

ДИНАМИЧЕСКОЕ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАПАСА КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ ПО СТЕПЕНЯМ СВОБОДЫ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Ф. П. САФАРЯН

Методом двухвременных температурных функций Грина вычислена вероятность перераспределения запаса колебательной энергии по степеням свободы многоатомной системы. Вычисления проведены на основе точного нерелятивистского гамильтониана электрон-фононной системы. Показано, что причиной перераспределения запаса энергии является ангармоническая и неадиабатическая связь между «квазинормальными» колебаниями системы. При этом перераспределение происходит или по прямому каналу перехода энергии между отдельными колебательными модами системы, или по каналу с вовлечением виртуальных колебательных или электронных состояний системы. Рассматривается кинетика и эффективность процессов одно- и двухфононного перераспределения.

1. Постановка задачи

Локализация запаса колебательной энергии на одной или нескольких колебательных степенях свободы многоатомной системы приводит к возникновению нестационарного состояния. Временная эволюция последнего обусловлена ангармоническими и неадиабатическими связями квазинормальных колебаний. В изолированных системах с дискретным спектром колебаний (молекулы) перенос энергии имеет обратимый характер и может трактоваться как процесс динамического перераспределения энергии по степеням свободы молекулы. В системах с непрерывным спектром колебаний (молекулярные кристаллы) перераспределение приводит к диссипации запаса энергии. Процесс динамического перераспределения существенен для понимания ряда особенностей оптических свойств многоатомных молекул [1] и молекулярных кристаллов, имеет прямое отношение к задачам химической кинетики и т. д.

В настоящей статье приведены результаты теоретического исследования вероятности перераспределения запаса энергии колебаний по степеням свободы многоатомных молекул и молекулярных кристаллов (в основном электронном состоянии) с использованием техники двухвременных температурных функций Грина [2] и точного нерелятивистского гамильтониана системы. Во втором разделе статьи приведены исходные формулы для вероятности перераспределения запаса колебательной энергии и выражение для точного нерелятивистского гамильтониана электрон-фононной системы. В третьем и четвертом разделах приведены теоретические результаты, касающиеся вероятностей перераспределения запаса колебательной энергии по степеням свободы, причиной которых являются ангармонические связи и неадиабатические связи между квазинормальными модами системы.

2. Вероятность перераспределения и гамильтониан

Пусть в начальный момент времени возбуждено одно из квазинормальных колебаний (α) рассматриваемой системы. Из-за связи между квазинормальными колебаниями существует конечная вероятность в любой другой момент времени t обнаружить возбужденными и другие ($\beta \neq \alpha$) колебательные моды системы. Вероятность перераспределения энергии из моды α в другие колебательные моды определяется формулой

$$W_{\alpha}(t) = \sum_{\beta} |\langle b_{\beta}(t) b_{\alpha}^{+}(0) \rangle|^2 + \sum_{\beta, \beta'} \{ |\langle b_{\beta} b_{\beta'}(t) b_{\alpha}^{+}(0) \rangle|^2 + 2 |\langle b_{\beta}^{+} b_{\beta'}(t) b_{\alpha}^{+}(0) \rangle|^2 \}, \quad (1)$$

где b_{α}^{+} и b_{α} — операторы рождения и уничтожения соответствующих фононов.

Входящие в формулу (1) корреляционные функции характеризуют вклады различных одно- и многофононных процессов в вероятность перераспределения энергии, первоначально локализованной в α -той моде. Они могут быть вычислены с помощью спектральной теоремы Боголюбова—Тябликова [2], если известны фурье-образы соответствующих двухвременных функций Грина. Последние рассчитаны в работах [3—5] применительно к весьма общей форме нерелятивистского гамильтониана электрон-фононной системы.

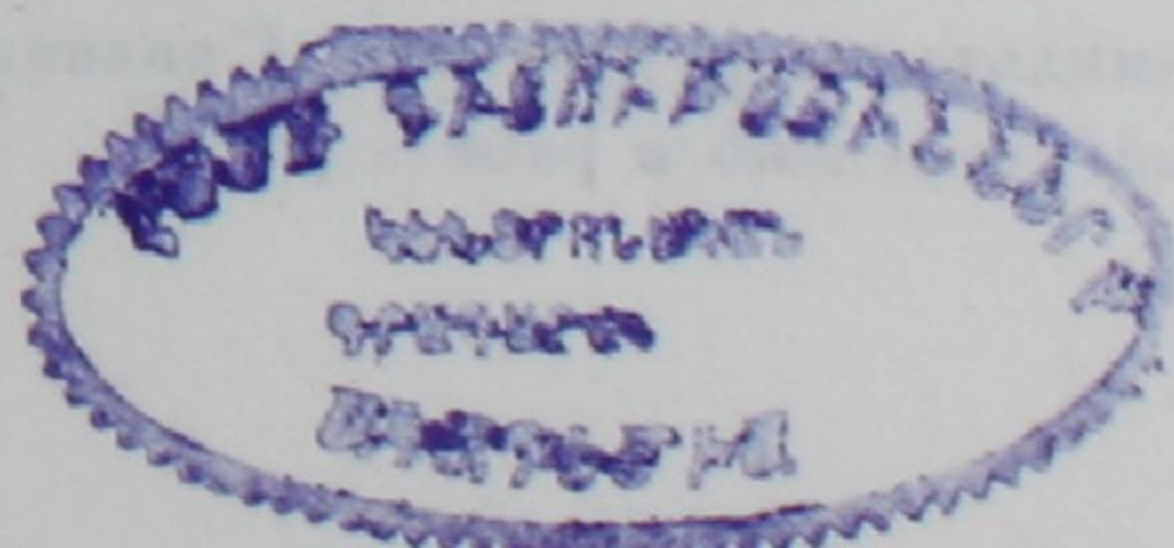
Для описания системы, состоящей из взаимодействующих по закону Кулона n электронов и N ядер, использован гамильтониан электрон-фононной системы, полученный из точного нерелятивистского гамильтониана системы

$$H = T_{\text{эл}}(r) + T_{\text{яд}}(R) + W(r, R), \quad (2)$$

где $T_{\text{эл}}(r)$ и $T_{\text{яд}}(R)$ — соответственно кинетические энергии электронов и ядер, $W(r, R)$ — потенциальная энергия кулоновского взаимодействия частиц системы.

Переход ко вторичному квантованию в электронной подсистеме выполняется с помощью базисных волновых функций, отвечающих наилучшему (в хартри-фоковском смысле) одночастичному приближению.

Для введения фононов необходимо вычислить энергию электронов в основном электронном состоянии, так как в адиабатическом приближении электронная энергия (зависящая от ядерных координат как от параметров) является потенциальной функцией для движения ядер. При этом постулируется, что ядра колеблются около равновесных положений. Энергия электронов вычисляется методом двухвременных функций Грина, используя электронный гамильтониан системы, который совпадает с точным гамильтонианом, но без члена, соответствующего кинетической энергии движения ядер. Вычисления частоты нормальных колебаний ядер привели к следующей формуле [3]:



$$\omega_\alpha = \sum_v B_{\alpha\alpha}^{(2)}(v, v) \bar{n}_v + \sum_{v, v'} \frac{|B_{\alpha\alpha}^{(1)}(v, v')|^2}{E_v - E_{v'}} (\bar{n}_v - \bar{n}_{v'}) + C_{\alpha\alpha}^{(2)}, \quad (3)$$

где $B_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^{(n)}(v, v')$ — матричные элементы (взяты по хартри-фоковским волновым функциям) коэффициентов разложения потенциальной энергии электрон-ядерного взаимодействия по смещениям ядер. Коэффициенты $C_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^{(n)}$ соответствуют разложению энергии ядерно-ядерного взаимодействия, E_v — собственные значения энергии в хартри-фоковском приближении, $\bar{n}_v$ — число электронов в состоянии v .

Из формулы (3) следует, что фононы, получаемые на основе точного гамильтониана системы, являются «одетыми» квазичастицами*: их энергия существенно зависит от матричных элементов электрон-ядерного взаимодействия и структуры электронного спектра многоатомной системы.

Определив частоты нормальных колебаний ядер, можно перейти к вторичному квантованию в фононной подсистеме. Это можно сделать с помощью известных преобразований, связывающих нормальные координаты и сопряженные им импульсы с бозевскими операторами рождения и уничтожения фононов.

Использованный в настоящей работе гамильтониан электрон-фононной системы в представлении вторичного квантования имеет следующий вид:

$$H = H_0^{(0)} + H_1^{(2)} + \sum_{n=1}^{\infty} H_0^{(n)}, \quad (4)$$

где

$$H_0^{(0)} = \sum_v E_v a_v^+ a_v, \quad H_1^{(2)} = -\frac{1}{4} \sum_\alpha \omega_\alpha (b_\alpha^+ - b_\alpha)^2,$$

$$H_0^{(n)} = \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_n} \left(\sum_{v, v'} B_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^{(n)}(v, v') a_v^+ a_{v'} + C_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^{(n)} \right) \times \\ \times (b_{\alpha_1}^+ + b_{\alpha_1}) \dots (b_{\alpha_n}^+ + b_{\alpha_n}), \quad \hbar = 1.$$

Здесь a_v^+ , a_v — операторы рождения и уничтожения электронов. Гамильтониан (4) применим к любой многоатомной системе. С формальной точки зрения коэффициенты H определяют физические особенности многоатомной системы и, следовательно, ее тип.

Каковы особенности коэффициентов разложения в рассматриваемых в настоящей работе случаях? Во-первых, предполагается значительная удаленность уровней электронного возбуждения от основного состояния ($E_v - E_{v'} > kT$). Это обстоятельство отражает диэлектрическую природу молекулярных кристаллов. В случае молекулы это условие, как правило, выполняется автоматически. Во-вторых, требование локальности некоторых электронных возбуждений молекулярного кристалла не-

* В отличие от «голых» фононов, содержащихся в модельных гамильтонианах типа гамильтониана Фрелиха. Сравнение точного гамильтониана с гамильтонианом Фрелиха приведено в работе [3].

явно предусматривает нарушение трансляционной симметрии базисного гамильтониана вторичного квантования.

Существенные ограничения связаны и с выбранным методом решения задачи. Предполагается, что неадиабатические коэффициенты связи уровней возбуждения в определенном смысле малы: $B^{(n)}(\nu, \nu') \ll \ll E_\nu - E_{\nu'}$. Противоположный случай означал бы полную неприменимость адиабатического приближения в качестве исходного в рамках теории возмущений конечного порядка.

Поскольку „расщепление“ системы уравнений для функций Грина выполнено методом теории возмущений, существенно требование выполнения критерия слабой связи: $|B_\alpha^{(1)}(\nu, \nu)|^2 \ll \omega_\alpha^2$. Практически это означает, что равновесная конфигурация системы мало меняется при электронном возмущении.

3. Однофононное перераспределение в основном электронном состоянии

Рассмотрим вклад однофононных процессов в адиабатическом приближении (см. Приложение)

$$W_\alpha^{(1)}(t) = \frac{1}{\pi^2} \sum_{\beta, \gamma} |V_{\alpha\beta\gamma\gamma}^{(4)}|^2 (1 + 2v_\gamma) \varphi_1(\alpha, \beta) + \\ + \sum_{\beta, \gamma, \delta} |V_{\alpha\beta\delta}^{(3)}|^2 |V_{\beta\gamma\delta}^{(3)}|^2 [1 + v_\gamma + v_\delta) \varphi_2(\alpha, \beta, \gamma + \delta) + \\ + 2(v_\gamma - v_\delta) \varphi_2(\alpha, \beta, \gamma - \delta)], \quad (5)$$

где

$$V_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^{(n)} = \sum_\nu B_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^{*(n)}(\nu, \nu) \bar{n}_\nu + C_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^{(n)},$$

$$B_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^{*(n)}(\nu, \nu') = B_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^{(n)}(\nu, \nu') +$$

$$+ \sum_\mu B_{\alpha_1 \dots \alpha_{n-1}}^{*(n-1)}(\nu, \mu) B_{\alpha_n}^{(1)}(\mu, \nu') \times$$

$$\times \left(\frac{1}{E_\nu - E_\mu + \omega_{\alpha_n}} + \frac{1}{E_{\nu'} - E_\mu - \omega_{\alpha_n}} \right),$$

$$v_\alpha = \langle b_\alpha^+ b_\alpha \rangle = \left(\exp \frac{\hbar \omega_\alpha}{kT} - 1 \right)^{-1} \text{ — число заполнения фононов, } \varphi_1(\alpha, \beta)$$

и $\varphi_2(\alpha, \beta, \gamma)$ — временные факторы, сложным образом зависящие от структуры фононного спектра (ω) и затухания фононов (γ).

Мы приведем здесь лишь приближенные формулы для $\varphi_1(\alpha, \beta)$ и $\varphi_2(\alpha, \beta, \gamma)$, которые получаются в случае $\gamma_\alpha \ll \omega_\alpha$, $\gamma_\beta \ll \omega_\beta$,

$$\varphi_1(\alpha, \beta) = \frac{1}{(\omega_\alpha - \omega_\beta)^2} [(1 + v_\alpha)^2 e^{-2\gamma_\alpha t} + (1 + v_\beta) e^{-2\gamma_\beta t} - \\ - 2(1 + v_\alpha)(1 + v_\beta) e^{-(\gamma_\alpha + \gamma_\beta)t} \cos(\omega_\alpha - \omega_\beta)t], \quad (6)$$

$$\varphi_2(\alpha, \beta, \gamma) = \frac{(1 + v_\alpha)^2 e^{-2\gamma_\alpha t}}{(\omega_\alpha - \omega_\beta)^2 (\omega_\alpha - \omega_\gamma)^2} + \\ + 2 \frac{(1 + v_\alpha)(1 + v_\beta) e^{-(\gamma_\alpha + \gamma_\beta) t} \cos(\omega_\alpha - \omega_\beta) t}{(\omega_\alpha - \omega_\beta)^2 (\omega_\alpha - \omega_\gamma)(\omega_\gamma - \omega_\beta)} + K, \quad (7)$$

где K —совокупность четырех членов, получающихся из выписанных явно в (7) циклической перестановкой индексов α, β, γ^* .

Очевидно, что в рассматриваемом случае перераспределение запаса колебательной энергии по степеням свободы обусловлено ангармонической связью квазинормальных колебаний. На языке используемого здесь формализма перераспределение возникает за счет «прямых» переходов» (недиагональные ангармонические коэффициенты четвертого порядка $V_{\alpha\beta\gamma\gamma}^{(4)}$) и переходов с вовлечением виртуальных колебательных уровней и их комбинаций (недиагональные коэффициенты третьего порядка). Относительная эффективность этих факторов зависит от структуры фононного спектра и характера адиабатического потенциала.

Кинетика процесса перераспределения, определяемая формулами (5)—(7), имеет весьма сложный характер и зависит от соотношения ряда констант затухания (в том числе, виртуальных уровней) и периодов осцилляционных процессов (биений). Простое описание допускают лишь предельные случаи: процесс имеет характер чистых биений, когда все $\gamma = 0$ (изолированная молекула), и процесс имеет экспоненциально релаксационный характер в молекулярном кристалле.

Рассмотрим более подробно первый случай перераспределения запаса колебательной энергии по степеням свободы изолированной сложной молекулы, имеющей почти непрерывный спектр колебаний. В пределе $N \rightarrow \infty$ такая молекула, очевидно, переходит в регулярный кристалл (без примесей и дефектов). Примесные и молекулярные кристаллы с ярко выраженными структурами локальных, псевдолокальных или внутренних (в случае молекулярных кристаллов) колебаний относятся к более сложным системам, где одновременно происходят оба процесса передачи запаса энергии: диссипация по кристаллическим колебаниям, и перераспределение по локальным и внутренним колебаниям.

Учитывая, что истинной вероятностью перераспределения (в энергетических единицах) является производная $W_\alpha^{(1)}(t)$ (5) по времени, а также имея в виду представление для δ -функции

$$\delta(\omega_1 - \omega_2) = \frac{1}{\pi} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin(\omega_1 - \omega_2) t}{\omega_1 - \omega_2},$$

для вероятности однофононного перераспределения получим выражение

$$w'_\alpha = \frac{1}{\pi} \sum_{\beta, \gamma} |V_{\alpha\beta\gamma\gamma}^{(4)}|^2 (1 + 2v_\gamma) (1 + v_\alpha) (1 + v_\beta) \delta(\omega_\alpha - \omega_\beta) \quad (8)$$

* В формулах (1) — (3), (5) — (7) подразумевается, что частота квазинормальных колебаний содержит адиабатические поправки, определяемые диагональными коэффициентами ангармоничности. Выражения для этих поправок и для адиабатических затуханий γ приведены в [3].

в случае прямых процессов, и выражение

$$w_{\alpha}^{\pi} = \frac{2}{\pi} \sum_{\beta, \gamma, \delta} |V_{\alpha\gamma\delta}^{(3)}|^2 |V_{\beta\gamma\delta}^{(3)}|^2 (1 + v_{\gamma} + v_{\delta}) \times \\ \times \left\{ \frac{(1 + v_{\alpha})(1 + v_{\beta})\delta(\omega_{\alpha} - \omega_{\beta})}{(\omega_{\alpha} - \omega_{\gamma} - \omega_{\delta})(\omega_{\gamma} + \omega_{\delta} - \omega_{\beta})} + \frac{(1 + v_{\alpha})(1 + v_{\gamma+\delta})\delta(\omega_{\alpha} - \omega_{\gamma} - \omega_{\delta})}{(\omega_{\alpha} - \omega_{\beta})(\omega_{\beta} - \omega_{\gamma} - \omega_{\delta})} + \right. \\ \left. + \frac{(1 + v_{\beta})(1 + v_{\gamma+\delta})\delta(\omega_{\beta} - \omega_{\gamma} - \omega_{\delta})}{(\omega_{\beta} - \omega_{\alpha})(\omega_{\alpha} - \omega_{\gamma} - \omega_{\delta})} \right\} \quad (9)$$

в случае процессов перераспределения с вовлечением виртуальных суммарных $(\omega_{\alpha} + \omega_{\beta})$ колебательных частот системы.

Выражение для процессов переноса энергии с вовлечением разностных колебательных частот можно получить из формулы (9) с помощью замен:

$$1 + v_{\gamma} + v_{\delta} \rightarrow 2(v_{\gamma} - v_{\delta}), \quad \omega_{\gamma} + \omega_{\delta} \rightarrow \omega_{\gamma} - \omega_{\delta}, \quad v_{\gamma+\delta} \rightarrow v_{\gamma-\delta},$$

$$v_{\gamma\pm\delta} = \left(\exp \frac{\hbar(\omega_{\gamma} \pm \omega_{\delta})}{kT} - 1 \right)^{-1}.$$

При расцеплении цепочки уравнений для функции Грина в восьмом и более высоких порядках теории возмущений мы, очевидно, получили бы члены, соответствующие «косвенным» процессам перераспределения с вовлечением трех, четырех и т. д. фононов.

Из формул (8) и (9) следует, что однофононное распределение запаса колебательной энергии, первоначально локализованной в α -й колебательной моде, имеет место лишь для систем, у которых выполняются условия резонансов типа $\omega_{\gamma} = \omega_{\beta}$, $\omega_{\delta} = \omega_{\beta} \pm \omega_{\gamma}$, $\omega_{\delta} = \omega_{\alpha} \pm \omega_{\beta} \pm \omega_{\gamma}$ и т. д., причем участие фонона типа α в вышеуказанных процессах распада не обязательно.

Из формул (8) и (9) следует также сильная зависимость вероятности перераспределения от температуры. В классическом пределе высоких температур w_{α} пропорциональна T^3 . При низких температурах зависимость от T определяется спектральным распределением частот нормальных колебаний рассматриваемой системы. Например, в случае ионных кристаллов с дебаевским распределением частот при низких температурах можно показать, что w_{α} слабо зависит от температуры. При $T=0$ вероятность перераспределения отлична от нуля только за счет процессов с вовлечением суммарных частот.

В случае систем с дискретным колебательным спектром ($\gamma=0$) при малых временах t тригонометрические функции, входящие в формулы (6) и (7), можно разложить по степеням t и при температуре $T=0$ получить выражения

$$w_{\alpha}' = \frac{2}{\pi} \sum_{\beta, \gamma} |V_{\alpha\beta\gamma\gamma}^{(4)}|^2 t, \quad (10)$$

$$w_{\alpha}^{\pi} = \frac{6}{\pi} \sum_{\beta, \gamma} |V_{\alpha\gamma\delta}^{(3)}|^2 |V_{\beta\gamma\delta}^{(3)}|^2 t. \quad (11)$$

Как следует из этих формул, в начальные моменты времени перераспределение растет со временем линейно. Своеобразный характер развития нестационарного состояния в колебательной системе возникает вследствие неадиабатичности.

Недиагональные по электронным индексам ($\nu \neq \lambda$) коэффициенты гамильтониана $B_{a_1 \dots a_n}^{(n)}(\nu, \lambda)$ также обуславливают связь квазинормальных колебаний системы в основном электронном состоянии. Эта связь возникает уже во втором порядке теории. Характерная ее особенность проявляется в вовлечении виртуальных электронно-колебательных уровней. Разумеется, этот канал перераспределения вносит заметный вклад лишь в системах с подходящим расположением уровней возбуждения.

Если воспользоваться результатами работ [3, 5], то нетрудно найти, что с учетом неадиабатических факторов (см. Приложение) имеет место

$$\begin{aligned}
 W_a^{(1)}(t) = & \frac{1}{\pi^2} \sum_{\nu, \nu'} \left\{ \sum_{\beta} |B_a^{(1)}(\nu, \nu')|^2 |B_\beta^{(1)}(\nu, \nu')|^2 \times \right. \\
 & \times (\bar{n}_\nu - \bar{n}_{\nu'}) \varphi_2(\alpha, \beta, \nu - \nu') + \\
 & + \sum_{\beta, \gamma} |B_{a\gamma}^{(2)}(\nu, \nu')|^2 |B_\beta^{(2)}(\nu, \nu')|^2 \times \\
 & \times [\bar{n}_\nu (1 + v_\gamma) - \bar{n}_{\nu, \gamma}] \varphi_2(\alpha, \beta, \nu' - \nu + \gamma),
 \end{aligned}
 \tag{12}$$

где $\varphi_2(\alpha, \beta, \nu' - \nu)$ и $\varphi_2(\alpha, \beta, \nu' - \nu + \gamma)$ получаются из (7) заменой ω_γ соответственно на $E_\nu - E_{\nu'}$ и $E_\nu - E_{\nu'} + \omega_\gamma$. Здесь в процессе перераспределения основную роль играют резонансы типа $E_\nu - E_{\nu'} = \omega_{a_1} \pm \omega_{a_2} \pm \dots$.

4. Многофононное перераспределение в основном электронном состоянии

Роль многофононных процессов перераспределения можно выяснить на простом примере процессов обмена, связанных с рождением двух фононов, или с рождением одного и уничтожением другого.

Соответствующие вычисления приводят к формуле

$$\begin{aligned}
 W_a^{(2)}(t) = & \frac{1}{\pi^2} \sum_{\beta, \beta'} |V_{a\beta\beta'}^{(3)}|^2 [(1 + v_\beta + v_{\beta'}) \varphi_1(\alpha, \beta + \beta') + \\
 & + 2(v_\beta - v_{\beta'}) \varphi_1(\alpha, \beta - \beta')].
 \end{aligned}
 \tag{13}$$

В формуле (6) для φ_1 необходимо произвести замены $\omega_\beta \rightarrow \omega_\beta \pm \omega_{\beta'}$, $\gamma_\beta \rightarrow \gamma_\beta \pm \gamma_{\beta'}$.

Очевидно, что в процессе двухфононного перераспределения определяющую роль играют недиагональные адиабатические коэффициенты ангармоничности третьего порядка. Перераспределение заметно ускоряется с ростом температуры ($\sim T^3$).

При $T=0$ и $\gamma_a \neq 0$ перераспределение приводит к простому релаксационному затуханию, причем начальная «энергоотдача» α -й моды существенно зависит от структуры фононного спектра:

$$W_{\alpha}^{(2)}(t) = \frac{1}{\pi^2} \sum_{\beta, \beta'} \frac{|V_{\alpha\beta\beta'}^{(3)}|^2}{(\omega_{\alpha} - \omega_{\beta} - \omega_{\beta'})^2} \{ e^{-2\gamma_{\alpha} t} + e^{-2(\gamma_{\beta} + \gamma_{\beta'}) t} - 2 e^{-(\gamma_{\alpha} + \gamma_{\beta} + \gamma_{\beta'}) t} \cos(\omega_{\alpha} - \omega_{\beta} - \omega_{\beta'}) t \}. \quad (14)$$

Для систем с малой диссипацией ($\gamma=0$) и сплошным энергетическим спектром для вероятности двухфононного перераспределения можно написать

$$w_{\alpha}^{(2)} = \frac{2}{\pi} \sum_{\beta, \beta'} |V_{\alpha\beta\beta'}^{(3)}|^2 (1 + v_{\alpha}) \{ (1 + v_{\beta} + v_{\beta'}) \times \\ \times (1 + v_{\beta+\beta'}) \delta(\omega_{\alpha} - \omega_{\beta} - \omega_{\beta'}) + 2(v_{\beta} - v_{\beta'}) (1 + v_{\beta-\beta'}) \delta(\omega_{\alpha} - \omega_{\beta} + \omega_{\beta'}) \}. \quad (15)$$

При $T=0$ отличен от нуля только первый член, соответствующий распаду фонона ω_{α} на два других фонона.

Используя результаты работы [4], можно найти вклад неадиабатического канала в вероятность двухфононного перераспределения. Соответствующая формула по своей структуре близка к формуле (12) и мы ее здесь не приводим.

5. В ы в о д ы

Итак, динамическое перераспределение запаса колебательной энергии по степеням свободы многоатомной системы обусловлено ангармоническими и неадиабатическими связями квазинормальных колебаний. Кинетика этого процесса в общем случае имеет релаксационный характер, осложненный биениями. Период и глубина последних существенно зависят от структуры электронного и фононного спектров. При достаточно малых γ биения должны определяющим образом воздействовать на кинетику перераспределения. Если при этом глубина биений достаточно велика, то можно ожидать эффективного уширения исходного фононного уровня.

Эффективность перераспределения («энергоемкость» соответствующего канала перераспределения) также определяется структурой спектра. Она резко растет при наличии близких уровней (фононных и электронных), причем в некоторых случаях достаточно «резонансов» с виртуальными уровнями или их комбинациями.

Однофононное перераспределение формально имеет такой же порядок, как и двухфононное перераспределение. Однако структура соответствующих выражений такова, что в большинстве случаев следует ожидать преобладающей роли однофононных процессов.

Отметим также, что квазинормальные колебания, строго говоря, перестают быть независимыми уже во втором порядке теории. Однако обуславливающие этот факт неадиабатические связи эффективно проявляются лишь при наличии близких электронных уровней, например, примесного происхождения. В многоатомных молекулах неадиабатические связи должны чаще проявляться в электронновозбужденных состояниях. Качественно многие результаты сохраняются и в этих случаях, но могут возникнуть и некоторые особенности, не нашедшие отражения в приведенных здесь фор-

мулах, которые описывают перераспределение в основном электронном состоянии.

Приложение

Временные корреляционные функции, входящие в формулу (1), можно вычислить с помощью формулы [2]

$$\langle A(t) B(0) \rangle = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} dt (e^{\beta \omega} - \eta)^{-1} \left[\langle A|B \rangle_{\omega+i\varepsilon} - \langle A|B \rangle_{\omega-i\varepsilon} \right] e^{-i\omega t}. \quad (16)$$

В качестве примера вычислим корреляционную функцию $\langle b_{\beta}(t) b_{\alpha}^{+}(0) \rangle$. Соответствующий этой функции фурье-образ двух временной функции Грина $\langle\langle b_{\alpha}^{+}|b_{\beta} \rangle\rangle_E$ в адиабатическом приближении имеет вид [3]

$$\langle\langle b_{\alpha}^{+}|b_{\beta} \rangle\rangle_E = \frac{i/2\pi J_{\alpha\beta}(E)}{[E + \omega_{\alpha} + P_{\alpha}(E)][E + \omega_{\beta} + P_{\beta}(E)]}, \quad (17)$$

где

$$J_{\alpha\beta}(E) = \sum_{\gamma} V_{\alpha\beta\gamma\gamma}^{(4)} (1 + 2v_{\gamma}) + \sum_{\gamma, \zeta} V_{\alpha\gamma\zeta}^{(3)} V_{\beta\gamma\zeta}^{(3)} \times \\ \times \left[\frac{1 + v_{\gamma} + v_{\zeta}}{E - \omega_{\gamma} - \omega_{\zeta} - P_{\gamma}(E) - P_{\zeta}(E)} - \frac{1 + v_{\gamma} + v_{\zeta}}{E + \omega_{\gamma} + \omega_{\zeta} + P_{\gamma}(E) + P_{\zeta}(E)} + \right. \\ \left. + \frac{2(v_{\gamma} - v_{\zeta})}{E + \omega_{\gamma} - \omega_{\zeta} + P_{\gamma}(E) - P_{\zeta}(E)} \right]. \quad (18)$$

При учете неадиабатичности в выражение $J_{\alpha\beta}(E)$ прибавляются следующие члены (в четвертом порядке включительно):

$$J_{\alpha\beta}^{(n)}(E) = \sum_{\nu, \nu'} \left\{ \frac{B_{\alpha}^{(1)}(\nu, \nu') B_{\beta}^{(1)}(\nu, \nu')}{E - E_{\nu'} + E_{\nu}} (\bar{n}_{\nu} - \bar{n}_{\nu'}) + \right. \\ \left. + \sum_{\gamma} B_{\alpha\gamma}^{*(2)}(\nu, \nu') B_{\gamma\beta}^{*(2)}(\nu, \nu') \left[\frac{(1 + v_{\alpha}) \bar{n}_{\nu}}{E - E_{\nu'} + E_{\nu} - \omega_{\alpha} - P_{\alpha}(E)} - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{\bar{n}_{\nu'} v_{\alpha}}{E - E_{\nu'} + E_{\nu} + \omega_{\alpha} + P_{\alpha}(E)} \right] \right\}. \quad (19)$$

После подстановки (18) и (19) в формулу (16) легко убедиться, что вычисление корреляционной функции $\langle b_{\beta}(t) b_{\alpha}^{+}(0) \rangle$ сводится к вычислению интегралов типа

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int d\omega (e^{\beta E} - 1)^{-1} \left\{ \frac{e^{-iEt}}{E + i\varepsilon + \omega_{\alpha} + P_{\alpha}(E + i\varepsilon)} - \right. \\ \left. - \frac{e^{-iEt}}{\omega - i\varepsilon + \omega_{\alpha} + P_{\alpha}(E - i\varepsilon)} \right\}. \quad (20)$$

Так как $P_\alpha(E \pm i\varepsilon) = \Delta\omega_\alpha(E) \mp i\pi\gamma_\alpha(E)$ (где $\Delta\omega_\alpha(E)$ и $\gamma_\alpha(E)$ — соответственно изменение энергии и затухание фонона типа α , сложным образом зависящие от E), интеграл (20) можно представить так

$$-\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int dE \frac{2\pi i\gamma_\alpha(E) (e^{\beta E} - 1)^{-1} e^{-iEt}}{[E + \omega_\alpha + \Delta\omega_\alpha(E)]^2 + [\pi\gamma_\alpha(E)]^2}. \quad (21)$$

В общем случае вычисление интеграла (21) представляет значительную трудность. Однако в первом приближении теории величины $\Delta\omega_\alpha(E)$ и $\gamma_\alpha(E)$ можно заменить их значениями $\Delta\omega_\alpha$ и γ_α , получаемыми в максимуме функции спектрального распределения фонона ($E_{\max} \approx \omega_\alpha$), после чего интеграл легко вычисляется с помощью применения теоремы о вычетах.

Вычислив все интегралы, входящие в выражение $\langle b_\beta(t) b_\alpha^+(0) \rangle$, получим формулу

$$\begin{aligned} \langle b_\beta(t) b_\alpha^+(0) \rangle = & \sum_{\gamma} \frac{1}{\omega_\alpha - \omega_\gamma} V_{\alpha\beta\gamma}^{(4)} \Phi_1(\alpha, \beta) + \\ & + \sum_{\gamma, \zeta} V_{\alpha\gamma\zeta}^{(3)} V_{\beta\gamma\zeta}^{(3)} \{ (1 + v_\gamma + v_\zeta) \Phi_2(\alpha, \beta, \gamma + \zeta) + \\ & + 2(v_\gamma - v_\zeta) \Phi_2(\alpha, \beta, \gamma - \zeta) \}, \end{aligned} \quad (22)$$

где

$$\Phi_1(\alpha, \beta) = (1 + v_\alpha) e^{i\omega_\alpha t - \gamma_\alpha t} + (1 + v_\beta) e^{i\omega_\beta t - \gamma_\beta t}, \quad (23)$$

$$\begin{aligned} \Phi_2(\alpha, \beta, \gamma) = & \frac{(1 + v_\alpha) e^{i\omega_\alpha t - \gamma_\alpha t}}{(\omega_\alpha - \omega_\beta)(\omega_\alpha - \omega_\gamma)} + \\ & + \frac{(1 + v_\beta) e^{i\omega_\beta t - \gamma_\beta t}}{(\omega_\beta - \omega_\alpha)(\omega_\beta - \omega_\gamma)} + \frac{(1 + v_\gamma) e^{i\omega_\gamma t - \gamma_\gamma t}}{(\omega_\gamma - \omega_\alpha)(\omega_\gamma - \omega_\beta)}. \end{aligned} \quad (24)$$

При учете неадиабатичности в выражении $\langle b_\beta(t) b_\alpha^+(0) \rangle$ появляются также члены

$$\begin{aligned} & \sum_{\nu, \nu'} \{ B_\alpha^{(1)}(\nu, \nu') B_\beta^{(1)}(\nu, \nu') \Phi_2(\alpha, \beta, \nu' - \nu) + \\ & + \sum_{\gamma} B_{\alpha\gamma}^{*(2)}(\nu, \nu') B_{\gamma\beta}^{*(2)}(\nu, \nu') [\bar{n}_\nu (1 + v_\alpha) \Phi_2(\alpha, \beta, \nu' - \nu + \gamma) - \\ & - \bar{n}_{\nu'} v_\alpha \Phi_2(\alpha, \beta, \nu' - \nu - \gamma)] \}. \end{aligned}$$

В формулах (24) и (25) подразумевается, что частоты колебаний содержат поправку $\Delta\omega_\alpha$.

Подставляя (22) и (25) в формулу (1), легко получить формулы (5) и (12) для однофононного перераспределения.

ԼԻՏԵՐԱՏՄՐԱ

1. Բ. Ս. Տեփանով. Լյումինեսցենցիա սլոճնյա մոլեկուլ, Մինսկ, 1955.
2. Վ. Մ. Բոնչ-Բրյևիչ, Տ. Վ. Կյաբլիկով. Մեթոդյ ֆունկցիյ Գրինա վ ռատիստիչեսկոյ մեխանիկե, Մ., 1961.
3. Փ. Ս. Տափարյան, Ա. Ա. Կրուշինսկիյ. Իզվ. ԱՆ ԱրմՏՏՐ, Փիզիկա, 5, 183 (1970).
4. Ա. Ա. Կրուշինսկիյ, Փ. Ս. Տափարյան. ԺԱՆ ԱրմՏՏՐ, 48, 36, 79 (1969).
5. Փ. Ս. Տափարյան, Ա. Ա. Կրուշինսկիյ. Սչենյե շափիսկի ԵԴՍ, 2, 18 (1970).

ՏԱՏԱՆՈՂԱԿԱՆ ԷՆԵՐԳԻԱՅԻ ՊԱՇԱՐԻ ԴԻՆԱՄԻԿ ՎԵՐԱԲԱՇԽՈՒՄԸ
ԲԱԶՄԱՏՈՄ ՄՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐԻ ԵՎ ՄՈԼԵԿՈՒԼԱՅԻՆ ԲՅՈՒՐԵՂՆԵՐԻ
ԱԶԱՏՈՒԹՅԱՆ ԱՍՏԻՃԱՆՆԵՐԻ ՄԻՋԵՎ

Ֆ. Պ. ՍԱՖԱՐՅԱՆ

Գրինի երկժամանակային (չերմաստիճանային) ֆունկցիաների մեթոդով հաշված է տատանողական էներգիայի պաշարի, ըստ բազմատոմ համակարգի ազատության աստիճանների բաշխման պրոցեսի հավանականությունը: Հաշվումների հիմքում ընկած է էլեկտրոն-ֆոնոն համակարգի ոչ ռելյատիվիստիկ ճշգրիտ համիլտոնյանի կիրառումը: Հոդվածում ցույց է տրված, որ էներգիայի պաշարի վերաբաշխման պատճառը հանդիսանում են ոչ ներդաշնակ և ոչ ադիաբատ կապերը, որոնք տեղի ունեն համակարգի «քվադի նորմալ» տատանումների միջև: Ընդ որում, այդ վերաբաշխումը ընթանում է կամ ուղղակի ճանապարհով՝ մի տատանողական մոդից մյուսը, կամ անուղղակի ճանապարհով՝ ներգրավելով միջանկյալ տատանողական կամ էլեկտրատատանողական վիրտուալ մակարդակներ: Հոդվածում ուսումնասիրվում է նաև մեկ և երկֆոնոնային վերաբաշխման պրոցեսների կինետիկան և արդյունավետությունը:

THE DYNAMIC REARRANGEMENT OF THE RESERVE
OF VIBRATION ENERGY BY THE DEGREES OF FREEDOM
OF MULTI-ATOM MOLECULES AND MOLECULAR CRYSTALS

F. P. SAFARYAN

The probability of the rearrangement of the reserve of vibration energy by the degrees of freedom of multi-atom system is calculated by means of two-time temperature Green function method. The calculations are based on the exact non-relativistic Hamiltonian of electron-phonon system. The rearrangement is shown to be due to the anharmonic nonadiabatic connection between the „quasinormal“ vibrations of the system. The kinetics and the efficiency of the processes of one- and two-phonon rearrangement is considered.