma)) + \\ & + (\bar{n}_v (1+v_\beta)(1+v_\gamma) - \bar{n}_{v'} v_\beta v_\gamma) (\delta(\varepsilon_v - \varepsilon_{v'} + x^2 (\bar{\omega}_\alpha - \bar{\omega}_\beta - \bar{\omega}_\gamma)) - \\ & - \delta(\varepsilon_v - \varepsilon_{v'} + x^2 (\bar{\omega}_\alpha + \bar{\omega}_\beta + \bar{\omega}_\gamma))] + 2 B_{\alpha\alpha\beta\gamma}^{(4)}(v, v') B_{\beta\gamma}^{(2)}(v, v') [(\bar{n}_v v_\beta (1+v_\gamma) - \\ & - \bar{n}_{v'} (1+v_\beta) v_\gamma) \delta(\varepsilon_v - \varepsilon_{v'} + x^2 (\bar{\omega}_\beta - \bar{\omega}_\gamma)) + (\bar{n}_v (1+v_\beta)(1+v_\gamma) - \\ & - \bar{n}_{v'} v_\beta v_\gamma) \delta(\varepsilon_v - \varepsilon_{v'} - x^2 (\bar{\omega}_\gamma + \bar{\omega}_\beta))] + 2 B_{\alpha\beta\gamma\gamma}^{(4)}(v, v') B_{\alpha\beta}^{(2)}(v, v') [(\bar{n}_v (1+v_\beta) - \\ & - \bar{n}_{v'} v_\beta) \delta(\varepsilon_v - \varepsilon_{v'} + x^2 (\bar{\omega}_\alpha - \bar{\omega}_\beta)) + (\bar{n}_v v_\beta - \bar{n}_{v'} (1+v_\beta)) \delta(\varepsilon_v - \varepsilon_{v'} + \\ & + x^2 (\bar{\omega}_\alpha + \bar{\omega}_\beta))] \left(v_\gamma + \frac{1}{2} \right) + 2 B_{\alpha\beta\beta}^{(3)}(v, v') B_{\beta\gamma\gamma}^{(3)}(v, v') [(\bar{n}_v (1+v_\beta) - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\bar{n}_\gamma v_\beta) \delta(\varepsilon_\gamma - \varepsilon_\beta - \chi^2 \bar{\omega}_\beta) + (\bar{n}_\gamma v_\beta - \bar{n}_\gamma (1 + v_\beta)) \delta(\varepsilon_\gamma - \varepsilon_\beta + \chi^2 \bar{\omega}_\beta)] \times \\
& \times \left(v_\beta + \frac{1}{2} \right) + 2 B_{\beta\beta}^{(3)}(\nu, \nu') B_{\alpha\gamma}^{(3)}(\nu, \nu') (\bar{n}_\gamma - \bar{n}_{\gamma'}) \delta(\varepsilon_\gamma - \varepsilon_{\gamma'} + \chi^2 \bar{\omega}_\alpha) \times \\
& \times \left(v_\beta + \frac{1}{2} \right) \left(v_\gamma + \frac{1}{2} \right) \}. \quad (4.3\text{в})
\end{aligned}$$

Из формул (4.3) видно, что неадиабатическое затухание возникает уже во 2-м порядке по χ . Очевидно, при $\gamma^{(2)} \sim \bar{\omega}$ адиабатическое приближение становится совершенно не применимым.

Неадиабатическое затухание фононов обусловлено распадными процессами нескольких типов. Общим в каждом из таких процессов является рождение (или уничтожение) квантов элементарных электронных возбуждений за счет уничтожения (или рождения) одного или нескольких фононов.

Затухание, связанное с $\gamma_a^{(2)}$ и последним членом $\gamma_a^{(6)}$ (при $\alpha = \beta = \gamma$), отвечает однофононным процессам распада без учета корреляций фононов; все остальные члены отражают распад коррелированных групп фононов.

Конкретные оценки роли отдельных членов могут быть сделаны, конечно, только для некоторых частных моделей.

Все неадиабатические поправки к энергии фонона и неадиабатическое затухание температурно-зависимы и не исчезают при $T=0$.

Институт органической химии АН СССР,

Институт физических исследований

АН АрмССР

Поступила 7.I.1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Л. Бонч-Бруевич, С. В. Тябликов, Метод функции Грина в статистической механике. Физматгиз, М. 1961.
2. А. С. Давыдов, Теория молекулярных экситонов. "Наука", М., 1968.
3. K. Nishikawa, R. Barrie, Can. Journal Physics, 41, 1135 (1963); R. Barrie, R. Ry-
stephanick, Can. J. Phys. 44, 109 (1966).
4. A. A. Maradudin, "Astrophysics and Many-Body Problem, N. Y. 1963, Ann. of
Phys. 30, 371 (1954); "Phonons and Phonon Interaction" N.Y. 1964 A. Марадудин,
Дефекты и колебательный спектр кристаллов. "Мир", М. 1968.
5. М. А. Криволаз, ЖЭТФ, 48, 310 (1965); М. А. Иванов, Л. Б. Квашнина, М. А.
Криволаз, ФТТ, 7, 2047 (1965); М. А. Иванов, М. А. Криволаз, Д. Н. Мир-
лин, И. И. Решина, ФТТ, 8, 192 (1966).
6. С. В. Тябликов, В. Л. Бонч-Бруевич, "Теория возмущений для двухвременных
температурных функций Грина". Изд. МВЦ АН СССР, М., 1962.
7. А. А. Киселев, Опт. и спектр., 22, 195 (1967); 24, 181 (1968).
8. М. Борн, Хуан Кунь. "Динамическая теория кристаллических решеток". ИЛ, М.
1958.
9. Е. Г. Бровман, Ю. Казан, ЖЭТФ, 52, 557 (1967).

ՏԱՐԱԿԱՆ ԳՐԳՈՒՄՆԵՐԻ ՍՊԵԿՏՐԸ ԵՎ ՄԱՐՈՒՄԸ ԲԱԶՄԱԱՏՈՄԱՅԻՆ ՍԻՍՏԵՄՈՒՄ

Ֆ. Պ. ՍԱՖԱՐՅԱՆ, Լ. Լ. ԿՐՈՒՇԻՆՍԿԻ

Գրիների երկթամանակային (չերմաստիճանային) ֆունկցիաների մեթոդով հաշված են սպեկտր-
րալ բաշխման ֆունկցիաները տարրական էլեկտրոնային և ֆոնոնային զրգռումների համար,
օգտագործելով Բորն-Օպենհայմերի ըստ փոքր $z = \left(\frac{m}{M}\right)^{1/4}$ պարամետրի մերումված ոչ ռելյա-
տիվիստիկ համիլտոնյանը:

Էլեկտրոնների և ֆոնոնների սպեկտրալ բնութագրերի (էներգիա, մարում) համար ստաց-
վել են ավելի ընդհանուր արտահայտություններ, որոնք բացի մոտավոր և էֆեկտիվ համիլ-
տոնյանների օգնությամբ ստացված արժեքներից, պարունակում են նաև ոչ ադիաբատիկ ուղղում-
ներ:

Հաշվումները կատարված են ներառյալ z^6 պարունակող անդամների ճշտությամբ:

ELEMENTARY EXCITATION SPECTRUM AND ATTENUATION IN A MULTI-ATOM SYSTEM

F. P. SAFARIAN, L. L. KROUSHINSKI

The spectral distribution functions for elementary excitations for electrons and phonons are calculated by Green's method of two-timed (temperature) functions, using the exact non-relativistic Hamiltonian, expanded for Born-Openheimer small parameters

of $z = \left(\frac{m}{M}\right)^{1/4}$.

More general expressions for the spectral characteristics (energy, attenuation) of electrons and phonons have been obtained except the values found with the help of approximate and effective Hamiltonians which also include non-adiabatic corrections.

The calculations have been carried out correctly to the term of z^6 (inclusive).