Письма в ЖЭТФ, том 28, вып. 10, стр. 656 – 660 *20 ноября 1978 г.*

ЭЛЕКТРОННЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В СОСТОЯНИИ ПАЙЕРЛСА - ФРЕЛИХА

С.А.Бразовский

Показано, что стационарными электронными возбуждениями в состоянии Пайерлса являются поляроны сильной связи с энергией в глубине запрещенной зоны, большой массой и аномальным зарядом. В рамках модели Фрелиха заряд любого автолокализованного состояния равен нулю. Найдено точное решение типа солитона с энергией в центре запрещенной зоны, нулевым зарядом и спином 1/2.

1. В настоящей работе мы покажем, что в одномерных диэлектриках пайерлсовского типа осуществляется специфически сильное взаимодействие возбужденных электронов с деформациями сверхструктуры. Для оптических возбуждений оно формирует псевдощель, независимо от наличия дальнего порядка в цепочке. Тепловые возбуждения являются глубокими автолокализованными состояниями с экранированным зарядом. Полученные результаты могут служить основой для понимания ряда характерных свойств многих квазиодномерных веществ: сильное размытие фундаментального края поглощения, так называемая "псевдощель" [1—3], значительное различие края подвижности $\vec{\Delta}$ [4] и оптического края Δ_o [3, 5], остаточная парамагнитная восприимчивость и др.

Рассмотрим систему электронов, взаимодействующих с фононами в одномерной металлической цепочке. Пусть при $T = 0$ система находится в состоянии со структурной деформацией Пайерлса [1,2, 6], характеризующимся параметром электронной щели $2\Delta_o$. Возбужденный электрон взаимодействует со слабыми искажениями сверхструктуры

$$\Delta(x, t) = [\Delta_o + \delta(x, t)]\exp\{i\phi(x, t)\}. \quad (1)$$

Вблизи края зоны имеем [8] электронный гамильтониан ($E \approx \Delta_o$)

$$\mathcal{H} = \psi\left[\frac{p^2}{2m} + \Delta_o + \delta + \frac{1}{2}\phi' + \frac{1}{2}\dot{\phi}\right]\psi \quad (2)$$

и энергию искажений

$$W_\phi + W_\delta = \int \frac{dx}{4\pi} v_F\left[\frac{\dot{\phi}^2}{u^2} + \phi'^2\right] + \int \frac{dx}{4\pi}\, \frac{v_F}{u^2}\, \frac{\dot{\delta}^2 + \omega_o^2\delta^2}{\Delta_o^2}, \quad (3)$$

где $m^* = \Delta_o / v_F^2$, $\omega_o / \Delta_o \sim u / v_F = (m/M)^{1/2}$, m — зонная масса электрона, M — масса волны зарядовой плотности (ВЗП). Типично $m/M \lesssim 10^{-2}$. Важным отличием состояния Пайерлса от аналогичных трехмерных систем, например, в металлах с совпадающими ферми-поверхностями электронов и дырок является замена в выражении (3) $dx \rightleftarrows (p_F^2/\pi)\, d^3r$. В результате эффекты электрон-фононного взаимодействия в трехмерном случае малы как $(\Delta_0/\epsilon_F)^2$, в двумерном – как (Δ_0/ϵ_F). В одномерном случае взаимодействие не мало, и имеется только параметр адиабатичности $(u/v_F)^2 << 1$ при $T < \omega_0$ и T/Δ_0 при $T > \omega_0$.

2. Электронные состояния, формирующие фундаментальный край поглощения $2\Delta_0$, определяются согласно принципу Франка – Кондона при фиксированной спонтанной конфигурации, решетки. В работе [7] было показано, что в этих случаях тепловые и квантовые флуктуации δ и ϕ можно рассматривать как случайный потенциал с распределением типа гауссового белого шума. В результате была получена оптическая плотность состояний с ассимптотикой в области щели вида.

$$n(\Delta_0 - \epsilon) \sim \epsilon^{1-\nu} \exp[-(\epsilon/\epsilon_1)^{\nu_1}], \qquad (4)$$

где $\nu_1 = 3/2$ и $\epsilon_1/\Delta \sim (u/v_F)^{2/3} (T < \omega_0)$. Мы видим, что $\epsilon_1/\omega_0 \sim (u/v_F)^{-1/3} >> 1$, что подтверждает корректность адиабатического приближения. Общий вывод состоит в том, что сильное размытие фундаментального края в диэлектрике Пайерлса представляет собой особо выраженное явление Урбаха [8] и не связано специально с отсутствием дальнего порядка в одномерной системе.

Возможность рассматривать квантовые флуктуации смещений адиабатически как случайный потенциал специфична для одномерных систем. В самом деле, аналогичный подход для d-мерной системы дал бы формулу типа (4) с обобщением ν_1, ϵ_1 на

$$\nu_d = 2 - d/2, \quad (\epsilon_d/\Delta_0)^{2-d/2} \sim (\Delta_0/\epsilon_F)^{d-1} (\omega_0/\Delta_0),$$

откуда

$$\epsilon_2/\omega_0 \sim \Delta_0/\epsilon_F, \quad \epsilon_3/\omega_0 \sim (\Delta_0/\epsilon_F)^4 (\omega_0/\Delta_0). \qquad (5)$$

Из (5) видно, что при $d = 3$ $\epsilon_3/\omega_0 << 1$, даже если отсутствует параметр малости статической электрон-решеточной связи, записанный в (5) как Δ_0/ϵ_F. Таким образом, условие адиабатичности выполняется при $d = 1$, нарушается при $d = 2$, а при $d = 3$ задача в области размытия края $\epsilon \sim \epsilon_3$ становится принципиально динамической (адиабатика всегда имеет место глубоко в хвосте Урбаха [8]).

3. Долгоживущий возбужденный электрон формирует статическое искажение решетки. Из уравнений (4), (5) видно, что мы имеем типичную поляронную задачу. Известно [9], что в одномерном случае автолокализованное состояние существует и при короткодействующем взаимодействии, как в (4), (5). Поскольку для покоящегося полярона динамический параметр u из задачи выпадает, то энергия связи $\epsilon_0 = \Delta_0 - \bar{\Delta} \sim \Delta_0$, т.е. мы сталкиваемся с проблемой глубокого уровня, выходящей за рамки приближения (4), (5). Во всяком случае, если квантовые эффекты от электронов заполненной зоны $E < \Delta_0$ не выталкивают поляронный уро-

вень в непрерывный спектр, можно утверждать, что размер полярона $\sim\xi_0 = v_F/\Delta_0$, масса $m_p \sim m^* M/m$, а константа связи, определяемая в теории полярона как $a^2 \sim \epsilon_0/\omega_0$, имеет порядок $a \sim (M/m)^{1/4} >> 1$.

В приближении (4), (5), а также при дираковском двухзонном обобщении (4) мы сталкиваемся с проблемой полного экранирования заряда. Экстремальное решение для (4), (5) дает

$$\phi'(x) = -\pi\psi^*(x)\,\psi(x)\,,\quad \phi(+\infty) - \phi(-\infty) = -\pi, \tag{6}$$

откуда по свойствам фазы [10] следует, что в деформированной ВЗП индуцируется заряд, полностью экранирующий заряд внесенного электрона. При движении полярона со скоростью $v < u$ $\phi(+\infty) - \phi(-\infty) = -\pi/(1 - v^2/u^2)$, т.е. появляется конечный полный заряд $e^*(v) = ev^2/(1 - v^2/u^2)$. Вопрос об экранировании может быть решен только точным исследованием.

Если имеются состояния с $e^* = e^*(0) \neq 0$, то интенсивность I_p их оптического возбуждения можно оценить интерполяцией распределения (4). Мы получаем

$$I_p \sim \exp\{-(\epsilon_0/\epsilon_1)^{3/2}\} = \exp\{-c\,v_F/u\},\quad c \sim 1\,. \tag{7}$$

Поскольку $v_F/u \approx 10$, то поляронные линии должны быть практически невидимы, что соответствует наблюдаемому различию Δ_0 и $\bar{\Delta}$. Аналогично (7) должна быть мала вероятность чисто электронного механизма для перехода полярона между цепочками. Переход полярона как целого будет зависеть от поперечной дисперсии фононных мод ϕ_n.

При конечной температуре T концентрация поляронов $n = (\sqrt{2m_p T/\pi})\exp(-\bar{\Delta}/T)$ достигает ξ_0^{-1} при $\sqrt{T/\Delta_0}\,\exp(-\bar{\Delta}/T) \sim v_F/u >> 1$, т.е. при $T = T^* < \bar{\Delta}$. При $T > T^*$ приближение изолированных поляронов нарушается и система переходит в плазменный режим.

Представленная в п.3 качественная картина может относиться к реальным системам, где существенно также и кулоновское взаимодействие электронов. Энергия корреляции должна препятствовать полному экранированию заряда.

4. Для модели Фрелиха возможна точная формулировка задачи. Всякое стационарное состояние системы с волновыми функциями

$$\bar{\psi}_\nu(x, t) = (\psi_\nu^+(y),\ \psi_\nu^-(y))\exp(-iE_\nu t)\,,\quad y = x - ut$$

и деформацией $\Delta(x, t) = \Delta(y)$ в адиабатическом пределе $u/v_F << 1$ описывается системой самосогласованных уравнений

$$i(v_F - v)\frac{d}{dy}\psi_\nu^+(y) + E_\nu\psi_\nu^+(y) - \Delta(y)\psi_\nu^-(y) = 0, \tag{8а}$$

$$i(v_F + v)\frac{d}{dy}\psi_\nu^-(y) - E_\nu\psi_\nu^-(y) + \Delta^*(y)\,\psi_\nu^+(y) = 0, \tag{8б}$$

$$\frac{v^2}{g^2\bar{\omega}^2}\ \frac{d^2}{dy^2}\Delta(y) + \frac{\Delta(y)}{g^2} + \sum_\nu \psi_\nu^+(y)\ \psi_\nu^{-*}(y) = 0\,. \tag{9}$$

Индекс ν нумерует как состояния непрерывного спектра $\nu = k$, так и автолокализованные состояния ν_0. Домножим (9) на $\Delta^*(y)$ и возьмем мнимую часть. Используя (8а, б), мы получим соотношения для плотностей

$$\rho_\pm = \sum_\nu \psi_\nu^\pm(y)\, \psi_\nu^\pm(y),$$

$$i\,[v_F \mp v]\,\frac{d\rho_\pm}{dy} = \frac{v^2}{g^2\bar{\omega}^2}\left[\Delta^*\frac{d^2\Delta}{dy^2} - \Delta\frac{d^2\Delta^*}{dy^2}\right]. \tag{10}$$

Положив $\Delta(y) = |\Delta(y)| \exp\{i\phi(y)\}$, мы получим, что неоднородная часть полной плотности $\delta\rho(y)$ всегда равна

$$\delta\rho = \delta\rho_+ + \delta\rho_- = \frac{1}{\pi}\,\frac{v^2/u^2}{1 - v^2/v_F^2}\left|\frac{\Delta(y)}{\Delta_0}\right|^2\frac{d\phi}{dy}. \tag{11}$$

Следовательно, как и в приближении (2), (3) заряд неподвижных поляронов $e^*(0) = 0$.

При $v = 0$ можно указать одно точное решение уравнений (8)—(9). Для него с точностью до фазы $\Delta(x) = \Delta_0 \mathrm{th}(x/\xi_0)$, $\xi_0 = v_F/\Delta_0$.

$\psi_\nu^\pm = (v_\nu \pm V_\nu)(1 \mp i)/2$ мы получаем из (8а, б) одно связанное состояние $\nu_0 = 0$:

$$E_0 = 0,\ V_0 = 0,\ v_0 = 1\Big/[\sqrt{2}\,\mathrm{ch}(x/\xi_0)] \tag{12}$$

и состояния непрерывного спектра $\nu = k$:

$$E_k = -\sqrt{\Delta_0^2 + k^2 v_F^2},\quad V_k = \frac{1}{\sqrt{2}}\,e^{iku},\quad v_k = \frac{-1}{\sqrt{2L}}\,\frac{kv_F + i\Delta(x)}{\sqrt{k^2 v_F^2 + \Delta_0^2}}\,e^{iky}. \tag{13}$$

Решения (12), (13) тождественно удовлетворяют условию (9) при однократном заполнении ν_0. Плотность энергии с точностью до $(v/u)^2$ равна

$$w(x) = \sum_\nu E_\nu \bar{\psi}_\nu^* \bar{\psi}_\nu + \frac{|\Delta|^2}{g^2} + \frac{v^2}{2g^2\bar{\omega}^2}\,\frac{d|\Delta|^2}{dy}. \tag{14}$$

Подставляя (12), (13) в (14), мы получим, что полная энергия $W_p = 0$, а масса $m_p = \Delta/\pi u^2$, $W_p = 0$ благодаря выигрышу энергии решетки. Итак, мы получили стационарное автолокализованное безактивационное $W_p = 0$ незаряженное $e^* = 0$ состояние системы. Оно проявляется через деформацию решетки $\sim \mathrm{th}(x/\xi_0)$ и локализованный спин 1/2. Это состояние существует без изменений и для случая наполовину заполненной зоны при учете процессов переброса. Следовательно, результат $e^* = 0$ не связан с эффектом Фрелиха. В системе цепочек с температурой упорядочения T_c скачок фазы щели релаксирует на расстояниях $R_c \sim T_c/v_F$. При этом для системы из противоположно заряженных нитей восстанавливается одноэлектронный заряд полярона. Мы получаем также $W_p \sim T_c$. Учет нулевых колебаний решетки даст вклад $W_p \sim \omega_0$.

Общими для реальных систем являются следующие выводы: $\Delta_o - \bar{\Delta} \sim \Delta_o$, край $\bar{\Delta}(W_p)$ оптически ненаблюдаем, масса $m_p \gg m^*$. Последнее приводит к тому, что металлический режим наступает уже при $T \ll \bar{\Delta}$.

Автор выражает признательность И.Е.Дзялошинскому и Э.И.Рашба за полезные обсуждения.

Институт теоретической физики
им. Л.Д.Ландау
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
18 октября 1978 г.

Литература

[1] H.R.Zeller, S.Strässler. Comm. on Solid State Phys., **BVII**, 17, 1975.

[2] Л.Н.Булаевский. УФН, **115**, 263, 1975.

[3] J.E.Eldridge. Solid State Comm., **19**, 607, 1976.

[4] K.Bechgaard, H.R.Pedersen, T.Guldbransen, C.S.Jacobson. Доклад на Междунар. конф. по квазиодномерным проводникам, Дубровник, 1978.

[5] C.S.Jacobson. Доклад на Междунар. конф. по квазиодномерным проводникам. Дубровник, 1978.

[6] J.-J.Andre, A.Bieber, F.Gantier. Ann. Phys. (France), 1, **145**, 1976.

[7] С.А.Бразовский, И.Е.Дзялошинский. ЖЭТФ, **71**, 2338, 1976.

[8] В.М.Агранович. Теория экситонов. М., изд. Наука, 1968, гл. IV, § 4.

[9] Э.И.Рашба. Оптика и спектроскопия, **2**, 88, 1957.

[10] T.M.Rice. Solid State Comm., **17**, 1055, 1975.