

Г. В. ИОНОВА, С. П. ИОНОВ

ПО ПОВОДУ КООПЕРАТИВНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В КВАЗИОДНОМЕРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

(Представлено академиком В. И. Спицыным 12 VI 1972)

В настоящее время уделяется большое внимание свойствам кристаллов, которые определяются неустойчивостью к флуктуациям различного типа (флуктуации плотности электронов и плотности спинов; флуктуации, нарушающие периодичность структуры). В общем случае решение задачи крайне сложно (¹).

Мы рассмотрим роль флуктуаций в частном случае для сильно анизотропного кристалла, построенного из линейных слабовзаимодействующих цепочек $(A-B)_N$, в которых центры В имеют два эквивалентных положения α и β по линии цепочки и переходят из одного положения в другое по туннельному механизму, а центры А совершают малые гармонические колебания в одной потенциальной яме. Центры А и В — это отдельные атомы, ионы, радикалы или молекулы.

В такой цепочке могут реализоваться два варианта упорядоченного состояния: 1) $\dots A - B^z - A - B^z - A \dots$, 2) $\dots A - B^\beta - A - B^\alpha - A - B^\beta - A \dots$. Во втором варианте, в отличие от первого, происходит удвоение элементарной ячейки по сравнению с исходной цепочкой. Показано (²), что в приближении молекулярного поля учет энергии взаимодействия γ между колебаниями центров А и туннельным движением центров В приводит к перенормировке энергии взаимодействия J между центрами В и увеличивает температуру фазового перехода $T_n \sim J + \gamma$ в упорядоченное состояние первого типа. Для упорядоченного состояния второго типа следует ждать обратного эффекта — учет фононов приведет к понижению $T_n \sim J - \gamma$. Этот результат получен без учета флуктуаций. В области, близкой к T_n ($T > T_n$), возникают возбужденные поляризованные состояния. Если такие возбуждения связаны с другой системой возбуждений, какими являются фононы решетки А, то между поляризованными состояниями может возникнуть притяжение.

1. Запишем гамильтониан линейной цепочки $(AB)_N$ в виде суммы

$$H = H_1 + H_2 + H_{12}, \quad (1)$$

где H_1 относится к системе $(B)_N$, H_2 — к системе $(A)_N$, а H_{12} — к их взаимодействию. Введем волновые функции $\varphi_i^\alpha(x)$ и $\varphi_i^\beta(x)$, соответствующие локализованным состояниям B_i в двух эквивалентных положениях α и β . Волновую функцию i -й частицы запишем в виде линейной комбинации $\psi_i = \alpha_i \varphi_i^\alpha + \beta_i \varphi_i^\beta$, где

$$\alpha_i^2 + \beta_i^2 = 1. \quad (2)$$

Вблизи T_n неполяризованное состояние будем считать «основным». Основному состоянию i -й частицы ψ_i^0 соответствует равенство коэффициентов $\alpha = \beta = 2^{-1/2}$. Поляризованному состоянию, которое может возникнуть в результате флуктуаций, сопоставим волновую функцию ψ_i^f : $\psi_i^f = \alpha_i^f \varphi_i^\alpha + \beta_i^f \varphi_i^\beta$. Двум состояниям i -й частицы ψ_i^0 и ψ_i^f припишем оператор спина $\hat{S}$ ($S = 1/2$).

Квазиспиновая модель состоит в сопоставлении состоянию ψ_i^0 собственного значения оператора спина $S_z = +1/2$ и состоянию $\psi_i^f - S_z = -1/2$. Будем операторы рождения и уничтожения спиновых состояний $S_z = -1/2 - c_{0i}^+, c_{0i}$ и $S_z = -1/2 - c_{fi}^+, c_{fi}$. Эти операторы подчиняются коммутационным соотношениям Паули.

Поскольку концентрация возбужденных состояний мала, гамильтониан H_1 в приближении взаимодействия ближайших соседей запишется как

$$H_1 = (D + \varepsilon) \sum_i a_{if}^+ a_{if} + M \sum_{i=1}^{N-1} (a_{if}^+ a_{(i+1)f} + a_{(i+1)f}^+ a_{if}) + \\ + M (a_{if}^+ a_{Nf} + a_{Nf}^+ a_{if}), \quad (3)$$

где $a_{if} = c_{i0}^+ c_{if}$, $a_{if}^+ = c_{if}^+ c_{i0}$; $M = 1/4 \langle (\varphi_i^a + \varphi_i^b) (\alpha_{(i+1)}^f \varphi_{i+1}^a + \beta_{(i+1)}^f \varphi_{(i+1)}^b) | V(x_i, x_{i+1}) | (\varphi_{(i+1)}^a + \varphi_{(i+1)}^b) (\alpha_i^f \varphi_i^a + \beta_i^f \varphi_i^b) \rangle$ характеризует передачу поляризации с одного центра на соседний; ε — энергия возбуждения изолированного центра в поляризованное состояние; D — разность энергий взаимодействия поляризованного и неполяризованного В-центра с соседними ⁽³⁾.

Оператор энергии колебаний центров А запишем в виде $H_2 = w \sum_{j=1}^N b_j^+ b_j$, где w — частота продольных оптических фононов, b_j^+ и b_j — операторы рождения и уничтожения бозонов. Оператор энергии взаимодействия между соседними i -м и j -м центрами запишем как

$$H_{12} = - \sum_i \langle a_{if}^+ \psi_i^* \sum_i \delta X_j \nabla v(x_i - X_j^0) a_{if} \psi_i \rangle = -V \sum_i \sum_j \delta X_j m_i^+ m_i, \quad (4)$$

где суммирование по i выполняется по центрам В, а по j — по центрам А, δX_j — отклонение А _{j} -центра от его равновесного положения X_j^0 ;

$$m_i^+ = (-1)^{\sigma_i} a_{if}^+, \quad m = (-1)^{\sigma_i} a_{if}, \quad \sigma_i = \sum_{l=1}^{i-1} a_l^+ a_l = \sum_{l=1}^{i-1} m_l^+ m_l.$$

Полный гамильтониан системы перепишем в виде

$$H = (D + \varepsilon + v) \sum_i m_i^+ m_i + M \sum_{i=1}^{N-1} (m_i^+ m_{i+1} + m_{i+1}^+ m_i) - \\ - (-1)^{\sigma_N} M (m_1^+ m_N + m_N^+ m_1) - V \sum_i \sum_j \delta X_j m_i^+ m_i, \quad (5)$$

где $v = 1/2 \langle (\alpha_i^f \varphi_i^a + \beta_i^f \varphi_i^b) v(x_i - X_j^0) (\alpha_i^f \varphi_i^a + \beta_i^f \varphi_i^b) \rangle$ и $\sigma = \sum_{i=1}^N a_i^+ a_i$.

Запишем гамильтониан (5) в импульсном представлении ⁽⁴⁾

$$H = w \sum_q b_q^+ b_q + \sum_k \varepsilon_k a_k^+ a_k - \\ - (V/2MwN) \sum_{kq} V(q, l) (a_k^+ a_{k+q} b_q + a_{k+q}^+ a_k b_q^+), \quad (6)$$

где l — расстояние между i -м и j -м центрами, M — масса центра А.

Для диагонализации гамильтониана воспользуемся преобразованием Фрелиха. Преобразованный гамильтониан примет вид ⁽⁴⁾

$$H' = \sum_k \varepsilon_k a_k^+ a_k + w \sum_q \left(1 + \frac{V^2 V^2(q, l)}{2wMN} \sum_k \frac{(a_k^+ a_k - a_{k-q}^+ a_{k-q})}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k-q} - w} \right) \times \\ \times b_q^+ b_q + \frac{V^2}{2MN} \sum_{k, k', q} \frac{V^2(q, l)}{(\varepsilon_k - \varepsilon_{k-q})^2 - w^2} a_k^+ a_{k-q} a_{k'-q}^+ a_{k'}. \quad (7)$$

Последний член в (7), соответствующий взаимодействию поляризованных состояний с фононами, имеет разный знак в зависимости от соотношения $(\varepsilon_{h-q} - \varepsilon_h)$ и ω .

Если $\omega > |\varepsilon_{h-q} - \varepsilon_h|$, то полученный результат представляет интерес для систем с низкой T_n (область криогенных температур), когда $J + \gamma$ (упорядоченное состояние первого типа) или $J - \gamma$ (второй тип) мало по сравнению с γ' — поправкой за счет взаимодействия флуктуаций с фононами. В последнем случае J и γ могут компенсировать друг друга и температура T_n будет определяться величиной γ' . Такой эффект можно ожидать в структурах некоторых неорганических комплексов типа $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2][\text{Ph}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ (порядок второго типа) или $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{F}$ (порядок первого типа), где под В следует понимать мостиковые атомы Cl в первом случае и атомы F во втором ⁽⁵⁾.

Отметим, что описанный подход можно распространить и на системы, когда туннелирующей частицей является электрон ⁽⁶⁾. В этом случае роль γ' возрастает.

Институт новых химических проблем
Академии наук СССР
Черноголовка Моск. обл.

Поступило
24 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Г. Вакс, Вопросы теории фазовых превращений и спектров возбуждений в системах многих тел, Докторская диссертация, Л., 1967. ² И. В. Стасюк, Р. Р. Левицкий, Укр. физ. журн., 15, 3, 465 (1970). ³ В. М. Агранович, Теория экситонов, «Наука», 1968, стр. 53. ⁴ A. S. Witkowski, Acta Phys. Polonica, 31, 13 (1967). ⁵ С. П. Ионов, Г. В. Ионова, ЖФХ, 36, 4 (1972). ⁶ С. П. Ионов, Г. В. Ионова и др., Письма ЖЭТФ, 12, 544 (1970).