УКРАИНСКИЙ ФИЗИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

ТОМ 19, № 1

ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК

Киев — 1974

УДК 539.219.1:535.34

К ТЕОРИИ ИНТЕНСИВНОСТИ ПИКА ИНФРАКРАСНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ЛОКАЛЬНЫМИ ИЛИ КВАЗИЛОКАЛЬНЫМИ КОЛЕБАНИЯМИ

М. И. Дыкман, М. А. Кривоглаз

Взаимодействие локальных или квазилокальных колебаний с колебаниями непрерывного спектра приводит к уширению и сдвигу линии инфракрасного поглощения (или испускания) этими колебаниями, изменению ее интенсивности и к появлению сравнительно широкого спектрального распределения на крыльях линии, связанного с комбинационными процессами. Изменение интенсивности рассматривалось в ряде работ [1—6]. Этот эффект наиболее ясен в случае взаимодействия типа $a^+_\varkappa a_\varkappa(a_k+a^+_k)$, где $a^+_\varkappa$, $a_\varkappa$, a^+_k, a_k — операторы рождения и уничтожения локальных (квазилокальных) колебаний $\varkappa$ и колебаний непрерывного спектра k. Такое взаимодействие не влияет на ширину δ-образной линии поглощения и лишь ослабляет ее интенсивность на фактор типа фактора Дебая—Валлера (или фактора Пекара—Хуаня—Рис в теории электронноколебательных спектров) и приводит к появлению плавного распределения на крыльях спектра.

Другого типа взаимодействия приводят также к уширению пика спектрального распределения. В этом общем случае выделение пика в спектре точно не может быть проведено, и, строго говоря, имеется единое спектральное распределение с более или менее острым пиком и его крыльями. Однако приближенно в некотором (указанном ниже) смысле выделение пика может быть проведено и в общем случае, и тогда может быть исследована температурная зависимость его общей интенсивности.

Исследование спектрального распределения локальных или квазилокальных колебаний существенно усложняется тем обстоятельством, что при учете ангармонизма колебательные уровни становятся неэквидистантными. Это не принималось во внимание в работах [1—6]. Между тем неэквидистантность может существенно влиять на форму спектрального распределения в области пика, превращая лоренцевскую кривую в сложное асимметричное распределение (имеющее иногда тонкую структуру) [7—10]. Поэтому представляло интерес исследовать также вопрос об интенсивности пика для достаточно общего гамильтониана взаимодействия с учетом, вообще говоря, сложной формы пика. Эта задача будет рассмотрена ниже для случая, когда взаимодействие не очень велико и в разложении интенсивности по степеням взаимодействия можно ограничиться первыми членами. При этом удается, в частности, естественным образом объяснить иногда наблюдающуюся на опыте слабую зависимость интенсивности пика от температуры при сильной зависимости его ширины. Расчет спектрального распределения в области пика представляет трудную задачу и для ее решения необходимо применять специальные методы классической или квантовой асимптотической теории возмущений. Эти методы оказываются неудобными для расчета общей интенсивности пика. Вместе с тем ее можно определить дос-

таточно просто, учитывая известные правила сумм для интегральной интенсивности спектрального распределения временной корреляционной функции. При этом задача сводится к расчету интенсивности распределения на крыльях, который легко проводится при помощи обычной теории возмущений для функции Грина. Именно этот метод будет использован ниже.

Температурная зависимость интенсивности пика может быть обусловлена также нелинейной зависимостью дипольного момента от координат атомов. Этот эффект также будет рассмотрен ниже. В частности, будет показано, что в принципе возможно (хотя и маловероятно) возрастание (а не ослабление) интенсивности при повышении температуры.

1. Интегральное выражение для интенсивности пика

Рассмотрим кристаллы с относительно невысокой концентрацией примесных центров, когда можно пренебречь взаимодействием между ними. Будем исходить из общего выражения, связывающего сечение поглощения инфракрасного излучения единичным центром $\sigma(\omega)$ с компонентой Фурье $\langle \mathbf{M}, \mathbf{M} \rangle_\omega$ временной корреляционной функции для дипольного момента центра $\mathbf{M}$. Если электрическое поле поляризованной волны параллельно оси x, то это выражение можно записать в виде (ср. [11])

$$\sigma(\omega) = B(1 - e^{-\omega/T}) \langle M_x, M_x \rangle_\omega, \quad B = \frac{4\pi^2\omega}{cn(\omega)},$$

$$\langle M_x, M_x \rangle_\omega = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle M_x(t) M_x(0) \rangle e^{i\omega t} dt. \tag{1}$$

Здесь $\hbar = 1$, c — скорость света в пустоте, $n(\omega)$ — показатель преломления.

Запишем M_x в виде разложения по степеням операторов a_q, a_q^+, где индекс q нумерует как локальные колебания $\varkappa$, так и колебания непрерывного спектра k:

$$M_x = \sum_q m_q c_q + \sum_{qq'} m_{qq'} c_q c_{q'} + \sum_{qq'q''} m_{qq'q''} c_q c_{q'} c_{q''} + \ldots, \quad c_q = a_q + a_q^+. \tag{2}$$

Для простоты рассмотрим случай невырожденных локальных (квазилокальных) колебаний $\varkappa$. Нетрудно показать, что окончательные результаты применимы и к случаю вырожденных колебаний. В соответствии с (1), (2) основной вклад в сечение в области пика, обусловленного возбуждением колебания $\varkappa$, дает слагаемое

$$\sigma^0(\omega) = B\left(1 - e^{-\frac{\omega}{T}}\right) m_\varkappa^2 \langle a_\varkappa, a_\varkappa^+ \rangle_\omega. \tag{3}$$

Рассмотрим сначала этот главный вклад в $\sigma(\omega)$. Другие слагаемые в $\sigma(\omega)$, связанные, например, с корреляторами $\langle a_\varkappa^+, a_\varkappa^+ \rangle_\omega$, $\langle a_k, a_k^+ \rangle_\omega$, $\langle a_q, a_q \rangle_\omega$ и с нелинейными членами в разложении (2), описывают малые поправки к $\sigma(\omega)$ и будут рассмотрены ниже.

При исследовании частотной зависимости $\sigma(\omega)$ следует иметь в виду, что величина B согласно (1) также зависит от ω. Поэтому удобнее

рассматривать не $\sigma^0(\omega)$, а функцию

$$f^0_\varkappa(\omega) = \frac{\sigma^0(\omega)}{Bm^2_\varkappa} = \left(1 - e^{-\frac{\omega}{T}}\right)\langle a_\varkappa, a^+_\varkappa\rangle_\omega, \tag{4}$$

имеющую острый пик вблизи $\omega_\varkappa$.

Учитывая известную формулу $\langle a_\varkappa, a^+_\varkappa\rangle_\omega = \langle a^+_\varkappa, a_\varkappa\rangle_\omega \exp\left(\frac{\omega}{T}\right)$, легко получить интегральное соотношение

$$\int\limits_{-\infty}^{\infty} f^0_\varkappa(\omega)\, d\omega = 1. \tag{5}$$

Соотношение (5) позволяет выразить изменение интенсивности пика через интенсивность крыльев распределения $f^0_\varkappa(\omega)$. В области частот $|\omega - \omega'_\varkappa| \gg \delta$, где $\omega'_\varkappa$ — положение максимума пика, а δ — его ширина, функция $f^0_\varkappa(\omega)$ связана с поведением $\langle a_\varkappa(t)\, a^+_\varkappa(0)\rangle$ при небольших t и может быть определена при помощи стандартной теории возмущений для функции Грина. Как известно, при этом

$$f^0_\varkappa(\omega) \approx \frac{1}{\pi}\frac{\Gamma_\varkappa(\omega)}{[\omega - \omega_\varkappa - P_\varkappa(\omega)]^2 + \Gamma^2_\varkappa(\omega)}, \tag{6}$$

где $\Gamma_\varkappa(\omega)$ и $P_\varkappa(\omega)$ — мнимая и вещественная части поляризационного оператора колебания $\varkappa$, $\omega_\varkappa$ — его неперенормированная частота.

Введем частоту ω', большую по сравнению с шириной пика δ, но малую по сравнению с частотой его максимума и с максимальной частотой фононов ω_m ($\omega_\varkappa, \omega_m \gg \omega' \gg \delta$). В области $\delta \ll |\omega - \omega'_\varkappa| < \omega'$, где происходит непрерывный переход пика в крылья, $f^0_\varkappa(\omega)$ также определяется формулой (6), в которой теперь $\Gamma_\varkappa(\omega)$ надо заменить константой $\Gamma_\varkappa = \Gamma_\varkappa(\omega_\varkappa + \omega') - \omega' \left.\frac{d\Gamma_\varkappa(\omega)}{d\omega}\right|_{\omega=\omega_\varkappa+\omega'}$ (см. также [9, 10]). Заметим, что $\Gamma_\varkappa(\omega)$ почти постоянно и может быть определено интерполяцией значений $\Gamma_\varkappa(\omega)$, определенных вне интервала $|\omega - \omega'_\varkappa| < \omega'$, лишь если $|\omega - \omega'_\varkappa| \gg \delta$. Именно такое интерполяционное значение будем понимать в дальнейшем под $\Gamma_\varkappa$, а также под $\Gamma_\varkappa(\omega)$ в интервале $|\omega - \omega'_\varkappa| \sim \delta$. При $|\omega - \omega_\varkappa| \lesssim \delta$ вследствие эффектов, обусловленных неэквидистантностью уровней, мнимая часть поляризационного оператора сильно зависит от частоты и существенно отличается от $\Gamma_\varkappa$, а форма распределения может сильно отличаться от лоренцевской.

Следуя процедуре, предложенной Фрицем [12], можно выделить пик распределения $f^0_\varkappa(\omega)$, считая, что для пика указанная лоренцевская зависимость $f^0_\varkappa(\omega)$ с постоянным $\Gamma_\varkappa$ верна не только при $\delta \ll |\omega - \omega'_\varkappa| \lesssim \omega'$, но продолжается и вне интервала $|\omega - \omega'_\varkappa| < \omega'$ (см. пунктирную кривую на рисунке). Эта процедура является однозначной и может быть проведена достаточно точно, если $\delta \ll \omega_\varkappa, \omega_m$, так что в интервале $|\omega - \omega'_\varkappa| < \omega'$ $\Gamma_\varkappa$ не успевает заметно измениться $\left(\omega' \left|\frac{d\Gamma_\varkappa(\omega)}{d\omega}\right|_{\omega=\omega'_\varkappa}\right| \ll \Gamma_\varkappa(\omega_\varkappa)\right)$ и на крыльях кривой $f^0_\varkappa(\omega)$ в этом интервале имеются чисто лоренцевские участки.

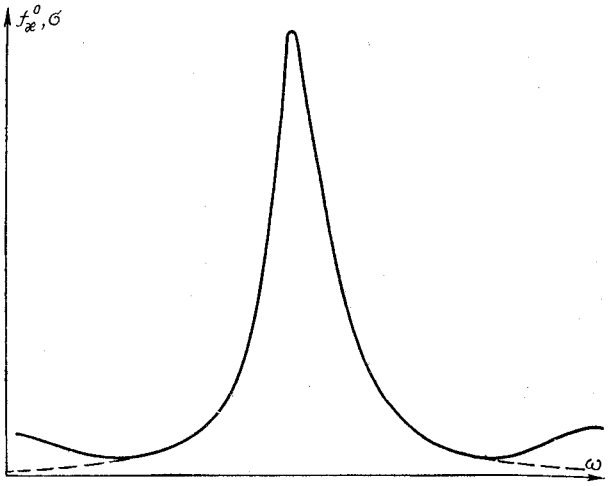
Обозначая общую интенсивность выделенного таким образом пика (площадь под пунктирной кривой на рисунке) через $1-\varepsilon$ и учитывая,

что в области $|\omega-\omega'_\varkappa|<\omega'$ содержится только часть пика, получим

$$\int\limits_{\omega'_\varkappa-\omega'}^{\omega'_\varkappa+\omega'} f^0_\varkappa(\omega)\,d\omega = (1-\varepsilon)\left(1-\frac{2}{\pi}\frac{\Gamma_\varkappa}{\omega'}\right) = 1 -$$

$$-\frac{1}{\pi}\int\limits_{-\infty}^{\omega'_\varkappa-\omega'} \frac{\Gamma_\varkappa(\omega)\,d\omega}{[\omega-\omega_\varkappa-P_\varkappa(\omega)]^2+\Gamma^2_\varkappa(\omega)} -$$

$$-\frac{1}{\pi}\int\limits_{\omega'_\varkappa+\omega'}^{\infty} \frac{\Gamma_\varkappa(\omega)\,d\omega}{[\omega-\omega_\varkappa-P_\varkappa(\omega)]^2+\Gamma^2_\varkappa(\omega)}. \qquad (7)$$



Принципиальная схема выделения пика в спектре инфракрасного поглощения локальными (квазилокальными) колебаниями. В области центра пика форма спектрального распределения может быть сложной, но на его крыльях она является лоренцевской. Пунктиром отмечено непрерывное продолжение этой лоренцевской кривой в область вдали от пика. В соответствии с процедурой [12] интенсивность пика определяется площадью под пунктирной кривой.

В последней части равенства учтены формулы (5) и (6). Из уравнения (7) следует выражение для изменения интенсивности пика ε, обусловленного взаимодействием:

$$\varepsilon \approx \frac{1}{\pi}\int\limits_{-\infty}^{\omega'_\varkappa-\omega'} \frac{\Gamma_\varkappa(\omega)\,d\omega}{(\omega-\omega'_\varkappa)^2} + \frac{1}{\pi}\int\limits_{\omega'_\varkappa+\omega'}^{\infty} \frac{\Gamma_\varkappa(\omega)\,d\omega}{(\omega-\omega'_\varkappa)^2} - \frac{2}{\pi}\frac{\Gamma_\varkappa}{\omega'} \approx$$

$$\approx \frac{1}{\pi}\int\limits_{-\infty}^{\infty} \frac{\Gamma_\varkappa(\omega)-\Gamma_\varkappa}{(\omega-\omega'_\varkappa)^2+\Gamma^2_\varkappa}\,d\omega. \qquad (8)$$

При переходе ко второй приближенной формуле (8) учтено, что $(\Gamma^3_\varkappa/\omega'^3)\ll\varepsilon$ и что $\left|\omega'\left.\frac{d^2\Gamma_\varkappa(\omega)}{d\omega^2}\right|_{\omega=\omega_\varkappa}\right| \ll \varepsilon$ (при $\omega'\ll\omega_\varkappa$).

Указанная процедура выделения пика спектрального распределения, очевидно, является не единственной. Вместо этого можно было бы, на-

пример, использовать часто применяемую процедуру отсечения крыльев распределения. Вычисленное таким образом значение ε изменилось бы на величину $\sim\Gamma_\varkappa/\omega'$. Поскольку по порядку $\varepsilon\sim\overline{\Gamma_\varkappa(\omega)}/\omega_m$, где $\overline{\Gamma_\varkappa(\omega)}$ — среднее значение $\Gamma_\varkappa(\omega)$ в (8), такой поправкой к ε можно пренебречь, если $\Gamma_\varkappa\ll\frac{\omega'}{\omega_m}\overline{\Gamma_\varkappa(\omega)}$. Это условие может быть выполнено, например, для низкочастотных квазилокальных колебаний, где $\Gamma_\varkappa(\omega)$ быстро увеличивается с ростом ω, или для высокочастотных локальных колебаний, где $\Gamma_\varkappa$ определяется малым ангармонизмом четвертого порядка, а $\Gamma_\varkappa(\omega)$ — значительно большим ангармонизмом третьего порядка. В этих случаях выделение пиков при $\delta\ll\omega_\varkappa$, ω_m является наиболее точным. Однако и в общем случае, когда разделение пиков и крыльев является в значительной степени произвольным, процедура выделения пика [12] позволяет провести сопоставление формулы (8) с экспериментом.

2. Использование конкретных выражений для затухания

При определении $\Gamma_\varkappa(\omega)$ вне области самого пика можно пренебречь малым ангармонизмом четвертого порядка и учесть лишь ангармонизм третьего порядка (в области пика ангармонизм четвертого порядка, обуславливающий неэквидистантность уровней, может влиять на ширину распределения не в меньшей степени, чем ангармонизм третьего порядка). Тогда гамильтониан системы можно записать в виде

$$H=H_0+H_2+H_3,\ H_0=\sum_q\omega_q a_q^+a_q,\ \ H_2=\sum_{\varkappa k}V_{\varkappa k}c_\varkappa c_k,$$

$$H_3=\frac{1}{6}\sum_{qq'q''}V_{qq'q''}c_q c_{q'}c_{q''}. \tag{9}$$

Здесь слагаемое H_2 описывает гармоническое взаимодействие квазилокальных или локальных колебаний $\varkappa$ в модели слабосвязанных примесных атомов или молекул с колебаниями непрерывного спектра k (его можно исключить в результате диагонализации гармонической части), а H_3 описывает ангармоническое взаимодействие. Определяя обычным образом функцию Грина локального или квазилокального колебания при помощи расцепления цепочки уравнений (для области крыльев спектрального распределения эта процедура законна), легко найти (см., например, [13]) выражение для $\Gamma_\varkappa(\omega)$ во втором приближении относительно констант взаимодействия $V_{\varkappa k}$ и $V_{\varkappa qq'}$:

$$\Gamma_\varkappa(\omega)=\pi\sum_k V_{\varkappa k}^2\,[\delta(\omega-\omega_k)-\delta(\omega+\omega_k)]+\frac{\pi}{2}\sum_{qq'}V_{\varkappa qq'}^2\,\{(1+n_q+$$

$$+n_{q'})\,[\delta(\omega-\omega_q-\omega_{q'})-\delta(\omega+\omega_q+\omega_{q'})]+2\,(n_{q'}-n_q)\,\delta(\omega-\omega_q+\omega_{q'})\}+$$

$$+\frac{\pi}{2}\sum_{qq'}V_{\varkappa\varkappa q}V_{qq'q'}\,(1+2n_{q'})\,[\delta(\omega-\omega_\varkappa-\omega_q)-\delta(\omega-\omega_\varkappa+\omega_q)],$$

$$n_q=(e^{\omega_q/T}-1)^{-1}. \tag{10}$$

При выводе формулы (10) учтено, что в области больших $|\omega-\omega_\varkappa|$ функция Грина $\langle\langle a_q^+a_qa_\varkappa;\,a_\varkappa^+\rangle\rangle\approx n_q(1+\delta_{q\varkappa})\langle\langle a_\varkappa;a_\varkappa^+\rangle\rangle$. Величину $\Gamma_\varkappa$ также можно вычислять по формуле (10), положив в ней $\omega=\omega_\varkappa$.

Подставляя выражение (10) в формулу (8), получаем

$$\varepsilon = \sum_k V_{\varkappa k}^2 \left[\frac{1}{(\omega_\varkappa' - \omega_k)^2 + \Gamma_\varkappa^2} - \frac{1}{(\omega_\varkappa' + \omega_k)^2}\right] + \frac{1}{2}\sum_{qq'} V_{\varkappa qq'}^2 \left\{(1 + n_q + n_{q'}) \times \right.$$

$$\times \left[\frac{1}{(\omega_\varkappa' - \omega_q - \omega_{q'})^2 + \Gamma_\varkappa^2} - \frac{1}{(\omega_\varkappa' + \omega_q + \omega_{q'})^2}\right] +$$

$$\left. + \frac{2(n_{q'} - n_q)}{(\omega_\varkappa' - \omega_q + \omega_{q'})^2 + \Gamma_\varkappa^2}\right\} - 1. \qquad (11)$$

Если $\Gamma_\varkappa(\omega)$ как функция ω известна в явном виде (из теории или эксперимента), то вычисление, по-видимому, удобнее производить по формуле (8), из которой непосредственно видно, что ε является величиной второго порядка относительно малых констант $V_{\varkappa k}$ и $V_{qq'q''}$. При использовании формулы (11) необходимо выделить единицу из суммы по k в области, где $\omega_k \approx \omega_\varkappa'$ или $\omega_q \pm \omega_{q'} \approx \omega_\varkappa'$. Эта формула, однако, может быть более удобной для оценки вклада нерезонансных членов в ε.

3. Учет поправок к интенсивности пика

Наряду с рассмотренным главным вкладом $\sigma^0(\omega)$ в пик сечения поглощения необходимо учесть также вклад в $\sigma(\omega)$ слагаемых, пропорциональных корреляторам типа $\langle a_\varkappa^+, a_\varkappa^+\rangle_\omega$, $\langle a_k, a_\varkappa^+\rangle_\omega$, а также связанных с нелинейными членами в разложении (2). Такие корреляторы также имеют пик вблизи частоты $\omega_\varkappa$, однако со значительно меньшим коэффициентом, чем $\langle a_\varkappa, a_\varkappa^+\rangle_\omega$.

Действительно, сравнивая уравнения для функции Грина $\langle\langle a_\varkappa^+; a_\varkappa^+\rangle\rangle$ или $\langle\langle a_\varkappa; a_\varkappa\rangle\rangle$ и $\langle\langle a_\varkappa; a_\varkappa^+\rangle\rangle$, находим, что после перехода к спектральным представлениям $(\omega + \omega_\varkappa)\langle\langle a_\varkappa^+; a_\varkappa^+\rangle\rangle = (\omega + \omega_\varkappa)\langle\langle a_\varkappa; a_\varkappa\rangle\rangle = \frac{1}{2\pi} + (\omega_\varkappa - \omega)\langle\langle a_\varkappa; a_\varkappa^+\rangle\rangle$.

Отсюда следует простое соотношение для корреляторов:

$$\langle a_\varkappa^+, a_\varkappa^+\rangle_\omega = \langle a_\varkappa, a_\varkappa\rangle_\omega = -\frac{\omega - \omega_\varkappa}{\omega + \omega_\varkappa}\langle a_\varkappa, a_\varkappa^+\rangle_\omega, \quad \omega > -\omega_\varkappa. \qquad (12)$$

Коррелятор $\langle a_\varkappa^+, a_\varkappa\rangle_\omega$ в области частот $\omega \approx \omega_\varkappa$ является величиной высшего порядка малости.

Если в области пика функция

$$(1 - e^{-\omega/T})\langle a_\varkappa, a_\varkappa^+\rangle_\omega = \frac{1}{\pi}\frac{\Gamma_\varkappa}{(\omega - \omega_\varkappa - P_\varkappa)^2 + \Gamma_\varkappa^2} \qquad (13)$$

симметрична, то согласно (1), (2), (12), (13) члены в $\sigma(\omega)$, пропорциональные $\langle a_\varkappa^+, a_\varkappa^+\rangle_\omega$ и $\langle a_\varkappa, a_\varkappa\rangle_\omega$, обуславливают поправку ε' к относительной интегральной интенсивности пика функции $f_\varkappa(\omega) = [\sigma(\omega)/Bm_\varkappa^2]$, равную

$$\varepsilon' = \frac{P_\varkappa}{\omega_\varkappa}, \quad P_\varkappa = P\sum_k \frac{2\omega_k V_{\varkappa k}^2}{\omega_\varkappa^2 - \omega_k^2} + P\sum_{qq'} V_{\varkappa qq'}^2 \left[\frac{(1 + n_q + n_{q'})(\omega_q + \omega_{q'})}{\omega_\varkappa^2 - (\omega_q + \omega_{q'})^2} + \right.$$

$$\left. + \frac{n_{q'} - n_q}{\omega_\varkappa - \omega_q + \omega_{q'}}\right] - \sum_{qq'} V_{\varkappa\varkappa q} V_{qq'q'} \frac{(1 + 2n_{q'})}{\omega_q} + \frac{1}{2}\sum_q V_{\varkappa\varkappa qq}(2n_q + 1). \qquad (14)$$

Здесь P перед знаком суммы означает, что соответствующие интегралы берутся в смысле главного значения. В формуле (14) учтен также главный линейный вклад в $P_\varkappa$, обусловленный ангармонизмом четвертого порядка $H_4 = \frac{1}{24} \sum_{qq'q''q'''} V_{qq'q''q'''} c_q c_{q'} c_{q''} c_{q'''}$. Такое же выражение для ε' можно получить методом моментов и в случае несимметричного пика $\langle a_\varkappa, a_\varkappa^+ \rangle_\omega$.

Поправка ε' к интенсивности возникает при рассмотрении распределения $f_\varkappa(\omega)$. Если же рассматривать $\sigma(\omega)$, то необходимо учесть, что множитель B пропорционален ω (в случае, когда можно пренебречь зависимостью показателя преломления $n(\omega)$ от ω). Записывая отношение $\omega/\omega_\varkappa$ в виде $1 + \frac{\omega - \omega_\varkappa}{\omega_\varkappa}$ и учитывая (12), найдем, что поправка к интенсивности пика $\sigma(\omega)$, связанная с зависимостью B от ω, в этом случае в точности сокращается с поправкой ε'. Величина ε' будет входить в формулу для интенсивности $\sigma(\omega)$ $\left(\text{с коэффициентом } \left.\frac{d \ln n(\omega)}{d\omega}\right|_{\omega=\omega_\varkappa}\right)$, лишь если $n(\omega)$ заметно зависит от ω.

Заметим, что в случае спектров испускания, домножив интенсивность испускания $\sigma_i(\omega)$ на $\left[\exp\left(\frac{\omega}{T}\right) - 1\right]\omega^{-4}$, снова получим функцию $f_\varkappa(\omega)$. Интенсивность ее пика по-прежнем определяется суммой $\varepsilon + \varepsilon'$. Интенсивность пика $\sigma_i(\omega)$ при этом зависит от ε'.

Поскольку гармоническая часть гамильтониана (9) не диагонализована, выбор координат локальных (квазилокальных) колебаний и колебаний непрерывного спектра, очевидно, не является однозначным. Поэтому координаты можно выбрать таким образом, чтобы коэффициенты m_k в области частот $\omega_k \approx \omega_\varkappa$ не возрастали пикообразно, а плавно изменялись. (В теории квазилокальных колебаний часто используется другой подход, в котором выбирается $V_{\varkappa k} = 0$, но m_k^2 как функция ω_k образует пик, определяющий пик в спектре поглощения. Оба подхода, очевидно, должны приводить к одинаковым результатам.) Тогда члены с корреляторами типа $\langle c_k, c_k \rangle_\omega$ образуют плавно изменяющийся фон в $\sigma(\omega)$ и не дают вклада в пик (если отбросить члены высшего порядка $\sim m_k^2 V_{\varkappa k}^2$) Вклад в пик при этом может быть обусловлен членами с корреляторами типа $\langle a_\varkappa, c_k \rangle_\omega$, $\langle c_q c_{q'}, a_\varkappa^+ \rangle_\omega$, $\langle c_k, a_\varkappa^+ \rangle_\omega$ и $\langle a_\varkappa^+, c_q c_{q'} \rangle_\omega$, $\langle a_\varkappa, a_\varkappa^+ a_q^+ a_q \rangle_\omega$. Вычисляя их обычным образом методом функций Грина, найдем, что соответствующий вклад в относительную интенсивность пика равен

$$\varepsilon'' = -P \sum_k \frac{4 m_k \omega_k V_{\varkappa k}}{m_\varkappa (\omega_\varkappa^2 - \omega_k^2)} - P \sum_{qq'} \frac{2 m_{qq'} V_{\varkappa qq'}}{m_\varkappa} \left[\frac{(1 + n_q + n_{q'})(\omega_q + \omega_{q'})}{\omega_\varkappa^2 - (\omega_q + \omega_{q'})^2} + \right.$$

$$\left. + \frac{n_{q'} - n_q}{\omega_\varkappa - \omega_q + \omega_{q'}} \right] + \sum_{qq'} \frac{2 m_{\varkappa q} V_{qq'q'} (2 n_{q'} + 1)}{m_\varkappa \omega_q} - 6 \sum_q \frac{m_{\varkappa qq}}{m_\varkappa} (2 n_q + 1). \quad (15)$$

Здесь отброшены малые поправки, обусловленные нелинейностью высшего порядка.

4. Анализ выражений для интенсивности пика

Таким образом, относительное изменение интенсивности пика по сравнению с интенсивностью поглощения осциллятором, не взаимодейст-

вующим с другими колебаниями и имеющим линейный дипольный момент $m_\varkappa c_\varkappa$, определяется суммой $\varepsilon+\varepsilon''$, если рассматривается непосредственно $\sigma(\omega)$ (и $n(\omega)=\mathrm{const}$), или $\varepsilon+\varepsilon'+\varepsilon''$, если рассматривается $\sigma(\omega)/Bm_\varkappa^2$. Для квазилокальных колебаний в пренебрежении ангармонизмом можно сохранить только первые члены в (10), (14), (15). При этом интенсивность пика не зависит от T.

В случае низкочастотных квазилокальных колебаний ($\omega_\varkappa \ll \omega_m$) слабосвязанного примесного атома в дебаевском приближении $\Gamma_\varkappa(\omega)=\Gamma_\varkappa\dfrac{\omega}{\omega_\varkappa}$ и согласно (8) $\varepsilon \approx -\dfrac{4\Gamma_\varkappa}{\pi\omega_m}$, т. е. невелико. Следует подчеркнуть, что ширина пика может значительно превышать $\Gamma_\varkappa$ и сильно зависеть от температуры, если она в основном обусловлена нелинейностью локальных (квазилокальных) колебаний типа $a_\varkappa^+ a_\varkappa a_{\varkappa'}^+ a_{\varkappa'}$ в H_4 [7—10]. С другой стороны, эти члены не влияют на ε и на ε''. Таким образом, естественно объясняется иногда наблюдающаяся сильная температурная зависимость ширины пика квазилокального колебания при слабой зависимости его интенсивности [14].

Температурная зависимость интенсивности пика обусловлена ангармонизмом и нелинейной зависимостью $\mathbf{M}$ от c_q. В случае высокочастотных локальных колебаний основной вклад в изменение интенсивности $\varepsilon+\varepsilon''$ обусловлен членами в формулах (11), (15), не содержащими $\omega_\varkappa$ в знаменателе. Этот вклад можно записать в виде

$$\varepsilon_1+\varepsilon_1''=\sum_q \frac{V_{\varkappa\varkappa q}^2}{\omega_q^2}(1+2n_q)-6\sum_q \frac{m_{\varkappa qq}}{m_\varkappa}(1+2n_q)+$$
$$+2\sum_q \frac{m_{\varkappa q}V_{\varkappa\varkappa q}}{m_\varkappa\omega_q}(1+2n_\varkappa)+2\sum_{qq'} \frac{m_{\varkappa q}V_{qq'q'}}{m_\varkappa\omega_q}(1+2n_{q'}). \qquad (16)$$

Первый член в этой формуле совпадает с известным результатом, полученным ранее [3, 4] в теориях, использовавших предположение о линейной зависимости $\mathbf{M}$ от c_q. Остальные члены учитывают нелинейность этой зависимости. Интересно отметить, что эти члены могут быть как положительными, так и отрицательными. В последнем случае, в принципе, возможно возрастание (а не уменьшение) интенсивности пика при повышении температуры.

Вклад в ε в формуле (16) обусловлен членами типа $V_{\varkappa\varkappa q}a_\varkappa^+ a_\varkappa a_q$ в H_3. При не очень высоких частотах локальных колебаний необходимо также учитывать члены типа $V_{\varkappa\varkappa q}a_\varkappa a_\varkappa a_q$. Соответствующий вклад в $\varepsilon+\varepsilon''$ при $2\omega_\varkappa > \omega_m$ имеет вид

$$\varepsilon_2+\varepsilon_2''=-\sum_q V_{\varkappa\varkappa q}^2\left[\frac{1+n_\varkappa+n_q}{(2\omega_\varkappa+\omega_q)^2}+\frac{n_q-n_\varkappa}{(2\omega_\varkappa-\omega_q)^2}\right]+$$
$$+2\sum_q \frac{m_{\varkappa q}V_{\varkappa\varkappa q}}{m_\varkappa}\left[\frac{1+n_\varkappa+n_q}{2\omega_\varkappa+\omega_q}+\frac{n_q-n_\varkappa}{2\omega_\varkappa-\omega_q}\right], \qquad (17)$$

а в ε' —

$$\varepsilon_2'=-\sum_q \frac{V_{\varkappa\varkappa q}^2}{\omega_\varkappa}\left[\frac{1+n_\varkappa+n_q}{2\omega_\varkappa+\omega_q}+\frac{n_q-n_\varkappa}{2\omega_\varkappa-\omega_q}-2\frac{2n_\varkappa+1}{\omega_q}\right]. \qquad (18)$$

Сумма первого члена в формуле (17) и ε_2' совпадают с результатом [4].

В случае высокочастотных локальных колебаний коэффициенты $|V_{\varkappa\varkappa q}|$ значительно больше $|V_{\varkappa kk'}|$. Если, однако, $\omega_\varkappa$ не очень велико, то эти коэффициенты могут быть сравнимы. Тогда наряду с учтенными в предыдущих работах членами типа $V_{\varkappa\varkappa q}c_\varkappa^2 c_q$ в H_3 необходимо принять во внимание также члены типа $V_{\varkappa kk'}c_\varkappa c_k c_{k'}$. Их вклады в ε' и в ε'' определяются формулами (14), (15), если в них заменить суммы по q, q' на суммы по k, k' (и в (15) опустить первый член и два последних члена). Вклад же указанных членов в ε из-за наличия резонансных слагаемых в (11), по-видимому, проще всего учесть, определив сначала $\Gamma_\varkappa(\omega)$ по формуле (10), а затем вычислив интеграл (8). Очевидно, что такой расчет можно провести лишь для конкретной модели центра, когда известны $V_{\varkappa kk'}$. Если нелинейные эффекты малосущественны, то $\Gamma_\varkappa(\omega)$ можно найти также из экспериментальных данных по частотной зависимости интенсивности крыльев спектра. Заметим, что при $2\omega_\varkappa < \omega_m$ перестает быть справедливой также формула (17) для ε_2 и вклад в ε, обусловленный членами с $V_{\varkappa\varkappa k}a_\varkappa^2 c_k$, также надо определять по формулам (8), (10).

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Takeno, A. J. Sievers, Phys. Rev. Lett., **15**, 1020, 1965.
2. S. S. Mitra, R. S. Singh, Phys. Rev. Lett., **16**, 694, 1966.
3. I. P. Ipatova, A. V. Subashiev, A. A. Maradudin, Localized Excitations in Solids, Ed. by R. F. Wallis, Plenum Press, N. Y., 1968, p. 93; Ann. Phys. (N. Y.), **53**, 376, 1969.
4. A. E. Hughes, Phys. Rev., **173**, 860, 1968.
5. D. Strauch, Phys. Stat. Sol., **33**, 397, 1969.
6. И. П. Ипатова, А. А. Марадудин, А. В. Субашиев, ФТТ, **11**, 2271, 1969.
7. М. А. Иванов, Л. Б. Квашнина, М. А. Кривоглаз, ФТТ, **7**, 2047, 1965.
8. М. А. Кривоглаз, И. П. Пинкевич, УФЖ, **15**, 2039, 1970.
9. M. I. Dykman, M. A. Krivoglaz, Phys. Stat. Sol., **48**, 497, 1971.
10. М. И. Дыкман, М. А. Кривоглаз, ЖЭТФ, **64**, 993, 1973.
11. R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan, **12**, 570, 1957.
12. B. Fritz, Localized Excitations in Solids, Ed. by R. F. Wallis, Plenum Press. N. Y., 1968, p. 480.
13. М. А. Кривоглаз, ЖЭТФ, **40**, 567, 1961; **46**, 637, 1964.
14. R. Weber, F. Siebert, Zs. Phys., **213**, 273, 1968.

Институт полупроводников АН УССР,
Институт металлофизики АН УССР,
г. Киев

Поступила в редакцию
18.IV 1973 г.

ON THE THEORY OF PEAK INTENSITY OF INFRARED ABSORPTION BY LOCAL AND QUASI-LOCAL OSCILLATIONS

M. I. Dykman, M. A. Krivoglaz

Summary

The peak intensity in the spectrum of light absorption by local (quasi-local) oscillations is considered in a general case of their arbitrary interaction with the continuous spectrum oscillations and an arbitrary, generally speaking, non-Lorentzian shape of the peak.

A simple integral relation is obtained connecting the peak intensity with an imagiginary part of the polarization operator in the frequency range out of the peak. Contribution of the interaction different types to the intensity is analyzed. A strong temperature dependence of the peak width with a weak dependence of its total intensity is shown to be possible. Influence of non-linear terms in the centre dipole moment expansion by normal coordinates on the peak intensity is studied.