Симметрия и анизотропный оптический спектр экситонов с переносом заряда в модели CuO_2-плоскости

© В.И. Черепанов, Е.Н. Кондрашов, А.С. Москвин

Уральский государственный университет,
620083 Екатеринбург, Россия

(Поступила в Редакцию 15 июля 1999 г.
В окончательной редакции 24 ноября 1999 г.)

Предложен способ теоретико-групповой классификации экситонных состояний с переносом заряда от одной элементарной ячейки в соседние для тетрагональной двумерной модели CuO_2-плоскости. Определены ориентационные (анизотропия) и поляризационные (плеохроизм) зависимости интенсивностей экситонных дипольно-запрещенных оптических переходов. Теоретически рассмотрено явление "возгорания" во внешнем электрическом поле дипольно-запрещенных переходов и найдены общие зависимости вероятностей этих переходов от величины и направления электрического поля и состояния поляризации световой волны. Полученные зависимости могут быть использованы для идентификации слабых полос поглощения в диэлектрических купратах, содержащих CuO_2-плоскости.

Тетрагональные $2D$-слои CuO_2 входят в качестве фрагментов в структуру таких высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), как La_2CuO_{4+y}, $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ и др. Поэтому изучение электронных (в том числе экситонных) возбуждений в $2D$-модели CuO_2 представляет большой интерес. Этому вопросу посвящен ряд экспериментальных [1–5] и теоретических работ [6–12].

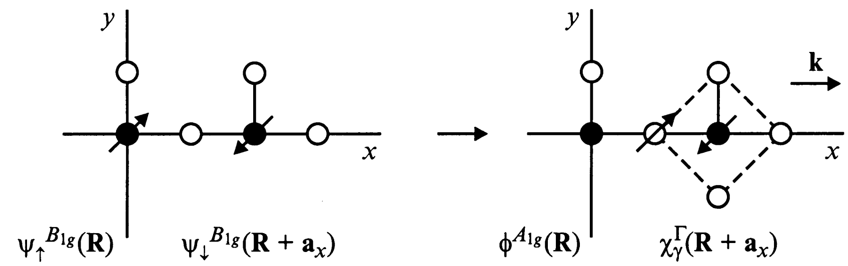
Элементарная ячейка $2D$-модели CuO_2 содержит один атом меди и два атома кислорода. В основном состоянии на каждую ячейку приходится одна дырка в состоянии, которое, согласно различным теоретическим оценкам, содержит 70–80% $Cu3d_{x^2-y^2}$-состояния. Световое облучение может вызывать перенос дырки в соседнюю ячейку с образованием "бездырочного" состояния в одной ячейке и "двухдырочного" синглетного состояния в соседней. Электростатическое взаимодействие связывает эти два состояния, а трансляционная симметрия решетки обусловливает движение такой синглетной пары через кристалл (так называемый экситон с переносом заряда [12]). Впервые экситон с переносом заряда был рассмотрен Оверхаузером [13]. Трансляционное движение экситона не сопровождается током.

Поскольку имеется целый спектр энергий "двухдырочных" состояний ячейки, то в зависимости от того, какое из этих состояний образуется после возбуждения, будут возникать различные экситоны с переносом заряда. В силу того что перенос дырки возможен в одну из четырех соседних ячеек плоскости CuO_2, имеем дополнительное вырождение, которое снимается за счет dp-гибридизации и электростатических взаимодействий. Определение типов симметрии экситонных состояний с переносом заряда, возникающих при заданной симметрии "двухдырочного" состояния Γ (Γ — неприводимое представление точечной группы симметрии $\mathcal{D}_{4h}$ $2D$-решетки с центром на атоме меди) является одной из целей данной работы. Кроме того, необходимо заметить, что возможно существование экситонов, связанных с электронными переходами внутри элементарной ячейки (в противоположность "двухъячеечным" экситонам, рассматриваемым в данной работе), которые по структуре напоминают френкелевские экситоны в кристаллах.

Фотопереходы из основного состояния кристалла в экситонное, как обычно, можно разделить на дипольно-разрешенные и дипольно-запрещенные. Если вероятности первых для $2D$-модели зависят от направления поляризации света, то вероятности вторых зависят еще и от направления распространения света. Определение зависимостей вероятностей дипольно-запрещенных переходов от направлений поляризации (плеохроизм) и распространения света (анизотропия) являются другой целью работы. Хотя электроквадрупольные и магнитнодипольные фотопереходы имеют намного меньшую вероятность, чем электродипольные, в ряде случаев они, по-видимому, наблюдались [3,6]. Кроме того, можно изучить дипольно-запрещенные фотопереходы, используя эффект их усиления ("возгорания") во внешнем электрическом поле [14–18]. Этот эффект недавно был обнаружен для двух слабых пиков поглощения 1.4 и 1.6 eV в La_2CuO_{4+y} [18]. Третья часть настоящей статьи содержит вывод ориентационных (от направления электрического поля) и поляризационных (от направления поляризации световой волны) зависимостей вероятностей возгорающихся дипольно-запрещенных экситонных фотопереходов всех типов в $2D$-модели слоя CuO_2.

1. Типы симметрии синглетных экситонных состояний с переносом заряда в $2D$-модели

Двумерная решетка слоя CuO_2 имеет группу симметрии $\mathcal{D}_{4h} \times T$, где T — группа дискретных трансляций $\mathbf{t}_{nm} = n\mathbf{a}_x + m\mathbf{a}_y$, где $\mathbf{a}_x$, $\mathbf{a}_y$ — базисные векторы, а n, m — целые числа. Пример синглетного экситонного состояния с переносом дырки из одной ячейки в другую схематически представлен на рисунке. Дырка перехо-



Образование экситона с переносом заряда. Дырка переходит между ионами меди и кислорода. Бездырочное и двухдырочное состояния соседних ячеек связаны и распространяются по решетке. Темный кружок – медь, светлый кружок — кислород. Слева — основное состояние, справа — экситонное состояние.

дит из состояния $\psi_{\uparrow}^{B_{1g}}(\mathbf{R})$ (например, это может быть $\mathrm{Cu}3d_{x^2-y^2}$) в соседнюю ячейку с образованием двухдырочного состояния $\chi_M^{\Gamma}(\mathbf{R}+\mathbf{a}_x)$ (структура последнего состояния в дальнейшем не играет роли) и бездырочного состояния $\phi^{A_{1g}}(\mathbf{R})$, соответствующего полностью заполненным оболочкам. Волновые функции четырех вырожденных экситонных состояний с переносом дырки из ячейки $\mathbf{R}$ в ячейку $\mathbf{R}+\boldsymbol{\tau}$ в нулевом приближении запишем в виде

$$\Psi_M^k(\boldsymbol{\tau}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} \exp(i\,\mathbf{kR})\phi^{A_{1g}}(\mathbf{R})$$
$$\times \Big[\chi_M^{\Gamma}(\mathbf{R}+\boldsymbol{\tau}) \prod_{\boldsymbol{\tau}'\neq\boldsymbol{\tau}} \psi_{\downarrow}^{B_{1g}}(\mathbf{R}+\boldsymbol{\tau}')\Big]\dots, \quad (1)$$

где $\boldsymbol{\tau} = \pm\mathbf{a}_x, \pm\mathbf{a}_y$, а точками отмечены произведения четверок волновых функций $\psi_{\downarrow}^{B_{1g}}$ или $\psi_{\uparrow}^{B_{1g}}$, относящихся к остальным конфигурационным сферам ячейки $\mathbf{R}$. Эти произведения для каждой сферы остаются инвариантными при преобразованиях кристалла под действием элементов $\hat{g}$ точечной группы $\mathcal{D}_{4h}$ с центром в произвольном узле $\mathbf{R}$, и поэтому могут быть опущены при рассмотрении свойств симметрии функций $\Psi_M^k(\boldsymbol{\tau})$. Γ и M в (1) — неприводимое представление группы $\mathcal{D}_{4h}$ с центром в точке $\mathbf{R}+\boldsymbol{\tau}$ и его строка. Рассматривая действие преобразования $\hat{g}$ на функцию (1), находим

$$\hat{g}\Psi_M^k(\boldsymbol{\tau}) = \big[X^{B_{1g}}(\hat{g})\big]^3 \sum_{M'} \mathcal{D}_{M'M}^{(\Gamma)}(\hat{g})\Psi_{M'}^{\hat{g}\mathbf{k}}(\hat{g}\boldsymbol{\tau}),$$

где $X^{B_{1g}}$ — характеры неприводимого представления B_{1g}, а $\mathcal{D}^{(\Gamma)}$ — матрицы неприводимого представления Γ группы $\mathcal{D}_{4h}$. Поскольку $X^{B_{1g}}(\hat{g}) = \pm 1$, то можно записать

$$\hat{g}\Psi_M^k(\boldsymbol{\tau}) = X^{B_{1g}}(\hat{g}) \sum_{M'} \mathcal{D}_{M'M}^{(\Gamma)}(\hat{g})\Psi_{M'}^{\hat{g}\mathbf{k}}(\hat{g}\boldsymbol{\tau}). \quad (2)$$

Для элементов, входящих в точечную группу волнового вектора $\mathfrak{J}_k$, имеем $\hat{g}\mathbf{k} = \mathbf{k} \pm \mathbf{b}$ (где $\mathbf{b}$ — вектор обратной решетки), т. е. в схеме приведенных волновых векторов

$$\hat{g}\Psi_M^k(\boldsymbol{\tau}) = X^{B_{1g}}(\hat{g}) \sum_{M'} \mathcal{D}_{M'M}^{(\Gamma)}(\hat{g})\Psi_{M'}^{\mathbf{k}}(\hat{g}\boldsymbol{\tau}). \quad (3)$$

Отсюда характеры представления Γ_{ex}, построенного на базисе (1), равны

$$X^{\Gamma_{ex}}(\hat{g}) = X^{B_{1g}}(\hat{g})X^{\Gamma}(\hat{g}) \sum_{\boldsymbol{\tau}} \delta_{\hat{g}\boldsymbol{\tau};\boldsymbol{\tau}}. \quad (4)$$

Сумма в (4) равна

$$\sum_{\boldsymbol{\tau}} \delta_{\hat{g}\boldsymbol{\tau};\boldsymbol{\tau}} = \begin{cases} 4, & \text{для } \hat{g} = E, IC_{4z}^2, \\ 2, & \text{для } \hat{g} = U_{2x}, U_{2y}, IU_{2x}, IU_{2y}, \\ 0, & \text{для остальных элементов группы } \mathcal{D}_{4h}. \end{cases}$$

Особый интерес представляет центр зоны Бриллюэна $\mathbf{k} = 0$, для которого $\mathfrak{J}_{\mathbf{k}=0} = \mathcal{D}_{4h}$. Определив характеры Γ_{ex} по (4) и разложив Γ_{ex} по неприводимым представлениям группы $\mathcal{D}_{4h}$, находим типы экситонных состояний с $\mathbf{k} = 0$

$$\Gamma = A_{1g}, B_{1g}: \qquad \Gamma_{ex} = A_{1g} + B_{1g} + E_u;$$
$$\Gamma = A_{2g}, B_{2g}: \qquad \Gamma_{ex} = A_{2g} + B_{2g} + E_u;$$
$$\Gamma = E_g: \qquad \Gamma_{ex} = A_{1u} + A_{2u} + B_{1u} + B_{2u} + 2E_g;$$
$$\Gamma = A_{1u}, B_{1u}: \qquad \Gamma_{ex} = A_{1u} + B_{1u} + E_g;$$
$$\Gamma = A_{2u}, B_{2u}: \qquad \Gamma_{ex} = A_{2u} + B_{2u} + E_g;$$
$$\Gamma = E_u: \qquad \Gamma_{ex} = A_{1g} + A_{2g} + B_{1g} + B_{2g} + 2E_u. \quad (5)$$

Нетрудно также, используя формулу (4), провести теоретико-групповую классификацию состояний для любой симметричной точки в зоне Бриллюэна. Кроме того, обычным способом легко определить расщепление уровней при смещении из более симметричной точки в менее симметричную; например, при смещении из центра зоны вдоль оси C_{2x} происходит расщепление уровней: $A_{1g}(B_{1g}) \to A_1$, $A_{2g}(B_{2g}) \to B_1$, $E_g \to A_2 + B_2$, $A_{1u}(B_{1u}) \to A_2$, $A_{2u}(B_{2u}) \to B_2$, $E_u \to A_1 + B_1$ (справа указаны неприводимые представления группы волнового вектора C_{2v}).

Правильные волновые функции экситонных состояний являются линейными комбинациями функций (1)

$$\Psi_{\tilde{M}}^{\tilde{\Gamma}}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\boldsymbol{\tau}} \sum_{M} C_{\tilde{M}M,\boldsymbol{\tau}}^{\tilde{\Gamma}\,\Gamma}(\mathbf{k}) \sum_{\mathbf{R}} \exp(i\,\mathbf{kR})\phi^{A_{1g}}(R)$$
$$\times \Big[\chi_M^{\Gamma}(\mathbf{R}+\boldsymbol{\tau}) \prod_{\boldsymbol{\tau}'\neq\boldsymbol{\tau}} \psi_{\downarrow}^{B_{1g}}(\mathbf{R}+\boldsymbol{\tau}')\Big]\dots \quad (6)$$

Коэффициенты C могут быть определены только при диагонализации гамильтониана. В дальнейшем явный вид функций $C^{\tilde{\Gamma}\,\Gamma}_{\tilde{M}\,M,\boldsymbol{\tau}}(\mathbf{k})$ нам не потребуется. В частном случае возбуждения вида $b_{1g\uparrow}, b_{1g\downarrow} \to b^0_{1g}({}^1A_{1g}), b^2_{1g}({}^1A_{1g})$ с образованием синглета Жанга–Райса ${}^1A_{1g}$ из (5) имеем $\Gamma_{ex} = A_{1g} + B_{1g} + E_u$, что совпадает с результатом работы [12], где эти состояния обозначены соответственно $S + D + (P_1, P_2)$. Однако, кроме ${}^1A_{1g}$, возможны и другие "двухдырочные" синглетные состояния комплекса CuO_4, в частности ${}^1A_{2g}$, ${}^1B_{1g}$, ${}^1B_{2g}$, ${}^1E_g$ и др. (см. [18]). Для каждого из них при $\mathbf{k} = 0$ должен существовать набор экситонных энергетических уровней в соответствии с разложениями (5). Согласно, например, расчетам [11], в щель переноса заряда должны попасть экситонные состояния типа $\tilde{\Gamma} = A_{2g}, B_{1g}, E_u$. Кроме того, в экспериментах по измерению энергетических потерь электронов (EELS) в $Sr_2Cl_2CuO_2$ были обнаружены бестоковые экситоноподобные возбуждения выше щели переноса заряда [4,12].

2. Анизотропия и плеохроизм экситонных фотопереходов

Волновая функция основного состояния системы имеет вид

$$\Psi_0 = \psi^{B_{1g}}_{\uparrow}(\mathbf{R})\left[\prod_{\boldsymbol{\tau}} \psi^{B_{1g}}_{\downarrow}(\mathbf{R}+\boldsymbol{\tau})\right]\dots, \tag{7}$$

где точками обозначены произведения функций $\psi^{B_{1g}}_{\uparrow}$ и $\psi^{B_{1g}}_{\downarrow}$ для более далеких от узла $\mathbf{R}$ атомов меди. Очевидно, волновая функция Ψ_0 под действием $\hat{g} \in \mathcal{D}_{4h}$ преобразуется по B_{1g}. Вероятность оптического перехода из основного в экситонное состояние типа $\tilde{\Gamma}(\mathbf{k})$ определяется выражением

$$W\big(0 \to \tilde{\Gamma}(\mathbf{k})\big) = \alpha(\omega)\sum_{\tilde{M}}\Big|\Big\langle \Psi^{\tilde{\Gamma}}_{\tilde{M}}(\mathbf{k})\,|\hat{H}_{eR}|\,\Psi_0\Big\rangle\Big|^2, \tag{8}$$

где $\alpha(\omega) = (2\pi/\hbar)\rho(\omega)$, $\rho(\omega)$ — плотность излучения с частотой перехода ω, а $\hat{H}_{eR}$ в линейном приближении по $\mathbf{A}$ есть

$$\hat{H}_{eR} = -\frac{e}{mc}\sum_j\Big(\mathbf{A}(\mathbf{r}_j)\hat{\mathbf{p}}_j\Big). \tag{9}$$

Здесь $\mathbf{A}$ — векторный потенциал электромагнитного поля, $\hat{\mathbf{p}}_j$ — оператор импульса j-го электрона системы. Полагаем

$$\mathbf{A}(\mathbf{R}) = A_0\exp(i\,\mathbf{q}\mathbf{R})\boldsymbol{\xi}, \tag{10}$$

где $\boldsymbol{\xi}$ — единичный вектор, указывающий направление поляризации световой волны. Подставляя (6), (9) и (10) в матричный элемент (8), находим

$$\Big\langle \Psi^{\tilde{\Gamma}}_{\tilde{M}}(\mathbf{k})\,|\hat{H}_{eR}|\,\Psi_0\Big\rangle = -\frac{e}{mc}A_0\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\boldsymbol{\tau}}\sum_{M}\sum_{\mathbf{R}} C^{*\tilde{\Gamma}\Gamma}_{\tilde{M}\,M,\boldsymbol{\tau}}(\mathbf{k})$$
$$\times\exp(-i\,\mathbf{k}\mathbf{R})\Big\langle \phi^{A_{1g}}(\mathbf{R})\Big[\chi^{\Gamma}_{M}(\mathbf{R}+\boldsymbol{\tau})$$
$$\times\prod_{\boldsymbol{\tau}'\neq\boldsymbol{\tau}}\psi^{B_{1g}}_{\downarrow}(\mathbf{R}+\boldsymbol{\tau}')\Big]\dots\Big|\sum_j\exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_j)(\boldsymbol{\xi}\hat{\mathbf{p}}_j)\Big|\Psi_0\Big\rangle.$$

Заметим, что слева и справа находятся многоэлектронные волновые функции, зависящие от координат $\mathbf{r}_j$ электронов ($\phi^{A_{1g}}(\mathbf{R})$ зависит от разностей $(\mathbf{r}_j - \mathbf{R})$, $\chi^{\Gamma}_{M}(\mathbf{R}+\boldsymbol{\tau})$ — от разностей $\big(\mathbf{r}_j - (\mathbf{R}+\boldsymbol{\tau})\big)$ и т.д.). Делая замену переменных $(\mathbf{r}_j \to \mathbf{r}_j + \mathbf{R})$ и учитывая инвариантность Ψ_0 при трансляции на $\mathbf{R}$, получаем

$$\Big\langle \Psi^{\tilde{\Gamma}}_{\tilde{M}}(\mathbf{k})\,|\hat{H}_{eR}|\,\Psi_0\Big\rangle = \frac{B}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{R}}\exp\big(i(\mathbf{q}-\mathbf{k})\mathbf{R}\big)$$
$$\times\sum_{\boldsymbol{\tau}}\sum_{M} C^{*\tilde{\Gamma}\Gamma}_{\tilde{M}\,M,\boldsymbol{\tau}}(\mathbf{k})\Big\langle \phi^{A_{1g}}(0)\Big[\Psi^{\Gamma}_{M}(\boldsymbol{\tau})$$
$$\times\prod_{\boldsymbol{\tau}'\neq\boldsymbol{\tau}}\psi^{B_{1g}}_{\downarrow}(\boldsymbol{\tau}')\Big]\dots\Big|\sum_j\exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_j)(\boldsymbol{\xi}\hat{\mathbf{p}}_j)\Big|\Psi_0\Big\rangle,$$

где $B = -(eA_0)/(mc)$. Сумма $\sum_{\mathbf{R}}\exp\big(i(\mathbf{q}-\mathbf{k})\mathbf{R}\big) = N\delta_{\mathbf{k};\mathbf{q}}$ приводит к правилу отбора при фотопереходе: $\mathbf{k} = \mathbf{q}$.

Учитывая малость $q \ll 1/a$ для видимой и ИК областей спектра раскладывая экспоненту в ряд по степеням $\mathbf{q}$ и сохраняя лишь члены до первого порядка малости включительно, находим

$$\Big\langle \Psi^{\tilde{\Gamma}}_{\tilde{M}}(\mathbf{k})\,|\hat{H}_{eR}|\,\Psi_0\Big\rangle = B\sqrt{N}\,\delta_{\mathbf{k};\mathbf{q}}\sum_{\boldsymbol{\tau}}\sum_{M} C^{*\tilde{\Gamma}\Gamma}_{\tilde{M}\,M,\boldsymbol{\tau}}(\mathbf{q})$$
$$\times\Big\langle \phi^{A_{1g}}(0)\Big[\Psi^{\Gamma}_{M}(\boldsymbol{\tau})\prod_{\boldsymbol{\tau}'\neq\boldsymbol{\tau}}\psi^{B_{1g}}_{\downarrow}(\boldsymbol{\tau}')\Big]\dots\Big|(\boldsymbol{\xi}\hat{\mathbf{P}})$$
$$+\,i\sum_j(\mathbf{q}\mathbf{r}_j)(\boldsymbol{\xi}\hat{\mathbf{p}}_j)\Big|\Psi_0\Big\rangle, \tag{11}$$

где $\hat{\mathbf{P}} = \sum_j\hat{\mathbf{p}}_j$. Проводя обычные преобразования (см., например, [19,20]), получаем

$$\Big\langle \Psi^{\tilde{\Gamma}}_{\tilde{M}}(\mathbf{k})\,|\hat{H}_{eR}|\,\Psi_0\Big\rangle = -i\,\frac{m\omega}{e}\,B\delta_{\mathbf{k};\mathbf{q}}$$
$$\times\Big\langle \Psi^{\tilde{\Gamma}}_{\tilde{M}}(\mathbf{q})\Big|\sum_{\alpha}\boldsymbol{\xi}_{\alpha}\mathcal{D}_{\alpha} + i\sum_{\alpha\beta}q_{\alpha}\xi_{\beta}Q_{\alpha\beta}$$
$$+\,\frac{e}{2m\omega}\sum_{\alpha}[q\times\xi]_{\alpha}\hat{\mathcal{M}}_{\alpha}\Big|\Psi_0\Big\rangle, \tag{12}$$

где $\boldsymbol{\mathcal{D}} = -e\sum_j\mathbf{r}_j$ — электродипольный момент, $Q_{\alpha\beta} = -(e/2)\sum_j r_{j\alpha}r_{j\beta}$ — электроквадрупольный момент, $\hat{\boldsymbol{\mathcal{M}}} = \sum_j\hat{\boldsymbol{\mathcal{M}}}_j$ — магнитный момент системы. При выводе (12) было учтено, что матричный элемент не зависит от выбора нулевого узла 0, т. е. можно заменить $0 \to \mathbf{R}$ и ввести суммирование $(1/N)\sum_{\mathbf{R}}$.

Ввиду малости $q \ll (1/a)$ заменим $\delta_{\mathbf{k};\mathbf{q}}$ на $\delta_{\mathbf{k};0}$. Из (8) и (12) тогда получаем

$$W\big(0 \to \tilde{\Gamma}(0)\big) = \gamma(\omega) \sum_{\tilde{M}} \Big| \Big\langle \Psi_{\tilde{M}}^{\tilde{\Gamma}}(0) \Big| \sum_{\alpha} \xi_\alpha \mathcal{D}_\alpha + i \sum_{\alpha\beta} q_\alpha \xi_\beta Q_{\alpha\beta} + \frac{e}{2m\omega} \sum_{\alpha} [q \times \xi]_\alpha \hat{\mathcal{M}}_\alpha \Big| \Psi_0^{B_{1g}} \Big\rangle \Big|^2, \quad (13)$$

где $\gamma(\omega) = \alpha(\omega)\omega^2(A^2/c^2)$. Хотя, вообще говоря, $\Psi_{\tilde{M}}^{\tilde{\Gamma}}(\mathbf{q})$ не аналитична в точке $q = 0$, ее можно разложить в ряд по q при заданном направлении q. При этом сумма в (13), как легко доказать, не зависит от направления стремления q к нулю.

2.1. Электродипольные переходы. Поскольку $\mathcal{D}_x$, $\mathcal{D}_y$ преобразуются по E_u, а $\mathcal{D}_z$ — по A_{2u}, то электродипольные переходы (ЭД) из основного состояния (типа B_{1g}) возможны лишь в состоянии $\tilde{\Gamma} = E_u$ или B_{2u}. Из (13), сохраняя лишь ЭД-вклад, находим

$$W\big(0 \to E_u(0)\big) = \gamma(\omega) C_2^2 (\xi_x^2 + \xi_y^2);$$

$$W\big(0 \to B_{2u}(0)\big) = \gamma(\omega) C_1^2 \xi_z^2, \quad (14)$$

где

$$C_1 = \Big| \big\langle B_{2u}(0) | \mathcal{D}_z | B_{1g} \big\rangle \Big|, \quad C_2 = \Big| \big\langle E_u(0) || \mathcal{D} || B_{1g} \big\rangle \Big|.$$

2.2. Дипольно-запрещенные переходы. Вводя неприводимые компоненты $Q^{A_{1g}} = Q_{zz}$, $Q^{A'_{1g}} = Q_{xx} + Q_{yy}$, $Q^{B_{1g}} = Q_{xx} - Q_{yy}$, $Q^{B_{2g}} = Q_{xy}$, $Q_{1,2}^{E_g} = (Q_{xz}, Q_{yz})$, $M^{A_{2g}} = M_z$, $M_{1,2}^{E_g} = (M_x, M_y)$, находим

$$\sum_{\alpha\beta} q_\alpha \xi_\beta Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} q_x \xi_x (Q^{A'_{1g}} + Q^{B_{1g}}) + \frac{1}{2} q_y \xi_y (Q^{A'_{1g}} - Q^{B_{1g}}) + q_z \xi_z Q^{A_{1g}} + (q_x \xi_y + q_y \xi_x) Q^{B_{2g}} + (q_x \xi_z + q_z \xi_x) Q_1^{E_g} + (q_y \xi_z + q_z \xi_y) Q_2^{E_g}.$$

Также имеем

$$\sum_{\alpha} [\mathbf{q} \times \boldsymbol{\xi}]_\alpha \hat{\mathcal{M}}_\alpha = (q_y \xi_z - q_z \xi_y) \hat{\mathcal{M}}_x^{E_g} + (q_z \xi_x - q_x \xi_z) \hat{\mathcal{M}}_y^{E_g} + (q_x \xi_y - q_y \xi_x) \hat{\mathcal{M}}_z^{A_{2g}}.$$

Применяя теорему Вигнера–Эккарта–Костера и используя таблицы коэффициентов Клебша–Гордана для группы $\mathcal{D}_{4h}$, нетрудно получить

$$W\big(0 \to A_{1g}(0)\big) = \gamma(\omega) \frac{C_3^2}{4} (q_x \xi_x - q_y \xi_y)^2;$$

$$W\big(0 \to A_{2g}(0)\big) = \gamma(\omega) C_4^2 (q_x \xi_y + q_y \xi_x)^2;$$

$$W\big(0 \to B_{1g}(0)\big) = \gamma(\omega) \left| \frac{C_5}{2} (q_x \xi_x + q_y \xi_y) + C_6 q_z \xi_z \right|^2;$$

$$W\big(0 \to B_{2g}(0)\big) = \gamma(\omega) \left(\frac{e}{2m\omega}\right)^2 C_7^2 (q_x \xi_y - q_y \xi_x)^2;$$

$$W\big(0 \to E_g(0)\big) = \gamma(\omega) \Big\{ C_{11}^2 \big[(q_x \xi_z + q_z \xi_x)^2 + (q_y \xi_z + q_z \xi_y)^2 \big] + \left(\frac{e}{2m\omega}\right)^2 |C_{10}|^2 \times \big[(q_x \xi_z - q_z \xi_x)^2 + (q_y \xi_z - q_z \xi_y)^2 \big] \Big\}, \quad (15)$$

где $C_{11}^2 = C_8^2 + C_9^2$. Константы C_7^2 и $|C_{10}|^2$ содержат только магнитно-дипольный вклад (MD), остальные константы C_i^2 — только электроквадрупольный (EQ). Явные выражения для этих констант мы здесь не выписываем. При вычислении $W\big(0 \to E_g(0)\big)$ мы пренебрегли смешанным EQ-MD-вкладом.

Выведенные формулы описывают ориентационные (от направления $\mathbf{q}$) и поляризационные (от направления $\boldsymbol{\xi}$) зависимости вероятностей дипольно-запрещенных фотопереходов всех типов $E_0(B_{1g} \to E_{\tilde{\Gamma}}(0)$. Из (15) видно, что разные типы переходов имеют разные ориентационные и поляризационные зависимости. Поэтому выведенные формулы могут быть использованы в спектроскопических исследованиях для идентификации переходов.

3. Влияние внешнего электрического поля на дипольно-запрещенные фотопереходы

ЭД-переходы из основного состояния типа B_{1g} в четные экситонные состояния $\tilde{\Gamma}(0) = \Gamma_g(0)$ запрещены. Однако во внешнем электрическом поле $\boldsymbol{\mathcal{E}}$ к экситонному $\Psi_M^{\Gamma_g}(0)$ и основному состояниям $\Psi_0^{B_{1g}}$ примешиваются нечетные состояния $\Psi_{M'}^{\Gamma_u}(0)$. В первом приближении теории возмущений имеем

$$\Psi_M = \Psi_M^{\Gamma_g}(0) + \sum_{\Gamma_u M'} \frac{\langle \Gamma_u M' | e\boldsymbol{\mathcal{E}}\mathbf{R} | \Gamma_g M \rangle}{\Delta(\Gamma_u; \Gamma_g)} \Psi_{M'}^{\Gamma_u}(0),$$

$$\Psi_0 = \Psi_0^{B_{1g}} + \sum_{\Gamma_u M'} \frac{\langle \Gamma_u M' | e\boldsymbol{\mathcal{E}}\mathbf{R} | 0 B_{1g} \rangle}{\delta(\Gamma_u; 0)} \Psi_{M'}^{\Gamma_u}(0),$$

где

$$\Delta(\Gamma_u; \Gamma_g) = E_{\Gamma_u}(0) - E_{\Gamma_g}(0),$$

$$\delta(\Gamma_u; 0) = E_{\Gamma_u}(0) - E_0,$$

$$\mathbf{R} = \sum_j \mathbf{r}_j.$$

Матричный элемент ЭД-перехода (в первом порядке по $\boldsymbol{\mathcal{E}}$) равен

$$\langle\Psi_M|\boldsymbol{\xi}\boldsymbol{\mathcal{D}}|\Psi_0\rangle = -e\langle\Psi_M|\boldsymbol{\xi}\mathbf{R}|\Psi_0\rangle$$

$$= -e^2\sum_{\Gamma_u M'}\left[\frac{\langle\Gamma_g M|\boldsymbol{\mathcal{E}}\mathbf{R}|\Gamma_u M'\rangle\langle\Gamma_u M'|\boldsymbol{\xi}\mathbf{R}|0B_{1g}\rangle}{\Delta(\Gamma_u;\Gamma_g}\right.$$

$$\left.+\frac{\langle\Gamma_g M|\boldsymbol{\xi}\mathbf{R}|\Gamma_u M'\rangle\langle\Gamma_u M'|\boldsymbol{\mathcal{E}}\mathbf{R}|0B_{1g}\rangle}{\delta(\Gamma_u;0)}\right].$$

Для вероятностей ЭД-переходов

$$W\big(0\to\Gamma_g(0)\big) = \gamma(\omega)\sum_M\left|\langle\Psi_M|\boldsymbol{\xi}\boldsymbol{\mathcal{D}}|\Psi_0^{B_{1g}}\rangle\right|^2,$$

используя теорему Вигнера–Эккарта–Костера, находим

$$W\big(0\to A_{1g}(0)\big) = \gamma(\omega)\frac{e^4}{2}J_1^2(A_{1g})(\mathcal{E}_x\xi_x - \mathcal{E}_y\xi_y)^2,$$

$$W\big(0\to A_{2g}(0)\big) = \gamma(\omega)\frac{e^4}{2}J_2^2(A_{2g})(\mathcal{E}_x\xi_y + \mathcal{E}_y\xi_x)^2,$$

$$W\big(0\to B_{1g}(0)\big) = \gamma(\omega)e^4$$

$$\times\left[\frac{J_3(B_{1g})}{\sqrt{2}}(\mathcal{E}_x\xi_x + \mathcal{E}_y\xi_y) + K(B_{1g})\mathcal{E}_z\xi_z\right]^2,$$

$$W\big(0\to B_{2g}(0)\big) = \gamma(\omega)\frac{e^4}{2}J_5^2(B_{2g})(\mathcal{E}_x\xi_y - \mathcal{E}_y\xi_x)^2,$$

$$W\big(0\to E_g(0)\big) = \gamma(\omega)e^4\Big[J_6^2\mathcal{E}_z^2(\xi_x^2+\xi_y^2)$$

$$+J_7^2(\mathcal{E}_x^2+\mathcal{E}_y^2)\xi_z^2 + 2J_8\mathcal{E}_z\xi_z(\mathcal{E}_x\xi_x+\mathcal{E}_y\xi_y)\Big],\quad (16)$$

где

$$J_i(\Gamma_g) = \sum_{E_u}F(\Gamma_g;E_u)\left[\frac{1}{\Delta(E_u;\Gamma_g)} \pm \frac{1}{\delta(E_u;0)}\right]$$

$$(\text{"}+\text{"}\ i=1,2,3,4;\quad \text{"}-\text{"}\ i=5),$$

$$F(\Gamma_g;E_u) = \langle\Gamma_g||\mathbf{R}||E_u\rangle\langle E_u||\mathbf{R}||0B_{1g}\rangle,$$

$$K(B_{1g}) = \sum_{B_{2u}}F(B_{1g};B_{2u})\left[\frac{1}{\Delta(B_{2u};B_{1g})} + \frac{1}{\delta(B_{2u};0)}\right],$$

$$F(B_{1g};B_{2u}) = \langle B_{1g}||\mathbf{R}||B_{2u}\rangle\langle B_{2u}||\mathbf{R}||0B_{1g}\rangle.$$

Выражения для параметров J_6, J_7 и J_8 не приводим ввиду их громоздкости. В таблице представлены результаты для некоторых частных конфигураций $\boldsymbol{\mathcal{E}}$ и $\boldsymbol{\xi}$. Заметим, что при расчете $W\big(0\to E_g(0)\big)$ пренебрегалось расщеплением уровня $E_g(0)$ в электрическом поле (т.е. определялась суммарная интенсивность компонент расщепления).

Вероятности переходов в таблице согласуются с правилами отбора, установленными в [18], но в [18] не учитывался переход в экситонное состояние типа A_{2g}. Авторы [18], ссылаясь на теоретические расчеты [21], считали, что переход в состояние A_{2g} не попадает в

Вероятности дипольно-запрещенных фотопереходов $E_0(B_{1g}) \to E_{\Gamma_g}(0)$, индуцируемых электрическим полем $\mathcal{E}$ ($\Phi = (1/2)\gamma(\omega)e^4$)

$\boldsymbol{\mathcal{E}}$ ξ	ξ_x	ξ_y	ξ_z
$\mathcal{E}_x$	$W(A_{1g}) = \Phi J_1^2\mathcal{E}^2$ $W(B_{1g}) = \Phi J_3^2\mathcal{E}^2$	$W(A_{2g}) = \Phi J_2^2\mathcal{E}^2$ $W(B_{2g}) = \Phi J_5^2\mathcal{E}^2$	$W(E_g) = 2\Phi J_7^2\mathcal{E}^2$
$\mathcal{E}_y$	$W(A_{2g}) = \Phi J_2^2\mathcal{E}^2$ $W(B_{bg}) = \Phi J_5^2\mathcal{E}^2$	$W(A_{1g}) = \Phi J_1^2\mathcal{E}^2$ $W(B_{1g}) = \Phi J_3^2\mathcal{E}^2$	$W(E_g) = 2\Phi J_7^2\mathcal{E}^2$
$\mathcal{E}_z$	$W(E_g) = 2\Phi J_6^2\mathcal{E}^2$	$W(E_g) = 2\Phi J_6^2\mathcal{E}^2$	$W(B_{1g}) = 2\Phi J_4^2\mathcal{E}^2$

Примечание. Малые *EQ*- и *MD*-вклады, не зависящие от поля $\boldsymbol{\mathcal{E}}$, опущены.

щель переноса заряда и поэтому не может наблюдаться. Однако разные теоретические расчеты приводят к разным результатам. Например, в [11] расчет в рамках шестизонной модели Хаббарда показывает, что нижайшим экситонным состоянием ниже края полосы переноса заряда должно быть как раз состояние A_{2g}. Поэтому исключать из рассмотрения переход $0 \to A_{2g}(0)$ не следует.

В работе [18] методом электроотражения для La_2CuO_{4+y} ($y = 0.016$) авторы обнаружили "возгорание" в электрическом поле двух пиков поглощения: 1.4 eV (при $\boldsymbol{\mathcal{E}} \perp C_4$) и 1.6 eV (при $\boldsymbol{\mathcal{E}} \parallel C_4$). Эти пики авторы однозначно идентифицировали с переходами $B_{1g} \to B_{2g}$ и $B_{1g} \to E_g$ соответственно. Однако первая из этих идентификаций не является однозначной, так как при $\boldsymbol{\mathcal{E}} \parallel x$, $\boldsymbol{\xi} \parallel y$ (или $\boldsymbol{\mathcal{E}} \parallel y$, $\boldsymbol{\xi} \parallel x$) разрешены два типа переходов: $B_{1g} \to B_{2g}$ и $B_{1g} \to A_{2g}$.

Для того чтобы различить эти два перехода, предлагаем провести эксперимент, направляя электрическое поле $\mathcal{E}$ вдоль биссектрисы между осями x и y, а плоскость поляризации вращать вокруг оси z (луч света при этом должен быть перпендикулярен плоскостям CuO_2). Если через ϕ обозначить угол между $\boldsymbol{\xi}$ и $\boldsymbol{\mathcal{E}}$, то из (16) находим

$$W\big(0\to A_{2g}(0)\big) = \frac{e^4}{2}\gamma(\omega)J_2^2\mathcal{E}^2\cos^2(\phi);$$

$$W\big(0\to B_{2g}(0)\big) = \frac{e^4}{2}\gamma(\omega)J_5^2\mathcal{E}^2\sin^2(\phi),$$

т.е. получаем различные поляризационные зависимости для A_{2g} и B_{2g}.

Таким образом, в работе проведен симметрийный анализ синглетных экситонных состояний двухмерного кристалла CuO_2 с переносом дырки от одной элементарной ячейки к ближайшим соседним ячейкам с образованием в них "двухдырочных" состояний. Предложен теоретико-групповой способ определения экситонных синглетов для произвольного волнового вектора $\mathbf{k}$. Способ может быть использован для качественной проверки расчетов положения и дисперсии энергетических зон экситонов с переносом заряда в 2*D*-модели. Выведенные формулы для зависимостей вероятностей дипольно-запрещенных фотопереходов в экситонные состояния разной симметрии от направления распространения и поляризации световой волны могут быть использованы для однозначной индентификации этих переходов.

Теоретически рассмотрено влияние внешнего электрического поля на дипольно-запрещенные фотопереходы и определены ориентационные и поляризационные зависимости возгорающихся переходов всех типов в $2D$-модели. Эти зависимости различны для разных типов перехода. Показано, что идентификация возгорающегося пика поглощения 1.4 eV в La_2CuO_4 с переходом $B_{1g} \to B_{2g}$, осуществленная в [18], не является однозначной. Предложен способ видоизменения эксперимента, позволяющий отличить переход $B_{1g} \to B_{2g}$ от $B_{1g} \to A_{2g}$.

Хотя настоящая работа посвящена экситонам с переносом заряда, полученные в п. 2 и 3 поляризационные и ориентационные зависимости вероятностей переходов носят более общий характер, так как обусловлены только симметрией экситонных состояний. В частности, эти зависимости справедливы для одноячеечных экситонов типа френкелевских.

Использование выведенных формул при интерпретации спектроскопических данных в La_2CuO_4 и других соединениях, содержащих плоские слои CuO_2, позволит более полно и точно идентифицировать экситонные возбуждения.

Список литературы

[1] J.P. Falck, A. Levy, M.A. Kastner, R.J. Birgeneau. Phys. Rev. Lett. **69**, *7*, 1109 (1992).
[2] J.D. Perkins, J.M. Graybeal, M.A. Kastner, R.J. Birgenau, J.P. Falck, M. Greven. Phys. Rev. Lett. **71**, *10*, 1621 (1993).
[3] R. Liu, D. Salamon, M.V. Klein, S.L. Cooper, W.C. Lee, S.-W. Cheong, D.M. Ginsberg. Phys. Rev. Lett. **71**, *22*, 3709 (1993).
[4] Y.Y. Wang, F.C. Zhang, V.P. Dravid, K.K. Ng, M.V. Klein, S.E. Schnatterly, L.L. Miller. Phys. Rev. Lett. **77**, 1809 (1996).
[5] J. Fink, R. Neudert, H.C. Schmelz, T. Boeske, O. Knauff, S. Haffner, M. Knupfer, M.S. Golden, G. Krabbes, H. Eisaki, S. Ushida. Physica **B237–238**, 93 (1997).
[6] F.C. Zhang, T.M. Rice. Phys. Rev. **B37**, 3759 (1988).
[7] C.-X. Chen, H.-B. Schuettler, A.J. Fedro. Phys. Rev. **B41**, *4*, 2581 (1990).
[8] J. Wagner, W. Hanke, D. Scalpino. Phys. Rev. **B43**, *13*, 10 517 (1991).
[9] V.I. Belinicher, A.L. Chernyshev, L.V. Popovich. Phys. Rev. **B50**, *18*, 13 768 (1994).
[10] C. Vermeulen, W. Barford. Cond-mat/9502096, 23 Feb. (1995).
[11] M.E. Simon, A.A. Aligia, C.D. Batista, E.R. Gagliano, F. Lema. Phys. Rev. **B54**, *6*, R3780 (1996).
[12] F.C. Zhang, K.K. Ng. Cong-mat/9804072, 6 Apr. (1998).
[13] A.W. Overhauser. Phys. Rev. **101**, 1702 (1956).
[14] В.И. Черепанов. ФТТ **3**, *7*, 2183 (1961); В.И. Черепанов, В.В. Дружинин, Ю.А. Каргаполов, А.Е. Никифоров. ФТТ **3**, 2987 (1961); Sov. Phys. Sol. St. **3**, 2179 (1962).
[15] С.А. Москаленко, А.И. Бобрышева. ФТТ **4**, *8*, 1994 (1962).
[16] Е.Ф. Гросс, Б.П. Захарченя, Л.М. Канская. ФТТ **3**, *3*, 972 (1961).
[17] J.L. Deiss, A. Daunois, S. Nikitine. Solid. State Commun. **8**, 521 (1970); J.L. Deiss, A. Daunois. Surface Science. **37**, 804 (1973).
[18] J.P. Falck, J.D. Perkins. Phys. Rev. **B49**, 6246 (1994).
[19] Д.И. Блохинцев. Основы квантовой механики. Наука, М. (1983). С. 405.
[20] А.Г. Жилич, В.И. Черепанов, Ю.А. Каргаполов. ФТТ **3**, 1812 (1961).
[21] H. Eskes, L.H. Tieng, G.A. Sawatzky. Phys. Rev. **B41**, *1*, 288 (1990).