

Локальные колебания в ГЦК кристаллах с двухпараметрическими примесями замещения

© И.А. Господарев, А.В. Гришаев*, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев

Физико-технический институт низких температур Академии наук Украины,
61164 Харьков, Украина

*Харьковский государственный политехнический университет,
61002 Харьков, Украина

E-mail: syrkin@ilt.kharkov.ua

(Поступила в Редакцию 29 декабря 1999 г.
В окончательной редакции 21 апреля 2000 г.)

Определены пороговые параметры дефекта (дефекта массы и относительного изменения силовых констант) для образования локальных колебаний в ГЦК кристалле с примесью замещения и исследованы характеристики локальных колебаний. Изучена зависимость от параметров дефекта частоты локальных колебаний и скорости затухания их амплитуды с расстоянием от примеси. Вычислены частоты и интенсивности локальных колебаний атомов первой координационной сферы примеси, образующих вместе с примесным атомом дефектный кластер.

Работа выполнена при поддержке гранта #2.4/165 ("USKO") ГКНТ Украины.

Одним из основных направлений в современной физике твердого тела является изучение свойств так называемых нульмерных систем, т.е. фактически свойств отдельных выделенных атомов или малых атомных групп. Примером удивительного поведения таких систем может служить такое экзотическое явление, как "квантовый мигрж" [1] в системе, состоящей из отдельного магнитного атома в немагнитной металлической матрице. Характеристики отдельных атомов изучаются экспериментально, например с помощью туннельного сканирующего микроскопа [2] и микроконтактной спектроскопии [3], что открывает возможности для контролируемого синтеза систем с заданными свойствами: акустическими, оптическими, механическими и т.д. (см., например, [4]).

Все это, естественно, обуславливает актуальность и необходимость изучения также и колебательных характеристик отдельных атомов, как идеальных, так и примесных, расположенных в кристаллической решетке. Заложенные в работах школы И.М. Лифшица основные подходы к изучению атомной динамики кристаллов с нарушениями регулярности и неупорядоченных систем [5–7] позволили, в частности, предсказать возможность локализации вблизи дефекта колебаний с частотами, лежащими вне [8] и внутри [9] полосы сплошного спектра идеального кристалла. Однако так как точечный осциллятор (за который и принимается отдельный атом в физической механике кристаллической решетки) является источником сферических волн, то описание его колебаний, исходя из традиционной классификации, основанной на разложении по плоским волнам, оказывается весьма сложной задачей. Для идеальных кристаллических структур с простой решеткой эти трудности можно обойти, рассчитывая характеристики всего кристалла в целом, но для решеток с многоатомной элементарной ячейкой или для дефектных кристаллов подобная задача должна решаться методами атомной динамики, что при традиционной классификации коле-

баний даже для сравнительно простых систем приводит к чрезвычайно громоздким, нередко труднообозримым выражениям (см., например, [10–14]). Естественным исключением являются одномерные системы, так как для таких систем "плоские" и "сферические" волны не отличаются друг от друга.

Поэтому многие интересные явления, непосредственно связанные с высокой кривизной фронта упругой волны вблизи дефекта, еще не нашли последовательного теоретического описания. В частности, отсутствует анализ условия образования и характеристик локальных колебаний, которые могут отщепляться от верхней границы непрерывного спектра при наличии в решетке легких или сильно связанных примесей.

Определение максимально возможного числа таких колебаний для конкретной системы решетка + примесь и, для каждого из них, порогового значения параметров дефекта (масса примесного атома и его взаимодействие с окружением), а также основных характеристик (частота и зависимость амплитуды от расстояния до примеси) является одной из важнейших и актуальных задач атомной динамики. Ее решение не только расширяет возможности экспериментального определения силового взаимодействия примеси с основной решеткой, но и представляет самостоятельный интерес, в том числе и прикладной — при синтезе систем с заданными резонансными свойствами.

Предлагаемая работа посвящена решению данной задачи для примеси замещения в ГЦК решетке с центральным взаимодействием между ближайшими соседями. Выбранная система, с одной стороны, является достаточно простой и характеризуется малым числом параметров, а с другой стороны, вполне реалистична и близка к реально существующим структурам. Результаты, полученные в рамках данной модели, могут претендовать не только на качественное, но в ряде случаев и на

количественное описание поведения конкретных систем. Влияние на полученные результаты статических напряжений и слабой дилатации вблизи дефекта обсуждается в заключительном разделе.

1. Постановка задачи

Как принято в динамической теории кристаллической решетки, будем рассматривать решетку как набор периодически расположенных в пространстве материальных точек, взаимодействующих между собой. Межатомное взаимодействие будем описывать с помощью потенциала $\varphi_{\mathbf{r},\mathbf{r}'}$, где \mathbf{r} и \mathbf{r}' — радиус-векторы взаимодействующих атомов. В большинстве кристаллов данный потенциал нельзя считать парным (т.е. $\varphi_{\mathbf{r},\mathbf{r}'} \neq \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, а зависит и от расположения других атомов), однако для многих плотноупакованных кристаллических решеток, в особенности ГЦК кристаллов отвердевших инертных газов (см., например, [15]) и некоторых ГЦК металлов (см., например, [12]), вполне удовлетворительным является приближение парного изотропного потенциала: $\varphi_{\mathbf{r},\mathbf{r}'} = \varphi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$.

Гармонические колебания кристаллической решетки обычно описываются гамильтонианом

$$\hat{H} \sum_{\mathbf{R}} \frac{\hat{\mathbf{p}}^2(\mathbf{R})}{2m(\mathbf{R})} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'} \hat{\Phi}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \mathbf{u}(\mathbf{R}) \mathbf{u}(\mathbf{R}'), \quad (1)$$

где \mathbf{R} и $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ — соответственно радиус-вектор равновесного положения атома (узла решетки) и вектор смещения этого атома из положения равновесия ($\mathbf{r} \equiv \mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R})$); $\hat{\mathbf{p}}(\mathbf{R})$ — оператор импульса атома, находящегося в узле \mathbf{R} ; $m(\mathbf{R})$ — масса этого атома; $\hat{\Phi}(\mathbf{R}, \mathbf{R}')$ — матрица силовых постоянных — $\Phi_{ik}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \partial^2 U / \partial u_i(\mathbf{R}) \partial u_k(\mathbf{R}')|_{\mathbf{u}=0}$ (здесь $U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R} \neq \mathbf{R}'} \varphi_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}$ — потенциальная энергия решетки).

Известно (см., например, [16,17]), что в случае парного изотропного потенциала межатомного взаимодействия

$$\Phi_{ik}(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = (\delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} - 1) \left[\alpha_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \frac{(X_i - X'_i)(X_k - X'_k)}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|^2} + \beta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \delta_{ik} \right] + \delta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \sum_{\Delta \neq 0} \left[\alpha_{\mathbf{R}\mathbf{R}-\Delta} \frac{\Delta_i \Delta_k}{\Delta^2} + \beta_{\mathbf{R}\mathbf{R}-\Delta} \delta_{ik} \right], \quad (2)$$

где $\Delta \equiv \mathbf{R} - \mathbf{R}'$, $\Delta \equiv |\Delta|$,

$$\beta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \equiv \beta_{\mathbf{R}\mathbf{R}-\Delta} \equiv \frac{1}{\Delta} \frac{\partial \varphi_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}}{\partial \Delta},$$

$$\alpha_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \equiv \alpha_{\mathbf{R}\mathbf{R}-\Delta} \equiv \frac{\partial^2 \varphi_{\mathbf{R}\mathbf{R}'}}{\partial \Delta^2} - \beta_{\mathbf{R}\mathbf{R}-\Delta},$$

$$\varphi_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} = \varphi_{\mathbf{R}\mathbf{R}-\Delta}(\Delta) \equiv \varphi_{r,r'}|_{\mathbf{u}=0}.$$

Очевидно, что учет взаимодействия атомов более чем одной координационной сферы обязательно обеспечит

отличие от нуля значений параметра β , описывающего напряжения в решетке. Наличие таких напряжений в случае бесконечного кристалла не нарушает условия равновесия $\partial U / \partial u_i(\mathbf{R}) = 0$, однако образование в таком кристалле свободной поверхности, вакансии и т.п. обязательно приведет к релаксации силовых констант вблизи данного дефекта. Если ограничиться взаимодействием ближайших соседей, то разумно предположить, что решетка является напряженной, т.е. межатомные расстояния являются равновесными для парного потенциала, а межатомное взаимодействие — центральным, т.е. в (2)

$$\beta_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} = \frac{1}{\Delta} \frac{\partial \varphi_{\mathbf{R}\mathbf{R}-\Delta}}{\partial \Delta} \equiv 0,$$

$$\alpha_{\mathbf{R}\mathbf{R}-\Delta} \equiv \frac{\partial^2 \varphi_{\mathbf{R}\mathbf{R}-\Delta}}{\partial \Delta^2} = \frac{\lambda_m}{8} (1 + \eta \delta_{\mathbf{R}0}), \quad (3)$$

начало координат совмещено с примесным атомом; силовая постоянная идеальной решетки равна $\lambda_m/8$ (λ_m — квадрат максимальной частоты непрерывного спектра); $\alpha_0 \Delta = (\lambda_m/8)(1 + \eta)$. Аналогично для распределения масс по узлам решетки имеем

$$m(\mathbf{R}) = m(1 + \varepsilon \delta_{\mathbf{R}0}), \quad (4)$$

где m — масса атома идеального кристалла. Такое описание называется также двухпараметрическим, так как примесь отличается от атома основной решетки массой и единственной силовой постоянной (параметры ε и η).

Данное приближение хорошо описывает, например, идеальные решетки отвердевших инертных газов Ag, Kr, Xe [15,18]. Для неизотопических примесей $\beta = 0$ соответствует совпадению равновесных межатомных расстояний для потенциалов матрица–матрица и матрица–примесь. Это весьма сильное предположение. Однако во многих случаях для взаимодействия ближайших соседей удается добиться достаточно адекватного описания с помощью ненапряженной модели [18,19], используя силовую постоянную, описывающую взаимодействие примеси со своим ближайшим окружением в качестве подгоночного параметра.

Гармонические колебания кристаллической решетки удобно описывать с помощью оператора $\hat{\mathcal{L}}$

$$\mathcal{L}_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{\Phi_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\sqrt{m(\mathbf{r})m(\mathbf{r}')}}. \quad (5)$$

Пусть оператор $\hat{\mathcal{L}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ описывает колебания идеальной решетки, а оператор $\hat{\mathcal{L}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon, \eta) \equiv \hat{\mathcal{L}}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \hat{\Lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon, \eta)$ — решетки с двухпараметрической примесью замещения, тогда из (3), (4) и (5) следует, что оператор возмущения, вносимого такой примесью в фонанный спектр ненапряженной ГЦК решетки, имеет вид

$$\Lambda_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon, \eta) = \delta_{\mathbf{r},\mathbf{r}'} \delta_{ik} \left(\frac{\lambda_m - \varepsilon + \eta}{2} \frac{\delta_{\mathbf{r}0}}{1 + \varepsilon} + \frac{\lambda_m}{8} \eta \delta_{\mathbf{r}\Delta} \right) + \frac{\lambda_m}{8} \left(\delta_{\mathbf{r},\mathbf{r}'-\Delta} + \delta_{\mathbf{r}-\Delta,\mathbf{r}'} \right) \left(\frac{1 + \eta}{\sqrt{1 + \varepsilon}} - 1 \right) \frac{\Delta_i \Delta_k}{\Delta^2}. \quad (6)$$

В рассматриваемой модели вносимое примесью возмущение фононного спектра может быть представлено в виде суммы независимых вырожденных возмущений ранга не выше второго [5,18], и задача о нахождении возмущенного спектра и аддитивных термодинамических характеристик такой системы решена с высокой точностью, причем все сделанные приближения относятся к нахождению спектра идеальной системы [18,20]. Возможность применения к данной задаче теории регулярных вырожденных возмущений И.М. Лифшица возникла благодаря методу якобиевых матриц (\mathcal{J} -матриц), созданному В.И. Пересадой [20,21]. Данный метод не использует явным образом трансляционную периодичность решетки, нарушаемую дефектом, поэтому его применение для идеальных и дефектных структур не имеет принципиальных отличий. Кроме того, избежать многих вычислительных трудностей помогает невырожденность спектра операторов (\mathcal{J} -матриц), с помощью которых в данном методе описываются колебания системы.

Метод \mathcal{J} -матриц достаточно подробно изложен в [20–22], а также в [23,24]. Однако его систематическое описание на современном уровне применительно к фононным системам отсутствует. Поэтому в Приложении 1 излагаются основные положения данного метода, что необходимо для понимания используемых далее терминов.

2. Локальные колебания в ненапряженной системе ГЦК кристалл с примесью замещения

В рассматриваемой системе оператор (6) является вырожденным не только в узельном представлении, но и в пространстве смещений H , векторами которого $\mathbf{h} \in H$ являются линейные комбинации величин $|\mathbf{r}_s|_{\mathbf{u}_s}$, т.е. смещений \mathbf{u}_s атома s -го узла из положения равновесия, радиус-вектор которого \mathbf{r}_s . Его пять собственных векторов, соответствующих отличному от нуля собственным значениям (см., например, [18,19]), преобразуются по пяти различным неприводимым представлениям точечной группы симметрии данной системы O_h : τ_-^5 , τ_+^1 , τ_+^3 , τ_+^4 и τ_-^4 (обозначения из [25]). Эти векторы приведены в Приложении 2 и изображены на рис. 1.

С помощью этих собственных векторов — смещений атомов "дефектного кластера", образованного примесью и ее ближайшими соседями, можно (см. Приложение 1) из пространства H выделить пять подпространств, инвариантных как относительно оператора $\hat{L}_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, так и относительно оператора $\hat{\Lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon, \eta)$ (циклических подпространств). Все действие возмущения, вносимого в колебания решетки двухпараметрической примесью замещения будет сосредоточено только в этих ортогональных друг другу подпространствах. В каждом из этих

подпространств $H^h \subset H$ операторы \hat{L}_0 , $\hat{\Lambda}$ и $\hat{\mathcal{L}}$ индуцируют операторы $\hat{L}_0^{(h)}$, $\hat{\Lambda}^{(h)}$ и $\hat{\mathcal{L}}^{(h)}$, обладающие простым спектром и представляемые (в базисе, полученном ортонормализацией (П 1.1)) в виде трехдиагональных \mathcal{J} -матриц.

Только в циклическом подпространстве $H^{(\tau_-^5)}$ смещается сам примесный атом и его вносимое примесью возмущение фононного спектра зависит от дефекта массы ε . Оператор $\Delta^{(\tau_-^5)}$ является вырожденным оператором второго ранга и представляется матрицей

$$\Lambda_{ik}^{(\tau_-^5)} = \frac{\lambda_m}{8} \begin{bmatrix} 4 \frac{-\varepsilon + \eta}{1 + \varepsilon} & 2 \left(\frac{1 + \eta}{\sqrt{1 + \varepsilon}} - 1 \right) \\ 2 \left(\frac{1 + \eta}{\sqrt{1 + \varepsilon}} - 1 \right) & \eta \end{bmatrix}. \quad (7)$$

В остальных четырех циклических подпространствах находящаяся в начале координат примесь покоится. Оператор, индуцируемый (6) в этих четырех подпространствах, не зависит естественно от дефекта массы ε и является оператором возмущения первого ранга

$$\Lambda_{ik}^{(\tau_+^1)} = \Lambda_{ik}^{(\tau_+^3)} = \Lambda_{ik}^{(\tau_-^4)} = \Lambda_{ik}^{(\tau_+^4)} = \eta \frac{\lambda_m}{8} \delta_{i0} \delta_{k0}. \quad (8)$$

Поскольку спектр операторов $\hat{\mathcal{L}}^{(h)}$ простой, а корни полиномов $\mathcal{P}_n(\lambda)$ и $\mathcal{P}_{n+1}(\lambda)$ (П 1.3) перемежаются (см., например, [26]), то в каждом из рассматриваемых здесь пяти циклических подпространств может образовываться не более одной локальной частоты и двухпараметрическая примесь в ненапряженной ГЦК решетке может привести к возникновению не более пяти локальных колебаний. Определим условия их образования, т.е. пороговые значения параметров дефекта ε и η . Для этого, как и в случае точно решаемых моделей (см., например, [27–30]), по матричным элементам \mathcal{J} -матриц операторов $\hat{\mathcal{L}}^h = \hat{\mathcal{L}}_0^h + \hat{\Lambda}^{(h)}$ с помощью (П 1.2–П 1.7) можно построить соответствующие функции Грина, полюсы которых определяют локальные колебания, и, исходя из этого, определить условия их возникновения (отметим, что формально для применения данного способа вырожденность возмущения не требуется). Однако в нашем случае, когда аналитическая аппроксимация этих функций не является точным решением (в системах размерности больше единицы так будет всегда из-за обязательного наличия в их фононных плотностях точек неаналитичности — особенностей Ван Хофа), более эффективным будет способ, основанный на использовании вырожденности операторов возмущения $\hat{\Lambda}^{(h)}$.

Изменение вырожденным оператором возмущения какой-либо аддитивной колебательной характеристики \mathcal{F} при отсутствии в спектре невозмущенного оператора дискретных уровней может быть выражено следующим

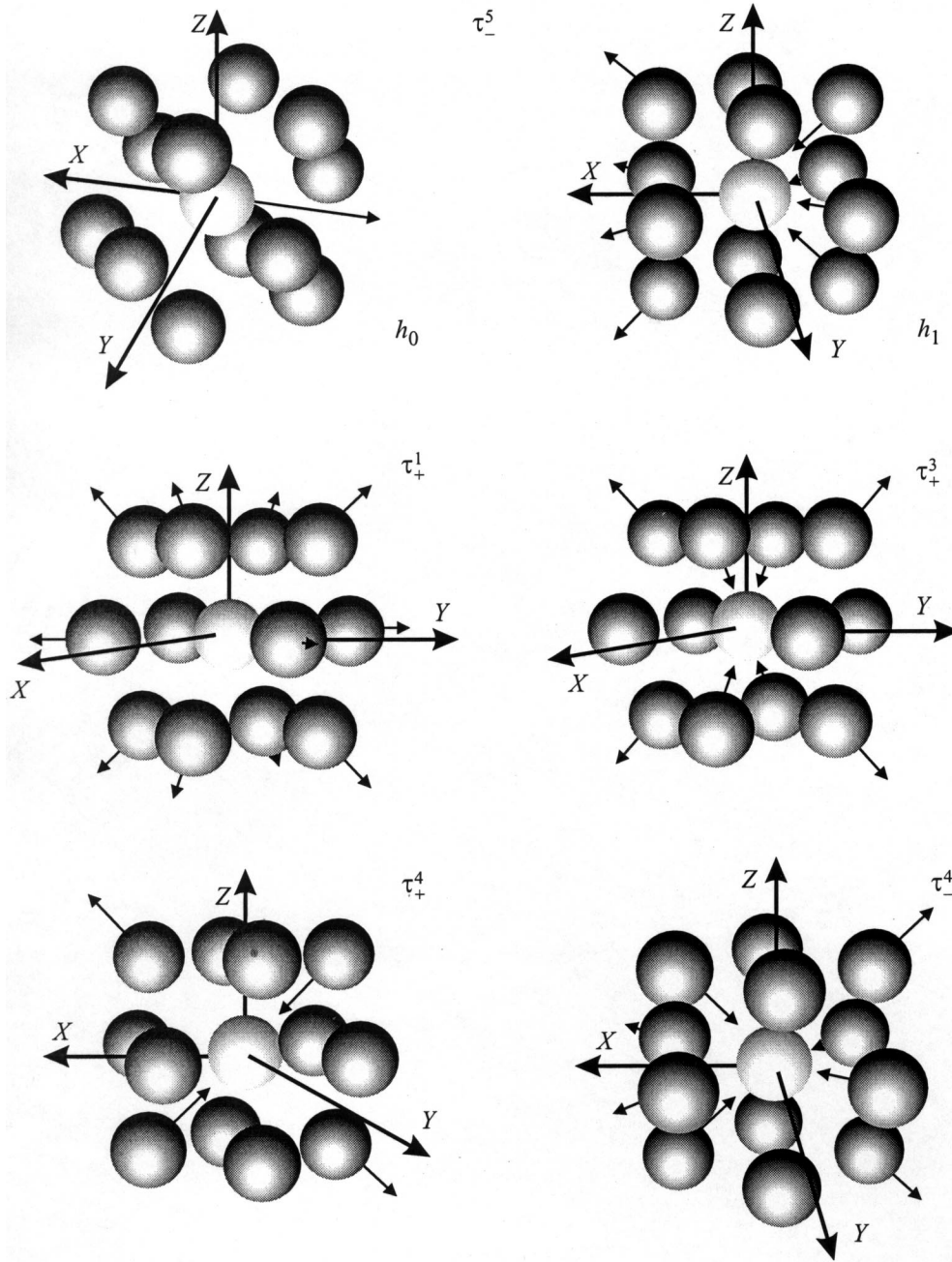


Рис. 1. Собственные векторы оператора $\hat{\Lambda}$ в пространстве смещений.

образом [31]:

$$\begin{aligned} \Delta \mathcal{F} &= \text{Sp}\{F(\hat{\mathcal{L}}_0 + \hat{\Lambda}) - F(\hat{\mathcal{L}}_0)\} \\ &= \sum_{\mathbf{h}} \left\{ \int_0^{\lambda_m} \frac{\mathcal{F}(\lambda)}{d\lambda} \xi^{(\mathbf{h})}(\lambda) d\lambda + [\mathcal{F}(\lambda_l^{(\mathbf{h})}) - \mathcal{F}(\lambda_m)] \right\}, \quad (9) \end{aligned}$$

где $\mathcal{F}(\lambda)$ — функция частоты, вид которой определяется вычисляемой характеристикой, как правило точно известная (если $\mathcal{F}(\lambda) \equiv 1$, то \mathcal{F} — число колебаний в полосе сплошного спектра), а $\xi^{(\mathbf{h})}(\lambda)$ — функция

спектрального сдвига в циклическом подпространстве $H^{(\mathbf{h})}$. Эта функция должна быть непрерывна на интервале $[0, \lambda_m]$. Ее производная $d\xi^{(\mathbf{h})}(\lambda)/d\lambda = \Delta(1/\pi) \text{Im Sp} \mathcal{G}^{(\mathbf{h})}$ характеризует изменение вырожденным оператором $\hat{\Lambda}^{(\mathbf{h})}$ непрерывного спектра оператора $\hat{\mathcal{L}}_0^{(\mathbf{h})}$. Сразу отметим, что для выполнения (9) необходимо, чтобы $\xi^{(\mathbf{h})}(0) = 0$. Если в спектре возмущенного оператора локальных частот (λ_l — квадрат локальной частоты) нет, то в (9) внеинтегральные члены также отсутствуют. Поскольку спектр операторов $\hat{\mathcal{L}}_0^{(\mathbf{h})}$ простой, в методе \mathcal{J} -матриц для функции сдвига получается достаточно

простое соотношение [20]

$$\text{ptg}\pi\xi(\lambda) = \frac{S(\lambda, \varepsilon, \mu) + \Psi(\lambda)}{\varrho(\lambda)}, \quad (10)$$

где $\varrho(\lambda)$ — спектральная плотность идеального кристалла,

$$\Psi(\lambda) = f \frac{\varrho(\mu)}{\mu - \lambda} d\mu = -\text{Re}\mathcal{G}_{00}(\lambda)$$

также зависит от параметров дефекта, а величина $S(\lambda, \varepsilon, \mu)$ может быть записана как

$$S(\lambda, \varepsilon, \eta) = \frac{1 + \sum_{\sigma}^r \Gamma_{\sigma}(\lambda, \varepsilon, \eta) \mathcal{Q}(\lambda)}{\sum_{\sigma}^r \Gamma_{\sigma}(\lambda, \varepsilon, \eta) \mathcal{P}(\lambda)},$$

$$\begin{aligned} \Gamma_{\sigma}(\lambda, \varepsilon, \eta) &= \Lambda_{\sigma, \sigma-1}(\varepsilon, \eta) \tilde{\mathcal{P}}_{\sigma-1}(\lambda, \varepsilon, \eta) \\ &+ \Lambda_{\sigma, \sigma}(\varepsilon, \eta) \tilde{\mathcal{P}}_{\sigma}(\lambda, \varepsilon, \eta) \\ &+ \Lambda_{\sigma, \sigma+1}(\varepsilon, \eta) \tilde{\mathcal{P}}_{\sigma+1}(\lambda, \varepsilon, \eta). \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь r — ранг вырожденного оператора $\tilde{\Lambda}$, т.е. число собственных функций, соответствующих отличным от нуля собственным значениям; $\mathcal{P}_{\sigma}(\lambda)$, $\mathcal{Q}_{\sigma}(\lambda)$ и $\tilde{\mathcal{P}}_{\sigma}(\lambda, \varepsilon, \eta)$ — полиномы (П 1.3), построенные с помощью якобиевых матриц соответственно невозмущенного и возмущенного операторов.

Для каждого из циклических подпространств изменение вырожденным возмущением числа состояний в сплошном спектре, равное, как следует из (9), при $\mathcal{F}(\lambda) \equiv 1 \xi^{(h)}(\lambda_m)$, обращается в нуль, если локальные частоты не возникли, и равно -1 , если отщепилась локальная частота. Поскольку в трехмерном кристалле во всех циклических подпространствах $\varrho^{(i)}(0) = \varrho^{(i)}(\lambda_m) = 0$, то, как следует из (10), условие $\xi^{(h)}(\lambda_m) = -1$ приводит к неравенству

$$S(\lambda_m, \varepsilon, \mu) + \Psi(\lambda_m) < 0, \quad (12)$$

откуда могут быть получены условия наличия локальных колебаний в каждом из циклических подпространств. Величина $S(\lambda, \varepsilon, \mu)$ в подпространстве $H^{(\tau^{\pm})}$ в рассматриваемом случае имеет вид

$$S^{(\tau^{\pm})}(\lambda, \varepsilon, \mu) = \frac{2\eta\lambda(1 + \varepsilon) + \lambda_m(1 + \eta)}{\lambda[2\lambda(1 + \varepsilon) - \varepsilon\lambda_m(1 + \eta)]}. \quad (13)$$

В остальных подпространствах, где сама примесь покоится, оператор возмущения имеет ранг 1 и его единственный отличный от нуля матричный элемент одинаков для четырех циклических подпространств

$$\Lambda_{00}^{(\tau_+^1)} = \Lambda_{00}^{(\tau_+^3)} = \Lambda_{00}^{(\tau_+^4)} = \Lambda_{00}^{(\tau_+^5)} = \frac{\lambda_m}{8}\eta, \quad (14)$$

и, естественно, не зависит от ε . В подпространстве $H^{(\tau^{\pm})}$ локальное колебание возникает при

$$\eta > \eta_*^{(\tau^{\pm})} = \frac{1 - \varepsilon\Psi^{(\tau^{\pm})}(\lambda_m)}{-3 - 2\varepsilon - (2 + \varepsilon)\Psi^{(\tau^{\pm})}(\lambda_m)}. \quad (15)$$

Таблица 1. Эволюция значений величины $\Psi^{(h)}(\lambda_m)$ с ростом ранга \mathcal{J} -матрицы — $\Psi^{(h)}(\lambda_m)$

n	τ_-^5	τ_+^1	τ_+^3	τ_+^4	τ_-^4
1	4.0000	4.5714	2.4615	3.2000	2.2857
2	4.6667	4.0585	2.7574	3.3542	2.3416
3	3.8048	3.9078	2.4235	3.0339	2.2180
4	4.0904	3.8729	2.4258	2.9558	2.2011
5	4.2304	3.8578	2.4222	3.0032	2.1946
6	4.0845	3.8460	2.4139	2.9691	2.1933
8	4.2074	3.8331	2.4157	2.9580	2.1914
10	4.1457	3.8284	2.3968	2.9440	2.1905
12	4.0471	3.8253	2.3968	2.9453	2.1904
16	4.0736	3.8232	2.3940	2.9417	2.1902
20	4.1425	3.8224	2.3947	2.9424	2.1902
24	4.0903	3.8220	2.3938	2.9416	2.1902
30	4.0868	3.8216	2.3934	2.9411	2.1902

В остальных подпространствах

$$\eta > \eta_*^{(h)} = -\frac{8}{\Psi^{(h)}(\lambda_m)}. \quad (16)$$

С ростом ранга \mathcal{J} -матрицы величины $\Psi^{(h)}(\lambda_m)$ во всех подпространствах быстро сходятся к своим предельным значениям (см. табл. 1)

$$\eta_*^{(\tau_-^5)} \approx \frac{1 + 4\varepsilon}{5 + 2\varepsilon} \eta_*^{(\tau_+^1)} \approx 2.094; \quad \eta_*^{(\tau_+^3)} \approx 3.347;$$

$$\eta_*^{(\tau_+^4)} \approx 2.720; \quad \eta_*^{(\tau_-^4)} \approx 3.653. \quad (17)$$

Зависимость $\eta_*^{(\tau^{\pm})}(\varepsilon)$ приведена на обеих половинах рис. 2 — кривая 1 (область существования локальных частот лежит выше этой кривой); ее предельное при $\varepsilon \rightarrow \infty$ значение — $\eta = 2$ (штриховая линия I'), т.е. при $\eta > 2$ локальная частота существует при любой сколь угодно большой массе примеси.

Пороговые значения $\eta_*^{(i)}$ усиления межатомного взаимодействия, необходимые для образования локального колебания в данных подпространствах, изображены на левой половине рис. 2 в виде соответствующих горизонтальных прямых. При $\eta < \eta_*^{(\tau^{\pm})}(\varepsilon)$ локальные колебания в системе не возникают; при $\eta \in [\eta_*^{(\tau_-^5)}(\varepsilon), \eta_*^{(\tau_+^1)}(\varepsilon)]$ в системе имеется одна локальная частота; при $\eta \in [\eta_*^{(\tau_+^1)}(\varepsilon), \eta_*^{(\tau_+^3)}(\varepsilon)]$ — две; при $\eta \in [\eta_*^{(\tau_+^3)}(\varepsilon), \eta_*^{(\tau_+^4)}(\varepsilon)]$ — три; при $\eta \in [\eta_*^{(\tau_+^4)}(\varepsilon), \eta_*^{(\tau_-^4)}(\varepsilon)]$ — четыре, и при $\eta > \eta_*^{(\tau_-^4)}(\varepsilon)$ — пять локальных частот. Причем сам примесной атом колеблется только с одной из локальных частот, а именно $\omega_l^{(\tau^{\pm})} \equiv \sqrt{\lambda_l^{(\tau^{\pm})}}$. С остальными локальными частотами колеблются только соседи примеси, а сам примесной атом — нет.

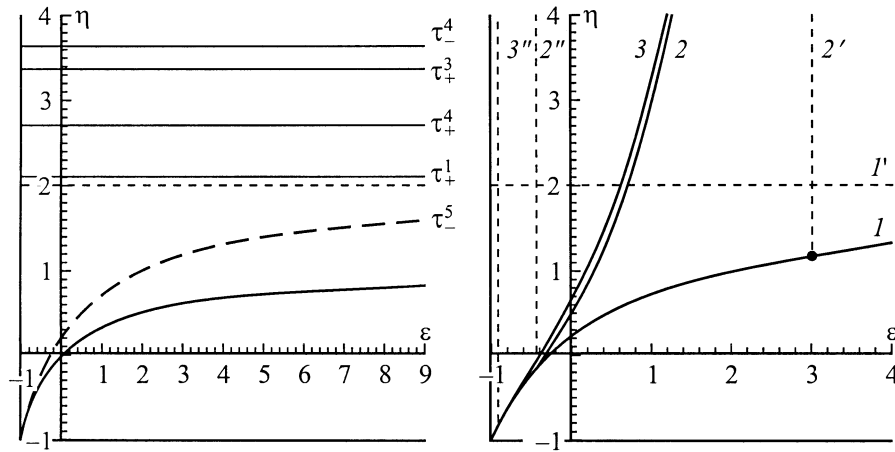


Рис. 2. Пороговые зависимости параметров дефекта для образования локальных колебаний в различных циклических подпространствах ГЦК кристалла с двухпараметрической примесью замещения (слева) и распределение интенсивностей локальных колебаний в циклическом подпространстве τ_-^5 , порожденном смещением примесного атома, между примесью и ее первой координационной сферой (справа).

В циклическом подпространстве $H(\tau_-^5)$ оператор возмущения $\hat{\Lambda}$ является вырожденным оператором второго ранга, вследствие чего интенсивность локальных колебаний с частотой $\omega_l^{(\tau_-^5)}$ для ближайших соседей примеси может оказаться выше, чем для самого примесного атома. Подобная ситуация анализировалась для случая двухпараметрической примеси в линейной цепочке [32]. Результаты аналогичного анализа для рассматриваемой модели представлены на правой половине рис. 2. Кривая 2 соответствует $\mathcal{P}_1^2(\lambda_l) = 1$, а кривая 3 — $\mu_0 = 1/2$.

Иными словами, при значениях параметров дефекта, лежащих левее кривой [3], интенсивность локального колебания на самом примесном атоме выше, чем на всех остальных атомах кристалла вместе взятых, а левее кривой 2 — выше, чем на атомах первой координационной сферы (остальных атомах дефектного кластера). Вертикальные штриховые прямые 2'' и 3'' соответствуют точкам пересечения кривых 2 и 3 с кривой 1. Левее этих линий (при $\varepsilon < -0.41$ и < -0.89 соответственно) условия $\mathcal{P}_1^2(\lambda_l) < 1$ и $\mu_0 > 1/2$ выполняются при любых значениях параметра η . Штриховая вертикальная прямая 2' является общей

для кривых 2 и 3 асимптотой при $\eta \rightarrow \infty - \varepsilon = 3$. Иными словами, при $\varepsilon > 3$ интенсивность локальных колебаний на первой координационной сфере примеси при любых значениях параметра η будет выше, чем на самой примеси.

Близкий ход кривых 2 и 3 и их общая асимптотика при $\eta \rightarrow \infty$ свидетельствуют о практически полной локализации локальных колебаний циклического подпространства $H(\tau_-^5)$ на дефектном кластере, образованном примесью и ее ближайшими соседями.

В остальных циклических подпространствах оператор $\hat{\Lambda}$ является вырожденным оператором первого ранга, а величины $\mathcal{P}_n^2(\lambda_l)$ экспоненциально затухают с ростом n , начиная с $n = 1$. Однако из-за различия проекций смещений атомов различных координационных сфер на векторы \mathbf{h}_n , особенно для небольших значений n (т.е. вблизи дефектного кластера), зависимость интенсивности локальных колебаний от номера координационной сферы и в этих подпространствах может быть немонотонной. В качестве иллюстрации в табл. 2 приведены интенсивности локальных колебаний на первых четырех координационных сферах для случая $\varepsilon = 1/2$; $\eta = 4$.

Таблица 2. Интенсивности локальных колебаний на первых четырех координационных сферах примесного атома (параметры дефекта $\varepsilon = 0.5$; $\eta = 4.0$)

	$\frac{\omega_l}{\omega_m}$	μ_0	$\mu(0)$	$\mu(I)$	$\mu(II)$	$\mu(III)$	$\mu(IV)$	$\sum_{Z=0}^4 \mu(Z)$
τ_-^5	1.5617	0.63249	0.63249	0.36100	$7.5 \cdot 10^{-6}$	0.00187	0.001608	0.9993
τ_+^1	1.0909	0.88948	—	0.88951	$8.6 \cdot 10^{-6}$	0.00598	0.003703	0.9863
τ_+^3	1.0240	0.69019	—	0.69101	0.00809	0.10803	0.17340	0.9805
τ_+^4	1.0510	0.77309	—	0.83912	0.00057	0.07338	0.07048	0.9836
τ_-^4	1.0149	0.73106	—	0.73192	—	0.05072	—	0.7826

Бросается в глаза очень малая интенсивность локальных колебаний на атомах второй координационной сферы. Это объясняется тем, что колебания данных атомов не входят в векторы \mathbf{h}_1 , для $H^{(\tau_2^-)}$ и $H^{(\tau_1^+)}$ — даже в векторы \mathbf{h}_2 , следовательно, их вклад в локальные колебания оказывается экспоненциально малым, несмотря на их близость к дефекту.

Частоты и интенсивности локальных колебаний могут определяться как полюса (П 1.2) и вычеты в этих полюсах. Их эволюция с изменением параметров примеси приведена на рис. 3 и 4. На этих рисунках кривые 1 — зависимость от параметра дефекта квадрата частоты локального колебания λ_l ; кривые 2 (штриховые) — локальной частоты $\omega_l = \sqrt{\lambda_l}$; кривые 3 — интенсивности локального колебания μ_l . Рис. 3 соответствует подпространству $H^{(\tau_2^-)}$, где приведенные характеристики зависят как от массы примеси, так и от изменения межатомного взаимодействия. Рассмотрены три случая: изотопическая примесь ($\eta = 0$), примесный атом, не отличающийся по массе от атома основной решетки ($\varepsilon = 0$), и случай, когда эйнштейновская частота примесного атома равна эйнштейновской частоте идеальной решетки $\eta = \varepsilon$. Кривые 1 на рис. 3 и 4 — зависимость от параметра дефекта квадрата частоты локального колебания λ_l ; кривые 2 (штриховые) — локальной частоты $\omega_l \equiv \sqrt{\lambda_l}$; кривые 3 — интенсивности локального колебания μ_l .

Для легкой изотопической примеси частота и интенсивность локального колебания с уменьшением массы примеси быстро возрастают, и для примеси, которая легче атома основной решетки примерно в 10 раз, параметр μ_l мало отличается от единицы, т. е. амплитуды колебаний с локальной частотой всех атомов решетки, кроме самой примеси, можно считать пренебрежимо малыми.

При $\varepsilon = 0$ образование локальных колебаний происходит за счет локального усиления взаимодействия примесного атома с атомами своей первой координационной сферы. Естественно, что такие колебания не могут быть полностью локализованы на примеси, и с локальными частотами обязательно будут колебаться и атомы первой координационной сферы, при этом интенсивность локального колебания не может стремиться к единице. С ростом η частота локального колебания неограниченно возрастает, а величина $\mu_l \rightarrow \mu_l^*$ стремится к значению, которое достигается при предельно больших η (в данном случае $\mu_l^* \leq 0.8$).

И наконец, при $\varepsilon = \eta$ частота локального колебания также неограниченно возрастает с ростом параметров дефекта, хотя и гораздо медленнее, чем в двух предыдущих случаях, а интенсивность достигает при $\varepsilon = \eta \approx 2.3$ максимального значения $\mu_{l \max} \approx 0.2585$ и далее медленно убывает до нуля. Иными словами, в данном случае и в подпространстве $H^{(\tau_2^-)}$ локальное колебание не локализовано на самой примеси.

На рис. 4 приведены зависимости $\lambda_l^{(i)}(\eta)$, $\omega_l^{(i)}(\eta)$ и $\mu_l^{(i)}(\eta)$ для циклических подпространств $H^{(\tau_1^+)}$; $H^{(\tau_3^+)}$; $H^{(\tau_4^+)}$ и $H^{(\tau_4^-)}$.

Поскольку колебания каждого из ближайших соседей примесного атома преобразуются по всем указанным выше неприводимым представлениям, в его частотном спектре может быть представлено до пяти локальных частот. Эволюция функций $\nu^{(i)}(\omega) \equiv 2\omega\rho^{(i)}(\lambda)$ ($\rho^{(i)}(\lambda)$ — спектральная плотность (П 1.8), порожденная смещением атома первой координационной сферы $\mathbf{r} = \Delta$ вдоль трех взаимно ортогональных направлений) для случая тяжелой примеси ($\varepsilon = 1/2$) с изменением параметра η представлена на рис. 5.

При $\eta = 1/2$, как следует из (17), в циклическом подпространстве $H^{(\tau_5^-)}$ возникает локальная частота, что сопровождается возникновением корневой особенности на спектральной плотности, порожденной смещением данного атома в направлении Δ (кривая 1). Спектральные плотности, порожденные смещениями данного атома в направлениях, перпендикулярных к направлению вектора Δ (кривые 2 и 3), практически не отличаются от плотности состояний идеальной ГЦК решетки, изображенной на всех восемнадцати фигурах данного рисунка штриховой линией.

Кривые 4–6 отображают случай $\eta = \eta_*^{(\tau_1^+)} > \eta_*^{(\tau_5^-)}$, когда в спектре уже существует локальная частота $\omega_l^{(\tau_5^-)} \approx 1.2606\omega_m$. Аналогично кривые 7–9 соответствуют $\eta = \eta_*^{(\tau_4^+)}$; кривые 10–12 — $\eta = \eta_*^{(\tau_3^+)}$ и кривые 13–15 — $\eta = \eta_*^{(\tau_4^-)}$. Соответственно при $\eta = \eta_*^{(\tau_4^+)}$ в спектре имеются две локальные частоты: $\omega_l^{(\tau_5^-)} \approx 1.3656\omega_m$ и $\omega_l^{(\tau_1^+)} \approx 1.0268\omega_m$; при $\eta = \eta_*^{(\tau_3^+)}$ — три: $\omega_l^{(\tau_5^-)} \approx 1.4639\omega_m$, $\omega_l^{(\tau_1^+)} \approx 1.0575\omega_m$ и $\omega_l^{(\tau_4^+)} \approx 1.0221\omega_m$; при $\eta = \eta_*^{(\tau_4^-)}$ — четыре: $\omega_l^{(\tau_5^-)} \approx 1.15108\omega_m$, $\omega_l^{(\tau_1^+)} \approx 1.0731\omega_m$, $\omega_l^{(\tau_4^+)} \approx 1.0353\omega_m$ и $\omega_l^{(\tau_3^+)} \approx 1.0008\omega_m$.

Кривые 16–18 соответствуют случаю $\eta = 4 > \eta_*^{(\tau_4^-)} \equiv \{\eta_*^{(h)}\}_{\max}$, когда в спектре содержится максимально возможное число локальных частот — пять: $\omega_l^{(\tau_5^-)} \approx 1.5617\omega_m$, $\omega_l^{(\tau_1^+)} \approx 1.0909\omega_m$, $\omega_l^{(\tau_4^+)} \approx 1.0510\omega_m$, $\omega_l^{(\tau_3^+)} \approx 1.0238\omega_m$ и $\omega_l^{(\tau_4^-)} \approx 1.0146\omega_m$.

Локальная частота $\omega_l^{(\tau_5^-)}$ представлена в колебаниях ближайшего соседа вдоль всех направлений. При этом интенсивности колебаний для направления вдоль вектора Δ и в направлениях, перпендикулярных к нему, существенно отличаются (интенсивности локальных колебаний видны из разности площадей под соответствующими сплошными и штриховыми линиями). Локальная частота $\omega_l^{(\tau_1^+)}$ представлена только в колебаниях вдоль вектора Δ (причину этого несложно понять из вида порождающего вектора $\mathbf{h}_0^{(\tau_1^+)}$ (П 2.1)). Отметим, что в колебаниях вдоль

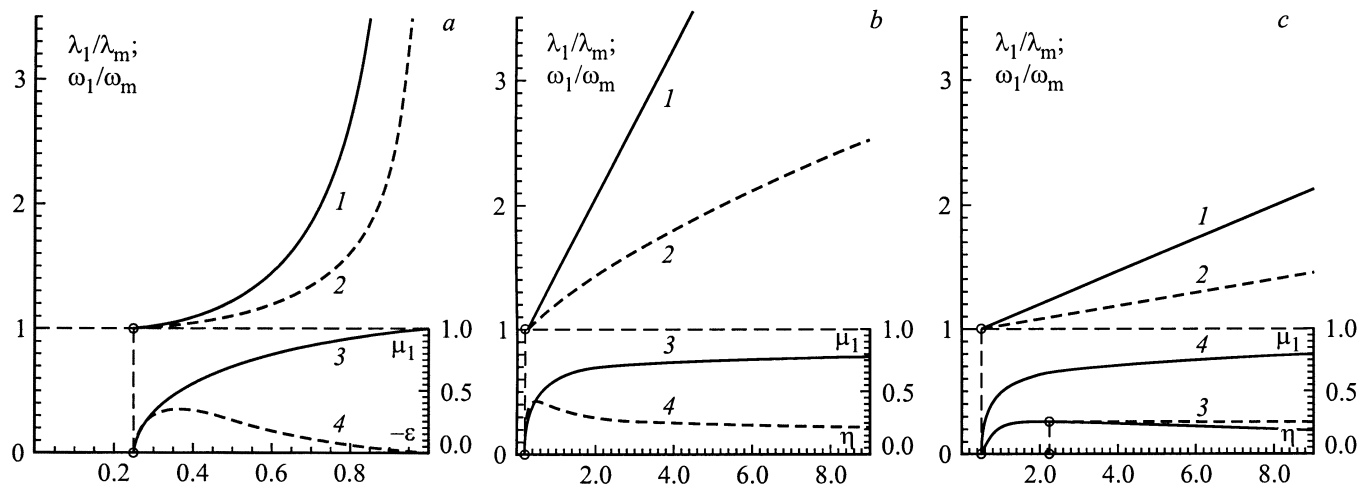


Рис. 3. Зависимость от параметров дефекта квадратов частот (1), частот (2) локальных колебаний, а также их интенсивностей на примеси (3) и ее первой координационной сферы (4) в циклическом подпространстве τ_-^5 , порожденном смещением примесного атома: *a* — $\eta = 0$ (изотопическая примесь), *b* — $\varepsilon = 0$ (изменены только силовые связи), *c* — $\eta = \varepsilon$ (эйнштейновская частота примеси не изменяется и равна эйнштейновской частоте атома основной решетки).

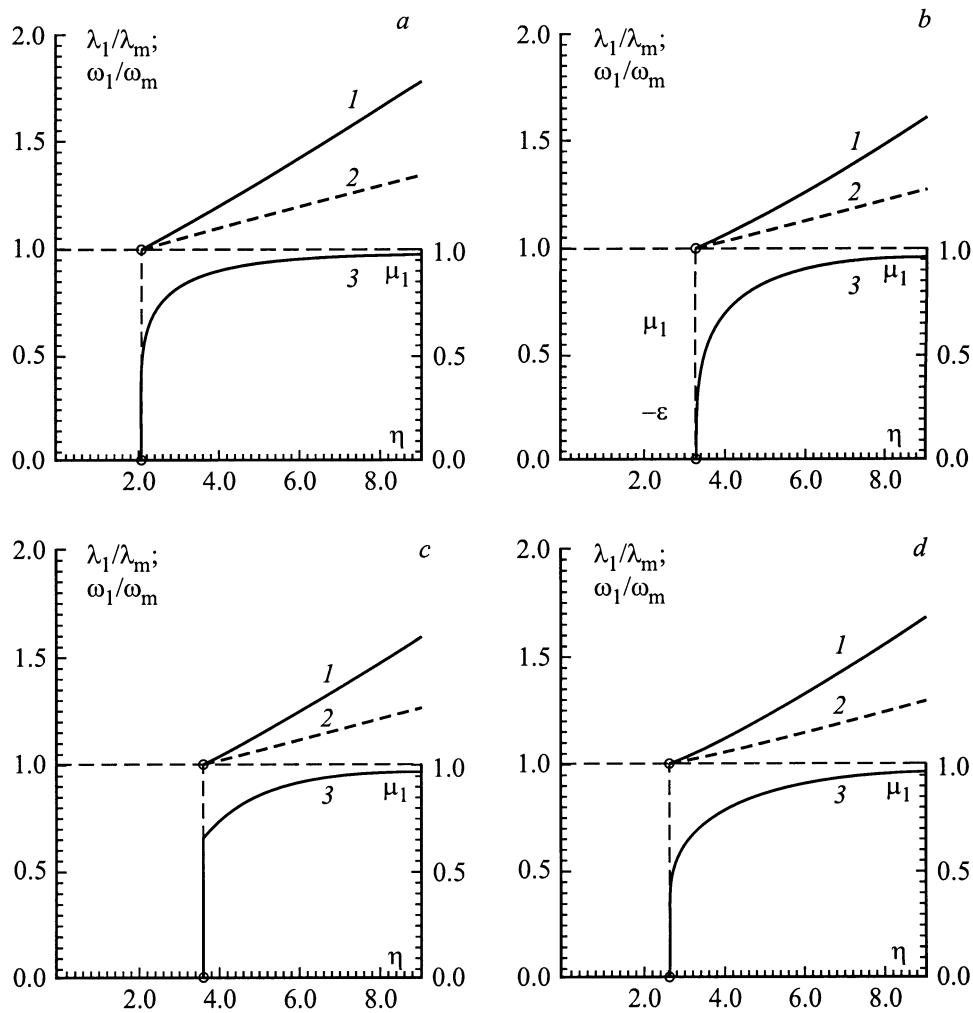


Рис. 4. Зависимость от изменения силовых связей квадратов частот (1), частот (2) и интенсивностей (3) локальных колебаний в циклических подпространствах, порожденных смещениями атомов первой координационной сферы примеси (сам примесный атом при этом покоится): *a* — циклическое подпространство τ_+^1 ; *b* — τ_+^3 ; *c* — τ_-^4 ; *d* — τ_+^4 .

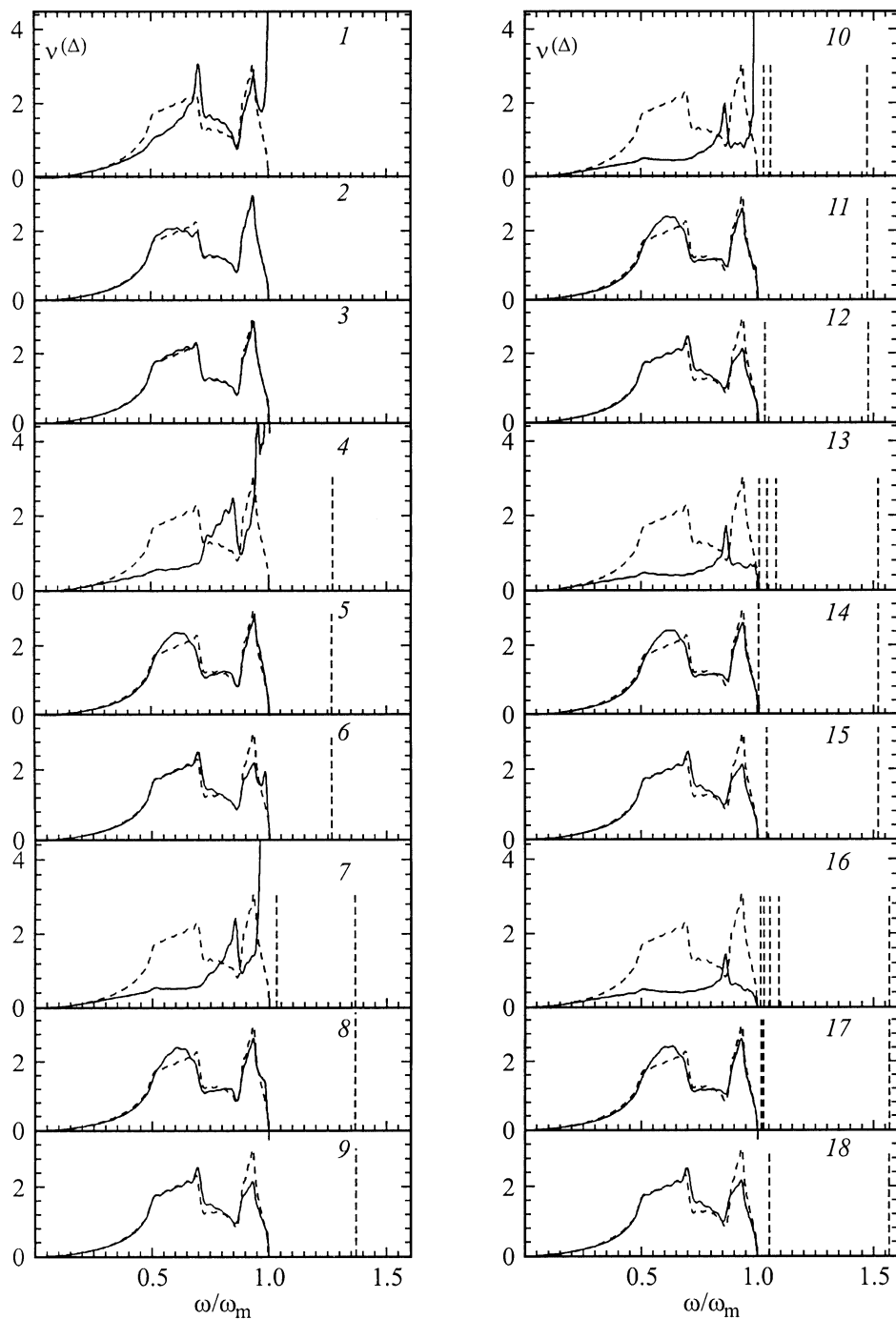


Рис. 5. Эволюция с усилением межатомного взаимодействия спектральных плотностей, порожденных смещениями ближайшего соседа тяжелой ($\varepsilon = 1/2$) примеси вдоль различных кристаллографических направлений.

направления Δ (кривые 4,7,10,13,16), и только вдоль него, проявляются существующие для данного значения параметра η локальные колебания.

Локальные частоты $\omega_l^{(\tau_3^+)}$ и $\omega_l^{(\tau_4^-)}$ (если, разумеется, они существуют) представлены, кроме того, в колебаниях атома с $\mathbf{r} = \Delta$ вдоль направления векторного произведения $\Delta \times \mathbf{n}$ (\mathbf{n} — вектор нормали к любой из двух

плоскостей плотной упаковки ГЦК решетки, в которых не лежит вектор Δ) — кривые 14 и 17, а локальная частота $\omega_l^{(\tau_4^+)}$ — вдоль направления $\Delta \times (\Delta \times \mathbf{n})$ — кривые 12, 15 и 18.

На концах полосы непрерывного спектра в циклических подпространствах $H^{(\tau_1^+)}$, $H^{(\tau_2^+)}$ и $H^{(\tau_3^+)}$ функции $\varrho^{(i)}\lambda \sim [\lambda(\lambda_m - \lambda)]^{3/2}$, а $\varrho^{(\tau_4^-)}(\lambda) \sim [\lambda(\lambda_m - \lambda)]^{5/2}$ [20,19],

что затрудняет вычисление пороговых значений параметра дефекта с помощью (П 1.2). Только в циклическом подпространстве $H^{(\tau^5)}$ (порождающий вектор является одноатомным смещением) на концах интервала $[0, \lambda_m]$ спектральная плотность $\sim \sqrt{\lambda(\lambda_m - \lambda)}$. Поскольку функция $\text{Re } \mathcal{G}_{00}(\lambda)$ является полиномом с простыми вещественными корнями, то при $\lambda_l \rightarrow \lambda_m$ она пропорциональна $\lambda_m - \lambda$. Поэтому, как следует из (П 1.2), пороговые для образования локальной частоты параметры дефекта обуславливают корневые способности на спектральных плотностях $\varrho^{(\tau^5)}(\lambda)$, $\varrho^{(\tau^1)}(\lambda)$, $\varrho^{(\tau^3)}(\lambda)$ и $\varrho^{(\tau^4)}(\lambda)$. На спектральных плотностях, порожденных смещением ближайшего соседа примесного атома ($\mathbf{r} = \mathbf{\Delta}$) вдоль направления $\mathbf{\Delta}$ при пороговых значениях параметра η ($\eta = \eta_*^{(\tau^5)}$ — кривая 1; $\eta = \eta_*^{(\tau^1)}$ — кривая 4; $\eta = \eta_*^{(\tau^3)}$ — кривая 7 и $\eta = \eta_*^{(\tau^4)}$ — кривая 10) в инвариантном подпространстве $H^{(\tau^4)}$ при пороговом значении параметра η корневая особенность на спектральной плотности не возникает. Не возникает она при $\eta = \eta_*^{(\tau^4)}$ и на спектральных плотностях, порожденных смещением ближайшего соседа примеси (кривые 13–15).

3. Обсуждение результатов

Рассмотренная в данной работе модель плотноупакованной ненапряженной кристаллической решетки с двухпараметрической примесью замещения занимает промежуточное положение между точно решаемыми одномерными моделями систем с дефектами (см., например, [10,11], а также [27–30]) и реальными кристаллами. В отличие от одномерных эта модель вполне реалистична и может достаточно адекватно описывать реальные системы и вместе с тем может быть проанализирована достаточно точно — в ряде случаев могут быть получены даже аналитические зависимости.

Заметим, что при традиционной классификации колебаний из-за бесконечной кратности вырождения собственных частот для решения задач атомной динамики существенно снижается эффективность применения компьютерных методов и современной вычислительной техники. Поэтому при изучении трехмерных кристаллов с дефектами большинство исследователей вынуждено, чтобы довести решение задачи до конца, либо использовать прямые расчетные методы, в которых классификация колебаний попросту отсутствует (например, техника молекулярной динамики), либо максимально упрощать рассматриваемую модель, нередко жертвуя даже ее устойчивостью. Разумеется, на основе рассмотрения таких предельно упрощенных моделей кристаллической решетки можно определить закономерности, имеющие наиболее общий характер. Так, например, были предсказаны квазилокальные колебания в низкочастотной области фононно-

го спектра и определен их вклад в низкотемпературную решеточную термодинамику [9,33], были получены качественные особенности зависимости фононного спектра от концентрации примесных атомов [34] и др. Однако более детальный анализ колебательных свойств кристаллов с дефектами в рамках таких моделей невозможен.

На основании проведенного анализа функции Грина ГЦК решетки с двухпараметрической примесью замещения можно сделать следующие выводы.

1) Двухпараметрическая примесь замещения в ГЦК решетке с центральным взаимодействием ближайших соседей является вырожденным регулярным возмущением. Она может обусловить возникновение не более пяти локальных колебаний, причем в спектре колебаний самого примесного атома может присутствовать лишь одна локальная частота. Только характеристики этого локального колебания зависят от массы примеси.

Определены пороговые значения параметров дефекта для образования каждого из пяти локальных колебаний и при этих значениях параметров проанализированы особенности поведения соответствующих спектральных плотностей атома первой координационной сферы примеси, порожденных его смещениями вдоль различных направлений.

2) За пределами дефектного кластера амплитуда локальных колебаний убывает экспоненциально с ростом номера n базисного вектора \mathbf{h}_n в классификации колебаний метода \mathcal{J} -матриц (П 1.9). Из-за немонотонности величин проекций смещения атомов различных координационных сфер на эти векторы зависимость амплитуд локальных колебаний от номера координационной сферы (т. е. расстояния до примеси) также немонотонна, в особенности вблизи дефектного кластера. Как правило, интенсивность локальных колебаний за пределами первых четырех координационных сфер примеси пренебрежимо мала.

Численно определена зависимость распределения амплитуд данного локального колебания внутри дефектного кластера, образованного примесным атомом и его ближайшими соседями, от соотношения между дефектом массы примеси и изменением силовых констант. Показано, что амплитуда каждого из локальных колебаний (и даже его наличие) зависит от соотношения направления смещения данного атома и его положения относительно примеси.

При изучении локальных колебаний в реальных ГЦК решетках с примесями замещения следует учесть, что, как правило, примесь является источником упругих напряжений и, если даже мы можем считать межатомное взаимодействие в основной решетке чисто центральным, в матрице силовых постоянных, описывающей взаимодействие примеси с ближайшим окружением, параметр β (2) будет отличен от нуля. Описывающий (в координатном представлении) вносимое примесью возмущение

оператор $\hat{\Lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ (6) приобретет вид

$$\begin{aligned} \Lambda_{ik}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = & \delta_{\mathbf{r}\mathbf{r}'} \delta_{ik} \left[\left(\frac{\lambda_m - \varepsilon + \eta}{2} + \beta \right) \delta_{\mathbf{r}\mathbf{0}} \right. \\ & + \left. \left(\frac{\lambda_m}{8} \eta + \beta \right) \delta_{\mathbf{r}\mathbf{\Delta}} \right] + (\delta_{\mathbf{r}\mathbf{r}' - \mathbf{\Delta}} + \delta_{\mathbf{r} - \mathbf{\Delta}\mathbf{r}'}) \\ & \times \left[\left(\frac{\lambda_m}{8} \frac{1 + \eta}{\sqrt{1 + \varepsilon}} - 1 \right) \frac{\Delta_i \Delta_k}{\Delta^2} + \beta \delta_{ik} \right]. \quad (18) \end{aligned}$$

Его собственные значения получаются прибавлением β к собственным значениям (6) и все операторы $\hat{\Lambda}^{\mathbf{h}}$, индуцированные оператором (18) в циклических подпространствах $H^{\mathbf{h}}$, порожденных смещениями атомов первой координационной сферы, являются ненулевыми. При этом только в подпространствах, порожденных векторами (П 2.1), собственные значения (18) будут зависеть от изменения центрального межатомного взаимодействия вблизи примеси (параметра η) и только в подпространстве H^{τ^5} (П 2.1) — от массы примеси (параметра ε).

Только в подпространствах, порожденных векторами \mathbf{h} , преобразующихся по одномерным неприводимым представлениям группы O_h — τ_+^1 ; τ_+^2 ; τ_-^2 , а также двумерному представлению τ^3 , представленному на первой координационной сфере ГЦК решетки только одним базисом, оператор (18) индуцирует вырожденные операторы, причем первого ранга (теоретико-групповой анализ смещений атомов первой координационной сферы ГЦК решетки проведен, например, в [20] и [19]).

Операторы, индуцированные оператором (18), в остальных циклических подпространствах вырожденными не будут. Отметим, что благодаря стремлению матричных элементов \mathcal{J} -матриц a_n и b_n с ростом номера n к предельным значениям (П 1.6), в классификации колебаний (П 1.9) не возникает принципиального различия между вырожденными и невырожденными возмущениями, описывающими локальный дефект, не меняющий точечную группу симметрии кристалла. В частности, в каждом из циклических подпространств, преобразующихся по неприводимым представлениям группы O_h , может возникать не более одного локального колебания.

В циклических подпространствах, порожденных векторами, не входящими в (П 2.1), локальные колебания могут возникать только при $\beta > 0$. Однако, как было показано, например в [17], если равновесное расстояние для потенциала взаимодействия примесного атома с атомом основной решетки \tilde{r}_0 меньше, чем равновесное расстояние для потенциала взаимодействия атомов основной решетки друг с другом r_0 , то примесь оказывается слабо связанной с основной решеткой. При этом оказывается возможным возникновение только одного локального колебания — в циклическом подпространстве $H^{(\tau^5)}$ (П 2.1), порожденном смещением достаточно легкой примеси. В этом случае спектральная плотность $\varrho^{(\tau^5)}(\lambda)$ [17] локализована вблизи квадрата эйнштейновской частоты примесного атома λ_e и по-

рогу образования локального колебания соответствует $\lambda_e \approx \lambda_m$, что согласуется с (17) и рис. 2 для легкой слабо связанной примеси. Отметим, что в этом случае существенно расширяется область применимости линейного по концентрации примеси приближения для расчета колебательных характеристик таких систем (см., например, [35,36]).

Исключение может составить случай, когда глубина потенциальной ямы взаимодействия атомов основной решетки с примесью во много раз больше, чем для атомов основной решетки друг с другом. В этом случае возникновение дополнительных локальных колебаний возможно. Однако, во-первых, такие сочетания решетки + примесь встречаются редко, а во-вторых, при этом концентрация примеси вряд ли останется малой и примесные атомы будут не локальными дефектами, а вместе с атомами основной решетки образуют некоторую более сложную кристаллическую структуру (примером может служить система Pd-H).

Если $\tilde{r}_0 > r_0$ и $\beta < 0$, локальные колебания могут возникать только в циклических подпространствах, порожденных (П 2.1), т. е. в системе, как и для двухпараметрической примеси, может возникнуть не более пяти локальных колебаний. Прямые вычисления элементов матрицы силового взаимодействия для конкретных потенциалов (Леннард-Джонса, Букингема и др.) показывают, что в этом случае $\alpha \gg \beta$, и как пороговые значения параметров дефекта, так и зависимость характеристик локальных колебаний от этих параметров вполне удовлетворительно описываются соотношениями, полученными для двухпараметрической примеси.

Дилатация вокруг примесного атома, весьма вероятная в этом случае, не приведет к качественным изменениям, если она не изменяет точечную группу симметрии. Естественно, что в этом случае область применимости линейного по концентрации примеси приближения существенно сужается до значений $\leq 1\%$.

Таким образом, полученные в рамках приближения двухпараметрической примеси основные результаты настоящей работы должны описывать условия возникновения и характеристики локальных колебаний в реальных кристаллических системах с примесями. Заметим в заключение, что локальные колебания должны проявляться в оптических характеристиках. Так, локальные колебания в циклических подпространствах $H^{(\tau^5)}$ и $H^{(\tau^4)}$ должны быть заметны в инфракрасных спектрах, а локальные колебания в циклических подпространствах $H^{(\tau_+^1)}$, $H^{(\tau_+^3)}$ и $H^{(\tau_+^4)}$ — в рамановских [37].

Приложение 1. Краткие сведения о методе \mathcal{J} -матриц

Пусть H есть линейное пространство смещений атомов кристаллической решетки. Гармонические колебания системы описываются с помощью действующего в этом пространстве оператора $\hat{\mathcal{L}}$ (5).

Для любого вектора $\mathbf{h} \in H$ можно построить инвариантное относительно оператора $\hat{\mathcal{L}}$ подпространство $H^{(h)} \subset H$ — так называемое циклическое подпространство, которое представляет собой линейную оболочку, натянутую на векторы

$$\{\hat{\mathcal{L}}^n \mathbf{h}\}_{n=0}^{\infty} = \mathbf{h}, \hat{\mathcal{L}}\mathbf{h}, \hat{\mathcal{L}}^2\mathbf{h}, \dots, \hat{\mathcal{L}}^n \mathbf{h} \dots \quad (\text{П 1.1})$$

В базисе $\{\hat{\mathcal{L}}^n \mathbf{h}_n\}_{n=0}^{\infty}$, полученном ортонормализацией (П 1.1), оператор $\hat{\mathcal{L}}^{(h)}$, индуцированный оператором $\hat{\mathcal{L}}$ в подпространстве $H^{(h)}$, записывается в виде якобиевой (трехдиагональной) матрицы (\mathcal{J} -матрицы). Диагональные элементы этого оператора будем обозначать как $a_n^{(h)}$, а недиагональные — $b_n^{(h)}$, $n = 1, 2, 3, \dots$. Индекс (h) будем писать только при необходимости различать подпространства. Операторы $\hat{\mathcal{L}}^{(h)}$ обладают простым спектром, их собственные значения — квадраты частот собственных колебаний — будем обозначать λ .

Матричные элементы оператора Грина $\hat{\mathcal{G}} = (\lambda \hat{\mathcal{I}} - \hat{\mathcal{L}})^{-1}$ ($\hat{\mathcal{I}}$ — единичный оператор) для \mathcal{J} -матрицы оператора $\hat{\mathcal{L}}$ можно представить в виде непрерывных (цепных) дробей, и для $\mathcal{G}_{00}(\lambda)$ — функции Грина — записать

$$\mathcal{G}_{00}(\lambda) = \frac{\mathcal{G}_n(\lambda) - b_{n-1}\mathcal{G}_{n-1}(\lambda)\mathcal{K}_{\infty}(\lambda)}{\mathcal{P}_n(\lambda) - b_{n-1}\mathcal{P}_{n-1}(\lambda)\mathcal{K}_{\infty}(\lambda)}. \quad (\text{П 1.2})$$

Здесь $\mathcal{P}_n(x)$ и $\mathcal{G}_n(x)$ — порожденные \mathcal{J} -матрицей оператора $\hat{\mathcal{L}}$ полиномы, удовлетворяющие одному рекуррентному соотношению

$$b_m\{\mathcal{P}, \mathcal{G}\}_{m+1}(x) = (x - a_m)\{\mathcal{P}, \mathcal{G}\}_m(x) - b_{m-1}\{\mathcal{P}, \mathcal{G}\}_{m-1}(x), \quad (\text{П 1.3})$$

но при разных начальных условиях

$$\mathcal{P}_{-1}(x) \equiv 0, \quad \mathcal{P}_0(x) \equiv 1,$$

$$\mathcal{G}_0(x) \equiv 0, \quad \mathcal{G}_1(x) \equiv \frac{1}{b_0}.$$

С точностью до множителя $\prod_{k=0}^{n-1} b_k$ полином $\mathcal{P}_n(\lambda)$ совпадает с определителем \mathcal{J} -матрицы $\lambda \mathcal{I} - \mathcal{L}_n$, где $\hat{\mathcal{L}}_n$ — \mathcal{J} -матрица, образованная первыми элементами оператора $\hat{\mathcal{L}}$ (до a_{n-1} и b_{n-1} включительно), а $\hat{\mathcal{G}}_n(\lambda)$ — с минором первого диагонального элемента этой матрицы. $\mathcal{K}_{n+1}(\lambda)$ — цепная дробь, соответствующая \mathcal{J} -матрице $\mathcal{L} - \mathcal{L}_n$.

Из построения базиса $\{\mathbf{h}\}_{n=0}^{\infty}$ и рекуррентного соотношения (П 1.3) вытекает

$$\mathbf{h}_n = \mathcal{P}_n(\hat{\mathcal{L}})\mathbf{h}_0. \quad (\text{П 1.4})$$

Отсюда для всех собственных значений λ (как лежащих в полосе сплошного спектра, так и дискретных) следует

$$\mathcal{G}_{mn}(\lambda) = \mathcal{P}_m(\lambda)\mathcal{P}_n(\lambda)\mathcal{G}_{00}(\lambda), \quad (\text{П 1.5})$$

где $\mathcal{G}_{00}(\lambda)$ определяется соотношением (П 1.2). Входящую в (П 1.2) функцию $\mathcal{K}_n(\lambda)$ определяют различными

способами (см., например, [20,22,29,38]). Будем рассматривать простую кристаллическую решетку, сплошной спектр которой лежит на интервале $[0, \lambda_m]$ и не имеет на нем люков. Известно (см., например, [20,21,23]), что элементы \mathcal{J} -матриц операторов с таким спектром удовлетворяют предельным соотношениям

$$\lim_{n \rightarrow \infty} a_n = a, \quad \lim_{n \rightarrow \infty} b_n = b, \quad a = 2b = \frac{\lambda_m}{2}. \quad (\text{П 1.6})$$

Соответствующая \mathcal{J} -матрица, состоящая из элементов a и b , цепная дробь сворачивается в выражение

$$\mathcal{K}_{\infty}(\lambda) = 4\lambda_m^{-2}\{2\lambda - \lambda_m + 2\mathcal{Z}(\lambda)\sqrt{\lambda|\lambda - \lambda_m|}\}, \quad (\text{П 1.7})$$

где

$$\mathcal{Z}(\lambda) = i\Theta(\lambda)\Theta(\lambda_m - \lambda) - \Theta(\lambda - \lambda_m),$$

($\Theta(x)$ — тета-функция Хевисайда). Подставив в (П 1.2) вместо функции $\mathcal{K}_n(\lambda)$ функцию (П 1.7), получим $\mathcal{G}_{00}(\lambda)$ — так называемую аналитическую аппроксимацию (т.е. аппроксимацию аналитической функцией) функции Грина $\mathcal{G}_{00}(\lambda)$.

Наличие у функции (П 1.7) мнимой части при $\lambda \in [0, \lambda_m]$ — полосе непрерывного спектра — позволяет для спектральной плотности $\varrho(\lambda)$, определяемой как (см., например, [10]) $\varrho(\lambda) = (1/\pi) \lim_{\gamma \rightarrow 0} \text{Im} \mathcal{G}_{00}(\lambda + i\gamma)$ записать [22]

$$\begin{aligned} \varrho(\lambda) &= \frac{1}{\pi} \text{Im} \mathcal{G}_{00}(\lambda) \\ &= \frac{1}{\pi} \frac{\text{Im} \mathcal{K}_{\infty}(\lambda)}{|\mathcal{P}_n(\lambda) - b_{n-1}\mathcal{P}_{n-1}(\lambda)\mathcal{K}_{\infty}|^2}. \end{aligned} \quad (\text{П 1.8})$$

Функция $\varrho(\lambda)$ характеризует распределение колебаний по частотам в полосе сплошного спектра. Полная плотность состояний (функция распределения квадратов частот) равна среднему арифметическому спектральных плотностей в подпространствах, порожденных линейно независимыми смещениями $\mathbf{h}^{(i)} \in H$. Если все элементы b_n отличны от нуля (т.е. \mathcal{J} -матрица не разваливается на блоки), из (П 1.7) и (П 1.8) следует, что функция $\mathcal{G}_{00}(\lambda)$ не может иметь полюсов в полосе сплошного спектра. Такие полюсы ($\lambda_l \notin [0, \lambda_m]$), если они существуют, определяют квадраты частот локальных колебаний, а вычеты в них — интенсивности (т.е. относительные амплитуды) этих колебаний.

Собственная функция оператора $\hat{\mathcal{L}}$, соответствующая его собственному значению λ , представляется в виде

$$\chi_{\lambda} = \sum_n \mathcal{P}_n(\lambda)\mathbf{h}_n. \quad (\text{П 1.9})$$

Поскольку при больших n элементы \mathcal{J} -матриц стремятся к некоторым предельным значениям (например, (П 1.6)), особенности колебательного спектра определяются в основном их первыми элементами, а особенности функции (П 1.9) — в основном ее первыми слагаемыми.

Поэтому вносимые локальным дефектом искажения фононного спектра определяются главным образом циклическими подпространствами, порожденными смещением дефектных атомов и атомов из их ближайшего окружения (причем первыми элементами соответствующих \mathcal{J} -матриц). Этим наряду с невырожденностью спектра определяется преимущество классификации (П 1.9) перед традиционной классификацией, связанной с разложением по плоским волнам для описания колебаний систем с дефектами и сложных кристаллических структур.

Приложение 2. Собственные векторы, соответствующие отличным от нуля собственным значениям оператора $\hat{\Lambda}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon, \eta)$

$$\mathbf{h}_0^{(\tau_3^-)} = |0|1\rangle,$$

$$\mathbf{h}_0^{(\tau_3^+)} = \frac{1}{2\sqrt{3}} \sum_{\Delta} |\Delta| \frac{\Delta}{\Delta} \rangle,$$

$$\mathbf{h}_0^{(\tau_4^+)} = \frac{1}{4} \left\{ \begin{array}{ccc|ccc} a/2(1 & 0 & 1) & 1 & 0 & 1 \\ a/2(1 & 0 & -1) & 1 & 0 & -1 \\ a/2(-1 & 0 & 1) & -1 & 0 & 1 \\ a/2(-1 & 0 & -1) & -1 & 0 & -1 \\ a/2(0 & 1 & 1) & 0 & -1 & -1 \\ a/2(0 & 1 & -1) & 0 & -1 & -1 \\ a/2(0 & -1 & 1) & 0 & 1 & -1 \\ a/2(0 & -1 & -1) & 0 & 1 & 1 \end{array} \right\},$$

$$\mathbf{h}_0^{(\tau_4^-)} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \left\{ \begin{array}{ccc|ccc} a/2(0 & 1 & 1) & 0 & 1 & 1 \\ a/2(0 & 1 & -1) & 0 & -1 & 1 \\ a/2(0 & -1 & 1) & 0 & 1 & -1 \\ a/2(0 & -1 & -1) & 0 & -1 & -1 \end{array} \right\},$$

$$\mathbf{h}_0^{(\tau_4^+)} = \frac{1}{4} \left\{ \begin{array}{ccc|ccc} a/2(1 & 1 & 0) & 1 & 1 & 0 \\ a/2(1 & -1 & 0) & 1 & -1 & 0 \\ a/2(-1 & 1 & 0) & 1 & -1 & 0 \\ a/2(-1 & -1 & 0) & 1 & 1 & 0 \\ a/2(1 & 0 & 1) & -1 & 0 & -1 \\ a/2(1 & 0 & -1) & -1 & 0 & 1 \\ a/2(-1 & 0 & 1) & -1 & 0 & 1 \\ a/2(-1 & 0 & -1) & -1 & 0 & -1 \end{array} \right\}. \quad (\text{П 2.1})$$

Список литературы

- [1] H.C. Manoharan, C.P. Lutz, D.M. Eigler. 18 General Conference of the COND. Mat. division of EPS. Montreux, Switzerland March 2000. Abstracts, p. 141.
- [2] V. Madhavan, W. Chen, T. Jamneala, M.F. Crommie, N.S. Wingreen. *Science* **280**, 5363, 567 (1998).
- [3] A.I. Yanson, I.K. Yanson, J.N. Ruitenbeek. *Nature* **400**, 144 (1999).
- [4] Б.М. Смирнов. *УФН* **163**, 10, 29 (1993); **164**, 11, 1166 (1994).
- [5] I.M. Lifshitz. *Nuovo Cim. Suppl.* **3**, 716 (1956).
- [6] I.M. Lifshitz, A.M. Kosevich. *Repts. Progr. Phys.* **29**, 217 (1966).
- [7] И.М. Лифшиц, Л.А. Пастур, С.А. Гредескул. Введение в теорию неупорядоченных систем. Наука, М. (1982).
- [8] И.М. Лифшиц. *ЖЭТФ* **12**, 117, 137, 156 (1942); *ДАН СССР* **48**, 2, 83 (1945).
- [9] Ю. Каган, Я. Иосилевский. *ЖЭТФ* **42**, 1, 259 (1962); **44**, 1, 284 (1963); **45**, 3, 819 (1963).
- [10] А.М. Косевич. Теория кристаллической решетки. Харьков, "Вища школа" (1988).
- [11] A.A. Maradudin, E.W. Montroll, G.N. Weiss, I.P. Ipatova. *Lattice Dynamics and Models of Interatomic Forces. Springer Series in Solid State Sciences* **34**. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-N. Y. (1982).
- [12] Г. Лейбфрид, П. Бройер. Точечные дефекты в металлах. Мир, М. (1981).
- [13] Х. Бётгер. Принципы динамической теории решетки. Мир, М. (1986).
- [14] А.П. Жернов, Н.А. Черноплеков, Э. Мрозан. Металлы с немагнитными примесными атомами. Энергоатомиздат, М. (1992).
- [15] *Physics of Cryocrystals* / Ed. by Vadim G. Manzhelii, Yuri A. Freiman. Amer. Inst. of Physics, N.Y. (1996).
- [16] Дж. Рейсленд. Физика фононов. Мир, М. (1975).
- [17] S.B. Feodosyev, I.A. Gospodarev, M.A. Mamalui, E.S. Syrkin. *J. Low Temp. Phys.* **111**, 3/4, 441 (1998).
- [18] В.И. Пересада, В.П. Толстолужский. *ФНТ* **3**, 6, 788 (1977).
- [19] В.И. Пересада, В.П. Толстолужский. О влиянии примесных атомов на термодинамические свойства ГЦК решетки. Препринт ФТИНТ АН УССР, Харьков (1970). 30 с.
- [20] В.И. Пересада. Диссертация на соискание ученой степени доктора физ.-мат. наук. Харьков, ФТИНТ АН УССР (1972).
- [21] В.И. Пересада. В сб.: Физика конденсированного состояния. ФТИНТ АН УССР, Харьков (1968). С. 172.
- [22] В.И. Пересада, В.Н. Афанасьев, В.С. Боровиков. *ФНТ* **1**, 4, 461 (1975).
- [23] R. Haydock. In: *Solid State Physics. Vol. 35* / Ed. by H. Ehrenreich et al. Academic Press, N. Y. (1980). P. 129.
- [24] М. Ланно, Ж. Бургуэн. Точечные дефекты в полупроводниках: Теория. Мир, М. (1984). С. 110.
- [25] О.В. Ковалев. Неприводимые представления пространственных групп. Изд-во АН УССР, Киев (1961).
- [26] Г. Сергё. Ортогональные многочлены. Гос. издат. физ.-мат. литературы, М. (1962).
- [27] М.А. Мамалуй, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев. *ФТТ* **38**, 12, 3683 (1996).
- [28] Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев. *ФНТ* **20**, 6, 586 (1994).
- [29] М.А. Мамалуй, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев. *ФНТ* **24**, 8, 586 (1998).
- [30] М.А. Мамалуй, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев. *ФНТ* **25**, 1, 586 (1999).
- [31] И.М. Лифшиц. *УМН* **7**, 171 (1952).
- [32] М.А. Мамалуй, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев. *ФНТ* **25**, 8-9, 976 (1999).
- [33] А.П. Жернов, Г.Р. Аугст. *ФТТ* **9**, 9, 2196 (1967).
- [34] М.А. Иванов. *ФТТ* **12**, 7, 1895 (1970).
- [35] Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев. *ФТТ* **34**, 5, 1377 (1992).
- [36] М.И. Багатский, Е.С. Сыркин, С.Б. Феодосьев. *ФНТ* **18**, 8, 894 (1992).
- [37] А. Пуле, Ж.-П. Матье. Колебательные спектры и симметрия кристаллов. Мир, М. (1973).
- [38] Ю.Я. Томчук. Автореф. канд. дисс. ХГУ, Харьков (1964).