ПРИНЦИП СИММЕТРИИ КИНЕТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ И СПИН-ОРБИТАЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В КРИСТАЛЛАХ

© *Е.Л.Ивченко*

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
(Поступила в Редакцию 26 февраля 1996 г.)

Соотношение Онзагера для тензора диэлектрической проницаемости доказано с учетом спин-орбитального взаимодействия электрона в кристалле. Показано, что вклады в симметричную часть тензора нелокального линейного отклика $\gamma^s_{\lambda\mu\nu} = \gamma^s_{\mu\lambda\nu}$ от состояний электронно-дырочных пар, связанных операцией инверсии времени, взаимно компенсируются. В связи с этим требуют иного объяснения результаты ряда экспериментальных оптических работ, трактуемых как проявление линейных по волновому вектору света слагаемых с симметричным тензором $\gamma^s_{\lambda\mu\nu}$.

В немагнитных кристаллах обобщенный принцип симметрии кинетических коэффициентов, или принцип Онзагера, связывает компоненты тензора диэлектрической проницаемости соотношением (см. [1])

$$\varepsilon_{\lambda\mu}(\omega, \mathbf{q}) = \varepsilon_{\mu\lambda}(\omega; -\mathbf{q}), \tag{1}$$

где ω и $\mathbf{q}$ — частота и волновой вектор света. Для коэффициентов разложения $\varepsilon_{\lambda\mu}(\omega, \mathbf{q})$ по степеням $\mathbf{q}$

$$\varepsilon_{\lambda\mu}(\omega, \mathbf{q}) = \varepsilon^{(0)}_{\lambda\mu}(\omega) + i\gamma_{\lambda\mu\nu}(\omega) q_\nu + \dots \tag{2}$$

это соотношение накладывает условия (формулы (96.3), (104.3) в [1]),

$$\varepsilon^{(0)}_{\lambda\mu}(\omega) = \varepsilon^{(0)}_{\mu\lambda}(\omega), \tag{3}$$

$$\gamma_{\lambda\mu\nu} = -\gamma_{\mu\lambda\nu}. \tag{4}$$

Отсюда следует, что симметричная (по первым двум индексам) часть $\gamma^s_{\lambda\mu\nu} = (\gamma_{\lambda\mu\nu} + \gamma_{\mu\lambda\nu})/2$ тензора γ тождественно равна нулю. Условие (4) перестает выполняться при наличии магнитного поля, магнитного порядка, оптического возбуждения циркулярно поляризованным светом и т.д. В экспериментальных работах [2–4] исследовалось изменение поляризации света при оптическом отражении и пропускании в кристаллах GaAs и InSb (структура цинковой обманки, кристаллический класс T_d). Полученные результаты трактуются как проявление отличной от нуля компоненты γ^s_{xyz} симметричного тензора линейного нелокального отклика, т.е. как экспериментально обнаруженное нарушение соотношения (4). В [5] сообщается о наблюдении изменения компоненты γ^s_{xyz} при возбуждении кристалла дополнительным, мощным, лучом. В данной статье не затрагивается экспериментальная сторона работ [2–5], этому посвящена дискуссия [6–8]. В [2–4], а также в [5,8,9] предпринята попытка теоретически обосновать отличие от нуля тензора $\gamma^s_{\lambda\mu\nu}$. Утверждается, что при учете спин-орбитального вклада в электронном гамильтониане

$$\hat{V}_{\mathrm{so}} = \frac{\hbar}{4m_0^2c^2}\sigma\Big[\nabla V(\mathbf{r}) \times \hat{\mathbf{p}}\Big] \tag{5}$$

соотношение (1) перестает выполняться (m_0 — масса свободного электрона, c — скорость света в вакууме, $V(\mathbf{r})$ — кристаллический периодический потенциал, $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$). Далее показано, что принцип симметрии кинетических коэффициентов в форме (1) соблюдается и при наличии спин-орбитального взаимодействия (5).

Квантовая теория пространственной дисперсии электрической и магнитной восприимчивостей построена в [10] для кристалла с нерелятивистским электронным гамильтонианом. Там же выведены некоторые общие свойства тензора комплексной проводимости $\sigma_{\lambda\mu}(\omega,\mathbf{q}) = -(i\omega/4\pi)[\varepsilon_{\lambda\mu}(\omega,\mathbf{q}) - \delta_{\lambda\mu}]$, в том числе соотношение Онзагера. Вклад междузонных переходов в тензор комплексной диэлектрической проницаемости при учете спин-орбитального взаимодействия можно представить в следующем общем виде [11]:

$$\varepsilon_{\lambda\mu}(\omega,\mathbf{q}) = \frac{4\pi}{\hbar\omega^2V}\sum_{mn\neq m} F^0_m\left[\frac{j^\lambda_{mn}(-\mathbf{q})j^\mu_{nm}(\mathbf{q})}{\omega - \omega_{mn} + i\Gamma} - \right.$$
$$\left. - \frac{j^\lambda_{nm}(-\mathbf{q})j^\mu_{mn}(\mathbf{q})}{\omega + \omega_{mn} + i\Gamma} + \frac{j^\lambda_{mn}(0)j^\mu_{nm}(0) + j^\lambda_{nm}(0)j^\mu_{mn}(0)}{\omega_{mn}}\right]. \tag{6}$$

Здесь индексы λ,μ обозначают оси прямоугольной системы координат x,y,z; m,n — индексы квантовых электронных состояний $|m\rangle$, $|n\rangle$, включающие номер зоны, спиновое состояние и волновой вектор боховского электрона $\mathbf{k}$; $\omega_{mn} = \omega_m - \omega_n$, $\hbar\omega_m \equiv E_m$ — энергия электрона в состоянии $|m\rangle$; F^0_m — равновесная функция распределения

$$F^0_m = \left[e^{(E_m - \chi)/k_{\mathrm{B}}T} + 1\right]^{-1},$$

T — температура, k_{B} — постоянная Больцмана, χ — химический потенциал, V — объем кристалла, величина $\Gamma \to +0$ определяет правила обхода полюса при интегрировании по волновому вектору $\mathbf{k}$; $j^\mu_{nm}(\mathbf{q}) \equiv \langle n|\hat{j}_\mu(\mathbf{q})|m\rangle$ — матричный элемент пространственной фурье-компоненты оператора плотности тока

$$\hat{j}_\mu(\mathbf{q}) = \frac{e}{2m_0}\Big(\hat{\pi}_\mu e^{-i\mathbf{qr}} + e^{-i\mathbf{qr}}\hat{\pi}_\mu\Big). \tag{7}$$

Учет спин-орбитального взаимодействия (5) в (6) приводит к замене в (7) нерелятивистского оператора импульса $\hat{\mathbf{p}}$ на оператор $\hat{\pi} = \hat{\mathbf{p}} + \delta\hat{\mathbf{p}}$, где дополнительное слагаемое

$$\delta\hat{\mathbf{p}} = m_0 \frac{\delta \hat{V}_{\text{so}}}{\delta\hat{\mathbf{p}}} = \frac{\hbar}{4m_0c^2}\Big[\boldsymbol{\sigma} \times \nabla(\mathbf{r})\Big]. \tag{8}$$

Отметим, что мы используем здесь для обозначения волновых векторов электрона и света векторы $\mathbf{k}$ и $\mathbf{q}$, тогда как в [5,9] этими буквами обозначены соответственно волновые векторы света и электрона. Из (7) непосредственно следует, что оператор $\mathbf{j}(\mathbf{q})$ удовлетворяет тождеству

$$\mathbf{j}^{+}(\mathbf{q}) = \mathbf{j}(-\mathbf{q}). \tag{9}$$

Инвариантность немагнитного кристалла к инверсии времени накладывает на электронный гамильтониан $\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \hat{V}_{\text{so}}$ дополнительное условие

$$T\{\mathcal{H}\} \equiv K^{-1}\mathcal{H}K \equiv \sigma_y\mathcal{H}^*\sigma_y = \mathcal{H}, \tag{10}$$

где оператор инверсии времени определен соотношением $K\hat{\Psi} = \sigma_y\hat{\Psi}^*$, $\hat{\Psi}$ — спинорная волновая функция электрона, σ_y — матрица Паули. Заметим, что в отсутствие спин-орбитального взаимодействия и в пренебрежении спином электронные состояния описываются не спинорными, а скалярными волновыми функциями, и операция инверсии времени сводится к комплексному сопряжению скалярной функции $\Psi(\mathbf{r})$.

Совокупность всех электронных состояний можно разбить на пары $|m\rangle$ и $|\bar{m}\rangle$, связанные между собой оператором инверсии времени

$$|\bar{m}\rangle \equiv K|m\rangle \tag{11}$$

и характеризуемые одной и той же энергией $E_m = E_{\bar{m}}$. Для спинорных функций $K^2\hat{\Psi} = -\hat{\Psi}$, т.е. $K^{-1} = -K$ и $|m\rangle$ выражается через $|\bar{m}\rangle$ в виде $|m\rangle = -K|\bar{m}\rangle$.

Докажем, что матричные элементы оператора плотности тока удовлетворяют тождеству

$$\mathbf{j}_{mn}(\mathbf{q}) = -\mathbf{j}_{\bar{n}\bar{m}}(\mathbf{q}). \tag{12}$$

Для этой цели учтем связь между матричными элементами оператора $\mathbf{j}(\mathbf{q})$ и эрмитово сопряженного ему оператора $\mathbf{j}^{+}(\mathbf{q})$

$$\mathbf{j}_{mn}(\mathbf{q}) \equiv \langle m|\,\mathbf{j}(\mathbf{q})|n\rangle = \langle n|\,\mathbf{j}^{+}(\mathbf{q})|m\rangle^*. \tag{13}$$

Учитывая далее, что $\mathbf{j}^{+}(\mathbf{q}) = \mathbf{j}(-\mathbf{q})$ и $\hat{\Psi}^* = \sigma_y^2\hat{\Psi}^* = \sigma_y K\hat{\Psi}$, $(\hat{\Psi}^{+})^* = (K\hat{\Psi})^{+}\sigma_y$, перепишем (13) в виде

$$\mathbf{j}_{mn}(\mathbf{q}) = \langle\bar{n}|\,\sigma_y\mathbf{j}^*(-\mathbf{q})\sigma_y|\bar{m}\rangle. \tag{14}$$

Оператор $\sigma_y\mathbf{j}^*(-\mathbf{q})\sigma_y$ есть не что иное, как результат действия операции инверсии времени на $\mathbf{j}(-\mathbf{q})$. Легко убедиться, что

$$\sigma_y\mathbf{j}^*(-\mathbf{q})\sigma_y = -\mathbf{j}(\mathbf{q}), \tag{15}$$

так как $\sigma_y \hat{p}^* \sigma_y = -\hat{\mathbf{p}}$ и $\sigma_y \sigma_\lambda^* \sigma_y = -\sigma_\lambda$. Подставляя (15) в (14), получаем тождество (12). Используя соотношения

$$j_{mn}^{\lambda}(-\mathbf{q}) j_{nm}^{\mu}(\mathbf{q}) = j_{\bar{n}\bar{m}}^{\lambda}(-\mathbf{q}) j_{\bar{m}\bar{n}}^{\mu}(\mathbf{q}) = j_{\bar{m}\bar{n}}^{\mu}(\mathbf{q}) j_{\bar{n}\bar{m}}^{\lambda}(-\mathbf{q}), \tag{16}$$

$\omega_{mn} = \omega_{\bar{m}\bar{n}}$ и $F_m^0 = F_{\bar{m}}^0$, можно переписать выражение (6) для тензора диэлектрической проницаемости в терминах состояний $\bar{m}, \bar{n}$

$$\varepsilon_{\lambda\mu}(\omega, \mathbf{q}) = \frac{4\pi}{\hbar\omega^2 V} \sum_{m, n \neq m} F_{\bar{m}}^0 \left[\frac{j_{\bar{m}\bar{n}}^{\mu}(\mathbf{q}) j_{\bar{n}\bar{m}}^{\lambda}(-\mathbf{q})}{\omega - \omega_{\bar{m}\bar{n}} + i\Gamma} - \right.$$

$$\left. - \frac{j_{\bar{n}\bar{m}}^{\mu}(\mathbf{q}) j_{\bar{m}\bar{n}}^{\lambda}(-\mathbf{q})}{\omega + \omega_{\bar{m}\bar{n}} + i\Gamma} + \frac{j_{\bar{m}\bar{n}}^{\mu}(0) j_{\bar{n}\bar{m}}^{\lambda}(0) + j_{\bar{n}\bar{m}}^{\mu}(0) j_{\bar{m}\bar{n}}^{\lambda}(0)}{\omega_{\bar{m}\bar{n}}} \right]. \tag{17}$$

Переходя к новым обозначениям $m' = \bar{m}$, $n' = \bar{n}$, учитывая, что суммирование в (17) проводится по всем состояниям, и сравнивая полученное выражение с (6), приходим к соотношению Онзагера (1), чем и завершается доказательство. Заметим, что формулы (12), (15) являются частным случаем общих соотношений (18.46), (18.44) из [11].

Поясним, используя несколько иной язык, каким образом происходит обращение в нуль симметричной составляющей тензора $\gamma_{\lambda\mu\nu}$. Рассмотрим собственный полупроводник при нулевой температуре, когда валентные состояния $|v, \mathbf{k}\rangle$ заполнены ($F_{v,\mathbf{k}}^0 = 1$), а состояния в зоне проводимости $|c, \mathbf{k}\rangle$ пусты ($F_{c,\mathbf{k}}^0 = 0$). Тогда в (6) индекс m пробегает значения $(v, \mathbf{k})$, а индекс n — значения $(c, \mathbf{k}')$, где зонные индексы c и v включают также нумерацию спиновых ветвей. Это позволяет представить выражение (6) в следующем виде:

$$\varepsilon_{\lambda\mu}(\omega, \mathbf{q}) = \sum_{c,v,\mathbf{k}} \Big[Q_{\lambda\mu}(c, v, \mathbf{k}, \mathbf{q}|\omega) + Q_{\mu\lambda}(c, v, \mathbf{k}, -\mathbf{q}| -\omega) -$$

$$- Q_{\lambda\mu}(c, v, \mathbf{k}, 0|0) - Q_{\mu\lambda}(c, v, \mathbf{k}, 0|0) \Big], \tag{18}$$

где

$$Q_{\lambda\mu}(c, v, \mathbf{k}, \mathbf{q}|\Omega) = \frac{4\pi}{\hbar\omega^2 V} \frac{j_{v,\mathbf{k};c,\mathbf{k}-\mathbf{q}}^{\lambda}(-\mathbf{q}) j_{c,\mathbf{k}-\mathbf{q};v,\mathbf{k}}^{\mu}(\mathbf{q})}{\omega_{c,\mathbf{k}-\mathbf{q};v,\mathbf{k}} + \Omega + i\Gamma \operatorname{sign}\Omega}, \tag{19}$$

$\hbar\omega_{c,\mathbf{k}-\mathbf{q};v,\mathbf{k}} = E_{c,\mathbf{k}-\mathbf{q}} - E_{v,\mathbf{k}}$ и учтено, что матричный элемент $\mathbf{j}_{c,\mathbf{k}';v,\mathbf{k}}(\mathbf{q})$ отличен от нуля только для пары состояний с $\mathbf{k}' = \mathbf{k} - \mathbf{q}$. Согласно (16), (19), имеем

$$Q_{\lambda\mu}(c, v, \mathbf{k}, \mathbf{q}|\Omega) = Q_{\mu\lambda}(\bar{c}, \bar{v}, -\mathbf{k}, -\mathbf{q}|\Omega), \tag{20}$$

где состояния $|c, \mathbf{k}\rangle$ и $|\bar{c}, -\mathbf{k}\rangle$ или $|v, \mathbf{k}\rangle$ и $|\bar{v}, -\mathbf{k}\rangle$ связаны между собой операцией инверсии времени (11).

Отличные от нуля составляющие $\gamma_{\lambda\mu\nu}^s$ означали бы, что существует система координат x', y', z', в которой хотя бы одна из диагональных компонент $\varepsilon_{\lambda\lambda}(\omega, \mathbf{q})$ содержала бы линейное по $\mathbf{q}$ слагаемое. Например, в кристаллах класса T_d в системе осей (x', y', z) с $x' \parallel [110]$, $y' \parallel [\bar{1}10]$, $z \parallel [001]$ при $\gamma^s_{xyz} \neq 0$ компоненты $\varepsilon_{x'x'}(\omega, \mathbf{q})$ и $\varepsilon_{y'y'}(\omega, \mathbf{q})$ содержали бы вклады $\pm i\gamma^s_{xyz} q_z$. Разложим $Q_{\lambda\lambda}$ по степеням $\mathbf{q}$

$$Q_{\lambda\lambda}(c, v, \mathbf{k}, \mathbf{q}|\Omega) = Q^{(0)}_{\lambda\lambda}(c, v, \mathbf{k}|\Omega) + Q^{(1)}_{\lambda\lambda,\nu}(c, v, \mathbf{k}|\Omega) q_\nu + \ldots . \qquad (21)$$

Из соотношения (20) следует, что

$$Q^{(0)}_{\lambda\lambda}(c, v, \mathbf{k}|\Omega) = Q^{(0)}_{\lambda\lambda}(\bar{c}, \bar{v}, -\mathbf{k}|\Omega), \qquad Q^{(1)}_{\lambda\lambda,\nu}(c, v, \mathbf{k}|\Omega) = -Q^{(1)}_{\lambda\lambda,\nu}(\bar{c}, \bar{v}, -\mathbf{k}|\Omega), \qquad (22)$$

откуда немедленно получаем

$$\left[Q^{(1)}_{\lambda\lambda,\nu}(c, v, \mathbf{k}|\Omega) + Q^{(1)}_{\lambda\lambda,\nu}(\bar{c}, \bar{v}, -\mathbf{k}|\Omega)\right] q_\nu = 0. \qquad (23)$$

Это означает, что вклад в $\gamma^s_{\lambda\lambda\nu}$ от пары состояний $|c, \mathbf{k}'\rangle$, $|v, \mathbf{k}\rangle$ компенсируется вкладом пары $|\bar{c}, -\mathbf{k}'\rangle$, $|\bar{v}, -\mathbf{k}\rangle$, где $\mathbf{k}' = \mathbf{k} \mp \mathbf{q}$ соответственно для первого и второго слагаемого в (18).

Рассуждения и численные оценки, призванные обосновать теоретически интерпретацию эксперимента [2–4], в наиболее полной форме приведены в статьях [5,9]. Рис. 5,*a* из [5] действительно помогает пояснить механизм возникновения естественной оптической активности в гиротропных кристаллах (теория этого явления в полупроводниках построена в [12]). Однако кристаллы класса T_d негиротропны, и вклад в антисимметричную часть $\gamma^a_{\lambda\mu\nu} = (\gamma_{\lambda\mu\nu} - \gamma_{\mu\lambda\nu})/2$ тензора γ в (2) обращается в нуль после суммирования по всем электронным состояниям, что и отмечается на стр. 11512 в [6]. Далее на той же странице для оценки симметричной составляющей ($\gamma^s_{\lambda\mu\nu}$) тензора γ рассматривается спиновое расщепление валентной зоны (линейное или кубическое по $\mathbf{k}$) и произведение $\gamma^s_{xyz} q_z$ приравнивается к этому расщеплению $\delta E(k)$ при волновом векторе электрона ($k = 1.2 \cdot 10^7\ \mathrm{cm}^{-1}$), возбуждаемого при междузонных оптических переходах фотоном с энергией кванта $\hbar\omega = 2.33$ eV (длина волны 5320 Å). Оценка значения γ^s_{xyz} из соотношения $\gamma^s_{xyz} q_z = \delta E(k)$ не только не обоснована, но с учетом тождества $\gamma^s_{\lambda\mu\nu} = 0$, следующего из соотношения Онзагера (1), лишена смысла. Заметим, что подстановка в (19) реального затухания $\Gamma_{c\mathbf{k}'} + \Gamma_{v\mathbf{k}}$ вместо $\Gamma \to +0$ не меняет доказательства, так как времена ухода носителя $\tau_n = (2\Gamma_n)^{-1}$ из блоховских состояний $|n\rangle$ и $|\bar{n}\rangle$ совпадают [13]. В неравновесных условиях, при которых тем не менее a) перенормированный спектр электронов сохраняет симметрию к инверсии времени, b) значения функции распределения F_m для состояний $|m\rangle$ и $|\bar{m}\rangle$ совпадают, соотношение (1) не нарушается. Поэтому и интерпретация эксперимента [5] в терминах фотоиндуцированного изменения γ^s_{xyz} встречает возражения. Учет кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой видоизменяет состояния m, n в выражении (6) для $\varepsilon_{\lambda\mu}(\omega, \mathbf{q})$, однако симметрия немагнитного кристалла к инверсии времени порождает для двухчастичных возбуждений (экситонов и электронно-дырочных пар из континуума энергетических состояний) соотношения, аналогичные (11), (12), (16), и по-прежнему накладывает на тензор диэлектрической проницаемости ограничение (1).

Таким образом, мы учли, что 1) электронный гамильтониан $\mathcal{H}_0 + \hat{V}_{so}$ инвариантен к операции инверсии времени K; 2) электронные состояния можно разбить на пары $|m\rangle$ и $|\bar{m}\rangle$, связанные между собой операцией K (оба эти утверждения содержатся также в работах [6,10]), и показали, что 1) матричные элементы оператора плотности тока удовлетворяют соотношению (12); 2) обобщенный принцип симметрии кинетических коэффициентов сохраняется при учете спин-орбитального взаимодействия V_{so}. Поэтому причины изменения поляризации света, наблюдаемого в [2–4] при отражении или пропускании в немагнитных кристаллах GaAs или InSb, нужно искать не в нарушении соотношения Онзагера (1).

Я благодарен Г.Е.Пикусу за полезное обсуждение рукописи данной статьи.

Список литературы

[1] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М. (1982). 620 с.
[2] Bungay A.R., Kugler N., Zheludev N.I. Phys. Lett. **A174**, 335 (1993).
[3] Bungay A.R., Popov S.V., Svirko Yu.P., Zheludev N.I. Chem. Phys. Lett. **217**, 249 (1994).
[4] Bungay A.R., Pointel Y., Zheludev N.I. J. Lumin. **60&61**, 36 (1994).
[5] Zheludev N.I., Popov S.V., Svirko Yu.P., Malinowski A., Paraschuk D.Yu. Phys. Rev. **B50**, *16*, 11508 (1994).
[6] Etchegoin P., Fainstein A., Santos P.V., Lew Yan Voon L.C., Cardona M. Solid State Commun. **92**, *6*, 505 (1994).
[7] Lew Yan Voon L.C., Fainstein A., Etchegoin P., Santos P., Cardona M. Phys. Rev. **B52**, *3*, 2201 (1995).
[8] Zheludev N.I., Popov S.V., Svirko Yu.P., Malinowski A., Bungay A.R. Phys. Rev. **B52**, *3*, 2203 (1995).
[9] Svirko Yu.P., Zheludev N.I. Opt. Lett. **20**, *17*, 1809 (1995).
[10] Константинов О.В., Перель В.И. ЖЭТФ **37**, *3*, 786 (1959).
[11] Бир Г.Л., Пикус Г.Е. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. М. (1972). 584 с.
[12] Ивченко Е.Л., Пикус Г.Е. ФТТ **16**, *7*, 1933 (1974).
[13] Андрианов А.В., Ивченко Е.Л., Пикус Г.Е., Расулов Р.Я., Ярошецкий И.Д. ЖЭТФ **81**, *6*, 2080 (1981).