Фотоиндуцированный спин-пайерлсовский фазовый переход

© А.Л. Семенов

Ульяновский государственный университет,
Ульяновск, Россия

E-mail: smnv@mail.ru

(Поступила в Редакцию 26 февраля 2008 г.
В окончательной редакции 7 мая 2008 г.)

Получено уравнение для параметра порядка ξ спин-пайерлсовского фазового перехода в световом поле. Из этого уравнения найдены выражения для частоты ν фотогенерируемой продольной оптической фононной моды и времени τ фотоиндуцированного фазового перехода. Рассчитанные в рамках предложенной модели численные значения ν и τ согласуются с экспериментальными данными по облучению квазиодномерного соединения калий-тетрацианхинодиметан (K-TCNQ) лазерным импульсом.

PACS: 71.10.Fd, 71.20.Rv, 75.10.Pq

1. Введение

В последние годы значительно вырос интерес к теоретическому [1] и экспериментальному [2,3] исследованию свойств спин-пайерлсовских соединений [4]. Эксперименты [5,6] показали, что квазиодномерное соединение калий-тетрацианхинодиметан (K-TCNQ) под действием лазерного импульса с длительностью $\tau_p \approx 130$ fs переходит из низкотемпературной спин-пайерлсовской фазы в высокотемпературную за время $\tau \approx 400$ fs. Нагрев кристаллической решетки при этом незначителен. Лазерный импульс генерирует также продольную оптическую фононную моду с частотой $\nu = 20\,\mathrm{cm}^{-1} \cong 6 \cdot 10^{11}\,\mathrm{s}^{-1}$. Насколько нам известно, в литературе отсутствует теоретическое объяснение данных экспериментальных результатов. Теория фотоиндуцированого пайерлсовского перехода [7,8] хорошо описывает сверхбыстрый фазовый переход полупроводник–металл в двуокиси ванадия [9,10]. Однако она не в состоянии объяснить переход в K-TCNQ [5,6].

В настоящей работе предложен механизм и на его основе построена модель фотоиндуцированного спин-пайерлсовскогоо перехода. Учитывается, что световое облучение образует магнитные дефекты [6], которые дестабилизируют низкотемпературную спин-пайерлсовскую фазу, приводя к ее нетепловому плавлению. Подобная ситуация наблюдается и в системе Пайерлса, где дефекты кристаллической решетки снижают критическую температуру фазового перехода металл–полупроводник [11]. В рамках развитой теории проведена интерпретация экспериментальных данных [5,6] по сверхбыстрому фотоиндуцированному плавлению низкотемпературной спин-пайерлсовской фазы в K-TCNQ.

2. Спектр магнитных возбуждений

Соединение K-TCNQ можно рассматривать как совокупность взаимно параллельных цепочек магнитных ионов [12]. Каждая цепочка описывается гейзенберговским гамильтонианом

$$H = \sum_{j=1}^{N} 2J_{j,j+1}\left(\mathbf{S}_j\mathbf{S}_{j+1} - \frac{1}{4}\right), \tag{1}$$

где $\mathbf{S}_j$ — оператор j-го спина, N — число спинов в цепочке, $J_{j,j+1}$ — антиферромагнитный обменный интеграл, зависящий от смещений u_j магнитных ионов,

$$J_{j,j+1} = b\exp\left(\frac{u_j - u_{j+1}}{R}\right). \tag{2}$$

Здесь b — обменный интеграл для эквидистантной цепочки, R — эффективный радиус волновой функции.

Смещение j-го иона цепочки вдоль цепочки запишем в форме

$$u_j = \frac{R\xi}{2}\cos(\pi j), \tag{3}$$

где ξ — параметр удвоения периода одномерного кристалла, характеризующий величину попарного сближения спинов (параметр порядка спин-пайерлсовского фазового перехода). Подставляя соотношение (3) в (2), в случае $\xi \ll 1$ получаем

$$J_{j,j+1} = b\exp\left((-1)^j\xi\right) \cong b\left(1 + (-1)^j\xi\right). \tag{4}$$

В гамильтониане (1) перейдем от спиновых операторов S_j к псевдофермионным a_j с помощью преобразования Иордана–Вигнера [4]

$$a_j = K(j)S_j^-, \quad a_j^+ = K(j)S_j^+, \tag{5}$$

где

$$K(j) = (-2)^{j-1}S_1^zS_2^z\dots S_{j-1}^z, \tag{6}$$

$$S_j^{\pm} = S^x \pm iS^y. \tag{7}$$

Операторы a_j удовлетворяют следующим соотношениям:

$$\{a_i, a_j^+\} = \delta_{i,j}, \quad \{a_i, a_j\} = 0, \tag{8}$$

где фигурные скобки обозначают антикоммутатор,

$$S_j^+S_{j+1}^- = a_j^+a_{j+1}, \tag{9}$$

$$S_j^z = \frac{1}{2} - a_j^+a_j. \tag{10}$$

С учетом (5)–(10) из (1) получаем

$$H = -\sum_j (J_{j,j-1} + J_{j,j+1}) a_j^+ a_j + \sum_j J_{j,j+1}(a_j^+ a_{j+1} + a_{j+1}^+ a_j) + 2\sum_j J_{j,j+1} a_j^+ a_j a_{j+1}^+ a_{j+1}. \quad (11)$$

Первое слагаемое в (11) является постоянной величиной, которую можно не учитывать. Последнее слагаемое в (11), описывающее взаимодействие между бесспиновыми псевдофермионами, появляется благодаря члену с $S_j^z S_{j+1}^z$ в (1). В простейшем приближении, соответствующем XY модели, этим членом можно пренебречь [13].

Для диагонализации гамильтониана (11) воспользуемся методом канонических преобразований Боголюбова [14]. Перейдем к коллективным фермиевским операторам вторичного квантования c_k, c_k^+ по формуле

$$a_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k c_k e^{ikj}, \quad (12)$$

где

$$k = -\pi + 2\pi s/N, \quad s = 1, 2, \ldots, N, \quad (13)$$

$c_{k+2\pi} = c_k$. В новом операторном представлении гамильтониан (11) принимает вид

$$H = \sum_k 2b\big(\operatorname{ch}(\xi)\cos(k) c_k^+ c_k + i\,\operatorname{sh}(\xi)\sin(k) c_k^+ c_{k-\pi}\big). \quad (14)$$

Выполним в (14) еще одно каноническое преобразование к фермиевским операторам α_k, α_k^+ в соответствии с соотношением

$$c_k = \frac{\alpha_k + i\varphi_k \alpha_{k-\pi}}{\sqrt{1+\varphi_k^2}}. \quad (15)$$

Функция φ_k в (15) подбирается таким образом, чтобы получившийся гамильтониан в новых переменных α_k, α_k^+ имел диагональный вид

$$H = \sum_k \varepsilon(k) \alpha_k^+ \alpha_k. \quad (16)$$

После подстановки (15) в (14) и приравнивания к нулю недиагональных элементов находим φ_k и закон дисперсии магнитных возбуждений $\varepsilon(k)$

$$\varphi_k = \frac{\operatorname{ch}(\xi)\cos(k) - \operatorname{sign}\big(\cos(k)\big)\sqrt{\cos^2(k) + \operatorname{sh}^2(\xi)}}{\operatorname{sh}(\xi)\sin(k)}, \quad (17)$$

$$\varepsilon(k) = 2b\operatorname{sign}\big(\cos(k)\big)\sqrt{\cos^2(k) + \operatorname{sh}^2(\xi)}. \quad (18)$$

Из соотношения (18) видно, что спектр $\varepsilon(k)$ при $\xi \neq 0$ имеет две зоны, нижняя из которых в основном состоянии полностью заполнена, а верхняя — пустая (низкотемпературная спин-пайерлсовская фаза). При $\xi = 0$ спектр (18) представляет собой одну наполовину заполненную зону (высокотемпературная спин-пайерлсовская фаза).

3. Уравнение динамики для параметра ξ

При поглощении фотона электрон с одного магнитного иона цепочки K-TCNQ переходит на другой. В результате два магнитных иона становятся немагнитными [6]. Образующиеся при освещении немагнитные ионы разбивают цепочку на несколько более коротких цепочек, магнитное взаимодействие между которыми отсутствует. Пронумеруем эти цепочки индексом g. Эволюция параметра порядка ξ во времени описывается уравнением Лагранжа.

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial \dot{\xi}} - \frac{\partial L}{\partial \xi} = Q, \quad (19)$$

где Q — обобщенная диссипативная сила, соответствующая обобщенной координате ξ; L — функция Лагранжа,

$$L = \sum_{j=1}^N \frac{m\dot{u}_j^2}{2} - \frac{A\xi^2}{2} - \sum_g F_g, \quad (20)$$

m — масса атома; A — коэффициент жесткости решетки при смешениях ионов (3),

$$F_g = \mu N_g - k_B T \sum_k \ln\left(1 + \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon(k)}{k_B T}\right)\right), \quad (21)$$

F_g, μ, N_g — соответственно свободная энергия, химический потенциал и число псевдофермионов в цепочке g; T — температура; k_B — постоянная Больцмана. Суммирование по k в (21) идет в соответствии в (13), где вместо N стоит число ионов в цепочке g.

Подставляя (20) в (19), с учетом (3), (21) получаем

$$\ddot{\xi} = \frac{4}{NmR^2}\left(QN - A\xi - \sum_g \sum_k \frac{\partial \varepsilon(k)}{\partial \xi} n_k\right), \quad (22)$$

где

$$n_k = \left(1 + \exp\left(\frac{\varepsilon(k) - \mu}{k_B T}\right)\right)^{-1} \quad (23)$$

— распределение Ферми. С учетом симметрии спектра (18) и отсутствия намагниченности ($\mu = 0$) из (22) в приближении времени релаксации ($Q \sim \dot{\xi}$) при $\xi < 1$ приближенно находим

$$\ddot{\xi} + \gamma_p \dot{\xi} = \frac{4\xi}{NmR^2} \times \left(4b^2 \sum_g \sum_{|k|<\pi/2} \frac{1}{\varepsilon(k)} \operatorname{th}\left(\frac{\varepsilon(k)}{2k_B T}\right) - A\right), \quad (24)$$

где γ_p^{-1} — характерное время фононной релаксации. Переходя в (24) от суммы к интегралу, имеем

$$\ddot{\xi} + \gamma_p \dot{\xi} = \frac{8b\xi}{\pi m R^2}\big((1-2x)I - I_0\big), \tag{25}$$

где x — среднее число поглощенных фотонов на каждый атом цепочки,

$$I = \int\limits_0^{\pi/2} \mathrm{th}\left(\frac{\sqrt{\cos^2(k)+\xi^2}}{\theta}\right)\frac{dk}{\sqrt{\cos^2(k)+\xi^2}}, \tag{26}$$

$$I_0 = \frac{\pi A}{2bN}, \tag{27}$$

$\theta = k_B T/b$ — безразмерная температура. Из (25) следует, что в равновесии

$$I_0 = (1-2x)I. \tag{28}$$

Положив в (28) $T = T_0$, $\xi = 0$, $x = 0$, где T_0 — критическая температура термодинамически равновесного спин-пайерлсовского фазового перехода, получаем

$$I_0 = \int\limits_0^{\pi/2} \mathrm{th}\left(\frac{\cos(k)}{\theta_0}\right)\frac{dk}{\cos(k)}, \tag{29}$$

где $\theta_0 = k_B T_0/b$.

4. Фотогенерация продольной оптической фононной моды

Проведенный нами численный анализ показал, что в интересующей нас области $|\xi| < 0.3$, $0.16 < \theta < 0.22$ интеграл (26) хорошо аппроксимируется функцией

$$I \cong a_0 - a_1\theta - a_2\xi^2, \tag{30}$$

где $a_0 = 4.2$, $a_1 = 5$, $a_2 = 12$. Подставляя (30) в (25), находим равновесное значение ξ_0 параметра ξ в отсутствие облучения (при $x = 0$)

$$\xi_0 = \sqrt{\frac{a_1(\theta_0-\theta)}{a_2}}. \tag{31}$$

Рассмотрим поведение системы при облучении ее слабоинтенсивным ($0 < x \ll 0.1$) световым импульсом, длительность которого много меньше всех характерных времен задачи. Считаем, что импульс действует в момент времени $t = 0$, и после его прохождения выполняются условия

$$\xi(t=0) = \xi_0, \quad \dot{\xi}(t=0) = 0. \tag{32}$$

Решая (25), (30) с начальными условиями (32) в случае слабого затухания, когда

$$\gamma_p \ll 8\sqrt{\frac{a_1 b(\theta_0-\theta)}{\pi m R^2}}, \tag{33}$$

на временах $t > 0$ приближенно получаем

$$\xi = \xi_0 - \xi_1\left(1 - \exp\left(-\frac{\gamma_p t}{2}\right)\cos(\omega t)\right). \tag{34}$$

В уравнении (34)

$$\omega = \sqrt{\frac{16 a_1 b(\theta_0-\theta)}{\pi m R^2}}, \tag{35}$$

$$\xi_1 = \frac{(a_0 - a_1\theta_0)x}{\sqrt{a_1 a_2(\theta_0-\theta)}} \tag{36}$$

— соответственно циклическая частота и амплитуда колебаний параметра ξ. Из (35), (36), в частности, следует, что вблизи критической точки ($\theta \to \theta_0 - 0$) имеем $\omega \to 0$, $\varepsilon_1 \to \infty$.

5. Фазовый переход под действием сверхкороткого светового импульса

Рассмотрим теперь поведение системы на временах $t \ll \gamma_p^{-1}$ при облучении ее достаточно интенсивным световым импульсом, длительность которого много меньше всех характерных времен задачи. В этом случае релаксационным членом в уравнении (25) можно пренебречь. С учетом (30) уравнение (25) принимает вид

$$\ddot{\xi} = -\frac{\partial U}{\partial \xi}, \tag{37}$$

где

$$U(\xi) = \frac{2b\xi^2}{\pi m R^2}\Big[(1-2x)a_2\xi^2 - 2\big((1-2x)(a_0 - a_1\theta) - a_0 + a_1\theta_0\big)\Big]. \tag{38}$$

Решая уравнение (37) с начальными условиями (32), находим время фотоиндуцированного фазового перехода

$$\tau = \int\limits_0^{\xi_0} \frac{d\xi}{\sqrt{2\big(U(\xi_0 - U(\xi)\big)}}. \tag{39}$$

Вычисляя приближенно интеграл в (39), получаем

$$\tau = \frac{4}{\omega_0}\left(\frac{x}{x_c} - 1\right)^{-1/2}, \tag{40}$$

где

$$x_c = \frac{a_1(\theta_0-\theta)}{2\big(2a_0 - a_1(\theta_0+\theta)\big)} \tag{41}$$

— критическое значение среднего числа поглощаемых фотонов на каждый атом цепочки. Из (37), (38) следует, что при $x > 2x_c$ циклическая частота малых колебаний около положения равновесия $\xi = 0$ определяется приближенным соотношением

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{8b\big(2x(a_0 - a_1\theta) - a_1(\theta_0-\theta)\big)}{\pi m R^2}}. \tag{42}$$

Из (40) видно, что при $x \to x_c + 0$ имеем $\tau \to \infty$. Таким образом, фотоиндуцированный фазовый переход носит пороговый характер ($x > x_c$).

6. Численные оценки

Численные оценки проведем для квазиодномерного спин-пайерлсовского соединения калий-тетрацианхинодиметан, имеющего следующие численные значения параметров: критическая температура спин-пайерлсовского фазового перехода $T \cong 395\,\mathrm{K}$ [5,6,12]; масса магнитного иона $m \cong 4.04 \cdot 10^{-22}\,\mathrm{g}$ [12]; интеграл перекрытия $b \cong 1800\,\mathrm{K}$ [12], ширина запрещенной зоны спектра магнитных возбуждений $\Delta \sim 0.2\,\mathrm{eV}$ [12]; расстояния между магнитными ионами в низкотемпературной спин-пайерлсовской фазе $r_1 \cong 0.31\,\mathrm{nm}$, $r_2 \cong 0.35$ [15]; среднее число поглощенных фотонов на каждый атом цепочки $x \cong 0.095$ [6], время фононной релаксации $\gamma_p^{-1} \cong 5.7\,\mathrm{ps}$ [6]. Из (18), (3) следует, что параметр ξ_0 и эффективный радиус волновой функции R можно рассчитать по формулам

$$\xi_0 = \frac{\Delta}{4b}, \quad R = \frac{r_2 - r_1}{2\xi_0}. \tag{43}$$

Численные оценки (эксперимент [6] проведен при комнатной температуре $T \cong 295\,\mathrm{K}$) по формулам (43), (35), (40), (41), (42) дают соответственно

$$\xi_0 \cong 0.3, \quad R \cong 0.07\,\mathrm{mn}, \quad \nu = \frac{\omega}{2\pi} \cong 6.4 \cdot 10^{11}\,\mathrm{s}^{-1},$$

$$\tau \cong 0.5\,\mathrm{ps}, \quad x_c \cong 0.021, \quad \nu = \frac{\omega}{2\pi} \cong 5.5 \cdot 10^{11}\,\mathrm{s}^{-1}.$$

Полученные численные значения согласуются с имеющимися экспериментальными данными [6]: частота продольной оптической фононной моды $\nu \cong 20\,\mathrm{cm}^{-1} \cong$ $\cong 6 \cdot 10\,\mathrm{s}^{-1}$, время фотоиндуцированного фазового перехода $\tau \cong 0.4\,\mathrm{ps}$, частота колебаний параметра порядка после фазового перехода $\nu_0 \cong 20\,\mathrm{cm}^{-1} \cong 6 \cdot 10\,\mathrm{s}^{-1}$.

7. Заключение

Предложенная в настоящей работе модель позволяет объяснить экспериментальные данные [5,6] по нетепловому фотоиндуцированному плавлению низкотемпературной спин-пайерлсовской фазы в калитетрацианхиодиметане. Рассчитанные значения частоты продольной оптической фононной моды ν и времени фотоиндуцированного фазового перехода τ согласуются с экспериментальными данными.

Список литературы

[1] A. Dobry, D.C. Cabra, G.L. Rossini. Phys. Rev. B **75**, 045 122 (2007).
[2] А.И. Смирнов. УФН **170**, 692 (2000).
[3] М.Н. Попова. УФН **169**, 353 (1999).
[4] А.И. Буздин, Л.Н. Булаевский. УФН **131**, 495 (1980).
[5] H. Okamoto, K. Ikegami, T. Wakabayashi, Y. Ishige, J. Togo, H. Kishida, H. Matsuzaki. Phys. Rev. Lett. **96**, 037 405 (2006).
[6] K. Ikegami, K. Ono, J. Togo, T. Wakabayashi, Y. Ishige, H. Matsuzaki, H. Kishida, H. Okamoto. Phys. Rev. B **76**, 085 106 (2007).
[7] А.Л. Семенов. ЖЭТФ **116**, 2154 (1999).
[8] А.Л. Семенов. ЖЭТФ **131**, 77 (2007).
[9] A. Cavalleri, Th. Dekorsy, H.H. Chong, J.C. Kieffer, R.W. Schoenlein. http://www.arxiv.org/cond-mat/0403214; Phys. Rev. B **70**, 161 102 (R) (2004).
[10] А.Л. Семенов. ФТТ **47**, 2053 (2005).
[11] А.Л. Семенов. ФТТ **36**, 1974 (1994).
[12] Y. Lepine, A. Caille, V. Larochelle. Phys. Rev. B **18**, 3585 (1978).
[13] O. Yuan, Y. Zhang, H. Chen. Phys. Rev. B **64**, 012 414 (2001).
[14] Н.Н. Боголюбов, Н.Н. Боголюбов (мл.). Введение в квантовую статистическую маханику. Наука, М. (1984). С. 282.
[15] H. Terauchi. Phys. Rev. B **17**, 2446 (1978).