

УДК 535.33

© 1992

## ТЕОРИЯ СПИН-РЕШЕТОЧНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ТРИПЛЕТНО ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЯХ ПРИМЕСНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ, ОСНОВАННАЯ НА МОДУЛЯЦИИ ТЕНЗОРА ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫМИ КОЛЕБАНИЯМИ ЯДЕР

В. А. Андреев, Ю. И. Прилуцкий

Построена теория спин-решеточной релаксации (СРР), основанная на модуляции тензора тонкой структуры, возникающей из-за примешивания колебательных движений ядер молекул к поступательным движениям молекул при акустических колебаниях решетки. Установлена связь между константами спин-фононного взаимодействия для прямых процессов первого порядка, позволяющая идентифицировать механизм СРР путем сравнения между собой значений времен релаксации при различной ориентации магнитного поля и различной температуре. С использованием методов молекулярных орбиталей и атом—атом потенциалов проведен конкретный расчет угловой, полевой и температурной зависимостей скоростей СРР для изотопической примеси в кристалле дейтеронафталина.

В органических молекулярных кристаллах при трансляционных движениях молекул в акустических колебаниях происходят повороты молекул и внутримолекулярные смещения ядер из положения равновесия. Связь поступательных и вращательных движений и наличие анизотропных спин-спиновых взаимодействий приводит к известному СПВ-механизму спин-решеточной релаксации (СРР) [1]. Ядерные смещения также могут индуцировать СРР, поскольку они приводят к изменению внутримолекулярных распределений электронной плотности и модулируют компоненты тензора тонкой структуры. На этот факт указывалось в экспериментальных исследованиях [2-6]. Однако теоретического исследования данного механизма СРР проведено не было.

В настоящей работе построена теория вышеуказанного механизма спин-фононной связи и в ее рамках подробно рассмотрены прямые однофононные процессы СРР. С использованием методов молекулярных орбиталей [7-11] и атом—атом потенциалов [12, 13] проведен конкретный расчет констант спин-фононной связи, а также угловой, полевой и температурной зависимостей скоростей СРР для изотопической примеси в кристалле дейтеронафталина.

Исходным пунктом нашего расчета является то, что тонкие структуры спектров ЭПР триплетно возбужденных органических молекул определяется диполь-дипольным взаимодействием магнитных моментов и зависит от распределения электронной плотности. Соответствующий спин-гамильтониан имеет вид [14]

$$H_S = H_Z + H_{FS}, \quad (1)$$

где оператор

$$H_Z = g\beta BS \quad (2)$$

описывает зеемановское взаимодействие суммарного спина электронов триплетно возбужденной примесной молекулы ( $S = 1$ ) со стационарным магнитным полем  $B$ ;  $g$  — фактор спектроскопического расщепления;  $\beta$  — магнетон Бора,

$$H_{FS} = \sum_{\mu', \nu'} D_{\mu', \nu'} S_{\mu'} S_{\nu'} \quad (3)$$

— оператор взаимодействия, описывающий тонкие структуры, выраженный через компоненты электронного спина  $S_{\mu'}$  и компоненты тензора тонкой структуры  $D_{\mu', \nu'}$ .

Изменение констант тонкой структуры  $\delta D_{\mu', \nu'}$  по ядерным смещениям  $\delta R_{p\mu}$  в первом приближении определяется формулой

$$\delta D_{\mu', \nu'} = 2Z_{\text{эф}} \langle g\beta e \rangle^2 \sum_{\mu} \sum_p \sum_{j \neq i} \frac{\left\langle j \left| \frac{R_{p1\mu}}{R_{p1}^3} \right| i \right\rangle}{F_i - F_j} \langle j | d_{\mu', \nu'} | i \rangle \delta R_{p\mu}, \quad (4)$$

в которой  $Z_{\text{эф}}$  — эффективный заряд ядра,  $R_{p1} = |\mathbf{R}_p - \mathbf{r}_1|$ , где  $\mathbf{R}_p$  и  $\mathbf{r}_1$  — соответственно радиусы-векторы  $p$ -го ядра и первого  $\pi$ -электрона,

$$d_{\mu', \nu'} = \frac{r_{12}^2 \delta_{\mu', \nu'} - 3x_{\mu'}^{12} x_{\nu'}^{12}}{r_{12}^5}, \quad (5)$$

$\mu', \nu', \mu$  нумеруют молекулярные оси  $X, Y, Z$ . Появление коэффициента 2 в формуле (4) связано с одинаковым вкладом от двух  $\pi$ -валентных электронов.

Соответствующее спин-фононное взаимодействие можно представить в виде

$$\delta H_{FS} = \sum_p \sum_{\mu, M} T_M^2 \Pi_{p\mu}^M \delta R_{p\mu}(t), \quad (6)$$

где  $T_M^2$  — поляризационные операторы [15], записанные в системе координат с осью  $Z$ , направленной вдоль вектора  $B$ .

Наличие центра симметрии у рассматриваемой нами системы приводит к следующим ненулевым значениям констант  $\Pi_{p\mu}^M$ :

$$\Pi_{p\mu}^{\mp 2} = Z_{\text{эф}} \langle g\beta e \rangle^2 \sum_p \sum_{j \neq i} \frac{\left\langle j \left| \frac{R_{p1\mu}}{R_{p1}^3} \right| i \right\rangle}{F_i - F_j} \langle j | d_{XX} - d_{YY} | i \rangle, \quad (7)$$

$$\Pi_{p\mu}^0 = (6)^{1/2} Z_{\text{эф}} \langle g\beta e \rangle^2 \sum_p \sum_{j \neq i} \frac{\left\langle j \left| \frac{R_{p1\mu}}{R_{p1}^3} \right| i \right\rangle}{F_i - F_j} \langle j | d_{ZZ} | i \rangle. \quad (8)$$

Смещение ядер в поле акустической волны описывается выражением

$$\delta R_{p\mu}(t) = \sum_{tj} \left( \frac{\hbar}{2NM_p\omega_{tj}} \right)^{1/2} e_{p\mu}(fj) [q_{tj}^+ \exp(i\omega_{tj}t) + \text{э. с.}] \quad (9)$$

Здесь  $N$  — число элементарных ячеек в кристалле;  $M_p$  — масса  $p$ -го ядра молекулы;  $e_{p\mu}(fj)$  —  $\mu$ -я компонента амплитуды смещения  $p$ -го ядра молекулы;  $q_{tj}^+$  — оператор рождения фонона  $j$ -й акустической ветви;  $f$  — фоновый волновой вектор;  $\omega_{tj}$  — частота колебания, определяемая законом дисперсии

$$\omega_{tj} = \left[ \sum_{\mu} f_{\mu}^2 v_{\mu,tj}^2 \right]^{1/2}, \quad (10)$$

в котором  $v_{\mu,tj}$  —  $\mu$ -я компонента фазовой скорости.

В высокопольном приближении вероятность перехода СРР между уровнями с проекцией спина  $\sigma, \sigma' = 0, \pm 1$  выражается формулой

$$W_{\sigma\sigma'} = \frac{|\sigma - \sigma'|}{2\hbar^2} \sum_{p,p'} \sum_{\mu,\nu} I_{\mu\nu}^{pp'}(\omega_{\sigma\sigma'}) A_{p\mu}^{\sigma-\sigma'} \bar{A}_{p'\nu}^{\sigma-\sigma'}, \quad (11)$$

где  $I_{\mu\nu}^{pp'}(\omega)$  — корреляционная функция, определяемая соотношением

$$I_{\mu\nu}^{pp'}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \delta R_{p\mu}(t) \delta R_{p'\nu}(0) \rangle_T \exp(i\omega t) dt. \quad (12)$$

Символ  $\langle \dots \rangle_T$  означает усреднение по равновесному распределению фононов,

$$A_{p\mu}^M = \sum_{\gamma} D_{M\gamma}^2 \Pi_{p\mu}^{\gamma}, \quad (13)$$

$D_{M\gamma}^2$  — функции Вигнера [15], описывающие ориентацию вектора индукции внешнего магнитного поля по отношению к равновесному положению молекулярных осей.

Основная трудность при расчете скорости СРР по формуле (11) заключается в вычислении величин  $\Pi_{p\mu}^M$  из соотношений (7)–(8) (их расчет на основе квантовохимических методов приведен в Приложении 1), а также корреляционных функций (12) из микротeorии. При этом необходимы точные данные о константах, характеризующих динамику решетки реального кристалла с учетом влияния примесной молекулы. Однако при частотах, много меньших предельной частоты акустических фононов, эффекты примесной молекулы незначительны [16] и оправдано использование данных по динамике решетки идеального кристалла. Исходя из этого, для функции  $I_{\mu\nu}^{pp'}(\omega)$  получаем приближенное выражение

$$I_{\mu\nu}^{pp'}(\omega) = \frac{\hbar V_0}{2\pi} T_{\mu\nu}^{pp'} \omega^5 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \right]^{-1}, \quad (14)$$

где  $V_0$  — объем элементарной ячейки кристалла, а

$$T_{\mu\nu}^{pp'} = (M_p M_{p'})^{-1/2} \sum_j \langle e_{p\mu}(fj) e_{p'\nu}(fj) f^{-4} v_{tj}^{-7} \rangle_t. \quad (15)$$

Усреднение  $\langle \dots \rangle_t$  проводится по ориентациям волнового вектора  $f$ .

В настоящей работе значения  $T_{\mu\nu}^{pp'}$  найдены из уравнений динамики решетки в длинноволновом пределе ( $f \rightarrow 0$ ), когда связь поступательных движений молекул и внутримолекулярных колебаний может быть учтена по теории возмущений. Это дало возможность установить связь величин  $T_{\mu\nu}^{pp'}$  с элементами динамической матрицы кристалла  $V_m^q$ , описывающими взаимодействие колебательных и трансляционных степеней свободы молекулы

$$T_{\mu\nu}^{pp'} = \frac{1}{4} (M_p M_{p'})^{-1/2} \sum_{m,k} \frac{L_{\mu m}^p L_{\nu k}^{p'}}{\omega_{0m}^2 \omega_{0k}^2} \sum_j \langle V_m^q(n) V_k^q(n) v_j^{-7}(n) \rangle_n \quad (16)$$

(вывод формулы (16) по теории возмущений приведен в Приложении 2).

Для случая молекулы нафталина в кристалле дейтеронафталина величины  $T_{\mu\nu}^{pp'}$  рассчитаны на ЭВМ с использованием метода атом—атом потенциалов и данных расчетов динамики молекулярных кристаллов [17]. При этом также необходимо было вычислить спектр плоскостных внутримолекулярных колебаний молекулы дейтеронафталина. Полученные значения частот согласуются с данными других авторов [18, 19].

Наличие центра симметрии в молекуле нафталина приводит к тому, что отличными от нуля будут только диагональные элементы матрицы  $T_{\mu\nu}^{pp'}$ . Численный расчет показал, что доминирующим является  $T_{XX}^{pp'}$ , где  $X$  соответствует длинной оси молекулы нафталина (остальные элементы на 2—3 порядка меньше). Кроме того, анализируя вклады разных слагаемых формулы (16), можно установить, что основной вклад в  $T_{XX}^{pp'}$  дает только одна акустическая ветвь, вектор поляризации которой направлен вдоль кристаллической оси  $b$  ( $b \parallel C_2$ ). Исходя из этого получены следующие формулы вероятностей СРР для прямых процессов первого порядка:

$$W_{10} = a\omega^5 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \right]^{-1} \sin^2 2\varphi, \quad (17)$$

$$W_{1-1} = b(2\omega)^5 \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{kT}\right) \right]^{-1} (1 + \sin^2 \varphi - 0.5 \sin^4 \varphi), \quad (18)$$

где  $\varphi$  — угол между вектором индукции магнитного поля  $B$  и длинной осью молекулы,  $\omega$  — ларморовская частота. Для изотопической примеси в кристалле дейтеронафталина параметры  $a = 3.5 \cdot 10^{-59} c^4$  и  $b = 1.1 \cdot 10^{-61} c^4$ .

Как видно из формул (17)—(18), вероятности СРР для однофононных процессов имеют различную угловую зависимость. Это позволяет исследовать релаксационные процессы селективным образом. Так, например, при  $\varphi = 0$  отличны от нуля только вероятности переходов  $W_{1-1}$ .

Значения вероятностей релаксационных переходов  $W_{1-1}$  ( $c^{-1}$ ) для прямых процессов первого порядка в различных областях температур, магнитных полей при  $\varphi = 0$  приведены в таблице. Расчеты показывают, что для рассматриваемой системы при  $B < 10$  Тл вклад данного механизма в СРР мал по сравнению с вкладом СПВ-механизма. Однако при более высоких магнитных полях его вклад становится существенным и может стать причиной аномальной полевой зависимости времен СРР [20].

В рассматриваемом нами механизме СРР выражения для скоростей релаксационных переходов зависят от одних и тех же параметров  $T_{\mu\nu}^{pp'}$ , определяемых

T, К	B, Тл		
	1	5	10
1	$0.7 \cdot 10^{-3}$	1.9	$0.6 \cdot 10^2$
4.2	$1.3 \cdot 10^{-3}$	2	$0.6 \cdot 10^2$
10	$2.6 \cdot 10^{-3}$	2.5	$0.7 \cdot 10^2$
20	$4.8 \cdot 10^{-3}$	3.9	$0.8 \cdot 10^2$

динамикой решетки. Сопоставление значений  $T_{\mu\nu}^{pp'}$ , которые получены подгонкой к экспериментальным данным при различных температурах, позволило бы идентифицировать данный механизм СРР, а найденные при этом значения  $T_{\mu\nu}^{pp'}$  можно было бы использовать для уточнения значений параметров, характеризующих динамику решетки.

#### ПРИЛОЖЕНИЕ 1

При вычислении величин  $\Pi_{p\mu}^M$  по формулам (7), (8) возникает задача расчета следующих матричных элементов:

$$\left\langle j \left| \frac{R_{p1\mu}}{R_{p1}^3} \right| i \right\rangle, \quad (\text{П1.1})$$

$$\langle j | d_{ZZ} | i \rangle = \left\langle j \left| \frac{r_{12}^2 - 3z_{12}^2}{r_{12}^5} \right| i \right\rangle = \langle j | D | i \rangle,$$

$$\langle j | d_{XX} - d_{YY} | i \rangle = 3 \left\langle j \left| \frac{y_{12}^2 - x_{12}^2}{r_{12}^5} \right| i \right\rangle = 3 \langle j | E | i \rangle. \quad (\text{П1.2})$$

Запишем пространственную часть волновой функции нижайшего триплетного состояния молекулы нафталина ( ${}^3B_{2u}^+$ ) с учетом конфигурационного взаимодействия (КВ)

$$\langle j | = \left( \frac{1}{2} \right)^{-1/2} \sum_{k=1} A_{ki}^j [\varphi_k(1) \varphi_l(2) - \varphi_l(1) \varphi_k(2)], \quad (\text{П1.3})$$

где  $\varphi_k$  — молекулярная орбиталь (МО). Представим каждую МО в виде линейной комбинации атомных орбиталей (АО) (схема ЛКАО МО)

$$\varphi_k(i) = \sum_s c_{sk} \chi_s(i). \quad (\text{П1.4})$$

В качестве базисных АО выбираем  $2p_z$  — АО вида (она лежит в плоскости, перпендикулярной к плоскости молекулы XY)

$$\chi_s(1) = \left( \frac{128\alpha^5}{\pi^3} \right)^{1/4} z_{si} \exp(-\alpha r_{si}^2), \quad (\text{П1.5})$$

где  $\alpha = 0.403a_0^{-2}$ ,  $a_0$  — боровский радиус.

Матричный элемент (П1.1) после подстановки в него соотношений (П1.3—П1.4) сводится к одноцентровому интегралу и легко вычисляется

$$\left\langle j \left| \frac{R_{p1\mu}}{R_{p1}^3} \right| i \right\rangle = \frac{1}{2} \sum_{s \neq p, k_1 \neq l_1} \sum_{k_1, l_1} A_{k_1, l_1}^j \left[ \sum_{k_1} c_{sk_1} (A_{k_1, l_1}^i c_{sk} - A_{k_1, l_1}^i c_{s, l_1}) + \sum_{l_1} c_{s, l_1} (A_{k_1, l_1}^i c_{s, l_1} - A_{k_1, l_1}^i c_{sk_1}) \right] \frac{R_{ps\mu}}{R_{ps}^3}, \quad (\text{П1.6})$$

где  $R_{ps} = |R_p - R_s|$  — расстояние между  $p$ -м и  $s$ -м ядрами атомов углерода.

Принимая во внимание соотношения (П1.3—П1.5) и сохраняя только двухцентровые интегралы, получаем приближенные выражения для матричных элементов (П1.2)

$$\left\langle j \left| \frac{D}{E} \right| i \right\rangle = \sum_{k \neq l, k' \neq l'} \sum_{k', l'} A_{k, l}^j A_{k', l'}^i \sum_{s_1 < s'_1} (c_{s_1 k} c_{s'_1 l'} - c_{s_1 l'} c_{s'_1 k}) \times (c_{s_1 k'} c_{s'_1 l'} - c_{s_1 l'} c_{s'_1 k'}) \begin{pmatrix} D_{s_1 s'_1} \\ E_{s_1 s'_1} \cos 2\theta_{s_1 s'_1} \end{pmatrix}. \quad (\text{П1.7})$$

Здесь  $\theta_{s_1 s'_1}$  — угол между  $Y$ -осью молекулы и линией, соединяющей центры  $s_1$  и  $s'_1$  — АО (т. е. различные углеродные атомы), и

$$\begin{pmatrix} D_{s_1 s'_1} \\ E_{s_1 s'_1} \end{pmatrix} = \left\langle \chi_{s_1}(1) \chi_{s'_1}(2) - \chi_{s'_1}(1) \chi_{s_1}(2) \left| \frac{D}{E} \right| \chi_{s_1}(1) \chi_{s'_1}(2) \right\rangle. \quad (\text{П1.8})$$

Матричные элементы (П1.8) можно оценить по следующим аналитическим формулам [8-10]:

$$\begin{aligned} & \left\langle \chi_{s_1}(1) \chi_{s_2}(2) - \chi_{s_2}(1) \chi_{s_1}(2) \left| \frac{D}{E} \right| \chi_{s_1}(1) \chi_{s_2}(2) \right\rangle = \\ & = (a_0 R)^{-3} \left[ P(r_0) \begin{pmatrix} 1 - 9r_0^{-2} + \frac{225}{4} r_0^{-4} \\ 1 - 5r_0^{-2} + \frac{105}{4} r_0^{-4} \end{pmatrix} - Q(r_0) \times \right. \\ & \quad \left. \times \begin{pmatrix} \frac{225}{2} r_0^{-3} + \frac{39}{2} r_0^{-1} + \frac{7}{2} r_0 + \frac{113}{210} r_0^3 \\ \frac{105}{2} r_0^{-3} + \frac{15}{2} r_0^{-1} + \frac{13}{6} r_0 + \frac{1}{2} r_0^3 \end{pmatrix} \right], \quad (\text{П1.9}) \end{aligned}$$

причем

$$P(r_0) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \int_{-r_0}^{r_0} \exp\left(-\frac{t^2}{2}\right) dt,$$

$$Q(r_0) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{r_0^2}{2}\right). \quad (\text{П1.10})$$

Таким образом, величины  $D$  и  $E$  являются функциями приведенного расстояния  $r_0 = 2\alpha R^2$  ( $R$  — расстояние между центрами двух углеродных атомов). Необходимые при расчетах констант  $\Pi_{p\mu}^M$  коэффициенты КВ  $A_{kl}^j$ , коэффициенты разложения МО по АО  $c_{sk}$ , а также энергии МО  $E_j$  приведены в работе [7].

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Рассмотрим кристалл, в элементарной ячейке которого находятся две молекулы и который обладает следующими элементами симметрии: осью симметрии второго порядка  $C_2$  и центром симметрии. Представим амплитудный вектор смещений молекул кристалла в виде вектор-столбца, в котором выделены трансляционная  $e^t$  и колебательная  $e^q$  компоненты, и запишем уравнения движения решетки в форме

$$\begin{pmatrix} \hat{T} & \hat{V} \\ \hat{V}^* & \hat{Q} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^t \\ e^q \end{pmatrix} = \omega^2 \begin{pmatrix} e^t \\ e^q \end{pmatrix}, \quad (\text{П2.1})$$

где  $\hat{T}$ ,  $\hat{Q}$  и  $\hat{V}$  — блоки элементов динамической матрицы, описывающие упругие взаимодействия при поступательных и колебательных движениях молекул, а также их связь.

Наличие указанных элементов симметрии кристалла приводит к тому, что его динамическая матрица в длинноволновом пределе ( $f \rightarrow 0$ ) обладает следующими свойствами:

$$\hat{T}(f) = \hat{T}(0) + o(f^2),$$

$$\hat{Q}(f) = \hat{Q}(0) + o(f^2),$$

$$\hat{V}(f) = \hat{V}(0) + o(f^2). \quad (\text{П2.2})$$

Принимая во внимание соотношения (П2.2), при  $f = 0$  из уравнения движения решетки (П2.1) находим предельные амплитудные векторы и соответствующие им частоты, описывающие чистые трансляции ( $e_0^t = e_{\text{opt}, \alpha}^{t0}$ ,  $\omega = \omega_0$  opt,  $\alpha \neq 0$ ) и чистые колебания ( $e_0^q = e_{\text{vib}, m}^{q0}$ ,  $\omega = \omega_0$  vib,  $m \neq 0$ ). При этом три вектора  $e_0^t = e_{\text{ak}, \alpha}^{t0}$ , соответствующие трижды вырожденному собственному значению  $\omega = 0$ , можно выбрать направленными вдоль кристаллических осей.

При  $f \neq 0$  связь поступательных и колебательных движений приводит к тому, что акустические колебания имеют как трансляционную компоненту, так и компоненту, обусловленную внутренними модами молекулы. Используя предельные векторы и частоты в качестве нулевого приближения и учитывая соотношения (П2.1—П2.2), можно найти эти компоненты по теории возмущений. При этом в области линейной дисперсии их трансляционные компоненты не содержат примеси предельных оптических фононов и определяются уравнением

$$\left( \hat{\Lambda}(\mathbf{n}) - v_j^2(\mathbf{n}) \right) e'_{\text{ak}}(\mathbf{n}j) = 0, \quad (\text{П2.3})$$

в котором  $v_j(\mathbf{n})$  — фазовая скорость фонона  $j$ -й ветви, распространяющегося вдоль вектора  $\mathbf{n} = \mathbf{f}/|\mathbf{f}|$ , определяемая из условия обращения в нуль детерминанта уравнения (П2.3), а

$$\hat{\Lambda}(\mathbf{n}) = \frac{\partial^2}{\partial f^2} \left( \hat{T}(\mathbf{f}) \right) \Big|_{\mathbf{f} \rightarrow 0}. \quad (\text{П2.4})$$

Колебательная компонента амплитудного вектора этого фонона имеет вид

$$e'_{\text{ak}}(\mathbf{n}j) = \sum_m e_{\text{vib } m}^{q0} \frac{\left( e_{\text{vib } m}^{q0}, \hat{V}(\mathbf{f}) e'_{\text{ak}}(\mathbf{n}j) \right)}{\omega_{\text{vib } m}^2}. \quad (\text{П2.5})$$

Обозначив  $L_{\mu m}^p$  матрицу перехода от нормальных колебательных координат к прямоугольным декартовым координатам  $p$ -го ядра молекулы и

$$v_m^{qt}(\mathbf{n}j) = \frac{\partial^2}{\partial f^2} \left( e_{\text{vib } m}^{q0}, \hat{V}(\mathbf{f}) e'_{\text{ak}}(\mathbf{n}j) \right) \Big|_{\mathbf{f} \rightarrow 0}, \quad (\text{П2.6})$$

получим выражение для  $\mu$ -й компоненты амплитуды смещения  $p$ -го ядра молекулы под действием акустического колебания

$$e_{p\mu}(fj) = - \frac{f}{2} \sum_m L_{\mu m}^p v_m^{qt}(\mathbf{n}j) \omega_{\text{vib } m}^{-2}. \quad (\text{П2.7})$$

Подставляя данное выражение в (15), приходим к искомой формуле (16).

#### Список литературы

- [1] Андреев В. А., Сугаков В. И. // Физика молекулярных кристаллов. Киев: Наукова думка, 1986. С. 61—70.
- [2] Fisher P. H. H., Guzzo A. V., Denison A. B. // Mol. Phys. 1969. V. 17. N 3. P. 297—304.
- [3] Sims L. J., Guzzo A. V., Denison A. B. // Chem. Phys. Lett. 1970. V. 5. N 6. P. 370—372.
- [4] Mariani J., Kite T. M., Korb J. P., Gille X. // Mol. Phys. 1978. V. 36. N 5. P. 1261—1299.
- [5] Lutz D. R., Nelson K. A., Olson R. W., Fayer M. D. // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. N 9. P. 4319—4321.
- [6] Vollmann W. // Chem. Phys. 1979. V. 37. N 2. P. 239—250.
- [7] Pariser R. // J. Chem. Phys. 1956. V. 24. N 2. P. 250—267.
- [8] Gouterman M., Moffitt W. // J. Chem. Phys. 1959. V. 30. N 4. P. 1107—1108.
- [9] Boorstein S. A., Gouterman M. // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. N 10. P. 2443—2452, 2749—2756.
- [10] Chiu Y. // J. Chem. Phys. 1963. V. 39. N 10. P. 2736—2748.
- [11] Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей. М.: Мир, 1983. С. 461.
- [12] Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. С. 424.
- [13] Калифано С. // Колебательная спектроскопия. Современные воззрения. Тенденция развития. М.: Мир, 1981. С. 320—340.
- [14] Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. М.: Мир, 1972. С. 448.
- [15] Варшолович Д. А., Москалев А. Н., Херсонский В. К. Квантовая теория углового момента. Л.: Наука, 1975. С. 439.
- [16] Sugakov V. I., Shtepa Yu. D. // Phys. Stat. Sol. B. 1983. V. 116. N 2. P. 633—638.

- [17] Bokhenkov E. L., Rodina E. M., Sheka E. F., Natkaniec I. // Phys. Stat. Sol. B. 1978. V. 85. N 1. P. 331—342.
- [18] Scherer J. R. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. N 12. P. 3308—3321.
- [19] Крайнов Е. П. // Опт. и спектр. 1964. Т. 16. № 5. С. 763—767.
- [20] Делюков А. А., Климушева Г. В., Трипачко Н. А. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 7. С. 2143—2147.

Киевский государственный университет  
им. Т. Г. Шевченко

Поступило в Редакцию  
26 февраля 1992 г.

---