01;05

ДИПОЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СИСТЕМЕ ПАЙЕРЛСА

А.Л.Семенов

В настоящее время известен ряд квазиодномерных материалов (комплексные соединения платины [1], диоксид ванадия и др. [2–5]), электронные свойства которых удовлетворительно описываются в рамках модели Пайерлса. Система Пайерлса представляет собой одномерный (квазиодномерный) кристалл, в котором благодаря электрон-фононному взаимодействию при охлаждении происходит фазовый переход металл–полупроводник (ФПМП) с одновременным удвоением периода кристаллической решетки [1]. Этот переход (а также обратный: ФППМ) может быть инициирован и другими внешними воздействиями [2], в частности давлением [3], легированием [4], адсорбцией и т. д. [5]. Как показано в [6,7], один из механизмов лазерно-индуцированного ФППМ связан с возрастанием концентрации электронов в зоне проводимости за счет межзонных оптических переходов. В связи с этим представляет интерес получить соотношения для матричных элементов электрического дипольного момента, соответствующих этим переходам.

Рассмотрим цепочку атомов, на каждом из которых находится по одному внешнему электрону. Гамильтониан электронной подсистемы в приближении сильной связи имеет вид [1]

$$H = \sum_n B_{n,n+1}\left(a_n^+ a_{n+1} + a_{n+1}^+ a_n\right), \tag{1}$$

где n — номер атома в цепочке; $B_{n,n+1}$ — резонансный интеграл перекрытия волновых функций соседних атомов: a_n^+, a_n — операторы рождения и уничтожения электрона на n-м узле.

Приближение сильной связи предполагает, что расстояние $R_{n,n+1}$ между соседними атомами в несколько раз превышает эффективный радиус r_0 атомной волновой функции электрона. В этом случае $B_{n,n+1} \sim \exp(-R_{n,n+1}/r_0)$ [8]. Тогда при удвоении периода кристаллической решетки получаем

$$B_{n,n+1} = B_0 \exp\Big((-1)^n \xi\Big), \tag{2}$$

где B_0 — резонансный интеграл перекрытия в эквидистантной цепочке атомов, когда все $R_{n,n+1} = R$; ξ — параметр, характеризующий неэквидистантность:

$$R_{n,n+1} = R + (-1)^n r_0 \xi. \tag{3}$$

Для диагонализации гамильтониана (1) воспользуемся методом канонических преобразований Боголюбова [9]. Перейдем к коллективным фермиевским операторам вторичного квантования b_k , b_k^+ по формуле

$$a_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k b_k e^{ikn}, \tag{4}$$

где N — число атомов в цепочке; $k = 0, \pm 2\pi/N, \ldots, \pm\pi$, $b_{k+2\pi} = b_k$. В новом операторном представлении гамильтониан (1) принимает вид

$$H = \sum_k 2B_0 \Big(\mathrm{ch}(\xi)\cos(k) b_k^+ b_k + i\,\mathrm{sh}(\xi)\sin(k) b_k^+ b_{k-\pi}\Big). \tag{5}$$

Выполним в (5) еще одно каноническое преобразование к операторам α_k, α_k^+:

$$b_k = \frac{\alpha_k + i\varphi_k \alpha_{k-\pi}}{\sqrt{1+\varphi_k^2}}. \tag{6}$$

Функция φ_k в (6) подбирается таким образом, чтобы получившийся гамильтониан в новых переменных α_k, α_k^+ имел диагональный вид

$$H = \sum_k \varepsilon_k \alpha_k^+ \alpha_k. \tag{7}$$

После подстановки (6) в (5) и приравнивая к нулю недиагональных элементов находим φ_k и закон дисперсии ε_k:

$$\varphi_k = \frac{\mathrm{ch}(\xi)\cos(k) - \mathrm{sign}(\cos(k))\sqrt{\mathrm{ch}^2(\xi)\cos^2(k) + \mathrm{sh}^2(\xi)\sin^2(k)}}{\mathrm{sh}(\xi)\sin(k)}, \tag{8}$$

$$\varepsilon_k = 2B_0 \mathrm{sign}(\cos(k))\sqrt{\mathrm{ch}^2(\xi)\cos^2(k) + \mathrm{sh}^2(\xi)\sin^2(k)}. \qquad (9)$$

Из уравнения (9) видно, что спектр ε_k при $\xi \neq 0$ имеет две зоны, нижняя из которых в основном состоянии полностью заполнена, а верхняя пустая. При $\xi \to 0$ зоны сливаются в одну. Оператор дипольного момента системы Пайерлса определяется соотношением

$$\mathbf{d} = \sum_n (\mathbf{d}_0 a_n^+ a_{n+1} + \mathbf{d}_0^* a_{n+1}^+ a_n); \qquad (10)$$

где

$$\mathbf{d}_0 = \mathbf{d}_1 + i\mathbf{d}_2 = -e\int_v \Psi_n^*(\mathbf{r})\mathbf{r}\Psi_{n+1}(\mathbf{r})dv; \qquad (11)$$

$\Psi_n(\mathbf{r})$ — атомная волновая функция электрона, находящегося на n-м узле; e — заряд электрона.

Преобразование (4) приводит (10) к следующему виду:

$$\mathbf{d} = 2\sum_k \Big[\mathrm{ch}(\xi)(\mathbf{d}_1\cos(k) - \mathbf{d}_2\sin(k))b_k^+ b_k +$$

$$+ i\mathrm{sh}(\xi)(\mathbf{d}_1\sin(k) + \mathbf{d}_2\cos(k))b_k^+ b_{k-\pi}\Big]. \qquad (12)$$

Переходя в (12) к фермиевским операторам α_k, α_k^+, с учетом (6) окончательно получаем

$$\mathbf{d} = \sum_k \Bigg\{\Bigg[\frac{\mathbf{d}_1\varepsilon_k}{B_0} - \frac{2\mathbf{d}_2}{1+\varphi_k^2}\times$$

$$\times\Big[\mathrm{ch}(\xi)\sin(k)(1-\varphi_k^2) + 2\mathrm{sh}(\xi)\cos(k)\varphi_k\Big]\Bigg]\alpha_k^+\alpha_k +$$

$$+ i\frac{2\mathbf{d}_2}{1+\varphi_k^2}\Big[\mathrm{sh}(\xi)\cos(k)(1-\varphi_k^2) - 2\mathrm{ch}(\xi)\sin(k)\varphi_k\Big]\alpha_k^+\alpha_{k-\pi}\Bigg\}. \qquad (13)$$

В отсутствие внешнего электрического поля суммарный дипольный момент системы равен нулю. Из (9), (13) видно, что для этого необходимо, чтобы $\mathbf{d}_1 = 0$. При $\xi \to 0$, как видно из (8), $\varphi_k \to 0$ для всех $k \neq \pm\pi/2$. Поэтому в (13) $\mathbf{d}_{k,k-\pi} \to 0$ и все дипольные переходы запрещены. Если $\xi \neq 0$, то в (13) $\mathbf{d}_{k,k-\pi} \neq 0$ и соответствующие дипольные переходы разрешены. Поскольку в этом случае первой зоной Бриллюэна является область $k \in [-\pi/2, \pi/2]$, то данные переходы оказываются вертикальными межзонными в спектре (9). Из (13) видно, что наиболее эффективными эти переходы будут на краю зоны Бриллюэна, где $k = \pm\pi/2$, $\mathbf{d}_{k,k-\pi} = 2i\mathbf{d}_2\mathrm{ch}(\xi)$, и наименее эффективными в центре, где $k = 0$, $\mathbf{d}_{k,k-\pi} = 2i\mathbf{d}_2\mathrm{sh}(\xi)$.

Автор выражает благодарность фонду Дж. Сороса, при частичной поддержке которого выполнена работа.

Список литературы

[1] *Булаевский Л.Н.* // УФН. 1975. Т. 115. В. 2. С. 263–300.
[2] *Бугаев А.А., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.А.* Фазовый переход металл–полупроводник и его применение. Л., 1979. 183 с.
[3] *Емельянов В.И., Левшин Н.Л., Семенов А.Л.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физика, астрономия. 1989. Т. 30. В. 5. С. 52–56.
[4] *Семенов А.Л.* // ФТТ. 1994. Т. 36. В. 7. С. 1974–1977.
[5] *Емельянов В.И., Левшин Н.Л., Поройков С.Ю., Семенов А.Л.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 3. Физика, астрономия. 1991. Т. 32. В. 1. С. 63–74.
[6] *Berggren K.F., Huberman B.A.* // Phys. Rev. B. 1978. V. 18. N 7. P. 3369–3375.
[7] *Бугаев А.А., Гудялис В.В., Захарченя Б.П., Чудновский Ф.А.* // Письма в ЖЭТФ. 1981. Т. 34. В. 8. С. 452–455.
[8] *Маделунг О.* Физика твердого тела: локализованные состояния. М., 1985. 184 с.
[9] *Боголюбов Н.Н., Боголюбов Н.Н. (мл.).* Введение в квантовую статистическую механику. М., 1984. 384 с.

Ульяновский филиал
Московского государственного
университета им. М.В. Ломоносова

Поступило в Редакцию
10 мая 1995 г.