

535.375.54

**ЭФФЕКТЫ СИЛЬНОГО АНГАРМОНИЗМА В СПЕКТРАХ  
ОПТИЧЕСКИХ ФОНОНОВ И ПОЛЯРИТОНОВ****В. М. Агранович, И. Й. Лалов****СОДЕРЖАНИЕ**

1. Введение . . . . .	267
2. Метод функции Грина в теории бифононов: ферми-резонанс и структура спектра . . . . .	271
а) Модельный гамильтониан . . . . .	271
б) Ферми-резонанс в кристаллах . . . . .	273
в) Бифононы и квазибифононы . . . . .	276
3. Экспериментальные исследования бифононов . . . . .	279
а) ИК спектры поглощения . . . . .	279
б) Спектры КРС . . . . .	280
4. Ферми-резонанс на поляритонах . . . . .	282
а) Микроскопическая теория . . . . .	282
б) Макротерия: поперечные и продольные бифононы . . . . .	288
5. Ферми-резонанс на поверхностных поляритонах: поверхностные бифононы и расщепления дисперсионной кривой . . . . .	291
6. Теория комбинационного рассеяния света на поляритонах при ферми-резонансе: плотность состояний и антирезонанс Фано . . . . .	293
7. Экспериментальные исследования ферми-резонанса на поляритонах . . . . .	295
8. Заключение. Перспективы дальнейших исследований . . . . .	299
Список литературы . . . . .	300

**1. ВВЕДЕНИЕ**

Современные оптические методы позволяют получать достаточно точную и полную информацию, в частности, о таких процессах, которые сопровождаются одновременным рождением или уничтожением нескольких (в простейшем случае двух) квазичастиц. Эти процессы представляют особый интерес, поскольку в них должно в той или иной мере проявляться «остаточное» взаимодействие между квазичастицами, которое отнюдь не всегда можно считать слабым.

В случае фононов в качестве такого «остаточного» взаимодействия выступает ангармонизм, который при расчете частот и амплитуд нормальных колебаний кристаллической решетки обычно не принимается во внимание. В этом, возникшем еще в самом начале развития современной теории твердого тела, гармоническом приближении<sup>1,2</sup> возбужденным состояниям решетки отвечают наборы различных чисел фононов того или иного сорта. Например, энергия возбужденного состояния решетки с двумя фононами, отсчитываемая от энергии ее основного состояния, равна

$$E_{l_1 l_2}(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) = \hbar \Omega_{l_1}(\mathbf{k}_1) + \hbar \Omega_{l_2}(\mathbf{k}_2), \quad (1)$$

где  $l_1$  и  $l_2$  — номера ветвей фононного спектра, а  $\mathbf{k}_1$  и  $\mathbf{k}_2$  — волновые векторы фононов. Рассматриваемое состояние, в отличие от состояния с одним фононом, характеризуется значениями двух квазиимпульсов  $\hbar \mathbf{k}_1$  и  $\hbar \mathbf{k}_2$  и, таким образом, является двухчастичным. Аналогично может быть записана энергия

состояний решетки с большим числом фононов. Поскольку в такого рода многочастичных состояниях фононы  $(\mathbf{k}_1, l_1)$ ,  $(\mathbf{k}_2, l_2)$  и т. д. при неучете ангармонизма не взаимодействуют друг с другом, ширина зоны того или иного многочастичного состояния оказывается равной сумме ширин энергетических зон отдельных фононов.

Учет ангармонизма колебаний решетки приводит к взаимодействию фононов друг с другом. В тех случаях, когда это взаимодействие оказывается достаточно сильным, наряду с упомянутыми выше многочастичными состояниями становится возможным образование состояний связанных друг с другом квазичастиц, т. е. состояний, отсутствующих при описании кристалла в гармоническом приближении. В такого рода состояниях квазичастицы движутся по кристаллу как единое целое и поэтому, как и отдельные фононы, характеризуются только одним значением волнового вектора.

Связанное состояние двух фононов обычно называют бифононом<sup>3а</sup>. В течение последних десяти лет была развита довольно полная теория бифононов, а также, что наиболее существенно, были получены убедительные экспериментальные доказательства их существования в различного рода кристаллах.

Хотя бифононы, а также и другие более сложные фононные комплексы, должны проявляться в спектрах неупруго рассеянных нейтронов, в настоящее время наиболее важные экспериментальные результаты были получены при анализе ИК-спектров, а также спектров комбинационного рассеяния света (КРС) на поляритах.

Как известно, КРС на поляритах правилами отбора разрешено только в кристаллах, лишенных центра инверсии. Именно в такого рода кристаллах ферми-резонанс на поляритах, о котором речь пойдет ниже, оказался тем физическим явлением, в котором особенности спектра бифононов проявились наиболее ярко. Поясним сказанное.

В кристаллах поляритонная (световая) ветвь пересекает не только область основных (фундаментальных) частот колебаний решетки, но также и область двухчастичных, трехчастичных и т. д. состояний. Резонанс с этими состояниями влияет на закон дисперсии поляритона, и результат этого влияния как раз и может быть изучен на основе наблюдения спектров КРС на поляритах. В данном случае фактически имеет место резонанс, аналогичный резонансу Ферми в молекулах, поскольку одна из нормальных волн в кристалле (поляритон) резонирует с состояниями, которые аналогичны обертонам или составным тонам внутримолекулярных колебаний.

Напомним, что в области основных оптических колебаний решетки резонанс с дипольно-активными модами приводит, как известно, к расщеплению ветви поляритона. Это расщепление хорошо изучено с использованием различных методов. Существенно, что оно возникает уже в гармоническом приближении и учет ангармонизма здесь, как правило, несуществен.

Иная ситуация имеет место в области обертонов или составных тонов колебаний решетки, что приводит к ряду качественно новых эффектов. Именно, в случае, когда ангармонизм является достаточно сильным и под его влиянием образуется бифонон, в спектре поляритона на частоте бифонона возможно образование щели. Такая щель возникает, если бифонон является достаточно дипольно-активным, так что ширина щели больше или порядка ширины уровня поляритона. Так как, по определению, частота бифонона лежит вне зоны двухчастичных (двухфононных или диссоциированных) состояний (1), щель в спектре поляритона также должна лежать в указанной спектральной области. Поэтому наблюдение щели в этих условиях является одновременно доказательством образования бифонона, что во многих исследованиях было использовано как для интерпретации спектров, так и для оценки константы ангармонизма (детали см. ниже в гл. 3, 4).

При вхождении поляритона в зону двухчастичных состояний возникает ситуация типа имеющей место при антирезонансе Фано: состояние полярита-

тона с данным значением волнового вектора  $Q$  резонирует с целым континуумом двухчастичных состояний (1) с суммарным волновым вектором  $k_1 + k_2 = Q$ . В результате такого резонанса, в зависимости от значений характерных констант ангармонизма, определяющих интенсивность взаимодействия поляритона с двухчастичными состояниями, могут иметь место разнообразные эффекты. Например, при достаточно малых константах ангармонизма вхождение поляритона в зону должно сопровождаться лишь возрастанием ширины его уровня (открывается новый канал его распада) без существенного влияния на дисперсию поляритона. Наоборот, при достаточно интенсивном взаимодействии поляритона с зоной двухчастичных состояний изменяется также и дисперсия поляритона как внутри зоны двухчастичных состояний, так и на подступах к ней (см. гл. 4). Общая картина возникающих внутри зоны эффектов существенно зависит также от распределения плотности состояний в зоне (особых точек и т. д.) и в настоящее время составляет, вероятно, наиболее интересный аспект исследований ферми-резонанса на поляритонах.

Ясно, что во многом аналогичная картина ферми-резонанса должна иметь место также и для поверхностных поляритонов. В связи с развитием исследований по спектроскопии поверхности мы также обсуждаем возникающие здесь особенности (гл. 5).

Прежде чем переходить к обсуждению полученных при этом результатов, сделаем несколько замечаний, касающихся истории развития исследований.

Подчеркнем прежде всего, что бифононы вполне аналогичны связанным состояниям двух магнов <sup>4-6</sup>. Более того, в кристаллическом водороде такого рода состояния были исследованы Ван-Кранендонком <sup>7,8</sup> более двадцати лет тому назад, а вскоре после этого они наблюдались и экспериментально <sup>9</sup>. Правда, в <sup>7,8</sup> рассматривались лишь связанные состояния двух разных квазичастиц в условиях, когда движением одной из них в первом приближении можно пренебречь (модель Ван-Кранендонка). Это обстоятельство не позволяло использовать метод Ван-Кранендонка для анализа спектра бифононов в области частот обертонов, а также составных тонов, отвечающих фононам со сравнимыми ширинами зон. В то же время его модель оказалась пригодной для анализа спектра бифононов в области составных тонов для ряда кристаллов ( $CO_2$ ,  $NO_2$ ,  $OCS$  и др.; см. <sup>10</sup>), а также для анализа спектра вибронных состояний в молекулярных кристаллах (см. обзор <sup>11</sup>).

Обобщение теории бифононов, позволившее выйти за рамки модели Ван-Кранендонка, было выполнено в <sup>12-14</sup>. В дальнейшем в серии работ <sup>3, 15-17</sup> было изучено влияние ангармонизма на дисперсию поляритонов в области спектра бифононов и двухчастичных состояний, а в <sup>18, 19</sup> был рассмотрен вклад бифононов в нелинейные поляризуемости кристалла. Вопросы теории локальных и квазилокальных бифононов в неупорядоченных средах обсуждались в работах <sup>12, 20, 21</sup>. Влияние ангармонизма в кристаллах на спектры неупругого рассеяния нейтронов рассмотрено в <sup>22, 23</sup>.

В последующем изложении мы еще затронем в той или иной мере результаты упомянутых выше исследований. Сейчас же отметим, что работы <sup>13</sup> были начаты в связи с попытками интерпретации спектров КРС второго порядка в алмазе. Интерес к этому кристаллу обусловлен тем, что Кришнан <sup>24</sup> еще в 1946 г. наблюдал в спектре КРС алмаза острый пик на частоте, превышающей, как это считалось тогда, удвоенную максимальную частоту оптического фонона ( $\Omega_0 \approx 1332,5 \pm 0,5 \text{ см}^{-1}$ ) примерно на  $1,9 \pm 1,5 \text{ см}^{-1}$ . Так как природа этого пика оставалась неясной, авторы <sup>13</sup> выдвинули гипотезу, согласно которой пик обусловлен возбуждением бифонона. Считалось, что указанной частоте фонона  $\Omega_0$  отвечает значение  $k = 0$ , что оптические фононы при малых  $k$  обладают отрицательной эффективной массой и для образования бифононов с энергией, большей энергии двухчастичных состояний, необходимо не притяжение, а отталкивание.

В дальнейшем в ряде кристаллов, таких как кремний и германий, обладающих структурой типа структуры алмаза и имеющих еще более сильный ангармонизм, чем алмаз, пик в спектрах КРС, аналогичный пику, наблюдавшемуся в работах Кришнана, не был обнаружен. Это побудило авторов работы<sup>25</sup> к уточнению расчетов структуры фононных зон в кристаллах, обладающих структурой типа структуры алмаза. В результате детальных расчетов было показано, что дисперсионная кривая упомянутого высокочастотного фонона в алмазе имеет наиболее высокий максимум не при  $k = 0$ , а при  $k \neq 0$ . Этот результат означал, что пик, наблюдаемый экспериментально в спектрах КРС алмаза, попадает в область двухфононного континуума и не может отвечать бифонону, а связан, скорее всего, с особенностями плотности двухчастичных (диссоциированных) состояний (см., однако,<sup>93</sup>).

По-видимому, впервые связанное состояние двух фононов для области обертона было идентифицировано в<sup>26</sup>. В этой работе был измерен спектр поглощения кристалла HCl в области обертона фундаментального колебания (т. е. при  $\omega = 2\Omega$ ,  $\Omega = 2725 \text{ см}^{-1}$ ). Оказалось, что наряду с широкой полосой поглощения, отвечающей возбуждению двух свободных фононов (ширина этой полосы равна  $2\Delta$ ,  $\Delta$  — ширина фононной зоны,  $\Delta \approx 90 \text{ см}^{-1}$ ), в области меньших частот имеется также пик поглощения с максимумом при  $\omega = 5313 \text{ см}^{-1}$  и полушириной, равной  $\approx 20 \text{ см}^{-1}$  (спектры жидкого HCl см. в<sup>92</sup>).

Подчеркнем, что в теории бифононов или более сложных фононных комплексов ангармонизм не может быть учтен в рамках теории возмущений, как это делается, например, в теории теплопроводности, теплового расширения и т. д.<sup>27, 28</sup>. Во многих кристаллах для оптических ветвей спектра безразмерный параметр  $A/\Delta$ , равный отношению константы ангармонизма  $A$  к ширине фононной зоны  $\Delta$ , может быть порядка единицы; именно в такого рода ситуациях сильный ангармонизм приводит к возникновению качественно новых особенностей в спектрах фононов.

Следует, кроме того, иметь в виду, что из-за ангармонизма в кристаллах наряду с квантовыми объектами, образованными из малого числа квазичастиц, такими как бифононы, возможны также и «элементарные» возбуждения, отвечающие распространению чисто классических нелинейных волн (типа солитонов), являющихся решениями соответствующих нелинейных уравнений движения. На квантовом языке можно сказать, что такого рода возбуждения отвечают связанным состояниям большого числа квазичастиц. Являющийся делом будущего, анализ экспериментальных условий, при которых могли бы быть замечены, например, процессы КРС на этих волнах, существенно содействовал бы развитию их исследований. Энергия нелинейных «элементарных» возбуждений должна быть большой по сравнению с энергией одной квазичастицы (фонона, поляритона), так что изучение комбинационного рассеяния на нелинейных волнах, по крайней мере вдали от точек структурных фазовых переходов, сопровождающихся образованием мягкой моды, вероятно, потребовало бы использования достаточно мощных источников света. Однако при высоких уровнях накачки в кристаллах может резко возрастать концентрация различного рода квазичастиц (например, фононов или поляритонов). В связи с этим возникает также весьма интересный вопрос об условиях существования второго звука или иных возбуждений в системе квазичастиц, не находящихся в состоянии термодинамического равновесия, и о возможности наблюдения этого звука оптическими методами. Если говорить, например, о поляритонах, то скорость второго звука в их системе должна быть порядка скорости света; наблюдение второго звука, так же как и наблюдение самих поляритонов, потребовало бы, например, исследования КРС на малые углы.

Упомяная здесь наряду с бифононами, которым посвящен этот обзор, также и о классических нелинейных волнах типа солитонов и о втором звуке в системе квазичастиц, нам хотелось лишь обратить внимание на открывающиеся здесь широкие возможности и направления поисков и анализа эффек-

тов сильного ангармонизма фононов, а также на место, которое в этой области теории твердого тела занимают исследования таких простейших порождений сильного ангармонизма, какими являются бифононы.

В последующих главах этого обзора мы обсудим основы теории бифононов, рассмотрим особенности ферми-резонанса, в частности, ферми-резонанса на поляритонах, а также дадим анализ имеющихся данных, полученных при изучении спектров ИК-поглощения и спектров КРС.

Подчеркнем, что обсуждению эффектов сильного ангармонизма в спектрах КРС ранее уже были посвящены обзоры одного из авторов<sup>3</sup>, так что в настоящей статье внимание сосредоточено главным образом на тех результатах теории и эксперимента, которые не вошли в<sup>3</sup>.

## 2. МЕТОД ФУНКЦИИ ГРИНА В ТЕОРИИ БИФОНОНОВ: ФЕРМИ-РЕЗОНАНС И СТРУКТУРА СПЕКТРА

### а) Модельный гамильтониан

О том, что ангармонизм оптических колебаний в кристаллах для области спектра обертонов внутримолекулярных колебаний может быть весьма значительным, можно заключить уже из чисто качественных соображений. Действительно, в изолированных молекулах энергия ангармонизма  $A$  внутримолекулярного колебания обычно составляет величину порядка 1—3% от энергии кванта основных колебаний  $\hbar\Omega$ . При этом под энергией ангармонизма  $A$  подразумевается величина  $A = (2\hbar\Omega - E_2)/2$ , где  $E_2$  — энергия возбужденного состояния с квантовым числом  $n = 2$ . Например, при  $\Omega = 1000 \text{ см}^{-1}$  энергия  $A$  оказывается обычно равной 10—30  $\text{см}^{-1}$ . В то же время энергия межмолекулярного взаимодействия в кристаллах, определяющая ширину энергетической зоны фонона  $\Delta$  для указанной области частот  $\Omega$ , как это следует, например, из измерений спектров КРС второго порядка (см. <sup>29</sup>), также может иметь величину порядка десятков обратных сантиметров. Поэтому безразмерное отношение  $A/\Delta$ , как уже отмечалось во Введении, вообще говоря, не является малым, и именно поэтому в тех случаях, когда ширина фононных зон порядка  $A$ , спектр оптических колебаний в области обертонов или же составных тонов может иметь весьма сложную структуру. В гармоническом приближении (см. <sup>36</sup>) гамильтониан кристалла, описывающий влияние межмолекулярного взаимодействия на спектр, например, невырожденных молекулярных колебаний, можно записать следующим образом:

$$\hat{H}_0 = \sum_n \hbar\Omega B_n^+ B_n + \sum_{n,m} V_{nm} B_n^+ B_m, \quad (2)$$

где  $B_n^+$  и  $B_n$  — бозе-операторы рождения и уничтожения кванта внутримолекулярных колебаний с энергией  $\hbar\Omega$  в молекуле  $n$ ,  $V_{nm}$  — матричный элемент энергии взаимодействия молекул  $n$  и  $m$ , отвечающий переходу одного кванта от молекулы  $m$  к молекуле  $n$ . Если в элементарной ячейке кристалла содержится несколько молекул, то индекс  $n$  является сложным,  $n \equiv (\mathbf{n}, \alpha)$ , где  $\mathbf{n}$  — целочисленный вектор решетки,  $\alpha$  — номер молекулы в элементарной ячейке:  $\alpha = 1, 2, \dots$

Для того чтобы учесть внутримолекулярный ангармонизм, к гамильтониану (2) необходимо прибавить оператор

$$\hat{H}_A = -A \sum (B_n^+)^2 B_n^2, \quad (3)$$

так что полный гамильтониан \*)

$$\hat{H}' = \hat{H}_0 + \hat{H}_A. \quad (4)$$

\*) Этот гамильтониан является (формально) бозевским аналогом гамильтониана Хаббарда <sup>36</sup>. Это обстоятельство дало основание авторам работы <sup>37</sup> обсудить возможность для фононов фазового перехода, аналогичного переходу Мотта для электронов.

Оператор (3) выбран таким образом, чтобы в отсутствие межмолекулярного взаимодействия получались правильные значения энергии кристалла с двумя колебательными квантами.

При учете многих внутримолекулярных колебаний гамильтониан имеет вид

$$\hat{H}' = \sum_{nj} \hbar \Omega B_n^{+j} B_n^j + \sum_{\substack{m, n \\ j < j'}} V_{nm}^{jj'} B_n^{+j} B_m^{j'} - \sum_{n, j < j'} A(jj') B_n^{+j} B_n^{+j'} B_n^j B_n^{j'}. \quad (4')$$

Этот гамильтониан приходится использовать при обсуждении спектров кристаллов, содержащих молекулы с вырожденными или близкими частотами.

В то же время оператор (4) или (4'), строго говоря, может быть использован для изучения состояний кристалла с двумя колебательными квантами только в тех случаях, когда основным является внутримолекулярный ангармонизм вида (3), а та часть ангармонизма, которая связана с наличием межмолекулярного взаимодействия, может быть опущена \*). Подчеркнем также, что даже в пределе больших  $A$  межмолекулярный ангармонизм может оказаться важным при расчете ширины зон бифононов. В этом случае в гамильтониан  $\hat{H}'$  следует включить член

$$\hat{H}_T = \frac{1}{2} \sum_{n, m} W_{nm} (B_n^+)^2 B_m^2, \quad (5)$$

приводящий к переходу сразу двух колебательных квантов от молекулы  $m$  к молекуле  $n$  и обратно ( $n \neq m$ ). Указанный переход двух колебательных квантов разрешен, разумеется, и при использовании гамильтониана (4). Но в этом приближении соответствующий матричный элемент отличен от нуля только во втором приближении теории возмущений по межмолекулярному взаимодействию  $V_{nm}$ . Как нетрудно убедиться, этот матричный элемент равен  $V_{nm}^2$ , так что члены с  $W_{nm}$  могли бы быть опущены при условии, что

$$\frac{V_{nm}^2}{A} \gg |W_{nm}|. \quad (6)$$

Даже если это неравенство выполняется при малых  $|n - m|$ , оно, вообще говоря, может нарушиться при больших  $|n - m|$ , поскольку для дипольно-активных обертонов  $|W_{nm}| \sim |n - m|^{-3}$ , тогда как величина  $V_{nm}^2$  может убывать с ростом  $|n - m|$  как  $|n - m|^{-6}$  или быстрее. Для дипольно-активных обертонов учет оператора (5) важен также в связи с тем, что этот оператор отвечает кулоновскому дальнему действию и, например, в кубических кристаллах приводит к продольно-поперечному расщеплению бифононов. К счастью, включение оператора (5) в полный гамильтониан (см. также <sup>31, 32</sup>) лишь несущественно видоизменяет схему расчета, что и будет ниже проиллюстрировано \*\*).

Если ангармонизм столь велик, что вместо (6) выполняется обратное неравенство, то именно слагаемые с  $W_{nm}$  вносят основной вклад в ширину энергетической зоны бифонона, причем в этом случае энергия бифонона

$$E_i(\mathbf{k}) = 2\hbar\Omega - 2A + \sum_m W_{nm} e^{ik(m-n)} + O\left(\frac{\Delta^2}{A}\right) \quad (7)$$

Это соотношение является точным в пределе больших  $A$ ; фигурирующие в нем величины  $W_{nm}$ , определяющие матричный элемент перехода двух квантов от молекулы  $n$  к молекуле  $m$ , должны быть найдены при учете внутримолекулярного ангармонизма. Для того чтобы подчеркнуть это обстоятельство,

\*) Обратная ситуация изучена в <sup>31</sup>.

\*\*) Отметим также работу Пятаевского <sup>30</sup>, в которой обсуждаются (см. так же <sup>34</sup>) слабосвязанные бифононы, возникающие в пределе малых  $|A| \ll \Delta$ .

соответствующие матричные элементы будем писать в виде  $W_{nm}^A$ . В связи со сказанным при дальнейшем анализе состояний бифононов будем использовать более общий, чем (4), гамильтониан в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_A + \hat{H}_T. \quad (8)$$

При получении этого гамильтониана мы исходили из модели молекулярного кристалла. В действительности область его применимости охватывает также немолекулярные кристаллы, если только речь идет об оптических фононах, ширина зон которых много меньше частоты фонона. В этих областях спектра колебания внутри элементарной ячейки подобны молекулярным колебаниям в молекулярных кристаллах, поскольку сравнительно малая ширина зоны фононов свидетельствует о слабости взаимодействия колебаний атомов, находящихся в различных элементарных ячейках.

#### б) Ферми-резонанс в кристаллах

Энергии бифононов могут быть найдены, в частности, при использовании метода функций Грина. Этот метод в рамках обсуждаемой модели оказывается весьма продуктивным, поскольку все функции Грина, необходимые для расчета диэлектрической проницаемости кристалла, его нелинейных поляризуемостей, плотности состояния, сечения КРС и других физических свойств, несмотря на учет ангармонизма, могут быть найдены точно без использования теории возмущений. Ниже мы проиллюстрируем сказанное, переходя к модели, даже более общей, чем обсуждавшаяся выше. Именно, мы будем искать функции Грина при наличии в кристалле ферми-резонанса.

При ферми-резонансе в изолированной молекуле частота одного из молекулярных колебаний оказывается близкой частоте обертона (или же составного тона) какого-либо другого колебания. В случае, например, невырожденных колебаний при этом возникает резонанс двух возбужденных состояний молекулы, что приводит благодаря ангармонизму внутримолекулярных колебаний, в спектрах поглощения, или спектрах КРС, или же (в зависимости от симметрии молекулы и типа колебаний) в спектрах и тех и других к характерным дублетам сравнимой интенсивности. Если в ферми-резонансе участвуют также и вырожденные колебания, число линий в этих спектрах может быть и большим<sup>37</sup>. При переходе от изолированной молекулы к кристаллу из-за трансляционной симметрии и под влиянием межмолекулярного взаимодействия в области основных колебаний молекулы возникают ветви оптических фононов, а в области обертонов и составных тонов — зоны многочастичных состояний и, если ангармонизм достаточно силен, также зоны состояний связанных друг с другом квазичастиц (например, бифононов). Поэтому при ферми-резонансе, вообще говоря, резонирует друг с другом большее число возбужденных состояний кристалла, так что возникающие при этом спектры существенно усложняются.

Для того чтобы выполнить их анализ и, в частности, для того чтобы изучить влияние ферми-резонанса на спектры бифононов, требуется несколько обобщить гамильтониан (8).

Будем считать, что уже в свободной молекуле осуществляются условия ферми-резонанса, т. е. что имеются два ради простоты невырожденных колебания  $B$  и  $C$  с частотами  $\Omega_1$  и  $\Omega_2$ , для которых, например,  $2\Omega_1 \approx \Omega_2$ . В этом случае при учете внутримолекулярного кубического ангармонизма (его константа —  $\Gamma$ ) в гамильтониан (8) следует добавить сумму двух слагаемых:

$$\hat{H}_0(C) + \hat{H}_F(B, C),$$

$$\hat{H}_0(C) = \sum_n \hbar \Omega_2 C_n^\dagger C_n + \sum'_n V_{nm}^{(2)} C_n^\dagger C_m, \quad (9)$$

$$\hat{H}_F(B, C) = \Gamma \sum_n [(B_n^\dagger)^2 C_n + C_n^\dagger (B_n)^2], \quad (10)$$

где оператор  $\hat{H}_F$  приводит к взаимодействию В- и С-колебаний (В- и С-фононов) и где наряду с бозе-операторами  $B_n$  и  $B_n^+$  фигурируют также операторы  $C_n$  и  $C_n^+$  — бозе-операторы рождения и уничтожения кванта внутримолекулярных колебаний с энергией  $\hbar\Omega_2$ . Константа ангармонизма  $\Gamma$  отлична от нуля лишь для таких пар В и С внутримолекулярных колебаний, для которых отличен от нуля матричный элемент  $\langle 2B | \pi | 1C \rangle \equiv \pi_{21}$ , где  $\pi$  — потенциальная энергия внутримолекулярных колебаний с учетом ангармонизма, тогда как  $|1C\rangle \equiv C^+ |0\rangle$ ,  $|2B\rangle \equiv (B^+)^2 |0\rangle$ ,  $|0\rangle$  — основное состояние молекулы. Так как величина  $\pi$  полностью симметрична относительно всех элементов симметрии молекулы, условие  $\pi_{21} \neq 0$  накладывает очевидные ограничения на симметрию рассматриваемых В- и С-колебаний. Ясно также, что в области энергий кристалла  $E \approx 2\hbar\Omega_1 \approx \hbar\Omega_2$ , член ангармонизма (10) при  $\Gamma \neq 0$  является основным, а добавление другого вида ангармонических слагаемых, например слагаемых вида  $C^+C^2 + \text{э. с. и т. д.}$ , приводит лишь к малым поправкам. Итак, полный гамильтониан  $\hat{H}$  принимает вид

$$\hat{H} = \hat{H}_0(B) + \hat{H}_0(C) + \hat{H}_A(B) + \hat{H}_T(B) + \hat{H}_F(B, C). \quad (11)$$

Будем ради простоты считать, что в элементарной ячейке кристалла содержится одна молекула, и перейдем к импульсному представлению для операторов В и С:

$$B_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} B_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}n},$$

$$C_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}n}.$$

В этом представлении гамильтониан (11) имеет вид

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}} [\varepsilon_1(\mathbf{k}) B_{\mathbf{k}}^+ B_{\mathbf{k}} + \varepsilon_2(\mathbf{k}) C_{\mathbf{k}}^+ C_{\mathbf{k}}] -$$

$$- \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}', \mathbf{q}} \tilde{A}(\mathbf{k} + \mathbf{k}') B_{\mathbf{k}}^+ B_{\mathbf{k}'}^+ B_{\mathbf{q}} B_{\mathbf{k} + \mathbf{k}' - \mathbf{q}} + \frac{\Gamma}{\sqrt{N^3}} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} (B_{\mathbf{k}}^+ B_{\mathbf{k}'}^+ C_{\mathbf{k} + \mathbf{k}'} + \text{э. с.}),$$

где

$$\tilde{A}(\mathbf{k}) = A - \frac{1}{2} W^A(\mathbf{k}).$$

Если ввести оператор

$$\hat{T}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} B_{\frac{\mathbf{k}'}{2} - \mathbf{q}} B_{\frac{\mathbf{k}}{2} + \mathbf{q}}, \quad (12)$$

то гамильтониан  $\hat{H}$  можно записать в более компактной форме:

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}} \{ \varepsilon_1(\mathbf{k}) B_{\mathbf{k}}^+ B_{\mathbf{k}} + \varepsilon_2(\mathbf{k}) C_{\mathbf{k}}^+ C_{\mathbf{k}} - \tilde{A}(\mathbf{k}) T^+(\mathbf{k}) T(\mathbf{k}) + \Gamma [T^+(\mathbf{k}) C_{\mathbf{k}} + C_{\mathbf{k}}^+ T(\mathbf{k})] \}.$$

Предполагая температуру кристалла равной нулю, будем искать западающие функции Грина

$$G_{\mathbf{k}}^{(1)}(t) = -i\theta(t) \langle 0 | C_{\mathbf{k}}(t) C_{\mathbf{k}}^+(0) | 0 \rangle, \quad (12')$$

где  $\theta(t) = 1$  при  $t > 0$  и  $\theta(t) = 0$  при  $t < 0$ , а также функции

$$G_{\mathbf{k}}^{(2)}(t) = -i\theta(t) \langle 0 | T(\mathbf{k}, t) C_{\mathbf{k}}^+(0) | 0 \rangle,$$

$$G_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{(3)}(t) = -i\theta(t) \langle 0 | B_{\frac{\mathbf{k}}{2} + \mathbf{q}}(t) B_{\frac{\mathbf{k}}{2} - \mathbf{q}}(t) C_{\mathbf{k}}^+(0) | 0 \rangle.$$



Очевидно, что

$$\frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} G_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{(3)}(t) = G_{\mathbf{k}}^{(2)}(t).$$

Используя обычную методику (детали см. в <sup>36</sup>), легко убедиться, что функции Грина

$$G_{\mathbf{k}}^{(1)}(\omega) = \frac{\hbar [1 + 2\tilde{A}(\mathbf{k}) R(E, \mathbf{k})]}{[E - \varepsilon_2(\mathbf{k})] \Delta(E, \mathbf{k})}, \quad (13)$$

где  $R(E, \mathbf{k}) = 2 \int [\rho_0(\varepsilon, \mathbf{k}) / (E - \varepsilon)] d\varepsilon$  ( $\rho_0(\varepsilon, \mathbf{k})$  — плотность двухчастичных состояний при  $A = \Gamma = 0$ ),

$$\Delta(E, \mathbf{k}) = 1 + 2 \left[ \tilde{A}(\mathbf{k}) - \frac{\Gamma^2}{E - \varepsilon_2(\mathbf{k})} \right] R(E, \mathbf{k}), \quad (13')$$

$$G_{\mathbf{k}}^{(2)}(\omega) = \frac{2\hbar \Gamma R(E, \mathbf{k})}{[E - \varepsilon_2(\mathbf{k})] \Delta(E, \mathbf{k})}. \quad (14)$$

Для расчета сечения КРС и сечений нелинейных оптических процессов необходимо знать наряду с функциями  $G_{\mathbf{k}}^{(1)}$  и  $G_{\mathbf{k}}^{(2)}$  также ряд других функций Грина и, в частности, двухчастичную функцию Грина  $G_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{q}'}^{(4)}(t)$ , определяемую соотношением

$$G_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{q}'}^{(4)}(t) = i\theta(t) \langle 0 | B_{\frac{\mathbf{k}}{2} + \mathbf{q}}(t) B_{\frac{\mathbf{k}}{2} - \mathbf{q}}(t) B_{\frac{\mathbf{k}}{2} + \mathbf{q}'}^{\dagger}(0) B_{\frac{\mathbf{k}}{2} - \mathbf{q}'}^{\dagger}(0) | 0 \rangle.$$

Можно показать, что

$$G_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{q}'}^{(4)}(\omega) = -\frac{2}{\sqrt{N}} \frac{\tilde{A}(\mathbf{k}) G_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{(5)}(\omega) - \Gamma G_{\mathbf{k}, \mathbf{q}'}^{(6)}(\omega)}{E - \varepsilon_1\left(\frac{\mathbf{k}}{2} + \mathbf{q}\right) - \varepsilon_1\left(\frac{\mathbf{k}}{2} - \mathbf{q}\right)} + \\ + \frac{\hbar (\delta_{\mathbf{q} + \mathbf{q}'} + \delta_{\mathbf{q} - \mathbf{q}'})}{E - \varepsilon_1\left(\frac{\mathbf{k}}{2} + \mathbf{q}\right) - \varepsilon_2\left(\frac{\mathbf{k}}{2} - \mathbf{q}\right)},$$

где  $G_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{(5)}(\omega)$  — фурье-компонента функции Грина  $G_{\mathbf{k}, \mathbf{q}}^{(5)}(t)$ ,

$$G_{\mathbf{k}, \mathbf{q}'}^{(5)}(t) = -i\theta(t) \langle 0 | T(\mathbf{k}, t) B_{\frac{\mathbf{k}}{2} - \mathbf{q}'}^{\dagger}(0) B_{\frac{\mathbf{k}}{2} + \mathbf{q}'}^{\dagger}(0) | 0 \rangle,$$

которая определяется соотношением

$$G_{\mathbf{k}, \mathbf{q}'}^{(5)}(\omega) = \frac{2\hbar}{\sqrt{N} [E - \varepsilon_1\left(\frac{\mathbf{k}}{2} + \mathbf{q}'\right) - \varepsilon_1\left(\frac{\mathbf{k}}{2} - \mathbf{q}'\right)]} \frac{1}{\Delta(E, \mathbf{k}')}, \quad (16)$$

тогда как

$$G_{\mathbf{k}, \mathbf{q}'}^{(6)}(\omega) = \frac{\Gamma}{E - \varepsilon_2(\mathbf{k})} G_{\mathbf{k}, \mathbf{q}'}^{(5)}(\omega) \quad (17)$$

— фурье-компонента функции Грина

$$G_{\mathbf{k}, \mathbf{q}'}^{(6)}(t) = -i\theta(t) \langle 0 | C_{\mathbf{k}}(t) B_{\frac{\mathbf{k}}{2} - \mathbf{q}'}^{\dagger}(0) B_{\frac{\mathbf{k}}{2} - \mathbf{q}'}^{\dagger}(0) | 0 \rangle.$$

Из приведенных выше выражений следует, что учет ангармонизма в системе фононов, который в рамках обсуждаемой модели характеризуется константами ангармонизма  $A$  и  $\Gamma$ , приводит наряду с полюсами вида (1) к появлению у функций Грина нового типа полюсов, определяемых уравнением

$$\Delta(\mathbf{k}_0, \omega) = 0. \quad (18)$$

Это уравнение позволяет вычислить энергию бифононов при учете ферми-резонанса двухчастичных состояний В-фононов с зоной С-фононов. Из соотношения (18) следует, что при учете ферми-резонанса происходит как бы

перенормировка константы ангармонизма:

$$\tilde{A}(\mathbf{k}) \rightarrow \tilde{A}(\mathbf{k}) - \frac{\Gamma^2}{E - \varepsilon_2(\mathbf{k})}, \quad E = \hbar\omega.$$

Новая «константа» ангармонизма становится функцией энергий  $E$ , а ее эффективное значение в обсуждаемой области энергий оказывается существенно зависящим от положения энергии С-фонона относительно зоны двухчастичных состояний. Поэтому ферми-резонанс, вообще говоря, сильно влияет на условия образования бифононов и положение уровней. Поясним сказанное, обратившись к уравнению (18)\*. Это уравнение, определяющее значение энергии бифонона  $E = E' + i\gamma$ , удобно переписать в виде

$$\Phi_1(E) = \Phi_2(E), \quad (19)$$

где

$$\Phi_1(E) = -1 + \frac{\Gamma^2 \tilde{A}(\mathbf{k})}{\tilde{\varepsilon}_2(\mathbf{k}) - E}, \quad \tilde{\varepsilon}_2 = \varepsilon_2 + \frac{\Gamma^2}{\tilde{A}}, \quad (20)$$

$$\Phi_2(E) = 2\tilde{A}(\mathbf{k}) \int \frac{\rho_0(\varepsilon, \mathbf{k})}{E - \varepsilon} d\varepsilon + 2\pi i \tilde{A}(\mathbf{k}) \rho_0(E, \mathbf{k}). \quad (21)$$

### в) Б и ф о н о н ы и к в а з и б и ф о н о н ы

График функции  $\Phi_1(E)$  для случая  $\tilde{A} > 0$  схематически представлен на рис. 1 (здесь учтено, что  $\Gamma^2/\tilde{A}\varepsilon_2(\mathbf{k}) \ll 1$ ). На этом же рисунке пунктиром отмечено значение функции  $\Phi_1(E)$  при неучете ферми-резонанса (т. е. при

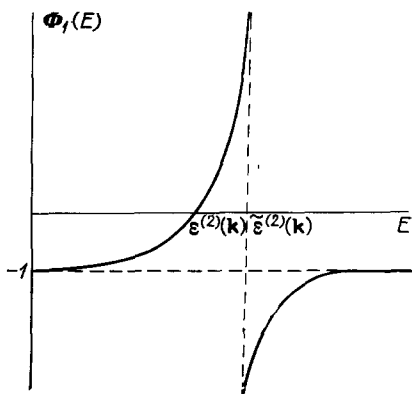


Рис. 1. Функция  $\Phi_1(E)$ .

$\varepsilon_2(\mathbf{k})$  — энергия С-фонона,  $\tilde{\varepsilon}_2 = \varepsilon_2 + (\Gamma^2/\tilde{A})$

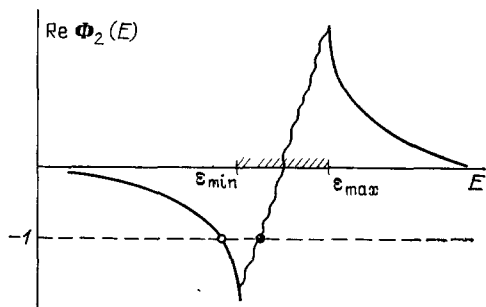


Рис. 2. Функция  $\text{Re } \Phi_2(E)$  (сплошные линии). Штриховая линия отвечает функции  $\Phi_1(E) = -1$ . Светлый кружок соответствует бифонону, темный — квазибифонону

$\Gamma = 0$ ; в этом случае  $\Phi_1(E) = -1$ ). На рис. 2 для этого же случая  $\tilde{A} > 0$  представлена зависимость  $\text{Re } \Phi_2(E)$  без учета затухания. В рамках обсуждаемой модели затухание состояний бифононов может быть связано с распадом на два свободных фонона. Ясно, что такого рода квазистационарные (резонансные) состояния — квазибифононы — могут иметь физический смысл лишь в области малых  $\rho_0(E, \mathbf{k})$ , где их ширина  $\gamma \ll \text{Re } E = E'$ .

Функция  $\text{Re } \Phi_2(E)$  в трехмерных кристаллах везде ограничена. В частности, для состояний с малыми  $\mathbf{k}$  функции  $\rho(\varepsilon, \mathbf{k}) \approx \rho(\varepsilon, 0)$ , и в окрестности края  $\varepsilon$  ( $\varepsilon = \varepsilon_{\min}$  или  $\varepsilon = \varepsilon_{\max}$ ) зоны двухчастичных состояний  $\rho_0(\varepsilon, 0) =$

\*) При  $\Gamma = 0$  анализ уравнения (18) аналогичен известному анализу<sup>33</sup> условий образования локальных состояний фононов в окрестности изотопической примеси.

$= \rho_0 \sqrt{|\tilde{\varepsilon} - \varepsilon|}$ . Поэтому при стремлении  $E \rightarrow \bar{\varepsilon}$  вне зоны двухчастичных состояний функция  $\Phi_2(E) = \text{Re } \Phi_2(E)$ , оставаясь конечной, имеет лишь бесконечную производную (см. рис. 2). На рис. 2 также показана при  $\Gamma = 0$  функция  $\Phi_1 = -1$ . Из этого рисунка следует, что в тех случаях, когда значение  $\Phi_2(E)$  при  $E \rightarrow \varepsilon_{\min}$  стремится к величине, меньшей, чем 1 (т. е. при  $|\Phi_2(\varepsilon_{\min})| < 1$ ), возникает связанное состояние двух фононов — бифонон. Наряду с состоянием бифонона, имеющего энергию  $E_2 < \varepsilon_{\min}$  (светлый кружок на рис. 2), образуется также квазибифонон (темный кружок на рис. 2) с энергией  $E_{qb}$ , лежащий внутри зоны двухчастичных состояний. Если ангармонизм не слишком силен, так что значение  $|\Phi_2(\varepsilon_{\min})|$  не слишком превышает 1, квазибифонон попадает в область малой плотности двухчастичных состояний, его ширина оказывается малой по сравнению с шириной зоны и в плотности состояний, найденной с учетом ангармонизма, возникает максимум, не связанный с точками Ван-Хова.

Действительно, плотность состояний с суммарным волновым вектором  $\mathbf{q} + \mathbf{q}' = \mathbf{k}$  определяется соотношением

$$\rho(E, \mathbf{k}) = -\frac{1}{2\pi N} \sum_{\mathbf{q}} (1 + \delta_{\mathbf{q}0}) \text{Im } G_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{q}}^{(+)}(E + i\gamma), \quad \gamma \rightarrow +0, \quad (22)$$

и для невзаимодействующих фононов (т. е. при  $\tilde{A} = \Gamma = 0$ )

$$\rho(E, \mathbf{k}) \equiv \rho_0(E, \mathbf{k}) = \frac{1}{2N} \sum_{\mathbf{q}} (1 + \delta_{\mathbf{q}0}) \delta \left[ E - \varepsilon_1 \left( \frac{\mathbf{k}}{2} + \mathbf{q} \right) - \varepsilon_1 \left( \frac{\mathbf{k}}{2} - \mathbf{q} \right) \right].$$

Если  $\tilde{A} \neq 0$ , однако  $\Gamma = 0$  (нет ферми-резонанса), функция  $G_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{q}}^4(E)$  определяется соотношением

$$G_{\mathbf{k}, \mathbf{q}, \mathbf{q}}^+(E) = \left[ E - \varepsilon_1 \left( \frac{\mathbf{k}}{2} + \mathbf{q} \right) - \varepsilon_1 \left( \frac{\mathbf{k}}{2} - \mathbf{q} \right) \right]^{-1} - \frac{4\tilde{A}(\mathbf{k}) \Delta^{-1}(E, \mathbf{k})}{N \left[ E - \varepsilon_1 \left( \frac{\mathbf{k}}{2} + \mathbf{q} \right) - \varepsilon_1 \left( \frac{\mathbf{k}}{2} - \mathbf{q} \right) \right]^2},$$

так что

$$\rho(E, \mathbf{k}) = \rho_0(E, \mathbf{k}) + \frac{16\tilde{A}^2(\mathbf{k}) D(E, \mathbf{k}) \rho_0(E, \mathbf{k})}{[1 + 2\tilde{A}(\mathbf{k}) R'(E, \mathbf{k})]^2 + 16\pi^2 \tilde{A}^2(\mathbf{k}) \rho_0^2(E, \mathbf{k})}, \quad (23)$$

где

$$R'(E, \mathbf{k}) \equiv \text{Re } R(E, \mathbf{k}) = 2 \oint \frac{\rho_0(\varepsilon, \mathbf{k}) d\varepsilon}{E - \varepsilon}, \quad (23a)$$

$$D(E, \mathbf{k}) = \oint \frac{\rho_0(\varepsilon, \mathbf{k}) d\varepsilon}{(E - \varepsilon)^2}.$$

В той области энергий  $E$ , где  $\rho_0(E, \mathbf{k}) = 0$ , т. е. вне зоны двухчастичных состояний, соотношение (23) сводится к следующему:

$$\rho(E, \mathbf{k}) = 4D(E, \mathbf{k}) |\tilde{A}(\mathbf{k})| \delta[1 + 2\tilde{A}(\mathbf{k}) R(E, \mathbf{k})], \quad (23б)$$

или

$$\rho(E, \mathbf{k}) = \delta(E - E_b),$$

где энергия бифонона  $E_b$  — корень уравнения

$$1 + 4\tilde{A}(\mathbf{k}) \oint \frac{\rho_0(\varepsilon, \mathbf{k}') d\varepsilon}{E - \varepsilon} = 0. \quad (24)$$

Внутри зоны двухчастичных состояний в области энергий  $E \approx E_{qb}$ , где  $E_{qb}$  — корень уравнения

$$1 + 4\tilde{A}(\mathbf{k}) \oint \frac{\rho_0(\varepsilon, \mathbf{k}) d\varepsilon}{E - \varepsilon} = 0,$$

соотношение (23) может быть записано в виде

$$\rho(E, \mathbf{k}) = \rho_0(E, \mathbf{k}) + \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{(E - E_{qb})^2 + \gamma^2}, \quad (25)$$

где  $\gamma = \pi \rho_0(E_{qb}, \mathbf{k})/D(E_{qb}, \mathbf{k})$  — полуширина уровня квазифонаона. Из приведенного выражения для  $\gamma$  следует, что эта полуширина может быть достаточно малой лишь в том случае, если уровень квазифонаона попадает в область малых плотностей уровней двухчастичных состояний  $\rho_0(E_{qb}, \mathbf{k})$ .

Перейдем теперь к обсуждению случая с ферми-резонансом ( $\tilde{A} \neq 0$  и  $\Gamma \neq 0$ ).

Положение и число корней уравнения (19) в этом случае существенно зависят от соотношения между величинами  $\tilde{A}$  и  $\Gamma$ , от положения энергии  $\varepsilon_2(\mathbf{k})$  относительно зоны двухчастичных состояний. Для иллюстрации сказанного на рис. 3—5 представлены графики  $\Phi_1(E)$  и  $\Phi_2(E)$  и обозначены корни уравнения (19) в трех предельных ситуациях.

Рис. 3 отвечает такому случаю, когда как энергия С-фонаона  $\varepsilon_2(\mathbf{k})$ , так

и энергия  $\tilde{\varepsilon}_2(\mathbf{k}) = \varepsilon_2(\mathbf{k}) + [\Gamma^2/\tilde{A}(\mathbf{k})]$  расположены ниже зоны двухчастичных состояний и достаточно далеко от энергии ее дна  $\varepsilon_{\min}$ . В этом случае число решений уравнения (18), лежащих вне зоны двухчастичных состояний,

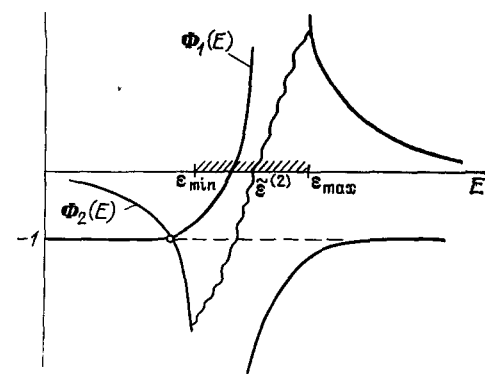


Рис. 3. То же, что на рис. 3, но при  $\varepsilon_{\min} < \tilde{\varepsilon}_2 < \varepsilon_{\max}$

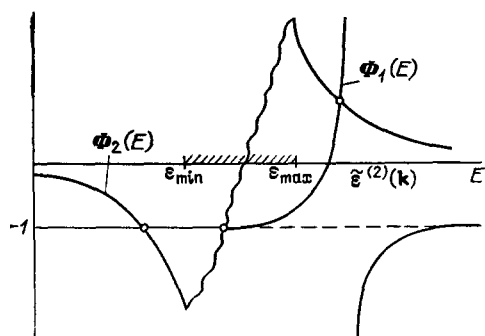


Рис. 5. То же, что на рис. 3, но при  $\tilde{\varepsilon}_2 > \varepsilon_{\max}$

равно двум, причем одно из них (нижнее) генетически связано с состоянием С-фонаона и переходит в него по мере удаления энергии С-фонаона от зоны двухчастичных состояний.

В том случае, который изображен на рис. 4, энергия  $\tilde{\varepsilon}_2(\mathbf{k})$  попадает в зону двухчастичных состояний, а величина  $\tilde{A} \approx \Gamma$ . Уравнение (19) для области энергий  $E < \varepsilon_{\min}$  имеет лишь единственное решение, а состояние квазифонаона не образуется.

Если энергия С-фонаона лежит выше зоны двухчастичных состояний и ширина этой зоны  $\Delta$  велика по сравнению с  $\Gamma$ , возможна ситуация, которой отвечает рис. 5. В этом случае решения уравнения (19) расположены по

разные стороны от зоны двухчастичных состояний и возможно образование состояния квазифонаона.

Нахождение плотности состояний при наличии ферми-резонанса требует использования соотношений (15) — (17) и может быть выполнено аналогично тому, как это было сделано для случая  $\Gamma = 0$ . Мы не будем здесь приводить соответствующие вычисления.

Диэлектрическая проницаемость в области двухфононных спектров также определяется найденными выше функциями Грина.

Учет ангармонизма, влияющего на плотность двухчастичных состояний (23), приводит одновременно и к появлению новых резонансов коэффициента поглощения света  $\kappa(E)$  на бифонаонах (вне зоны двухчастичных состояний) и на квазифонаонах (внутри этой зоны) (см. (23а) и (23б), а также<sup>36</sup>). Кроме того, интересные особенности у плотности состояний  $\rho(E, K)$  и, следовательно, у коэффициента поглощения света  $\kappa(E)$  возникают при таких значениях  $E$ , которым отвечают критические точки Ван-Хова невозмущенной (т. е. при  $A = 0$ ) плотности состояний  $\rho_0(E, K)$ .

Функция  $\kappa(E)$  является неаналитической по отношению к константе ангармонизма  $\tilde{A}(0)$ . Если ангармонизм не принимается во внимание ( $\tilde{A} = 0$ ), функция  $\kappa(E)$  пропорциональна плотности состояний  $\rho_0(E, K)$  и имеет те же особенности.

При учете ангармонизма ( $\tilde{A} \neq 0$ ) производная функция  $\kappa(E)$  с обеих сторон около критических точек стремится к  $\pm\infty$ , причем возможны четыре случая, приведенные на рис. 6. Их наличие становится ясным, если учесть, что в трехмерных кристаллах плотность состояний  $\rho_0(E, K)$  непрерывна, а ее производная терпит разрыв в аналитических особых точках. Так, например, в минимуме  $E \approx E_{\min}$

$$\rho_0(E, 0) = a = \text{const}, \quad E < E_{\min},$$

$$\rho_0(E, 0) = a + b\sqrt{E^2 - E_{\min}^2}, \quad E > E_{\min}, \quad a, b > 0.$$

В этих критических точках функция  $R'(E, 0)$  (см. (23а)) остается непрерывной, но ее производная неограниченно возрастает с той стороны особенности, где плотность состояний  $\rho_0(E, 0)$  постоянна (например, в области  $E \approx E_{\min}$   $dR'/dE \rightarrow -\infty$  при  $E \rightarrow E_{\min}$ ,  $E < E_{\min}$ ; более подробно см. <sup>16</sup>).

Особенности диэлектрической проницаемости, вызванные ангармонизмом, могут проявляться не только в спектрах поглощения, но также могут, вообще говоря, вызвать особенности и в поляритонном спектре кристалла.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ БИФОНОНОВ

#### а) ИК спектры поглощения

Как уже подчеркивалось, для многих кристаллов бифоны наблюдались как в спектрах ИК-поглощения, так и в спектрах КРС.

Говоря о спектрах ИК-поглощения, наряду с работой Рона и Хорнига<sup>26</sup>, о которой уже шла речь во Введении (см. в этой связи также теоретические работы<sup>24, 25</sup>), упомянем также о работах Дауса и Скеттино<sup>41</sup> и Скеттино и Сальви<sup>42</sup>.

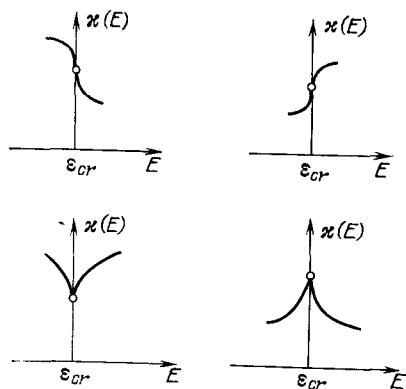


Рис. 6. Особенности коэффициента поглощения в критических точках Ван-Хова при учете ангармонизма

В работе <sup>41</sup> был изучен спектр кристалла  $\text{CO}_2$  в области частот, которые соответствуют составному тону внутримолекулярных колебаний  $\nu_1$  и  $\nu_3$  ( $\nu_1 + \nu_3 \approx 3720 \text{ см}^{-1}$ ).

Работа <sup>42</sup> была посвящена измерению ИК-спектров кристаллов  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{OCS}$ . Молекулы  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$  линейны, не обладают постоянными дипольными моментами, при кристаллизации образуют простую кубическую решетку с четырьмя молекулами в элементарной ячейке, которые ориентированы вдоль осей тетраэдра. Молекула  $\text{OCS}$  также линейна, однако образует кристалл тригональной системы с одной молекулой в элементарной ячейке.

Так как молекула  $\text{CO}_2$  симметрична, то ее валентное колебание  $\nu_3$  ИК-неактивно и практически не обладает дисперсией. Поэтому для области

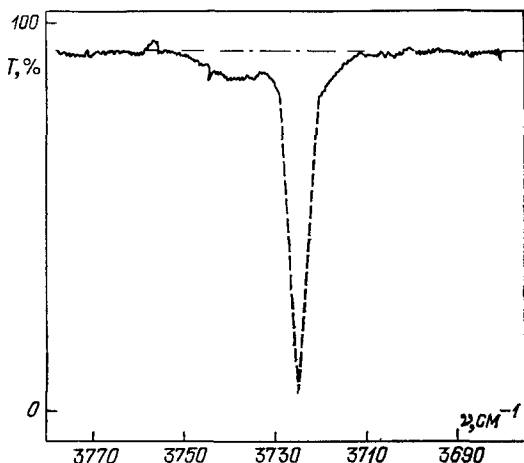


Рис. 7. Фрагмент из спектра пропускания кристалла  $\text{CO}_2$ .

График взят из <sup>10</sup> (см. также <sup>41</sup>). Штрихами обозначен вычисленный в <sup>10</sup> спектр поглощения

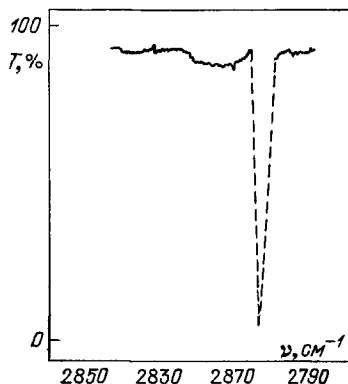


Рис. 8. Спектр пропускания в зоне  $\nu_2 + \nu_3$  кристалла  $\text{N}_2\text{O}$ .

График взят из <sup>10</sup> (см. также <sup>42</sup>). Штрихами показан спектр поглощения, вычисленный в <sup>10</sup>, для кристалла  $\text{N}_2\text{O}$  толщиной 18 мм

составной частоты  $\nu_1 + \nu_3$  при интерпретации эксперимента может быть использована модель Ван-Кранендонка, что и было фактически учтено в <sup>10</sup>.

На рис. 7 представлен измеренный в <sup>41</sup> спектр пропускания кристалла толщиной 1,8 мкм. Проведенные в <sup>10</sup> расчеты показали, что острый пик поглощения в этом случае отвечает возбуждению бифонаона.

Аналогичные результаты были получены в <sup>42</sup> для кристалла  $\text{N}_2\text{O}$  в области частот, которые соответствуют составной частоте  $\nu_2 + \nu_3$ . Молекула  $\text{N}_2\text{O}$  не является симметричной, и поэтому все ее три внутримолекулярных колебания  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  ИК-активны. Ее изгибное колебание  $\nu_2$  дважды вырождено и из-за малой величины дипольного момента обладает слабой дисперсией во всей зоне Бриллюэна (меньше  $3 \text{ см}^{-1}$ ). Поэтому для области частот  $\nu_2 + \nu_3$ , как и для области  $\nu_1 + \nu_2$ , также может быть использована модель Ван-Кранендонка (это сделано в <sup>10</sup>). На рис. 8 представлен полученный в <sup>42</sup> спектр пропускания пленки кристалла  $\text{N}_2\text{O}$  толщиной 18 мкм в полосе  $\nu_2 + \nu_3$ .

## б) С п е к т р ы КРС

Обширный экспериментальный материал был получен при изучении эффектов ангармонизма в кристаллах методом КРС.

Отметим прежде всего работы Скотта <sup>43</sup>, посвященные исследованию зависимости от температуры частоты мягкой моды в кристаллах  $\text{AlPO}_4$  и в кварце. При возрастании температуры и приближении ее к точке фазового  $\alpha - \beta$ -перехода частота мягкой моды уменьшается и входит в зону двухча-

стичных состояний акустических фононов. Эти работы стимулировали исследование по теории ферми-резонанса в кристаллах.

Бифонон был замечен в кальците<sup>44, 45</sup>, где относительно узкая зона двухчастичных состояний ( $2\nu_p \sim 1424\text{—}1430\text{ см}^{-1}$ ) оказалась расположенной вблизи основного тона другого колебания. В спектре КРС отчетливо наблюдались два максимума: один максимум в пределах зоны (изменение частоты фотона при КРС,  $\Delta\omega_{\text{phot}} = 1425\text{ см}^{-1}$ ) и другой максимум ниже зоны (бифонон,  $\Delta\omega_{\text{phot}} = 1412\text{ см}^{-1}$ ). Аналогичные максимумы обнаружены и в спектрах ИК-пропускания необыкновенного луча в образце, ориентированном под углом  $45^\circ$  к оптической оси.

Ангармонизм фононов проявляется очень четко в оптических спектрах кристалла  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (в низкотемпературной IV фазе). Поэтому этот кристалл явился предметом многочисленных исследований<sup>46–48</sup> (в<sup>46</sup> исследованы также спектры КРС бромистого аммония и галогенидов дейтероаммония). В IV фазе эти кристаллы имеют кубическую структуру и группы  $\text{NH}_4^+$  относительно слабо взаимодействуют друг с другом. Простота структуры кристалла обусловлена также наличием всего одной структурной единицы в элементарной ячейке. Хотя кристалл немолекулярный, для оптических колебаний иона  $\text{NH}_4^+$  вполне пригодна развитая для молекулярных кристаллов теория колебательных экситонов и бифононов (пространственная группа симметрии кристалла  $T_d'$ ; точечная группа кристалла совпадает с местной группой иона  $\text{NH}_4^+$  ( $T_d$ ), которая из-за асимметрии иона не имеет центра инверсии).

В спектре КРС кристалла  $\text{NH}_4\text{Cl}$  видна зона двухчастичных состояний с резко выделенными границами ( $2\nu_k - 2800\text{—}2910\text{ см}^{-1}$ ) и с пиком интенсивности на нижнем краю зоны (интерпретацию этого пика см. ниже). Ферми-резонанс наблюдается в области  $3100\text{ см}^{-1}$ , где сумма частот двух фононов близка или совпадает с частотой основного тона дипольно-активного колебания. Происходит сильная гибридизация однофононных и двухфононных состояний. По спектрам КРС, полученным при использовании разных поляризаций возбуждающего и рассеянного света, было впервые идентифицировано состояние продольного бифонаона и для бифонаона была определена величина продольно-поперечного расщепления<sup>49, 50</sup>.

Не менее интересные экспериментальные результаты были получены в работе<sup>51</sup>, где были изучены спектры комбинационного рассеяния света в кристалле  $\text{NiO}_3$ ; этот кристалл является двусосным (точечная группа симметрии 222). Фононный спектр этого кристалла хорошо изучен и обычно подразделяется на четыре группы: колебания решетки ( $0\text{—}220\text{ см}^{-1}$ ), деформационные колебания группы  $\text{IO}_3$  ( $290\text{—}400\text{ см}^{-1}$ ), валентные колебания группы  $\text{IO}_3$  ( $600\text{—}845\text{ см}^{-1}$ ), колебания группы  $\text{OH}$  (неплоские деформационные (крутильные) ( $560\text{ см}^{-1}$ ), плоские (деформационные) ( $1160\text{ см}^{-1}$ ) и валентные ( $2440\text{ см}^{-1}$ )). Таким образом, при  $\omega > 1160\text{ см}^{-1}$  в спектрах рассеяния может наблюдаться только одна линия первого порядка с частотой  $\omega \sim 2440\text{ см}^{-1}$ . Тем не менее в спектрах комбинационного рассеяния в области частот  $\approx 2270\text{ см}^{-1}$  (угол рассеяния  $\theta \approx 90^\circ$ ) наблюдается широкая полоса, на низкочастотном краю которой, т. е. при  $\omega = 2270\text{ см}^{-1}$ , имеется довольно узкий и интенсивный пик. Рассеяние в области частот  $2270\text{ см}^{-1} < \omega < 2940\text{ см}^{-1}$  отвечает, согласно<sup>52</sup>, возбуждению двухчастичных и трехчастичных состояний. Пик при  $\omega = 2270\text{ см}^{-1}$  свидетельствует, по-видимому, о существовании бифонаона, отщепленного от зоны обертона фундаментального колебания с частотой  $\Omega = 1160\text{ см}^{-1}$ . При охлаждении кристалла от  $T = 300\text{ К}$  наблюдается существенное уменьшение ширины этой линии, а ее положение при этом несколько смещается к зоне двухчастичных состояний.

Из многочисленных экспериментальных исследований бифононов отметим, кроме того, работу<sup>53</sup> (также<sup>45</sup>), в которой показано, что измерения спектров второго порядка с учетом ангармонизма в модели Ван-Кранендонка позволяют получить довольно полную информацию относительно плотности

состояний в фононной зоне. Особо обратим внимание на работу <sup>75</sup>, в которой содержится первая экспериментальная демонстрация возможностей изучения однородной ширины двухчастичных состояний методами активной спектроскопии комбинационного рассеяния с использованием пикосекундных импульсов накачки. В работе <sup>75</sup> исследовалась область спектра  $2\nu_2$  обертона в жидком и кристаллическом  $\text{CS}_2$  при  $T = 165$  и  $160$  К соответственно. Для когерентной накачки обертонов использовались два совмещенных во времени пикосекундных импульса с частотами  $\omega_L$  и  $\omega_S$ , так что  $\omega_L - \omega_S = \Omega_0$ , где  $\Omega_0$  — частота обертона (в жидкости  $\Omega_0 = 795 \text{ см}^{-1}$ , в кристалле  $\Omega_0 = 801 \text{ см}^{-1}$  — частота квазибифонона). Эволюция (затухание) созданного пикосекундными импульсами возбуждения кристалла изучалась по зависимости интенсивности антистоксова КРС третьего (пробного) импульса на обертоне от времени задержки. Было показано, что созданное пикосекундными импульсами возбуждение как жидкого, так и кристаллического  $\text{CS}_2$  затухает экспоненциально, причем в жидком  $\text{CS}_2$  время затухания  $T_2 = 1.8 \pm 0.15$  ПС, тогда как в кристалле  $T_2 = 14 \pm 3$  ПС. Столь резкое уменьшение однородной ширины в кристалле по сравнению с жидким состоянием свидетельствует, по-видимому, о наличии в жидкости таких каналов распада  $2\nu_2$  обертона, которые отсутствуют в кристаллическом состоянии (нарушение трансляционной симметрии, флуктуации ближнего порядка и т. д.; см. <sup>75</sup>). Такого рода исследования применительно к поляритонам в области спектров обертонов могли бы дать информацию о многих эффектах, обсуждавшихся выше, например, о ширине линии поляритона (см. также <sup>98</sup>).

#### 4. ФЕРМИ-РЕЗОНАНС НА ПОЛЯРИТОНАХ

##### а) Микроскопическая теория

Рассмотрим эффекты, возникающие в том случае, когда ветвь С-фононов отвечает дипольно-активным колебаниям. Такого рода С-фононы в области малых  $k \sim 2\pi/\lambda$ , где  $\lambda$  — длина волны света с частотой  $\omega \approx \Omega_2$ , сильно взаимодействуют с поперечными фотонами, в результате чего в области больших длин волн вместо С-фононов и поперечных фотонов образуются новые элементарные возбуждения — поляритоны (см. также <sup>54–56, 72</sup>), которые по своим свойствам (спектр, поляризация) при малых  $k$  существенно отличаются от фотонов в вакууме и фононов.

Спектр поляритонов может быть найден при использовании макроскопических уравнений Максвелла, если только считается известным тензор диэлектрической проницаемости среды <sup>38</sup>. Результаты соответствующего анализа, когда речь идет об использовании теории колебаний решетки в гармоническом приближении, известны и изложены во многих монографиях и учебниках по теории твердого тела. Не вдаваясь в его детали, подчеркнем здесь, что в спектре поляритона в области фундаментального дипольно-активного колебания (С-фонона, экситона и т. д.) всегда возникает щель (мы не принимаем здесь во внимание пространственную дисперсию), ширина которой пропорциональна силе осциллятора соответствующего резонанса. При учете многих фононных ветвей образуется много щелей, и это обстоятельство также хорошо известно. В настоящее время имеется достаточно подробная теория КРС на поляритонах при учете многих фононных зон, позволяющая вычислить сечение КРС при разных углах рассеяния, если только известны тензор диэлектрической проницаемости кристалла и зависимость поляризуемости кристалла от смещений узлов решетки и создаваемого при этом электрического поля <sup>57</sup>.

Существенно, что упомянутые щели в спектре поляритона, как и соответствующее взаимодействие между фотоном и фононом, отличны от нуля уже в рамках линейной теории и, вообще говоря, не требуют учета ангармонизма. Поэтому под поляритонным ферми-резонансом имеет смысл понимать лишь



ситуации, когда с поляритоном резонируют колебания обертонов или составных тонов. К анализу такого рода довольно сложных ситуаций, требующих учета многочастичных возбуждений состояний кристалла, мы и переходим. На рис. 9, а схематически изображен типичный поляритонный спектр, а на его фоне показана зона двухчастичных состояний В-фононов. Если под влиянием ангармонизма образуются бифононы, то эти состояния также резонируют с поляритоном, влияя на его спектр.

Поскольку для многих кристаллов, лишенных центра инверсии, КРС на поляритонах весьма интенсивно, тогда как КРС второго порядка (т. е. КРС, сопровождающееся возбуждением двух квазичастиц), как правило,

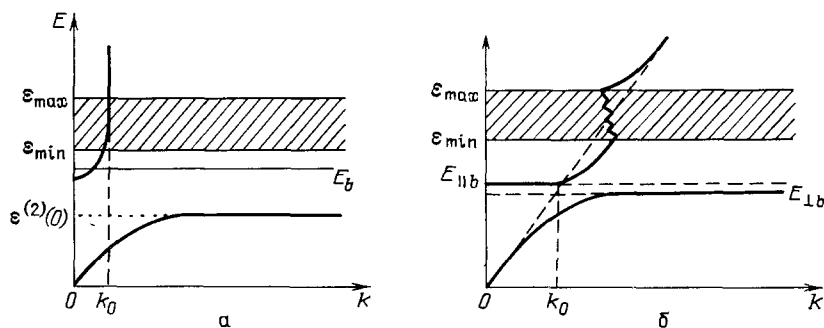


Рис. 9. а — Дисперсия поляритона в области ферми-резонанса без учета ангармонизма ( $\epsilon^{(2)}(0)$  — энергия фундаментального колебания при  $K=0$ ,  $\epsilon_{\min}$  и  $\epsilon_{\max}$  — минимальное и максимальное значения энергии в зоне двухчастичных состояний;  $E_b$  — уровень бифона); б — то же, но при учете ангармонизма

относительно слабо, указанное на рис. 9, а пересечение уровней бифона и зоны двухчастичных состояний с поляритонной ветвью под влиянием ангармонизма во многих случаях приводит к перекачке интенсивности КРС от поляритона к бифону и двухчастичным состояниям, что можно считать характерным признаком явления. Отметим, однако, что наряду с этим эффектом, который имеет большое значение при экспериментальном исследовании указанных выше состояний, в области пересечения (см. рис. 9) происходят также существенные изменения спектров поляритонов и двухчастичных состояний, которые могут проявиться в спектрах КРС. Однако, как будет показано ниже, характер этих изменений кардинальным образом зависит от того, образуются ли в области обертонов или составных тонов бифононы. Поэтому, изучая спектры КРС на поляритонах в условиях поляритонного ферми-резонанса, можно экспериментально судить о наличии связанных состояний фононов (бифононов). В настоящее время в этой области получен обширный экспериментальный материал, и его обзору посвящена специальная нижеследующая глава. Сейчас же вернемся к результатам предыдущего раздела и покажем, каким образом ферми-резонанс на поляритонах может быть рассмотрен в рамках микротeorии (см. также <sup>15</sup>).

Для того чтобы учесть взаимодействие фононов и фотонов, к гамильтониану (11) следует прибавить гамильтониан свободного поля поперечных фотонов  $H_0$  (а) и гамильтониан взаимодействия поля поперечных фотонов с фононами  $H_{\text{int}}$ .

В гамильтониан  $H_{\text{int}}$  при учете ангармонизма необходимо включить не только слагаемые, квадратичные относительно бозе-операторов  $a$ ,  $B$  и  $C$ , но также и кубические слагаемые. Структуру этих слагаемых мы обсудим ниже. Сейчас же подчеркнем, что линейное преобразование от операторов  $a$ ,  $B$  и  $C$  к операторам рождения и уничтожения поляритонов, т. е. к операторам  $\xi_p^+(K)$  и  $\xi_p(K)$ , где  $p$  — номер поляритонной ветви,  $k$  — волновой вектор поляритона, диагонализует квадратичную часть полного гамиль-

тониана. Однако для анализа спектров в области ферми-резонанса такая диагонализация квадратичной части полного гамильтониана фактически не является необходимой. Переход от операторов  $a$  и  $C$  к поляритонам в обсуждаемой области спектра действительно является важным, поскольку здесь учет запаздывания существенно влияет на структуру и спектр  $C$ -фоонов. Что же касается двухчастичных состояний кристалла, отвечающих возбуждению двух  $B$ -фоонов, то для них учет запаздывания может оказаться важным лишь в исключительных случаях. В двухчастичные состояния даже с малыми значениями суммарного импульса  $\mathbf{k}$  (только эти состояния резонируют с поляритоном) основной вклад, если речь не идет о краях зоны двухчастичных состояний, вносят состояния  $B_{\frac{\mathbf{k}}{2}+\mathbf{q}}^{\dagger} B_{\frac{\mathbf{k}}{2}-\mathbf{q}}^{\dagger} |0\rangle$  с большими  $q$ . Так как для

$B$ -фоонов с большими значениями волнового вектора учет запаздывания несуществен, то становится ясным смысл сделанного выше утверждения о степени влияния запаздывания на двухчастичные состояния  $B$ -фоонов. Упомянутые выше исключительные случаи могут возникнуть в тех кристаллах, где в зоне  $B$ -фоонов малым  $\mathbf{k}$  отвечает минимум или максимум энергии,  $B$ -фоон является дипольно-активным, а отвечающая ему сила осциллятора достаточно велика. В этих случаях край зоны двухчастичных состояний, соответственно минимум или максимум, размывается на величину порядка энергии продольно-поперечного расщепления  $B$ -фоона  $\varepsilon_{||, \perp}$  и учет запаздывания может стать важным, если ширина зоны  $B$ -фоона  $\Delta$  невелика по сравнению с  $\varepsilon_{||, \perp}$ . Если же имеет место неравенство  $\Delta \gg \varepsilon_{||, \perp}$ , что как раз и будет ниже подразумеваться, учет запаздывания для  $B$ -фоонов несуществен. Имея в виду сказанное, квадратичную по бозе-операторам часть полного гамильтониана запишем в виде суммы  $\hat{H}_0(B) + \hat{H}_0(\xi)$ ,

$$\hat{H}_0(\xi) = \sum_{\rho, \mathbf{k}} \mathcal{E}_{\rho}(\mathbf{k}) \xi_{\rho}^{\dagger}(\mathbf{k}) \xi_{\rho}(\mathbf{k}),$$

где  $\mathcal{E}_{\rho}(\mathbf{k}) = \hbar \omega_{\rho}(\mathbf{k})$  — энергия поляритона  $(\rho, \mathbf{k})$ .

Обратимся теперь к гамильтониану  $\hat{H}_{\text{int}}$  и обсудим в нем структуру слагаемых, кубических относительно операторов рождения и уничтожения квазичастиц.

В обсуждаемом случае кристалла с одной молекулой в элементарной ячейке эти слагаемые, очевидно, имеют вид

$$\hat{H}_{\text{int}} = \sum_n \sum_{\rho, \mathbf{k}} \left[ \Gamma_{\rho}(\mathbf{k}) (B_n^{\dagger})^2 \xi_{\rho}(\mathbf{k}) \frac{e^{i\mathbf{k}n}}{\sqrt{N}} + \text{э. с.} \right]. \quad (26)$$

Для нахождения величины  $\Gamma_{\rho}(\mathbf{k})$  следует учесть, что операторы  $C_n$  выражаются через операторы рождения и уничтожения поляритонов следующим образом (см. <sup>55</sup>):

$$C_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum e^{i\mathbf{k}n} [u_{\rho}(\mathbf{k}) \xi_{\rho}(\mathbf{k}) + v_{\rho}^*(-\mathbf{k}) \xi_{\rho}^{\dagger}(-\mathbf{k})], \quad (27)$$

где  $u_{\rho}$  и  $v_{\rho}$  — некоторые коэффициенты. Поэтому, принимая во внимание (27), находим, что  $\Gamma_{\rho}(\mathbf{k}) = \Gamma u_{\rho}(\mathbf{k})$ . В действительности, однако, наряду с оператором (26) в  $\hat{H}_{\text{int}}$  содержится также оператор, отвечающий прямому взаимодействию поперечных фотонов с обертонами. Этот оператор

$$\hat{H}'' = \sum_{n, \mathbf{k}, \gamma} [D(\mathbf{k}, \gamma) (B_n^{\dagger})^2 a_{\mathbf{k}\gamma}^{\dagger} + \text{э. с.}]$$

возникает при учете в операторе дипольного момента молекулы не только линейных по  $(B_n + B_n^{\dagger})$  членов, но также и слагаемых, пропорциональных  $(B_n + B_n^{\dagger})^2$  (см. <sup>15, 58</sup>). Таким образом, обсуждаемый оператор отвечает учету так называемого электрооптического ангармонизма <sup>29</sup>, так что константы

$\Gamma_\rho(\mathbf{k})$ , фигурирующие в (26), определяются суммарным вкладом как механического, так и электрооптического ангармонизма и, следовательно, зависят от двух, вообще говоря, независимых феноменологических констант  $\Gamma$  и  $D$ .

Сравнивая теперь гамильтониан (11) и гамильтониан

$$\hat{H} = \hat{H}_0(B) + \hat{H}_0(\xi) + \hat{H}_{\text{int}}^{(3)} + \hat{H}^{(L)}(B),$$

где  $\hat{H}^{(L)}(B)$  — третье слагаемое в (11), приходим к выводу, что общая структура гамильтониана при переходе к поляритонам сохранилась. Это обстоятельство позволяет нам не повторять выкладки, а сразу перейти к формулировке результатов.

Обратимся, прежде всего, к анализу закона дисперсии для поляритонов в области ферми-резонанса. Для этого по аналогии с (12а) рассмотрим выражение для фурье-компонент функции Грина

$$G_{\mathbf{k}\rho}^{(1)}(t) = -i\theta(t) \langle 0_{\mathbf{k}} | \xi_\rho(\mathbf{k}, t) \xi_\rho^\dagger(\mathbf{k}, 0) | 0 \rangle.$$

Принимая во внимание лишь ту поляритонную ветвь  $\rho$ , которая пересекает область двухчастичных состояний, находим, что при учете ангармонизма

$$G_{\mathbf{k}\rho}^{(1)}(E) = \frac{1 + 2\tilde{A}(\mathbf{k})[R(E, \mathbf{k}) + 2\pi i\rho_0(E, \mathbf{k})]}{\tilde{\Delta}(E, \mathbf{k})[E - \mathcal{E}_\rho(\mathbf{k})]}, \quad (28)$$

где

$$\tilde{\Delta}(E, \mathbf{k}) = 1 + 2B(E, \mathbf{k})[R(E, \mathbf{k}) + 2\pi i\rho_0(E, \mathbf{k})], \quad (29)$$

$$B(E, \mathbf{k}) = \tilde{A}(\mathbf{k}) - \frac{|\Gamma_\rho(\mathbf{k})|^2}{E - \mathcal{E}_\rho(\mathbf{k})}. \quad (30)$$

В окрестности центра зоны Бриллюэна ( $\mathbf{k} \approx 0$ ) плотность состояний может зависеть от  $\mathbf{k}$  лишь из-за неаналитичности дисперсионного соотношения  $\varepsilon_1(\mathbf{k})$  для В-фононов. В дальнейшем будем пренебрегать этой зависимостью и считать, что величины  $R(E, \mathbf{k})$  и  $\rho_0(E, \mathbf{k})$  зависят при  $k \rightarrow 0$  только от  $E$ . В результате для функции Грина (28) получаем следующее выражение:

$$G_{\mathbf{k}\rho}^{(1)}(E, \mathbf{k}) = \{[1 + 2B(E, \mathbf{k})R(E)]^2 + [4\pi\rho_0(E)B(E, \mathbf{k})]^2\}^{-1} \times \\ \times \left\{ \frac{[1 + 2\tilde{A}R(E)][1 + 2B(E, \mathbf{k})R(E)] + 16\pi^2\rho_0(E)\tilde{A}B(E, \mathbf{k})}{E - \mathcal{E}_\rho(\mathbf{k})} + \right. \\ \left. + 4\pi i\rho_0(E) \frac{|\Gamma_\rho(\mathbf{k})|^2}{[E - \mathcal{E}_\rho(\mathbf{k})]^2} \right\}. \quad (31)$$

Вне зоны двухчастичных состояний, т. е. при  $\rho_0(E) \rightarrow 0$ , или же внутри этой зоны, но при  $\rho_0(E) \ll R(E)$ , мнимая часть функции Грина, определяющая плотность состояний поляритона, принимает вид

$$\text{Im } G_{\mathbf{k}\rho}^{(1)}(E, \mathbf{k}) = \frac{|\Gamma_\rho(\mathbf{k})|^2}{[E - \mathcal{E}_\rho(\mathbf{k})]^2} \frac{\delta[1 + 2B(E, \mathbf{k})R(E)]}{B(E, \mathbf{k})}. \quad (32)$$

Уравнение для энергии поляритона  $1 + 2B(E, \mathbf{k})R(E) = 0$  удобно записать в виде

$$1 + 2\tilde{A}(\mathbf{k})R(E) = 2 \frac{|\Gamma_\rho(\mathbf{k})|^2}{E - \mathcal{E}_\rho(\mathbf{k})} R(E). \quad (33)$$

Равенство нулю левой части уравнения (33) вне области спектра двухчастичных состояний возможно, если уровень бифонана существует при  $\Gamma_\rho(\mathbf{k}) = 0$ . Если энергия бифонана в этом случае есть  $E_b(\mathbf{k})$ , то левую часть уравнения (33) при  $E \approx E_b(\mathbf{k})$  можно записать в виде  $\alpha^2(\mathbf{k})[E - E_b(\mathbf{k})]$ ,

так что уравнение (33) принимает вид

$$[E - E_b(\mathbf{k})][E - \mathcal{E}_p(\mathbf{k})] = \frac{|\Gamma_p(\mathbf{k})|^2}{\alpha^2(\mathbf{k}) \tilde{A}(\mathbf{k})}. \quad (34)$$

Из этого соотношения следует, что при  $\mathbf{k}_0$  таком, что  $E_b(\mathbf{k}_0) = \mathcal{E}_p(\mathbf{k}_0)$ , т. е. в точке пересечения уровня бифона с поляритоном, в его спектре образуется щель (см. рис. 9, б) с полушириной

$$\delta = \left| \frac{\Gamma_p(\mathbf{k}_0)}{\alpha(\mathbf{k}_0)} \right| (\tilde{A})^{-1/2}.$$

Внутри зоны двухчастичных состояний из-за возможности распада поляритона на два фонана уровень поляритона уширяется, и само понятие о дисперсионной кривой нуждается в некотором уточнении. Под законом дисперсии поляритона будем понимать дисперсию максимума его плотности состояний, т. е. максимум мнимой части функции Грина (31). Легко убедиться, что при фиксированном значении  $\mathbf{k}$  максимуму  $\text{Im } G_{\mathbf{k}\rho}^{(1)}(E, \mathbf{k})$  отвечает условие

$$R(E) + 2B(E, \mathbf{k})[R^2(E) + (2\rho_0(E))^2] = 0, \quad (35)$$

переходящее в (32) при  $\rho_0(E) \rightarrow 0$ . Таким образом, в указанном выше смысле (35) является обобщением (33). Запишем уравнение (35) в более удобном виде:

$$f_1(E) \equiv \frac{R(E) + 2\tilde{A}(\mathbf{k})[R^2(E) + 4\pi^2\rho_0^2(E)]}{2[R^2(E) + 4\pi^2\rho_0^2(E)]} = \frac{|\Gamma_p(\mathbf{k})|^2}{E - \mathcal{E}_p(\mathbf{k})} \equiv f_2(E); \quad (35a)$$

здесь левая часть связана только со свойствами В-фононов, а правая — с поляритоном.

Дисперсию поляритона при ферми-резонансе можно найти, решив уравнение (35a) при всех значениях волнового вектора  $\mathbf{k}$  (на рис. 10—12 изображены возможные ситуации при условии, что нижняя ветвь дисперсионной

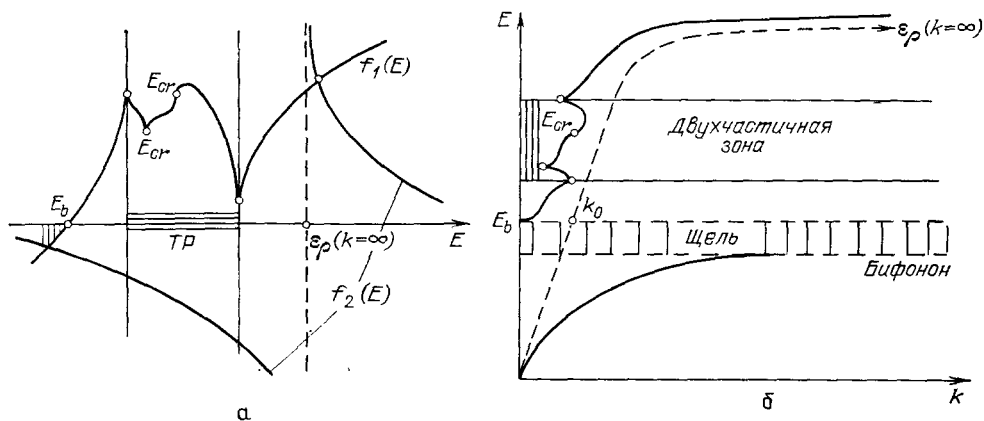


Рис. 10. а — Графическое решение уравнения (35a) при  $k = \infty$  и при наличии бифона  $E = E_b$  ( $\mathcal{E}_p(k = \infty)$  — невозмущенный ангармонизм уровня поляритона при больших  $k$ ;  $E_{cr}$  — критические точки Ван-Хова); б — дисперсионная кривая поляритонов при ферми-резонансе — случай сильного ангармонизма (штриховая кривая — поляритоны без учета взаимодействия с двумя фононами); TP — зона двухчастичных состояний (two-particle)

кривой поляритона  $\mathcal{E}_p(\mathbf{k})$  пересекает область частот двух фононов). Помимо существования указанных выше щелей в области энергии бифона (см. рис. 10) и при достаточно сильном взаимодействии поляритона с двумя фононами (см. рис. 11), могут возникнуть следующие особенности:

а) В зоне двухчастичных состояний может существовать область частот, в которой уравнение (35) не имеет решения (см. заштрихованные части зоны

многочастичных состояний на рис. 11 и 12). В смысле принятого нами определения дисперсии поляритона (как максимума мнимой части функции Грина) в этих областях дисперсионная кривая не является определенной, и можно

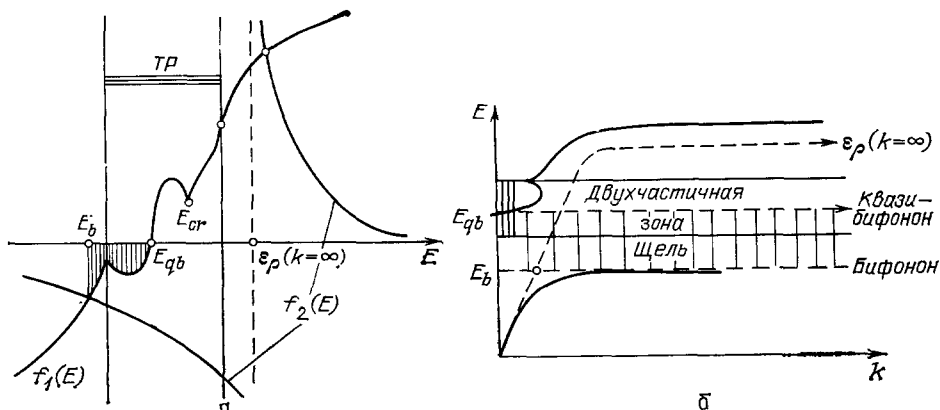


Рис. 11. То же, что на рис. 10: случай сильного ферми-резонанса (большие значения константы  $\Gamma(\mathbf{k})$ , малые значения  $A$ ).

$E_{qb}$  — уровень квазибифона ( $f_1(E_{qb}) = 0$ ). Щель в поляритонном спектре охватывает часть зоны ТР и участок ниже зоны

сказать, что в спектре поляритона возникает «щель». Такая «щель», однако, существенным образом отличается от щелей вне зоны, где мнимая часть функции Грина равняется нулю. Для «щелей» в зоне двухчастичных состояний мнимая часть функции Грина отлична от нуля и это может приводить для области «щели» к сильному затуханию электромагнитных волн. В результате

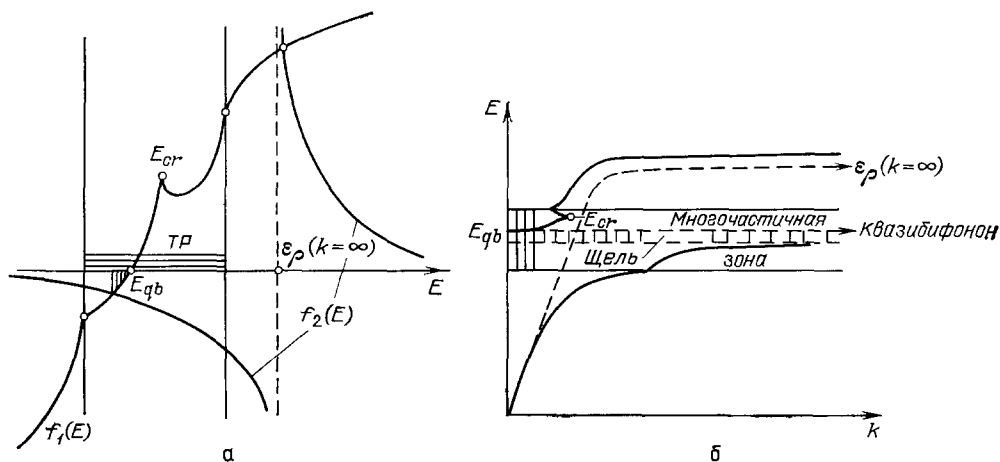


Рис. 12. То же, что на рис. 10: случай слабого ангармонизма (малые значения константы  $A$  и  $\Gamma(\mathbf{k})$ ).

Щель небольшой ширины возникает в зоне ТР под уровнем квазибифона  $E_{qb}$

дисперсионная кривая поляритона «размывается». Однако именно в этих частотных интервалах могут наблюдаться максимумы в инфракрасных спектрах поглощения (см. <sup>50</sup>).

б) В окрестности аналитических критических точек плотности состояний и справа, и слева производная функции  $f_1(E)$  в уравнении (35а) всегда неограниченно возрастает по модулю (см. замечание в конце гл. 4). Поэтому в самой критической точке эта функция всегда имеет вертикальную касательную, причем возможны четыре типа особенностей, которые указаны на рис. 6. В критических точках плотности состояний дисперсионная кривая

поляритона имеет горизонтальные касательные. Такой особенностью дисперсионная кривая обладает и для частот вне зоны двухчастичных состояний, но близких к ее границам (см. рис. 10—12). Разные явления, в которых проявляется ферми-резонанс на поляритонах и в которых наблюдается дисперсионная кривая поляритона, могут быть использованы для исследования фононных зон. Естественно, уширение дисперсионной кривой в зоне двухчастичных состояний должно уменьшать разрешающую способность этих методов и препятствовать обнаружению особенностей вблизи критических точек. Наиболее удобной, возможно, окажется ситуация, характеризующаяся относительно слабым ангармонизмом при небольших значениях констант  $A$  и  $\Gamma_p(\mathbf{k})$  (см. рис. 12). При этом уширение будет небольшим, а ширина «щели» займет малую часть от всей зоны.

Более детальные исследования явления ферми-резонанса на поляритонах с учетом конкретной структуры и симметрии кристаллов, неаналитических критических точек и т. д. окажутся актуальными лишь с дальнейшим повышением чувствительности экспериментальных методов для области континуума двухчастичных состояний.

#### б) Макротеория: поперечные и продольные бифононы

Выше уже подчеркивалось, что нахождение спектра поляритонов может быть также осуществлено в рамках макроскопической электродинамики, требующей знания тензора диэлектрической проницаемости кристалла. Результаты соответствующего анализа, как это и следовало ожидать, эквивалентны результатам микротеории. Тем не менее ниже мы воспользуемся макротеорией применительно к кубическим кристаллам и покажем, каким образом в рамках этого подхода (см. также <sup>3)</sup>) обосновывается возможность существования продольных и поверхностных бифононов.

Подчеркнем в этой связи, что развитая выше микроскопическая теория ферми-резонанса на поляритонах не может быть непосредственно применима к кубическим кристаллам. В такого рода кристаллах дипольно-активные переходы отвечают трижды вырожденные состояния (соответствующее обобщение теории см. в <sup>32)</sup>), а выше эти переходы ради простоты считались невырожденными.

Тензор диэлектрической проницаемости при неучете пространственной дисперсии, как известно, сводится к скаляру  $\varepsilon(\omega)$ . Если не принимать во внимание затухания, то в области зоны двухчастичных состояний этот скаляр можно представить в следующем виде:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{F_b \Omega_{\perp b}^2}{\omega^2 - \Omega_{\perp b}^2} - \int \frac{F(\omega') (\omega')^2 d\omega'}{\omega^2 - (\omega')^2}, \quad (36)$$

где  $\varepsilon_\infty$  — величина, которая определяется вкладом удаленных резонансов и в рассматриваемой области спектра может считаться не зависящей от  $\omega$ ,  $\Omega_{\perp b} = E_b^\perp(0)/\hbar$ ,  $E_b^\perp(\mathbf{k})$  — энергия поперечного бифонона с волновым вектором  $\mathbf{k}$ ,  $F_b$  — множитель, пропорциональный силе осциллятора бифонона,  $F(\omega')$  — величина, пропорциональная силе осциллятора, отвечающего возбуждению двух свободных В-фононов с суммарной энергией  $\hbar\omega'$ . Величина  $F(\omega')$  пропорциональна также плотности энергетических уровней с суммарным волновым вектором  $\mathbf{k} = 0$  в зоне двухчастичных состояний, так что  $F(\omega') = 0$ , если частота  $\omega'$  выходит из зоны ( $E_{\min}$ ,  $E_{\max}$ ). Интеграл по частотам в (36) берется в смысле главного значения, и в этой формуле учтено также, что резонансы  $\varepsilon(\omega)$ , отвечающие частотам фундаментальных колебаний решетки (т. е. частотам, найденным в гармоническом приближении), не попадают в рассматриваемый интервал частот.

В кубических кристаллах при неучете пространственной дисперсии поляритоны строго поперечны, так что для них закон дисперсии, т. е. зави-

симость частоты от волнового вектора, может быть найден из соотношения

$$\varepsilon(\omega) = \frac{k^2 c^2}{\omega^2}. \quad (37)$$

Если устремить скорость света в бесконечность, т. е. пренебречь запаздыванием, соотношение (37) принимает вид

$$\varepsilon(\omega) \rightarrow \infty. \quad (38)$$

Из этого соотношения следует, что резонансам  $\varepsilon(\omega)$  отвечают найденные при учете лишь мгновенного кулоновского взаимодействия частоты поперечных колебаний. Следовательно, резонанс в (36) на частоте  $\Omega_{\perp b}$  отвечает учету резонанса на частоте поперечного бифона, что и отражено в обозначении.

Кроме поперечных поляритонов, в рассматриваемой области спектра могут существовать также продольные волны, частоты которых удовлетворяют уравнению

$$\varepsilon(\omega) = 0. \quad (39)$$

Эти волны не проявляются в спектрах ИК-поглощения, но при соответствующем подборе падающего и рассеянного света могут наблюдаться в спектрах КРС.

Чтобы найти дисперсию поляритонов, необходимо, пользуясь формулой (37), найти величину  $\omega$  как функцию  $k$ . К обсуждению вида этой функции мы перейдем ниже. Сначала же рассмотрим особенности  $\varepsilon(\omega)$ , которые следуют из формулы (36). Отметим прежде всего, что величина  $\varepsilon(\omega)$  в зависимости от того, стремится ли частота  $\omega$  к  $\Omega_{\perp b}$  справа или слева, принимает значения  $+\infty$  или  $-\infty$ . Если же частота  $\omega$  лежит внутри зоны двухчастичных состояний, то, поскольку функция  $F(\omega')$  конечна, величина  $\varepsilon(\omega)$  также конечна и остается таковой также в том случае, когда частота  $\omega$  извне стремится к одной из границ зоны двухчастичных состояний. Особенность возникает лишь у производной  $\varepsilon(\omega)$ , поскольку в трехмерных кристаллах плотность состояний  $\rho(\omega')$ , а следовательно, и величина  $F(\omega')$ , в окрестности любой из границ зоны  $\varepsilon$ , как это уже отмечалось ранее, имеет вид  $\rho(\omega') = \rho_0 V |\hbar\omega' - \bar{\varepsilon}|$ . Именно поэтому при стремлении  $\omega$  извне к одной из границ зоны двухчастичных состояний, а также к частотам критических точек плотности состояний функция  $\varepsilon(\omega)$ , оставаясь конечной, имеет бесконечную производную.

В силу сказанного зависимость  $\varepsilon(\omega)$  в обсуждаемой области частот при  $\hbar\Omega_{\perp b} < \varepsilon_{\min}$  можно схематически представить в виде, изображенном на рис. 13. То обстоятельство, что в выражении (36) имеется слагаемое, обусловленное наличием бифона, приводит к тому, что, как это видно из рис. 13, вблизи частоты  $\Omega_{\perp b}$  появляется интервал частот, в котором  $\varepsilon(\omega) < 0$ . Это означает, что в данной области частот электромагнитные волны — объемные поляритоны невозможны (в силу (37) им отвечало бы отрицательное значение  $k^2$ ), так что этой области частот в полном соответствии с результатами микротeorии отвечает щель в спектре объемных поляритонов.

В силу сказанного зависимость  $\varepsilon(\omega)$  в обсуждаемой области частот при  $\hbar\Omega_{\perp b} < \varepsilon_{\min}$  можно схематически представить в виде, изображенном на рис. 13. То обстоятельство, что в выражении (36) имеется слагаемое, обусловленное наличием бифона, приводит к тому, что, как это видно из рис. 13, вблизи частоты  $\Omega_{\perp b}$  появляется интервал частот, в котором  $\varepsilon(\omega) < 0$ . Это означает, что в данной области частот электромагнитные волны — объемные поляритоны невозможны (в силу (37) им отвечало бы отрицательное значение  $k^2$ ), так что этой области частот в полном соответствии с результатами микротeorии отвечает щель в спектре объемных поляритонов.

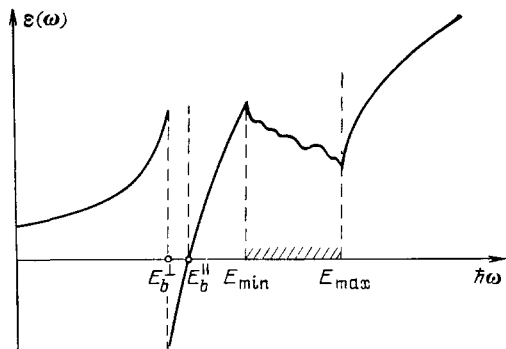


Рис. 13. Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты в области частот обертона.

$E_{\parallel b}$  и  $E_{\perp b}$  — энергия продольного и поперечного бифона соответственно,  $E_{\min}$  и  $E_{\max}$  — минимальное и максимальное значения энергии в зоне двухчастичных состояний

Отметим также, что обращение величины  $\varepsilon(\omega)$  в нуль при некотором значении частоты  $\omega \equiv \Omega_{\parallel b}$  ( $\varepsilon(\Omega_{\parallel b}) = 0$ ,  $\Omega_{\parallel b} > \Omega_{\perp b}$ ) свидетельствует о том, что в рассматриваемом случае кубического кристалла одновременно с поперечным бифононом, приводящим к появлению «щели» в спектре поларитонов, образуется также продольный бифонон с энергией  $\hbar\Omega_{\parallel b}$ , частота которого в области малых  $k$  может лишь слабо зависеть от  $k$  (см. рис. 9, б).

Подчеркнем, что продольно-поперечное расщепление бифонона в обсуждаемом случае уже не следует известной формуле Лиддена — Сакса — Теллера, имеющей место для области изолированной частоты фундаментального колебания. Из-за вклада интегрального слагаемого низкочастотное значение  $\varepsilon(\omega)$  определяется соотношением

$$\varepsilon(0) = \varepsilon_{\infty} + F_b + \int F(\omega') d\omega',$$

так что упомянутое соотношение Лиддена — Сакса — Теллера  $\Omega_{\parallel}^2 = \varepsilon(0) \Omega_{\perp}^2 / \varepsilon(\infty)$  для частот  $\Omega_{\parallel b}$  и  $\Omega_{\perp b}$ , вообще говоря, уже не имеет места (см. также <sup>32</sup>).

Сделанные выше замечания, основанные на использовании соотношения (36) для  $\varepsilon(\omega)$ , могут считаться обоснованными лишь в таких кристаллах, где ширины линий малы по сравнению с величиной продольно-поперечного расщепления бифонона. При обсуждении экспериментальных данных мы покажем, что такого рода ситуации действительно могут иметь место.

Для анизотропных кристаллов анализ особенностей дисперсии в области двухчастичных состояний также может оказаться полезным. В этом случае при записи феноменологической зависимости типа (36), определяющей зависимость от  $\omega$  тензора диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_{ij}(\omega)$ , следует учесть, что дипольно-активные бифононы, как и дипольно-активные фононы, при  $k = 0$  преобразуются по некоторым представлениям кристаллического класса. Поэтому, например, в одноосных кристаллах дипольно-активные бифононы могут быть поляризованы либо вдоль (частота перехода  $\Omega_{1b}$ ), либо поперек оптической оси (частота перехода  $\Omega_{2b}$ ), так что

$$\varepsilon_{ij}(\omega) = \varepsilon_{ij}^{\infty} - \frac{F_b^{(1)}}{\omega^2 - \Omega_{1b}^2} \delta_{i3} \delta_{j3} - \frac{F_b^{(2)} (\delta_{i1} \delta_{j1} + \delta_{i2} \delta_{j2})}{\omega^2 - \Omega_{2b}^2} - \int \frac{F_{ij}(\omega') (\omega')^2 d\omega'}{\omega^2 - (\omega')^2}, \quad (40)$$

где тензорная величина  $F_{ij}(\omega')$  равна нулю при  $i \neq j$ , причем  $F_{11}(\omega') = F_{22}(\omega')$ . При записи соотношения (40) мы предполагаем, что оптическая ось кристалла направлена вдоль оси  $z$ , а пространственная дисперсия и затухание во внимание не принимаются.

В заключение отметим, что в вырожденных полупроводниках наряду с ферми-резонансом на фононах и поларитонах возможен также ферми-резонанс на плазмонах <sup>59</sup>. В такого рода кристаллах спектр длинноволновых продольных колебаний даже в области фундаментальных частот сводится не к плазмонам и продольным фононам, а к плазмофононам <sup>60</sup>.

Оказывается, что аналогичные эффекты «смешивания» должны иметь место, вообще говоря, и в тех случаях, когда частота плазмона близка к частоте обертона или составного тона, т. е. когда реализуются условия ферми-резонанса на плазмоне. В отличие от уже упомянутой ситуации, которая обсуждалась в <sup>60</sup>, в этом случае весьма существен учет ангармонизма. Резонанс с бифононом, если таковой образуется, приводит к появлению в спектре плазмона щели, и этот эффект проще всего понять и описать, исходя из чисто феноменологических соображений.

Подробности, а также микроскопическую теорию эффекта см. в <sup>36</sup>, <sup>59</sup>; укажем также на работу <sup>61</sup>, в которой была вычислена интенсивность КРС на плазмонах и фононах в условиях ферми-резонанса.

Об экспериментальном обнаружении ферми-резонанса на плазмонах в кристалле  $ZnSe$  сообщается в работе <sup>62</sup>.



### 5. ФЕРМИ-РЕЗОНАНС НА ПОВЕРХНОСТНЫХ ПОЛЯРИТОНАХ: ПОВЕРХНОСТНЫЕ БИФОНОНЫ И РАСЩЕПЛЕНИЯ ДИСПЕРСИОННОЙ КРИВОЙ

Известно, что на границе двух сред могут распространяться поверхностные электромагнитные волны (поверхностные поляритоны), амплитуда которых экспоненциально падает с удалением от границы в глубь обеих сред (см., например, <sup>38, 63</sup>). Дисперсионная кривая поверхностных поляритонов (ПП) на границе изотропных сред располагается в области щели спектра объемных поляритонов, возникающей при продольно-поперечном расщеплении (внутри этой щели диэлектрическая проницаемость среды принимает отрицательные значения). На границе с вакуумом закон дисперсии ПП при учете запаздывания дается соотношением

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon(\omega) + 1}.$$

Эффекты сильного ангармонизма, аналогичные эффектам в объеме кристалла, могут приводить к существенным изменениям спектра поверхностных поляритонов. Так, в области продольно-поперечного расщепления бифонана  $\Omega_{\perp b} < \omega < \Omega_{\parallel b}$ , где  $\varepsilon(\omega) < 0$ , должны существовать также и поверхностные бифононы. Поверхностные бифононы могли бы быть изучены, например, при использовании метода нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Этот метод, как известно, в отличие от метода КРС на поляритонах, эффективен независимо от того, обладает или не обладает кристалл центром инверсии, и в этом смысле более универсален. В то же время экспериментальное обнаружение поверхностного бифонана в области частот, находящихся ниже зоны двухчастичных состояний, косвенно свидетельствовало бы о существовании как поперечного, так и продольного бифонана. Действительно, в силу того, что  $\varepsilon_{\infty} > 0$ , величина  $\varepsilon(\omega)$ , определяемая соотношением (36),

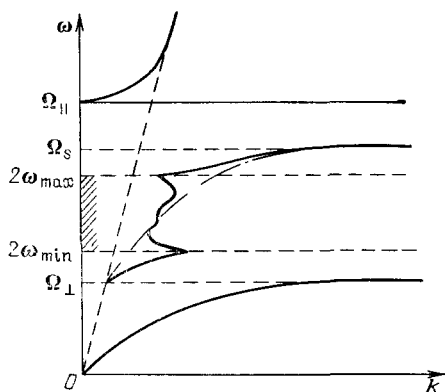


Рис. 14. Дисперсия поверхностных поляритонов в области ферми-резонанса без учета влияния критических точек. Заштрихованная область — зона двухчастичных состояний. Штрих-пунктиром обозначена дисперсионная кривая поляритонов без учета ферми-резонанса

может быть отрицательной в некоторой области частот  $\omega < \frac{\varepsilon_{\min}}{\hbar}$  только при наличии в (36) резонансного слагаемого с частотой  $\Omega_{\perp b} < \varepsilon_{\min}/\hbar$ .

Обсудим теперь вопрос о спектре поверхностного поляритона при ферми-резонансе, т. е. в условиях, когда частоты ПП расположены вблизи зоны двухчастичных состояний каких-либо оптических поверхностных фононов (рис. 14) (см. <sup>64, 65</sup>).

Влияние поверхностных фононов на спектр поверхностных поляритонов в известных пределах можно учесть в рамках теории ПП при учете переходного слоя <sup>63, 66</sup>. В этих работах было показано, что уравнение дисперсии поверхностного поляритона на границе двух изотропных сред с диэлектрическими проницаемостями  $\varepsilon(\omega)$  и  $\varepsilon_1$  ( $\varepsilon_1 > 0$  — постоянная) при учете поляризуемости переходного слоя с толщиной  $l \ll 1/k$  ( $k$  — компонента волнового вектора поляритона, параллельная поверхности) имеет следующий вид:

$$\frac{\varepsilon_1}{\kappa_1} + \frac{\varepsilon(\omega)}{\kappa} = -\gamma(\omega)l, \quad (41)$$

где  $\gamma(\omega)$  — поляризуемость переходного слоя,

$$\kappa_1 = \sqrt{k^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_1}, \quad \kappa = \sqrt{k^2 - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\omega)}.$$

Если в область изменения частоты поверхностного поляритона ( $\Omega_\perp$ ,  $\Omega_s$ ), где  $\Omega_s$  — корень уравнения  $\varepsilon_1 + \varepsilon(\omega) = 0$ , попадает зона двухчастичных состояний (см. рис. 14), то величина  $\gamma(\omega)$  в отсутствие затухания может быть представлена следующим образом:

$$\gamma(\omega) = \frac{f_b}{\Omega_b^2 - \omega^2} + I(\omega), \quad I(\omega) = \int \frac{A(\omega') g(\omega') d\omega'}{(\omega')^2 - \omega^2}. \quad (42)$$

В (42) первое слагаемое определяется вкладом поверхностного бифона, а интеграл — вкладом зоны двухчастичных состояний поверхностных фононов;

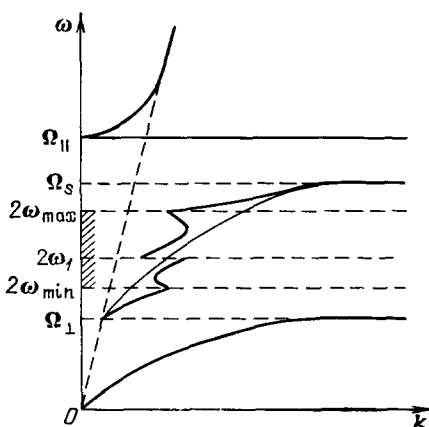


Рис. 15. То же, что на рис. 14, но с учетом влияния особой точки

величины  $f_b$  и  $A(\omega')$  пропорциональны силам осциллятора перехода соответственно в состояние бифона и в состояние с энергией  $\hbar\omega'$  в зоне;  $g(\omega')$  — плотность состояний в зоне двухчастичных состояний. В окрестности частоты бифона  $\Omega_b$  спектр поверхностных поляритонов расщепляется, причем расщепление пропорционально величине  $\sqrt{l}$ , и если оно превышает ширину линии поляритона, то может быть обнаружено и экспериментально. (О наблюдениях щели в спектре поверхностных поляритонов в окрестности отдельного резонанса см., например, <sup>38</sup>.) Внутри зоны двухчастичных состояний поведение поляризуемости переходного слоя  $\gamma(\omega)$ , как и решения уравнения (41), зависит от функции плотности состояний  $g(\omega)$ .

На краю зоны двухчастичных состояний с  $k=0$  в двумерном случае плотность состояний от  $\omega$  не зависит. Поэтому здесь интеграл в (42) логарифмически расходится: в пределах  $\omega \rightarrow 2\omega_{\min}$  и  $\omega \rightarrow 2\omega_{\max}$  ( $\omega_{\min}$  и  $\omega_{\max}$  — границы спектра поверхностного фонона):

$$I(\omega) \approx \frac{A(2\omega')}{2\omega\Delta} \ln \left| \frac{2\omega_{\max} - \omega}{2\omega_{\min} - \omega} \right|,$$

где  $\Delta = \omega_{\max} - \omega_{\min}$ .

Как показывает анализ решения уравнения (41), при такой частотной зависимости  $I(\omega)$  вблизи границ зоны двухчастичных состояний в определенных интервалах значений волнового вектора для каждого  $k$  возникают дублеты частот (рис. 15). Компоненты дублетов сближаются с возрастанием  $k$ . Оценки, сделанные в <sup>64</sup>, показывают, что для ширины зоны двухчастичных состояний  $\omega_{\max} - \omega_{\min} \sim 20-40$  см<sup>-1</sup> и при обычных значениях остальных величин ( $\Omega_\perp$ ,  $A(\omega)$  и т. д.) компоненты дублета должны отстоять друг от друга на  $\sim 2-6$  см<sup>-1</sup>.

Внутри зоны двухчастичных состояний всегда должна существовать одна или несколько особых точек плотности состояний. Поскольку речь идет о поверхностных, т. е. двумерных фононах, особенности функций  $g(\omega)$  в (42) отличаются от особенностей в трехмерном случае. В двумерном случае в особых точках  $\omega_l$  плотность состояний логарифмически расходится, так что в некоторой области ширины  $2\omega_a$  функция  $g(\omega)$  имеет нерегулярную часть <sup>67</sup>:

$$\Delta g(\omega) = -g_0 \ln \left| \frac{\omega - \omega_l}{\omega_a} \right|. \quad (43)$$

где  $g_0$  — среднее значение нерегулярной части. Легко можно показать, что такая особенность приводит к разрыву значений интеграла  $I(\omega)$  в (42), причем

$$I(\omega_1 + 0) - I(\omega_1 - 0) = -\frac{\pi^2}{2} A(2\omega_1) \frac{g_0}{g_1}.$$

Поэтому дисперсионная кривая поверхностного поляритона при  $\omega \approx \omega_1$  также испытывает разрыв (см. рис. 15), причем величина  $\delta$  возникающей щели существенным образом зависит от отношения  $g_0/g_1$  ( $g_1$  — среднее значение регулярной части плотности состояний в зоне).

Таким образом, исследование ферми-резонанса на поверхностных поляритонах позволяет в принципе не только находить положение частоты поверхностного бифона, но также исследовать некоторые особенности структуры зоны поверхностных фононов.

С помощью метода НПВО удалось, по-видимому, впервые наблюдать влияние обертона поверхностного колебания на спектр поверхностного поляритона (см. <sup>68</sup>).

## 6. ТЕОРИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА НА ПОЛЯРИТОНАХ ПРИ ФЕРМИ-РЕЗОНАНСЕ: ПЛОТНОСТЬ СОСТОЯНИЙ И АНТИРЕЗОНАНС ФАНО

В кристаллах без центра инверсии дипольно-активные фононы, формирующие поляритоны, активны и в спектрах КРС. Поэтому комбинационное рассеяние света на поляритонах широко используется для изучения дисперсии света в инфракрасной области спектра <sup>69-71</sup>. В частности, в спектрах КРС наблюдаются также и те особенности дисперсии нормальных электромагнитных волн, в особенности в области ферми-резонанса, которые уже обсуждались в предыдущих главах этой статьи.

При ферми-резонансе интенсивность КРС определяется: а) Рассеянием на поляритоне — это процесс первого порядка. Поляритон приводит к смещению ядер и к одновременному возникновению в кристалле низкочастотного макроскопического электрического поля. Оба эти фактора создают поляризацию, приводящую к КРС. б) Два В-фонона в кристалле также создают добавочную поляризацию, однако рассеяние на обертоне — это уже процесс второго порядка. Таким образом, КРС при ферми-резонансе на поляритонах оказывается результатом интерференции указанных двух вкладов.

Схематически оператор возмущения, приводящего к КРС, можно записать в следующем виде <sup>72</sup>:

$$\hat{H}_1 = -\frac{1}{2} \sum_n \delta \mathcal{P}(n) E(n),$$

где величина  $\delta \mathcal{P}(n)$  определяется изменением вклада электронов в поляризуемость молекулы  $n$  ( $n \equiv n, \alpha = 1, 2, \dots, \sigma$ ,  $\sigma$  — число молекул в элементарной ячейке), возникающим при смещении ее ядер;  $E(n)$  — значение напряженности поля в точке  $r_n$ . Поляризацию  $\delta \mathcal{P}(n)$  можно разложить по степеням нормальных координат  $u_n^{(b)}$  и  $u_n^{(c)}$ , характеризующих движение ядер в молекуле, и по степеням напряженности низкочастотного макроскопического поля  $E^p(n)$ , сопровождающего поляритон:

$$\begin{aligned} \delta \hat{P}_i(n) = & \sum_{j,l} a_{ij,l}^{(\alpha)} u_n^{(b)l} E_j(n) + \sum_{j,l} b_{ij,l}^{(\alpha)} u_n^{(c)l} E_j(n) + \\ & + \sum_{j,l} c_{ij,l}^{(\alpha)} E_l^p(n) E_j(n) + \sum_{j,l,l'} d_{ij,l,l'}^{(\alpha)} u_n^{(b)l} u_n^{(b)l'} E_j(n), \end{aligned}$$

где  $a^{(\alpha)}$ ,  $b^{(\alpha)}$ ,  $c^{(\alpha)}$ ,  $d^{(\alpha)}$  — некоторые тензоры, которые определяют изменения поляризуемости молекулы  $\alpha$ , вызванные смещением ее атомов. Операторы  $u_n^{(b)}$  и  $u_n^{(c)}$  соответствуют парциальным смещениям ядер в молекуле  $n$  под

влиянием нормальных координат В-фононов и С-фононов;  $c^{(\alpha)}$  — электрооптический тензор, определяющий изменение тензора электронной поляризуемости под влиянием поля  $E^p(n)$ . Операторы  $\hat{u}_n^{(b)}$ ,  $\hat{u}_n^{(c)}$  можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned}\hat{u}_n^{(b)} &= \frac{\mathbf{p}_\alpha^{(b)}}{e} (b_n + b_n^+) + \frac{\mathbf{p}_\alpha^{(2)}}{e} (b_n + b_n^+)^2 + \dots, \\ \hat{u}_n^{(c)} &= \frac{\mathbf{p}_n^{(c)}}{e} (C_n + C_n^+) + \dots, \\ \hat{E}(n) &= \sum_{\rho, \mathbf{k}} S_\rho(\mathbf{k}) \xi_\rho(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \text{э. с.},\end{aligned}$$

где  $e$  — эффективный заряд, а  $\mathbf{p}^{(b)}$ ,  $\mathbf{p}^{(2)}$ ,  $\mathbf{p}^{(c)}$  — матричные элементы оператора дипольного момента молекулы,  $\xi_\rho^+(\mathbf{k})$  — оператор рождения поляритона  $\rho$ -й ветви с волновым вектором  $\mathbf{k}$ ,  $S_\rho(\mathbf{k})$  — амплитуда электрического поля того же поляритона (см. <sup>36</sup>). Операторы  $C_n$  и  $C_n^+$  можно выразить при помощи линейного преобразования (27) через поляритонные операторы  $\xi_\rho(\mathbf{k})$  и  $\xi_\rho^+(\mathbf{k})$ . Сохраним в операторе  $\hat{H}_1$  только члены, приводящие к процессам комбинационного рассеяния поляритона ( $\rho_a, k_a, \hbar\omega'$ ), в результате которого возникает поляритон ( $\rho_b, k_b, \hbar\omega''$ ). Для оператора возмущения тогда получаем следующее выражение:

$$\hat{H}_1 = \sum_{n\alpha} F^{(\alpha)}(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{n}} b_{n\alpha}^{+2} \xi_{\rho\alpha}(\mathbf{k}_a) \xi_{\rho b}^+(\mathbf{k}_b) + \sqrt{N} \sum_{\rho} D_\rho(\mathbf{k}) \xi_\rho^+(\mathbf{k}) \xi_{\rho a}(\mathbf{k}_a) \xi_{\rho b}^+(\mathbf{k}_b) + \text{э. с.},$$

где  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_a - \mathbf{k}_b$  отвечает волновому вектору низкочастотного поляритона  $\rho$  из области ферми-резонанса, а величины  $F^\alpha(\mathbf{k})$  и  $D_\rho(\mathbf{k})$  очевидным образом выражаются через тензоры  $a, b, c, d$ , векторы  $\mathbf{p}^{(b)}$ ,  $\mathbf{p}^{(c)}$  и т. д.

Расчет сечения КРС при помощи метода Ван-Хова приведен в <sup>15</sup> (см. также <sup>17</sup>). Не вдаваясь в подробности расчета, выпишем выражение для дважды дифференциального сечения рассеяния КРС, отнесенного к единице длины кристалла, к единице телесного угла  $\omega''$  и к единичному интервалу частот  $\omega''$  для кристаллов с одной молекулой в элементарной ячейке:

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega'' d\omega'} = M_{ab} \kappa(\omega, \mathbf{k}) \left| F(\mathbf{k}) + \sum_{\rho} \frac{\Gamma_\rho(\mathbf{k}) D_\rho(\mathbf{k})}{\hbar\omega - \xi_\rho(\mathbf{k})} \right|^2, \quad (44)$$

где величина  $M_{ab} = V^2 k_b^2 / [(2\pi)^3 \hbar^2 v_a v_b]$ ,  $v_a$  и  $v_b$  — групповые скорости поляритонов,  $\kappa(\omega, \mathbf{k})$  — спектральная плотность:

$$\kappa(\omega, \mathbf{k}) = \frac{4\pi\rho_0(E)}{[1 + 2B(E, \mathbf{k})R(E)]^2 + [4\pi\rho_0(E)B(E, \mathbf{k})]^2} \quad (44')$$

( $E = \hbar(\omega' - \omega'')$ ); остальные обозначения см. в п. а) гл. 6.

Главная часть частотной зависимости сечения КРС определяется перенормированной ангармонизмом спектральной плотностью состояний  $\kappa(\omega, \mathbf{k})$  (44'). Максимум сечения КРС по  $\mathbf{k}$  отвечает значению  $\mathbf{k}_0(\omega)$ , являющемуся решением уравнения (35). Если значение  $\omega$  находится вне зоны двухчастичных состояний, решение определяет волновой вектор поляритона  $\mathbf{k}$  при ферми-резонансе, а спектральная плотность  $\kappa^{(b)}(\omega, \mathbf{k})$  совпадает с  $\sigma$ -функцией (см. (32)). В самой зоне двухчастичных состояний зависимость  $\mathbf{k}_0(\omega)$  определяет дисперсионную кривую нормальных электромагнитных волн в указанном ранее обобщенном смысле. Именно в этом смысле в спектрах КРС дисперсия максимумов определяет дисперсионную кривую поляритонов даже в зоне двухчастичных состояний.

Поскольку при сильном ангармонизме существуют такие области значений частот  $\omega_g$ , для которых уравнение (33) не имеет решения ни при каком значении волнового вектора, в спектрах КРС появляются щели. Если частота

$\omega_g$  находится внутри щели вне зоны двухчастичных состояний, то в процессе КРС отсутствует рассеянный свет с частотой  $\omega'' = \omega' - \omega_g$ .

В зоне двухчастичных состояний спектральная плотность (44'), а соответственно и КРС всегда отличны от нуля. Поэтому, если частота  $\omega_g$  находится в зоне двухчастичных состояний, то возникает диффузное рассеяние света без выраженного по  $\mathbf{k}$  максимума. При этом интегральная интенсивность рассеянного по всем направлениям света может оказаться значительной. Для некоторых участков значений  $\omega \approx \omega_g$  интегральная интенсивность иногда оказывается настолько малой, что в спектре КРС отчетливо виден провал <sup>50, 70</sup> (или «щель»).

Последний множитель в (44) выражает интерференцию вкладов в сечение КРС обертона  $F(\mathbf{k})$  и поляритона  $D_\rho(\mathbf{k})$ . Интерференция может приводить к провалам интенсивности спектра КРС для некоторых значений  $\mathbf{k}$ , таких, для которых выполняется соотношение

$$F(\mathbf{k}) + \sum_{\rho} \frac{\Gamma_{\rho}(\mathbf{k})}{\hbar\omega_1 - \varepsilon_{\rho}(\mathbf{k})} D_{\rho}(\mathbf{k}) = 0.$$

Для этих  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_a - \mathbf{k}_b$  интенсивность КРС должна быть подавлена, и этот эффект, очевидно, аналогичен антирезонансу Фано в атомных спектрах <sup>73</sup> (возможности антирезонанса в спектрах КРС на фононах, возникающего в результате взаимодействия дискретного уровня и континуума состояний, обсуждались ранее в <sup>74</sup>, а в связи с КРС при ферми-резонансе на поляритонах — в <sup>65</sup>). Ясно, что такого рода провалы интенсивности КРС могут быть заметны лишь в таких кристаллах, где парциальные интенсивности КРС на обертоном  $F(\mathbf{k})$  и на поляритоне  $D_{\rho}(\mathbf{k})$  являются величинами одного порядка. Исследования вида поляритонной кривой  $\omega(\mathbf{k})$  в области антирезонанса, вообще говоря, затруднены. Только внимательный анализ в каждом конкретном случае может показать, является ли наблюдаемый провал в интенсивности результатом антирезонанса или же он передает те особенности спектра электромагнитных волн в кристалле, которые определяются его спектральной плотностью (44').

## 7. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФЕРМИ-РЕЗОНАНСА НА ПОЛЯРИТОНАХ

Ферми-резонанс на поляритонах изучается уже более десяти лет. Поэтому в настоящее время имеется значительный экспериментальный материал, относящийся к КРС на малые углы рассеяния в нецентросимметричных кристаллах, позволяющий во многих случаях восстановить спектр нормальных электромагнитных волн в области обертонов (см. <sup>69-71</sup> и ниже). В связи с этим мы обсудим имеющиеся эксперименты в свете последних как теоретических, так и экспериментальных данных.

Сначала внимание исследователей было сконцентрировано на самом сильном эффекте ангармонизма: возникновении связанного состояния фононов и соответственно щели в поляритонном спектре вблизи двухфононной зоны. Первое убедительное доказательство существования щели относилось к одноосному кристаллу ниобата лития  $\text{LiNbO}_3$  <sup>76, 77</sup>. В этом кристалле дисперсионная кривая поперечного поляритона расщепляется в области ( $\omega \approx 525 \text{ см}^{-1}$ ; рис. 16), где не содержится колебаний первого порядка (частота ближайшего колебания первого порядка  $582 \text{ см}^{-1}$ ). В дальнейшем аналогичное явление наблюдалось для большого числа кристаллов, и о результатах соответствующих экспериментов пойдет речь ниже. Подчеркнем, однако, что постепенно внимание экспериментаторов сместилось к изучению явлений в самой зоне двухчастичных состояний. Такой интерес к ним вызван прежде всего тем, что, как оказалось, широкие фононные зоны встречаются очень часто <sup>78, 79</sup> и в этих областях спектра взаимодействие поляритонов именно с несвязанными состояниями фононов определяет как линейные, так и нели-

нейные оптические свойства кристаллов. Взаимодействие поляритона  $\rho$ ,  $k$  с зоной несвязанных состояний моделирует ситуацию, в которой имеет место взаимодействие отдельного уровня  $\epsilon(k)$  с континуумом состояний, отвечающих тому же значению волнового вектора  $k$ . Нужно иметь в виду, что большинство кристаллов, в поляритонном спектре которых наблюдается ферми-резонанс, имеют сложный фононный спектр, и зоны несвязанных состояний, соответствующие разным обертонам или составным тонам, очень близки друг другу или перекрываются. Поэтому наблюдать дисперсионную кривую поляритона в окрестности одиночной зоны или в самой зоне часто не удается, и влияния на поляритонный спектр разных зон накладываются друг на друга. Тем не менее основные результаты, которые рассмотрены ниже, дают представление о картине ферми-резонанса на поляритонах, а также о его влиянии на свойства кристаллов в соответствующих частотных областях.

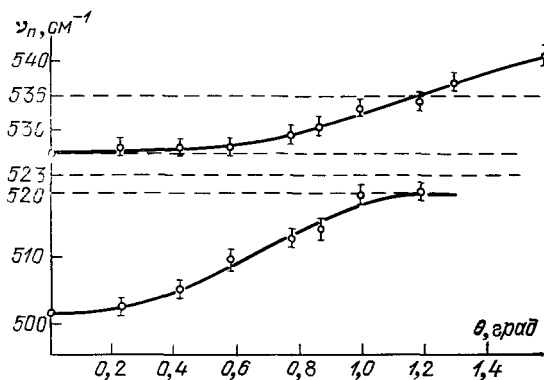


Рис. 16. Дисперсионная кривая поляритона в области бифона в кристалле  $\text{LiNbO}_3$ <sup>76</sup>

Наиболее ярко зона двухчастичных состояний проявляется в поляритонном спектре нецентросимметричного кубического кристалла  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Мы уже говорили о спектре его состояний при больших  $k$  и отмечали относительно простую структуру его фононного спектра<sup>46</sup>. Анализ спектров КРС первого и второго порядка позволяет здесь установить положения зон несвязанных состояний. В результате проведенных исследований было

показано, что в спектре КРС обсуждаемого кристалла наблюдаются эффекты взаимодействия поляритона с уже упоминавшейся зоной  $2\nu_4$ , расположенной в области  $2800 \div 2910 \text{ см}^{-1}$ . Эта зона хорошо изолирована от зон фундаментальных тонов, но в то же время она достаточно интенсивна в спектрах КРС. На спектрограммах видны резко очерченные границы этой зоны, и внутри нее имеется интенсивное диффузное рассеяние. Тем не менее дисперсионная кривая поляритона в области ее подхода к границам зоны, а также ее ход во многих участках внутри зоны, видна достаточно четко (см.<sup>80</sup>). Максимумы интенсивного рассеянного света в некоторых местах внутри зоны позволяют определить однозначно положение дисперсионной кривой поляритона (рис. 17). В целом наблюдается картина спектра КРС, качественно соответствующая сказанному в § 7 относительно поведения поляритонов внутри зоны двухчастичных состояний, причем примерно такие же особенности КРС на поляритонах наблюдаются и внутри других зон несвязанных состояний<sup>50</sup>. Количественное сравнение теории с экспериментом в этом случае можно было бы произвести, если бы были известны распределение плотности состояний в упоминавшейся зоне двухчастичных состояний, а также параметры кристалла, определяющие константы ангармонизма. В принципе и то, и другое может быть найдено на основе модельных расчетов или же измерено в независимых экспериментах (например, плотность состояний может быть измерена по неупругому рассеянию нейтронов).

О проявлении ферми-резонанса в спектрах КРС кристалла  $\text{LiIO}_3$  сообщалось в<sup>81,82,99</sup>. Измерения с большим разрешением<sup>82,99</sup> позволили обнаружить четыре разрыва дисперсионной кривой поляритона в области  $1500-1600 \text{ см}^{-1}$ . В окрестности каждого из резонансов ход дисперсионной кривой поляритона аналогичен его ходу в  $\text{LiNbO}_3$  и хорошо согласуется с предсказаниями теории (см.<sup>49</sup>).

Ход дисперсионной кривой поляритона в зонах несвязанных состояний наблюдается также для кристалла формиата лития<sup>78,83</sup>. Изменения хода дисперсионной кривой наблюдаются в двух участках ( $2150 - 2450$  и  $2520 - 2570$   $\text{см}^{-1}$ ). При этом поляритонная кривая уширяется, но остается непрерывной\*). Наблюдаются характерные изгибы кривой, амплитуда которых больше ее ширины. В качественном отношении поляритонный спектр очень похож на спектр при слабом взаимодействии между фонами и поляритами (см. рис. 12). Конечно, интерпретировать детали наблюдаемой структуры поляритонной кривой в рамках модели с одной зоной невозможно. Необходима более сложная теория, учитывающая взаимодействие поляритона одновременно с большим числом зон. При богатом фоновом спектре, с большим числом перекрывающихся зон многочастичных состояний, учесть влияние каждой зоны в отдельности (с ее критическими точками и особенностями) трудно. Для описания поведения поляритонов в такой области спектра возникает своеобразная стохастическая задача: рассчитать дисперсию поляритона, взаимодействующего с большим числом «случайных» континуумов с перекрывающимися границами.

В кристалле  $\text{NiO}_3$  наблюдается перестройка поляритонного спектра и в области бифона, и в зоне двухчастичных состояний<sup>52</sup>. В области частот связанного состояния в поляритонной ветви наблюдается щель, а в зоне линия КРС сильно уширяется. Структура спектра в зоне становится более четкой при охлаждении кристалла, причем внутри зоны поляритонная кривая даже разрывается.

Уширение поляритонной ветви в области диссоциированных состояний обусловлено включением нового канала распада, и об этом эффекте мы уже

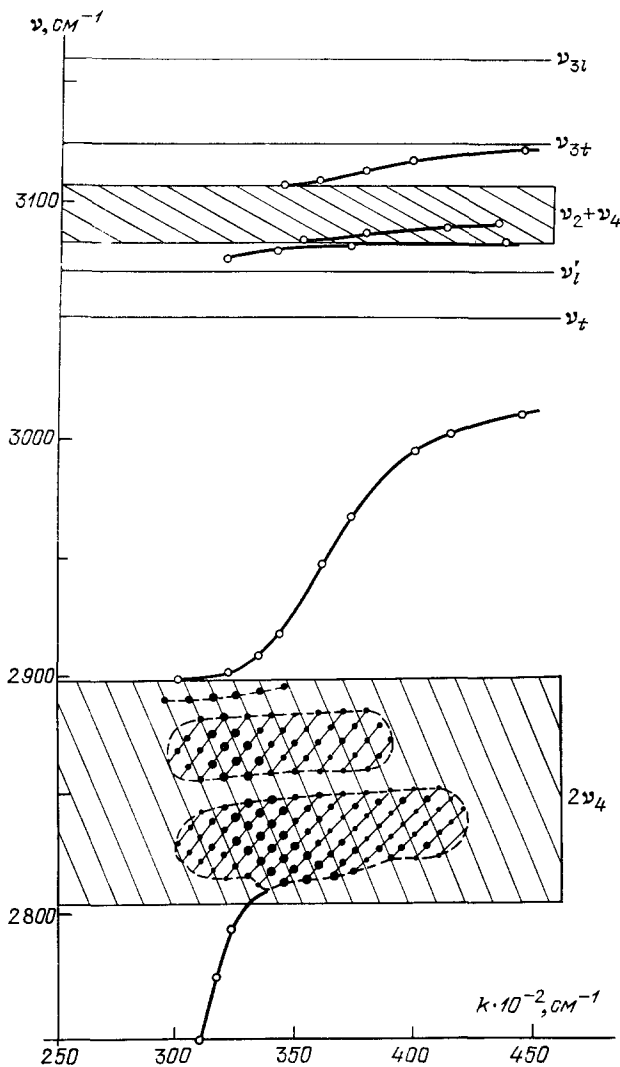


Рис. 17. Участок поляритонного спектра в кристаллах  $\text{NH}_4\text{Cl}$ <sup>50,70</sup>.

Наиболее подробно изучено поведение поляритона в зоне  $2\nu_4$ . См. также особенности дисперсионной кривой поляритона в зоны  $\nu_3 + \nu_4$ .

\*) Таким образом, эксперименты находятся в противоречии с теорией<sup>86а</sup>, согласно которой поляритонная ветвь не должна входить в зону двухчастичных состояний (см. также<sup>86б</sup>).

упоминали ранее. Что же касается разрывов поляритонной ветви, которые возникают в этой же области спектра при понижении температуры кристалла, то их причина пока не ясна. Только в результате последующих исследований можно надеяться выяснить, какие из этих разрывов обусловлены критическими точками плотности двухчастичных состояний, образованием квазибифононов или же интерференцией типа антирезонанса Фано.

Заметим, что температурная зависимость ширины спектральных линий при ферми-резонансе на поляритонах (см. <sup>35,51</sup>) может быть весьма сильной. Ее природа является пока мало исследованной, и анализа здесь прежде всего требует вопрос о температурной зависимости ширин линий бифононов и квазибифононов. Так как энергия связи в бифононе, как правило, мала по сравнению с энергией коротковолновых акустических фононов, естественно было бы считать, что ширина уровня бифонона

$$\Gamma \approx 2\Gamma_0 + \gamma_{\text{дис}};$$

здесь  $\Gamma_0$  — ширина уровня отдельного оптического фонона, а  $\gamma_{\text{дис}}$  — ширина, обусловленная термоактивированным процессом распада бифонона, который сопровождается его превращением в два свободных фонона (грубо говоря,  $\gamma_{\text{дис}} \approx \gamma_0 e^{-u/kT}$  при  $u \gg kT$ , где  $U$  — энергия связи в бифононе). Для квазибифонона ( $E = E_{\text{qb}}$ ) можно было бы написать аналогичное выражение для  $\Gamma$ , однако с  $\gamma_{\text{дис}} \sim \rho_0(E_{\text{qb}})$ , где  $\rho_0(E)$  — плотность двухчастичных состояний при  $E = E_{\text{qb}}$ . В обоих случаях, т.е. для бифонона и для квазибифонона,  $\Gamma > \Gamma_0$ , и именно это обстоятельство должно быть подвергнуто экспериментальному анализу. Нарушение указанного неравенства могло бы означать, что ангармонизм существенно изменяет также и те релаксационные процессы, которые являются ответственными за распад отдельных высокочастотных оптических фононов.

Так как в одноосных кристаллах частота  $\omega_p(\mathbf{k})$  необыкновенных поляритонов (см., например, <sup>69,70</sup>) сильно зависит от направления волнового вектора  $\mathbf{k}$ , изменения направления волнового вектора падающего света относительно оптической оси и, следовательно, изменения волнового вектора  $\mathbf{k}$  рождаемого поляритона позволяют варьировать относительное расположение энергии поляритона и энергетической зоны двухчастичных состояний. При этом изменяются условия ферми-резонанса. В частности, как показано в <sup>79</sup>, при постепенном изменении направления волнового вектора  $\mathbf{k}$  поляритона и его превращении из необыкновенного в обыкновенный можно наблюдать изменение поляритон-двухфононного взаимодействия по изменениям вида дисперсионной кривой. Дисперсионная кривая сначала упирается, затем появляются усиливающиеся по амплитуде ее изгибы, а с приближением  $\mathbf{k}$  к направлению оптической оси кривая дисперсии разрывается, свидетельствуя о резком возрастании в этом случае константы ангармонизма. В <sup>79</sup> столь сильное влияние ферми-резонанса объясняется большой ангармоничностью водородных связей, обеспечивающей значительное поляритон-двухфононное взаимодействие.

О разрыве поляритонной кривой в зоне двухчастичных состояний в кристалле CdS сообщается в <sup>84</sup>. В области  $204\text{--}213\text{ см}^{-1}$  в спектре КРС этого кристалла наблюдается широкая полоса с двумя максимумами, связанная, по-видимому, с экстремумами плотности зоны двухчастичных состояний. В упомянутой работе удалось также наблюдать ход дисперсионной кривой поляритона внутри этой зоны. Положение наблюдаемого разрыва поляритонной кривой связывается в работе <sup>84</sup> с критическими точками Ван-Хова. Эта интерпретация аналогична рассмотренной в данной главе.

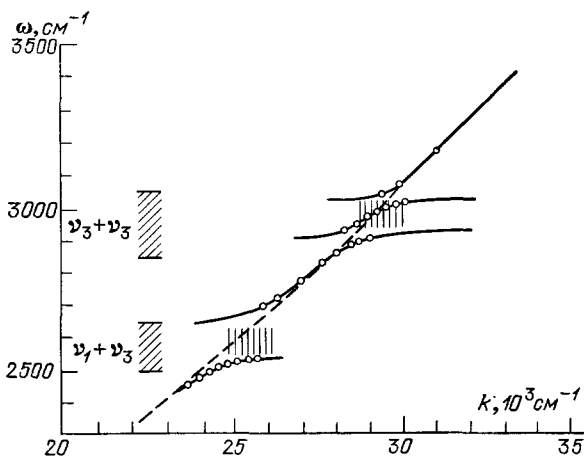
Значительный интерес представляют результаты исследований ферми-резонанса на поляритонах в кристалле  $\text{CaCO}_3$  (кальците), полученные с помощью гиперкомбинационного рассеяния (ГКР) <sup>85</sup>. Эти результаты являются первой демонстрацией возможности применения метода ГКР для изучения эффектов ангармонизма в центросимметричных кристаллах, где



процесс обычного КРС на поляритонах запрещен правилами отбора. В упомянутом кристалле кальцита ангармонизм не является достаточно сильным для образования бифонона, но создает в зонах двухчастичных состояний распадающиеся состояния (квазибифононы), которые проявляются и в спектрах инфракрасного поглощения. Квазибифононы приводят к не очень широким разрывам поляритонной кривой (см. рис. 12), которые как раз и наблюдались в <sup>85</sup>. Авторам удалось успешно провести количественное сопоставление развитой в <sup>15-17</sup> теории с экспериментом (рис. 18). Сопасающиеся между

Рис. 18. Дисперсионные кривые в кристалле  $\text{CaCO}_3$ .

Кружки — измеренные в <sup>86</sup> значения частоты поляритонов; штриховая линия — дисперсия поляритонов без учета ферми-резонанса двухчастичными состояниями; сплошные линии — вычисленные дисперсионные зависимости с учетом ферми-резонанса <sup>85</sup>.



собой в рамках единой модели данные для положения, ширины и интенсивности линий ГКС, а также для ИК-спектров кальцита позволили определить константу ангармонизма.

## 8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ПЕРСПЕКТИВЫ ДАЛЬНЕЙШИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Возможность образования бифононов и других более крупных фононных комплексов существенно обогащает колебательный спектр многочастичных состояний кристаллов. Хотя в этой области исследований уже получен ряд важных результатов в области как эксперимента, так и теории, многое еще предстоит сделать. В частности, заслуживают дальнейшего изучения трехфононные и другие более сложные связанные состояния фононов (их анализ лишь начинается <sup>88</sup>). Однако даже бифононы и их роль во многих оптических процессах в настоящее время исследованы недостаточно полно. В связи со сказанным хотелось бы прежде всего обратить внимание на актуальность расчетов бифононов в кристаллах различной структуры для области вырожденных колебательных переходов.

Большой интерес могут представлять также исследования бифононов в одномерных и двумерных кристаллах. В такого рода кристаллах, а также в кристаллах трехмерных, в которых те или иные фононы могут считаться квазиодномерными или квазидвумерными, условия образования бифононов должны быть при прочих равных условиях более благоприятными, чем в обычных трехмерных кристаллах.

Говоря о бифононах в одномерных кристаллах, мы хотели бы обратить внимание на их возможную роль в процессах переноса энергии вдоль белковых молекул <sup>89</sup>. В таких молекулах имеются колебания с энергией  $\varepsilon \approx 0,2$  эВ. Поэтому образование устойчивых и подвижных комплексов, состоявших из двух или трех колебательных квантов, могло бы оказаться важным в связи с проблемой переноса энергии  $\varepsilon \approx 0,5$  эВ (см. <sup>89</sup>). Ясно, конечно, что такого рода бифононный перенос энергии на макроскопические

расстояния, которые только и важны в биологии, может считаться реальным лишь при условии, что время жизни колебательных квантов достаточно велико. В этом смысле возникающая здесь проблема времени жизни имеет такое же принципиальное значение, какое она имеет в связи с оценкой роли солитонного переноса<sup>90</sup>.

Выше уже подчеркивалось, что в неупорядоченных кристаллах условия образования локальных или квазилокальных бифононов могут существенно отличаться от аналогичных условий образования локальных состояний в области фундаментальных частот. В связи с уже начавшимся развитием экспериментальных исследований спектров неупорядоченных кристаллов в области обертонов и составных тонов фундаментальных колебаний, дальнейший анализ спектров неупорядоченных кристаллов в области спектра многочастичных состояний представляется актуальным и теоретически интересным. Метод когерентного потенциала<sup>91</sup>, как известно, был разработан и успешно используется для расчета спектров одночастичных состояний (электронов, фононов, френелевских экситонов). Когда же речь идет о спектре двухчастичных состояний, то при учете ангармонизма возникает ряд теоретических проблем (см. также<sup>90</sup>), требующих дополнительного анализа и связанных, прежде всего, с необходимостью обеспечить правильную асимптотику метода при малых концентрациях примеси (переход к уравнению дисперсии для локального бифонона или квазибифонона).

Дальнейшего внимания заслуживает также развитие теории поверхностных бифононов. Условия образования этих состояний также отличны от условий образования поверхностных состояний для области спектра фундаментальных колебаний. В работе<sup>30</sup> на модели ограниченного одномерного кристалла было показано, что, вообще говоря, возможны ситуации, когда поверхностные состояния фонона не образуются и спектр поверхностных состояний начинается лишь в области обертона или составного тона колебаний.

В заключение подчеркнем, что бифононы и другие эффекты сильного ангармонизма должны проявляться не только в спектрах поглощения и люминесценции чистых и примесных кристаллов, нелинейных процессах, спектрах КРС и спектрах неупруго рассеянных нейтронов, но также, возможно, и в процессах безызлучательного распада электронных возбужденных состояний кристалла. Анализ этого вопроса, а также многих других проявлений состояний связанных друг с другом фононов интересен и явится, вероятно, делом будущего.

Институт спектроскопии АН СССР,  
г. Троицк (Московская обл.)  
Софийский университет, НРБ

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Einstein A.—Ann. d. Phys., 1906, Bd. 22, S. 1800; 1911. Bd. 35, S. 679.
2. Dabye P.—Ibidem, 1912, Bd. 39, S. 789.
3. а) Агранович В. М. Приложение к русскому изданию: Пуле Н., Матъе Ж.-Р. Симметрия и колебательные спектры кристаллов.—М.: Мир, 1973; оригинал см.<sup>29</sup>.  
б) Agranovich V. M.—In: Spectroscopy and Excitation Dynamics of Condensed Molecular System/Eds V. M. Agranovich, R. M. Hochstrasser.—Amsterdam: North-Holland, 1983, p. 83.
4. Bethe H. G.—Zs. Phys., 1931, Bd. 71, S. 205.
5. Wotris M.—Phys. Rev., 1963, v. 132, p. 85.
6. Hanus I.—Phys. Rev. Lett., 1962, v. 11, p. 336.
7. Van Kranendonk J.—Physica (Utrecht), 1959, v. 25, p. 1080.
8. Van Kranendonk J., Karl G.—Rev. Mod. Phys., 1968, v. 40, p. 451.
9. Gush H. P., Hare W. F. I., Allin E. I., Welsh H. L.—Can J. Phys., 1960, v. 38, p. 176.
10. Bogani F.—J. Phys. Ser. C, Sol. State Phys., 1978, v. 11, p. 1283, 1297.
11. Шека Е. Ф.—УФН, 1971, т. 104, с. 593.
12. Агранович В. М.—ФТТ, 1970, т. 12, с. 562.

13. Ruvalds I., Zawadowski A.— *Phys. Rev. Ser. B*, 1970, v. 2, p. 1172; *Phys. Rev. Lett.*, 1970, v. 24, p. 411.
14. Maradudin A. A.— In: *Phonons*/Ed. M. A. Nusimovici.— Paris: Flammarion Sciences, 1971, p. 427.
15. Агранович В. М., Лалов И. И.— *ФТТ*, 1971, т. 13, с. 1032; *ЖЭТФ*, 1971, т. 61, с. 656.
16. Agranovich V. M., Lalov I. I.— *Sol. State Comm.*, 1976, v. 19, p. 503.
17. Агранович В. М., Иванова Е. П., Лалов И. И.— *ФТТ*, 1979, т. 21, с. 1629.
18. Agranovich V. M., Efremov N. A., Kaminskaya E. P.— *Optics Comm.*, 1971, v. 3, p. 387.
19. Ефремов Н. А., Каминская Е. П.— *ФТТ*, 1972, т. 14, с. 1185.
20. Агранович В. М., Лозовик Ю. Е., Мехтиев М. А.— *ЖЭТФ*, 1970, т. 59, с. 246.
21. Агранович В. М., Дубовский О. А., Стойчев К. Ц.— *ФТТ*, 1979, т. 21, с. 3012.  
Agranovich V. M., Dubovskii O. A.— *J. Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1980, v. 57, p. 175.
22. Агранович В. М., Лалов И. И.— *ФТТ*, 1976, т. 18, с. 1471.
23. Prevot B., Hennion B., Dörner B.— *J. Phys. Ser. C*, 1977, v. 10, p. 3999; 1979, v. 12, p. 1609.
24. Krishnan R. S.— *Proc. Ind. Acad. Sci.*, 1946, v. 24, p. 25.
25. Tubino R., Birman J. L.— *Phys. Rev. Lett.*, 1975, v. 35, p. 670.
26. Ron A., Hornig D. F.— *J. Chem. Phys.*, 1963, v. 39, p. 1129.
27. Leibfried G., Ludwig W. *Theory of Effects in Crystals*.— N.Y.; Ind.: Academic Press, 1961.
28. Reisland J. A. *The Physics of Phonons*.— Lnd.; N.Y.: J. Wiley, 1973.
29. Poulet H., Mathieu J.-P. *Spectres de Vibration et symetrie des cristaux*.— Paris; Londres; New York: Gordon and Breach, 1970; перевод см.<sup>3а</sup>.
30. Пятаевский Л. П.— *ЖЭТФ*, 1976, т. 70, с. 738.
31. Лалов И. И.— *ФТТ*, 1974, т. 16, с. 2476.
32. Агранович В. М., Ефремов Н. А., Кобозев И. К.— *ФТТ*, 1976, т. 16, с. 3421.
33. Lifshiz I. M.— *Nuovo Cimento*, 1956, v. 3, Suppl., p. 716.
34. Кожушнер М. А.— *ЖЭТФ*, 1971, т. 80, с. 220.
35. а) Schmeltzer P., Beresman R.— *J. de Phys.*, 1981, t. 42, Suppl. Nr. 12, C-6, p. 158.  
б) Anikiev A., Umarov B. S., Gorelik V. S., Vetelino J. F.— *Ibidem*, p. 152.
36. Агранович В. М. *Теория экситонов*.— М.: Наука, 1968.
37. Herzberg G. *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*.— N.Y.: Van Nostrand, 1945.
38. Agranovich V. M., Ginzburg V. L. *Crystal Optics with Spatial Dispersion, and Excitons*.— Berlin; Heidelberg; New York; Tokyo: Springer Verlag, 1984.
39. Lalov I. Y.— *Sol. State Comm.*, 1981, v. 39, p. 501.
40. Wu C. H., Birman J. L.— *J. Phys. and Chem. Sol.*, 1975, v. 36, p. 305.
41. Dows D. A., Schettino V.— *J. Chem. Phys.*, 1973, v. 58, p. 5009.
42. Schettino V., Salvi P. R.— *Spectrochim. Acta Ser. A*, 1975, v. 31, p. 339.
43. Scott J. F.— *Phys. Rev. Lett.*, 1968, v. 21, p. 907; 1970, v. 24, p. 1107.
44. Белоусов М. В., Погарев Д. Е., Шултин А. А.— *ФТТ*, 1973, т. 15, p. 2553.
45. Белоусов М. В., Погарев Д. Е., Шултин А. А. *Колебания окисных решеток*.— Л.: Наука, 1980, с. 249.
46. Горелик В. С., Митин Г. Г., Сущинский М. М.— *ФТТ*, 1974, т. 16, с. 2956; 1975, т. 17, с. 2889.
47. Gorelik V. S., Mitin G. G., Sushchinskii M. M.— In: *Light Scattering in Solids*/Eds M. Balkanski, S.P.S. Porto.— Paris: Flammarion, 1975.
48. Белоусов М. В., Погарев Д. Е.— *Письма ЖЭТФ*, 1978, т. 28, с. 692.
49. Горелик В. С., Митин Г. Г., Сущинский М. М.— *ЖЭТФ*, 1975, т. 69, с. 1823.
50. Gorelik V. S., Maximov O. P., Mitin G. G., Sushchinskii M. M.— *Sol. State Comm.*, 1977, v. 21, p. 615.
51. Поливанов Ю. Н.— *ФТТ*, 1979, т. 21, с. 1884.  
Поливанов Ю. Н., Ширяева А. В.— *Кр. сообщ. физ. (ФИАН СССР)*, 1982, № 11, с. 37.
52. Поливанов Ю. Н.— *Письма ЖЭТФ*, 1979, т. 30, с. 415.
53. Белоусов М. В., Погарев Д. Е., Шултин А. А.— *ФТТ*, 1976, т. 18, с. 521.
54. Hopfield J.— *Phys. Rev.*, 1958, v. 112, p. 1535.
55. Агранович В. М.— *ЖЭТФ*, 1959, т. 37, с. 430.
56. Агранович В. М.— *УФН*, 1960, т. 71, с. 141.

57. Light Scattering Spectra in Solids/Ed A. B. Wright — N.Y.: Plenum Press, 1969.
58. Lalov I. J., Stoychev K. T. — Bulg. J. Phys., 1979, v. 6, p. 304.
59. Агранович В. М., Мехтиев М. А. — ФТТ, 1971, т. 13, с. 2424.
60. Mooradian A., McWhorter A. L. — Phys. Rev., 1969, v. 177, p. 1231.
61. Ефремов Н. А., Каминская Е. П. — ФТТ, 1972, т. 14, с. 2105.
62. Artamonov V. V., Valach M. Y. — Sol. State Comm., 1981, v. 39, p. 703.
63. Агранович В. М. — УФН, 1975, т. 115, с. 199.
64. Агранович В. М., Лалов И. J. — Optics Comm., 1976, v. 16, p. 239.
65. Агранович В. М. — В кн. Современные проблемы спектроскопии комбинационного рассеяния света. — М.: Наука, 1978, с. 12.
66. Агранович В. М., Мал'шук А. G. — Optics Comm., 1974, v. 11, p. 169.
67. Марадудин А., Монтролл Э., Вейс Дж. Динамическая теория в гармоническом приближении. — М.: Мир, 1965.
68. Fischer B., Buckel W. J., Bauerle D. — Sol. State Comm., 1974, v. 14, p. 291.
69. Claus R., Merten L., Brandmuller J. — In: Light Scattering by Phonon-Polaritons. — Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1975.
70. Поливанов Ю. Н. — УФН, 1978, т. 126, с. 185.
71. Scott J. F. — Am. J. Phys., 1971, v. 39, p. 1360.
72. Борн М., Кунь Х. Динамическая теория кристаллической решетки. — М.: ИЛ, 1958.
73. Fano U. — Phys. Rev., 1961, v. 124, p. 1866.
74. Jain K. P., Balakanski M. — In: Light Scattering in Solids; III Intern. Conference. — Paris: Flammarion Sciences, 1976, p. 106.
75. Geirnaert M. L., Gale G. M., Flytzanis C. — Phys. Rev. Lett., 1984, v. 52, p. 815.
76. Маврин Б. Н., Стерин Х. Е. — ФТТ, 1972, т. 14, с. 2801.
77. Winter F. X., Claus R. — Optics Comm., 1972, v. 6, p. 22.
78. Георгиев Г. М., Михайловский А. Г., Пенин А. Н., Чумаш В. Н. — ФТТ, 1974, т. 16, с. 2907; 1975, т. 17, с. 2027.
79. Акципетров О. А., Китаева Г. X., Пенин А. Н. — ФТТ, 1977, т. 19, с. 1001; 1978, т. 20, с. 4021.
80. Горелик В. С., Митин Г. Г., Сущинский М. М. — ЖЭТФ, 1975, т. 69, с. 823; Кристаллография, 1978, т. 23, с. 561.
81. Кнейп К. Д., Понат Г. Э., Стрижевский В. Л., Яшкир Ю. Н. — Письма ЖЭТФ, 1979, т. 18, с. 89.
82. Kulevsky L. A., Polivanov Yu. N., Poluektov S. M. — J. Raman Spectr., 1975, v. 3, p. 239.
83. Акципетров О. А., Китаева Г. X., Пенин А. Н. — ФТТ, 1977, т. 19, с. 127.
84. Nippus M. Claus R. — Optics Comm., 1977, v. 22, p. 318.
85. Denisov V. N., Mavrin B. N., Podobedov V. B., Sterin Kh. E. — Sol. State Comm., 1981, v. 40, p. 793; ЖЭТФ, 1982, т. 82, с. 406.
86. а) Лисица М. П., Яремко А. М. — В кн.: Квантовая электроника. — Киев: Наукова думка, 1980, вып. 18, с. 65.  
б) Лисица М. П., Яремко А. М., Тхорик Т. Ю. — Ibidem, 1983, вып. 24, с. 56.
87. Поливанов Ю. Н., Полуэктов С. Н. — ФТТ, 1978, т. 20, с. 3482.
88. Lalov I. J. — Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1975, v. 68, p. 319.  
Gotshev I., Lalov I. J. — Bulg. J. Phys., 1979, v. 6, p. 442.
89. Mattis D., Rudin S. — Phys. Rev. Lett., 1984, v. 52, p. 755.
90. Green D. E. — Science, 1973, v. 181, p. 583.
91. Davudov A. S., Kisluha N. I. — Phys. Stat. Sol. Ser. b, 1973, v. 59, 465; ЖЭТФ, 1976, т. 71, с. 293.
92. Elliot R. S., Krumhansl J. A., Leath P. L. — Rev. Mod. Phys., 1974, v. 46, p. 465.
93. Chesnoy J., Ricard D., Flytzanis C. — Chem. Phys., 1979, v. 42, p. 337.
94. Zdetis A. D. — Sol. State Comm., 1980, v. 34, p. 199.
95. Holstein T., Orbach R., Alexander S. — Phys. Rev. Ser. B, 1982, v. 26, p. 4721.
96. Jortner J., Rice S. A. — Ibidem, p. 4727.
97. Hubbard H. — Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1963, v. 276, p. 238; 1964, v. 281, p. 401.
98. Kumball J. C., Fong C. Y., Shen Y. R. — Phys. Rev. Ser. B, 1981, v. 23, p. 4946.
99. Gale G. M., Guyot-Sionnest P., Zheng W. Q., Flytzanis C. — Phys. Rev. Lett., 1985, v. 54, p. 823.
99. Поливанов Ю. Н., Полуэктов С. Н. — Кр. сообщ. физ. (ФИАН СССР), 1984, № 8, с. 32.