

Ферми-резонанс оптических однофононных и акустических двухфононных колебаний в легких металлах

© О.А. Дубовский, А.В. Орлов

Физико-энергетический институт,
249020 Обнинск, Калужская обл., Россия

(Поступила в редакцию 5 апреля 1996 г.
В окончательной редакции 25 октября 1996 г.)

Показано, что вследствие ангармонизма колебаний кристаллической решетки легких металлов типа бериллия могут существовать условия для Ферми-резонанса оптических однофононных и акустических двухфононных колебаний. Вследствие такого резонансного взаимодействия образуются новые гибридные колебательные состояния: бифононные и квазибифононные колебания, перенормированные оптические колебания. Эти колебательные состояния в зависимости от волнового вектора могут быть как затухающими, так и стационарными. Получено соответствующее дисперсионное уравнение, решение которого позволило определить спектр этих колебаний (дисперсионные кривые и зависимость затухания от волнового вектора для затухающих колебаний). Показана возможность существования эффекта сверхбыстрого затухания оптических колебаний, аналогичного известному эффекту "superradiance" для экситонов Френкеля и Ванье-Мотта.

В настоящее время теоретически и экспериментально исследуются эффекты сильного ангармонизма колебаний кристаллических решеток различных материалов. Такой ангармонизм приводит не к относительно слабым сдвигам частот и уширениям полос однофононных колебаний, а к качественно новым эффектам: появлению связанных бифононных, трифононных и т.д. колебаний, представленных в экспериментально исследуемых спектрах отдельными узкими резонансными пиками [1]. Наиболее отчетливо такие эффекты проявляются в спектре колебаний легких компонент кристаллических растворов гидридов переходных металлов [2–4].

В настоящей работе показано, что аналогичные эффекты могут наблюдаться и в колебательных спектрах монокристаллических материалов со сложной решеткой, такой как в металлическом бериллии. Многочисленные экспериментальные исследования методом рассеяния медленных нейтронов [5] показали, что в бериллии, имеющем два атома в элементарной ячейке, энергия акустических фононов (АФ) на границе зоны Бриллюэна имеет максимальное значение $E_0 \simeq 80 \text{ meV}$. Энергия оптических фононов (ОФ), имеющая при нулевом волновом векторе величину $\simeq 100 \text{ meV}$, при увеличении волнового вектора уменьшается и на границе зоны Бриллюэна имеет величину $E_1 \simeq 90 \text{ meV}$. При этом дисперсионная кривая (ДК) ОФ в фазовом пространстве энергии–волнового вектора частично проходит вне полосы несвязанных акустических двухфононных колебаний (ПНАДК) с энергией E_2 ($0 < E_2 < 2E_0$), частично же в пределах ПНАДК. При этом возникают условия для резонанса ОФ и акустических двухфононных колебаний — аналога эффекта Ферми-резонанса (ФР), известного в молекулярной оптике и исследуемого в настоящее время в нелинейной оптике [6,7], в частности, применительно к сверхрешет-

кам [8]. Этот эффект используется для обнаружения связанных обертонов второго порядка, запрещенных вследствие правил отбора в оптических переходах и проявляющихся экспериментально вследствие гибридизации с разрешенным колебанием основного тона, являющимся таким образом своеобразным активатором связанных бифононных колебаний. Как будет показано далее, резонансное взаимодействие оптических однофононных и акустических двухфононных колебаний приводит вследствие гибридизации к образованию новых состояний нескольких типов: связанных акустических бифононных и квазибифононных состояний и перенормированных оптических колебаний, имеющих конечное время жизни. Связанные двухфононные колебания в этом случае вполне аналогичны акустическим бифононам, исследованным в [9]. Далее в рамках квантовой теории получено соответствующее дисперсионное уравнение (ДУ) для этих состояний. Решение этого ДУ позволило определить спектр колебаний указанных типов. Получены соответствующие ДК и зависимость затухания от волнового вектора для затухающих колебаний. Отметим, что в данном случае взаимодействия ОФ и АФ реализуется ситуация, характерная для экситон-фотонного взаимодействия, приводящего к образованию поляритонов [10]. Как было показано ранее [11] и обнаружено впоследствии экспериментально [12], в ряде случаев такое взаимодействие приводит к эффекту сверхбыстрого радиационного излучения экситонов Френкеля и Ванье-Мотта (отличному от сверхизлучения Дике), получившему в литературе название "superradiance". Соответствующие этим двум ситуациям ДУ хотя и не тождественны, но имеют общие характерные особенности. Соответственно и решения уравнений для Ферми-резонанса АФ и ОФ также имеют особенности, связанные с аномально быстрым затуханием, аналогичным сверхизлучению.

Бериллий имеет сложную кристаллическую структуру с двумя атомами в элементарной ячейке. Для сокращения вычислений рассмотрим одномерную кристаллическую цепочку с двумя атомами в элементарной ячейке, что позволит учесть основные особенности спектра бериллия. Гамильтониан H для кристаллической цепочки с двумя атомами в элементарной ячейке имеет следующий вид:

$$H = H^{(2)} + H^{(3)}, \quad (1a)$$

$$H^{(2)} = \sum_{n\alpha} \frac{P_{n\alpha}^2}{2M} + V_1 \sum_n (x_{n,1} - x_{n-1,2})^2 + V_2 \sum_n (x_{n,1} - x_{n,2})^2, \quad (1b)$$

$$H^{(3)} = W_1 \sum_n (x_{n,1} - x_{n-1,2})^3 + W_2 \sum_n (x_{n,1} - x_{n,2})^3, \quad (1c)$$

где $H^{(2)}$ и $H^{(3)}$ — гармоническая и ангармоническая составляющие H . В (1b) $P_{n\alpha}$ и $x_{n\alpha}$ — операторы импульса и смещения атома с массой M в n -й ячейке, $\alpha = 1, 2$. Величины V_1 и V_2 ($V_2 > V_1 > 0$) определяют наиболее существенные составляющие энергии взаимодействия ближайших атомов 1 и 2 в соседних ячейках и в одной и той же ячейке соответственно. Такая параметризация позволяет в приемлемой форме учесть основные особенности спектра ОФ и АФ. Ангармоническая составляющая $H^{(3)}$ в (1c) представлена наиболее существенными кубическими членами разложения энергии взаимодействия атомов. Константы разложения W_1 и W_2 определенным образом связаны с параметрами V_1 и V_2 . Далее эта связь будет детализирована. Переход к представлению вторичного квантования осуществляется каноническим преобразованием

$$x_{n\alpha} = \sqrt{\frac{\hbar}{2MN}} \sum_{q\mu} \frac{\varphi_{\alpha}^{q\mu}}{\sqrt{\omega_{q\mu}}} e^{iqna} (b_{q\mu} + b_{-q\mu}^+), \quad (2a)$$

$$P_{n\alpha} = -i\sqrt{\frac{\hbar M}{2N}} \sum_{q\mu} \sqrt{\omega_{q\mu}} \varphi_{\alpha}^{q\mu} e^{iqna} (b_{q\mu} - b_{-q\mu}^+). \quad (2b)$$

В (2) $b_{q\mu}^+$, $b_{q\mu}$ — Бозе-операторы рождения и уничтожения фононов с волновым вектором q и частотой $\omega_{q\mu}$ в μ -й ($\mu = 1, 2$) зоне, a — постоянная цепочки. Собственные функции $\varphi_{\alpha}^{q\mu}$ и частоты $\omega_{q\mu}$ ОФ ($\mu = 1$) и АФ ($\mu = 2$) определяются из решения динамических уравнений

$$\omega_{q1,2} = \sqrt{\frac{2}{M} \left[V_1 + V_2 \pm \sqrt{V_1^2 + V_2^2 + 2V_1V_2 \cos(qa)} \right]},$$

$$\varphi_1^{q1,2} = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{i\kappa(q)}, \quad \varphi_2^{q1,2} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-i\kappa(q)},$$

$$\kappa(q) \equiv \frac{1}{2} \arctg \frac{V_1 \sin(qa)}{V_1 \cos(qa) + V_2}. \quad (3)$$

Соотношения (3) для $\varphi_{\alpha}^{q\mu}$, $\omega_{q\mu}$ позволяют после подстановки в (1c) определить ангармоническую составляющую $H^{(3)}$ в представлении вторичного квантования. В результате в $H^{(3)}$ будут входить члены четырех типов: b^+b^+b , b^+bb , $b^+b^+b^+$, bbb . При этом качественный эффект дают члены $b_{k,2}^+b_{q-k,2}^+b_{q,1}$ и $b_{q,1}^+b_{k,2}b_{q-k,2}$ первого и второго типа, определяющие процессы распада ОФ на два АФ и обратные процессы слияния. Члены с $b^+b^+b^+$ и bbb могут быть опущены в приближении Гайтлер–Лондона или Тамма–Данкова, так как определяют влияние обертонов высшей кратности [13]. Таким образом, $H^{(3)}$ может быть представлен в виде

$$H^{(3)} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{qk} \left[\Gamma_{qk} b_{k,2}^+ b_{-q-k,2}^+ b_{-q,1} + \Gamma_{qk}^* b_{-q,1}^+ b_{-q-k,2} b_{k,2} \right], \quad (4)$$

где функции Γ_{qk} имеют следующий вид:

$$\Gamma_{qk} = \left(\frac{\hbar}{2M} \right)^{3/2} \left[W_1 \psi_{-q,1} \psi_{k,2}^* \psi_{k,2}^* \psi_{-q-k,2}^* + W_2 \varphi_{-q,1} \varphi_{k,2}^* \varphi_{-q-k,2}^* \right],$$

$$\psi_{q\mu} = (\varphi_1^{q\mu} - \varphi_2^{q\mu} e^{-iq}) / \sqrt{\omega_{q\mu}}, \quad \varphi_{q\mu} = (\varphi_1^{q\mu} - \varphi_2^{q\mu}) / \sqrt{\omega_{q\mu}}. \quad (5)$$

Функции Γ_{qk} удовлетворяют условию $\Gamma_{k,q} = \Gamma_{k,q-k}$, обеспечивающему инвариантность $H^{(3)}$ при инвертировании $b_{k,2}^+$ и $b_{-q-k,2}^+$. Характерными особенностями ФР двухфононных акустических возбуждений и ОФ в бериллии являются специфический вид ДК и вид функциональной зависимости величины Γ_{qk} , которая обычно считалась константой [4–6].

Собственные состояния $|\psi\rangle$ с энергией E определяются как решения уравнения Шредингера

$$E|\psi\rangle = H|\psi\rangle. \quad (6)$$

Волновые функции $|\psi\rangle$ будут искажаться в виде суперпозиции однофононных ($\mu = 1$) и двухфононных ($\mu = 2$) состояний

$$|\psi\rangle = \sum_q f_q b_{q,1}^+ |0\rangle + \sum_{kp} \xi_{kp} b_{k,2}^+ b_{p,2}^+ |0\rangle. \quad (7)$$

Подстановка (7) в (6) дает уравнения для $\xi_{kp} + \xi_{pk}$, f_q и E

$$E f_q = \hbar\omega_{q,1} f_q + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \Gamma_{-q,k}^* [\xi_{q-k,k} + \xi_{k,q-k}], \quad (8a)$$

$$E(\xi_{kp} + \xi_{pk}) = (\hbar\omega_{k,2} + \hbar\omega_{p,2}) (\xi_{kp} + \xi_{pk}) + \frac{1}{\sqrt{N}} [\Gamma_{-k-p,k} + \Gamma_{-p-k,p}] f_{k+p}. \quad (8b)$$

Из (8b) можно определить $\xi_{kp} + \xi_{pk}$ в (8a). Последующая подстановка этой величины в (8a) приводит к ДУ для определения энергии E собственных состояний с волновым вектором q

$$(E - \hbar\omega_{q,1}) = \frac{2}{N} \sum_k \frac{|\Gamma_{-q,k}|^2}{E - \hbar\omega_{k,2} - \hbar\omega_{q-k,2}}. \quad (9)$$

Это уравнение аналогично соответствующим ДУ, из которых определяются энергии оптических бифононов [1], смешанных состояний при ФР оптических фононов различного типа [6–8] и поляритонов в двумерных кристаллах ("superradiance") [11].

Рассмотрим решения (9), находящиеся выше верхней границы ПНАДК $E > f_{\max} = \max_k(\hbar\omega_{k,2} + \hbar\omega_{q-k,2})$. При этом правая часть (9) является при увеличении E монотонно убывающей до нуля функцией. Сравнение энергетических зависимостей левой и правой частей (9) показывает, что, когда энергия ОФ превышает верхнюю границу ПНАДК $\hbar\omega_{q,1} > f_{\max}$, решение E уравнения (9) находится выше оптической частоты $E > \hbar\omega_{q,1} > f_{\max}$. В том случае, когда энергия ОФ меньше верхней границы ПНАДК, $\hbar\omega_{q,1} < f_{\max}$, решение (9) E находится выше верхней границы ПНАДК. Указанные решения отвечают стационарным состояниям с действительными значениями энергии E .

Наряду с этими состояниями существуют квазистационарные состояния в ПНАДК [6]. Для них в (9) интеграл должен вычисляться в смысле главного значения. Этот интеграл является в ПНАДК монотонно возрастающей с ростом энергии функцией. Соответственно существует ее пересечение с прямой, отвечающей левой части (9). Именно такие квазистационарные состояния определяют эффект "superradiance" в оптике [11]. После соответствующего обхода полюсов в [9], отвечающего использованию запаздывающих функций Грина, имеем из [9] два уравнения для действительной и мнимой частей комплексного $E = E' - iE''$

$$E' - \hbar\omega_{q,1} = \frac{a}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\pi}^{\pi} \frac{|\Gamma_{-q,k}|^2 dk}{E' - \hbar\omega_{k,2} - \hbar\omega_{q-k,2}}, \quad (10a)$$

$$E'' = \frac{a}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} |\Gamma_{-q,k}|^2 \delta(E' - \hbar\omega_{k,2} - \hbar\omega_{q-k,2}) dk. \quad (10b)$$

Вычисление интеграла в (10b) дает для затухания

$$E'' = \frac{a}{\pi} |\Gamma_{-q,k_0(E')}|^2 \left[\frac{df(q,k)}{dk} \right]_{k=k_0(E')}^{-1},$$

$$f(q,k) = \hbar\omega_{k,2} + \hbar\omega_{q-k,2}, \quad E' = f(q,k_0). \quad (11)$$

При решении (9) использовалась следующая схема расчета. ПНАДК сканировалась по точкам

$E' = f(q,p)$, при волновом векторе p , изменяющемся в интервале $0 < p = (2\pi/Na)m < (\pi/a)$, $m = 0, 1, 2, \dots$. При этом (10a) сводится к уравнению

$$f(q,p) - \hbar\omega_{q,1} = \frac{2}{N} \sum_{k \neq p} \frac{|\Gamma_{-q,k}|^2}{f(q,p) - f(q,k)}, \quad (12)$$

где в правой части исключаются k , при которых знаменатель обращается в нуль. При таком сканировании по p и, следовательно, по E' после вычисления суммы в правой части (12) и сравнения ее с левой частью определялось значение $E' = E'(\tilde{p}_0)$ — решение (12) с p_0 , отвечающим $E' = f(q,p_0)$. При этом затухание E'' (10b) определяется из соотношения

$$E'' = |\Gamma_{q,k_0}|^2 \left[\frac{\Delta k}{\Delta(f(q,k))} \right]_{k=p_0}. \quad (13)$$

Расчеты проводились для безразмерных величин E/E_0 , где $E_0 \equiv \hbar(4V_1/M)^{1/2}$. Приемлемая аппроксимация экспериментальных результатов по взаимному расположению ветвей ОФ и АФ дает отношение $V_2/V_1 = 1.19$ для кристаллографического направления (110) [5]. Для сокращения числа параметров использовалась однопараметрическая связь W и V в виде

$$W_1 = \gamma \frac{1}{x_0} V_1, \quad W_2 = \gamma \frac{1}{x_0} V_2,$$

$$x_0 \equiv (1/4)(\hbar/2M)^{1/2}(2V_1/M)^{-1/4}, \quad (14)$$

x_0 — характерная длина, γ — безразмерная константа ангармонизма.

Полученные зависимости $E(q)$ для стационарных состояний и $E'(q)$, $E''(q)$ для квазистационарных состояний представлены на рис. 1, 2. На рис. 1, а представлены ДК для $\gamma = 0.14$. Это значение γ выбрано для проявления характерных величин и направления отщепления ДК найденных колебаний от оптической ветви и верхней границы ПНАДК. Такое значение γ позволяет также определить характерные границы области изменения энергий E' стационарных и квазистационарных состояний и затухания E'' квазистационарных состояний. Кривая 1 представляет верхнюю границу ПНАДК, ДК 2 — акустическая ветвь колебаний, являющаяся одновременно и нижней границей ПНАДК, ДК 3 — оптическая ветвь колебаний. ДК 4 представляет результаты расчета энергий стационарных состояний, решений (9). Видно, что при q вблизи границы зоны Бриллюэна эта ДК аналогична оптической ветви, а при меньших q ее зависимость аналогична ДК 1. ДК 5 — дисперсионная зависимость энергии квазистационарного состояния, найденного из (10a). Видно, что эта ДК внутри ПНАДК при малых q аналогична ДК 3 и смещена относительно нее в низкочастотную область. Вблизи пересечения 1 и 3 $q = q_0$, так же как и для характерного расщепления поляритонных ветвей [10]; при возрастании q ДК 5 удаляется от 4, приближается к ДК 1 и примыкает

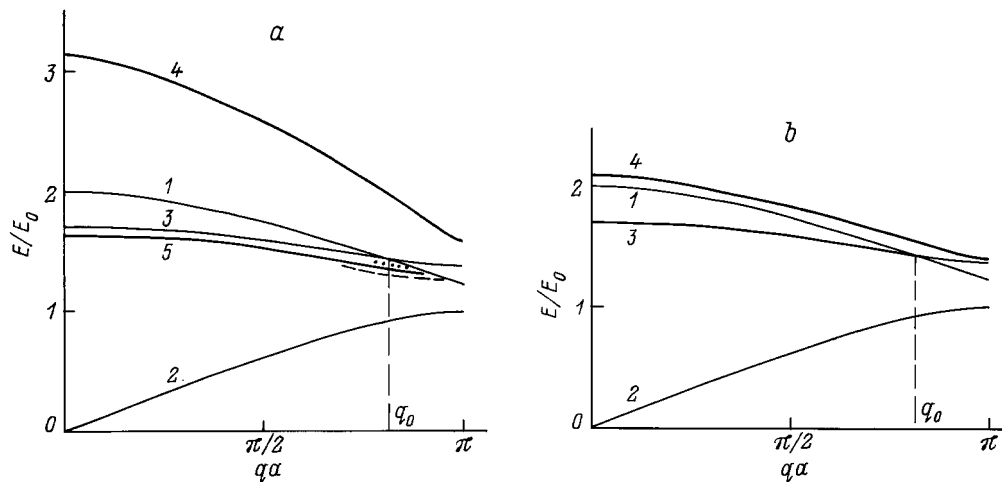


Рис. 1. Дисперсионные кривые гибридованных колебательных состояний при Ферми-резонансе однофононных оптических и двухфононных акустических колебаний. Константа ангармонизма $\gamma = 0.14$ (a) и 0.03 (b).

к ней при некотором $q_1 > q_0$ ($q_1 \leq \pi/a$). Штриховой и пунктирной линиями вблизи этой области $q \simeq q_1$ показаны окончания ветвей квазистационарных состояний соответственно для $\gamma = 0.2$ и 0.1 . Большая часть первой ДК при $q < q_1$ проходит ниже кривой 5, а второй кривой — между 5 и 3. С целью избежать графической перегрузки эти кривые не представлены на рис. 1, a в области $q < q_1$. Указанные вблизи $q \simeq q_1$ дисперсионные зависимости для различных значений γ показывают, что при уменьшении γ точка окончания спектра $q = q_1$ смещается в высокочастотную сторону к точке пересечения $q = q_0$. Отметим, что отщепление стационарной ветви в высокочастотную область существенно превышает отщепление квазистационарной ветви в низкочастотную область.

На рис. 1, b представлены ДК стационарных и квазистационарных состояний для значения $\gamma = 0.03$. Кривые 1–3 те же, что и на рис. 1, a. Ветвь стационарных состояний 4 в области малых q отщеплена в высокочастотную сторону от ДК 1 и повторяет ее зависимость от q вплоть до точки пересечения $q = q_0$, а затем отщепляется в ту же сторону от ДК 3, повторяя теперь уже ее дисперсионную зависимость. Очевидно, что при малых q волновые функции этих состояний имеют в основном бифононный характер, а при больших $q < q_0$ — характер оптических колебаний. При таких малых значениях γ ДК квазистационарных состояний при малых q близка к оптической ветви и визуально не отличима от нее. Отщепление в низкочастотную сторону от ДК 3 составляет величину $\delta E \approx 3 \cdot 10^{-3} E_0$. Однако это визуальное совпадение кривых 5 и 3 существует только до $q = q_0$ пересечения кривых 1 и 3. Вблизи этой точки ДК 5 квазистационарного состояния заканчивается. Отметим, что и в экспериментальных данных [5] вблизи границы зоны Бриллюэна в оптической ветви есть своего рода "мертвая" зона, где экспериментальные данные по оптической ветви отсутствуют, что, как это видно из

вышесказанного, может быть связано с исследуемым эффектом ФР.

Таким образом, из вида дисперсионных кривых следует, что возможно существование бифононных и квазифононных колебаний, перенормированных оптических колебаний. В зависимости от волнового вектора эти колебательные состояния могут быть как затухающими, так и стационарными. Какой из этих типов колебаний доминирует в области (q, E) , определяется, очевидно, отношением $(\xi_{kp} + \xi_{pk})/f_{k+p}$.

В связи с возможностью существования своеобразного эффекта типа "superradiance" для оптических колебаний в бериллии представляет интерес зависимость $E''(q)$ для квазистационарных колебаний. На рис. 2 $E''(q)$ приведена для двух значений $\gamma = 0.03$ (кривая 1) и 0.14 (кривая 2). При удалении ква-

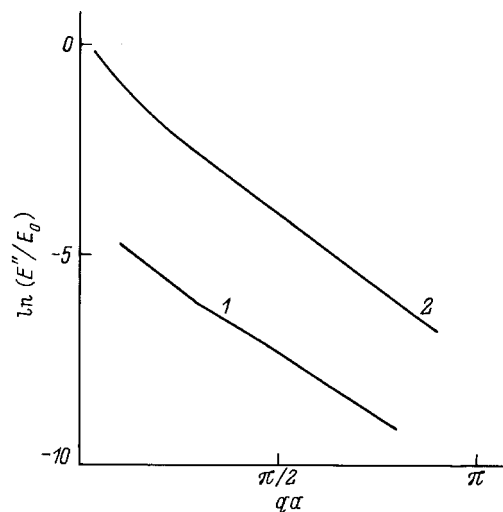


Рис. 2. Зависимость затухания квазистационарных колебательных состояний от волнового вектора при константах ангармонизма $\gamma = 0.03$ (1) и 0.14 (2).

зистационарной ветви от точки пересечения q_0 оптической ветви и верхней границы ПНАДК затухание существенно возрастает [11]. Затухание, естественно, возрастает при увеличении γ . Абсолютная величина γ связана с использованной моделью цепочки и для реальных кристаллов может, по-видимому, отличаться при сохранении основных функциональных особенностей $E''(q)$.

В заключение авторы выражают искреннюю признательность В.М. Аграновичу за полезные замечания.

Список литературы

- [1] V.M. Agranovich, O.A. Dubovsky. Optical Properties of Mixed Crystals. North-Holland, Amsterdam (1988). P. 297.
- [2] V.M. Agranovich, O.A. Dubovsky, A.V. Orlov. Phys. Lett. **A119**, 2, 83 (1986).
- [3] О.А. Дубовский, А.В. Орлов. ФТТ. **30**, 6, 1688 (1988).
- [4] A.I. Kolesnikov, M. Prager, J. Tomkinson, I.O. Bashkin, V.Ju. Malyshev, E.G. Ponyatovskii. J. Phys.: Cond. Matter. **3**, 6, 5927 (1991).
- [5] E.G. Browman, Yu. Kagan, A. Holas. Proc. of a symposium on neutron inelastic scattering. Int. Atom. Energy Agency. Vienna (1968). P. 168.
- [6] В.М. Агранович, И.Й. Лалов. УФН **146**, 2, 267 (1985).
- [7] V.M. Agranovich, O.A. Dubovsky. Chem. Phys. Lett. **210**, 4-6, 458 (1993).
- [8] V.M. Agranovich, O.A. Dubovsky, A.M. Kamchatnov. J. Phys. Chem. **98**, 51, 13607 (1994).
- [9] О.М. Дубовский, А.В. Орлов. ФТТ **36**, 10, 3131 (1994).
- [10] В.М. Агранович. Теория экситонов. Наука, М. (1968). 382 с.
- [11] В.М. Агранович, О.А. Дубовский. Письма в ЖЭТФ **3**, 2, 345 (1966).
- [12] Я. Аавиксоо, Я. Липпмаа, Т. Рейнот. Опт. и спектр. **6**, 3, 706 (1987).
- [13] О.А. Дубовский, А.В. Орлов. ФТТ **36**, 3, 614 (1994).