

УДК 538.913
 © 1990

СВЯЗАННЫЕ ЧЕТЫРЕХФОНОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТИПА «БИФОНОННОЙ МОЛЕКУЛЫ» (КВАРТАФОНОНЫ)

В. М. Агранович, О. А. Дубовский, А. В. Орлов

Исследован спектр ангармонических оптических колебаний (например, атома водорода в гидридах металлов, радикалов в ионных кристаллах и т. д.) в области четвертого обертона. Показано, что вследствие ангармонизма колебаний взаимодействие фононов в 1-, 2-, 3-мерных кристаллах приводит к образованию связанных четырехфононных комплексов — квартафононов — в основном и возбужденном состояниях. Определено положение термов этих связанных комплексов относительно полос диссоциированных четырехфононных состояний в спектре колебаний. Изолированный край полосы диссоциированных состояний свободный бифонон+свободный бифонон. Физический смысл возбужденного состояния этого типа определяется из вида найденной волновой функции: при сильном ангармонизме он отвечает локализации двух связанных пар фононов (квазибифононов) на ближайших узлах решетки, но не на одном и том же узле, поскольку в этом последнем случае волновая функция тождественно равна нулю. Для таких связанных состояний типа «бифононной молекулы» найдена зависимость термов и волновых функций от константы ангармонизма. Развита теория квартафононов и ранее развитые теории бифононов и трифононов могут быть использованы для расшифровки экспериментально наблюдаемой тонкой структуры спектров многофононных колебаний в области 2-го, 3-го, 4-го обертонов и выше, где эти комплексы могут проявляться в различных комбинациях.

Во многих кристаллах (например, в гидридах металлов, в ионных и молекулярных кристаллах) ангармонизм колебаний кристаллической решетки приводит к образованию связанных многофононных комплексов из двух, трех и более оптических фононов. Таким связанным многофононным состояниям в наблюдаемых спектрах рассеяния нейтронов, фотонов и электронов отвечают отдельные линии или полосы, расположенные вне континуума частот несвязанных диссоциированных многофононных состояний. Обзоры как теоретических, так и экспериментальных исследований бифононных и трифононных колебаний в этой области можно найти в [1-3]. Однако последние экспериментальные исследования многофононных колебаний, например водорода и дейтерия в металлах, методами нейтронной, электронной и оптической спектроскопии [4-8] делают актуальным дальнейшее изучение тонкой структуры спектров многофононных колебаний.

Напомним, что при достаточно сильном ангармонизме в области второго тона оптических колебаний (например, в молекулярных кристаллах с одной молекулой в элементарной ячейке) существует только одна зона бифононов (с энергией $E \approx 2E_0 - 2A$, где E_0 — энергия кванта оптических колебаний изолированной молекулы, A — энергия ангармонического взаимодействия одночастичных возбуждений). В то же время, как показано в [9], связанные трехфононные комплексы (трифононы) даже в такого рода простейших кристаллах могут уже существовать как в основном состоянии ($E \approx 3E_0 - 6A$), так и в возбужденных состояниях ($E \approx 3E_0 - 2A$). Хотя мультимодовый спектр связанных трехфононных колебаний типа найденных в [9], по-видимому, наблюдался в кристалле NH_4Br методом

рассеяния медленных нейтронов [7], дальнейшие экспериментальные исследования в этом направлении являются весьма актуальными.

Существенно, что экспериментальные исследования уже давно не ограничиваются областью 2-го и 3-го тона. Например, в [8] методом рассеяния медленных нейтронов в гидридах ванадия, ниобия, титана и тантала наблюдались обертоны колебаний водорода 2-го, 3-го, 4-го и 5-го порядков. В [8] методом рассеяния медленных нейтронов в гидриде ванадия $\beta\text{-V}_2\text{H}$ наблюдались обертоны колебаний водорода вплоть до 14-го порядка. Поэтому становится оправданным дальнейший детальный анализ спектров многофононных комплексов более высокого порядка, более сложных, чем те, которые были изучены ранее в [1-3, 9].

В настоящей работе с использованием ранее развитой нами теории [1-3, 9] изучен спектр четырехфононных состояний. Показано, что связанные четырехфононные комплексы существуют как в основном состоянии с энергией $E \simeq 4E_0 - 12A$ (при сильном ангармонизме), так и в возбужденном состоянии с энергией $E \simeq 4E_0 - 4A$. Изолированный терм связанного возбужденного четырехфононного комплекса расположен вблизи высокочастотного края полосы диссоциированных состояний свободный бифонон + свободный бифонон. Найдена зависимость энергии возбужденного комплекса от константы ангармонизма A . Физический смысл возбужденных состояний этого типа определяется из вида найденных волновых функций: при сильном ангармонизме ($A > T$, где T — полуширина однофононной зоны) он отвечает локализации двух связанных пар оптических фононов четырехфононного комплекса на ближайших узлах решетки, но не на одном и том же узле (в этом случае волновая функция равна нулю). Таким образом, указанное состояние имеет структуру «бифононной молекулы» (БФМ). Изучен спектр связанных четырехфононных комплексов типа БФМ в одномерных, двумерных и трехмерных кристаллах (на принципиальную возможность существования состояний типа БФМ в одномерных кристаллах указывалось в [10]).

Расчеты в этой сложной задаче уже не трех, а четырех тел — четырех элементарных возбуждений в кристалле — проводились одновременно в двух направлениях: аналитически там, где это в пределах возможности теории — при сильном ангармонизме колебаний ($A > T$), и численно, с решением на ЭВМ полученного ниже основного уравнения во всем интервале значений константы ангармонизма A , в том числе и при $A \simeq T$. Аналитические и численные расчеты удовлетворительно согласуются, дают представление о всем спектре четырехфононных колебаний в ангармонических кристаллах, включающем термы связанных возбужденных четырехфононных комплексов типа БФМ. Эти расчеты могут быть использованы для расшифровки экспериментально наблюдаемой тонкой структуры спектров многофононных колебаний в области до 4-го обертона и выше.

1. Общая схема расчетов

При учете внутримолекулярного ангармонизма 3-го, 4-го порядка модельный гамильтониан \hat{H} молекулярного кристалла в представлении второго квантования имеет следующий вид [1-3]:

$$\hat{H} = \sum_n E_0 \hat{B}_n^+ \hat{B}_n + \sum_{n \neq m} V_{nm} \hat{B}_n^+ \hat{B}_m - A \sum_n (\hat{B}_n^+)^2 (\hat{B}_n)^2, \quad (1)$$

где E_0 — квант энергии собственных колебаний изолированной молекулы; \hat{B}_n^+ , \hat{B}_n — Бозе-операторы рождения, уничтожения колебательных возбуждений в узле n ; V_{nm} — энергия межмолекулярного взаимодействия, определяющая перенос возбуждения; $A > 0$ — константа ангармонизма, определяющая взаимодействие возбуждений (учет трехчастичного взаимодействия см. в [3]).

Решение уравнения Шредингера $\hat{H} |4\rangle = E |4\rangle$ для четырехфононных состояний $|4\rangle$ с энергией E ищется в виде

$$|4\rangle = \sum_{nmpq} \Psi_{nmpq} \hat{B}_n^+ \hat{B}_m^+ \hat{B}_p^+ \hat{B}_q^+ |0\rangle. \quad (2)$$

Подстановка (2) в уравнение Шредингера с использованием коммутационных соотношений для Бозе-операторов \hat{B}_n^+ , \hat{B}_n позволяет сформулировать следующую систему уравнений для функций Ψ_{nmpq} :

$$\begin{aligned} & [E - 4E_0 + 2A (\delta_{nm} + \delta_{mp} + \delta_{pq} + \delta_{np} + \delta_{mq} + \delta_{nq})] \Psi_{nmpq} = \\ & = \sum_t (V_{nt} \Psi_{tmprq} + V_{mt} \Psi_{ntprq} + V_{pt} \Psi_{nmtq} + V_{qt} \Psi_{nmpqt}). \end{aligned} \quad (3)$$

Перейдем в (3) к Фурье-представлению для функций Ψ_{nmpq}

$$\Psi_{nmpq} = \sum_{k_1, k_2, k_3, k_4} \tilde{\Psi}_{k_1, k_2, k_3, k_4} \exp [i (k_1 n + k_2 m + k_3 p + k_4 q)]. \quad (4)$$

В результате получаем следующую систему уравнений для $\tilde{\Psi}_{k_1, k_2, k_3, k_4}$:

$$\begin{aligned} & \tilde{\Psi}_{k_1, k_2, k_3, k_4} + 2AG_{k_1, k_2, k_3, k_4}(E) \frac{1}{N} \sum_q (\tilde{\Psi}_{k_1+q, k_2-q, k_3, k_4} + \tilde{\Psi}_{k_1+q, k_2, k_3-q, k_4} + \\ & + \tilde{\Psi}_{k_1+q, k_2, k_3, k_4-q} + \tilde{\Psi}_{k_1, k_2+q, k_3-q, k_4} + \tilde{\Psi}_{k_1, k_2+q, k_3, k_4-q} + \tilde{\Psi}_{k_1, k_2, k_3+q, k_4-q}) = 0, \end{aligned} \quad (5)$$

где функция Грина $G_{k_1, k_2, k_3, k_4}(E)$ связана с энергией однофононных колебаний E_k соотношением

$$\begin{aligned} G_{k_1, k_2, k_3, k_4}(E) &= (E - E_{k_1} - E_{k_2} - E_{k_3} - E_{k_4})^{-1}, \\ E_k &= E_0 + \sum_{n(\neq m)} V_{nm} \exp [ik(n-m)], \end{aligned} \quad (6)$$

N — число молекул в основном объеме.

Как это видно из уравнения (5), состояния кристалла с четырьмя фононами вследствие трансляционной инвариантности классифицируются по полному волновому вектору $\mathbf{K} = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_4$. В дальнейшем величина \mathbf{K} считается фиксированной.

Из (5) следует, что для нахождения волновых функций $\tilde{\Psi}_{k_1, k_2, k_3, k_4}$ необходимо знать их линейные суперпозиции

$$S_{k_1, k_2} = \sum_{k_3} \tilde{\Psi}_{k_1, k_2, k_3, \mathbf{K}-k_1-k_2-k_3}. \quad (7)$$

После некоторых выкладок из (5) для функций S_{k_1, k_2} получаем интегральное уравнение

$$\begin{aligned} & S_{k_1, k_2} \left[\frac{1}{2A} + \frac{1}{N} \sum_{k_3} G_{k_1, k_2, k_3, \mathbf{K}-k_1-k_2-k_3}(E) \right] + \frac{1}{N} \sum_{k_3} G_{k_1, k_2, k_3, \mathbf{K}-k_1-k_2-k_3}(E) \times \\ & \times (S_{k_1, k_3} + S_{k_2, k_3} + S_{k_1, \mathbf{K}-k_1-k_2-k_3} + S_{k_2, \mathbf{K}-k_1-k_2-k_3} + S_{k_3, \mathbf{K}-k_1-k_2-k_3}) = 0. \end{aligned} \quad (8)$$

Это уравнение является обобщением соответствующего уравнения Мэттиса, полученного для трехчастичных связанных состояний [9].

Из общего вида ядра интегрального уравнения (8) следует, что в спектре четырехфононных состояний наряду с полосой $P+P+P+P$ (полоса G) и термом основного состояния ($E \approx 4E_0 - 12A$, $A \gg T$, $V \rightarrow 0$) присутствуют полосы различного рода состояний, обусловленные в разной степени наличием ангармонизма. Например, в спектре имеется полоса бифонон + два свободных фонона ($BP + 2P$) с энергией колебаний $E = \bar{E}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = E^{BP}(\mathbf{K} - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) + E_{k_1} + E_{k_2}$, где $E^{BP}(\mathbf{K} - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)$ — энергия бифонона с волновым вектором $\mathbf{K} - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$, определяемая из уравнения [1-3]

$$1 + 2A \frac{1}{N} \sum_{k_3} G_{k_1, k_2, k_3, \mathbf{K}-k_1-k_2-k_3}(E) = 0. \quad (9)$$

Как и в работах [9, 10], будем учитывать взаимодействие только ближайших соседей, т. е. будем полагать, что $V_{nm} = -V\delta_{n, m+1}$, $V > 0$, где \mathbf{l} — единичные векторы, направленные из узла m в ближайшие узлы решетки. Для одномерного кристалла в этом случае энергия однофононных колебаний $E_k = E_0 - 2V \cos(ka)$, где a — постоянная кристалла, и точное решение (9) дает следующую дисперсионную зависимость для энергии $E^{\text{BP}}(\mathbf{K} - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)$ бифонона с волновым вектором $\tilde{K} \equiv K - k_1 - k_2$:

$$E^{\text{BP}}(\tilde{K}) = 2E_0 - \sqrt{(2A)^2 + (2T)^2 \cos^2(\tilde{K}a/2)}, \quad T \equiv 2V. \quad (10)$$

В двумерном кристалле с квадратной решеткой энергия однофононных колебаний $E_k = E_0 - 2V [\cos(k^{(1)}a) + \cos(k^{(2)}a)]$, где $k^{(1, 2)}$ — декартовы компоненты волнового вектора \mathbf{k} , и уравнение (9) после интегрирования в левой части может быть представлено в следующем виде [11]:

$$1 - 2A \frac{2}{\pi} \left[E^2 - T^2 \left(\cos\left(\frac{\tilde{K}^{(1)}a}{2}\right) - \cos\left(\frac{\tilde{K}^{(2)}a}{2}\right) \right)^2 \right]^{-1/2} \times \\ \times F\left(\frac{\pi}{2}, 2T \left[\frac{\cos(\tilde{K}^{(1)}a/2) \cos(\tilde{K}^{(2)}a/2)}{E^2 - T^2 (\cos(\tilde{K}^{(1)}a/2) - \cos(\tilde{K}^{(2)}a/2))^2} \right]^{1/2}\right) = 0, \quad (11)$$

$T \equiv 4V$; F — полный эллиптический интеграл первого рода. Решение (11) непосредственно дает обратную дисперсионную зависимость $A = A(E, \tilde{K})$, из которой без труда может быть восстановлена и прямая дисперсионная зависимость $E = E(\tilde{K}, A)$. Для трехмерного кристалла аналитическое точное решение уравнения (9) получить затруднительно, однако приближенные полуфеноменологические методы и прямые численные расчеты позволяют достаточно точно определить общие особенности спектра бифононов и в трехмерных кристаллах.

Из (10) для одномерных кристаллов, из (11) для двумерных кристаллов и из анализа (9) для трехмерных кристаллов видно, что высокочастотный край бифононной зоны отвечает волновому вектору $\tilde{K} = \pi/a$ для одномерного кристалла, $\tilde{K}^{(1, 2)} = \pi/a$ для двумерного кристалла и $\tilde{K}^{(1, 2, 3)} = \pi/a$ для трехмерного кубического кристалла. Энергия этих состояний $E^{\text{BP}} = 2E_0 - 2A$. Низкочастотный край бифононной зоны отвечает волновому вектору $\tilde{K} = 0$ и, например, для одномерного кристалла равен $E^{\text{BP}} = 2E_0 - \sqrt{(2A)^2 + (2T)^2}$. Ширина бифононной зоны в соответствии с (9) — (11) при сильном ангармонизме $\sim T^2/A$ [1-3].

Из более детального анализа уравнения (9) следует, что в спектре четырехфононных состояний присутствует также зона диссоциированных состояний бифонон + бифонон ($BP + BP$) с энергией $E^{\text{BP}}(\mathbf{k}_1) + E^{\text{BP}}(\mathbf{k}_2)$, где $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$ — волновые векторы бифононов. Высокочастотный край этой полосы $E = 4E_0 - 4A$ отвечает энергии двух свободных бифононов с волновыми векторами $k_i^{(j)} = \pi/a$, где $i = 1, 2$ — номер вектора, j — декартова компонента вектора, т. е. с суммарным волновым вектором $\mathbf{K} = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = 0$.

Будем и в дальнейшем считать выполненным это условие $\mathbf{K} = 0$, т. е. будем искать связанные четырехфононные комплексы с нулевым полным волновым вектором. Именно такого рода состояния должны, как известно, прежде всего проявляться в оптических спектрах.

2. Решение уравнения (8) при $T/A < 1$

Последующий анализ и непосредственное численное решение системы уравнений (8) показывают (см. ниже), что выше высокочастотного края $BP + BP$ полосы находится изолированный терм связанных четырехфононных комплексов нового типа (БФМ). Поскольку в данной сложной проблеме четырех тел — четырех элементарных возбуждений в кристалле — точное аналитическое решение системы уравнений (8) неизвестно (так же как и для более простой проблемы трех тел), будем искать решения для

случая сильного ангармонизма, т. е. при $A > T$. При этом решения уравнения (8) будем искать в рамках уже использованной нами ранее процедуры [3]. Именно мы будем считать фиксированным значение энергии E , и для этого значения E мы будем находить такие значения константы ангармонизма $A=A(E)$, при которых система уравнений (8) имеет нетривиальное решение. Ясно, что такой подход эквивалентен обычному, однако в данной конкретной ситуации технически он оказывается более простым. Вместо величины A и E удобно ввести функцию $L=1/2A$ и величину энергии связи $\epsilon=|E-4E_0|$ и искать $L=L(\epsilon)$ в области $\epsilon \gg 2V$ для состояний БФМ в виде разложения

$$L(\epsilon) = \frac{2}{\epsilon} - \delta_1 \frac{\mu}{\epsilon} - \delta_2 \frac{\mu^2}{\epsilon^2}, \quad \mu \equiv \frac{2V}{\epsilon}. \quad (12)$$

В (12) величина $L^{(0)}(\epsilon)=2/\epsilon$ отвечает высокочастотной границе полосы $BP+BP$, а безразмерные величины δ_1 и δ_2 определяют величину отщепления термов БФМ от этой границы $BP+BP$ полосы в первом и втором приближении по параметру $\mu=2V/\epsilon < 1$. Волновые функции $S_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}$ ищутся соответственно в виде

$$S_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} = S_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^{(0)} + \mu S_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^{(1)} + \mu^2 S_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^{(2)}. \quad (13)$$

Как это следует из (8), в низшем нулевом по μ приближении имеем следующее интегральное уравнение для функций $S_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^{(0)}$ нулевого приближения:

$$S_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^{(0)} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}_3} (S_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_3}^{(0)} + S_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3}^{(0)} + S_{\mathbf{k}_1, -\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3}^{(0)} + S_{\mathbf{k}_2, -\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3}^{(0)} + S_{\mathbf{k}_3, -\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3}^{(0)}). \quad (14)$$

Суммируя по одному из индексов в (14), находим, что, во-первых, функции нулевого приближения $S_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^{(0)}$ зависят только от суммы волновых векторов $\mathbf{k}=\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2$, т. е. $S_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^{(0)}=S_{\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2}^{(0)}$, и, во-вторых, эти функции удовлетворяют следующему уравнению:

$$\sum_{\mathbf{k}} S_{\mathbf{k}}^{(0)} = 0. \quad (15)$$

Выделяя в уравнении (8) линейные по μ члены, находим, что функции нулевого приближения $S_{\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2}^{(0)}$, первого приближения $S_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^{(1)}$ и величина δ_1 связаны уравнением

$$\begin{aligned} S_{\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2}^{(0)} \left[-\delta_1 - 2 \sum_i (\cos(\mathbf{k}_1^{(i)} a) + \cos(\mathbf{k}_2^{(i)} a)) \right] + S_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^{(1)} = \\ = 4C^{(0)} \sum_i (\cos(\mathbf{k}_1^{(i)} a) + \cos(\mathbf{k}_2^{(i)} a)) + \\ + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}_3} (S_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_3}^{(1)} + S_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3}^{(1)} + S_{\mathbf{k}_1, -\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3}^{(1)} + S_{\mathbf{k}_2, -\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3}^{(1)} + S_{\mathbf{k}_3, -\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3}^{(1)}), \\ C^{(0)} \equiv \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \cos(\mathbf{k}^{(i)} a) S_{\mathbf{k}}^{(0)}. \end{aligned} \quad (16)$$

Суммируя (16) по \mathbf{k}_1 при условии $\mathbf{k}_2=\mathbf{k}-\mathbf{k}_1$, находим, что должны выполняться следующие соотношения между функциями $S_{\mathbf{k}}^{(0)}$, $S_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^{(1)}$ и величиной δ_1 :

$$-S_{\mathbf{k}}^{(0)} \delta_1 + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}_1} S_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}-\mathbf{k}_1}^{(1)} = 4T^{(1)} + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}_3} S_{\mathbf{k}_3, -\mathbf{k}-\mathbf{k}_3}^{(1)}, \quad (17)$$

где не зависящая от волновых векторов константа $T^{(1)}$ равна

$$T^{(1)} = \frac{1}{N^2} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} S_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^{(1)}. \quad (18)$$

Поскольку волновые функции S БФМ при $\mathbf{K}=0$ симметричны в пространстве волновых векторов, вторые члены в левой и правой частях (17) тождественно сокращаются. Поэтому после суммирования по \mathbf{k} при учете (15) находим, что величина $T^{(1)}$ тождественно равна нулю $T^{(1)}=0$ и, следовательно, линейное по μ отщепление терма БФМ от высокочастотного края $BP + BP$ полосы также тождественно равно нулю (см. (17)), поскольку

$$\delta_1 = 0. \quad (19)$$

Для определения величины δ_2 предварительно установим некоторые функциональные соотношения для $S_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^{(1)}$. Суммируя по k_2 в (16), находим соотношение между интегральными величинами нулевого и первого порядков

$$\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}_3} S_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_3}^{(1)} = -6C^{(0)} \sum_i \cos(k^{(i)}a). \quad (20)$$

Подстановка (20) в (16) приводит к следующему представлению функции первого приближения $S_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^{(1)}$:

$$S_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^{(1)} = 2 \left[\sum_i (\cos(k_1^{(i)}a) + \cos(k_2^{(i)}a)) \right] (S_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2}^{(0)} - 4C^{(0)}) + \Phi_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2}^{(1)}, \quad (21)$$

где функция $\Phi_{\mathbf{k}}^{(1)}$ имеет вид

$$\Phi_{\mathbf{k}}^{(1)} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}_3} S_{\mathbf{k}_3, \mathbf{k} - \mathbf{k}_3}^{(1)}.$$

Перейдем теперь к определению величины δ_2 . Сравнивая члены второго порядка в уравнении (8), находим следующее соотношение, связывающее функции $S_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2}^{(0)}$, $S_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^{(1)}$, $S_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^{(2)}$ и величину δ_2 :

$$\begin{aligned} S_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2}^{(0)} \left\{ -\delta_2 - \left[\left(\sum_i (\cos(k_1^{(i)}a) + \cos(k_2^{(i)}a)) \right)^2 + \gamma_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2} \right] \right\} - \\ - S_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^{(1)} \sum_i (\cos(k_1^{(i)}a) + \cos(k_2^{(i)}a)) + S_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^{(2)} = \\ = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}_3} (W_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3}^2 \tilde{S}_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3}^{(0)} + W_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3} \tilde{S}_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3}^{(1)} + \tilde{S}_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3}^{(2)}), \end{aligned} \quad (22)$$

где функции $\gamma_{\mathbf{k}}$, $W_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3}$, $\tilde{S}_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3}^{(j)}$ определены следующим образом:

$$\gamma_{\mathbf{k}} = \sum_i [1 + \cos(k^{(i)}a)],$$

$$W_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3} = \sum_i [\cos(k_1^{(i)}a) + \cos(k_2^{(i)}a) + \cos(k_3^{(i)}a) + \cos((k_1^{(i)} + k_2^{(i)} + k_3^{(i)})a)],$$

$$\tilde{S}_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3}^{(j)} = S_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_3}^{(j)} + S_{\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3}^{(j)} + S_{\mathbf{k}_1, -\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3}^{(j)} + S_{\mathbf{k}_2, -\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3}^{(j)} + S_{\mathbf{k}_3, -\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3}^{(j)}. \quad (23)$$

Подстановка (20), (21) в (23) приводит к следующему уравнению, связывающему функции $S_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^{(2)}$, $S_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2}^{(0)}$, величину δ_2 и соответствующие интегральные по \mathbf{k} члены:

$$\begin{aligned} S_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2}^{(0)} \left\{ -\delta_2 - 4 \left[\left(\sum_i \xi_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^{(i)} \right)^2 + \gamma_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2} \right] \right\} + S_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^{(2)} = 2 \left(\sum_i \xi_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^{(i)} \right) (\Phi_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2}^{(1)} + 2Z^{(1)}) + \\ + 16P^{(0)} \left\{ \sum_i [(\cos^2(k_1^{(i)}a) + \cos^2(k_2^{(i)}a)) - 1] + \sum_i \cos((k_1^{(i)} - k_2^{(i)})a) \right\} - \\ - 8C^{(0)} \left[\sum_i (\xi_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^{(i)})^2 + 3\gamma_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2} \right] + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}_3} \tilde{S}_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3}^{(2)} + 16R^{(0)} \sum_{i_1 \neq i_2} \xi_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^{(i_1)} \xi_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^{(i_2)}, \\ \xi_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^{(i)} \equiv \cos(k_1^{(i)}a) + \cos(k_2^{(i)}a), \end{aligned} \quad (24)$$

где интегральные по \mathbf{k} величины $Z^{(1)}$, $P^{(0)}$, $R^{(0)}$ имеют представление

$$\begin{aligned} Z^{(1)} &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \cos(\mathbf{k}^{(i)}a) \Phi_{\mathbf{k}}^{(1)}, \quad P^{(0)} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \cos^2(\mathbf{k}^{(i)}a) S_{\mathbf{k}}^{(0)}, \\ R^{(0)} &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \cos(\mathbf{k}^{(i)}a) \cos(\mathbf{k}^{(j)}a) S_{\mathbf{k}}^{(0)}, \quad i \neq j. \end{aligned} \quad (25)$$

Отметим, что последний член в правой части (24) с недиагональными по координатам слагаемыми ($i_1 \neq i_2$) отсутствует для одномерного кристалла. Суммируя по \mathbf{k}_1 в (24) при условии $\mathbf{k}_2 = \mathbf{k} - \mathbf{k}_1$, находим, что функция $S_{\mathbf{k}}^{(0)}$, величина δ_2 и константа $C^{(0)}$ связаны следующим соотношением:

$$S_{\mathbf{k}}^{(0)} (-\delta_2 - \delta\gamma_{\mathbf{k}}) = -32C^{(0)}\gamma_{\mathbf{k}} + 4T^{(2)}, \quad (26)$$

где константа $T^{(2)}$ определена соотношением

$$T^{(2)} = \frac{1}{N^2} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2} S_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2}^{(2)}.$$

Из соотношения (26) непосредственно определяется вид функциональной зависимости $S_{\mathbf{k}}^{(0)}$

$$S_{\mathbf{k}}^{(0)} = 4C^{(0)} - \frac{1}{2} (C^{(0)}\delta_2 + T^{(2)}) \left[\sum_i (1 + \cos(\mathbf{k}^{(i)}a)) \right]^{-1}. \quad (27)$$

Константа $C^{(0)}$, определяющая вид функциональной зависимости $S_{\mathbf{k}}^{(0)}$, непосредственно связана с $S_{\mathbf{k}}^{(0)}$ соотношением (16) и может быть определена подстановкой (27) в (16). В результате находим, что величина $C^{(0)}$ может быть представлена следующим образом:

$$C^{(0)} = -\frac{T^{(2)}}{2d} \frac{1 - \Delta \tilde{W}(\Delta)}{1 + (\delta_2/2d) [1 - \Delta \tilde{W}(\Delta)]}, \quad (28)$$

где величина Δ определяется отщеплением δ^2 терма БФМ и размерностью кристалла d ($d=1, 2, 3$ соответственно для 1-, 2-, 3-мерных кристаллов)

$$\Delta = d + \delta_2/8. \quad (29)$$

В (28) $\tilde{W}(\Delta)$ является известной в теории колебаний кристаллов с дефектами функцией следующего вида:

$$\tilde{W}(\Delta) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \left[\Delta + \sum_i \cos(\mathbf{k}^{(i)}a) \right]^{-1}. \quad (30)$$

Таким образом, соотношениями (27), (28) с точностью до несущественного нормировочного множителя функция нулевого приближения $S_{\mathbf{k}}^{(0)}$ определена полностью как функция волнового вектора \mathbf{k} и величины отщепления δ_2 или Δ . Представляющая непосредственный физический интерес величина отщепления δ_2 определяется подстановкой (27) в исходное интегральное уравнение (15) для функции $S_{\mathbf{k}}^{(0)}$. В результате получаем следующее основное уравнение, из которого и определяется величина $\delta_2 = \delta_2(\Delta)$:

$$1 = \left(\Delta - \frac{d}{4} \right) \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \left[\Delta + \sum_i \cos(\mathbf{k}^{(i)}a) \right]^{-1}. \quad (31)$$

Решения уравнения (31) уже, естественно, различны для 1-, 2-, 3-мерных кристаллов.

3. Отщепление термов и волновые функции БФМ в 1-, 2-, 3-мерных кристаллах. Численные расчеты

Для одномерных кристаллов, переходя в (31) обычным образом от суммирования по \mathbf{k} к интегрированию, приводим уравнение (31) после интегрирования к виду

$$\Delta - 1/4 = \sqrt{\Delta^2 - 1}. \quad (32)$$

Решение уравнения (32) $\Delta = 17/8$ определяет величину отщепления терма БФМ $\delta_2 = 9$. Таким образом, волновая функция $S_k^{(0)}$ с точностью до несущественного нормировочного множителя имеет в соответствии с (27), (28) следующее представление:

$$S_k^{(0)} = \frac{4}{3} - \frac{5}{2} \frac{1}{[(17/8) + \cos(ka)]}. \quad (33)$$

Инвертированная «зависимость» константы ангармонизма $A(\epsilon)$ от энергии связи ϵ имеет вид

$$A = A(\epsilon) = \frac{\epsilon}{4} + \frac{9}{8} \frac{T^2}{\epsilon}, \quad T \equiv 2V, \quad (34)$$

а обратная (34) зависимость энергии связи от константы ангармонизма (при сильном ангармонизме) имеет вид

$$\epsilon = 4A - \frac{9}{8} \frac{T^2}{A}. \quad (35)$$

Для двумерного кристалла интегрирование в (31) также может быть проведено аналитически точно, и в результате получаем следующее уравнение для определения величины Δ :

$$\frac{1}{\Delta - (1/2)} = \frac{2}{\pi\Delta} F\left(\frac{\pi}{2}, \frac{2}{\Delta}\right), \quad (36)$$

где F — полный эллиптический интеграл первого рода. Решение этого уравнения $\Delta = 2.6$ и соответственно $\delta_2 = 4.8$. Волновая функция

$$S_k^{(0)} = 0.23 - 0.5 \frac{1}{[2.6 + \cos(k^{(x)}a) + \cos(k^{(y)}a)]}, \quad (37)$$

и зависимости $A(\epsilon)$ и $\epsilon(A)$ имеют следующий вид:

$$A = A(\epsilon) = \frac{\epsilon}{4} + 0.15 \frac{T^2}{\epsilon}, \quad \epsilon(A) = 4A - 0.15 \frac{T^2}{A}, \quad T \equiv 4V. \quad (38)$$

Для трехмерных кристаллов функция $\tilde{W}(\Delta)$ в (31) точно аналитически не вычисляется. Однако проведенные вычисления значения этой функции в предельном случае $\Delta = 3$ показали, что это конечная величина $\tilde{W}(\Delta) = 0.51$. Отметим, что именно это обстоятельство обуславливает образование примесной зоны в трехмерных кристаллах с изотопическими дефектами в отличие от одномерных и двумерных кристаллов лишь при конечном значении изотопического сдвига. Поскольку предельное значение функции $1/(\Delta - (d/4))$, фигурирующей в (31), при $d=3$ и $\Delta=3$ равно $4/9$ и меньше, чем $\tilde{W}(3)$, а при $\Delta \rightarrow \infty$ на асимптотике значение этой функции, наоборот, превышает соответствующее значение $\tilde{W}(\Delta)$, ясно, что существует решение уравнения (31) и для трехмерного кристалла. Численные расчеты $\tilde{W}(\Delta)$ на ЭВМ и решение (31) дают $\Delta = 3.2$ и соответственно $\delta_2 = 1.6$. Волновая функция $S_k^{(0)}$ имеет следующий вид:

$$S_k^{(0)} = 0.18 - 0.5 \frac{1}{[3.2 + \cos(k^{(x)}a) + \cos(k^{(y)}a) + \cos(k^{(z)}a)]}, \quad (39)$$

а зависимости $A(\epsilon)$ и $\epsilon(A)$ имеют соответственно вид

$$A = A(\epsilon) = \frac{\epsilon}{4} + 0.02 \frac{T^2}{\epsilon}, \quad \epsilon(A) = 4A - 0.02 \frac{T^2}{A}, \quad T \equiv 6V. \quad (40)$$

Представляет, естественно, интерес и общий вид волновых функций найденных состояний в координатном пространстве, определяющий физический смысл этих состояний. Из соотношений (5) видно, что в случае сильного ангармонизма, который мы здесь рассматриваем, волновые

функции $\Psi_{\text{нпр}q}$ в координатном пространстве определяются следующим образом:

$$\Psi_{\text{нпр}q} = \sum_{k_1, k_2, k_3} \exp [i (k_1 n + k_2 m + k_3 p - (k_1 + k_2 + k_3) q)] (S_{k_1+k_2}^{(0)} + S_{k_1+k_3}^{(0)} + S_{k_2+k_3}^{(0)}). \quad (41)$$

Из (41) видно, что пространственная зависимость $\Psi_{\text{нпр}q}$ действительно отвечает «бифононной молекуле», т. е. состоянию, в котором два квазибифонона, находясь на разных узлах, образуют связанный единый четырех-

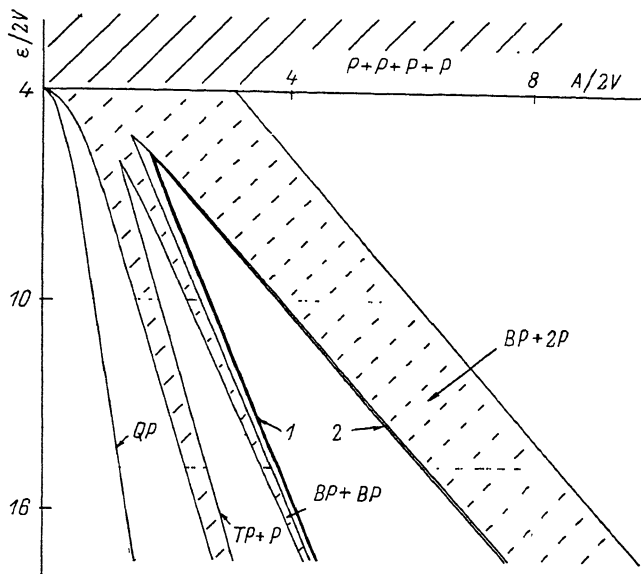


Рис. 1. Зависимость спектра четырехфононных колебаний в одномерном кристалле от константы ангармонизма.

фононный комплекс. В частности, первый член в правой части (41) имеет вид

$$\Psi_{\text{нпр}q}^{(1)} = \delta_{\text{нм}} \delta_{\text{р}q} \varphi_{\text{н-р}}. \quad (42)$$

где функция «относительного» движения бифононов в комплексе φ_r

$$\varphi_r = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \exp (i \mathbf{k} r) S_{\mathbf{k}}^{(0)}. \quad (43)$$

Первые несколько значений $\varphi_r = \varphi_{-r}$ могут быть непосредственно вычислены с помощью (33), (37), (39). Так, для одномерного кристалла $\varphi_0 = 0$, $\varphi_{\pm a} = 2/3$, $\varphi_{\pm 2a} = -1/6$ и т. д. Отметим, что $\varphi_0 = 0$, поскольку должно удовлетворяться уравнение (15), при $r = \pm a$ величина φ_r конечна, и затем при увеличении $|r|$ эта величина, осциллируя, постепенно уменьшается.

Как указывалось в начале статьи, одновременно нами было предпринято численное решение системы уравнений (8) во всем интервале значений константы ангармонизма A , в том числе и при $A \approx T$. Нами использовались стандартные программы для определения собственных значений (в данном случае величин $1/2 A$; см. (8)) и собственных функций при диагонализации на ЭВМ матриц $L_{k_1, k_2}^{k_1, k_2}$, определяемых соотношениями (8). Результаты такого расчета представлены на рис. 1—3. Следует отметить, что с увеличением числа молекул N катастрофически возрастает порядок матрицы $L_{k_1, k_2}^{k_1, k_2}$. Порядок диагоналируемой матрицы может быть несколько понижен при использовании соответствующих условий симметрии. Выполнены расчеты спектра четырехфононных колебаний в одномерной замкнутой кристаллической цепочке с числом узлов $N=20$ и двумерном кри-

сталле с $N=16$. При этом порядок соответствующей диагонализуемой матрицы был равен соответственно $N_0=210$ и 136 . На рис. 1 видно, что спектр четырехфононных колебаний в одномерном кристалле содержит термы основного состояния связанного четырехфононного комплекса

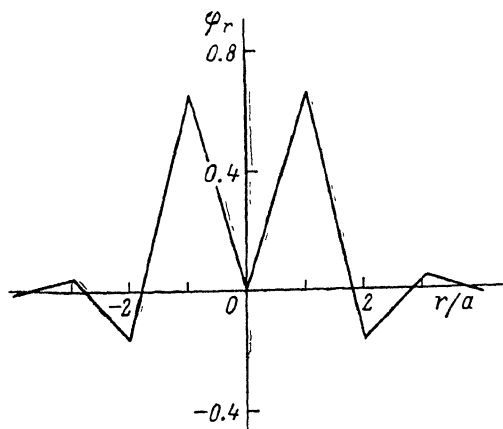


Рис. 2. Волновая функция относительного движения в связанном возбужденном четырехфононном комплексе типа «бифононной молекулы».

QP ($E \approx 4E_0 - 12A$), полосу состояний трифонон (в основном состоянии) + фонон $TP+P$ ($E \approx 4E_0 - 6A$), полосу диссоциированных состояний бифонон + бифонон $BP+BP$ ($E \approx 4E_0 - 4A$), полосу диссоциированных состояний бифонон + два свободных фонона $BP+2P$ ($E \approx 4E_0 - 2A$) и, наконец, полосу четырех диссоциированных свободных фононов $P+P+P+P$ ($E \approx 4E_0$). На рис. 1 вблизи высокочастотного края полосы $BP+BP$, сужающейся при увеличении A в соответствии с (10), отчетливо виден отщепленный терм I , отвечающий «бифононной молекуле». Функциональная зависимость A (ϵ) для этого терма описывается соотношением (34)

при $A > T$ с высокой точностью. Отметим, что при слабом ангармонизме этот терм (рис. 1) отходит от высокочастотного края $BP+BP$ полосы и приближается к низкочастотному краю полосы $BP+2P$. Отметим также, что вблизи низкочастотного края полосы $BP+2P$ наблюдаются дискретные

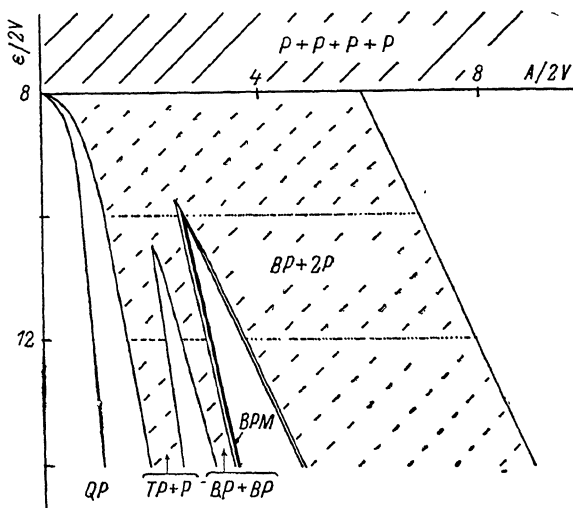


Рис. 3. Зависимость спектра четырехфононных колебаний в двумерном кристалле от константы ангармонизма.

BPM — терм связанного возбужденного четырехфононного комплекса типа «бифононной молекулы».

термы 2, отвечающие состояниям возбужденный трифонон + фонон. Более детальные исследования этой области спектра мы предполагаем провести в дальнейшем. Как это видно из рис. 1, внутри полос диссоциированных состояний плотность состояний, о которой можно судить по набору точек — схематически представленным решениям (8) при фиксированном ϵ — имеет характерные для одномерных кристаллов сгущения. Отметим также, что вблизи низкочастотного края полосы трифонон (в основном состоянии) + свободный фонон не наблюдается какой-либо локальной особенности типа отщепленного терма [12]. В этой области изменение спектра

четырёхфононных состояний монотонно (рис. 1) без видимых признаков образования состояний, отличных от диссоциированных.

На рис. 2 приведена функциональная зависимость φ_r для связанного четырёхфононного комплекса типа «бифононной молекулы» в одномерном кристалле. Видно, что эффективный радиус этого состояния при сильном ангармонизме составляет несколько постоянных решетки. При уменьшении A , естественно, этот радиус возрастает. Общий вид волновой функции БФМ, найденный численным решением на ЭВМ по описанному выше алгоритму, вполне согласуется с найденной аналитически зависимостью S_k, φ_r (рис. 2).

На рис. 3 представлены результаты расчета спектра четырёхфононных состояний в двумерном кристалле. Так же как и в одномерном кристалле, от $BP+BP$ зоны, сужающейся при увеличении A в соответствии с (11), отщепляется терм «бифононной молекулы», и это отщепление удовлетворительно описывается при $A > T$ соотношением (38). Проведенные расчеты спектра четырёхфононных состояний в трехмерных кристаллах также подтверждают вывод о существовании отщепленного термина «бифононной молекулы».

Отметим, что изучение спектров связанных многофононных колебаний, в частности трифононов [13], привлекает внимание исследователей в смежных областях, в частности в области многомагнонных состояний [14]. Поэтому представляет интерес дальнейшее изучение возможности существования связанных многочастичных состояний указанного вида и для элементарных возбуждений иного типа (многоэкситонных, многомагнонных и т. д.).

Список литературы

- [1] Agranovich V. M. // Spectroscopy and Excitation Dynamics of Condensed Molecular Systems / Ed. V. M. Agranovich, R. M. Hochstrasser. Amsterdam, North-Holland, 1983. P. 83—175.
- [2] Агранович В. М., Лалов И. Й. // УФН. 1986. Т. 146. № 2. С. 267—302.
- [3] Agranovich V. M., Dubovsky O. A. // Optical Properties of Mixed Crystals / Ed. R. J. Elliott, I. P. Ipatova. Amsterdam, North-Holland, 1988. P. 297—398.
- [4] Anderson I. S., Rush J. J., Uvodik T., Rowe J. M. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. N 22. P. 2822—2827.
- [5] Ikeda S., Watanabe N. // КЕК Preprint. 1986. N 66. 30 p.
- [6] Richter L. J., Germer T. A., Sethna J. P., Ho W. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 15. P. 10403—10420.
- [7] Goyal P. S., Penfold S., Tomkinson J. // Chem. Phys. Lett. 1986. V. 127. N 5. P. 483—486.
- [8] Hempelman R., Richter D., Price D. L. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. N 10. P. 1016—1019.
- [9] Agranovich V. M., Dubovsky O. A., Orlov A. V. // Phys. Lett. A. 1986. V. 119. N 2. P. 83—88.
- [10] Agranovich V. M., Dubovsky O. A., Orlov A. V. // Sol. St. Comm. 1989. V. 72. N 5. P. 491—496.
- [11] Дубовский О. А., Орлов А. В. // ФТТ. 1987. Т. 20. № 11. С. 3501—3503.
- [12] Ораевский А. Н., Судаков М. Ю. // Препринт ФИАН. 1989. № 45. 41 с.
- [13] Dubovsky O. A. // Sol. St. Comm. 1985. V. 54. N 3. P. 261—266.
- [14] Могильнер А. И. // ЖЭТФ. 1989. Т. 96. № 5 (11). С. 1828—1836.