

ОБ АНАЛИТИЧЕСКИХ РЕШЕНИЯХ ГАМИЛЬТОНИАНА ЭКСИТОНА ФРЕНКЕЛЯ ДЛЯ РЕШЕТКИ ПРАВИЛЬНОГО ПОЛИЭДРИЧЕСКОГО КЛАСТЕРА

В.В.Роткин¹⁾, С.Ф.Харлапенко

*Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе РАН
194021 Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 26 августа 1998 г.

Рассмотрен кулоновский гамильтониан экситона малого радиуса, заданный на кластере, атомы которого расположены в узлах групповой решетки. Методами гармонического анализа решеточного гамильтониана спектр экситонов Френкеля может быть получен аналитически для определенных мод. В качестве примера приводится углеродный кластер C_{60} икосаэдрической симметрии.

PACS: 31.15.Nz, 31.25.Jf, 71.35.Aa

Данная работа представляет метод расчета спектра экситонов малого радиуса (экситонов Френкеля [1]) в атомных кластерах, атомы которых расположены в узлах некоторой двумерной групповой решетки. Актуальность данной проблемы обусловлена, с одной стороны, последними успехами синтеза различных неметаллических кластеров из углерода, кремния, нитридов и других материалов, с другой стороны, исследование физических свойств этих квантовых объектов требует теории, выходящей за рамки одноэлектронного приближения. Различные теоретические оценки, выполненные, в основном, в рамках модели Хаббарда, так же как и ряд экспериментальных данных, полученных для наиболее интенсивно исследованного кластера C_{60} , свидетельствуют о необходимости учета кулоновского взаимодействия между электронами кластера. Адекватный учет взаимодействия пока представляет собой нерешенную задачу.

Квантоворазмерные эффекты проявляются в большинстве неметаллических кластеров в том, что существует энергетическая щель между заполненными и пустыми дискретными кластерными уровнями и оптически разрешенные переходы осуществляются с возбуждением через щель электронно-дырочной пары, имеющей дипольный момент. Одним из важных проявлений кулоновского взаимодействия носителей является перенормировка частоты такого перехода за счет связывания носителей в экситон. Отметим, что структура кластеров такова, что движение носителей на замкнутой искривленной поверхности является квазидвумерным [2]. В зависимости от соотношения кинетической энергии носителей и энергии кулоновского взаимодействия различные теоретические модели используются для описания экситона. Если электронно-дырочная пара сильно локализована на узле решетки (то есть кинетическая энергия мала), образуется экситон Френкеля [3] в отличие от более привычной для объемных полупроводниковых материалов ситуации, когда кулоновское взаимодействие сильно ослаблено за счет диэлектрического экранирования и возникает экситон большого радиуса [4] (экситон Ванье – Мотта). В кластерах кинетическая энергия носителей может быть невелика за счет низкой двумерной концентрации

¹⁾ e-mail: rotkin@theory.ioffe.rssi.ru

электронов на поверхности кластера, а кулоновская энергия фиксирована, так как расстояние между носителями не превышает размера кластера; таким образом может реализоваться условие существования *экситона малого радиуса*. В работе изложен метод диагонализации гамильтониана экситона Френкеля на групповой решетке различной структуры кластеров полупроводниковых материалов. Как уже было отмечено, экспериментальные данные существуют для фуллерена C_{60} , поэтому этот икосаэдрический углеродный кластер будет рассмотрен в качестве иллюстративного примера (см. также [5, 6]). Конечная групповая решетка определяется как решетка, каждый узел которой может быть получен из некоторого исходного определенным поворотом из заранее заданной точечной группы [7]. Начальному узлу естественно приписать тождественный элемент группы e . В случае C_{60} эти повороты самосовмещают усеченный икосаэдр (детали могут быть найдены в [4–6]). Все узлы групповой решетки эквивалентны и имеют z связей с ближайшими соседями. Число z определяется числом образующих элементов группы.

Будем исходить из условия сильной локализации электронов на узлах, так что в возбужденном состоянии атом сохраняет свою нейтральность. Мы считаем энергию возбуждения малой по сравнению с атомной, что позволяет рассматривать переходы только между ближайшими уровнями. Прежде всего нам интересен оптический переход, связанный с изменением четности волновой функции электрона, а именно, $s \rightarrow p$. Кулоновское взаимодействие возбужденных атомов определяется, в первом неисчезающем порядке [3], диполь-дипольным членом (напомним, что возбуждение сохраняет электронейтральность атома):

$$V = \frac{1}{2} \sum_{g, g'}' \frac{1}{r^3(g, g')} [\mathbf{P}_g \cdot \mathbf{P}_{g'} - 3(\mathbf{P}_g \cdot \mathbf{e}(g, g'))(\mathbf{P}_{g'} \cdot \mathbf{e}(g, g'))], \quad (1)$$

где \mathbf{P}_g и $\mathbf{P}_{g'}$ – дипольные моменты узлов g и g' ; $\mathbf{r}(g, g')$ – расстояние между узлами и $\mathbf{e}(g, g') = \mathbf{r}(g, g')/|\mathbf{r}(g, g')|$, а штрих у суммы обозначает суммирование по $g \neq g'$. В представлении вторичного квантования можно записать энергию через операторы рождения и уничтожения дипольных возбуждений на узлах. Необходимо помнить, что в рассматриваемом нами случае возбуждения с s на p уровень у волновой функции электрона есть 3 компоненты, а волновая функция электронно-дырочного возбуждения, имеющая 3 взаимно перпендикулярных направления поляризации, есть полярный вектор. Вследствие этого компоненты операторов рождения и уничтожения возбуждения записываются в виде $\mathbf{p}_i^\dagger(g) = a_i^\dagger(g) d^\dagger(g)$, где $a_i^\dagger(g)$ и $d^\dagger(g)$ – операторы рождения электрона и дырки на узле g . Кулоновская часть оператора гамильтониана имеет вид

$$\hat{V} = \frac{1}{2} \sum_{g, g'}' \frac{1}{r^3(g, g')} \mathbf{p}^\dagger(g) \cdot \hat{\tau}(g, g') \cdot \mathbf{p}(g'), \quad (2)$$

где угловая часть оператора диполь-дипольного взаимодействия, $\hat{\tau}(g, g')$, зависит только от направлений на взаимодействующие атомы, расположенные в узлах g и g' , не зависит от расстояния между узлами и представляется бесследовым антисимметричным тензором второго ранга:

$$\tau(g, g')_{ij} = \delta_{ij} - 3\mathbf{e}(g, g')_i \mathbf{e}(g, g')_j, \quad (3)$$

где δ_{ij} – символ Кронекера. Зависимость выражения (2) от расстояния вынесена отдельно в множитель $r^{-3}(g, g')$.

Нами уже было сделано предположение о сильной локализации возбуждения, поэтому естественно учитывать взаимодействие только ближайших соседей. Узлы, соседние к выбранному, удобно характеризовать соответствующими поворотами из группы решетки. Обозначим соседей узла g посредством βg , где β – один из z групповых операторов; из групповых свойств следует, что для всех узлов этот набор одинаков (в случае C_{60} – это три поворота $\{C_5, C_5^{-1}, C_2\}$ [8]). Для исследования суммы (2) удобно перейти от лабораторной системы координат, связанной с базисным узлом e , определенным выше, к локальным системам координат (ЛСК), связанным с произвольным узлом. Это позволит упростить выражение, выделив в операторе τ инвариантную относительно групповых поворотов часть. Для конкретного примера решетки икосаэдрического кластера C_{60} ЛСК удобно ввести следующим образом [9] (см. рисунок): ось z направить из узла радиально наружу кластера, ось y – в плоскости, проходящей через ось z и ребро, связывающее два шестиугольника, а ось x задать произведением $y \times z$. При таком выборе переход из ЛСК узла кластера g в ЛСК узла g' происходит, очевидно, при повороте $\hat{D}^{(T)}(g' g^{-1})$, переводящем первый узел во второй. Обозначим поворот лабораторной системы координат в ЛСК узла g через $\hat{D}^{(T)}(g^{-1})$. Тогда оператор рождения диполя на узле g , заданный в связанной с ним ЛСК, равен $\mathbf{p}_g^\dagger = D_{ij}^{(T)}(g^{-1}) \mathbf{p}_j^\dagger(g)$.

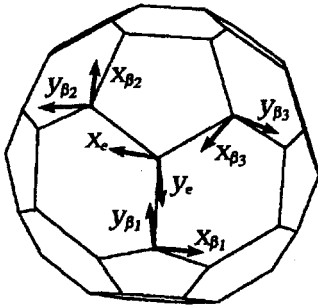


Схема построения локальных систем координат для кластера C_{60} . Показаны локальные оси $x(g)$ и $y(g)$ для базисного узла $g = e$ и трех ближайших соседей $g' = \beta_i$. Оси z в каждом узле направлены радиально

Кулоновская часть гамильтониана в ЛСК приобретает вид (мы временно опускаем индексы, соответствующие поляризации возбуждения)

$$V = \frac{1}{2} \sum_{g, \beta} \frac{1}{r_\beta^3} \mathbf{p}_g^\dagger [\hat{D}^{(T)}(g^{-1})]^\dagger \hat{\tau}(g, \beta g) \hat{D}^{(T)}([\beta g]^{-1}) \mathbf{p}_{\beta g} = \frac{1}{2} \sum_{g, \beta} \frac{1}{r_\beta^3} \mathbf{p}_g^\dagger \hat{\tau}_\beta \mathbf{p}_{\beta g}. \quad (4)$$

Мы сохраняем для общности различие в длинах связи, r_β , для ближайших соседей. Видно, что $\hat{\tau}_\beta$ – оператор, зависящий только от задающего пару соседей поворота β , а не от конкретного положения пары узлов на кластере. Следовательно, выражение (4) можно привести к максимально компактному виду гармоническим разложением по группе (см. ниже).

В явном виде компоненты матрицы τ_β :

$$\begin{aligned} \tau_{\beta, ij} &= [D^{(T)}(\beta^{-1}) - 3(D^{(T)}(g) \mathbf{e}_{g, \beta_g}) \otimes (D^{(T)}(\beta g) \mathbf{e}_{g, \beta_g})]_{ij} = \\ &= D^{(T)}(\beta^{-1})_{ij} - 3 \frac{(D^{(T)}(e)_{i3} - D^{(T)}(\beta^{-1})_{i3})(D^{(T)}(\beta^{-1})_{3j} - D^{(T)}(e)_{3j})}{|D^{(T)}(e)_{i3} - D^{(T)}(\beta^{-1})_{i3}|^2}, \end{aligned} \quad (5)$$

где через $D^{(T)}(e)$ обозначен тождественный поворот. Нахождение собственных состояний гамильтониана (4) связано с решением секулярного уравнения порядка $3N$, где N – число атомов кластера (для C_{60} порядка $3 \times 60 = 180$), что усложняет получение аналитического ответа.

В дальнейшем ходе решения используем свойства симметрии гамильтониана и перейдем в формуле (4) от суммы по узлам решетки к сумме по неприводимым представлениям (НП) этой группы. Для этого разложим компоненты оператора рождения дипольного возбуждения $p_{g_i}^\dagger$ по всем НП, содержащимся в регулярном представлении группы. Ниже, если не указано явно, по повторяющимся индексам подразумевается суммирование:

$$p_i^\dagger(g) = a_i^\dagger(g) d_i^\dagger(g) = D^{*(\alpha_1)}_{n_1 m_1}(g) a_{i; n_1 m_1}^{\dagger(\alpha_1)} D^{*(\alpha_2)}_{n_2 m_2}(g) a_{n_2 m_2}^{\dagger(\alpha_2)}, \quad (6)$$

где $D_{ij}^{(\alpha)}(g)$ – матрицы Вигнера для НП α и элемента группы g , а операторы рождения в правой части равенства создают электрон (дырку) в состоянии симметрии НП α . Переходя к связанному базису для оператора рождения электронно-дырочного возбуждения и преобразуя произведение матриц Вигнера, получаем

$$p_i^\dagger(g) = C_{n_1 m_1, n_2 m_2, k_1, k_2}^{\alpha_1, \alpha_2, \gamma} a_{i; n_1 m_1}^{\dagger(\alpha_1)} a_{n_2 m_2}^{\dagger(\alpha_2)} D_{k_1 k_2}^{*(\gamma)}(g) = D_{k_1 k_2}^{*(\gamma)}(g) p_{i; k_1 k_2}^{\dagger(\gamma)}, \quad (7)$$

где $p_{i; k_1 k_2}^{\dagger(\gamma)}$ – по определению оператор рождения экситона в НП γ , а $C_{n_1 m_1, n_2 m_2, k_1, k_2}^{\alpha_1, \alpha_2, \gamma}$ – коэффициенты Клебша – Гордана для пересвязывания соответствующих представлений [10]. Подставляя экситонные операторы рождения и уничтожения (7) в кулоновский гамильтониан (4), разлагая оператор поворота $\hat{D}^{(\gamma)}(\beta g)$ на произведение соответствующих операторов поворота для β и g и суммируя по групповой решетке с использованием соотношений ортогональности для унитарных преобразований, получаем конечный вид кулоновского гамильтониана:

$$H_0 + V = H_0 + \frac{1}{2} \sum_{\beta} \frac{1}{r_{\beta}^3} \sum_{\gamma} p_{i; k, n}^{\dagger(\gamma)} \tau_{\beta ij} D_{mk}^{(\gamma)}(\beta) p_{j; m, n}^{(\gamma)}. \quad (8)$$

Видно, что матрица дипольного взаимодействия в этом выражении представляет собой прямое произведение оператора $\hat{\tau}_{\beta}$, зависящего только от задающего пару взаимодействующих диполей группового элемента β , и матрицы вращения этого элемента, заданной в одном из НП. Таким образом, мы перешли от необходимости решать секулярное уравнение размерности $3N$ к набору идентичных уравнений размерностей, равных $3n$, где n – размерность соответствующего НП, то есть 3, 9, 12 и 15 для C_{60} , что и позволило найти аналитические решения для некоторых мод системы [5, 6]. Важной особенностью нашего метода является возможность симметричного анализа искомых двухчастичных возбуждений, поскольку вид соответствующего НП однозначно определяет возможность построения ненулевого матричного элемента между этим возбужденным и основным (полносимметричным) состоянием кластера для любого потенциала возмущения. Это позволяет решать задачу только для интересующих нас мод, например, для пяти дипольно-активных мод T_{1u} в случае C_{60} [5].

Нами изложен метод последовательного расчета спектра кулоновского гамильтониана, заданного на решетке правильного полиэдрического кластера, группа симметрии решетки которого позволяет использовать метод гармонического анализа матрицы кулоновского взаимодействия и перейти от начального координатного представления к пространству неприводимых представлений данной групповой решетки.

Диагонализация полученного в приближении экситона Френкеля гамильтониана на пространстве электронно-дырочных возбуждений позволяет произвести классификацию состояний по симметрии, а также дает спектр и волновые функции двухчастичных мод системы, в которой кулоновская энергия много больше кинетической энергии носителей.

Авторы благодарны Е.Л.Ивченко за обсуждение, стимулировавшее данную работу, И.Ю.Соловьеву за полезные замечания. Работа была частично поддержана грантом # 96-02-17926 Российского фонда фундаментальных исследований и грантом # 98062 Программы "Фуллерены и атомные кластеры".

-
1. Ya.I.Frenkel, Phys. Rev. **37**, 17, 1276 (1931).
 2. В.В.Роткин, Р.А.Сулис, ФТТ **36**, 3569 (1994). V.V.Rotkin and R.A.Suris, Mol. Mat. **5**, 87 (1994).
 3. В.М.Агранович, Теория экситонов, М.: Наука, 1968.
 4. Дж.Займан, Принципы теории твердого тела, М.: Мир 1974.
 5. S.F.Harlapenko and S.V.Rotkin, Proc. Symp. on Rec. Adv. in Chemistry and Physics of Fullerenes and Rel. Mat., Eds. K.M.Kadish and R.S.Ruoff, Pennington, NJ, PV 98-8, 1998, p.113.
 6. S.F.Harlapenko and S.V.Rotkin, Carbon (accepted) 1998.
 7. M.Rasetti and R.Zecchina, Physica **A199**, 539 (1993).
 8. S.Samuel, Intern. J. of Modern Physics **B7**, 3877 (1993).
 9. R.Friedberg, T.D.Lee, and H.C.Rep, Phys. Rev. **B46**, 14150 (1992).
 10. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц, Квантовая механика: нерелятивистская теория, М.: Наука, 1989.