

## Взаимодействие поляронов в двух и трех измерениях

© П.Ж. Байматов, П.К. Хабибуллаев

Отдел теплофизики Академии наук Узбекистана,  
700135 Ташкент, Узбекистан

(Поступила в Редакцию 15 августа 1996 г.)

В адиабатическом приближении изучаются двумерный и трехмерный биполярны большого радиуса, симметризованные по координатным частям двухцентровых волновых функций с учетом динамических межэлектронных корреляций. Построены линии адиабатических потенциалов. Показано, что как в двумерном, так и в трехмерном случаях квазимолекулярная конфигурация, проявляющаяся в приближении Хартри–Фока, неустойчива. Основным состоянием является одноцентровая конфигурация. Приведены оценки энергии связи и теплоты диссоциации биполярона.

В последнее время вопрос об устойчивости биполярона (БП) большого радиуса Пекара [1] обсуждается в связи с развитием механизма сверхпроводимости в высокотемпературных сверхпроводящих керамиках  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [2–5]. Концепция БП важна также при изучении состояний сольватированных электронных пар в металлоаммиачных растворах [5–8].

До сих пор нет ответа на вопрос: является ли БП сильной электрон-фононной связи сферически-симметричным образованием [8,9] или квазимолекулярным (по крайней мере, метастабильным) димером [5,7]. Если БП является квазимолекулярным димером, то он должен иметь колебательную и вращательную энергии, которых нет у сферически-симметричного БП.

Чтобы ответить на вопросы о том, какой из БП — двухцентровый (квазимолекулярный) или одноцентровый — энергетически более выгоден и каков характер взаимодействия между поляронами на произвольных расстояниях, нужно произвести расчет энергии связи (адиабатического потенциала) двухцентрового БП с прямым учетом межэлектронной кулоновской корреляции (КК) путем введения в двухцентровую волновую функцию корреляционного множителя, зависящего от межэлектронного расстояния  $r_{12}$ . Это и является целью настоящей работы. Далее исследуются адиабатические потенциалы БП как в двумерном (2d), так и в трехмерном (3d) случаях.

### 1. Гамильтониан и волновая функция

Гамильтониан двух электронов, взаимодействующих с поляризационными фононами, в континуальном приближении [1] запишем следующим образом (в единицах энергии  $\hbar\omega_0$  и длины  $(\hbar/2m^*\omega_0)^{1/2}$ ):

$$H_B = -(\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \frac{U}{r_{12}} + \sum_q b_q^+ b_q + \sum_q [V_q b_q (\exp(iqr_1) + \exp(iqr_2)) + \text{h.c.}], \quad (1)$$

где  $r_1, r_2$  — координаты электронов,  $m^*$  — их зонная масса,  $b_q^+ (b_q)$  — оператор рождения (уничтожения) фонона с квазимпульсом  $q$  и энергией  $\hbar\omega_0$ ,  $U = 2\alpha/(1 - \mu)$ ,  $\mu = \epsilon_\infty/\epsilon_0$ . Здесь  $\alpha = (e^2/2\hbar\omega_0)(2m^*\omega_0/\hbar)^{1/2}\epsilon^{*-1}$  — безразмерная константа связи Фрелиха,  $V_q$  характеризует электрон-фононное взаимодействие, которое для 2d- и 3d-случаев соответственно можно записать следующим образом [1,3]:

$$V_q^{(2d)} = -i\left(\frac{2\pi\alpha}{q}\right)^{1/2}, \quad V_q^{(3d)} = -2i\frac{(\pi\alpha)^{1/2}}{q}. \quad (2)$$

В методе сильной связи (предел Хартри [10]) после исключения фононных переменных электронные волновые функции можно найти из условия минимума функционала

$$E[\Psi(r_1, r_2)] = -\langle \nabla_1^2 + \nabla_2^2 \rangle + \left\langle \frac{U}{r_{12}} \right\rangle - \sum_q |V_q|^2 \times \langle \exp(iqr_1) + \exp(iqr_2) \rangle \langle \exp(-iqr_1) + \exp(-iqr_2) \rangle, \quad (3)$$

где угловые скобки означают усреднение вида

$$\langle A \rangle = \frac{\int \Psi(r_1, r_2) A(r_1, r_2) \Psi(r_1, r_2) d^n r_1 d^n r_2}{\int \Psi^2(r_1, r_2) d_1^n r d_2^n r}$$

с  $n = 2$  и  $3$  для 2d- и 3d-случаев соответственно.

Для учета обменных эффектов, а также прямой межэлектронной КК в отличие от работ [7–9] функционал (3) строится на основе волновой функции

$$\Psi(r_1, r_2) = [\varphi(r_{1a})\varphi(r_{2b}) + \varphi(r_{1b})\varphi(r_{2a})]\phi(r_{12}), \quad (4)$$

$$\phi(r_{12}) = \sum_{k=1}^2 C_k \exp(-\gamma_k r_{12}^2), \quad (5)$$

$$\varphi(r_{1a}) = \exp(-\delta^2 r_{1a}^2) \quad (6)$$

и т. д.

Здесь  $\varphi(r_{1a})$  и  $\varphi(r_{2b})$  — орбитали, центрированные в точках  $a$  и  $b$ , расстояние между которыми равно  $R$ ,  $r_{12} = |r_{1a} - r_{2a}| = |r_{1b} - r_{2b}|$ ,  $\delta, C_k, \gamma_k$  —

вариационные параметры, отыскиваемые из условий минимума функционала (3).

Численный расчет и анализ функционала (3) показывают, что при  $R \rightarrow \infty$  энергия  $E(R)$  стремится к значению, соответствующему удвоенной энергии изолированного полярона  $2E_p$ , поэтому энергия связи БП определяется как

$$\Delta E = \min E(R) - E(\infty). \quad (7)$$

Благодаря гауссовой форме орбиталей (6) и корреляционной функции (5) интегралы в функционале (3) вычисляются аналитически, кроме тех, которые для  $3d$ -случая можно свести к виду

$$F(a) = \int_0^1 \exp(-at^2) dt, \quad (8)$$

а для  $2d$ -случая — к виду

$$F(a) = \int_0^1 \exp[-a \cos^2(\pi t/2)] dt. \quad (9)$$

Здесь  $a$  — параметр, зависящий от  $R$  и  $\delta, \gamma_k$ .

## 2. Адиабатические потенциалы

Далее проведены результаты численных расчетов основного терма  $\Delta E$  в зависимости от расстояния  $R$  при фиксированном отношении  $\mu = \epsilon_\infty/\epsilon_0$ . Для удобства далее использованы единицы энергии  $E_0 = \alpha^2 \hbar \omega_0$  и длины  $L_0 = \alpha^{-1} (\hbar/m^* \omega_0)^{1/2}$ .

1) Трехмерный случай. На рис. 1 приведены зависимости основного терма  $\Delta E(R)$  взаимодействующих поляронов в  $3d$ -случае от расстояния  $R$  между ними для различных приближений.

Как видно из рис. 1 (кривая 1), приближение Хартри-Фока (когда в (4)  $\phi(r_{12}) = 1$ ), учитывающее

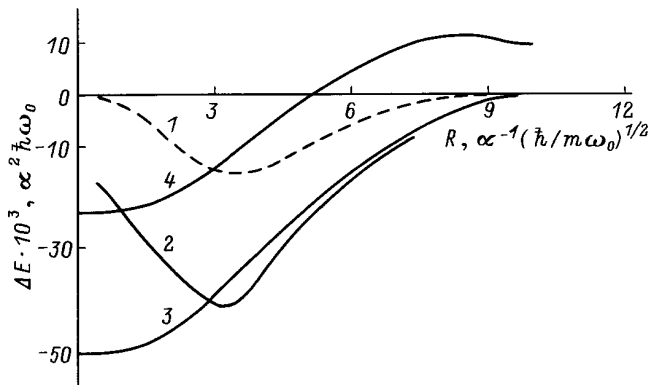


Рис. 1. Кривые адиабатических потенциалов  $\Delta E(R)$  для  $3d$ -БП при  $\mu = 0$  в приближении Хартри-Фока (1), конфигурационного разложения [7] (2), по волновым функциям (4)–(6) (3,4) при  $\mu = 0$  и 0.075 соответственно.

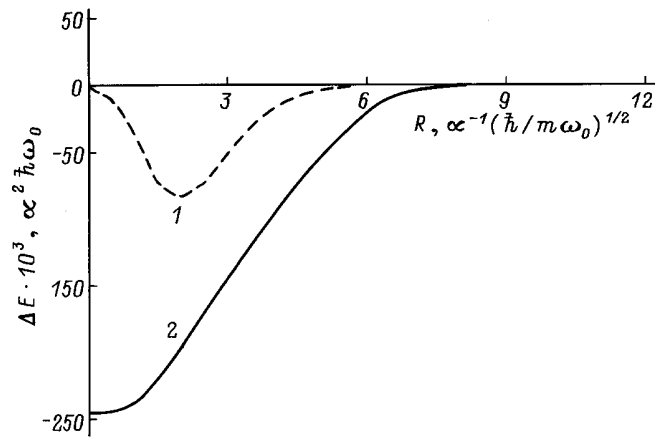


Рис. 2. Кривые адиабатических потенциалов  $\Delta E(R)$   $2d$ -БП при  $\mu = 0$  в приближении Хартри-Фока (1) и по волновым функциям (4)–(6) (2).

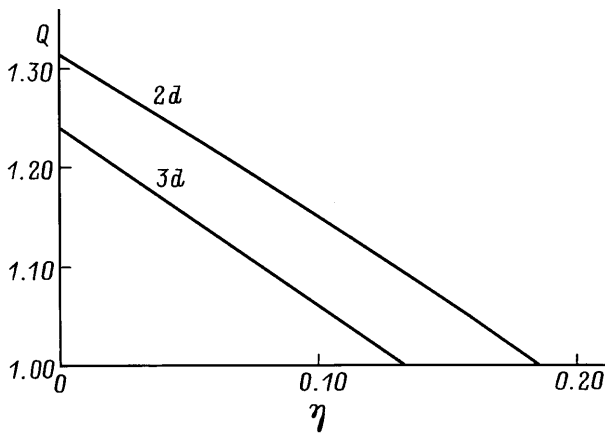
только обмен электронов между поляронами, приводит к квазимолекулярным конфигурациям. В данном случае значение безразмерного отношения равнялось  $Q(R^*) = \Delta E(R^*)/2E_p \simeq 1.07$  при равновесном межполяронном расстоянии  $R^* \simeq 3.5-4L_0$  ( $\mu = 0$ ).

Кривая 2 на рис. 1 представляет зависимость  $\Delta E(R)$  из [7], полученную методом "конфигурационного разложения". В данном методе равновесное состояние БП оказалось квазимолекулярным, соответствующим  $Q(R^*) \simeq 1.195$  при  $R^* \simeq 4-4.5L_0$  ( $\mu = 0$ ). Однако благодаря частичному учету эффекта КК значение  $\Delta E(0)$  понизилось до  $\sim (17-18) \cdot 10^{-3} E_0$ .

Адиабатический потенциал системы с учетом межэлектронных КК по волновым функциям (4)–(6) показан кривой 3 (рис. 1). В данном случае основное состояние БП оказалось сферически-симметричным, соответствующим  $Q(0) \simeq 1.238$  с  $R^* = 0$  ( $\mu = 0$ ). Значение 1.238 уже сравнимо с результатами работ [8,9].

В [7] для аммиака использованы значения  $\mu = \epsilon_\infty/\epsilon_0 \simeq 0.075$  и  $E_0 = \alpha^2 \hbar \omega_0 \simeq 7 \text{ eV}$ . Адиабатический потенциал  $\Delta E(R)$  по волновым функциям (4)–(6) при  $\mu = 0.075$  представлен на рис. 1 кривой 4. Таким образом, если в металлоаммиачных растворах образуется биполярон, то, как видно из рис. 1 (кривая 4), он должен иметь сферически-симметричную конфигурацию. Его теплота диссоциации  $D$ , определяемая как разность  $D = \Delta E_{\max} - \Delta E_{\min}$ , в наших расчетах получалась равной  $D \simeq 34.3 \cdot 10^{-3} E_0 = 0.24 \text{ eV}$ . Для сравнения укажем, что в [7]  $D \simeq 0.14 \text{ eV}$ , а согласно Мотту [11],  $D \simeq 0.1-0.2 \text{ eV}$ .

2) Двумерный случай. Изучение  $2d$ -БП связано с вопросом о его устойчивости в высокотемпературных сверхпроводниках [2-4], так как считается, что носители в основном движутся в определенных слоях керамики (из-за большой анизотропии их эффективной массы). Иногда учитывают анизотропию



**Рис. 3.** Зависимости приведенных энергий  $Q = \Delta E(0)/2E_p$  от параметра  $\mu = \epsilon_\infty/\epsilon_0$  для  $2d$ - и  $3d$ -БП.

как эффективной массы, так и диэлектрической константы (см. [5] и приведенные там ссылки). Здесь приведем результат расчета адиабатического потенциала  $\Delta E(R)$  для  $2d$ -БП при  $\mu = 0$  (рис. 2).

Как и в  $3d$ -случае, для  $2d$ -БП приближение Хартри-Фока приводит к квазимолекулярным конфигурациям (кривая 1 на рис. 2). Безразмерное отношение равнялось  $Q(R^*) \simeq 1.11$  при  $R^* \simeq 2L_0$ .

Расчетная кривая с учетом межэлектронных КК по волновым функциям (4)–(6) показана на рис. 2 (кривая 2). И в данном случае основное состояние БП оказалось одноцентровым, соответствующим  $Q(0) \simeq 1.31$  и  $R^* = 0$ . Напомним, что значение  $Q = 1.31$  (как результат приближения сильной связи, в которой электрон-решеточная корреляция не учитывается) может быть завышенным, как и в случае  $3d$ -БП [9]. Тем не менее рост устойчивости биполярона при понижении размерности проявляется и здесь. Для сравнения приведем зависимости  $Q$  от  $\mu$  для  $2d$ - и  $3d$ -БП (рис. 3). Полученные критические значения  $\mu_c(3d) \simeq 0.135$  и  $\mu_c(2d) \simeq 0.185$  близки к результатам [3,8,9].

Таким образом, двухцентровая волновая функция с корреляционным множителем, зависящим от межэлектронного расстояния  $r_{12}$ , позволяет правильно оценить характер взаимодействия между квазичастицами — поляронами. В отличие от ранних исследований в двухцентровом приближении (без учета прямой КК) в настоящем случае как для  $3d$ -, так и для  $2d$ -БП основное состояние оказалось одноцентровым. Правильная форма адиабатического потенциала играет важную роль при описании переходных процессов.

Здесь мы ограничились адиабатическим методом сильной связи. Более достоверные результаты получаются при использовании метода промежуточной связи [12], что для волновой функции типа (4)–(6) еще предстоит сделать.

### Список литературы

- [1] С.И. Пекар. Исследование по электронной теории кристаллов. М.—Л. (1951). 253 с.
- [2] D. Emin, M.S. Hillery. Phys. Rev. **B39**, 6575 (1989).
- [3] F. Luczak, F. Brosens, J.T. Devreese. Phys. Rev. **B52**, 17, 12743 (1995).
- [4] S. Shreekantha, A. Chatterjee. Int. Mod. Phys. **B4**, 11–12, 1879 (1990).
- [5] В.Л. Винецкий, Н.И. Каширина, Э.А. Пащицкий. УФЖ **37**, 1, 76 (1992).
- [6] Дж. Томпсон. Электроны в жидком аммиаке. Мир, М. (1979). 290 с.
- [7] В.К. Мухоморов. Опт. и спектр. **55**, 2, 246 (1983).
- [8] С.Г. Супрун, Б.Я. Мойжес. ФТТ **24**, 5, 571 (1982).
- [9] J. Adamowski. Phys. Rev **B39**, 3649 (1989).
- [10] А.М. Стоунхем. Теория дефектов в твердых телах. Мир, М. (1978). Т. 1. 569 с.
- [11] Н.Ф. Мотт. Переходы металл–изолятор. Наука, М. (1979). 344 с.
- [12] В.М. Буймистров, С.И. Пекар. ЖЭТФ **32**, 5, 1193 (1957).