Письма в ЖЭТФ, том 20, вып. 2, стр. 84 – 87 *20 июля 1974 г.*

СВЯЗАННЫЕ СОСТОЯНИЯ С ЯН-ТЕЛЛЕРОВСКИМ ПРИМЕСНЫМ ЦЕНТРОМ

Б.Г.Вехтер, В.З.Полингер, Ю.Б.Розенфельд, Б.С.Цукерблат

Показано, что динамический эффект Яна – Теллера при слабом электрон-фононном взаимодействии приводит к появлению локальных или псевдолокальных (диэлектрических) мод в модели, в которой отсутствуют возбужденные электронные состояния.

Коган и Сурис [1] предсказали новый тип локальных колебаний (диэлектрических мод), возникающих при резонансе частот фононов с частотой электронного перехода в примесном центре. Общая теория таких связанных состояний при слабой связи ($\alpha << 1$) изложена в обзоре Левинсона и Рашба [2]. В работах [1, 3] не рассматриваются эффекты, связанные с вырождением электронных уровней, число связанных состояний при этом оказывается равным числу электронных возбужденных состояний центра. При наличии вырожденных уровней электроны примесного центра взаимодействуют с неполносимметричными колебаниями, активными в эффекте Яна – Теллера (ЭЯТ). Ниже будет показано, что это взаимодействие приводит к возникновению диэлектрических мод в модели, в которой отсутствуют возбужденные электронные состояния.

Предполагая электронный уровень вырожденным, введем матричный гамильтониан

$$\mathbf{H} = (H_e + H_p)\mathbf{1} + \mathbf{V}, \quad \mathbf{V} = \hbar\omega_\Gamma \sum_{i,\gamma} a_i \, \mathbf{0}_{\Gamma\gamma} q_{i\Gamma\gamma} \qquad (1)$$

H_e и H_p – электронный и фононный гамильтонианы соответственно; $\mathbf{1}$ – единичная матрица на базисе электронных функций вырожденного терма. Зона ян-теллеровских мод, нумеруемых индексом i, предполагается, как и в [2], бесконечно узкой с частотой ω_Γ, $q_{i\Gamma\gamma}$ – нормальные координаты (Γ – представление, γ – строка), $\mathbf{0}_{\Gamma\gamma}$ – матрицы взаимодействия, a_i – безразмерные константы связи. Совершая поворот в пространстве колебательных координат $q_{i\Gamma\gamma}$, можно исключить взаимодействие со всеми модами, кроме единственной $q_{\Gamma\gamma} = (1/\alpha) \sum_i a_i \times$

$\times q_{i\Gamma\gamma}$, где $a^2 = \sum_i a_i^2$. Тогда оператор электронно-колебательного взаимодействия, принимает вид

$$V = \hbar\omega_\Gamma a \sum_\gamma \theta_{\Gamma\gamma} q_{\Gamma\gamma}. \qquad (2)$$

Для орбитального дублета E кубических и тригональных центров имеем:

$$V = \hbar\omega_E a (q_u \vec{\sigma}_x + q_v \vec{\sigma}_y), \qquad (3)$$

где u и v строчные индексы активного в ЭЯТ E-колебания, $\vec{\sigma}_x$, $\vec{\sigma}_y$ – матрицы Паули в базисе $u_\pm$ [4]. Подвергая гамильтониан (1) унитарному преобразованию, исключающему линейные по a члены, находим с точностью до членов $\sim a^2$:

$$V^{(2)} = -a^2\hbar\omega_E [1 + (1/2)\vec{\sigma}_z (q_v p_u - q_u p_v)], \qquad (4)$$

где $p_{u(v)}$ – импульсы. Преобразование

$$Q_1 = (1/\sqrt{2})(p_u + q_v), \qquad Q_2 = (1/\sqrt{2})(p_v + q_u), \qquad (5)$$

$$P_1 = (1/\sqrt{2})(p_u - q_v), \qquad P_2 = (1/\sqrt{2})(p_v - q_u)$$

приводит (1) к виду

$$H = (H_e + H_p^*) 1 + (\hbar\omega_E/2) [(1 - a^2\vec{\sigma}_z)(Q_1^2 + P_1^2) + (1 + a^2\vec{\sigma}_z) \times$$
$$\times (Q_2^2 + P_2^2)], \qquad (6)$$

где H_p^* – гамильтониан свободных фононов, в котором отсутствует "взаимодействующая" мода. Гамильтониан (6) диагонален. Оператор H_p^* дает исходную зону колебаний. Из члена (6) в квадратных скобках непосредственно видно, что ян-теллеровское взаимодействие отщепляет вверх и вниз от зоны две двукратно вырожденные диэлектрические моды с частотами $\omega_\pm = \omega_E(1 \pm a^2)$.

Интересно проследить за изменением спектра при понижении симметрии кристалла (например, в условиях одноосной деформации). При этом электронный терм и двукратно вырожденная фононная зона расщепляются, и при некоторых значениях внешнего поля одна из отщепившихся колебательных зон попадает в резонанс с энергией электронного возбуждения. Возникающие при этом в первом порядке по a диэлектрические моды получены Коганом и Сурисом [1]. При этом, однако, во втором порядке по a возникают также и нерезонансные связанные состояния [2] благодаря взаимодействию расщепленных электронных состояний с другой (нерезонансной) зоной фононов.

Отделение эффективной моды $q_{\Gamma\gamma}$, взаимодействующей с электронами примесного центра, может быть произведено в отсутствии дисперсии при любой константе связи a. Получающийся при этом гамиль-

тониан с взаимодействием (3) исследован как аналитически в предельных случаях слабой и сильной связи [4, 5], так и численно при произвольных значениях a [6]. Энергетический спектр представляет собой неэквидистантный набор вибронных уровней, которые следует отождествить со связанными состояниями примесного центра с фононами.

Когда ширина колебательной зоны дисперсии не является малой, выделение эффективной моды $q_{\Gamma\gamma}$ с помощью поворота в пространстве нормальных координат $q_{\vec{\kappa}}$ ($\vec{\kappa}$ – волновой вектор) невозможно. Гамильтониан взаимодействия с точностью до членов $\sim a^2$ имеет вид:

$$V^{(2)} = -a^2 \{ 1 \sum_{\vec{\kappa}} a^2_{\vec{\kappa}}(E\gamma)\hbar\omega_{\vec{\kappa}} + (1/2)\vec{\sigma}_z \sum_{\vec{\kappa},\vec{\kappa}'} \hbar\omega_{\vec{\kappa}'} p_{\vec{\kappa}} q_{\vec{\kappa}'} \times$$

$$\times [a_{\vec{\kappa}}(Eu) a_{\vec{\kappa}'}(Ev) - a_{\vec{\kappa}}(Ev) a_{\vec{\kappa}'}(Eu)] \}, \qquad (7)$$

где $a_{\vec{\kappa}}(E\gamma)$ – коэффициенты разложения симметризованных смещений ядер E-типа по нормальным модам $q_{\vec{\kappa}}$ кристалла. Запаздывающая функция Грина $A_{\vec{\kappa}\vec{\kappa}'}(t) = \langle\langle p_{\vec{\kappa}}(t) | p_{\vec{\kappa}'}(0) \rangle\rangle$ с гамильтонианом взаимодействия (7) может быть найдена точно. Локальные и псевдолокальные состояния определяются из экстремумов спектральной плотности $g(\omega) = (1/\pi)\,\mathrm{Im}\,\mathrm{Sp}\,A(\omega)$. Соответствующее уравнение имеет вид:

$$4\omega^2 (a^2/\hbar^2) \{ [\mathrm{Re} f(\omega)]^2 - [\mathrm{Im} f(\omega)]^2 \} = 1, \qquad (8)$$

где

$$f(\omega) = \sum_{\kappa} \frac{a^2_{\vec{\kappa}}(E\gamma)\omega_{\vec{\kappa}}}{(\omega^2_{\vec{\kappa}} - \omega^2 - i\epsilon)_{\epsilon \to +0}} . \qquad (9)$$

Если корни уравнения (8) попадают в разрешенную зону фононных частот, возможно появление псевдолокальных состояний примесного центра и фонона.

Анализ, аналогичный приведенному Коганом и Сурисом [1], приводит к следующему критерию появления локальных колебаний:

$$[2\omega_L \mathrm{Re} f(\omega_L)]^{-1} < a^2, \qquad (10)$$

где ω_L – граничная частота зоны колебаний. В частности, при дебаевском законе дисперсии акустических колебаний всегда появляется локальная мода с частотой

$$\tilde{\omega}_L = \omega_L + (1/2)\,\omega_L \exp(-Q^2/a^2), \qquad (11)$$

где константа Q выражается через упругие модули кристалла.

Поступила в редакцию
12 апреля 1974 г.
После переработки
20 мая 1974 г.

Институт химии
Академии наук Молдавской ССР

Литература

[1] Ш.М.Коган, Р.А.Сурис. ЖЭТФ, **50**, 1279, 1966.

[2] И.Б.Левинсон, Э.И.Рашба. УФН, **3**, 683, 1973.

[3] Э.И.Рашба. Письма в ЖЭТФ, **15**, 577, 1972.

[4] W.Moffitt, W.Thorson. Phys. Rev., **108**, 1251, 1957.

[5] M.C.M.OBrien. Proc. Roy. Soc., **A281**, 323, 1964.

[6] H.C.Longuet-Higgins, U.Öpik, M.H.L.Pryce, H.Sack. Proc. Roy. Soc., **A244**, 1, 1958.