УДК 537.2

МЕХАНИЗМ ЛОКАЛЬНОЙ КОНФИГУРАЦИОННОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ ДЕФЕКТОВ

С. Б. Афанасьев, В. С. Вихнин

Показано, что эффективным механизмом локальной конфигурационной неустойчивости является эффект интерференционного ангармонического взаимодействия третьего порядка, смешивающего низкочастотное квазилокальное колебание и быстрорелаксирующее ангармоническое резонансное колебание. Частота мягкого колебания получена в ситуациях как слабого, так и сильного ангармонизма быстрорелаксирующего резонансного колебания. Проведенное сравнение с экспериментом благоприятно для теории.

Эффект локальной конфигурационной неустойчивости (ЛКН), заключающийся в изменении вида потенциала дефекта от одноямного к многоямному при понижении температуры [1, 2], как показали недавние экспериментальные и теоретические исследования [3-8], может возникать и в обычных диэлектриках, спектр колебаний решетки которых не содержит мягких фононных мод.

Первый механизм подобного эффекта был предложен в [2]. Хотя критерии ЛКН в [2], как отмечалось в [3], представляются труднореализуемыми, последующие теоретические рассмотрения в [3-5, 7, 8], проведенные с использованием моделей, близких к моделям формирования мягкой сегнетоактивной моды, являются достаточно реалистичными и содержат более мягкие критерии реализации ЛКН. В [9] был проведен микроскопический расчет ЛКН на примере центра Mn^+ в KCl с целью проверки адекватности модели ЛКН [3], который показал, что последняя может вполне удовлетворительно объяснить эффект ЛКН, наблюдаемый экспериментально. Однако эти результаты не исключают существования и других типов мехнизмов ЛКН, не менее важных, чем уже рассмотренные. В частности, в [3-5, 7, 8] температурная зависимость частоты мягкого квазилокального колебания была обязана ангармонизму четвертого порядка. Возможно, не менее актуальными окажутся механизмы ЛКН, где температурная зависимость частоты мягкого квазилокального колебания обязана вкладу ангармонизма более низкого порядка, а именно третьего порядка. Целью настоящей работы и является рассмотрение этого вопроса. Кроме того, для реальных колебаний дефектной ячейки, испытывающей ЛКН, вклад ангармонизма высших порядков может быть не так уж и мал. Поэтому при рассмотрении ЛКН представляется актуальным учет ангармонических членов (хотя и не всех типов) вне рамок теории возмущений, а именно собственного ангармонизма квазилокальных и резонансных колебаний дефектной ячейки, оставляя учет интерференционных ангармонических взаимодействий, смешивающих различные колебания, в рамках теории возмущений. Эта программа выполнена в настоящей работе.

Предлагаемый механизм ЛКН основан на одновременном действии интерференционного ангармонического взаимодействия третьего порядка, квадратичного по активной в ЛКН квазилокальной моде Q_i и линейного по быстрорелаксирующей резонансной моде Q_f, с одной стороны, и собственного ангармонизма быстрорелаксирующей резонансной моды (третьего и более высоких порядков) — с другой. Покажем, что учет этих взаимодействий дает значительный эффект, который может оказаться того же порядка величины или превосходить эффект, вызванный вкладом интерференционного ангармонизма четвертого порядка, рассмотренного ранее [3–5, 7].

Потенциал дефекта, испытывающего ЛКН, в рассматриваемой модели представляется в виде

$$U = \frac{1}{2} m\omega_0^2 Q_i^2 + \frac{1}{2} \mu\omega_2^2 Q_j^2 + \sum_{ij} V_{ij}^{(3)} Q_i^2 Q_j + \sum_{ij} V_{ij}^{(4)} Q_i^2 Q_j^2 + \sum_j V_j^{(3)} Q_j^3 + \mathscr{H}(Q_j). \tag{1}$$

Здесь первые два слагаемых описывают гармонические колебания Q_i- и Q_j-мод; третье и четвертое — интерференционный ангармонизм третьего и четвертого порядков соответственно; последние два слагаемых описывают ангармонизм третьего и более высоких $\mathscr{H}(Q_j)$ порядков быстрорелаксирующей резонансной моды. Отметим, что в ранее рассматривающихся моделях [3–5, 7] использовался лишь эффект ангармонизма четвертого порядка.

Вслед за [3–5, 7] будем исследовать ситуацию, когда результирующие частоты исследуемых квазилокальных мод — активной в ЛКН ω_1 и быстрорелаксирующей ω_2 — и затухание быстрорелаксирующей моды Γ удовлетворяют неравенствам $\omega_2 > \Gamma \gg \omega_1$. Это позволяет при описании медленных колебаний Q_i в области ЛКН усреднить по состояниям быстрой подсистемы Q_j и тем самым ввести эффективный потенциал для «медленной» моды Q_i, заменяя $Q_j \to \langle Q_j \rangle_T$ и $Q_j^2 \to \langle Q_j^2 \rangle_T$ в третьем и четвертом слагаемых в (1) соответственно. В результате мы приходим к температурно-зависимой эффективной частоте Q_i-колебаний, активных в ЛКН, в виде

$$\omega_{\text{эфф}}^2 = \omega_0^2 + \frac{2}{m} \sum_j V_{ij}^{(3)} \langle Q_j \rangle_T + \frac{2}{m} \sum_j V_{ij}^{(4)} \langle Q_j^2 \rangle_T. \tag{2}$$

Ситуация $\omega_{\text{эфф}}^2(T) \to 0$ соответствует ЛКН, когда малый гармонический вклад компенсируется ангармоническими. Ясно, что ненулевое значение $\langle Q_j \rangle_T$ связано здесь с вкладом ангармонизма Q_j-моды (последние два слагаемых в (1)).

Дальнейшее рассмотрение будет проведено для двух возможных ситуаций. В первой из них будет предполагаться, что

$$U(Q_j) = {}^1/_2 \mu\omega_2^2 Q_j^2 + V_j^3 Q_j^3 + \mathscr{H}(Q_j)$$

описывается сильно ангармоническим потенциалом Морзе, часто используемым при описании молекулярных колебаний. В этом случае $\langle Q_j \rangle$ вычисляется без использования теории возмущений. Во второй ангармонизм быстрорелаксирующей моды будет полагаться малым, что оправдывает применение теории возмущений.

Аппроксимация Q_j-колебаний потенциалом Морзе

$$V(x) = A\left(e^{-2\alpha x} - 2e^{-\alpha x}\right) \tag{3}$$

отражает существенную асимметрию колебаний в дефектной ячейке. В актуальных ситуациях с нецентральными ионами, возникающими в случае ЛКН, как правило, имеет место существенная анизотропия потенциалов как собственно нецентральных ионов, так и лигандов. При этом «мягкость» потенциалов в некоторых направлениях может быть описана потенциалом типа потенциала Морзе. Здесь и в дальнейшем мы будем полагать, что асимметрия потенциала для быстрой подсистемы такова, что ионы быстрой подсистемы с ростом температуры смещаются к центру дефектной ячейки, где в основном локализованы колебания медленной «мягкой» подсистемы, испытывающей ЛКН.

Принимая во внимание (2), вычисление $\langle Q_j\rangle_T$ и $\langle Q_j^2\rangle_T$ проведем для потенциала Морзе, в котором существуют лишь два уровня энергии (основного $|0\rangle$ и первого возбужденного $|1\rangle$ состояний), что соответствует выполнению $A < (5/4)\,\hbar\omega$, где $\mu\omega^2=\partial^2\omega/\partial x^2\,|_{x=0}=2\alpha^2 A$. Тогда

$$\langle Q_j\rangle_T=\frac{\langle Q_{j0}\rangle+\langle Q_{j1}\rangle\,e^{-\Delta/kT}}{1+e^{-\Delta/kT}} \tag{4}$$

$$\langle Q_j^2\rangle_T=\frac{\langle Q_{j0}^2\rangle+\langle Q_{j1}^2\rangle\,e^{-\Delta/kT}}{1+e^{-\Delta/kT}}, \tag{5}$$

где $\Delta=E_1-E_0$,

$$\langle Q_{j0}\rangle=(1/\alpha)\,[\psi(2a)-\ln 2a], \tag{6}$$

$$\langle Q_{j1}\rangle=(1/\alpha)\,\{(2a-2)\,[\psi(2a-2)-\ln 2a]-2\,(2a-2)\,[\psi(2a-1)-\ln 2a]+ \\ +(2a-1)\,[\psi(2a)-\ln 2a]\}, \tag{7}$$

$$\langle Q_{j0}^2\rangle=(1/\alpha^2)\,\{[\psi(2a)-\ln 2a]^2+\zeta(2,\ 2a-1)\}, \tag{8}$$

$$\langle Q_{j1}^2\rangle=\frac{1}{\alpha^2}\,\{(2a-2)\,\{[\psi(2a-2)-\ln 2a]^2+\zeta(2,\ 2a-3)\}- \\ -2\,(2a-2)\,\{[\psi(2a-1)-\ln 2a]^2+\zeta(2,\ 2a-2)\}+ \\ +(2a-1)\,\{[\psi(2a)-\ln 2a]^2+\zeta(2,\ 2a-1)\}\}. \tag{9}$$

Выражения (2), (4)—(9) являются результирующими в нашей модели. Здесь $a=(2\mu A)^{1/2}\,(\alpha\hbar)^{-1}$. Для оценок будем полагать, что $A=\hbar\omega$. Тогда из (6)—(9) находим

$$\langle Q_0\rangle\simeq-0.18\sqrt{\hbar/\mu\omega},\quad \langle Q_1\rangle\simeq-0.65\sqrt{\hbar/\mu\omega}, \tag{10), (11}$$

$$\langle Q_0^2\rangle\simeq 2.60\,(\hbar/\mu\omega),\quad \langle Q_1^2\rangle\simeq 2.63\,(\hbar/\mu\omega). \tag{12), (13}$$

Полагая в дальнейшем в качестве быстрорелаксирующей моды «дыхательную» квазилокальную моду полносимметричных искажений Q_A и воспользовавшись расчетами для Q_A—моды колебательных параметров центра Mn^+ в KCl, выполненных в [9], в частности, параметров ω, $V^{(3)}$, $V^{(4)}$ ($\omega=2\cdot10^{13}$ с$^{-1}$, $V^{(3)}=-4\cdot10^{12}$ эрг/см^3, $V^{(4)}=3\cdot10^{19}$ эрг/см^4), приходим к следующим результатам. При $T\simeq50$ K, т. е. в области ЛКН для Mn^+ в KCl, $2V^{(3)}\,\langle Q_A\rangle_T\simeq300$ эрг/см^2, в то время как $2V^{(4)}\,\langle Q_A^2\rangle_T\simeq9.5$ эрг/см^2. Таким образом, вклад ангармонических членов четвертого порядка более чем на порядок уступает вкладу ангармонических членов третьего порядка. Эти оценки позволяют сделать вывод, что ангармонизм третьего порядка не может не учитываться при рассмотрении ЛКН. При этом значения $m\omega_0^2$, вычисленные аналогичным образом, при возможных для системы Mn^+ в KCl параметрах меняются от $\sim+10^4$ до $\sim-10^4$ эрг/см^2. В области изменения параметров, где расстояние до 1-й сферы лигандов в дефектной ячейке $r\sim3.1$ Å, что соответствует в рамках самосогласованного расчета с использованием вариационного принципа радиусу состояния внешнего 4s-электрона $a^*\simeq0.525$ Å, фактор $m\omega_0^2$ может иметь тот же порядок величины по модулю, что и $2V^{(3)}\,\langle Q_A\rangle_T$, и противоположный знак ($\omega_0^2<0$). Это обстоятельство указывает на то, что рассмотренный механизм может описать эффект ЛКН в реальных системах.

Перейдем теперь к рассмотрению ситуации эффекта малого ангармонизма. Вычисления $\langle Q_A\rangle_T$ в случае, когда колебания происходят в потенциале, учитывающем гармонический член и малый кубический ангармонизм, с использованием теории возмущений проведены, например, в [10]. Здесь

$$\langle Q_j\rangle_T=-3\tilde{V}_j^{(3)}\hbar\,\mathrm{cth}\,(\hbar\omega_2/2kT)/2\mu^2\omega_2^3, \tag{14}$$

где $\tilde{V}_j^{(3)} > 0$, в то время как вычисление $\langle Q_j^2 \rangle_T$, выполненное в достаточном здесь гармоническом приближении, приводит к

$$\langle Q_j^2 \rangle_T = (\hbar/2\mu\omega_2) \operatorname{cth} (\hbar\omega_2/2kT). \tag{15}$$

Подстановка (14), (15) в (2) позволяет получить здесь выражение для частоты мягкой квазилокальной моды. Если в качестве оценки полагать, что величина собственного ангармонизма третьего порядка для колебаний быстрой подсистемы по модулю порядка величины третьего ангармонизма кристаллических колебаний, приводящего к тепловому расширению, и по-прежнему использовать полученные в [9] в кластерной модели параметры ангармониза $V^{(3)}$, $V^{(4)}$, то для ангармонического вклада в $m\omega^2_{эфф}$ вследствие эффекта ангармонизма третьего порядка мы приходим к $\delta\,(m\omega^2_{эфф}) \simeq 100$ эрг/см² при $T=50$ К. При этом эффект ангармонизма третьего порядка превосходит рассмотренный ранее эффект интерференционного ангармонизма четвертого порядка $V^4_{ij} Q_i^2 \langle Q_j^2 \rangle_T$, который в рамках той же модели дает лишь $\delta (m\omega^2_{эфф}) \simeq 1$ эрг/см².

С другой стороны, как показывает расчет [9], в кластерном приближении существует область изменения параметров (например, для Mn^+ в KCl соответствующая радиусу состояния внешнего $4s$-электрона $a^* \simeq 0.525$ Å), где $|m\omega_0^2|$ — того же порядка величины, причем $\omega_0^2 < 0$. Тем самым реалистические значения параметров позволяют выполнить критерии для ЛКН в исследуемой модели. В результате подобная модель может объяснить эффект ЛКН для центра KCl : Mn^+, обеспечивая в области ЛКН $\omega_{эфф} \approx 0$. Все это позволяет сделать вывод о доминирующей роли рассмотренного в настоящей работе эффекта ангармонизма третьего порядка при формировании мягкой квазилокальной моды, активной в ЛКН.

В заключение обсудим симметрийные правила отбора для быстрорелаксирующего резонансного колебания локального центра. Наиболее существенными такие правила отбора оказываются в случае кубической симметрии локального центра. В качестве примера рассмотрим в этом случае полярные квазилокальные колебания $\{Q_x, Q_y, Q_z\}$ как активные в эффекте ЛКН вследствие эффекта интерференционного ангармонизма третьего порядка. Здесь соображения симметрии требуют четности быстрорелаксирующего резонансного колебания. При этом для тетрагонального быстрорелаксирующего колебания $\{Q_\theta, Q_\varepsilon\}$ интерференционный ангармонизм третьего порядка, связывающий его с активными в ЛКН полярными колебаниями, имеет вид

$$U_E^{(3)} = V_E^{(3)} \{ Q_\theta [2Q_z^2 - Q_x^2 - Q_y^2] + \sqrt{3}\, Q_\varepsilon (Q_x^2 - Q_y^2) \}, \tag{16}$$

а для тригонального быстрорелаксирующего колебания $\{Q_{xy}, Q_{xz}, Q_{yz}\}$ представляется в виде

$$U_T^{(3)} = V_T^{(3)} \{ Q_{xy} Q_x Q_y + Q_{xz} Q_x Q_z + Q_{yz} Q_y Q_z \}. \tag{17}$$

В случае полносимметричного быстрорелаксирующего колебания Q_A актуальное ангармоническое взаимодействие имеет вид

$$U_A^{(3)} = V_A^{(3)} (Q_x^2 + Q_y^2 + Q_z^2)\, Q_A. \tag{18}$$

При этом быстрорелаксирующая резонансная мода, вообще говоря, не выделяется по своему ангармонизму в полном колебательном спектре (ангармонизм ее может быть мал, как это обсуждалось в последнем случае), как и не имеет, вообще говоря, преобладающей связи с активной в ЛКН модой (здесь даже при слабой такой связи, но при малых затравочных модулях частот активного в ЛКН колебания возможен ЛКН). В перенормированный квадрат частоты мягкого квазилокального колебания вносят адитивный вклад все подобные быстрорелаксирующие резонансные колебания, удовлетворяющие $\omega_2 > \Gamma \gg \omega_1$.

С п и с о к   л и т е р а т у р ы

[1] Кристофель Н. Н., Ребане Л. А. // Тр. Ин-та физики АН ЭССР. 1978. № 48. С. 64—84.
[2] Кристофель Н. Н. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 3. С. 895—900.
[3] Бадалян А. Г., Баранов П. Г., Вихнин В. С., Петросян М. М., Храмцов В. А. // ЖЭТФ. 1985. Т. 88. № 4. С. 1359—1368.
[4] Бадалян А. Г., Баранов П. Г., Вихнин В. С., Храмцов В. А. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 44. № 2. С. 87—89.
[5] Бадалян А. Г., Баранов П. Г., Вихнин В. С., Петросян М. М., Храмцов В. А. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 2. С. 472—479.
[6] Вихнин В. С., Волков А. А., Гончаров Ю. Г., Козлов Г. В. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 4. С. 1207—1210.
[7] Вихнин В. С. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12. № 10. С. 586—591.
[8] Кристофель Н. Н. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 9. С. 2827—2829.
[9] Афанасьев С. Б., Вихнин В. С. // Радиоспектроскопия. Пермь, 1990. С. 21—25.
[10] Фейнман Р. // Статистическая механика. М.: Мир, 1975. 407 с.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
4 августа 1990 г.
В окончательной редакции
2 октября 1990 г.