

УДК 538.913

© 1992

ВЛИЯНИЕ ПОДВИЖНОСТИ ВОДОРОДА НА УШИРЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ, СВЯЗАННЫХ МНОГОФОНОННЫХ КОЛЕБАНИЙ В ГИДРИДАХ МЕТАЛЛОВ

О. А. Дубовский

Исследуется спектр оптических однофононных и многофононных колебаний в гидридах переходных металлов. Однофононные и многофононные колебания рассматриваются как возбужденные состояния в системе связанных кулоновским взаимодействием пар заряженных частиц протон + гибридный электрон и связанных комплексов из таких пар. Найдены дисперсионные зависимости энергии фононов и бифононов от волнового вектора. Развита теория уширения колебательных уровней фононов и бифононов вследствие подбарьерного туннелирования протонов. Показано, что вследствие особенностей динамики связанных колебаний уширение бифононных уровней в значительной части бифононной зоны примерно совпадает с уширением фононных уровней, что может объяснить наблюдаемое экспериментально соотношение уширений фононных и бифононных пиков.

В настоящее время ведутся экспериментальные исследования связанных многофононных колебаний (СМФК) в ангармонических кристаллах различного типа — в гидридах металлов [1-4] методом неупругого рассеяния нейтронов, в ионных и молекулярных кристаллах [5, 6] методом ИК спектроскопии, методом электронной спектроскопии и т. д. В [1, 5] в области энергии, примерно равной удвоенной ($2E_0$) и утроенной ($3E_0$) энергии однофононных колебаний E_0 ($E_0 \approx 150$ мэВ в [1], $E_0 \approx 660$ см⁻¹ в [5]) обнаружены изолированные резонансные пики, которые авторами этих работ интерпретируются как возбуждения СМФК — бифононов и трифононов, первоначально найденных теоретически в работах [7-9]. При этом в гидридах металлов в [1] были впервые обнаружены бифононные и трифононные колебания в подрешетке водородных атомов, введенных в металлическую матрицу. Обзоры теоретических и экспериментальных исследований СМФК представлены в [10-12].

Спектр многофононных колебаний в гидридах переходных металлов детально исследован методом неупругого рассеяния нейтронов в широкой области энергии обертонов — от 0.1 до 1.5 эВ [2-4]. При этом, например, в [2] наблюдалась серия убывающих по интенсивности, отнюдь не кратных по энергии и имеющих тонкую структуру обертонов до 5-го порядка. Окончание этой серии приходится на область энергии ~0.7 эВ — величину, совпадающую с высотой барьера, определяющего коэффициент диффузии водорода в металле. Совершенно очевидно, что особенности резонансных пиков, отвечающие бифононам, трифононам и высшим обертонам в первую очередь, уширение этих пиков определяются механизмом квантового подбарьерного туннелирования водорода из основной подрешетки введенных в металлическую матрицу атомов водорода, например системы тетрапор, в дополнительную подрешетку, например систему октопор. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что в [1] уширение бифононного пика в гидриде титана примерно совпадает с уширением резонансного пика соответ-

ствующего однофононного колебания и во всяком случае не равно удвоенной ширине этого однофононного колебания, как это следовало бы из простейшего феноменологического подхода в оценке уширения многочастичной системы. Теоретический анализ уширения обертоновых пиков должен учитывать то обстоятельство, что в данном случае речь идет о туннелировании «полураздетого» атома водорода в металле [13], поскольку электрон атома водорода гибридизуется в электронную подсистему металла. Следует также принимать во внимание влияние акустических колебаний с дебаевской границей ~ 0.02 эВ, реальную кристаллическую структуру, температуру и т. д.¹ Теория уширения термов СМФК в гидридах металлов представляется достаточно сложной задачей и в данное время отсутствует. Отметим, что в предыдущих исследованиях СМФК использовалась теория взаимодействия фононов как Бозе-частиц без детализации «микроструктуры» фононов как возбужденных колебательных состояний системы заряженных частиц протон + гибридизованный электрон.

В настоящей работе развивается теория фононных и многофононных возбуждений в такой системе заряженных частиц, представлена и сравнивается с экспериментом теория уширения, обусловленного подбарьерным туннелированием протонов, для резонансных линий простейших СМФК — бифононов. При этом однофононное оптическое колебательное состояние рассматривается как связанное (кулоновским взаимодействием) возбужденное состояние двух противоположно заряженных частиц — протон + гибридизованный электрон. В данном случае существует вполне определенная аналогия с электрон-дырочными парами, исследуемыми в физике полупроводников, теории экситонов Ванье—Мотта, экситонов Френкеля и экситонов с переносом заряда [14]. Разрыв пары при подбарьерном туннелировании из основной подрешетки в дополнительную и миграция в последней проявляются как уширение $\Gamma^{(1)}$ -терма однофононных колебаний. Для бифононных колебаний необходимо рассматривать уже гораздо более сложную систему из двух пар четырех взаимодействующих частиц, в частности, и взаимодействующих протона одной пары и гибридизованного электрона другой пары. Ниже показано, что уширение резонансного терма связанного бифононного колебания $\Gamma^{(2)}$ -действительно может быть меньше удвоенной ширины однофононного колебания ($\Gamma^{(2)} < 2\Gamma^{(1)}$), что связано с особенностями динамики образования и распада бифононов.² Развитая теория уширения бифононных термов может быть в дальнейшем использована для расчета уширения резонансных линий трифононов и более сложных многофононных комплексов — квартафононов [15], пентафононов [16] с энергией, близкой к высоте барьера, для которых этот канал распада становится доминирующим.

Переходя непосредственно к вычислениям, для краткости изложения и выяснения принципиальных моментов рассмотрим одномерную систему, типа исследованной в [4], состоящую из двух параллельных кристаллических цепочек, в первой из которых с узлами n могут генерироваться возбужденные связанные состояния пары протон + гибридизованный электрон-фононы — и пары таких фононов, а во второй цепочке с узлами \tilde{n} могут мигрировать протоны, подбарьерно туннелирующие из первой цепочки с фиксированной вероятностью. Поскольку кристаллическая структура реальных кристаллов резко анизотропна, протон и гибридизованный электрон в паре локализованы в различных точках, и можно для определенности полагать, что, если центр пары находится в узле n , то протон локализован в точке $(n - \delta)a$ и гибридизованный электрон — в точке $(n + \delta)a$, где a — постоянная кристаллической цепочки и $\delta < 1$. При этом, если энергия кулоновского притяжения в такой паре равна $-V_1$ ($V_1 > 0$), то, например, при $\delta = 1/4$ две пары, находящиеся в удаленных узлах цепочки n_1 и n_2 ($n_1 + 1 <$

¹ Уширение наблюдаемых экспериментально спектральных линий включает, очевидно, составляющие, связанные с каждым из этих факторов.

² При больших волновых векторах бифононов может быть и $\Gamma^{(2)} \approx 2\Gamma^{(1)}$ (см. ниже).

$< n_2 \rangle$, имеют суммарную энергию притяжения $-2V_1$, а в соседних узлах ($n_1 + 1 = n_2$) они имеют энергию $-3V_1$ вследствие дополнительного притяжения гибридного электрона «левой» пары (n_1) и протона «правой» пары (n_2). Это дополнительное на V_1 понижение общей энергии при сближении пар фактически и определяет основную константу ангармонизма, энергию связи, фигурирующую в теории бифононов [10-12]. Естественно, что точный расчет энергии связи и в однофононных состояниях и в двухфононных состояниях требует более детальной микротeorии, однако на данном этапе, не детализируя внутренней структуры пар, мы используем указанные соотношения между константами связи.

В соответствии с этим гамильтониан указанной кристаллической системы в представлении вторичного квантования имеет следующий вид:

$$\hat{H} = I \sum_n d_n^+ d_n - A \sum_n c_n^+ c_n - (A + 2W) \sum_{\bar{n}} c_{\bar{n}}^+ c_{\bar{n}} - V_1 \sum_n (c_n^+ d_n^+ c_n d_n + c_n^+ d_{n-1}^+ c_n d_{n-1}) - V^e \sum_n (d_n^+ d_{n+1} d_{n+1}^+ d_n) - V^p \sum_n (c_n^+ c_{n+1} + c_{n+1}^+ c_n) + W \sum_{\bar{n}} (c_{\bar{n}}^+ c_{\bar{n}+1} + c_{\bar{n}+1}^+ c_{\bar{n}}) + T \sum_n (c_n^+ c_n + c_n^+ c_{\bar{n}}), \quad (1)$$

где c_n^+ , c_n , $c_{\bar{n}}^+$, $c_{\bar{n}}$ и d_n^+ , d_n — Ферми-операторы рождения, уничтожения протона и гибридного электрона, I и A — соответствующие потенциалы ионизации и «средства» [14]; $W > 0$, V^p , V^e , T — соответствующие обменные интегралы, определяющие подвижность протонов и гибридных электронов, T определяет вероятность подбарьерного туннелирования протона из n в \bar{n} . Введение постоянного сдвига в третьем члене в (1) обеспечивает совпадение энергии несвязанных диссоциированных состояний протон + гибридный электрон с энергией высшей точки соответствующего барьера. Естественно, введенные параметры могут быть взаимозависимыми, в частности, вероятность туннелирования (T) зависит от положения терма связанного состояния, определяемого величиной V_1 , увеличиваясь при уменьшении V_1 .

Рассмотрим в первую очередь однофононные состояния. Решение уравнения Шредингера $\hat{H} | 1 \rangle = E^{(1)} | 1 \rangle$ для однофононных состояний $| 1 \rangle$ с энергией $E^{(1)}$ будем искать в виде

$$| 1 \rangle = \sum_{n < m} \Psi_{nm} c_n^+ d_m^+ | 0 \rangle + \sum_{\bar{n} m} \xi_{\bar{n} m} c_{\bar{n}}^+ d_m^+ | 0 \rangle. \quad (2)$$

Подстановка (2) в уравнение Шредингера приводит после использования соответствующих коммутационных соотношений для операторов c , d к следующей системе уравнений для функций Ψ_{nm} , $\xi_{\bar{n}m}$:

$$E \Psi_{nm} = (E_0 - V_1 \delta_{nm}) \Psi_{nm} - V^p (\Psi_{n-1,m} + \Psi_{n+1,m}) - V^e (\Psi_{n,m-1} + \Psi_{n,m+1}) + T \xi_{\bar{n}m}; \quad (3a)$$

$$E \xi_{\bar{n}m} = (E_0 - 2W) \xi_{\bar{n}m} + W (\xi_{\bar{n}-1,m} + \xi_{\bar{n}+1,m}) - V^e (\xi_{\bar{n},m-1} + \xi_{\bar{n},m+1}) + T \Psi_{nm}; \quad (3b)$$

$$E_0 \equiv I - A.$$

В (3) необходимо учитывать, что $\Psi_{n'm'} \equiv 0$ при $n' > m'$ в соответствии с исходными условиями. При этом основное решение (3a) при $T=0$ имеет вид однофононной волны с волновым вектором K (далее все волновые вектора в единицах $1/a$):

$$\Psi_{nm}^{(0)} = \exp \left[iK \frac{n+m}{2} - \alpha_1 (m-n) \right]; \exp(-\alpha_1) \equiv \frac{V^p}{V_1} \exp \left(i \frac{K}{2} \right) + \frac{V^e}{V_1} \exp \left(-i \frac{K}{2} \right), \quad (4a)$$

и с энергией фонона $E_K^{(1)} \equiv E_K^0$, имеющей обычную для одномерной системы зависимость от волнового вектора K :

$$E_K^{(0)} = E_0^{(1)} - V_1 - 2V \cos K; \quad E_0^{(1)} \equiv E_0 - \frac{(V^p)^2 + (V^e)^2}{V_1}; \quad V \equiv \frac{V^p V^e}{V_1}. \quad (4b)$$

Поскольку знаки V^p и V^e различны, как и для электрона и дырки в полупроводниках, величина $V < 0$, и фонон имеет отрицательную эффективную массу (4б).

Будем в дальнейшем полагать, что выполняется следующее условие малости $T < V_1$, т. е. туннелирование является слабым возмущающим фактором. При этом решение (3б) с использованием резольвенты может быть представлено в следующем виде:

$$\xi_{\tilde{n}m} = T \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\pi}^{\pi} dk \int_{-\pi}^{\pi} dq \sum_{n' < m'} \frac{\exp [ik(n-n') + iq(m-m')] \Psi_{n'm'}^{(0)}}{E_K^{(0)} - E_0 + 2W(1 - \cos k) + 2V^e \cos q}. \quad (5)$$

Подстановка (5) в (3а) дает после некоторых вычислений в рамках теории возмущений, приводящих естественным путем к закону сохранения волнового вектора и исключению интеграла по q , следующее соотношение для энергии однофононного состояния $E_K^{(1)} \equiv E_K^{(1)}$:

$$E_K^{(1)} = E_K^0 + T^2 \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{dk}{E_K^{(0)} - E_0 + 2W(1 - \cos k) + 2V^e \cos(K-k)}. \quad (6)$$

Интеграл в (6) включает полюсную особенность $E_K^{(0)} = E_0 - 2W(1 - \cos k) - 2V^e \cos(K-k)$, отвечающую соответствующему закону сохранения энергии. Будем в дальнейшем полагать, что выполняется типичное для подбарьерного туннелирования условие $W > V^p, V^e, |V|$ и пренебрегать в интервале (6) членом с V^e , хотя этот интеграл в принципе может быть и вычислен точно аналитически. Таким образом, согласно (4б) полюса в (6) находятся в точках $2W(1 - \cos k) = V_1 + 2V \cos k$. Вводя «затравочное» бесконечно малое затухание, после интегрирования с соответствующим обходом полюсов в соответствии с правилом $(x - ie)^{-1} = Px^{-1} + i\delta(x)$, $\varepsilon \rightarrow +0$ получаем

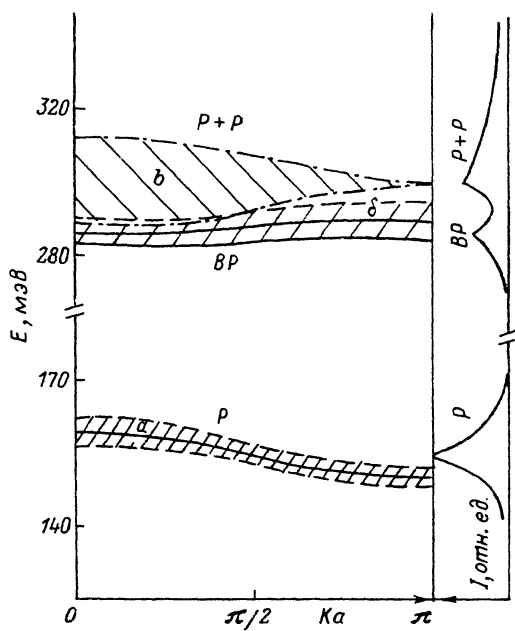
$$E_K^{(1)} = E_K^{(0)} + i\Gamma_K^{(1)}; \quad \Gamma_K^{(1)} = T^2 [(2W)^2 - (E_K^{(0)} - E_0 + 2W)^2]^{-1/2}. \quad (7)$$

Отметим, что действительная часть интеграла в (6) равна нулю. Таким образом, дисперсионная зависимость $E_K^{(0)}$ для однофононного состояния имеет обычный вид оптической ветви (см. рисунок) с уширением $\Gamma_K^{(1)}$, убывающим при увеличении волнового вектора. На рисунке (а) это уширение представлено при каждом данном K полушириной заштрихованной полосы, центрированной на кривой $E_K^{(0)}$. Отметим, что уменьшение $\Gamma_K^{(1)}$ при увеличении K связано с уменьшением $E_K^{(0)}$ и соответственно уменьшением плотности состояний, в которые переходит фонон при туннелировании.

Перейдем к расчету уширения бифононных уровней. При этом мы фактически переходим от решаемой проблемы двух тел с найденной волновой

Дисперсионная зависимость энергии и уширения фоновых (а) и бифоновых (б) колебательных уровней и границ зоны диссоциированных состояний (в) от волнового вектора. В правой части — экспериментальный спектр колебаний.

функцией (4а), включая точную «внутреннюю» волновую функцию относительного движения $\varphi_{nm} = \exp[-\chi_1(n-m)]$, к гораздо более сложной, чем даже проблема трех тел, проблеме четырех тел [15]. При этом, очевидно, неизбежны некоторые указанные ниже приближения. Будем, в частности, предполагать, что $V_1 > V$, т. е. гибридный электрон и протон локализируются вблизи одного узла и $\varphi_{nm} = \delta_{nm}$. Волновую функцию бифонового состояния ищем в следующем виде:



$$|2\rangle = \sum_{n_1 < n_2} \Psi_{n_2}^{n_1} c_{n_1}^+ d_{n_1}^+ c_{n_2}^+ d_{n_2}^+ |0\rangle + \sum_{\bar{n}} \sum_{n_1 < n_2} \xi_{n_2}^{\bar{n}, n_1} c_{\bar{n}}^+ d_{n_1}^+ c_{n_2}^+ d_{n_2}^+ |0\rangle + \sum_{\bar{n}} \sum_{n_1 < n_2} \xi_{n_1, n_2}^{\bar{n}, n_1} c_{n_1}^+ d_{n_1}^+ c_{\bar{n}}^+ d_{n_2}^+ |0\rangle. \quad (8)$$

При этом мы не учитываем вклад состояний $c_{n_1}^+ d_{n_1}^+ c_{n_2}^+ d_{n_2}^+ |0\rangle$, отвечающих туннелированию двух протонов, поскольку, как это показывают и более детальные расчеты, этот вклад более высшего порядка малости по (T/V_1) , чем учитываемый $(T/V_1)^2$. Подстановка (8) в уравнение Шредингера $\hat{H} |2\rangle = E^{(2)} |2\rangle$ для бифоновых состояний $|2\rangle$ с энергией $E^{(2)}$ после использования соответствующих коммутационных соотношений приводит к следующей системе уравнений для функций $\Psi_{n_2}^{n_1}$, $\xi_{n_2}^{\bar{n}, n_1}$, $\xi_{n_1, n_2}^{\bar{n}, n_1}$:

$$E\Psi_{n_2}^{n_1} = [2E_0^{(1)} - V_1(2 + \delta_{n_1, n_2-1})]\Psi_{n_2}^{n_1} - V(\Psi_{n_2}^{n_1-1} + \Psi_{n_2}^{n_1+1} + \Psi_{n_2-1}^{n_1} + \Psi_{n_2+1}^{n_1}) + T(\xi_{n_2}^{\bar{n}, n_1} + \xi_{n_2, n_2}^{\bar{n}, n_1}); \quad (9a)$$

$$E\xi_{n_2}^{\bar{n}, n_1} = [E_0 + E_0^{(1)} - 2W - V_1(1 + \delta_{n_1, n_2-1})]\xi_{n_2}^{\bar{n}, n_1} + W(\xi_{n_2-1}^{\bar{n}, n_1} + \xi_{n_2+1}^{\bar{n}, n_1}) - V^e(\xi_{n_2}^{\bar{n}, n_1-1} + \xi_{n_2}^{\bar{n}, n_1+1}) - V(\xi_{n_2-1}^{\bar{n}, n_1} + \xi_{n_2+1}^{\bar{n}, n_1}) + T\Psi_{n_2}^{n_1}\delta_{n, n_1}; \quad (9б)$$

$$E\xi_{n_1, n_2}^{\bar{n}, n_1} = (E_0 + E_0^{(1)} - 2W - V_1)\xi_{n_1, n_2}^{\bar{n}, n_1} + W(\xi_{n_1-1, n_2}^{\bar{n}, n_1} + \xi_{n_1+1, n_2}^{\bar{n}, n_1}) - V^e(\xi_{n_1, n_2-1}^{\bar{n}, n_1} + \xi_{n_1, n_2+1}^{\bar{n}, n_1}) - V(\xi_{n_1, n_2}^{\bar{n}, n_1-1} + \xi_{n_1, n_2}^{\bar{n}, n_1+1}) + T\Psi_{n_2}^{n_1}\delta_{n, n_2}; \quad n_1 < n_2. \quad (9в)$$

При этом в (9б), (9в) в четвертых членах в правой части используется энергия взаимодействия $V(4б)$, определяющая перенос возбуждения пары

гибридизованный электрон + протон как одnofонного возбуждения. По-прежнему в (9) необходимо полагать $\Psi_{n_2}^{n_1} \equiv 0$ при $n'_1 \geq n'_2$ в соответствии с (8).

Основное решение уравнения (9а) при $T = 0$ имеет следующий вид бифононной волны $\Psi_{n_2}^{n_1}(T = 0) \equiv \varphi_{n_2}^{n_1}(K)$ с волновым вектором K и энергией E_K :

$$\begin{aligned} \varphi_{n_2}^{n_1}(K) &= \exp \left[iK \frac{n_1 + n_2}{2} - \kappa(K)(n_2 - n_1) \right]; \\ \exp[-\kappa(K)] &\equiv 2 \frac{V}{V_1} \cos \frac{K}{2}; \end{aligned} \quad (10а)$$

$$E_K = 2E_0^{(1)} - 3V_1 - 4 \frac{V^2}{V_1} \cos^2 \frac{K}{2}, \quad (10б)$$

где $\kappa(K)$ — соответствующее пространственное затухание бифононной волновой функции относительного движения. Таким образом, бифононная зона E_K сдвинута в низкочастотную область относительно зоны несвязанных диссоциированных двухфононных состояний $E_{K_1}^{(0)} + E_{K_2}^{(0)}$ (46) на величину $\sim V_1 = E_{K_1}^{(0)} + E_{K_2}^{(0)} - E_K$, т. е. величина V_1 и является той основной константой ангармонизма, ранее использованной в теории бифононов [10–12], которая определяет энергию связи фононов в бифононе. Как отмечалось ранее [12] и следует из (10б), эффективная масса бифонона положительна независимо от знака эффективной массы оптического фона.

В рамках простейшего феноменологического подхода уширение бифононного уровня равнялось бы удвоенной ширине одnofонного терма $2\Gamma_K^{(1)}$ (7), поскольку в (10б) входит удвоенная энергия $2(E_0^{(1)} - V_1)$. Однако реальное уширение бифонона отличается от величины $2\Gamma_K^{(1)}$, так как взаимодействие двух фононов и распад каждого из них не независимы, поскольку определяются, в частности, видом бифононной волновой функции относительного движения. Для вычисления уширения бифононного уровня воспользуемся, как и в (5), решением (9б), (9в) с использованием резольвенты, полагая в правой части $\Psi_{n_2}^{n_1} = \varphi_{n_2}^{n_1}$ в рамках теории возмущений. При этом особое внимание должно быть обращено на точный вид собственных функций, по которым разлагаются резольвенты. При туннелировании протона из «левой» пары n_1 (9а) собственными функциями, отвечающими движению пары n_2 , являются, во-первых, собственная функция, отвечающая локализации пары n_2 вблизи n_1 вследствие существования потенциала притяжения V_1 между гибридизованным электроном «левой» n_1 пары и протоном «правой» n_2 пары

$$\begin{aligned} \chi_{n_2 - n_1}^{(l)}(V_1) &= \sqrt{1 - \exp(-2\alpha_0)} \exp[-\alpha_0(n_2 - n_1 - 1)]; \\ \exp(-\alpha_0) &\equiv \frac{V}{V_1}; \quad \varepsilon^{(l)} = -V_1 - \frac{V^2}{V_1}, \end{aligned} \quad (11а)$$

где $\varepsilon^{(l)}$ — соответствующее собственное значение — энергия локального состояния, отсчитываемая от уровня E_0 , и, во-вторых, собственная функция, отвечающая делокализованному движению пары n_2 и представляющая собой суперпозицию волны с волновым вектором k , распространяющейся из $n_2 = +\infty$ к $n_2 = n_1 + 1$, и упруго рассеянной на потенциале $-V_1$ со сдвигом фазы волны, распространяющейся от $n_2 = n_1 + 1$ к $n_2 = +\infty$:

$$\chi_{n_2-n_1}^{(\prime)}(k, V_1) = \sqrt{2 \left(1 + \frac{V_1^2}{V^2} - 2 \frac{V_1}{V} \cos k\right)^{-1}} \left\{ \sin [k(n_2 - n_1)] - \frac{V_1}{V} \sin [k(n_2 - n_1 - 1)] \right\}; \quad 0 \leq k \leq \pi;$$

$$\varepsilon_k^{(\prime)} = -2V \cos k, \quad (116)$$

где $\varepsilon_k^{(\prime)}$ — энергия свободного движения. Эти функции $\chi^{(\prime)}$, $\chi^{(\prime)}$, как нетрудно убедиться, удовлетворяют условиям ортонормированности и полноты:

$$\chi_n^{(\prime)} \chi_m^{(\prime)} + \frac{1}{\pi} \int_0^\pi dk \chi_n^{(\prime)}(k, V_1) \chi_m^{(\prime)}(k, V_1) = \delta_{nm}. \quad (12)$$

В то же время при туннелировании протона из «правой» пары n_2 (9б) собственными функциями, входящими в разложение соответствующей резольвенты, являются только $\chi_{n_2-n_1}^{(\prime)}(k, V_1 = 0)$, поскольку в этом случае отсутствует дополнительное притяжение между гибридизованным электроном «левой» n_1 пары и протоном «правой» n_2 пары, так как последний туннелировал. Эти функции $\chi_{n_2-n_1}^{(\prime)}(k, 0)$, естественно, также удовлетворяют условиям ортонормированности и полноты (12) в отсутствие локального состояния, поскольку $V_1 = 0$.

Используя (11), (12), представим решение уравнений (9а), (9б) с помощью соответствующих резольвент в следующем виде:

$$\xi_{n_2, n_1}^{\bar{n}} = \frac{T}{(2\pi)^2} \int_{-\pi}^{\pi} dk_1 \int_{-\pi}^{\pi} dq_1 \left\{ \frac{\exp(ik_1 n + iq_1 n_1) \chi_{n_2-n_1}^{(\prime)}(V_1) \times}{E_K - (E_0 + E_0^{(1)}) + V_1 + 2W(1 - \cos k_1) - \varepsilon^{(1)}} \right. \\ \times \sum_{\substack{n' \\ n'_1 < n'_2}} \exp(-ik_1 n' - iq_1 n'_1) \chi_{n_2-n_1}^{(\prime)}(V_1) \varphi_{n_2}^{n'_1} \delta_{n', n'_1} \\ \left. + \frac{1}{\pi} \int_0^\pi dk \frac{\exp(ik_1 n + iq_1 n_1) \chi_{n_2-n_1}^{(\prime)}(k, V_1) \times}{E_K - (E_0 + E_0^{(1)}) + V_1 + 2W(1 - \cos k_1) - \varepsilon_k^{(\prime)}} \right. \\ \times \sum_{\substack{n' \\ n'_1 < n'_2}} \exp(-ik_1 n' - iq_1 n'_1) \chi_{n_2-n_1}^{(\prime)}(k, V_1) \varphi_{n_2}^{n'_1} \delta_{n', n'_1} \left. \right\}; \quad (13а)$$

$$\xi_{n_2, n_2}^{\bar{n}_1} = \frac{T}{4\pi^3} \int_{-\pi}^{\pi} dk_2 \int_{-\pi}^{\pi} dq_2 \int_0^\pi dk \frac{\exp(ik_2 n + iq_2 n_2) \chi_{n_2-n_1}^{(\prime)}(k, 0) \times}{E_K - (E_0 + E_0^{(1)}) + V_1 + 2W(1 - \cos k_2) - \varepsilon_k^{(\prime)}} \\ \times \sum_{\substack{n' \\ n'_1 < n'_2}} \exp(-ik_2 n' - iq_2 n'_2) \chi_{n_2-n_1}^{(\prime)}(k, 0) \varphi_{n_2}^{n'_1} \delta_{n', n'_2} \\ \left. \right\}. \quad (13б)$$

Подстановка (13а), (13б) при учете (11) в (9а) приводит после некоторых вычислений, включающих естественное выделение закона сохранения волнового вектора и последующее исключение интегралов по q_1, q_2 , к разделению вклада в $E^{(2)} \equiv E_K^{(2)}$ от туннелирования на три составляющие соответственно трем интегралам в (13):

$$E_K^{(2)} = E_K + T^2 \left\{ \eta_K^{(j)} \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} dk_1 [E_K - E_0 - E_0^{(1)} + 2V_1 + \frac{V^2}{V_1} + 2W(1 - \cos k_1)]^{-1} + \right. \\ \left. + 2[\exp(-2\alpha_0) + 1] \frac{1}{2\pi^2} \int_{-\pi}^{\pi} dk_2 \int_0^{\pi} dk \eta_K^{(j)}(k) \sin^2 k [E_K - E_0 - E_0^{(1)} + V_1 + \right. \\ \left. + 2W(1 - \cos k_2) + 2V \cos k]^{-1} \right\}, \quad (14)$$

где функции $\eta_K^{(j)}$, $\eta_K^{(j)}(k)$ имеют вид

$$\eta_K^{(j)} = [1 - \exp(-2\alpha)] [1 - \exp(-2\alpha_0)] \{1 + \exp[-2(\alpha + \alpha_0)] - \\ - 2 \exp[-(\alpha + \alpha_0)] \cos \frac{K}{2}\}^{-1}, \\ \eta_K^{(j)}(k) = [1 - \exp(-2\alpha)] [1 + \exp(-2\alpha_0) - 2 \cos k \exp(-\alpha_0)] \times \\ \times \left\{ 1 - 4 \cos k \cos \frac{K}{2} [\exp(-\alpha) + \exp(-3\alpha)] + \right. \\ \left. + 2(2 \cos^2 k \cos K) \exp(-2\alpha) + \exp(-4\alpha) \right\}^{-1}, \quad (15)$$

и во втором члене в (14) объединены второй интеграл (13а) и интеграл в (13б). Отметим, что в силу принятого выше условия сильной связи $V < V_1$, поскольку $\alpha_0, \alpha > 1$ ((11а), (10а)), функции $\eta^{(j)}$, $\eta^{(j)}$ близки к единице в этом пределе, $\eta^{(j)} = \eta^{(j)} = 1$, что и будет предполагаться в дальнейшем. Как при переходе от (6) к (7), вычислим интегралы по k_1 , k_2 в (14), включающие обходы соответствующих полюсных особенностей. В результате получаем следующее соотношение для $E_K^{(2)}$:

$$E_K^{(2)} = E_K + i\Gamma_K^{(2)}; \quad \Gamma_K^{(2)} = \Gamma_K^{(j)} + \Gamma_K^{(j)}; \quad (16а)$$

$$\Gamma_K^{(j)} = T^2 \left\{ (2W)^2 - [E_K - E_0 - E_0^{(1)} + 2V_1 + \frac{V^2}{V_1} + 2W]^2 \right\}^{-1/2}; \quad (16б)$$

$$\Gamma_K^{(j)} = 2T^2 \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} dk \sin^2 k \left\{ (2W)^2 - [E_K - E_0 - E_0^{(1)} + V_1 + 2V \cos k + 2W]^2 \right\}^{-1/2}, \quad (16в)$$

где выделены вклады в уширение от локальных ($\Gamma_K^{(j)}$) и делокализованных ($\Gamma_K^{(j)}$) состояний. Интеграл по k в $\Gamma_K^{(j)}$ может быть вычислен аналитически точно:

$$\Gamma_K^{(j)} = \frac{T^2}{V} \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{(d^2 - 1)(d - 1)}{b + 1}} \times \\ \times \left\{ -F\left(\frac{\pi}{2}, \bar{k}\right) + \frac{b + 1}{d - 1} E\left(\frac{\pi}{2}, \bar{k}\right) + \frac{d - b}{d + 1} \Pi\left(\frac{\pi}{2}, n, \bar{k}\right) \right\}, \\ d \equiv d_K \equiv (E_0 + E_0^{(1)} - E_K - V_1)/2V, \quad b \equiv b_K \equiv (4W + E_K - E_0 - E_0^{(1)} + V_1)/2V, \quad (17)$$

где $F(\pi/2, \bar{k})$, $E(\pi/2, \bar{k})$, $\Pi(\pi/2, n, \bar{k})$ — известные специальные табулированные функции — соответственно полные эллиптические интегралы 1, 2 и 3-го рода с модулем \bar{k} и параметром n третьего эллиптического интеграла:

$$\bar{\kappa} \equiv \bar{\kappa}_K \equiv \sqrt{2 \frac{(d_K + b_K)}{(d_K + 1)(b_K + 1)}}; \quad n \equiv n_K \equiv \frac{2}{d_K + 1}. \quad (18)$$

Из (16) непосредственно следует, что уширение бифононного уровня $\Gamma_K^{(2)}$ может быть меньше $2\Gamma_K^{(1)}$. Действительно, уже пренебрегая дисперсией бифононов ($V \rightarrow 0$), имеем непосредственно из (16) $\Gamma^{(l)} = T^2/\sqrt{4WV_1}$, $\Gamma^{(r)} = T^2/\sqrt{8WV_1}$, в то время как из (7) в этом пределе следует $2\Gamma^{(1)} = 2T^2/\sqrt{4WV_1}$, т. е. $\Gamma^{(l)} + \Gamma^{(r)} < 2\Gamma^{(1)}$. Общая тенденция зависимости от волнового вектора K уширения бифононного уровня видна, например, из (16б). Поскольку бифонон имеет положительную эффективную массу (10б), с ростом K член в квадратных скобках в (16б) возрастает и соответственно $\Gamma_K^{(l)}$ возрастает, что, естественно, связано с тем обстоятельством, что бифонон с большим K и с большей энергией E_K при туннелировании переходит в «полудиссоциированное» состояние с более высокой плотностью этих последних состояний, определяемой величиной W .

На рисунке кривая б представляет зависимость E_K (10б), а полуширина заштрихованной полосы, центрированной на этой кривой при каждом данном K , представляет величину $\Gamma_K^{(2)} = \Gamma_K^{(l)} + \Gamma_K^{(r)}$ из (16б) и (17). Параметры выбраны близкими к параметрам реального гидрида титана, исследованного в [1]: $E_0 = E_0^{(1)} = 160$ мэВ, $V_1 = 10$ мэВ, $V = -3$ мэВ, $W = 15$ мэВ, $T = 7.8$ мэВ. Экспериментально найденный в [1] спектр колебаний в области 1 и 2-го тона, на котором отчетливо виден бифононный пик (BP), приведен на рисунке справа с интенсивностью в относительных единицах. Видно, что положение экспериментальных пиков P , PV и $P+P$ и положения найденных выше зон P , VP и $P+P$ ((46), (10б)) совпадают. Видно также, что реальное уширение бифононного пика VP примерно совпадает с уширением фононного пика P и равно ~ 4 мэВ. При указанных параметрах из (7), (16), (17) следует, что при нулевом векторе $K = 0$ величина $\Gamma_0^{(1)} = 4$ мэВ, $\Gamma_0^{(l)} = 2.45$ мэВ, $\Gamma_0^{(r)} = 2.1$ мэВ, $\Gamma_0^{(2)} = 4.55$ мэВ, а при $K = \pi$ величина $\Gamma_\pi^{(1)} = 2.26$ мэВ, $\Gamma_\pi^{(l)} = 2.79$ мэВ, $\Gamma_\pi^{(r)} = 2.45$ мэВ, $\Gamma_\pi^{(2)} = 5.24$ мэВ. В большей части бифононной зоны $K \geq 0$ выполняется соотношение $\Gamma_K^{(1)} \approx \Gamma_K^{(2)}$, однако при $K = \pi$ величина $2\Gamma_K^{(1)} \approx \Gamma_K^{(2)}$. На рисунке также штрихпунктирными линиями представлены границы зоны диссоциированных состояний $E(K) = E_{K_1}^{(0)} + E_{K-K_1}^{(0)}$ ($P+P$). Видно, что низкочастотная граница этой зоны несколько заходит в область энергии $E = E_K + \Gamma_K^{(2)}$, т. е. с учетом рассмотренного выше механизма уширения пики VP и $P+P$ перекрываются, что также соответствует представленному справа экспериментальному спектру. В связи с изложенным представляется интересным расчетное выделение из экспериментального спектра бифононного терма с прецизионным измерением уширения бифононной линии и последующим сравнением с уширением однофононного уровня, что позволит исследовать механизмы эволюции бифононных, а затем трифононных и т. д. колебаний. Представляет интерес развитие данной теории применительно к двумерным и трехмерным кристаллам, что в принципиальном плане не вызывает затруднений.

В заключение автор считает своим долгом выразить искреннюю признательность В. М. Аграновичу за полезные замечания.

Список литературы

- [1] Kolesnikov A. I., Prager M., Tomkinson J., Bashkin I. O., Malyshev V. Yu., Ponyatovskii E. G. // J. Phys. Condens. Matter. 1991. V. 3. N 6. P. 5927—5936.
- [2] Ikeda S., Watanabe N. // KEK Preprint. 1986. N 66. 30 p.
- [3] Anderson I. S., Rush J. J., Uvodic T., Rowe J. M. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. N 22. P. 2822—2827.

- [4] McKergow M. W., Ross D. K., Bonnet J. E., Anderson I. S. // *J. Phys. C. Sol. St. Phys.* 1987. V. 20. N 10. P. 1909—1923.
- [5] Bini R., Salvi P. R., Schettino V., Jodl H.-J. // *Phys. Lett. A.* 1991. V. 157. N 4, 5. P. 273—282.
- [6] Goyal P. S., Penfold J., Tomkinson J. // *Chem. Phys. Lett.* 1986. V. 127. N 5. P. 483—486.
- [7] Agranovich V. M., Dubovsky O. A., Orlov A. V. // *Phys. Lett. A.* 1986. V. 119. N 2. P. 83—88.
- [8] Dubovsky O. A. // *Sol. St. Commun.* V. 54. N 3. P. 261—266.
- [9] Agranovich V. M., Dubovsky O. A. // *Int. Rev. Phys. Chem.* 1986. V. 5. N 1. P. 93—100.
- [10] Agranovich V. M. // *Spectroscopy and Excitation Dynamics of Condensed Molecular Systems.* Amsterdam: North-Holland, 1983. P. 83.
- [11] Агранович В. М., Лалов И. Й. // *УФН.* 1985. Т. 146. № 2. С. 267—302.
- [12] Agranovich V. M., Dubovsky O. A. // *Optical Properties of Mixed Crystals.* Amsterdam: North-Holland, 1988. P. 297.
- [13] Изюмов Ю. А., Черноплёков Н. А. *Нейтральная спектроскопия.* М.: Энергоатомиздат, 1983. 325 с.
- [14] Экситоны / Под ред. Э. И. Рашба, М. Д. Стерджа. М.: Наука, 1985. 615 с.
- [15] Agranovich V. M., Dubovsky O. A., Orlov A. V. // *Sol. St. Commun.* 1989. V. 72. N 5. P. 491—496.
- [16] Дубовский О. А., Орлов А. В. // *ФТТ.* 1991. Т. 32. № 8. С. 2407—2413.

Физико-энергетический институт
Обнинск

Поступило в Редакцию
23 июня 1992 г.