ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՀ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
XLVIII 1969 2

УДК 535.341

ФИЗИКА

Л. Л. Крушинский, Ф. П. Сафарян

К теории обертонов и составных тонов в инфракрасных спектрах кристаллов и многоатомных молекул

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

1. В работе ([1]) был использован метод двухвременных (температурных) функций Грина ([2]) для расчета параметров (положения, интенсивности и формы полос) основных тонов в ИК спектрах кристаллов и многоатомных молекул.

Исследование обертонов и составных тонов требует вычисления Фурье-образов корреляционных функций (а следовательно, и функции Грина) высших порядков по отношению к фононным (вибронным) операторам b, b^+*.

В соответствии с формулой Кубо, коэффициент поглощения на частоте $\omega_\alpha+\omega_\beta$ (обертоны и суммарные частоты) равен

$$\sigma_{\omega_\alpha+\omega_\beta}(\omega)=\mathrm{const}\cdot\omega\left\{\varkappa^3\sum_{\alpha,\alpha',\beta}M^{(2)}_{\alpha\beta}M^{(1)}_{\alpha'}[\langle b_\alpha b_\beta, b^+_{\alpha'}\rangle+\langle b_\alpha b_\beta, b_{\alpha'}\rangle]+\right.$$

$$+\varkappa^4\sum_{\alpha,\alpha',\beta,\beta'}M^{(2)}_{\alpha\beta}M^{(2)}_{\alpha'\beta'}[\langle b_\alpha b_\beta, b_{\alpha'} b_{\beta'}\rangle+\langle b_\alpha b_\beta, b^+_{\alpha'} b_{\beta'}\rangle+\langle b_\alpha b_\beta, b_{\alpha'} b_{\beta'}\rangle+$$

$$\left.+\langle b_\alpha b_\beta, b^+_{\beta'} b^+_{\beta'}\rangle]+\cdots\right\}, \qquad (1)$$

а коэффициент поглощения на разностной частоте—

$$\sigma_{\omega_\alpha-\omega_\beta}(\omega)=\mathrm{const}\cdot\omega\left\{\varkappa^3\sum_{\alpha,\alpha',\beta}M^{(2)}_{\alpha\beta}M^{(1)}_{\alpha'}[\langle b_\alpha b^+_\beta, b^+_{\alpha'}\rangle+\langle b_\alpha b^+_\beta, b_{\alpha'}\rangle]+\right.$$

$$+\varkappa^4\sum_{\alpha,\alpha',\beta,\beta'}M^{(2)}_{\alpha\beta}M^{(2)}_{\alpha'\beta'}[\langle b_\alpha b^+_\beta, b_{\alpha'} b_{\beta'}\rangle+\langle b_\alpha b^+_\beta, b^+_{\alpha'}, b_{\beta'}\rangle+$$

$$\left.+\langle b_\alpha b^+_\beta, b_{\alpha'} b^+_{\beta'}\rangle+\langle b_\alpha b^+_\beta, b^+_{\alpha'} b^+_{\beta'}\rangle]+\cdots\right\}. \qquad (2)$$

---

* Все обозначения статьи ([1]) сохранены.

2. Для вычисления коэффициента поглощения на суммарной частоте $\omega_\alpha + \omega_\beta$ необходимо найти функции Грина $\langle\langle b_\alpha b_\beta | A \rangle\rangle_E$, где A — составлено из b, b^+-операторов в соответствии с правой частью равенства (1). Все эти функции Грина имеют одинаковую структуру, различаясь лишь выражениями, стоящими в числителе. Переход к Фурье-образу соответствующей корреляционной функции дает

$$\langle\langle b_\alpha b_\beta | A \rangle\rangle_E = \frac{I_{\alpha\beta}(A)}{E - \varkappa^2 (\overline{\omega}_\alpha + \overline{\omega}_\beta) - \varkappa^4 M_{\alpha\beta}(E)} . \tag{3}$$

В этой формуле, очевидно, $M_{\alpha\beta}$ (полученное заменой в соответствующих членах $M_{\alpha\beta}$ из (3) величин типа $(E - a)^{-1}$ их главными значениями) определяет сдвиг полосы поглощения, отвечающей возникновению двух фононов (вибронов) ω_α и ω_β; $I_{\alpha\beta}(\omega)$ — относительную интенсивность полосы в максимуме.

Поляризационный оператор $M_{\alpha\beta}(E)$ можно представить в виде суммы трех слагаемых

$$M_{\alpha\beta}(E) = R^{(1)}_{\alpha\beta} + R^{(2)}_{\alpha\beta} + R^{(2)}_{\alpha\beta}. \tag{5}$$

Первое слагаемое $R^{(1)}_{\alpha\beta}$ определяет сдвиг максимума полосы поглощения из-за ангармонических взаимодействий. В свою очередь $R^{(1)}_{\alpha\beta}$ состоит из двух частей, одна из которых $R^{(1)}_{\alpha\beta}(1)$ — дает постоянный сдвиг, не зависящий от E и от структуры фононного спектра, вторая — $R^{(1)}_{\alpha\beta}(2)$ — существенно определяется структурой колебательного спектра:

$$R^{(1)}_{\alpha\beta}(1) = 3 \sum_\nu B^{*(4)}_{\alpha\alpha\beta\beta}(\nu, \nu)\, n_\nu\, (1 + v_\alpha + v_\beta) +$$

$$+ 3 \sum_\nu \sum_\gamma (B^{*(4)}_{\alpha\alpha\gamma\gamma}(\nu,\nu) + B^{*(4)}_{\beta\beta\gamma\gamma}(\nu,\nu))\, n_\nu\, (1 + 2v_\gamma); \tag{6а}$$

$$R^{(1)}_{\alpha\beta}(2) = R^{(1)}_\beta(E - x^2\overline{\omega}_\alpha) + R^{(1)}_\alpha(E - \varkappa^2\overline{\omega}_\beta) + S_{\beta\alpha}(E) + S_{\alpha\beta}(E) + T^{(1)}_{\alpha\beta}(E)(1 + v_\alpha + v_\beta) \tag{6б}$$

$$R^{(1)}_\sigma(E) = \varkappa^2 \sum_{\gamma,\delta} \frac{9}{4} \Bigg[\sum_\nu (B^{*(3)}_{\alpha\gamma\delta}(\nu, \nu)\, n_\nu)^2\, (1 + v_\alpha + v_\delta) \left(\frac{1}{E - \varkappa^2(\overline{\omega}_\gamma + \overline{\omega}_\delta)} - \right.$$

$$\left. - \frac{1}{E + x^2(\overline{\omega}_\gamma + \overline{\omega}_\delta)} \right) - 2 \sum_\nu (B^{*(3)}_{\alpha\gamma\delta}(\nu, \nu)\, n_\nu)^2\, \frac{v_j - v_\delta}{E - \varkappa^2(\overline{\omega}_j - \overline{\omega}_\delta)} +$$

$$+ \sum_{\nu,\mu} B^{*(3)}_{\alpha\alpha\gamma}(\nu, \nu)(B^{*(3)}_{\gamma\delta\delta}(\mu, \mu)\, (1 + 2v_\gamma) \cdot \left(\frac{1}{E - \varkappa^2(\overline{\omega}_\beta + \overline{\omega}_\gamma)} - \frac{1}{E - \varkappa^2(\overline{\omega}_\beta - \overline{\omega}_\gamma)} \right) .$$

$$S^{(1)}_{\alpha\beta}(E) = x^2 \sum_\gamma \frac{9}{4} \Bigg[\sum_{u,\mu} 2B^{*(3)}_{\beta\beta\gamma}(\nu, \nu)\; B^{*(3)}_{\alpha\alpha\gamma}(\mu, \mu) n_\nu\, n_\mu \cdot$$

$$\cdot \left(\frac{1 + v_\beta + v_\gamma}{E - \varkappa^3(\overline{\omega}_\alpha + \overline{\omega}_\beta + \overline{\omega}_\gamma)} - \frac{v_\alpha - v_\gamma}{E - \varkappa^2(\overline{\omega}_\alpha + \overline{\omega}_\beta - \overline{\omega}_\gamma)} \right) + 2 \sum_\nu (B^{*(3)}_{\alpha\beta\gamma}(\nu, \nu)\, n_\nu)^2 \cdot$$

$$\cdot \left(\frac{1 + v_\beta + v_\gamma}{E - \varkappa^2(2\overline{\omega}_\beta + \overline{\omega}_\gamma)} - \frac{v_\alpha - v_\gamma}{E - \varkappa^2(2\overline{\omega}_\beta + \overline{\omega}_\gamma)} \right) + \sum_{v,\mu} B^{*(3)}_{\beta\beta\alpha}(\nu, \nu)\; B^{*(3)}_{\alpha\gamma\gamma}(\nu, \nu) \cdot$$

$$\cdot \frac{n_\nu n_\mu (1+2v_\gamma)}{E-\varkappa^2\bar\omega_\beta} + \sum_{u,\mu} B^{*(3)}_{\beta\gamma\gamma}(\nu,\nu) B^{*(3)}_{\alpha\alpha\beta} n_\nu n_\mu \frac{1+2v_\gamma}{E-\varkappa^2(2\bar\omega_\beta+\bar\omega_\alpha)} \Bigg| ;$$

$$T^{(1)}_{\alpha\beta}(E) = \varkappa^2 \sum_\gamma{}' \frac{9}{2} \sum_\nu (B^{*(3)}_{\alpha\beta\gamma}(\nu,\nu) n_\nu)^2 \left(\frac{1}{E-\varkappa^2\bar\omega_\gamma} - \frac{1}{E+\varkappa^2\bar\omega_\gamma} \right),$$

Второе слагаемое в (5) учитывает неадиабатическую связь квазинормальных осцилляторов, определяемую недиагональными (по фононным индексам) коэффициентами $B^{*(2)}_{\alpha\beta}(\nu, \nu')$*.

$$R^{(2)}_{\alpha\beta} = \sum_\gamma{}' \sum_{\nu,\nu'} \Bigg\{ |B^{*(2)}_{\beta\gamma}(\nu,\nu')|^2 \Bigg| \frac{n_\nu(1+v_\gamma)-n_{\nu'} v_\gamma}{E-\varepsilon_{\nu'}+\varepsilon_\nu-\varkappa^2(\bar\omega_\alpha+\bar\omega_\gamma)} +$$

$$+ \frac{n_\nu v_\gamma - n_{\nu'}(1+v_\gamma)}{E-\varepsilon_{\nu'}+\varepsilon_\nu-\varkappa^2(\bar\omega_\alpha+\bar\omega_\gamma)} \Bigg| + |B^{*(2)}_{\alpha\gamma}(\nu,\nu')|^2 \times$$

$$\times \Bigg| \frac{n_\nu(1+v_\gamma)-n_{\nu'} v_\gamma}{E-\varepsilon_{\nu'}+\varepsilon_\nu-\varkappa^2(\bar\omega_\beta+\bar\omega_\gamma)} + \frac{n_\nu v_\gamma - n_{\nu'}(1+v_\gamma)}{E-\varepsilon_{\nu'}+\varepsilon_\nu-\varkappa^2(\bar\omega_\beta-\bar\omega_\gamma)} \Bigg| \tag{7}$$

(штрих над символом первой суммы означает пропуск слагаемых с $\gamma=\alpha$, $\gamma=\beta$). Вклад $R^{(2)}_{\alpha\gamma}$ существен лишь при наличии близких уровней электронного возбуждения (например, примесных), когда $\varepsilon_{\nu'}-\varepsilon_\nu \sim \sim \varkappa^2(\bar\omega_\alpha+\bar\omega_\beta)$.

Третье слагаемое в (5) определяется смешанной связью осцилляторов, обусловленной как величинами $B^{*(2)}_{\alpha\beta}(\nu, \nu')$, так и ангармоническими постоянными:

$$R^{(3)}_{\alpha\beta} = R^{(3)}_\alpha(E-\varkappa^2\bar\omega_\beta) + R^{(3)}_\beta(E-\varkappa^2\bar\omega_\alpha) + S^{(3)}_{\alpha\beta}(E) + S^{(3)}_{\beta\alpha}(E) + $$
$$+ T^{(3)}_{\alpha\beta}(E)(1+v_\alpha+v_\beta) \tag{8}$$

$$R^{(3)}_\alpha(E) = \frac{3}{2}\varkappa^2 \sum_{\gamma,\delta}{}' \sum_{u,\mu} \Bigg[B^{*(2)}_{\gamma\delta}(\nu,\nu) B^{*(4)}_{\alpha\alpha\gamma\delta}(\mu,\mu) n_\nu n_\mu (1+v_\gamma+v_\delta) \cdot$$

$$\cdot \left(\frac{1}{E-\varkappa^2(\bar\omega_\alpha+\bar\omega_\gamma+\bar\omega_\delta)} - \frac{1}{E-\varkappa^2(\bar\omega_\alpha-\bar\omega_\gamma-\bar\omega_\delta)} \right) -$$

$$- 2B^{*(2)}_{\gamma\delta}(\nu,\nu) B^{*(2)}_{\alpha\alpha\gamma\delta}(\mu,\mu) n_\nu n_\mu \cdot \frac{v_\gamma - v_\delta}{E-\varkappa^2(\bar\omega_\beta+\bar\omega_\gamma-\bar\omega_\delta)} +$$

$$+ B^{*(2)}_{\alpha\gamma}(\nu,\nu) B^{*(4)}_{\alpha\gamma\delta\delta}(\mu,\mu) n_\nu n_\mu \left(\frac{1}{E-\varkappa^2\bar\omega} - \frac{1}{E+\varkappa^2\bar\omega_\gamma} \right) \Bigg|$$

$$S^{(3)}_{\alpha\beta} = \varkappa^2 \sum_\gamma{}' \sum_{u,\mu} \Bigg[2B^{*(2)}_{\beta\gamma}(\nu,\nu) B^{*(4)}_{\alpha\alpha\beta\gamma}(\mu,\mu) n_\nu n_\mu \left(\frac{1+v_\beta+v_\gamma}{E-\varkappa^2(2\bar\omega_\beta+\bar\omega_\alpha+\bar\omega_\gamma)} - \right.$$

$$\left. - \frac{v_\beta - v_\gamma}{E-\varkappa^2(2\bar\omega_\beta+\bar\omega_\alpha-\bar\omega_\gamma)} \right) + B^{*(2)}_{\beta\beta}(\nu,\nu) B^{*(4)}_{\alpha\alpha\gamma\gamma}(\mu,\mu) n_\nu n_\mu \times$$

$$\times \frac{1+2v_\gamma}{E-\varkappa^2(\bar\omega_\alpha+\bar\omega_\beta)} + B^{*(2)}_{\alpha\beta}(\nu,\nu) B^{*(4)}_{\alpha\beta\gamma\gamma}(\mu,\mu) n_\nu n_\mu \frac{1+2v_\gamma}{E-\varkappa^2 2\bar\omega_\beta} \Bigg].$$

---

* В эффективном гамильтониане соответствующие члены имеют второй порядок по $\varkappa$.

$$T^{(3)}_{\alpha\beta} = \varkappa^2 \sum_{\gamma}{}' \sum_{\nu,\mu} \Bigg| B^{*(2)}_{\alpha\gamma}(\nu,\nu)\, B^{*(4)}_{\alpha\beta\beta}(\mu,\mu)\, n_\nu n_\mu \left(\frac{1}{E-\varkappa^2(\bar\omega_\beta+\bar\omega_\gamma)} - \right.$$

$$\left. - \frac{1}{E-\varkappa^2(\bar\omega_\beta-\bar\omega_\gamma)}\right) + B^{*(2)}_{\beta\gamma}(\nu,\nu)\, B^{*(4)}_{\alpha\alpha\beta\gamma}(\mu,\mu)\, n_\nu n_\mu \times$$

$$\times \left(\frac{1}{E-\varkappa^2(\bar\omega_\alpha+\bar\omega_\gamma)} - \frac{1}{E-\varkappa^2(\bar\omega_\alpha-\bar\omega_\gamma)}\right)\Bigg|.$$

Выражение для константы затухания можно представить в виде

$$\Gamma_{\alpha\beta}(\omega_\alpha+\omega_\beta) = \gamma_\alpha + \gamma_\beta + \gamma'_\alpha + \gamma'_\beta + \gamma_{\alpha\beta}. \tag{9}$$

Величины γ'_α и γ'_β связаны с неадиабатичностью:

$$\gamma'_\alpha = \sum_{\gamma}\sum_{\nu,\nu'} |B^{*(2)}_{\alpha\gamma}(\nu,\nu')|^2 \{|n_\nu(1+v_\gamma) - n_{\nu'} v_\gamma|\, \delta(\varepsilon_{\nu'}-\varepsilon_\nu-\varkappa^2(\bar\omega_\alpha-\bar\omega_\gamma)) +$$

$$+ |n_\nu v_\gamma - n_{\nu'}(1+v_\gamma)|\, \delta(\varepsilon_{\nu'}-\varepsilon_\nu-\varkappa^2(\bar\omega_\alpha+\bar\omega_\beta))\} \tag{10}$$

они сколько-нибудь существенны лишь при благоприятном расположении (примесного) электронного уровня.

Величины γ_α, γ_β характеризуют обычный распад фононных состояний из-за ангармоничности ([3, 4]); они определяются постоянными ангармоничности $B^{(3)}$:

$$\gamma_\alpha = \sum_{\gamma,\delta}{}' \sum_{\nu} (B^{*(3)}_{\alpha\gamma\delta}(\nu,\nu)\, n_\nu)^2\, [(1+v_\gamma+v_\delta)\, \delta(\bar\omega_\alpha-\bar\omega_\gamma-\bar\omega_\delta) -$$

$$-(v_\gamma - v_\delta)\, \delta(\bar\omega_\alpha - \bar\omega_\gamma + \bar\omega_\delta)] \tag{11}$$

и соответствуют распаду фонона α на два других ([4]).

Затухание $\gamma_{\alpha\beta}$ по своей природе близко к γ_α, однако оно специфично лишь для составных тонов и отражает противоположный процесс—распад коррелированной пары фононов на один фонон:

$$\gamma_{\alpha\beta} = 2\sum_{\gamma}{}' \sum_{\nu} (B^{*(3)}_{\alpha\beta\gamma}(\nu,\nu)\, n_\nu)^2\, [(1+2v_\gamma+v_\beta-v_\alpha)\, \delta(\bar\omega_\beta-\bar\omega_\alpha+\bar\omega_\gamma) +$$

$$+(1+2v_\gamma+v_\alpha-v_\beta)\, \delta(\bar\omega_\beta-\bar\omega_\alpha-\bar\omega_\gamma) + (1+v_\alpha+v_\beta)\, \delta(\bar\omega_\alpha+\bar\omega_\beta-\bar\omega_\gamma)]. \tag{12}$$

Нетрудно заметить, что затухания γ'_α и γ_α фигурируют в соответствующих формулах для основных тонов в спектре ИК поглощения ([1]).

Таким образом, ширина линии на частоте $\omega_\alpha+\omega_\beta$ в ИК спектре поглощения кристалла складывается из ширин фононных уровней α и β и специфичной „коллективной“ константы затухания $\gamma_{\alpha\beta}$.

Относительная интенсивность полос, отвечающих различным комбинациям частот ω_α и ω_β, определяется коэффициентом $P_{\alpha\beta}$, возникающим в результате суммирования величин $I_{\alpha\beta}(A)$ из (3) в соответствии с формулой (1). Соответствующие выкладки дают

$$\sigma_{\omega_\alpha+\omega_\beta}(\omega) = \text{const}\times$$

$$\times\,\omega\,\frac{\varkappa^4}{\pi}\sum_{\alpha,\beta}\frac{P_{\alpha\beta}\Gamma_{\alpha\beta}(\omega_\alpha+\omega_\beta)}{[\omega-(\bar\omega_\alpha+\bar\omega_\beta)-\varkappa^2 M_{\alpha\beta}(\omega_\alpha+\omega_\beta)]^2+[\varkappa^2\Gamma_{\alpha\beta}(\omega_\alpha+\omega_\beta)]^2}, \tag{13}$$

причем

$$P_{\alpha\beta}=M_{\alpha\beta}^{(2)}\Big\{2\,M_{\alpha\beta}^{(2)}+\sum_{\gamma}{}'(1+v_\alpha+v_\beta)\sum_{\nu}B_{\alpha\beta\gamma}^{*(3)}(\nu,\nu)\,n_\nu\cdot\Big(\frac{1}{\bar\omega_\alpha+\bar\omega_\beta-\bar\omega_\gamma}-$$

$$-\frac{1}{\bar\omega_\alpha+\bar\omega_\beta+\bar\omega_\gamma}\Big)M_\gamma^{(1)}I+2\sum_{\nu}B_{\alpha\gamma}^{*(2)}(\nu,\nu)\,n_\nu\cdot\Big(\frac{1+v_\beta+v_\gamma}{\bar\omega_\alpha-\bar\omega_\beta}+\frac{v_\gamma-v_\beta}{\bar\omega_\alpha+\bar\omega_\gamma}\Big)M_{\beta\gamma}^{(2)}\Big\}. \tag{14}$$

Тривиальные множители, связанные с т. н. „нулевой амплитудой" $\bar{Q}_\alpha^0$ включены, по определению, в коэффициенты разложения $M(b,b^+)$.

Как видно из формулы (14), влияние ангармоничности (многомодовые эффекты) резко возрастает, когда сумма частот $\omega_\alpha+\omega_\beta$ совпадает с одной из частот колебательного спектра. При этом интенсивность обертона или составного тона резко возрастает (этот эффект известен в литературе под названием резонанса Ферми см., например, ([5])). Простой резонанс ($\omega_\alpha\simeq\omega_\beta$), очевидно, в нашем приближении (с точностью до членов $\sim\varkappa^4$) будет существен лишь при наличии неадиабатической связи между нормальными модами.

3. Вычисление коэффициента поглощения на разностной частоте $\omega_\alpha-\omega_\beta$ требует знания функций Грина типа $\langle\langle b_\alpha b_\beta^+|B\rangle\rangle_E$, где B составлено из b, b^+ операторов в соответствии с формулой (2). Структура выражений для этих функций Грина аналогична структуре (3); поэтому для коэффициента поглощения можно записать следующее соотношение:

$$\sigma_{\omega_\alpha-\omega_\beta}(\omega)=\text{const}\cdot\frac{\varkappa^4}{\pi}\sum_{\alpha,\beta}\frac{P_{\alpha\beta+}\;\Gamma_{\alpha\beta}+(\omega_\alpha-\omega_\beta)}{[\omega-(\bar\omega_\alpha-\bar\omega_\beta)-\varkappa^2M_{\alpha\beta}+(\omega_\alpha-\omega_\beta)]^2+[\varkappa^2\Gamma_{\alpha\beta}+(\omega_\alpha-\omega_\beta)]^2} \tag{15}$$

Входящая в эту формулу величина $P_{\alpha\beta+}$ по-прежнему зависит от коэффициентов разложения $M(b,b^+)$*, постоянных ангармоничности, структуры фононного (вибронного) спектра и ангармонических поправок:

$$P_{\alpha\beta+}=M_{\alpha\beta}^{(2)}\Big\{2\,M_{\alpha\beta}^{(2)}+\sum_{\gamma}{}'\Big[\;3\sum_{\nu}B_{\alpha\beta\gamma}^{*(3)}(\nu,\nu)\,n_\nu\,(v_\beta-v_\alpha)\cdot\Big(\frac{1}{\bar\omega_\alpha-\bar\omega_\beta-\bar\omega_\gamma}-$$

$$-\frac{1}{\bar\omega_\alpha-\bar\omega_\beta+\bar\omega_\gamma}\Big)M_\gamma^{(1)}+\sum_{\nu}B_{\alpha\gamma}^{*(2)}(\nu,\nu)\,n_\nu\Big(\frac{1}{\bar\omega_\alpha-\bar\omega_\gamma}-\frac{1}{\bar\omega_\alpha+\bar\omega_\gamma}\Big)\times$$

$$\times(1+v_\beta+v_\gamma)\,M_{\beta\gamma}^{(2)}\Big]\Big\}. \tag{16}$$

Поляризационный оператор $M_{\alpha\beta+}$ имеет структуру аналогичную (5), однако надо заменить $1+v_\alpha+v_\beta$ на $v_\beta-v_\alpha$, изменить знак перед коэффициентами $B_{\beta\beta\gamma\gamma}^{*(4)}$ в (6а), $|B_{\beta\gamma}^{*(2)}|^2$ в (7) и знак перед членами R_β

---

* Отличие от нуля высших (второго и следующих) членов разложения $M(b, b^+)$ в ряд по b, b^+ часто называют электрической ангармоничностью. При учете этих членов обертоны и составные тоны возникают и для гармонически колеблющихся ядер.

в (6б) и (8). В членах S_α формулы (6б) и (8) надо сделать замену ω_α на $-\omega_\alpha$ и E на $-E$, а в членах $S_{\alpha\gamma}$, $T^{(3)}_{\alpha\beta}$ этих формул и в формуле (7)— замену $\bar{\omega}_\beta$ на $-\bar{\omega}_\beta$. В членах R_α формулы (6б) и (8) надо подставить $E+\varkappa^2\bar{\omega}_\beta$ вместо $E-\varkappa^2\bar{\omega}_\beta$.

Что касается затухания, то

$$\Gamma_{\alpha\beta+}(\omega_\alpha-\omega_\beta)=\gamma_\alpha-\gamma_\beta+\gamma'_\alpha-\gamma'_\beta+\gamma_{\alpha\beta+}$$

выражения для γ_α, γ'_α приведены нами выше (см. (10), (11)).

$$\gamma_{\alpha\beta+}=2\sum_{\gamma}{}'\sum_{\nu}(B^{*(3)}_{\alpha\beta\gamma}(\nu,\nu)\ n_\nu)^2\{(v_\beta-v_\alpha)\,[\delta(\bar{\omega}_\alpha-\bar{\omega}_\beta-\bar{\omega}_\gamma)-$$

$$-\delta(\bar{\omega}_\alpha-\bar{\omega}_\beta+\bar{\omega}_\gamma)]+\{v_\alpha+v_\beta-2v_\gamma)\,\delta(\bar{\omega}_\alpha+\bar{\omega}_\beta-\bar{\omega}_\gamma). \qquad (18)$$

Если рассмотреть случай колебаний примесного центра (α и β — моды локальных колебаний) и считать, следовательно $v_\alpha \ll 1$, $v_\beta \ll 1$, то затухания (11) и (18) и выражения для смещений совпадают с соответствующими результатами работы ([3]).

ИОХ Академии наук СССР
ИФИ Академии наук Армянской ССР

Լ. Լ. ԿՐՈՒՇԻՆՍԿԻ, Ֆ. Պ. ՍԱՖԱՐՅԱՆ

Բյուրեղների և բազմատոմ մոլեկուլների բազմապատիկ և բաղադրիչ հաճախականությունների տեսության շուրջը

Օգտագործելով երկժամանակային (ջերմաստիճանային) Գրինի ֆունկցիաների մեթոդը և հիմք ունենալով Բորն-Օպենհեյմերի ճշգրիտ համիլտոնյանը՝ վերլուծած ըստ փոքր X պարամետրի, հաշվված է բյուրեղների և բազմատոմ մոլեկուլների կլանման սպեկտրները բազմապատիկ և բաղադրիչ հաճախականությունների վրա։

Կլանման գործակիցները, այդ հաճախականությունների վրա, տարբեր են 0-ից, շնորհիվ այն բանի, որ ոչ հարմոնիկ և ոչ ադիաբատիկ գործակիցների ներկայությունը սիստեմի համիլտոնիանի մեջ, խախտվում են հարմոնիկ օսցիլյատորի ջոկման կանոնները։

Ստացված և ուսումնասիրված է այդ կլանման գծերի սպեկտրալ բնութագրերը (ինտենսիվությունը, մաքսիմումի դիրքը, գծի լայնությունը)։ Ցույց է տրված ոչ ադիաբատիկության և ոչ-հարմոնիկության ազդեցությունը այդ բնութագրերի վրա։

ЛИТЕРАТУРА—ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

[1] *Л. Л. Крушинский, Ф. П. Сафарян*, ДАН АрмССР т. 48, № 1 (1969). [2] *В. Л. Бонч-Бруевич, С. В. Тябликов*, Метод функций Грина в статистической механике М., 1961. [3] *М. А. Кривоглаз, И. П. Пинкевич*, Опт. и спектр., 23, 571 (1967). [4] *P. Kwok, P. Miller*. Phys. Rev. 146, 592 (1966). [5] *Г. Герцберг*, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, стр. 234. М., 1949.