

УДК 535.341

ФИЗИКА

Л. Л. Крушинский, Ф. П. Сафарян

К теории инфракрасных спектров, связанных с колебаниями ядер  
 в кристаллах и многоатомных молекулах

(Представлено чл.-корр. АН Армянской ССР Г. С. Саакяном 8/VIII 1968)

1. Применение метода двухвременных (температурных) функций Грина<sup>(1, 2)</sup> в спектроскопии молекул и кристаллов позволяет получить многостороннюю информацию, характеризующую положение и сдвиги спектральных полос, их интенсивность и форму контура. В ряде работ, из которых особо надо выделить исследования Кривоглаза и его сотрудников<sup>(3-5)</sup>, указанный метод был использован для изучения ИК спектров примесных кристаллов. Непосредственный перенос полученных в<sup>(3-5)</sup> результатов на случай однородных кристаллов и многоатомных молекул, очевидно, неправилен. Кроме того, взятый Кривоглазом модельный гамильтониан предполагает использование с самого начала адиабатического приближения<sup>(6)</sup>, что, естественно, ограничивает область применимости результатов.

В настоящей работе исследовано положение и форма контура полос основных тонов в ИК спектре электронно-колебательной системы (кристалла, многоатомной молекулы) с использованием точного нерелятивистского гамильтониана, разложенного по степеням бориоппенгеймеровского параметра  $\chi$  (до 4-го порядка включительно).

2. Гамильтониан системы, состоящей из  $n$  электронов и  $N$  ядер, взаимодействующих по закону Кулона, может быть записан в виде

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

где

$$H^{(0)} = \sum_{\nu} \epsilon_{\nu} a_{\nu}^{+} a_{\nu} + \sum_{\nu, \nu', \mu, \mu'} A(\nu, \nu', \mu, \mu') a_{\nu}^{+} a_{\mu}^{+} a_{\mu} a_{\nu};$$

$$H^{(1)} = \sum_{\alpha} \left( \sum_{\nu, \nu'} B_{\alpha}^{(1)}(\nu, \nu') a_{\nu}^{+} a_{\nu'} + C_{\alpha}^{(1)} \right) (b_{\alpha} + b_{\alpha}^{+});$$

$$H^{(2)} = -\frac{1}{4} \sum_{\alpha} \bar{\omega}_{\alpha} (b_{\alpha} - b_{\alpha}^{+})^2 + \frac{1}{4} \sum_{\alpha, \beta} \left( \sum_{\nu, \nu'} \beta_{\alpha\beta}^{(2)}(\nu, \nu') a_{\nu}^{+} a_{\nu} + C_{\alpha\beta}^{(2)} \right) \times \\ (b_{\alpha} + b_{\alpha}^{+})(b_{\beta} + b_{\beta}^{+});$$

$$\begin{aligned}
H^{(3)} = & \sum_{\alpha, \beta, \gamma} D_{\alpha\beta\gamma}^{(3)} (b_{\alpha} + b_{\alpha}^{+}) (b_{\beta} - b_{\beta}^{+}) (b_{\gamma} - b_{\gamma}^{+}) + \sum_{\alpha} D_{\alpha}^{(3)} (b_{\alpha} - b_{\alpha}^{+}) + \\
& + \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \left( \sum_{\nu, \nu'} B_{\alpha\beta\gamma}^{(3)} (\nu, \nu') a_{\nu}^{+} a_{\nu'} + C_{\alpha\beta\gamma}^{(3)} \right) (b_{\alpha} + b_{\alpha}^{+}) (b_{\beta} + b_{\beta}^{+}) (b_{\gamma} + b_{\gamma}^{+}); \\
H^{(4)} = & \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} \left( \sum_{\nu, \nu'} B_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(4)} (\nu, \nu') a_{\nu}^{+} a_{\nu'} + C_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(4)} \right) (b_{\alpha} + b_{\alpha}^{+}) (b_{\beta} + b_{\beta}^{+}) (b_{\gamma} + b_{\gamma}^{+}) (b_{\delta} + b_{\delta}^{+}) + \\
& + \sum_{\alpha, \beta, \gamma, \delta} D_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(4)} (b_{\alpha} + b_{\alpha}^{+}) (b_{\beta} + b_{\beta}^{+}) (b_{\gamma} - b_{\gamma}^{+}) (b_{\delta} - b_{\delta}^{+}) + \sum_{\alpha, \beta} D_{\alpha\beta}^{(4)} (b_{\alpha} + b_{\alpha}^{+}) (b_{\beta} - b_{\beta}^{+}).
\end{aligned}$$

В этих формулах коэффициент  $A(\nu, \nu', \mu, \mu')$  обусловлен кулоновским взаимодействием электронов, коэффициенты  $B$  и  $C$  соответственно членами разложения по колебательным координатам потенциалов взаимодействия электронов с ядрами и ядер с ядрами; коэффициенты  $D$  определяются соответствующими членами разложения оператора кинетической энергии в ряд по  $x$  (7).

Предполагается, что вторичное квантование в электронной системе (операторы  $a_{\nu}^{+}, a_{\nu}$ ) выполнено с использованием одночастичного базиса  $\{\chi_{\nu}(\vec{r})\}$ , причем  $\chi_{\nu}$  удовлетворяют уравнению.

$$H \chi_{\nu}(\vec{r}, \vec{R}^0) = \varepsilon_{\nu}(\vec{R}^0) \chi_{\nu}(\vec{r}, \vec{R}^0), \quad (2)$$

$$\text{где } H = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\vec{r}} + v_{en}(\vec{r}, \vec{R}^0)$$

( $\vec{r}$  — координаты электрона;  $v_{en}$  — потенциал взаимодействия электрона со всеми ядрами, находящимися в равновесной конфигурации  $\vec{R}^0$ ).

Операторы рождения  $b_{\alpha}^{+}$  и уничтожения  $b_{\alpha}$  фотонов (для кристалла) или вибронов (для молекулы) введены обычным образом с помощью формул

$$\begin{aligned}
Q_{\alpha} &= \frac{1}{x} \bar{Q}_{\alpha}^0 \sqrt{m} (b_{\alpha} + b_{\alpha}^{+}); \\
P_{\alpha} &= i\hbar x \frac{1}{2\bar{Q}_{\alpha}^0} \frac{1}{\sqrt{m}} (b_{\alpha} - b_{\alpha}^{+}),
\end{aligned} \quad (3)$$

где  $\alpha$  — номер моды нормального колебания;  $Q_{\alpha}$  и  $P_{\alpha}$  — операторы нормальной координаты и связанного с ней импульса;  $m$  — масса электрона;  $\bar{Q}_{\alpha}^0 = \left(\frac{\hbar}{2m\omega_{\alpha}}\right)^{1/2}$  — т. н. нулевая амплитуда колебаний ядер (в электронном масштабе),  $\omega_{\alpha} = x^2 \bar{\omega}_{\alpha}$  — частота нормального колебания.

Возможное вырождение нормальных колебаний не учитывается.

Кроме того, в дальнейших вычислениях мы пренебрегаем в гамильтониане членом  $A(\nu, \nu', \mu, \mu')$ \*

\* Учет электрон-электронного взаимодействия в общем случае представляет чрезвычайно сложную задачу; в известной мере он может быть выполнен в приближении Хартри-Фока по методике, развитой, например, в (8).

3. Зависимость коэффициента поглощения от частоты падающего света  $\sigma(\omega)$ , как известно, определяется Фурье—образом временной корреляционной функции для дипольного момента системы  $\vec{M}$ . По Кубо (9, 10):

$$\sigma(\omega) = \text{const} \cdot \omega \cdot \text{Im} \chi(\omega), \quad (4)$$

причем

$$\chi(\omega) = \frac{i}{\hbar} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_0^{\infty} dt e^{-i\omega t - \epsilon t} \langle [\vec{M}(t), \vec{M}] \rangle.$$

В представлении вторичного квантования.

$$\vec{M} = \sum_{i=1}^n e_i \vec{r}_i + \sum_{j=1}^N Z_j e_j \vec{R}_j.$$

В представлении чисел заполнения  $M$  запишется в виде

$$\sum_{v,v'} M_{vv'} a_v^+ a_{v'} + x \sum_a M_a^{(1)} (b_a + b_a^+) + x^2 \sum_{\alpha, \beta} M_{\alpha\beta}^{(2)} (b_\alpha + b_\alpha^+) (b_\beta + b_\beta^+) + \dots \quad (5)$$

( $e$  — заряд электрона,  $Z_j e_j$  — заряд  $j$ -го ядра).

Очевидно, для вычисления коэффициента поглощения в ИК спектре (связанного с изменением чисел заполнения фононов или вибронов, без изменения электронного состояния) необходимо вычислить корреляционные функции типа  $\langle b_\alpha, b_\beta^+ \rangle$ ,  $\langle b_\alpha, b_\beta \rangle$ ,  $\langle b_\alpha b_\beta, b_j^+ \rangle$ ,  $\langle b_\alpha b_\beta, b_j^+ b_\delta^+ \rangle$  и т. д. Все они по известным формулам (2) могут быть сведены к Фурье—образам двухвременных запаздывающих или опережающих функций Грина.

4. Распределение энергии в спектре поглощения на основных частотах  $\omega_\alpha$ , как следует из формул (4)—(5), может быть вычислено с помощью соотношения:

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) = \text{const} \cdot \omega \left\{ x^2 \sum_{\alpha, \alpha'} M_\alpha^{(1)} M_{\alpha'}^{(1)} (\langle b_\alpha, b_{\alpha'}^+ \rangle + \langle b_\alpha, b_{\alpha'} \rangle) + \right. \\ \left. + x^3 \sum_{\alpha, \alpha', \beta} M_\alpha^{(1)} M_{\alpha\beta}^{(2)} (\langle b_\alpha, b_\alpha b_\beta \rangle + \langle b_\alpha, b_{\alpha'}^+ b_\beta \rangle + \right. \\ \left. + \langle b_\alpha, b_{\alpha'} b_\beta^+ \rangle + \langle b_\alpha, b_{\alpha'}^+ b_\beta^+ \rangle) \right\}. \quad (6) \end{aligned}$$

Для вычисления коррелятора  $\langle b_\alpha^+(t), b_{\alpha'}^+ \rangle$  необходимо найти Фурье-образ  $\ll b_\alpha / b_{\alpha'}^+ \gg_E$  двухвременной функции Грина  $G_{\alpha\alpha'}(t, t')$ , определяемой, согласно (2), в виде:

$$G_{\alpha\alpha'}(t - t') = -i\theta(t - t') \langle [b_\alpha(t), b_{\alpha'}^+(t)] \rangle, \quad (\hbar=1) \quad (7)$$

$$\ll b_\alpha / b_{\alpha'}^+ \gg_E = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt G_{\alpha\alpha'}(t) e^{iEt}.$$

Функция Грина  $\ll b_\alpha / b_{\alpha'}^+ \gg_E$  может быть найдено из бесконечной системы „зацепляющихся“ уравнений

$$E \ll b_\alpha | b_\alpha^+ \gg_E = \frac{i}{2\pi} \langle [b_\alpha, b_\alpha^+] \rangle + \ll [b_\alpha, H] | b_\alpha^+ \gg_E \quad (8)$$

Для „диагональной“ функции Грина  $\ll b_\alpha / b_\alpha^+ \gg_E$  расчет дает следующее выражение:

$$\ll b_\alpha | b_\alpha^+ \gg_E = \frac{i|2\pi}{E - \chi^2 \bar{\omega}_\alpha - \chi^4 [N_\alpha(E) + R'_\alpha(E) + R''_\alpha(E)]}. \quad (9)$$

Входящие в это выражение величины  $N_\alpha$ ,  $R'_\alpha$ ,  $R''_\alpha$  довольно сложным способом зависят от параметров гамильтониана, частот нормальных колебаний и спектра элементарных электронных возбуждений. Опуская члены с коэффициентами „кинематической“ анигармоничности  $D$ , а также с коэффициентами  $C^{(n)}$  можно записать

$$N_\alpha(E) \simeq \sum_{\nu, \nu'} \sum_{\beta \neq \alpha} |B_{\alpha\beta}^{*(2)}(\nu, \nu')|^2 (1 + 2\nu_\beta) \frac{n_\nu - n_{\nu'}}{\varepsilon_\nu - \varepsilon_{\nu'}} + 3 \sum_0 \sum_\beta B_{\alpha\beta}^{*(4)}(\nu, \nu) n_\nu (1 + 2\nu_\beta) \quad (10)$$

$$R'_\alpha(\chi^2 \bar{\omega}_\alpha) \simeq \frac{3}{2} \sum_{\beta, \gamma} \sum_{\nu, \mu} \left[ B_{\alpha\beta}^{*(2)}(\mu, \mu) B_{\alpha\beta\gamma}^{*(4)}(\nu, \nu) \frac{-2}{\omega_\beta + \omega_\gamma} + 2B_{\beta\gamma}^{*(2)}(\mu, \mu) B_{\alpha\alpha\beta\gamma}^{*(4)}(\nu, \nu) \frac{\nu_\gamma - \nu_\beta}{\omega_\gamma - \omega_\beta} + \right.$$

$$\left. + B_{\alpha\beta}^{*(2)}(\mu, \mu) B_{\alpha\beta\gamma\gamma}^{*(4)}(\nu, \nu) \left( \frac{1}{\omega_\alpha - \omega_\beta} - \frac{1}{\omega_\alpha + \omega_\beta} \right) (1 + 2\nu_\gamma) \right] n_\nu n_\mu \quad (11)$$

(штрих в сумме по  $\beta$  и  $\gamma$  означает исключение слагаемых с  $\beta = \alpha$  и  $\gamma = \alpha$ ),

$$R''_\alpha(\chi^2 \bar{\omega}_\alpha) \simeq \frac{9}{4} \sum_{\beta, \gamma} \left[ \left( \sum_\nu B_{\alpha\beta\gamma}^{*(3)}(\nu, \nu) n_\nu \right)^2 \left( \frac{1}{\omega_\alpha - \omega_\beta - \omega_\gamma} - \frac{1}{\omega_\alpha + \omega_\beta + \omega_\gamma} \right) \cdot (1 + \nu_\beta + \nu_\gamma) + 2 \left( \sum_\nu B_{\alpha\beta\gamma}^{*(3)}(\nu, \nu) n_\nu \right)^2 \frac{\nu_\gamma - \nu_\beta}{\omega_\alpha - \omega_\beta + \omega_\gamma} + \frac{2}{\omega_\beta} \sum_{\nu, \mu} B_{\alpha\alpha\beta}^{*(3)}(\nu, \nu) B_{\beta\gamma\gamma}^{*(3)}(\mu, \mu) \cdot (1 + 2\nu_\gamma) n_\nu n_\mu \right]. \quad (12)$$

В формулах (10)–(12) использованы следующие обозначения:

$$B_{\alpha\beta}^{*(2)}(\nu, \nu') = B_{\alpha\beta}^{(2)}(\nu, \nu') + A_{\alpha\beta}^{(2)}(\nu, \nu');$$

$$B_{\alpha\beta\gamma}^{*(3)}(\nu, \nu') = B_{\alpha\beta\gamma}^{(3)}(\nu, \nu') + F_{\alpha\beta\gamma}^{(3)}(\nu, \nu') + \frac{1}{3} A_{\alpha\beta\gamma}^{(3)}(\nu, \nu');$$

$$B_{\alpha\beta\gamma\delta}^{*(4)}(\nu, \nu') = B_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(4)}(\nu, \nu') + K_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(4)}(\nu, \nu') + \frac{1}{2} F_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(4)}(\nu, \nu') + \frac{1}{8} A_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(4)}(\nu, \nu');$$

$$A_{\alpha\beta}^{(2)}(\nu, \nu') = \sum_\mu B_\alpha^{(1)}(\nu, \mu) B_\beta^{(1)}(\mu, \nu') \left( \frac{1}{\varepsilon_\nu - \varepsilon_\mu} + \frac{1}{\varepsilon_{\nu'} - \varepsilon_\mu} \right);$$

$$A_{\alpha\beta\gamma}^{(3)}(\nu, \nu') = \sum_\mu A_{\alpha\beta}^{(2)}(\nu, \mu) B_\gamma^{(1)}(\mu, \nu') \left( \frac{1}{\varepsilon_\nu - \varepsilon_\mu} + \frac{1}{\varepsilon_{\nu'} - \varepsilon_\mu} \right);$$

$$\begin{aligned}
A_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(4)}(\nu, \nu') &= \sum_{\mu} A_{\alpha\beta\gamma}^{(3)}(\nu, \mu) B_{\delta}^{(1)}(\mu, \nu') \left( \frac{1}{\varepsilon_{\nu} - \varepsilon_{\mu}} + \frac{1}{\varepsilon_{\nu'} - \varepsilon_{\mu}} \right); \\
F_{\alpha\beta\gamma}^{(3)}(\nu, \nu') &= \sum_{\mu} B_{\alpha\beta}^{(2)}(\nu, \mu) \cdot B_{\gamma}^{(1)}(\mu, \nu') \left( \frac{1}{\varepsilon_{\nu} - \varepsilon_{\mu}} + \frac{1}{\varepsilon_{\nu'} - \varepsilon_{\mu}} \right); \\
F_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(4)}(\nu, \nu') &= \sum_{\mu} F_{\alpha\beta\gamma}^{(3)}(\nu, \mu) B_{\delta}^{(1)}(\mu, \nu') \left( \frac{1}{\varepsilon_{\nu} - \varepsilon_{\mu}} + \frac{1}{\varepsilon_{\nu'} - \varepsilon_{\mu}} \right); \\
K_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(4)}(\nu, \nu') &= \sum_{\mu} B_{\alpha\beta\gamma}^{(3)}(\nu, \mu) B_{\delta}^{(1)}(\mu, \nu') \left( \frac{1}{\varepsilon_{\nu} - \varepsilon_{\mu}} + \frac{1}{\varepsilon_{\nu'} - \varepsilon_{\mu}} \right);
\end{aligned}$$

$$n_{\nu} = \langle a_{\nu}^{+}, a_{\nu} \rangle; \quad \nu_{\alpha} = \langle b_{\alpha}^{+}, b_{\alpha} \rangle = |e^{\frac{\chi^2 \bar{\omega}_{\alpha}}{kT}} - 1|^{-1}.$$

И еще учтено, что

$$\bar{\omega}_{\alpha} = \sum_{\nu} B_{\alpha\alpha}^{*(2)}(\nu, \nu) n_{\nu}.$$

При написании формулы (10) предполагалось, что  $\chi^2 \bar{\omega}_{\alpha} \ll \varepsilon_{\nu'} - \varepsilon_{\nu}$  (это условие практически всегда выполняется в случае молекул и однородных кристаллов, но оно может и не иметь места в случае примесных кристаллов).

„Недиагональная“ функция Грина  $\langle\langle b_{\alpha} | b_{\beta}^{+} \rangle\rangle_E$  отличается от (9) только числителем: вместо  $i/2\pi$  надо проставить  $I_{\alpha\beta}$ , причем

$$I_{\alpha\beta} = \frac{\chi^2}{2} \frac{i}{2\pi} \cdot \frac{\sum_{\nu} B_{\alpha\beta}^{*(2)}(\nu, \nu) n_{\nu}}{E - \chi^2 \bar{\omega}_{\beta}} \quad (\alpha \neq \beta). \quad (13)$$

Вклад „недиагональных“ корреляторов в интенсивность ИК полос в области  $E \sim \chi^2 \bar{\omega}_{\alpha}$ , следовательно, соизмерно по порядку величины с вкладом „диагональных“ корреляторов: вдали от максимума полосы он быстро падает.

Используя формулы (6), (9), (13), нетрудно получить следующее выражение для коэффициента поглощения на основной частоте:

$$\sigma(\omega) = \text{const} \cdot \frac{\chi^2}{\pi} \sum_{\alpha} \frac{P_{\alpha} \Gamma_{\alpha}(\chi^2 \bar{\omega}_{\alpha})}{[\omega - \bar{\omega}_{\alpha} - \chi^2 M_{\alpha}(\chi^2 \bar{\omega}_{\alpha})]^2 + [\chi^2 \Gamma_{\alpha}(\chi^2 \bar{\omega}_{\alpha})]^2}. \quad (14)$$

Очевидно, формула (14) описывает спектр, состоящий из ряда полос максимумы которых несколько сдвинуты относительно  $\bar{\omega}_{\alpha}$ ; полосы имеют лоренцов контур с полушириной  $\Gamma_{\alpha}$ ; интенсивность в максимуме определяется фактором  $P_{\alpha}$ .

Как видно из формул (9) — (12) (и аналогичных формул для  $\langle\langle b_{\alpha} | b_{\beta}^{+} \rangle\rangle_E$ ) энергия „одетого“ виброна (фонона)

$$E = \chi^2 \bar{\omega}_{\alpha} + \chi^4 [N_{\alpha}(\chi^2 \bar{\omega}_{\alpha}) + R'_{\alpha}(\chi^2 \bar{\omega}_{\alpha}) + R''_{\alpha}(\chi^2 \bar{\omega}_{\alpha})] \quad (15)$$

второе слагаемое определяет также сдвиг максимума полосы поглощения  $M_{\alpha}(\chi^2 \bar{\omega}_{\alpha})$ . Этот сдвиг состоит в сущности из двух частей, одна

из которых  $N_a$  возникает в 4-м порядке теории возмущений, а другая  $R_a + R_a^*$ , отражающая многомодовые эффекты и тесно связанная с процессами перераспределения энергии по колебательным степеням свободы—в 6-м порядке теории возмущений. Составляющая сдвига  $N_a$  содержит также неадиабатический вклад (первое слагаемое в формуле (10)), определяющий связь между квазинормальными колебаниями ядер уже во втором порядке по  $\chi^*$ .

В соответствии с этим в электронно-колебательной системе, вообще говоря, возникает затухание фонона уже во 2-м порядке по:

$$\gamma_a(E) = \chi^2 \sum_{\nu, \nu'} |B_a^{(1)}(\nu, \nu')|^2 (n_\nu - n_{\nu'}) \delta(E - \varepsilon_{\nu'} + \varepsilon_\nu) \quad (16)$$

оно может быть существенно в случае примесных центров.

Фигурирующая в формуле (4) константа затухания  $\gamma_a$  имеет 4-й порядок по  $\chi$ .

$$\Gamma_a = \chi^4 (\gamma_a + \gamma_a' + \gamma_a'')$$

константа затухания,  $\gamma_a$  по-прежнему определяется неадиабатичностью,

$$\begin{aligned} \gamma_a(\chi^2 \bar{\omega}_a) = \sum_{\nu, \nu'} \sum'_{\beta+\alpha} |B_{a\beta}^{*(2)}(\nu, \nu')|^2 \{ [n_\nu(1+\nu_\beta) - n_{\nu'}\nu_\beta] \delta(\varepsilon_\nu - \varepsilon_{\nu'} + \chi^2(\bar{\omega}_a - \bar{\omega}_\beta)) + \\ + [n_\nu\nu_\beta - n_{\nu'}(1+\nu_\beta)] \delta(\varepsilon_\nu - \varepsilon_{\nu'} + \chi^2(\bar{\omega}_a + \bar{\omega}_\beta)) \} \end{aligned} \quad (17)$$

константы затухания  $\gamma_a'$  и  $\gamma_a''$  определяются ангармоническими коэффициентами и связаны с различными процессами распада фононов

$$\gamma_a'(\chi^2 \bar{\omega}_a) = \sum_{\beta, \gamma} \sum_{\nu} (B_{a\beta\gamma}^{*(3)}(\nu, \nu) n_\nu)^2 (1 + \nu_\beta + \nu_\gamma) \delta(\bar{\omega}_a - \bar{\omega}_\beta - \bar{\omega}_\gamma); \quad (18)$$

$$\gamma_a''(\chi^2 \bar{\omega}_a) = \sum_{\beta, \gamma} \sum_{\nu} (B_{a\beta\gamma}^{*(3)}(\nu, \nu) n_\nu)^2 (\nu_\gamma - \nu_\beta) \delta(\bar{\omega}_a - \bar{\omega}_\beta + \bar{\omega}_\gamma). \quad (19)$$

В случае молекул (дискретный вибронный спектр) эти затухания отсутствуют; в кристаллах распадные процессы фононов ограничены соответствующими законами сохранения (11, 12).

Относительная интенсивность полосы определяется фактором  $P_a$ , (13)

$$\begin{aligned} P_a = \sum'_{\beta+\alpha} \sum_{\nu} B_{a\beta}^{*(2)}(\nu, \nu) n_\nu \left( \frac{1}{\bar{\omega}_a - \bar{\omega}_\beta} - \frac{1}{\bar{\omega}_a + \bar{\omega}_\beta} \right) M_a^{(1)} M_\beta^{(1)} + \\ + \chi^2 \sum_{\beta, \gamma} M_a^{(1)} M_{\beta\gamma}^{(2)} \sum_{\nu} B_{a\beta\gamma}^{*(3)}(\nu, \nu) n_\nu \left[ (1 + \nu_\beta + \nu_\gamma) \left( \frac{1}{\bar{\omega}_a - \bar{\omega}_\beta - \bar{\omega}_\gamma} - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{1}{\bar{\omega}_a + \bar{\omega}_\beta + \bar{\omega}_\gamma} \right) + \frac{2(\nu_\beta - \nu_\gamma)}{\bar{\omega}_a - \bar{\omega}_\beta + \bar{\omega}_\gamma} \right]. \end{aligned} \quad (20)$$

Вычислим теперь поправки к коэффициенту поглощения на основной частоте, связанные с нелинейными (например, квадратичны-

\* В адиабатическом приближении во втором порядке по  $\chi$  нормальные колебания строго независимы.

ми) членами разложения  $M(Q)$ , в соответствии со вторым слагаемым в формуле (6). Расчет показывает, что учет поправки не приводит к изменению положения полосы и константы затухания, а меняет лишь интенсивность в максимуме,

$$P_{\alpha} = P_{\alpha}^{(0)} + P_{\alpha}^{(1)}$$

дается формулой (20), а  $P_{\alpha}^{(1)}$  связано с первым коэффициентом ангармоничности

$$P_{\alpha}^{(1)} = \chi^4 \sum_{\beta, \gamma} M_{\alpha}^{(1)} M_{\beta\gamma}^{(2)} \sum_{\nu} B_{\alpha\beta\gamma}^{*(3)}(\nu, \nu) n_{\nu} \cdot \left[ (1 + \nu_{\beta} + \nu_{\gamma}) \left( \frac{1}{\omega_{\alpha} - \omega_{\beta} - \omega_{\gamma}} - \frac{1}{\omega_{\alpha} + \omega_{\beta} + \omega_{\gamma}} \right) + \frac{2(\nu_{\beta} - \nu_{\gamma})}{\omega_{\alpha} - \omega_{\beta} + \omega_{\gamma}} \right]. \quad (21)$$

6. Полученные в настоящей работе результаты хорошо согласуются с результатами других работ (3-5), однако, по-видимому, они имеют более общий характер. Связь между квазинормальными осцилляторами описывающими колебания ядер в молекулах и кристаллах, определяется не только высшими членами разложения по нормальным координатам потенциала взаимодействия электронов с ядрами (и ядер с ядрами), но и другими факторами, именно „кинематической ангармоничностью“ и неадиабатичностью. Последняя существенна уже во втором порядке теории возмущений для функции Грина.

Институт органической химии  
Академии наук СССР  
Институт физических исследований  
Академии наук Армянской ССР

Լ. Լ. ԿՐՈՒՇԻՆՍԿԻ, Ֆ. Պ. ՍԱՅԱՐՅԱՆ

### Բյուրեղների և բազմատոմ մոլեկուլների միջուկների տատանումների հետ կապված ինֆրակարմիր սպեկտրների տեսության շուրջը

Ոգտագործելով երկժամանակային (չերմաստիճանային) Գրինի ֆունկցիաների մեթոդը, հաշվված է բյուրեղների և բազմատոմ մոլեկուլների կլանման սպեկտրների հիմնական հաճախականությունների վրա, օգտագործելով Բորն-Օպենհայմերի ճշգրիտ համիլտոնիանը, վերլուծված բոսֆոնր և պարամետրի: Հաշվվումները կատարված են մինչև այդ պարամետրի չորրորդ աստիճանը ներառյալ:

Ստացվել է, որ բացի անհարմոնիկությունից կլանման սպեկտրի ինտենսիվության, մաքսիմումի դիրքի և զծի լայնության վրա մեծ ազդեցություն է թողնում նաև ոչ ադիաբատիկությունը, որը երևան է գալիս դեռևս  $\chi^2$  աստիճանում և զգալի է, երբ էլեկտրոնային մակարդակների հետափոխությունը համաչափելի է տատանողական էներգիայի հետ:

### Л И Т Е Р А Т У Р А — Գ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

<sup>1</sup> Н. Н. Боголюбов, С. В. Тябликов, ДАН СССР, 126, 53 (1959). <sup>2</sup> В. Л. Бонч-Бруевич, С. В. Тябликов, Метод функций Грина в статической механике, Физматгиз, М., 1961. <sup>3</sup> М. А. Иванов, Л. Б. Квашина, М. А. Кривоглаз, ФТТ, 7, 2047 (1965). <sup>4</sup> М. А. Иванов, М. А. Кривоглаз, Д. Н. Мирлин, И. И. Решина, ФТТ, 8, 192 (1966). <sup>5</sup> М. А. Кривоглаз, И. П. Пинкевич, Опт. и спектр, 23, 571 (1967). <sup>6</sup> М. Борн и Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, § 14 и приложение VII и VIII, ИЛ, М., 1958. <sup>7</sup> А. А. Киселев, Опт. и спектр., 22, 195 (1967); 24, 181 (1968). <sup>8</sup> С. В. Тябликов, В. Л. Бонч-Бруевич, Теория возмущений для двухвременных температурных функций Грина, Изд. ВЦ АН СССР, М., 1962. <sup>9</sup> R. Kubo, J. Phys. soc. Japan, 12, 570 (1960). <sup>10</sup> P. Kubo, В сб. Термодинамика необратимых процессов, стр. 345 ИИЛ, М., (1962). <sup>11</sup> P. Kwoh, P. Miller, Phys. rev., 146, 592 (1966) <sup>12</sup> R. Orbach, L. Vredevoe, Physics, 1, 91 (1964).