

УДК 530.145

НОВЫЙ ПОДХОД К ТЕОРИИ КОЛЕБАНИЙ РЕШЕТКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

В. С. Виноградов

Найдено решение задачи о спектре колебательных возбуждений твердого раствора. Учет рассеяния возбуждений на многопримесных комплексах позволил объяснить тонкую структуру спектра, а также ее зависимость от межпримесных корреляций. Соотношения теории свободны от недостатков предшествующих теорий (неоднозначность и нефизические зависимости физических величин, потеря трансляционной симметрии уравнений, усредненных по положениям примесей) и дают ясное описание явлений. Результаты могут быть распространены на случай возбуждений другого типа (экситонов, электронов, магнонов).

Основной нерешенной проблемой в теории распространения элементарных возбуждений (электронов, экситонов, магнонов и фононов) в твердых растворах и других неупорядоченных средах является описание тонкой структуры в плотности состояний таких сред, связанной с рассеянием возбуждений на многопримесных комплексах (кластерах). Были получены уравнения для усредненной по положениям примесей функции Грина, учитывающие эти процессы [1]. Однако анализ поведения функции Грина в комплексной плоскости энергий (частот) обнаружил при больших значениях рассеивающего потенциала неаналитические особенности (точки ветвления). Следствием этих особенностей были возрастающие зависимости функций Грина от времени и координаты, неоднозначность плотности состояний, невыполнение правила сумм. Эти неприятности можно устранить, приравняв нулю в уравнениях недиагональные по координатам примесей элементы собственно – энергетической матрицы. Однако тогда уравнения теряют трансляционную симметрию, что исключает возможность правильного описания с их

помощью структуры примесных зон. Все эти трудности теории более подробно описаны в обзоре [1] и работе [2].

Как показано в данной работе, трудностей можно избежать, действуя иначе, чем в предшествующих работах, на этапе Фурье-преобразования уравнений. Поясним это на примере простейших, двухпримесных, комплексов. Сначала в ряде теории возмущений для функции Грина проводится обычная процедура отбора тех членов (диаграмм), которые ответственны за рассеяние возбуждений (например, фононов) на паре примесей. Далее производится усреднение членов ряда и их перераспределение, приводящее к перенормировке взаимодействия. Наконец, для получения решаемых уравнений производится Фурье-преобразование. Обычно [1, 3] это преобразование производится по координате \vec{R}_{ij} – расстоянию между членами пары i, j . В результате получаются уравнения, страдающие описанными выше недостатками.

Вместо этого зафиксируем расстояние между членами пары $\vec{R}_{ij} = \vec{R}_{i'j'} = \dots$, а Фурье-преобразование будем производить по расстоянию между различными парами $\vec{R}_{i'j'}$. Потом результат усредним по расстоянию \vec{R}_{ij} . Физический смысл такого способа действий следующий. Частоты колебательных мод пары определяются взаимодействием между примесями i и j , зависящим, в свою очередь, от величины перекрытия окружающих их облаков смещений атомов (волновых функций – в случае электронов) при данном \vec{R}_{ij} . Выбирая пары с одинаковым \vec{R}_{ij} , мы выбираем пары, находящиеся в резонансе, т.е. наиболее сильно взаимодействующие друг с другом. Взаимодействием пар с различными \vec{R}_{ij} в приближении, учитывающем только парные комплексы, пренебрегается совсем, так как усреднение по \vec{R}_{ij} – процедура аддитивная. Однако и это более слабое взаимодействие может быть учтено, если перейти к комплексам из большего числа примесей. Например, комплекс из четырех примесей можно рассматривать как состоящий из двух пар, в частности, с неравными \vec{R}_{ij} . Процедура усложнения комплексов быстро сходится. Как показывают результаты компьютерных расчетов Дина (см. далее), достаточно учета комплексов из пяти примесей.

Далее, чтобы избежать неприципиальных осложнений, будем пользоваться простейшей моделью решетки – линейной цепочкой с одним атомом в элементарной ячейке. Будем считать, что при замещении атома решетки примесью происходит только изменение массы на величину Δm . Эффект такого возмущения зависит от частоты колебаний ω . Удобно преобразовать его в форму, не зависящую от частоты. Для этого воспользуемся преобразованием, применявшимся в [4, стр. 148].

Уравнения колебаний решетки в матричной форме имеют вид

$$\vec{C}\vec{W} = \omega^2[\vec{I} + \delta\vec{\chi}]\vec{W}, \quad (1)$$

где \vec{W} – вектор смещений атомов решетки, $\vec{C} \equiv C(l, l')$ – динамическая матрица, собственным значением которой является квадрат частоты $\omega(\vec{y})^2$ собственных колебаний решетки с волновым вектором \vec{y} ; \vec{I} – единичная матрица, $\delta = \Delta m/m$; $\chi(l, l') = \delta_{ll'}\eta(l') \equiv \delta_{ll'} \sum_i \delta_{il}$, где i пробегает те места решетки, где располагаются примеси; $\eta(l) = 1$, если l совпадает с положением примеси i , в противном случае $\eta(l) = 0$.

Применим к (1) оператор $[\vec{I} + \delta\vec{\chi}]^{-1}$, который вследствие свойства $\vec{\chi}^2 = \vec{\chi}$ равен $\vec{I} - \Delta\vec{\chi}$, где $\Delta = \delta/(1 + \delta)$. Получим $[\vec{C} - \omega^2\vec{I}]\vec{W} = \Delta\vec{\chi}\vec{C}\vec{W}$. Соответствующее уравнение для функции Грина \vec{G} имеет вид

$$\vec{L}\vec{G} = \vec{I}\Delta\vec{\chi}\vec{C}\vec{G} + \vec{I}, \quad (2)$$

где $\vec{L} = \vec{C} - \omega^2\vec{I}$. Применим к (2) оператор \vec{L}^{-1} , получим

$$\vec{G} = \vec{g} + \vec{g}\Delta\vec{\chi}\vec{C}\vec{G}, \quad (3)$$

где \vec{g} – функция Грина решетки без примесей – удовлетворяет уравнению $\vec{L}\vec{g} = \vec{I}$. И, наконец, подействовав на (3) оператором \vec{C} , получим наше основное уравнение

$$\vec{F} = \vec{f} + \vec{f}\Delta\vec{\chi}\vec{F}, \quad (4)$$

где $\vec{f} = \vec{C}\vec{g}$, $\vec{F} = \vec{C}\vec{G}$. В явном виде

$$f(l, l') = (1/N) \sum_{\vec{y}} f(\vec{y}) \exp[2\pi i \vec{y} \vec{x}(l, l')], \quad (5)$$

где $f(\vec{y}) = \omega(\vec{y})^2 / [\omega(\vec{y})^2 - \omega^2]$, $\vec{x}(l, l')$ – вектор решетки, N – число ячеек в периодически повторяющемся объеме. Выражение для $g(l, l')$ отличается от $f(l, l')$ отсутствием $\omega(\vec{y})^2$ в числителе суммируемого выражения.

Для простоты рассмотрим случай парных комплексов. Произведем итерации уравнения (4). Получим ряд, в котором можно выделить и просуммировать члены, относящиеся к паре i , включающей примесные атомы $i1$ и $i2$. Получим ряд

$$F(l'l') = f(l'l') + \sum_i \vec{f}(li)\vec{t}_2(i)\vec{f}(il') + \sum_{i,j} \vec{f}(li)\vec{t}_2(i)\vec{f}(ij)\vec{t}_2(j)\vec{f}(jl') + \dots, \quad (6)$$

где жирным шрифтом обозначаются матрицы, столбцы и строки:

$$\vec{f}(li) = [f(l, i1), f(l, i2)],$$

$$\vec{f}(il') = \begin{bmatrix} f(i1, l') \\ f(i2, l') \end{bmatrix}, \quad \vec{t}_2(i) = \Delta / \left[I - \Delta \begin{bmatrix} f(0) & f(12) \\ f(21) & f(0) \end{bmatrix} \right],$$

$$\vec{f}(ij) = \begin{bmatrix} f(i1, j1) & f(i1, j2) \\ f(i2, j1) & f(i2, j2) \end{bmatrix} - \delta_{ij} \begin{bmatrix} f(0) & f(12) \\ f(21) & f(0) \end{bmatrix}.$$

Из соображений симметрии $f(21) = f(12)$. Второй член в $\vec{f}(ij)$ обеспечивает равенство нулю этой матрицы при $i = j$. Этим запрещается повторное рассеяние на паре i , уже полностью учтенное матрицей $\vec{t}_2(i)$.

Произведем усреднение ряда (6) по положениям примесей. Среднее от произведения матриц рассеяния представим в виде $\langle \vec{t}_2(i)\vec{t}_2(j)\dots\vec{t}_2(k) \rangle \cong \langle \vec{t}_2(i) \rangle \langle \vec{t}_2(j) \rangle \dots \langle \vec{t}_2(k) \rangle$. Это приближение, называемое приближением усредненной матрицы рассеяния (АТА), обеспечивает возможность суммирования ряда (6). В диаграммной технике оно соответствует отбрасыванию диаграмм рассеяния на комплексах из трех и более примесей, а также диаграмм, описывающих "обрастание" нулевой функции Грина $f(l')$. Такие члены (диаграммы) возникают в исходном среднем при совпадении индексов несоседних \vec{t}_2 -матриц, например, при $i = k$. Чтобы произвести усреднение матрицы рассеяния $\vec{t}_2(i)$, разделим ее на части – одну, зависящую от примесей $i1$ и $i2$ по отдельности, и другую, зависящую от этих примесей вместе. Тогда $\vec{t}_2(i)$ запишется в виде

$$\vec{t}_2(i) = t_1 \begin{bmatrix} \eta(i1) & 0 \\ 0 & \eta(i2) \end{bmatrix} + t_1^2 \frac{f(12)\sigma_x}{I - t_1 f(12)\sigma_x} \eta(i1)\eta(i2), \quad (7)$$

где σ_x – матрица Паули, $t_1 = \Delta/[1 - \Delta f(0)]$ – амплитуда рассеяния на единичной примеси. После усреднения (7) в нем появятся выражения $\langle \eta(i1) \rangle = \langle \eta(i2) \rangle = x$, $\langle \eta(i1)\eta(i2) \rangle = (1 - k)x^2 + kx$, где x – доля примесных атомов в решетке ($0 \leq x \leq 1$); k – коэффициент, показывающий степень корреляции в распределении, при $k = 1$ распределение пар полностью коррелированное, при $k = 0$ – полностью случайное. Естественно считать, что $k = k(\vec{R}_{12})$.

До сих пор сделанные шаги аналогичны тем, которые совершались в работах [1, 2].

Произведем Фурье-преобразование усредненного ряда (6):

$$F(\vec{y}) = \sum_{l-l'} \langle F(l, l') \rangle \exp[-2\pi i \vec{y} \vec{x}(l, l')]. \quad (8)$$

На этом этапе сделаем новый шаг, о котором говорилось ранее. Будем считать $\vec{R}_{i_1, i_2} = \text{const}(i)$ и суммировать по расстоянию \vec{R}_{i_1, i_1} . Можно зафиксировать i_1 и суммировать по индексу i_1 , пробегающему, после усреднения, всю решетку. При этом концы вектора \vec{R}_{i_1, i_2} пробегают удвоенное число точек, т.е. каждая точка учитывается дважды. Чтобы избежать ошибки двойного счета, надо перед каждым знаком суммы поставить коэффициент $1/2$. При рассмотрении комплексов из n примесных частиц перед суммой возникнет коэффициент $1/n$. Так как в выражении $\vec{f}^i(ij)$ в формуле (6) имеется δ -функция, которая снимает одно суммирование, то для учета ее действия перед ней надо поставить коэффициент 2. Отметим, что коэффициенты $1/2$ и 2 возникали при счете числа состояний в работе [5] при рассмотрении парных комплексов совсем другим методом. Полученный в этой работе результат относится к случаю полной корреляции примесей в паре ($k = 1$).

После проведения Фурье-преобразования получим

$$F(\vec{y}) = f(\vec{y}) + \frac{1}{2} \vec{u}' \vec{\tau}(\vec{y}) \{ \vec{I} / [\vec{I} - (1/2) \vec{f}^i(\vec{y}) \vec{\tau}(\vec{y})] \} \vec{u} f(\vec{y})^2, \quad (9)$$

где матрица $\vec{\tau}(\vec{y})$ получается из $\langle \vec{t}_2 \rangle$ заменой σ_x на $\vec{\sigma} = \begin{bmatrix} 0 & \exp(-i\varphi_{12}) \\ \exp(i\varphi_{12}) & 0 \end{bmatrix}$, $\varphi_{12} = 2\pi \vec{y} \vec{R}_{12}$, $\vec{f}^i(y) = f(y) \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} - 2 \begin{bmatrix} f(0) & f(12) \exp(-i\varphi_{12}) \\ f(12) \exp(i\varphi_{12}) & f(0) \end{bmatrix}$; \vec{u}' и \vec{u} – строка и столбец из двух единичных элементов. Воспользовавшись матричным тождеством $(\vec{a}\vec{b})^{-1} = \vec{b}^{-1}\vec{a}^{-1}$, результат можно записать также в виде

$$F(\vec{y}) = f(\vec{y}) + \frac{1}{2} \vec{u}' \{ \vec{I} / [\vec{\tau}(\vec{y})^{-1} - (1/2) \vec{f}^i(\vec{y})] \} \vec{u} f(\vec{y})^2. \quad (10)$$

И, наконец, в форме

$$F(\vec{y}) = f(\vec{y}) - f(\vec{y})^2 \frac{d}{df(\vec{y})} \ln D(\vec{y}), \quad (11)$$

где $D(\vec{y})$ – детерминант знаменателя выражения (10). В случае рассеяния на парных комплексах с точностью до функции, не зависящей от $f(\vec{y})$,

$$D(\vec{y}) = \{ 1 - \Delta [1 - x(1-q)] [f(0) + f(12)] - \Delta x(1-q) f(\vec{y}) \} \{ 1 - \Delta [1 - x(1+q)] [f(0) - f(12)] \} + 2\Delta^2 x [1 - (1-k)(1-x) - x(1-q^2)] f(12) f(\vec{y}) \sin^2(\varphi_{12}/2), \quad (12)$$

где $q = (1 - k)(1 - x)t_1 f(12)$.

Из (12) следуют все правильные предельные переходы. При $x \rightarrow 0$ уравнение $D(\vec{y}) = 0$ превращается в уравнение локальных колебаний пары примесей $1 - \Delta[f(0) \pm f(12)] = 0$. При $f(12) \rightarrow 0$ уравнение $D(\vec{y}) = 0$ переходит в уравнение, учитывающее только однопримесное рассеяние $1 - \Delta(1 - x)f(0) - \Delta x f(\vec{y}) = 0$. При $x \rightarrow 1$ получим спектр решетки, полностью состоящей из примесных атомов $\omega^2 = \omega(\vec{y})^2 [m / (m + \Delta m)]$.

В полном выражении (12) первая фигурная скобка описывает симметричные колебания пары (s), которые в этой форме являются дисперсными, а вторая – антисимметричные (a) бездисперсные. За счет члена взаимодействия (последний член в сумме) a – моды приобретают дисперсию. При $\vec{y} = 0$ член взаимодействия исчезает, и моды s и a становятся независимыми. Выражение для $D(\vec{y})$ может быть также записано в другой форме, когда член взаимодействия пропорционален $\cos^2(\varphi_{12}/2)$ и исчезает при $\varphi_{12} = \pm\pi$. Вблизи этих точек a – моды являются дисперсными, а s – моды в нулевом приближении – бездисперсными.

В случае полной корреляции в распределении членов пары ($k = 1, q = 0$) поправки к уравнению изолированной пары, возникающие вследствие взаимодействия с окружением, пропорциональны x . В случае хаотического распределения ($k = 0, q \neq 0$) вблизи резонансных частот s - и a -колебаний эти поправки пропорциональны x^2 , так как в этом случае $1 - \Delta f(0) \cong \pm \Delta f(12)$, и, соответственно, $x(1 \mp q) \cong x^2$.

Чтобы получить из (11) окончательный результат, надо усреднить $F(\vec{y})$ по \vec{R}_{12} . Будем измерять расстояние \vec{R}_{12} в постоянных решетки $|\vec{R}_{12}| = (n + 1)a$, где n – число ячеек между примесями. Тогда

$$\langle\langle F(\vec{y}) \rangle\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} P(n) F(\vec{y}, n). \quad (13)$$

Здесь $\langle\langle \dots \rangle\rangle$ означает усреднение по вектору \vec{R}_{12} .

Функцию распределения возьмем в виде $P(n) = N \exp(-V(n)/\theta) x^2 (1 - x)^n$, где экспоненциальный множитель учитывает корреляцию между примесями; $V(n)$ – энергия взаимодействия примесей на расстоянии $(n + 1)a$, $\theta = \kappa_B T_m$, T_m порядка температуры плавления или отжига. В случае хаотического распределения примесей ($V(n) = 0$) распределение $P(n)$ представляет из себя вероятность того, что на расстоянии $(n + 1)a$ располагается пара примесей, а между ними примеси отсутствуют. Для простоты будем предполагать, что энергия взаимодействия примесей отличается от нуля только при их ближайшем соседстве, т.е. $V(n) = V(0)\delta_{n,0}$. Тогда, используя условие $\sum_0^{\infty} P(n) = 1$, легко

провести нормировку, и $P(n)$ принимает вид

$$P(n) = [1 + x(\exp(-V(0)/\theta) - 1)]^{-1} x \exp(-V(n)/\theta)(1 - x)^n. \quad (14)$$

С помощью (13) подсчитаем плотность состояний решеточных мод $\rho(\omega^2) = \pi^{-1} \text{Im} \sum_y \langle\langle G(\vec{y}) \rangle\rangle$, где $\langle\langle G(\vec{y}) \rangle\rangle = \langle\langle F(\vec{y}) \rangle\rangle / \omega(y)^2$.

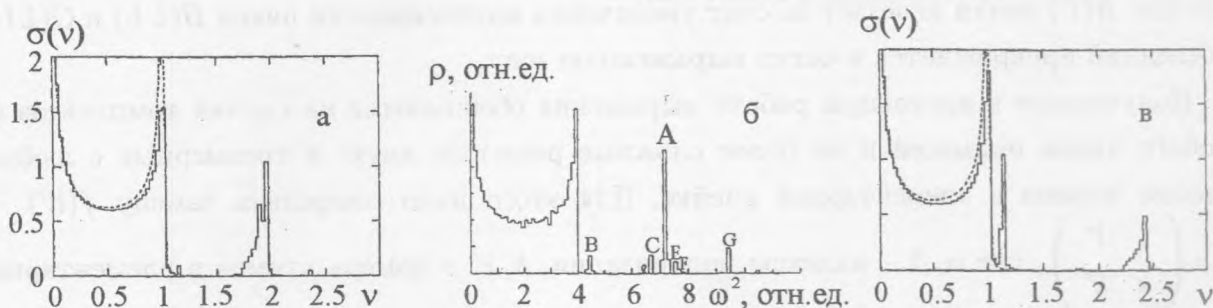


Рис. 1. Зависимость колебательной плотности состояний от квадрата частоты (в безразмерных единицах) для линейной цепочки с примесями. Доля примесных атомов $x = 0.1$, отношение масс примесного и основного атомов $(m + \Delta m)/m = 1/3$. (а) Расчет по формулам настоящей теории с учетом парных примесных комплексов для случая $\epsilon = 0.01$ (параметр затухания), $k = 0$ (хаотическое распределение примесей). (б) Результат компьютерного расчета Дина [6] для линейной цепочки из 8000 атомов. (в) То же, что и в (а), но для случая $k = 0.99$ (коррелированное распределение примесей). Пунктиром изображена плотность состояний идеальной линейной цепочки.

На рис. 1а изображен результат расчета для случая $(m + \Delta m)/m = 1/3$ ($\Delta = -2$), $x = 0.1$, $\epsilon = 2\text{Im}(\omega/\omega_0)^2 = 0.01$ (параметр затухания), $k = 0$, $V(0) = 0$. По оси ординат отложена безразмерная плотность состояний $\sigma(\nu)$, где $\nu = (\omega/\omega_0)^2$, ω_0 – максимальная частота в спектре решетки; $\sigma(\nu)$ нормирована так, что $\int_0^\infty \sigma(\nu) d\nu = 1$.

На рис. 1б приведен спектр полностью разупорядоченной линейной цепочки из 8000 атомов, полученный прямым компьютерным расчетом в работе [6]. Значения параметров Δ и x те же, что и на рис. 1а, единицы измерения по осям x и y отличаются.

Пик $A(L)$ на рисунке обусловлен резонансом с колебаниями однопримесных комплексов, а пики $B(LL - a)$, $G(LL - s)$ и $C(LHL)$ – колебательными модами пар. Остальные пики обязаны своим появлением комплексам из 3, 4 и 5 примесей. Выше в скобках обозначена конфигурация дефекта: H – обозначает атом исходной решетки (тяжелый), L – атом примеси (легкий).

Из сравнения рис. 1а и 1б видно, что положения пиков B и G хорошо согласуются друг с другом на обоих рисунках. Пики A и C на рис. 1а несколько смещены в высокочастотную сторону относительно аналогичных пиков на рис. 1б. Этот сдвиг, вероятно, может быть компенсирован учетом взаимодействия этих мод с колебаниями многопримесных комплексов.

Для демонстрации эффектов корреляции была рассчитана функция $\sigma(\nu)$ при $\Delta = -2$, $x = 0.1$, $\epsilon = 0.01$, $k = 0.99$, $V(0) < 0(|V(0)/\theta| \gg 1)$ (рис. 1с). Из рисунка видно, что пик $A(L)$ почти исчезает за счет увеличения интенсивности пиков $B(LL)$ и $G(LL)$. Последний превращается в четко выраженную зону.

Полученные в настоящей работе выражения обобщаются на случай комплексов из любого числа примесей и на более сложные решетки: двух- и трехмерные с любым числом атомов в элементарной ячейке. Для этого надо совершить замену $f(l'l')$ \rightarrow $f_{\alpha\beta} \begin{pmatrix} l & l' \\ k & k' \end{pmatrix}$, где α, β – индексы поляризации, k, k' – номера атомов в элементарной ячейке. При этом, конечно, число элементов в матрицах выражений (6) и (9) увеличивается.

Полученные результаты легко переносятся на случай возбуждений другого типа (экситонов, электронов, магнонов).

Возможно также уточнение соотношений теории на пути получения самосогласованных решений.

Итак, в данной работе найдено решение задачи о спектре возбуждений в твердых растворах. Учет рассеяния возбуждений на многопримесных комплексах позволяет объяснить тонкую структуру спектра. Соотношения теории свободны от недостатков, присутствовавших в предшествовавших теориях (нефизические зависимости функций Грина от пространства и времени, неоднозначность плотности состояний, потеря трансляционной симметрии уравнений, усредненных по положениям примесей) и дают ясное физическое описание явлений.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект N 97-02-16791).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Elliott R. J., Krumhansl J. A., and Leath P. L. Rev. Mod. Phys., **46**, N 3, 465 (1974).
- [2] Nickel B. G. and Butler W. N. Phys. Rev. Lett., **30**, N 9, 373 (1973).

- [3] Aiyer R. N., Elliott R. J., Krumhansl J. A., and Leath P. L. Phys. Rev., **181**, N 3, 1006 (1974).
- [4] Косевич А. М. Основы механики кристаллической решетки. М., Наука, 1972.
- [5] Виноградов В. С. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 4, 32 (2000).
- [6] Dean P. Proc. Roy. Soc., **A 260**, N 1301, 263 (1961).

Поступила в редакцию 21 января 2002 г.