

# Полярное состояние кристалла

© Ю.А. Фирсов, Е.К. Кудинов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: kudinov@ekk.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 31 июля 2000 г.)

Рассматривается квантовая механика электрон-ядерной системы при сильной связи электронов с решеткой. Вначале в адиабатическом приближении рассмотрена двухузельная модель. С ростом константы связи электронный перенос испытывает качественные изменения: у адиабатического потенциала образуется потенциальный барьер, перенос электрона связан с туннелированием ядер через барьер, а расщепление энергетических уровней системы экспоненциально убывает.

Обсуждаются свойства аналогичной модели кристалла. Утверждается, что и в кристалле электронный перенос при сильной связи связан с туннелированием ядер в пространстве деформаций. Сильная связь модифицирует члены электрон-электронного взаимодействия. Члены гамильтониана, не связанные с переносом электрона (обменные), модифицируются слабо. Члены же, в которых перенос имеет место (зонный член), испытывают экспоненциальную редукцию и в пределе  $M \rightarrow \infty$  ( $M$  — масса иона) обращаются в нуль, а носители тока являются поляронами малого радиуса. Эта редукция обеспечивает естественный механизм усиления изотопического эффекта.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 99-02-1833).

В последние годы резко возрос интерес к явлениям, связанным с сильным взаимодействием электронов с колебаниями решетки (полярный эффект). Это было вызвано обнаружением в ряде манганатов колоссального магнетосопротивления (многообещающего в области приложений), что стимулировало многочисленные исследования их свойств (структурных, магнитных, оптических, кинетических и др. [1–5]). Одним из главных результатов этих исследований следует признать выявление существенной роли электрон-колебательного взаимодействия (ЭКВ), в частности полярных эффектов, при интерпретации экспериментальных результатов. Отметим обнаружение в этих соединениях гигантского изотопического эффекта [6]. В работе [7] обнаружено, что при замещении  $O^{16}$  изотопом  $O^{18}$  некоторые манганаты-изоляторы переходили в проводящее состояние, т. е. изотопное замещение изменяло природу основного состояния. Вряд ли такой эффект был бы возможен в отсутствие механизма усиления изотопического эффекта, который вполне естественно реализуется в условиях сильного ЭКВ.

Несколько ранее внимание к поляронам привлекло открытие высокотемпературной сверхпроводимости, где биполярная модель [8] рассматривается в качестве одного из конкурентов, претендующих на объяснение механизма явления. Безотносительно к успеху (или неуспеху) в этой области, заметим, что вполне оправдан и самостоятельный интерес к этой модели, как альтернативе по отношению к модели БКШ. Ее изучение может выявить ряд характеристик сверхпроводящего состояния, которые модель БКШ оставляет в тени.

В настоящей работе в рамках адиабатического приближения исследуется поведение электрона, взаимодействующего с колебаниями решетки в зависимости от

константы этого взаимодействия. Рассмотрена простейшая одноэлектронная двухузельная модель (пара катион-анионных комплексов), допускающая детальное изучение ее свойств.<sup>1</sup> На ее базе обсуждается, как эти свойства проявляются в кристалле. Отмечается, что при достаточно сильном ЭКВ ряд характеристик кристалла претерпевает качественные изменения. В частности, существенной модификации подвергаются члены гамильтониана, описывающие электрон-электронное взаимодействие.

## 1. Адиабатические потенциалы двухузельной модели

1) Гамильтониан рассматриваемой двухузельной модели имеет вид

$$H = H_0 + V, \quad H_0 = T + U(x_1, x_2), \quad T = \frac{1}{2m}(\hat{p}_1^2 + \hat{p}_2^2),$$

$$U = \frac{M\omega^2(x_1^2 + x_2^2)}{2} - \sqrt{2}g(\hat{n}_1x_1 + \hat{n}_2x_2),$$

$$V = -J(\hat{a}_1^+\hat{a}_2 + \hat{a}_2^+\hat{a}_1), \quad \hat{n}_i \equiv \hat{a}_i^+\hat{a}_i, \quad (1)$$

$\hat{p}_i = i\hbar d/dx_i$  — оператор импульса ядра  $i$ ,  $\hat{a}_i^+$ ,  $\hat{a}_i$  — операторы рождения и уничтожения электрона на узле  $i$ ,  $i = 1, 2$ ,  $M$ ,  $\omega$  — масса и частота колебаний ядер,  $x_i$  — ядерная координата,  $g$  — константа ЭКВ,  $J$  — энергетическая константа, зависящая от перекрытия электронных волновых функций на разных узлах и определяющая расщепление электронных уровней при

<sup>1</sup>Целесообразность подобного исследования была отмечена нами в работе [9]. Заметим, что данная модель в рамках адиабатического приближения была предметом исследования многочисленных работ. Мы, однако, сочли разумным дать достаточно полное изложение, акцентируя существенные для задачи о кристалле черты.

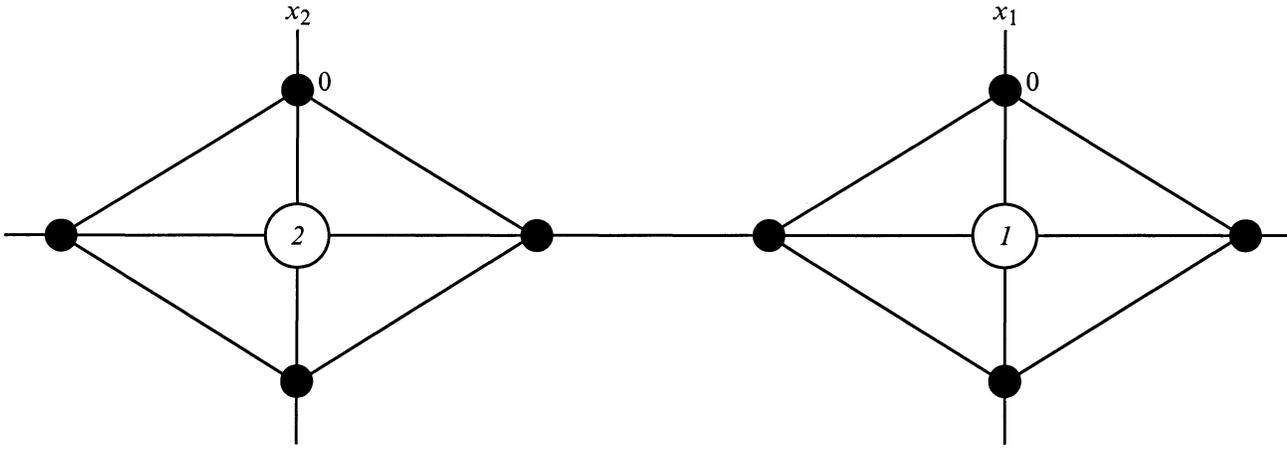


Рис. 1. Двухузельная модель. Черные кружки — анионы, светлые — катионы.

$g = 0$ . Гамильтониан (1) инвариантен относительно перестановки индексов  $(1, 2) \rightarrow (2, 1)$  одновременно у электронных и ядерных операторов (см. [9]). Здесь мы ограничимся рассмотрением только одноэлектронных состояний, поэтому справедливо соотношение

$$\hat{n}_1 + \hat{n}_2 = 1. \quad (2)$$

Возможная реализация этой модели представлена на рис. 1. Это два тождественных катион-анионных комплекса. Комплекс представляет собой четыре аниона, расположенные в вершинах ромба, в центре которого находится катион. Электрон мигрирует между катионами. Предполагается, что при деформации изменяется только длина диагонали ромба. Деформация характеризуется положением  $x_i$ , ( $i = 1, 2$ ) одной из вершин. За нуль отсчета выбрано положение равновесия в отсутствие электрона.

В одноэлектронной задаче для данной модели ЭКВ зависит только от разности  $x_1 - x_2$ . Ранее, в [9], мы исследовали лишь двухузельную модель, поэтому члены, зависящие от  $x_1 + x_2$ , были опущены. Имея в виду рассмотрение более общей модели, мы решили до определенного момента сохранить обе переменные  $x_1, x_2$ . (Все параметры гамильтониана (1) совпадают с введенными в работе [9], однако выражения для энергии сдвинуты на величину  $-g^2/2M\omega^2$ ).

2) Ищем волновую функцию стационарного состояния гамильтониана (1) в виде

$$\Psi = C_1(x_1, x_2)a_1^+|0\rangle + C_2(x_1, x_2)a_2^+|0\rangle. \quad (3)$$

Величины  $C_i(x_1, x_2)$  удовлетворяют такой системе уравнений:

$$\begin{aligned} H_1(x_1, x_2)C_1 + JC_2 &= EC_1, \\ JC_1 + H_2(x_1, x_2)C_2 &= EC_2, \\ H_i(x) &\equiv T + \frac{M\omega^2(x_1^2 + x_2^2)}{2} - \sqrt{2}gx_i. \end{aligned} \quad (4)$$

Адиабатические потенциалы  $E_{\pm}(x_1, x_2)$  определяем, опуская в (4) члены кинетической энергии,

$$\begin{aligned} \left( \frac{M\omega^2(x_1^2 + x_2^2)}{2} - \sqrt{2}gx_1 - E \right) C_1 + JC_2 &= 0, \\ JC_1 + \left( \frac{M\omega^2(x_1^2 + x_2^2)}{2} - \sqrt{2}gx_2 - E \right) C_2 &= 0 \end{aligned} \quad (5)$$

и приравняв нулю детерминант системы (5)

$$\Delta \equiv \bar{E}^2 + \bar{E}\sqrt{2}g(x_1 + x_2) + 2g^2x_1x_2 - J^2 = 0, \quad (6)$$

$$\bar{E} = E - \frac{M\omega^2(x_1^2 + x_2^2)}{2}.$$

Коэффициенты уравнения (6) являются симметричными функциями  $x_1, x_2$ , поэтому и адиабатические потенциалы  $E_{\pm}$  будут симметричными функциями  $x_1, x_2$ .

Особым является случай  $J = 0$ , где реализуются два несимметричных термина:

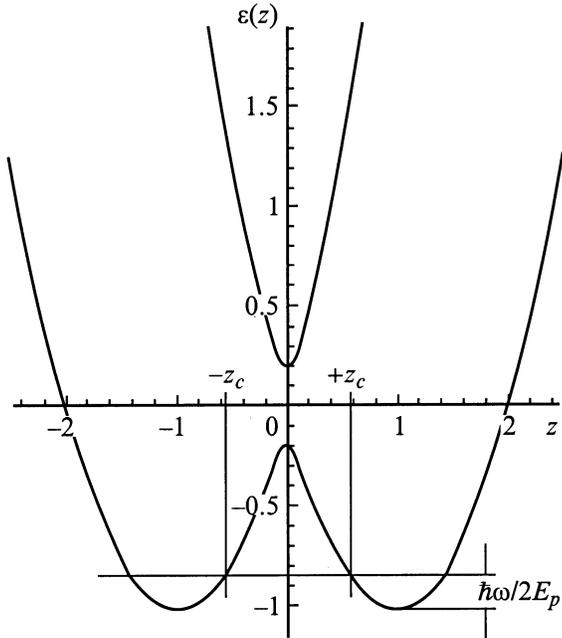
$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{M\omega^2(x_1^2 + x_2^2)}{2} - \sqrt{2}gx_1, \\ E_2 &= \frac{M\omega^2(x_1^2 + x_2^2)}{2} - \sqrt{2}gx_2. \end{aligned} \quad (7)$$

При  $E_1(x_1) \geq -E_p$  они пересекаются на линии  $x_1 = x_2$ , где  $E_1 = E_2 = M\omega^2x_1^2 - \sqrt{2}gx_1$ . Знаку равенства соответствует  $x_c = \sqrt{2}g/M\omega^2$ . Сколь угодно малое конечное  $J$  симметризует потенциал в результате расхождения термов на  $\pm|J|$  в точке  $x_c$ .

Введем переменные  $z_i = x_i/x_0$ ,  $x_0 = g/M\omega^2$  и обозначения<sup>2</sup>

$$E_p = \frac{g^2}{2M\omega^2} = \frac{M\omega^2x_0^2}{2}, \quad \eta = \frac{1}{2E_p}. \quad (8)$$

<sup>2</sup> Безразмерный параметр  $\eta$  не зависит от массы иона и является важнейшей характеристикой адиабатического потенциала. Он совпадает с введенным (из других соображений) Холстейном [10] параметром  $\eta_1$ , определяющим границу между большим  $\eta_1 > 1$  и малым  $\eta_1 < 1$  поляроном. (Заметим, что величина  $E_p$  в (8) равна половине полярного сдвига, введенного в [10]).



**Рис. 2.** Адиабатические термы двухузельной модели  $\varepsilon_{\pm}(z) \equiv E_{\pm}(z)/E_p \pm z_c$  — точки поворота для нижшего энергетического уровня  $\hbar\omega/2$ . Область между ними классически недоступна.

Имеем для адиабатических термов  $E_{\pm}(x_1, x_2)$

$$E_{\pm}(x_1, x_2) = E_p \left( z_1^2 + z_2^2 - \sqrt{2}(z_1 + z_2) \pm 2\sqrt{\left(\frac{z_1 - z_2}{\sqrt{2}}\right)^2 + \eta^2} \right) \equiv E_p \varepsilon_{\pm}(z_1, z_2) \quad (9)$$

(рис. 2). (Заметим, что  $\varepsilon_{\pm}(z_1, z_2)$  являются аналитическими функциями  $z_{1,2}$ , так как точки ветвления (9) при вещественных  $J \neq 0$  лежат вне вещественной оси. Исключением является  $J = 0$ , где имеет место разрыв производных). Для  $C_1(z_1, z_2)$ ,  $C_2(z_1, z_2)$  получаем

$$C_1(z_1, z_2) = \pm \sqrt{\frac{1}{2} \left( 1 \mp \frac{(z_1 - z_2)/\sqrt{2}}{\sqrt{((z_1 - z_2)/\sqrt{2})^2 + \eta^2}} \right)},$$

$$C_2(z_1, z_2) = \frac{J}{|J|} \sqrt{\frac{1}{2} \left( 1 \pm \frac{(z_1 - z_2)/\sqrt{2}}{\sqrt{((z_1 - z_2)/\sqrt{2})^2 + \eta^2}} \right)}. \quad (10)$$

Экстремумы адиабатических термов определяются соотношениями

$$\frac{\partial \varepsilon_{\pm}(z_1, z_2)}{\partial z_1} = 2z_1 - \sqrt{2} \pm \sqrt{2} \frac{(z_1 - z_2)/\sqrt{2}}{\sqrt{((z_1 - z_2)/\sqrt{2})^2 + \eta^2}} = 0,$$

$$\frac{\partial \varepsilon_{\pm}(z_1, z_2)}{\partial z_2} = 2z_2 - \sqrt{2} \mp \sqrt{2} \frac{(z_1 - z_2)/\sqrt{2}}{\sqrt{((z_1 - z_2)/\sqrt{2})^2 + \eta^2}} = 0,$$

откуда следует

$$z_1 + z_2 = \sqrt{2} \quad (a),$$

$$(z_1 - z_2) \left( 1 \pm \frac{1}{\sqrt{((z_1 - z_2)/\sqrt{2})^2 + \eta^2}} \right) = 0 \quad (b). \quad (11)$$

Терм  $E_+$  имеет в пространстве  $(z_1, z_2)$  единственный минимум  $(1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2})$ . Терм  $E_-$  также имеет минимум в точке  $(1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2})$ , если  $\eta^2 > 1$ . При  $\eta^2 < 1$  точка  $(1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2})$  становится максимумом и появляются два минимума:

$$\left( \frac{1 + \sqrt{1 - \eta^2}}{\sqrt{2}}, \frac{1 - \sqrt{1 - \eta^2}}{\sqrt{2}} \right) \quad (a),$$

$$\left( \frac{1 - \sqrt{1 - \eta^2}}{\sqrt{2}}, \frac{1 + \sqrt{1 - \eta^2}}{\sqrt{2}} \right) \quad (b).$$

Итак, в отсутствие ЭКВ ( $g = 0$ ) поверхности адиабатических потенциалов  $E_{\pm}(x_1, x_2)$  являются смещенными по вертикальной оси на  $\pm J$  параболоидами вращения с минимумами в точке  $(0,0)$ . Включение ЭКВ приводит к понижению симметрии (до отражения в плоскости  $x_1 = x_2$  и поворота на  $\pi$  вокруг вертикали  $x_1 = x_0/\sqrt{2}$ ,  $x_2 = x_0\sqrt{2}$ ) и смещению минимумов в точку  $(x_0/\sqrt{2}, x_0/\sqrt{2})$ . Превышение величиной  $g$  порогового значения  $g_c$  (см. Приложение 1), соответствующего значению  $\eta = 1$ , сопровождается качественным изменением нижнего терма  $E_-$ , именно экстремум в точке  $(x_0/\sqrt{2}, x_0/\sqrt{2})$  расщепляется на три: максимум в точке  $(x_0/\sqrt{2}, x_0/\sqrt{2})$  и два минимума равной глубины. Адиабатическое перемещение деформации из одного минимума в другой сопровождается переносом электрона между узлами и связано с преодолением энергетического барьера в пространстве  $(x_1, x_2)$ .

3) Далее целесообразно перейти к таким переменным:

$$X = \frac{x_1 + x_2}{\sqrt{2}}, \quad x = \frac{x_1 - x_2}{\sqrt{2}}. \quad (12)$$

В них гамильтониан (1) примет вид

$$H = H_0 + V, \quad H_0 = T + U_1(X) + U_2(x),$$

$$T = \frac{1}{2m}(\hat{P}^2 + \hat{p}^2),$$

$$U_1(X) = \frac{M\omega^2(X - x_0)^2}{2} - E_p,$$

$$U_2(x) = \frac{M\omega^2 x^2}{2} - g(\hat{n}_1 - \hat{n}_2)x, \quad (1a)$$

$\hat{P}$ ,  $\hat{p}$  — соответствующие операторы импульса.<sup>3</sup> Зависящие от  $X$  члены (1a) не зацепляются с электронными

<sup>3</sup> Модель, описываемая гамильтонианом (1a), использовалась в классических работах Холстейна [10,11], а также для рассмотрения задачи межзонного поглощения света малым поляроном в [12].

переменными, поэтому при рассмотрении электронной системы достаточно удерживать в гамильтониане лишь член  $U_2(x)$ , а волновую функцию искать в виде

$$\Psi = (C_1(x)a_1^+ + C_2(x)a_2^+)|0\rangle. \quad (3a)$$

Система (4) принимает вид

$$\begin{aligned} H_-(x)C_1 + JC_2 &= EC_1, \\ JC_1 + H_+(x)C_2 &= EC_2. \end{aligned} \quad (4a)$$

В (4) обозначено

$$H_{\mp}(x) \equiv \frac{\hat{p}^2}{2M} + \frac{M\omega^2 x^2}{2} \mp gx.$$

Из (9) получаем выражение для адиабатических термов ( $z \equiv x/x_0$ )

$$E_{\pm}(z) = E_p(z^2 \pm 2\sqrt{z^2 + \eta^2}) \equiv E_p \varepsilon(z), \quad (9a)$$

а из (10) — для коэффициентов  $C_1, C_2$

$$\begin{aligned} C_1 &= \pm \sqrt{\frac{1}{2} \left( 1 \mp \frac{z}{\sqrt{z^2 + \eta^2}} \right)}, \\ C_2 &= \frac{J}{|J|} \sqrt{\frac{1}{2} \left( 1 \pm \frac{z}{\sqrt{z^2 + \eta^2}} \right)}. \end{aligned} \quad (10a)$$

Находим первую и вторую производные  $E_{\pm}(z)$  по  $z$  для определения экстремумов и перенормировки частоты

$$\frac{1}{E_p} \frac{dE_{\pm}}{dz} = 2z \left( 1 \pm \frac{1}{\sqrt{z^2 + \eta^2}} \right), \quad (13)$$

$$\frac{1}{E_p} \frac{d^2E_{\pm}}{dz^2} = 2 \left( 1 \pm \frac{\eta^2}{(z^2 + \eta^2)^{3/2}} \right). \quad (14)$$

Точками экстремумов адиабатических термов  $E_{\pm}(z)$  являются  $z = 0$  и

$$z = \pm z_c, \quad z_c = \pm \sqrt{1 - \eta^2}, \quad \eta < 1. \quad (15)$$

Заметим, что  $E_{\pm}|_{z=0} = \pm J$ . Верхний адиабатический терм  $E_+(z)$  имеет единственный экстремум — минимум в точке  $z = 0$ . Нижний —  $E_-(z)$  при  $\eta > 1$  имеет единственный минимум при  $z = 0$ , а при  $\eta < 1$  имеет максимум при  $z = 0$  и два минимума при  $z = \pm z_c$ , таким образом, при  $\eta < 1$  имеется потенциальный барьер (рис. 2). Значения энергии в минимумах (15)

$$\left. \frac{E_-(z)}{E_p} \right|_{z=\pm z_c} = -1 - \eta^2. \quad (16)$$

Высота барьера равна разности  $E_-(0)$  и  $E_-(z_c)$ ,

$$E_b = E_p(1 - \eta)^2. \quad (17)$$

Перенормировка частоты определяется скобкой в (14) при  $z = z_c$ ,

$$\omega^2 = (1 \pm \eta^2)\omega^2 \quad (18)$$

(колебание "–" смягчается, а "+" ужесточается). При  $z = 0$   $\tilde{\omega}^2 = (1 \pm \eta^{-1})\omega^2$ . Отметим, что в (5)–(16) масса иона содержится лишь в виде комбинации  $M\omega^2$ , которая имеет смысл упругой константы и от  $M$  в действительности не зависит. Зависимость от  $M$  возникает при решении уравнения Шредингера с потенциальной энергией  $E_{\pm}(x)$ .

## 2. Колебания ядер

Учтем теперь член кинетической энергии ядер. Из (5) видно, что  $C_1(x_1, x_2), C_2(x_1, x_2)$  определены с точностью до множителя  $\chi(x_1, x_2)$ . Поэтому решение  $\tilde{C}_1(x), \tilde{C}_2(x)$  системы (4a) можно искать в виде

$$\tilde{C}_1(x) = \chi(x)C_1(x), \quad \tilde{C}_2(x) = \chi(x)C_2(x), \quad (19)$$

т. е. электронно-колебательная волновая функция равна выражению

$$\Psi = \chi(x)(C_1(x)a_1^+ + C_2(x)a_2^+)|0\rangle, \quad (20)$$

где  $C_1(x), C_2(x)$  определены соотношением (10a). Заметим, что при  $z = z_c$

$$\begin{aligned} C_1(z_c) &= \pm \sqrt{\frac{1 \mp \sqrt{1 - \eta^2}}{2}}, \\ C_2(z_c) &= \frac{J}{|J|} \sqrt{\frac{1 \pm \sqrt{1 - \eta^2}}{2}}, \end{aligned} \quad (21)$$

при  $z = 0$

$$C_1(0) = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad C_2(0) = \frac{J}{|J|} \frac{1}{\sqrt{2}}. \quad (22)$$

Нетрудно получить

$$T(\chi(x)C_1(x)) + E_{\pm}(x)\chi(x)C_1(x) = E\chi(x)C_1(x),$$

$$T(\chi(x)C_2(x)) + E_{\pm}(x)\chi(x)C_2(x) = E\chi(x)C_2(x). \quad (23)$$

$T(x)$  есть оператор кинетической энергии колебательной системы,

$$T(x) = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2}{dx^2} = -E_p \left( \frac{\hbar\omega}{2E_p} \right)^2 \frac{d^2}{dz^2}. \quad (24)$$

Учет кинетической энергии приводит к появлению в задаче второго (помимо  $\eta$ ) безразмерного параметра

$$\nu = J/\hbar\omega. \quad (25)$$

Его принято называть параметром адиабатичности, поскольку условием применимости адиабатического приближения является  $\nu \gg 1$ . Элементарная оценка показывает, что  $\nu \sim (M/m^*)^{1/2} = \varkappa^{-2}$ , где  $\varkappa$  — фундаментальный параметр приближения Борна–Оппенгеймера [13]. Подчеркнем, что он не зависит от константы  $g$  ЭКВ.

Из (23) следует, что функция  $\chi(x)$  должна удовлетворять двум различным уравнениям, что, вообще говоря, невозможно. Это свидетельствует о том, что понятие адиабатического потенциала применимо лишь при определенных условиях, налагаемых на параметры задачи.<sup>4</sup> Действительно, в рассматриваемой задаче имеются два параметра размерности длины:  $x_0 = g/M\omega^2$ , который определяется видом потенциальной энергии и не зависит от массы ядра, и  $l_n = \sqrt{n\hbar/2M\omega} \propto \sqrt{M}$  — осцилляторная длина, определяющая радиус  $n$ -го состояния осциллятора. Отношение  $(l_n/x_0)^2$  равно

$$\frac{l_n^2}{x_0^2} = \frac{n\hbar\omega}{4E_p}. \quad (26)$$

Если это отношение мало, а параметр  $\eta$  не слишком мал, то для низких уровней в (23) можно пренебречь действием оператора кинетической энергии на функции  $C_i(x)$  и записать первые члены в (23) как  $C_i(x)T\chi(x)$ . Уравнения (23) сведутся к одному

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{d^2\chi}{dx^2} + E_{\pm}(x)\chi = E\chi. \quad (27)$$

В случае  $\eta < 1$  потенциал  $E_{-}(x)$  представляет собой две потенциальные ямы, разделенные барьером. Если формально устремить высоту барьера к бесконечности (устремляя  $J$  и  $E_p$  к бесконечности при фиксированном отношении  $J/E_p = 2\eta$ ), можно утверждать, что в стационарном состоянии ядерная волновая функция будет локализована в одной из ям, при этом ее амплитуда в другой яме равна нулю. Каждый уровень энергии будет дважды вырожден, волновые функции можно записать как  $\chi(x - x_0z_c)$ ,  $\chi(x + x_0z_c)$ , их перекрытие равно нулю. Полные электронно-ядерные функции дублета есть

$$\Psi_{1,2} = \chi(x \mp x_0z_c) \frac{1}{\sqrt{2}} + \left( -\sqrt{1 \pm \sqrt{1 - \eta^2} a_1^+} + \frac{J}{|J|} \sqrt{1 \mp \sqrt{1 - \eta^2} a_2^+} \right) |0\rangle. \quad (28)$$

Ввиду резкого убывания функций  $\chi$  в правой части мы заменили  $C_i(x)$  на их значения при  $x$ , соответствующих точкам минимума адиабатического потенциала  $E_{-}$ . Очевидно, что матричный элемент любого оператора между состояниями  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$  равен нулю. Поэтому и вероятность перескока электрона между узлами обращается в нуль. Заметим, что в состояниях (28) имеется корреляция между состоянием колебательной системы и распределением электронного заряда между узлами. Например, в состоянии  $\Psi_1$  доли заряда на узлах 1 и 2 равны соответственно  $(1 + \sqrt{1 - \eta^2})/2$  и  $(1 - \sqrt{1 - \eta^2})/2$ , при этом деформация локализована в окрестности узла 1

<sup>4</sup> Чтобы удовлетворить (23), необходимо вместо (19) искать решение в виде  $\tilde{C}_i(x) + \Delta C_i(x)$ . Вопрос об ограниченности концепции адиабатического потенциала обсуждается в классической монографии [13], глава 4 и Приложения VII и VIII.

(рис. 1). Отметим также, что учет ЭКВ в адиабатическом приближении приводит к распространению электронной плотности на соседний узел 2 с весом  $(1 - \sqrt{1 - \eta^2})^2/4$ .

Если высота барьера конечна, функции  $\chi(x \mp x_0z_c)$  перекрываются и появляется возможность межузельного перескока электрона, что приведет к расщеплению дублета (28). Будем называть рассмотренную ситуацию  $\eta < 1$  случаем сильной связи (имея в виду сильную электрон-колебательную связь).

При  $\eta > 1$  барьер исчезает и термы  $E_{\pm}$  имеют единственный экстремум — минимум при  $z_c = 0$ . Учитывая (22), волновую функцию можно записать как

$$\Psi = \chi(x) \frac{1}{\sqrt{2}} (a_1^+ \pm a_2^+) |0\rangle. \quad (29)$$

Ввиду того что оба электронных состояния входят с равным весом, упомянутая выше корреляция отсутствует, как и в случае пренебрежения ЭКВ. Роль последнего проявляется в возникновении непараболичности адиабатических потенциалов и поправок к электронной волновой функции. При  $\eta \gg 1$  волновые функции и энергии низкоэнергетических состояний близки к соответствующим величинам системы в отсутствие ЭКВ (случай слабой связи)

$$\Psi_{n\pm}^{(0)}(x) = \psi_n^{(0)}(x) \frac{1}{\sqrt{2}} (a_1^+ \pm a_2^+) |0\rangle, \\ E_{n\pm} = \pm J + \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega. \quad (30)$$

(Здесь  $\psi_n^{(0)}(x)$  — собственные функции гармонического осциллятора). Соответствующие эффекты в принципе могут быть рассмотрены в рамках теории возмущения по электрон-колебательному взаимодействию.

Итак, в нашей системе реализуется одно из двух качественно различных состояний (28), (29) в зависимости от наличия или отсутствия энергетического барьера у низшего адиабатического терма  $E_{-}$ . Этот барьер является следствием возникновения двух минимумов у  $E_{-}(x_1, x_2)$  при  $\eta < 1$ . Переход между этими двумя режимами происходит в окрестности  $\eta = 1$ , где возможно существование особенности в пространстве параметров. Аналитическое исследование области исчезновения барьера весьма затруднительно даже в рамках двухузельной задачи. (Было бы полезно провести подобное исследование численными методами, опираясь на изложенные выше соображения).

### 3. Расщепление уровней в адиабатическом приближении

Для нахождения расщепления уровней, возникающего вследствие наличия энергетического барьера у низшего адиабатического терма, воспользуемся квазиклассическим приближением (КП). Вообще говоря, КП применимо для сильно возбужденных уровней. Однако уровни

энергии гармонического осциллятора, определенные в КП, совпадают с их точными значениями. Поскольку адиабатические потенциалы нашей задачи в актуальной области имеют осцилляторный характер, можно полагать, что КП адекватно описывает ситуацию и в области малых квантовых чисел  $n$ . В случае сильной связи адиабатический потенциал  $E_-(x)$  представляет собой две ямы, разделенные барьером (рис. 2). Решение задачи о расщеплении  $\Delta E$  глубокого уровня с энергией  $E$  порядка  $-E_p$  в КП для такого потенциала приведено в [14] (стр. 208, задача 3)

$$\Delta E = \frac{\hbar\tilde{\omega}}{\pi} \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_a^b p dx\right), \quad (31)$$

$$p = \sqrt{2M|E - E_-(x)|}.$$

Ядерные волновые функции дублета равны

$$\chi_{\pm}(x) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varphi_1(x) \pm \varphi_2(x)), \quad (32)$$

где  $\varphi_i(x)$  — квазиклассическая волновая функция в  $i$ -й яме. Интегрирование производится между точками поворота  $a, b$ ;  $\tilde{\omega}$  — частота классического движения в потенциальной яме  $E_-(x)$  с энергией  $E$ . (Показатель экспоненты в (31) убывает с ростом энергии возбуждения, если туннелирование совершается из возбужденного состояния).

Рассмотрим расщепление низшего уровня с квантовым числом  $n = 0$ . Энергия такого возбуждения (энергия нулевых колебаний) равна  $\hbar\tilde{\omega}/2$ , где  $\tilde{\omega} = \omega\sqrt{1 - \eta^2}$  (что совпадает с (18)). Результат зависит от произведения параметров  $\eta\nu \equiv \eta_3 = J^2/(\hbar\omega E_p)$ . При  $\eta_3 < 1$  можно получить

$$\Delta E = \frac{2\sqrt{2}}{\pi} \sqrt{\hbar\omega E_p} \exp\left(-\frac{2E_p}{\hbar\omega}\right). \quad (33)$$

В случае  $\eta_3 > 1$  (точнее, в адиабатическом пределе  $M \rightarrow \infty$ ) можно пренебречь энергией нулевых колебаний и интегрировать от  $-x_0$  до  $x_0$ . Предэкспоненциальный множитель в (31) не меняется, а для интеграла в показателе (31) получим

$$\frac{1}{\hbar} \int_{-x_c}^{+x_c} p dx = \frac{2E_p}{\hbar\omega} f(\eta),$$

$$f(\eta) = \sqrt{1 - \eta^2} - \eta^2 \ln \frac{1 + \sqrt{1 - \eta^2}}{\eta} \quad (34)$$

Итак, в этом случае имеем<sup>5</sup>

$$\Delta E = \frac{\hbar\tilde{\omega}}{\pi} \exp\left(-\frac{2E_p}{\hbar\omega} f(\eta)\right). \quad (35)$$

<sup>5</sup> В [11] без вывода приведено полученное методом WKБ выражение (116) для  $\Delta E$ . С точностью до множителя порядка единицы ( $\sim 0.87$ ) оно совпадает с (33).

Для оценок в ряде случаев достаточно использовать аппроксимацию

$$f(\eta) = 1 - \eta. \quad (36)$$

С учетом (32) волновые функции дублета в этом приближении выражаются через волновые функции (28)

$$\Psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_1 \pm \Psi_2). \quad (37)$$

В отличие от (28) они согласуются с симметрией гамильтониана (1) (обладают определенной четностью при замене индексов  $(1,2) \rightarrow (2,1)$ ). Обратим внимание на аналогичную структуру этих функций со структурой волновых функций приближения сильной связи (или МО LCAO в теории молекул), где волновая функция стационарного состояния строится как суперпозиция локализованных на узлах электронных функций с универсальными коэффициентами, определяемыми симметрией системы. Однако в данном случае эти локализованные "атомные" функции являются локализованными электрон-деформационными комплексами. В [9] исследовалась данная двухузельная модель в противоположном рассматриваемому выше, "антиадиабатическом" пределе  $\nu < 1$  в рамках теории возмущения по  $J$ .<sup>6</sup> В этой модели существует аналог рассматриваемого выше барьера и, следовательно, аналог расщепления нижнего дублета. Было отмечено, что величина этого расщепления  $J^*$  равна

$$J^* = J \exp(-2E_p/\hbar\omega). \quad (38)$$

Сравнивая выражения для (33), (35) с результатом  $J^*$  (38) первого порядка теории возмущения по  $J$ , можно видеть, что величина  $\Delta E$  всегда содержит фоновую экспоненту,<sup>7</sup> однако предэкспоненциальный множитель  $J$  заменяется на  $(2\sqrt{2}/\pi)\sqrt{\hbar\omega E_p}$  или  $\hbar\tilde{\omega}/\pi$ . Итак, в адиабатической области предэкспонента  $J^*$  перестает существенно зависеть от  $J$ ,<sup>8</sup> но зависимость от этой величины проявляется в показателе экспоненты из-за присутствия множителя  $f(\eta)$ .

Заметим, что в выражении для  $\Delta E$  (35) от массы иона  $M$  зависят только величины  $\omega, \tilde{\omega} \propto \sqrt{1/M}$ . Поэтому при  $M \rightarrow \infty$  в области  $\eta < 1$  величина  $\Delta E$  экспоненциально убывает как  $\exp(-\sqrt{M})$ , и в этом пределе электроны строго локализованы на узлах, а перенос

<sup>6</sup> Вопрос о параметре малости остается открытым. Условие  $\nu < 1$  гарантирует убывание членов разложения с ростом порядка, но не вполне реалистично, предполагая малость величины  $J$  (которая порядка электронной энергии  $E_e$ ) по сравнению с  $\hbar\omega$ , которая  $\sim E_e \sqrt{m/M}$  ( $m$  — масса электрона). В то же время в разложении  $J$  встречается и в виде  $J/2E_p \equiv \eta$  — параметра, малого в условиях сильной связи. Реальным параметром разложения может оказаться величина вида  $\eta^\alpha \nu^{1-\alpha}$  (например,  $(\eta\nu)^{1/2} \equiv \eta_3^{1/2}$ ), и условие применимости подхода [9] окажется слабее, чем  $\nu < 1$ .

<sup>7</sup> Теория возмущения не накладывает условий на величину показателя экспоненты в (38). Однако интерес представляет лишь случай, когда он велик по модулю.

<sup>8</sup> Строго говоря, предэкспонента зависит от  $J$  из-за появления множителя  $1 \pm \eta^2$  (см. (18)), что приводит к дополнительному ее уменьшению для низшего (–) термина.

заряда между узлами отсутствует. Как показано в [9], эта экспоненциальная малость присутствует во всех членах ряда теории возмущения по  $J$ , которые ответственны за расщепление терма, т.е. ее наличие установлено вне рамок адиабатического приближения, а последнее фигурирует лишь в качестве метода суммирования указанного ряда. Члены же, ответственные за сдвиг центра тяжести дублета (поправки к полярному сдвигу), в пределе  $M \rightarrow \infty$  остаются конечными.<sup>9</sup>

В пределе слабой связи все члены ряда теории возмущения по ЭКВ для  $\Delta E$  при  $M \rightarrow \infty$  обращаются в нуль, электронные состояния делокализованы и образуют невозмущенный дублет с расщеплением  $2J$

$$\psi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a}_1^{\pm} \pm \hat{a}_2^{\pm})|0\rangle, \quad E_{\pm} = \pm J. \quad (39)$$

Таким образом, в рассматриваемой задаче в зависимости от значений параметра  $\eta$  реализуются две ветви решений: слабой связи (39) при  $\eta > 1$  и сильной связи (28) при  $\eta < 1$ . Наиболее существенным эффектом проявления сильной связи является появление экспоненциальной малости  $\exp(-E_p/\hbar\omega)$ , которая может уменьшить ряд характеристических параметров на несколько порядков. Экспонента в (35) также реализует механизм усиления изотопического эффекта [6].<sup>10</sup> Именно замена ядра с массой  $M$  на ядро с массой  $M + \Delta M$  приводит к умножению (35) на

$$\exp\left(-\frac{E_p}{\hbar\omega} \frac{\Delta M}{M}\right). \quad (40)$$

При вполне реальном значении параметра ЭКВ  $\lambda = 10$  и  $\Delta M/M = 0.1$  изотопическое замещение приведет к изменению величины  $J^*$  в  $e$  раз, что может радикально изменить электронные характеристики (например, перевести диэлектрик в металл). Поэтому результаты работы [7] можно понимать и как веский аргумент в пользу существования веществ, в которых реализуется упомянутая сильная связь.

Отметим, что "барьерная" экспонента, приводящая к эффективному уменьшению  $J^*$  ("барьерный эффект") и реализующая механизм усиления, возникает уже в низшем порядке по  $J$ , а последующий рост  $J$  при  $\eta < 1$  лишь модифицирует ее.

#### 4. Модель полярного кристалла

Рассмотрим простейшую модель кристалла, состоящую из описанных выше катионанионных комплексов, а именно правильный  $n$ -угольник, где  $n$  сколь угодно велико. Гамильтониан такой модели имеет вид

$$\sum_{m=1}^n \left( \frac{\hat{p}_m^2}{2M} + \frac{M\omega^2 x_m^2}{2} - \sqrt{2}g\hat{n}_m x_m \right) - \sum_{m=1}^{n-1} J(\hat{a}_m^+ \hat{a}_{m+1} + \hat{a}_{m+1}^+ \hat{a}_m). \quad (41)$$

<sup>9</sup> Предэкспонента зависит от  $M$  как  $M^{-1/4}$  (33) либо  $M^{-1/2}$  (35).

<sup>10</sup> В применении к модели биполярного сверхпроводника этот механизм рассматривался в [15].

Каноническое преобразование [16]

$$U = \prod_{m=1}^n \exp\left(\frac{i}{\hbar} \frac{\sqrt{2}g}{M\omega^2} \hat{n}_m \hat{p}_m\right) \equiv \prod_{m=1}^n \exp\left(\frac{i}{\hbar} \sqrt{2}x_0 \hat{n}_m \hat{p}_m\right) \quad (42)$$

устраняет линейные по  $x_i$  члены гамильтониана и преобразует электронные операторы

$$\begin{aligned} \tilde{a}_m^+ &= \exp\left(\frac{i}{\hbar} \sqrt{2}x_0 \hat{p}_m\right) \hat{a}_m^+, \\ \tilde{a}_m &= \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \sqrt{2}x_0 \hat{p}_m\right) \hat{a}_m. \end{aligned} \quad (43)$$

Каноническое преобразование сохраняет соотношения коммутации, поэтому операторы  $\tilde{a}_m^+$ ,  $\tilde{a}_m$  являются Ферми-операторами. Получаем

$$\begin{aligned} \tilde{H} &= \sum_{m=1}^n \left( \frac{\hat{p}_m^2}{2m} + \frac{M\omega^2 x_m^2}{2} \right) - 2E_p \sum_{m=1}^n n_m \\ &\quad - \sum_{m=1}^{n-1} J(\tilde{a}_m^+ \tilde{a}_{m+1} + \tilde{a}_{m+1}^+ \tilde{a}_m). \end{aligned} \quad (44)$$

Преобразованный оператор  $\tilde{a}_m^+$  рождает на узле  $m$  электрон вместе с оптимальной деформацией. Такой комплекс при  $\eta < 1$  представляет собой полярон малого радиуса. При  $J = 0$  это преобразование точно диагонализует гамильтониан и в условиях сильной связи  $\eta < 1$  дает возможность построения теории возмущения по  $J$ . При  $J = 0$  имеется  $n$ -кратное вырождение по номеру узла  $m$ . В состоянии с низшей энергией все квантовые числа осцилляторов равны 0, и энергетический спектр полярона описывается зонным членом гамильтониана с перенормированным  $J^*$ , определяемым (38) (полярное сужение зоны). Волновая функция полярона с квазиимпульсом  $k$  есть

$$\psi_k = \sum_{m=1}^n e^{ikm} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \sqrt{2}x_0 \hat{p}_m\right) \Phi_0(x_1, \dots, x_n) a_m^+ |0\rangle, \quad (45)$$

$$\Phi_0(x_1, \dots, x_n) = \prod_{m=1}^n \psi_0^{(0)}(x_m).$$

Область применимости теории возмущения ограничена лишь условием  $\nu < 1$ .

Рассмотрим данную задачу в адиабатическом приближении. Действуя как ранее, получаем систему, определяющую коэффициенты  $C_i(x_1, \dots, x_n)$  и адиабатические

потенциалы  $E_i(x_1, \dots, x_n)$ :

$$\begin{aligned} U_1 C_1 - J C_2 - \dots - J C_n &= E C_1, \\ -J C_1 + U_2 C_2 - J C_3 - \dots &= E C_2, \\ -J C_1 - \dots - J C_{n-1} + U_n C_n &= E C_n. \end{aligned}$$

$$U_s = \sum_{m=1}^n \frac{M\omega^2 x_m^2}{2} - \sqrt{2} g x_s \equiv U_0 - \sqrt{2} g x_s. \quad (46)$$

Нетрудно убедиться, что определитель  $\Delta(E)$  этой системы не меняется при циклической перестановке индексов  $(1, 2, \dots, n)$ . Поэтому коэффициенты алгебраического уравнения  $\Delta(E) = 0$ , а следовательно, и адиабатические потенциалы  $E_i(x_1, \dots, x_n)$  будут функциями деформаций  $x_1, \dots, x_n$ , инвариантными относительно этих перестановок. (При  $J = 0$  адиабатические потенциалы  $E_i = U_0 - \sqrt{2} g x_i$  не инвариантны относительно указанных преобразований, но уже при бесконечно малом  $J$  они симметризируются, см. формулу (9) двухузельной модели).

В отсутствие ЭКВ ( $g = 0$ ) адиабатические потенциалы равны  $E_i = U_0 + E_i^0$ ,  $E_i^0 = \text{const}$ . Единственный экстремум (минимум) находится в точке  $x_1 = x_2 = \dots = x_n = 0$ . При достаточно малых  $g$  происходит лишь зависящее от  $i$  и не нарушающее симметрию гамильтониана смещение этого минимума в точку  $x_1 = x_2 = \dots = x_n = x_0^{(i)}$ .

При бесконечно малом  $J$  и  $g \neq 0$  низший адиабатический терм имеет  $n$  минимумов в точках  $(x_m = x_0, x_{m'} = 0, m' \neq m, m = 1, \dots, n)$ . Асимптотически, когда все  $x_i \rightarrow \infty$ , он является  $n$ -мерным параболоидом в  $n$ -мерном пространстве деформаций  $(x_1, \dots, x_n)$ . (Не следует смешивать это пространство с реальным пространством, в котором расположены узлы решетки). Низколежащие электронные состояния локализованы на комплексах. Перенос на соседний узел ( $|m - m'| = 1$ ) связан с преодолением одного энергетического барьера. Его высоту при бесконечно малом  $J$  легко оценить. Глубина минимума в точке  $(x_0, 0, \dots, 0)$  очевидно равна  $2E_p$  (т.е. поляронному сдвигу). Вершине барьера соответствует минимальная энергия  $E_{\min}$  на линии  $x_i = x_j$ , в которой энергии  $E_i, E_j$ ,

$$E_i(x_i, \dots, x_n) = \frac{M\omega^2(x_i - \sqrt{2}x_0)^2}{2} - 2E_p + \sum_{m \neq i} \frac{M\omega^2 x_m^2}{2}$$

двух минимумов  $i$  и  $j$  совпадают. Нетрудно видеть, что такой точкой является  $x = x_0\sqrt{2}$ , а  $E_{\min} = -E_p$ , т.е. высота барьера равна  $2E_p$ . (Структуру всех  $n$  адиабатических термов в пределе  $J \rightarrow 0$  нетрудно описать аналогичным образом, но в данной работе она не используется и мы опускаем соответствующее рассмотрение).

Отметим, что перенос электрона с узла  $m$  на узел  $m'$  сопровождается последовательным преодолением  $|m - m'|$  барьеров в пространстве деформаций.

В принципе энергетический спектр электронов должен определяться из уравнения Шредингера в  $n$ -мерном пространстве деформаций, аналогичного (27). Это сопряжено с большими математическими трудностями.

Однако заметим, что в приближении сильно связанных электронов разумно моделировать электронный гамильтониан  $H_e$  выражением

$$H_e = \sum_{\{\mathbf{m}, \mathbf{m}'\}, \sigma} I_{\mathbf{m}, \mathbf{m}'} a_{\mathbf{m}, \sigma}^+ a_{\mathbf{m}', \sigma}, \quad (47)$$

где суммирование производится по узлам  $\mathbf{m}$ , являющимся ближайшими соседями, а  $2I_{\mathbf{m}, \mathbf{m}'}$  есть расщепление уровней в двухузельной задаче с парой узлов  $\mathbf{m}, \mathbf{m}'$ . Можно надеяться, что удовлетворительное описание рассматриваемой модели кристалла в адиабатической области  $\nu > 1$  дается заменой  $I$  на имеющую тот же смысл величину  $\Delta E$  (35). Поэтому для описания электронного переноса в адиабатической области достаточно перенормировать параметр  $J$ . (Заметим, что при малых  $\eta$  модуль показателя в барьерной экспоненте велик).

Принимая во внимание сказанное в разделе 1 и Приложении 1, можно утверждать, что описанная выше структура  $E_i$  с  $n$  минимумами возникает, когда  $g$  превышает некоторое  $g_c$ , т.е. имеет место пороговый эффект. Поскольку структура адиабатических потенциалов описывается единственным безразмерным параметром  $\eta = J/2E_p$ , то соответствующий критерий примет вид:  $\eta < \eta_c$ .

## 5. Электрон-электронное взаимодействие

Теперь рассмотрим, какие изменения производит сильное ЭКВ в электрон-электронном взаимодействии. Гамильтониан последнего в узельном представлении имеет вид

$$\begin{aligned} H_{ee} = \sum_{m_1, m_2, m_3, m_4} \sum_{\sigma, \sigma'} A(m_1, m_2, m_3, m_4) \\ \times \hat{a}_{m_1, \sigma}^+ \hat{a}_{m_2, \sigma'}^+ \hat{a}_{m_3, \sigma} \hat{a}_{m_4, \sigma}, \end{aligned} \quad (48)$$

где  $A$  — числовые функции,  $\sigma$  — спиновый индекс. Каноническое преобразование (42) приведет к появлению под знаком суммы в (48) операторных произведений

$$\begin{aligned} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \sqrt{2} x_0 \hat{p}_{m_1}\right) \exp\left(\frac{i}{\hbar} \sqrt{2} x_0 \hat{p}_{m_2}\right) \\ \times \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \sqrt{2} x_0 \hat{p}_{m_3}\right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \sqrt{2} x_0 \hat{p}_{m_4}\right). \end{aligned} \quad (49)$$

Члены суммы (48), для которых выполняются соотношения

$$m_1 = m_3, \quad m_2 = m_4 \quad \text{и} \quad m_1 = m_4, \quad m_2 = m_3, \quad (50)$$

не связаны с процессами реального переноса электрона между узлами (это главные члены кулоновского взаимодействия и прямого обмена). Нетрудно видеть, что

операторный множитель (49) при этих членах обращается в единицу. Поэтому на обусловленные этими членами явления (ферро-антиферромагнетизм) сильное ЭКВ существенного влияния не оказывает, барьерный эффект отсутствует и не реализуется механизм усиления изотопического эффекта. Это относится и к механизмам косвенного обмена через промежуточное состояние с образованием пары на узле, так как перенос электрона здесь является виртуальным процессом (см. Приложение 2). Ввиду эффекта сужения ширины зоны встает вопрос о модификации критерия реализации диэлектрического или проводящего состояния (подобного известному критерию Мотта) вследствие необходимости учета магнитного порядка.

Можно надеяться, что следующие приближения по  $J$  будут содержать только не зависящий от  $\nu$  (т.е. от  $M$ ) параметр  $\eta$ .

Заметим также, что сильное ЭКВ приводит к появлению отрицательной добавки  $-2E_p$  к энергии хаббардовского отталкивания, которая не зависит от массы иона.

Рассмотрим члены (48), описывающие процесс реального переноса электрона. Таким, например, является член с  $m_1 \neq m_2$ , если ни один из этих индексов не совпадает с  $m_3, m_4$ . Операторное произведение (49) в них отлично от единицы. В низшем порядке по  $J$  при соответствующих коэффициентах  $A$  появляются множители  $\exp(-2E_p/\hbar\omega)$  (их редукция вследствие барьерного эффекта). В частности, при члене (48) с

$$m_1 = m_2, \quad m_3 = m_4, \quad m_1 \neq m_3 \quad (51)$$

операторное произведение (49) равно

$$\exp\left(\frac{i}{\hbar}2\sqrt{2}x_0\hat{p}_{m_1}\right)\exp\left(-\frac{i}{\hbar}2\sqrt{2}x_0\hat{p}_{m_3}\right). \quad (52)$$

В низшем порядке по  $J$  соответствующие коэффициенты  $A$  перенормируются с множителем  $\exp(-8E_p/\hbar\omega)$ ,<sup>11</sup> что гораздо значительнее редукции  $\exp(-2E_p/\hbar\omega)$  ширины одноэлектронной зоны. Эта редукция реализует механизм усиления изотопического эффекта в явлениях, за которые ответственны рассматриваемые члены.

Заметим, что в кристаллах, в которых реализуется усиление изотопического эффекта, открывается возможность тонкого контроля параметров посредством изменения изотопного состава.

В пределе  $M \rightarrow \infty$  электроны полностью локализованы и рассматриваемая модель переходит в модель Гайтлера–Лондона.

Проделанные оценки базируются на низшем приближении теории возмущения по  $J$ , справедливом при  $\nu < 1$ . Принимая во внимание достаточно очевидную барьерную природу рассматриваемых явлений в случае

<sup>11</sup> Наличие такой перенормировки отмечено в [17]. Один из авторов данной статьи (ЕКК) пользуется случаем заметить, что в [17] этот множитель ошибочно приведен с вдвое меньшим показателем (это, впрочем, не отражается на сделанных там выводах).

$\nu < 1$ , можно с высокой степенью достоверности предполагать, что и в области  $\nu > 1$  соответствующие величины будут пропорциональны надлежащим образом модифицированной барьерной экспоненте при условии реализации "барьерного" режима  $\eta < 1$ . (В работе [9] анализ ряда теории возмущения для двухузельной модели подтвердил это предположение).

Поскольку все основные параметры, фигурирующие в адиабатическом подходе, имеют локальную природу, детальное исследование механизмов конкретных явлений в адиабатической области  $\nu > 1$  разумно производить на "малых" моделях, подобных рассмотренной выше двухузельной.

## 6. Обсуждение результатов

Нет особых сомнений в том, что в условиях слабой электрон-колебательной связи в пределе бесконечно тяжелых ядер эффект взаимодействия электрона с ядрами сводится к статическому полю, действующему на электрон. Характеристики зонного спектра (ширина зоны  $\Delta E$ , эффективная масса  $m^*$  и т.п.) в этом пределе остаются конечными.

С другой стороны, наиболее примечательным следствием возникновения описанного выше энергетического барьера адиабатического потенциала для процесса "переноса" ядерного смещения с узла на узел и вызванной этим редукции эффективной ширины электронной зоны является исчезновение механизма переноса электронов в пределе  $M \rightarrow \infty$ , т.е. полная их локализация. В этом случае  $\Delta E \rightarrow 0$ ,  $m^* \rightarrow \infty$  по экспоненциальному закону. (Прямым следствием этого является усиление изотопического эффекта с ростом электрон-колебательного взаимодействия). Это значит, что между случаями слабой и сильной связи электронов с колебаниями имеется существенное качественное различие. Можно было бы думать, что такой результат является следствием адиабатического приближения, а выход за его рамки приведет к возможности переноса и в этом пределе. Однако тот факт, что в двухузельной модели экспоненциальная малость  $\exp(-\sqrt{M})$  содержится во всех членах ряда теории возмущения по  $J$  для расщепления дублета, свидетельствует о том, что подобная ситуация не реализуется.

Барьерный эффект приводит к существенной модификации как зонного члена гамильтониана (носители тока становятся поляронами малого радиуса), так и членов взаимодействия. (Важнейшие особенности этой модификации становятся особенно наглядными после канонического преобразования (42) гамильтониана). В расчетах из первых принципов возможность его реализации следует принимать во внимание на самых первых этапах. При этом фигурирующие в модельных гамильтонианах (41), (48) константы  $g, J, A$  будут выражены через

фундаментальные константы  $e$ ,  $\hbar$ ,  $m$ ,  $M$ . (При анализе экспериментальных данных надо критически относиться к использованию известных полуфеноменологических оценок этих констант (константы Фрелиха и т. п.), поскольку условия, при которых они выводились, могут не выполняться).

Выше рассматривалась главным образом область выраженного барьерного эффекта  $\eta < \eta_c$ , где носители тока заведомо являются поляронами малого радиуса. Поляроны большого радиуса (ПБР) могут реализоваться вне этой области при не слишком слабом ЭКВ. Во всех известных нам исследованиях задачи о ПБР использовались различные варианты прямых вариационных методов (эвристическая сила которых по самой их природе невелика) в узкой области изменения параметров. Поэтому исследования в этом направлении весьма желательны, и особый интерес вызывает исследование области промежуточного ЭКВ ( $\eta \geq \eta_c$ ) в пределе  $M \rightarrow \infty$ . В принципе возможна такая, например, альтернатива.

**А.** Во всей области  $\eta > \eta_c$  при  $M \rightarrow \infty$  имеем  $m^* \rightarrow m_0$  ( $m_0$  — эффективная масса электрона при  $g = 0$ ). Тогда качественного различия между слабым ЭКВ и ПБР нет.

**В.** В области  $\eta > \eta_c$   $M \rightarrow \infty$  реализуется  $m^* \rightarrow \infty$ , более слабое, чем экспоненциальное. (Подобный результат, например, приведен в книге [18]). С дальнейшим убыванием ЭКВ (т.е. росте  $\eta$ ) при  $\eta > \eta_1$  реализуется  $m^* \rightarrow m_0$ . Это можно было бы интерпретировать как образование в области  $\eta_c < \eta < \eta_1$  ПБР — связанного состояния электрон+деформация. Возникновение при  $\eta < 1$  барьера приводит к экспоненциальному росту  $m^*$  и превращению ПБР в полярон малого радиуса.

Последовательное аналитическое рассмотрение области промежуточной связи даже в рамках простой модели, использованной в данной работе, сопряжено с большими математическими трудностями. Последние связаны с тем, что ПБР распространяется на много узлов решетки и использование "малых" моделей, подобных двухузельной, лишается смысла. Здесь целесообразно использование численных методов исследования. Подобные исследования модели (41) в настоящее время интенсивно проводятся (см., например, [18–25]). В [21] собраны аналитические выражения для  $m^*$ , полученные рядом авторов. Имеется согласие этих выражений с численными результатами как [21], так и ряда других авторов. Они довольно хорошо согласуются с **А**.

Однако поведение зонных характеристик при  $M \rightarrow \infty$  нигде не исследовалось. В свете сказанного выше представляется весьма желательным провести подобное исследование численными методами на базе точной диагонализации гамильтониана.

Авторы благодарны Ю. Раннингеру, дискуссия с которым в значительной степени стимулировала данную работу, а также А.С. Александрову, который возродил интерес авторов к поляронной теме и принял активное участие в дискуссии.

## Приложение 1. Пороговый эффект

Адиабатический потенциал имеет вид  $E(x_1, x_2) = (M\omega^2/2)(x_1^2 + x_2^2) + \xi(x_1, x_2)$ , где  $\xi(x_1, x_2)$  не имеет особенностей и стремится к 0, когда  $g \rightarrow 0$ . При  $g = 0$  имеется единственный минимум  $x_1 = x_2 = 0$ . С ростом  $g$  появлению дополнительных экстремумов должно предшествовать "уплощение" минимума, т.е. в критической точке

$$\Delta^{(2)} \equiv \frac{\partial^2 E}{\partial x_1^2} \frac{\partial^2 E}{\partial x_2^2} - \left( \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_2} \right)^2 = 0. \quad (\text{П 1.1})$$

При  $g = 0$   $\Delta^{(2)} = (M\omega^2)^2$ . При малых  $g$  условие (П 1.1) может быть выполнено. Дополнительные экстремумы появляются только, когда  $g$  превысит некоторое пороговое значение  $g_c$ . Эти соображения справедливы и в случае большого числа величин  $x_i$ .

## Приложение 2. Константы косвенного взаимодействия

Поправка второго порядка к гамильтониану, определяющему расщепление вырожденного низшего уровня с энергией  $E_0$ , имеет вид

$$\Delta H_{ij}^{(2)} = \sum_n \frac{\langle i0|V'|n\rangle \langle n|V'|i'0\rangle}{E_0 - E_n}, \quad (\text{П 2.1})$$

где  $i, i'$  — квантовые числа этого уровня,  $V'$  — недиагональная часть возмущения. Суммируется по всем возбужденным состояниям (знаменатель всегда  $< 0$ ). Пусть зонный член гамильтониана имеет вид  $H_b = \sum_{\mathbf{m}, \mathbf{g}, \sigma} J(\mathbf{g}) \tilde{a}_{\mathbf{m}+\mathbf{g}, \sigma}^+ \tilde{a}_{\mathbf{m}, \sigma}$ . Поправка к константе обмена за счет образования виртуальной пары есть

$$\begin{aligned} \Delta I_{\text{exc}}(\mathbf{g}) = & - \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \frac{J^2(\mathbf{g})}{E_{\text{H}} + (n_1 + n_2)\hbar\omega} \\ & \times \langle 0|\tilde{a}_{\mathbf{m}+\mathbf{g}, \sigma}^+ \tilde{a}_{\mathbf{m}, \sigma}|n_{\mathbf{m}}, n_{\mathbf{m}+\mathbf{g}}\rangle \langle n_{\mathbf{m}}, n_{\mathbf{m}+\mathbf{g}}|\tilde{a}_{\mathbf{m}, \sigma}^+ \tilde{a}_{\mathbf{m}+\mathbf{g}, \sigma'}|0\rangle. \end{aligned} \quad (\text{П 2.2})$$

(Здесь  $E_{\text{H}} > 0$  — энергия Хаббарда;  $|0\rangle$  — основное состояние невозмущенной системы колебательной системы;  $|n_{\mathbf{m}}, n_{\mathbf{m}+\mathbf{g}}\rangle$  — состояния этой системы с возбуждениями на узлах  $\mathbf{m}$  и  $\mathbf{m} + \mathbf{g}$ ). (П 2.2) можно записать так:

$$\begin{aligned} \Delta I_{\text{exc}}(\mathbf{g}) = & - \sum_{n_1=0}^{\infty} \sum_{n_2=0}^{\infty} \frac{J^2}{E_{\text{H}} + (n_1 + n_2)\hbar\omega} \\ & \times \langle 0|\exp\left(\frac{i}{\hbar}\sqrt{2g}\hat{p}_{\mathbf{m}+\mathbf{g}}\right)\exp\left(\frac{-i}{\hbar}\sqrt{2g}\hat{p}_{\mathbf{m}}\right)|n_1, n_2\rangle \\ & \times \langle n_1 n_2|\exp\left(\frac{i}{\hbar}\sqrt{2g}\hat{p}_{\mathbf{m}}\right)\exp\left(\frac{-i}{\hbar}\sqrt{2g}\hat{p}_{\mathbf{m}+\mathbf{g}}\right)|0\rangle. \end{aligned} \quad (\text{П 2.3})$$

С помощью соотношений (32) из [9] сумма в (П 2.3) может быть представлена как

$$\Delta I_{\text{exc}}(\mathbf{g}) = -\frac{J^2}{E_{\text{H}}} \times \int_0^{\infty} \exp\left(-z - \frac{4E_p}{\hbar\omega} (1 - \exp(-z\hbar\omega/E_{\text{H}}))\right) dz. \quad (\text{П 2.4})$$

При  $\hbar\omega/E_{\text{H}} \rightarrow 0$  значение  $\Delta I_{\text{exc}}$  конечно и равно  $\Delta I_{\text{exc}} = -J^2/E_{\text{H}}$ , т.е., как и в члене первого порядка, барьерный эффект отсутствует.

## Список литературы

- [1] J. van den Brink, W. Stekelenburg, D.I. Khomskii, G.A. Sawatzky, K.I. Kugel. *Cond-mat/9802146*.
- [2] M. Quijada, J. Cerne, J.R. Simpson, H.D. Drew, K.H. Ahn, A.J. Millis, R. Shreekala, R. Ramesh, M. Rajeswari, T. Venkatesan. *Cond-mat/9803201*.
- [3] K.H. Kim, J.H. Jung, T.W. Noh. *Cond-mat/9804167*.
- [4] A.S. Alexandrov, A.M. Bratkovsky. *Cond-mat/9806030*.
- [5] Unjong Yu., B.I. Min. *Cond-mat/9906263*.
- [6] Guo-meng Zhao, K. Conder, H. Keller, K.A. Müller. *Nature* **381**, 676 (1996).
- [7] Н.А. Бабушкина, Л.М. Белова, В.И. Ожогин, О.Ю. Горбенко, А.Р. Каул, А.А. Босак, Д.И. Хомский, К.И. Кугель. *Cond-mat/9805315*.
- [8] A.S. Alexandrov, J. Ranninger. *Phys. Rev.* **B23**, 4, 1796 (1981).
- [9] Ю.А. Фирсов, Е.К. Кудинов. *ФТТ* **39**, 12, 2159 (1997).
- [10] T. Holstein. *Ann. of Phys.* **8**, 325 (1959).
- [11] T. Holstein. *Ann. of Phys.* **8**, 343 (1959).
- [12] Е.К. Кудинов, Ю.А. Фирсов. *ФТТ* **7**, 3, 546 (1965).
- [13] M. Born, Kun Huang. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Clarendon Press, Oxford (1954). [М. Борн, Х. Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток. ИИЛ, М. (1958). 488 с.].
- [14] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Квантовая механика. Нерелятивистская теория*. ГИТТЛ, М. (1948). 568 с.
- [15] А.С. Александров. *Письма ЖЭТФ* **47**, 12, 642 (1988).
- [16] И.Г. Ланг, Ю.А. Фирсов. *ЖЭТФ* **43**, 1843 (1962).
- [17] А.В. Иванов, Е.К. Кудинов. *ФТТ* **31**, 6, 14 (1989).
- [18] С.И. Пекар. *Исследования по электронной теории кристаллов*. ГТТИ, М. (1951).
- [19] A. Bill, V.Z. Kresin, S.A. Wolf. *Cond-mat/9801222*.
- [20] A.H. Romero, D.W. Brown, K. Lindenberg. *Cond-mat/9710321*.
- [21] A.H. Romero, D.W. Brow, K. Lindenberg. *Cond-mat/9905174*.
- [22] H.De Raedt, A. Lagendijk. *Phys. Rev.* **B27**, 10, 6097 (1983).
- [23] H.De Raedt, A. Lagendijk. *Phys. Rev.* **B30**, 4, 1671 (1984).
- [24] A.S. Alexandrov, V.V. Kabanov, D.K. Ray. *Phys. Rev.* **49**, 14, 9915 (1994).
- [25] H. Fehske, H. Röder, G. Wellien, A. Mistriotis. *Phys. Rev.* **B51**, 16582 (1995).
- [26] G. Wellien, H. Fehske. *Phys. Rev. B* **56**, 4513 (1997).