

Границы существования континуального трехмерного биполярона

© В.К. Мухоморов

Агрофизический научно-исследовательский институт,
195220 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ivl@agrophys.spb.su

(Поступила в Редакцию 22 марта 2001 г.
В окончательной редакции 4 июня 2001 г.)

Определены область существования трехмерного биполярона в пространстве координат $\epsilon^*/\epsilon_\infty$ и константы электрон-фононного взаимодействия. В основу определения допустимых границ, положено требование появления первого связанного состояния двух поляронов. Критерии, определяющие появление первого связанного состояния, находятся из решения интегрального уравнения, соответствующего уравнению Шредингера, описывающему собственные колебательные состояния биполярона. Для выделения колебательного уравнения из общего электрон-фононного гамильтониана используется метод канонических преобразований координат Боголюбова–Тябликова.

В последнее время проблема существования биполяронных образований широко обсуждается в литературе [1–9]. Имеются экспериментальные подтверждения существования биполяронных в органических соединениях [10–12], в расплавленных солях [13], в аммиачных системах [14,15]. При этом в теоретических работах в основу критерия существования полагается выполнение требования положительности энергии связи биполярона $\Delta F = 2F_p - F_{bp}$, где F_{bp} — полная энергия синглетного биполярона, F_p — полная энергия полярона в основном $1s$ -состоянии. Энергии отсчитываются от дна зоны проводимости. Обычно из этого условия определяются границы существования трехмерного биполярона либо по величине константы электрон-фононной связи, либо по диэлектрическим свойствам полярной среды. Однако требование положительности величины энергии связи является необходимым, но не достаточным. Для существования биполяронных образований требуется наличие хотя бы одного связанного состояния в биполяронной потенциальной яме. Это особенно важно вблизи критических значений параметров, когда энергия связи биполярона стремится к нулю.

В настоящей работе определяются границы области существования трехмерного биполярона из условия появления первого связанного состояния двух поляронов в биполяронной потенциальной яме. Для решения этой задачи необходимо сначала выделить из полного гамильтониана электрон-фононной системы гамильтониан, описывающий основной терм биполярона, а затем найти гамильтониан относительного движения поляронов в биполяронном потенциале. Решить эту задачу можно, воспользовавшись методом канонических преобразований координат к коллективным переменным [16,17], позволяющим отделить внутренние трансляционно-инвариантные степени свободы от движения системы как целого. В результате применения этого метода снимается вырождение относительно группы трансляций и появляется возможность разло-

жить исходный гамильтониан в ряд по малому параметру, а также построить непротиворечивую схему последовательных приближений для энергии и волновой функции.

Гамильтониан описывающий состояния двух электронов в поляризуемой среде в приближении эффективной массы электрона m^* , имеет обычный вид

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m^*}(\nabla_{\mathbf{r}_1}^2 + \nabla_{\mathbf{r}_2}^2) + \sum_{\mathbf{f}, j=1,2} (V_{\mathbf{f}} e^{i\mathbf{f}\mathbf{r}_j} b_{\mathbf{f}} - V_{\mathbf{f}}^* e^{-i\mathbf{f}\mathbf{r}_j} b_{\mathbf{f}}^+) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{f}} \hbar\omega_{\mathbf{f}} (b_{\mathbf{f}}^+ b_{\mathbf{f}} + b_{\mathbf{f}} b_{\mathbf{f}}^+) + \frac{e^2}{\epsilon_\infty |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \quad (1)$$

где

$$V_{\mathbf{f}} = i \frac{\hbar\omega_{\mathbf{f}}}{|\mathbf{f}|u^{1/2}} \left(\frac{4\pi\alpha}{\Omega} \right)^{1/2}, \quad u = \left(\frac{2m^*\omega_{\mathbf{f}}}{\hbar} \right)^{1/2},$$

$\alpha = e^2 u / 2\epsilon^* \hbar\omega_{\mathbf{f}}$ — константа электрон-фононной связи, $\omega_{\mathbf{f}}$ — частота продольных оптических фононов, ϵ_∞ и ϵ_s — высокочастотная и статическая диэлектрические проницаемости среды, $\epsilon^{*-1} - \epsilon_\infty^{-1} - \epsilon_s^{-1}$, Ω — объем основной области. Суммирование выполняется по всем векторам в первой зоне Бриллюэна. Следуя [16,17], введем формально малый параметр ξ , такой что $\omega_{\mathbf{f}} = \xi^2 \nu_{\mathbf{f}}$. Этот подход справедлив для величин констант связи $\alpha > 1$ [18].

Для дальнейшего изложения удобно перейти от операторов $b_{\mathbf{f}}$ и $b_{\mathbf{f}}^+$ к комплексным переменным координат фононного поля $q_{\mathbf{f}}$ и сопряженным им импульсам $p_{\mathbf{f}}$

$$b_{\mathbf{f}}^+ = (q_{-\mathbf{f}})/\xi - i\xi p_{\mathbf{f}}/\sqrt{2},$$

$$b_{\mathbf{f}} = (q_{\mathbf{f}}/\xi + i\xi p_{-\mathbf{f}})/\sqrt{2}. \quad (2)$$

Учитывая (2), гамильтониан (1) преобразуем следующим образом:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m^*}(\nabla_{\mathbf{r}_1}^2 + \nabla_{\mathbf{r}_2}^2) + \sum_{f,j=1,2} W_f e^{i\mathbf{f}\mathbf{r}_j} q_f + \frac{1}{2} \sum_f \hbar v_f (q_f q_{-f} + \xi^4 p_f p_{-f}) + \frac{e^2}{\varepsilon_\infty |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}, \quad (3)$$

где используется обозначение

$$W_f = \frac{i}{|\mathbf{f}|} \left(\frac{4\pi e^2 \hbar v_f}{\Omega \varepsilon^*} \right)^{1/2}.$$

Введем также новые переменные

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{R}_1 + \boldsymbol{\rho}_1, \quad \mathbf{r}_2 = \mathbf{R}_2 - \boldsymbol{\rho}_2, \quad (4)$$

где \mathbf{R}_1 и \mathbf{R}_2 — координаты центров тяжести поляризонных потенциальных ям, $\boldsymbol{\rho}_1$ и $\boldsymbol{\rho}_2$ — координаты электронов, описывающие высокочастотные осцилляции электронов в поляронных потенциальных ямах и отсчитываемые от центров тяжести первого и второго поляронов соответственно. В дальнейшем удобно перейти к координатам центра инерции системы \mathbf{R} и относительного движения поляронов $\boldsymbol{\rho}$

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{R} + \frac{1}{2}\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}_1, \quad \mathbf{r}_2 = \mathbf{R} - \frac{1}{2}\boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}_2. \quad (5)$$

Таким образом, движение взаимодействующих поляронов будет складываться из поступательного движения всей системы и из колебательного движения поляронов друг относительно друга около их положения равновесия. Вместо переменных q_f введем новые фоновые координаты Q_f , описывающие квантовые флуктуации фононного поля вблизи его классических значений $u_f(1)$ и $u_f(2)$ [19],

$$q_f = \frac{e^{-i\mathbf{f}\mathbf{R}}}{2} \left[u_f(1) e^{-i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho}/2} + u_f(2) e^{i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho}/2} + \xi Q_f (e^{i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho}/2} + e^{-i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho}/2}) \right]. \quad (6)$$

Выражение (6) позволяет выделить две независимые классические составляющие поля $u_f(1)$ и $u_f(2)$, движущиеся вместе с электронами. Эти комплексные числа удовлетворяют условию действительности $u_{-f} = u_f^*$. Преобразования координат (5) и (6) выделяют трансляционную координату и приводят к инвариантности гамильтониана (3) относительно операции трансляции.

Перейдем в гамильтониане (3) от переменных $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, q_f$ к новым переменным $\mathbf{R}, \boldsymbol{\rho}, \boldsymbol{\rho}_1, \boldsymbol{\rho}_2, Q_f$. Замена координат в соответствии с (5) и (6) позволяет развить схему последовательных приближений для двухэлектронной задачи, строго учитывая закон сохранения полного импульса системы. В результате замены координат

получим для гамильтониана ряд разложения по малому параметру ξ

$$\begin{aligned} H = & -\frac{\hbar^2}{2m^*}(\nabla_{\boldsymbol{\rho}_1}^2 + \nabla_{\boldsymbol{\rho}_2}^2) + \frac{1}{2} \sum_f \left\{ W_f \left[M_f(1, 2) e^{i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho}_1} + M_f(2, 1) e^{-i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho}_2} \right] + \text{c. c.} \right\} + \frac{e^2}{\varepsilon_\infty |\boldsymbol{\rho} + \boldsymbol{\rho}_1 - \boldsymbol{\rho}_2|} \\ & + \frac{1}{2} \sum_f \hbar v_f (u_{-f}(1) M_f(1, 2) + u_{-f} M_f(2, 1)) \\ & + \frac{\xi}{2} \sum_f \left\{ Q_f W_f \left[N_f e^{i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho}_1} + N_f^* e^{i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho}_2} \right] + \text{c. c.} \right. \\ & \left. + \hbar v_f Q_f (u_{-f}(1) N_f + u_f(2) N_f^*) + \text{c. c.} \right\} \\ & + \frac{\xi^2}{2} \sum_f \left\{ \hbar v_f Q_f Q_{-f} (N_f + N_f^*) \right. \\ & \left. + \left[P_f' + \frac{2i\mathbf{f}}{\hbar} \mathbf{F}_f(\mathbf{R}, \boldsymbol{\rho}) \right] \left[P_{-f}' - \frac{2i\mathbf{f}}{\hbar} \mathbf{F}_{-f}(\mathbf{R}, \boldsymbol{\rho}) \right] \right\} \\ & + \frac{i\xi^3}{2} \sum_f v_f \mathbf{f} \left\{ \left[P_f' + \frac{2i\mathbf{f}}{\hbar} \mathbf{F}_f(\mathbf{R}, \boldsymbol{\rho}) \right] \mathbf{G}_{-f}(\boldsymbol{\rho}_1, \boldsymbol{\rho}_2) \right. \\ & \left. - \mathbf{G}_f(\boldsymbol{\rho}_1, \boldsymbol{\rho}_2) \left[P_f' + \frac{2i\mathbf{f}}{\hbar} \mathbf{F}_f(\mathbf{R}, \boldsymbol{\rho}) \right] \right\} \\ & + 2\xi^4 \sum_f \frac{\mathbf{f}\mathbf{f}}{\hbar} \mathbf{G}_f(\boldsymbol{\rho}_1, \boldsymbol{\rho}_2) \mathbf{G}_{-f}(\boldsymbol{\rho}_1, \boldsymbol{\rho}_2) + \dots \\ = & H_0 + \xi H_1 + \xi^2 H_2 + \xi^3 H_3 + \xi^4 H_4 + \dots, \quad (7) \end{aligned}$$

где введены следующие обозначения:

$$\mathbf{F}_f(\mathbf{R}, \boldsymbol{\rho}) = w_f^* \mathbf{I} + z_f^* \mathbf{J}, \quad \mathbf{G}_f = 2\xi (y_f^* \mathbf{P}_{\boldsymbol{\rho}_1} + x_f^* \mathbf{P}_{\boldsymbol{\rho}_2}),$$

$$w_f^* = \frac{1}{2}(y_f^* + x_f^*), \quad z_f^* = y_f^* - x_f^*,$$

$$\mathbf{I} = 2\xi \mathbf{P}_R, \quad \mathbf{J} = 2\xi \mathbf{P}_\rho,$$

$$y_f^* = v_f^*(1) \exp(-i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho}/2), \quad x_f^* = v_f^*(2) \exp(i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho}/2),$$

$$\mathbf{P}_R = -i\hbar\partial/\partial\mathbf{R}, \quad \mathbf{P}_\rho = -i\hbar\partial/\partial\boldsymbol{\rho}, \quad P_f = -i\partial/\partial Q_f,$$

$$N_f = 1 + \exp(i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho}), \quad N_f^* = N_{-f},$$

$$M_f(1, 2) = u_f(1) + u_f(2) \exp(i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho}),$$

$$M_f(2, 1) = u_f(2) + u_f(1) \exp(-i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho}),$$

$$P_f' = \exp(i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho}/2) \left(P_f - \mathbf{f}v_f^*(1) \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} M_f(1, 2) P_{\mathbf{k}} \right)$$

$$+ \exp(-i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho}/2) \left(P_f - \mathbf{f}v_f^*(2) \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} M_f(2, 1) P_{\mathbf{k}} \right) \dots \quad (8)$$

Как известно [16,17], регулярное уравнение Шредингера с гамильтонианом (7) может существовать только в том случае, если $\langle \chi_0 | H_1 | \chi_0 \rangle$ обращается в нуль. Из этого

условия обычно определяются неизвестные комплексные величины $u_f(1)$ и $u_f(2)$, на которые для усреднения лишние степеней свободы, появляющихся при введении координат (4) и (5), накладываются шесть дополнительных условий

$$\sum_{\mathbf{f}} f_{\alpha} v_{\mathbf{f}}^*(1) \left\{ q_{\mathbf{f}} \exp \left[i\mathbf{f} \left(\mathbf{R} + \frac{1}{2}\boldsymbol{\rho} \right) \right] - u_{\mathbf{f}}(1) \right\} = 0,$$

$$\sum_{\mathbf{f}} f_{\alpha} v_{\mathbf{f}}^*(2) \left\{ q_{\mathbf{f}} \exp \left[i\mathbf{f} \left(\mathbf{R} - \frac{1}{2}\boldsymbol{\rho} \right) \right] - u_{\mathbf{f}}(2) \right\} = 0,$$

$$\alpha = x, y, z, \quad (9)$$

причем без ограничения общности можно допустить, что $v_f(i)$ и $u_f(i)$ удовлетворяют следующим линейным условиям ортогональности:

$$\sum_{\mathbf{f}} f_{\alpha} f_{\beta} v_{\mathbf{f}}^*(1) [u_{\mathbf{f}}(1) + u_{\mathbf{f}}(2) \exp(-i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho})] = \delta_{\alpha\beta},$$

$$\sum_{\mathbf{f}} f_{\alpha} f_{\beta} v_{\mathbf{f}}^*(2) [u_{\mathbf{f}}(2) + u_{\mathbf{f}}(1) \exp(-i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho})] = \delta_{\alpha\beta}. \quad (10)$$

Числа $u_f(1)$ и $u_f(2)$ минимизируют потенциальную энергию перенормированных фононов. Введенные преобразования позволяют разложить уравнение Шредингера рассматриваемой системы в ряд по степеням параметра ξ

$$(H - E)\Psi = (H_0 + \xi H_1 + \xi^2 H_2 + \xi^3 H_3 + \dots - E)\Psi. \quad (11)$$

Волновую функцию Ψ и энергию E ищем также в виде разложения в ряд по теории возмущений

$$E = E_0 + \xi E_1 + \xi^2 E_2 + \xi^3 E_3 + \dots, \quad (12a)$$

$$\Psi = \Psi_0 + \xi \Psi_1 + \xi^2 \Psi_2 + \xi^3 \Psi_3 + \dots. \quad (12b)$$

Подставляя (12a) и (12b) в (11) и объединяя слагаемые при одинаковых степенях ξ , получаем систему уравнений

$$(H_0 - E_0)\Psi_0 = 0, \quad (13a)$$

$$(H_0 - E_0)\Psi_1 = (E_1 - H_1)\Psi_0, \quad (13b)$$

$$(H_0 - E_0)\Psi_2 = (E_2 - H_2)\Psi_0 + (E_1 - H_1)\Psi_1, \dots. \quad (13c)$$

Главным членом разложения, несущим нетривиальную информацию о системе, является гамильтониан H_0 . Основной эффект взаимодействия частиц и поля сводится к возникновению для каждой из частиц поляризонной потенциальной ямы. Учитывая, что в нулевом приближении H_0 зависит только от переменных $\boldsymbol{\rho}_1$ и $\boldsymbol{\rho}_2$ и от координаты $\boldsymbol{\rho}$ как от параметра, волновую функцию нулевого приближения Ψ_0 можно записать в мультипликативной форме

$$\Psi_0 = \chi_0(\boldsymbol{\rho}_1, \boldsymbol{\rho}_2; \boldsymbol{\rho}) \Phi(\boldsymbol{\rho}, \mathbf{R}, Q_f). \quad (14)$$

Основной терм синглетного биполярона можно найти, решая интегродифференциальное уравнение (13a) либо

используя вариационный принцип и минимизируя эквивалентный уравнению (13a) функционал. В предельном приближении продольных длинноволновых оптических фононов ($\omega_f = \omega_0$) функционал низшего электронного состояния биполярона будет иметь следующий вид [19,20]:

$$E_0(\boldsymbol{\rho}) = -(\hbar^2/2m^*) \int \chi_0(\boldsymbol{\rho}_1, \boldsymbol{\rho}_2) (\nabla_{\boldsymbol{\rho}_1}^2 + \nabla_{\boldsymbol{\rho}_2}^2) \times \chi_0(\boldsymbol{\rho}_1, \boldsymbol{\rho}_2) d\tau_1 d\tau_2 - (e^2/\epsilon^*) \times \int \chi_0^2(\boldsymbol{\rho}_1, \boldsymbol{\rho}_2) \chi_0^2(\boldsymbol{\rho}'_1, \boldsymbol{\rho}'_2) \{ |\boldsymbol{\rho}_1 - \boldsymbol{\rho}'_1|^{-1} + |\boldsymbol{\rho}_1 - \boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}'_1|^{-1} + |\boldsymbol{\rho}_2 - \boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}'_2|^{-1} + |\boldsymbol{\rho}_2 - \boldsymbol{\rho}'_2|^{-1} \} d\tau_1 d\tau_2 d\tau'_1 d\tau'_2 + (e^2/\epsilon_{\infty}) \times \int \chi_0^2(\boldsymbol{\rho}_1, \boldsymbol{\rho}_2) |(\boldsymbol{\rho}_1 - \boldsymbol{\rho} - \boldsymbol{\rho}_2)|^{-1} d\tau_1 d\tau_2. \quad (15)$$

При $\boldsymbol{\rho} \rightarrow \infty$ энергия $E_0(\boldsymbol{\rho})$ стремится к удвоенной энергии полярона. Выбор волновой функции и минимизация этого функционала методом промежуточной электрон-фононной связи [21] при дополнительных условиях нормированности волновой функции и выполнении теоремы вириала для каждого $\boldsymbol{\rho}$ были проведены в [22]. В работах [20,22] в рамках метода Гайтлера–Лондона с учетом межэлектронных корреляций было показано что трехмерный синглетный биполярон является двухцентровым образованием и минимум полной энергии достигается при некотором конечном равновесном расстоянии ρ_0 , около которого осуществляется колебательное движение двух связанных поляронов.

Из системы уравнений (13) находим первую поправку к волновой функции

$$\Psi_1 = \chi_0(\boldsymbol{\rho}_1, \boldsymbol{\rho}_2; \boldsymbol{\rho}) \Phi_1 + \sum_{j \neq 0} \frac{\langle \chi_j | H_1 | \chi_0 \rangle}{E_0 - E_j} \chi_j(\boldsymbol{\rho}_1, \boldsymbol{\rho}_2; \boldsymbol{\rho}) \Phi_0, \quad (16)$$

где Φ_1 — некоторая функция координат Q_f , ортогональная Φ_0 .

Подставляя с учетом (16) волновую функцию (12b) в разложение (11) и раскрывая векторы \mathbf{F}_f , можно получить уравнение, описывающее относительное движение поляронов с приведенной массой m_{ρ} , движение биполярона как целого с эффективной массой m_R и движение новых фононов,

$$\left\{ \frac{\mathbf{P}_{\rho}^2}{2m_{\rho}} + \frac{\mathbf{P}_R^2}{2m_R} + E_0(\boldsymbol{\rho}) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{f}} \hbar \omega_{\mathbf{f}} (Q'_{\mathbf{f}} Q'_{-\mathbf{f}} + \Pi_{\mathbf{f}} \Pi_{-\mathbf{f}}) + \sum_j \frac{\langle \chi_0 | H_1 | \chi_j \rangle \langle \chi_j | H_1 | \chi_0 \rangle}{E_0 - E_j} \right\} \Phi_0 = W(\boldsymbol{\rho}, \mathbf{R}, Q_f) \Phi_0, \quad (17)$$

где

$$Q'_f = Q_f N_f, \quad \Pi_f = \frac{1}{2} \left[\pi'_f(1) \exp(i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho}/2) + \pi'_f(2) \exp(-i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho}/2) \right],$$

$$\pi'_f(1) = \pi_f - f v_f^*(1) \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} M_{\mathbf{k}}(1, 2) \pi_{\mathbf{k}},$$

$$\pi'_f(2) = \pi_f - f v_f^*(2) \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{k} M_{\mathbf{k}}(2, 1) \pi_{\mathbf{k}}.$$

Импульс \mathbf{P}_R , канонически сопряженный координате \mathbf{R} , является интегралом движения (полный импульс системы). Поскольку зависимость от \mathbf{R} входит только в оператор кинетической энергии, уравнение движения центра тяжести биполярона выделяется из уравнения (17). Таким образом, переменная \mathbf{R} является циклической переменной и связана только с трансляционным движением биполярона как целого с эффективной массой m_R .

Учитывая, что основной вклад в суммы по \mathbf{f} вносят значения $|\mathbf{f}| \approx \xi^{-1}$, можно принять $|\mathbf{f}||\boldsymbol{\rho}| \gg 1$, и, следовательно, экспонентой $\exp(i\mathbf{f}\boldsymbol{\rho})$ в (17) можно пренебречь, так как она является быстро осциллирующей. Это позволяет разделить переменные $\boldsymbol{\rho}$ и Q_f в (17) и тем самым выделить уравнение, описывающее относительное движение поляронов с приведенной массой m_ρ ,

$$\left(\frac{\mathbf{p}_\rho^2}{2m_\rho} + E_0(\rho) \right) \chi(\rho) = W_\rho \chi(\rho). \quad (18)$$

Электронный терм $E_0(\rho)$, играющий роль потенциала взаимодействия, зависит от диэлектрических свойств среды (через отношение $\varepsilon^*/\varepsilon_\infty$) как от параметров, а также от величины константы электрон-фононного взаимодействия [22]. Как показал анализ, энергия связи биполярона уменьшается с увеличением отношения $\varepsilon^*/\varepsilon_\infty$, которое ввиду $\Delta F \geq 0$ достигает своего предельно допустимого значения: 1.13 по данным [19,22,23] и 1.15 по расчетам [24].

Используя результаты работы [22], определим из уравнения (18), при каких критических значениях α_{cr} для фиксированного отношения $\varepsilon^*/\varepsilon_\infty$ появляется первое связанное состояние в биполяронной потенциальной яме. Для этого учтем, что вблизи минимума межполяронный потенциал $E_0(\rho)$ надежно аппроксимируется гауссовской формой $V_0 \exp[-\gamma(\rho - \rho_0)^2]$. За нуль отсчета энергии принималась удвоенная энергия полярона. В таблице приведены параметры межполяронного потенциала вблизи его минимума. С увеличением отношения $\varepsilon^*/\varepsilon_\infty$ межполяронное равновесное расстояние ρ_0 , характеризующее средний размер биполярона, монотонно возрастает (см. таблицу), и это является естественным следствием ослабления межполяронной связи. Этот результат вполне логичен. Однако в литературе (см., например, [24–26]) встречается утверждение, что размер биполярона можно охарактеризовать средним расстоянием $\langle \mathbf{r}_{12} \rangle$, которое фактически является межэлектронным расстоянием (1). Но межэлектронное расстояние и межполяронное расстояние являются далеко не одним и тем же параметром,

Параметры уравнения (24)

$\varepsilon^*/\varepsilon_\infty$	$\rho_0,$ $\alpha^{-1}(\hbar/2m^*\omega_0)^{1/2}$	$\gamma,$ $\alpha^2(2m^*\omega_0/\hbar)$	$-V_0,$ $2\alpha^2\hbar\omega_0$	$m_\rho,$ $\alpha^4 m^*$
1.00	5.0	$3.65 \cdot 10^{-2}$	$2.000 \cdot 10^{-2}$	0.02424
1.05	5.5	0.1357	$1.250 \cdot 10^{-2}$	0.01953
1.08	5.75	0.2421	$7.340 \cdot 10^{-3}$	0.01708
1.10	6.5	0.2833	$1.0673 \cdot 10^{-3}$	0.01583
1.12	7.43	0.7940	$2.5848 \cdot 10^{-3}$	0.01450

и средняя величина $\langle \mathbf{r}_{12} \rangle$ оказывается у этих авторов мало чувствительной к диэлектрическим свойствам среды. В результате таких расчетов получаются парадоксальные результаты [24–26]: энергия связи биполярона с увеличением отношения $\varepsilon^*/\varepsilon_\infty$ монотонно уменьшается, а размер биполярона остается постоянным во всем допустимом диапазоне $\varepsilon^*/\varepsilon_\infty$. Кроме того, в данной схеме при сближении поляронов энергия отталкивания обращается в бесконечность, хотя при сближении центров тяжести поляронов в одну точку ($\rho = 0$) совсем не обязательно $r_{12} = 0$, так как межэлектронное расстояние определяется расстоянием $|\boldsymbol{\rho}_1 - \boldsymbol{\rho}_2|$. Такая ситуация напоминает модель атома гелия. По-видимому, количественные результаты, получаемые в теории биполярона, построенной на гамильтониане (1) только в координатах \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 , не позволяют корректно выявить все особенности строения трехмерного биполярона.

Для того чтобы определить критические значения α_{cr} при фиксированных значениях $\varepsilon^*/\varepsilon_\infty$, перейдем от дифференциального уравнения (18) к интегральному. Предварительно проведем замену $\chi(\rho) = u(\rho)/\rho$ и введем новую переменную $x = \rho - \rho_0$

$$\frac{d^2 u}{dx^2} + \frac{2m_\rho}{\hbar^2} V_0 e^{-\gamma x^2} u + \frac{2m_\rho}{\hbar^2} W_\rho u = 0. \quad (19)$$

Принимая во внимание, что $u(x=0) = u(x=\infty) = 0$, а также учитывая интегральное соотношение

$$\int_{x_0}^x dx \int_{x_0}^x dx \dots \int_{x_0}^x f(x) dx = \frac{1}{(n-1)!} \int_{x_0}^x (x-z)^{n-1} f(z) dz, \quad (20)$$

дифференциальное уравнение (19) можно свести к безразмерному интегральному уравнению типа Фредгольма

$$u(x) = \int_0^x zu(z) \left(\frac{2m_\rho V_0}{\hbar^2 \gamma} \exp(-z^2) + \frac{2m_\rho W_\rho}{\hbar^2 \gamma} \right) dz + x \int_x^\infty u(z) \left(\frac{2m_\rho V_0}{\hbar^2 \gamma} \exp(-z^2) + \frac{2m_\rho W_\rho}{\hbar^2 \gamma} \right) dz. \quad (21)$$

Здесь был совершен переход к новой переменной $z = x\sqrt{\gamma}$. Появлению первого связанного состояния биполярона, лежащего ниже экранированной кулоновской асимптотики межполяронного потенциала, будет соответствовать такое α_{cr} , при котором W_p начинает обращаться в нуль [27]. Далее, используя подстановку $u(z) = w(z) \exp(z^2/2)$, уравнение (21) можно привести к симметричному виду

$$w(z) = \frac{2m_p^*V_0}{\hbar^2\gamma} \int_0^\infty K(z,t)w(t) dt, \quad (22)$$

где ядро уравнения записывается теперь следующим образом:

$$K(z,t) = \begin{cases} t \exp[-(z^2 + t^2)/2], & t < z, \\ z \exp[-(z^2 + t^2)/2], & t > z. \end{cases} \quad (23)$$

По мере увеличения силы потенциала первое связанное состояние появляется, когда след ядра $T_j = \int_0^\infty K_j(z,z) dz$ в j -м итерационном цикле метода последовательных приближений начинает удовлетворять неравенству

$$T_j^{1/j} \geq \frac{\hbar^2\gamma}{2m_pV_0}. \quad (24)$$

Для интегрального ядра (23) в третьем порядке итерации имеем

$$T_3 = \frac{1}{4} \left(\frac{3\pi}{4\sqrt{2}} - \sum_{k=1}^\infty \sum_{n=0}^\infty \left(\frac{2}{3} \right)^{n+k+1} \frac{(n+k+1)! 2^{n+k} n! k!}{(2n+1)! (2k+1)!} \right). \quad (25)$$

При выводе (25) использовалось интегральное соотношение

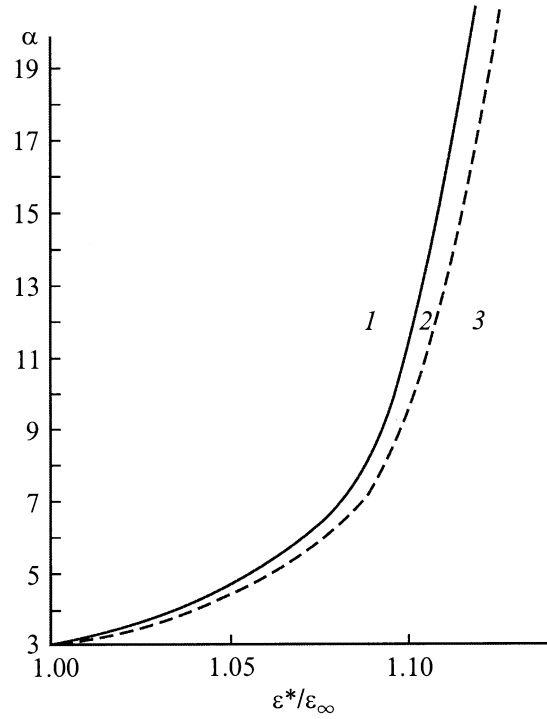
$$K_j(z,t) = \int_0^\infty K_{j-1}(z,t)K(y,t) dy, \quad K_1(z,t) = K(z,t). \quad (26)$$

Как показано в [27,28], сходимость итерационного цикла для следа интегрального ядра достаточно быстрая, и можно для наших целей ограничиться третьей итерацией.

Используя параметры таблицы, из соотношения (24) можно определить критические значения константы электрон-фононной связи для заданного отношения $\varepsilon^*/\varepsilon_\infty$. На рисунке в пространстве координат $\varepsilon^*/\varepsilon_\infty$ и α представлена область существования трехмерного биполярона, которая располагается над сплошной линией. Как показал анализ, связь между параметрами α_{cr} и $\varepsilon^*/\varepsilon_\infty$ можно описать следующим уравнением:

$$\alpha_{cr} = 1 / [2.7107 - 2.3789(\varepsilon^*/\varepsilon_\infty)]. \quad (27)$$

В области до значений $\alpha \approx 10$ эта формула надежно аппроксимирует результаты, получаемые непосредственно из формулы (24). Расхождения возникают при $\varepsilon^*/\varepsilon_\infty > 1.1$ и составляют примерно 5% в сторону



Области существования трехмерного биполярона: 1 — область стационарных состояний, 2 — область метастабильных состояний, 3 — запрещенная область.

занижения α_{cr} . Из формулы (27) следует также, что трехмерные биполярны могут существовать в полярных средах с предельно допустимыми диэлектрическими свойствами $\varepsilon^*/\varepsilon_\infty > 1.14$, соответствующими $\alpha_{cr} \rightarrow \infty$. Это значение, как и ожидалось, ниже критического значения 1.148 [29], полученного из условия положительности энергии диссоциации биполярона. Приводимые в литературе границы существования биполярона по $\varepsilon^*/\varepsilon_\infty$ лежат в пределах от 1.16 [24,26] до 1.8 [30] и, по-видимому, завышены, что является следствием того, что при минимизации функционала полной энергии биполярона не учитывалось дополнительное требование выполнимости теоремы вириала. Как показал анализ, нарушение этого требования для биполярона при использовании прямого вариационного метода может приводить к завышенным оценкам его энергии связи. В то же время при вариационных расчетах полярона теорема вириала выполняется автоматически.

Учитывая определение параметра α в гамильтониане (1), из уравнения (27) можно установить приближенное соотношение между материальными параметрами среды, при которых возможно существование трехмерных биполяронов

$$\left(\frac{e^4 m^*}{\hbar^3 \omega_0 \varepsilon^*} \right)^{1/2} \left(1.917 - 1.682 \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_\infty} \right) \geq 1. \quad (28)$$

Таким образом, предлагаемый подход к определению области существования трехмерного синглетного биполярона позволяет связать критические значения констант

электрон-фононной связи с диэлектрическими свойствами среды.

Полученные критические значения параметров можно сравнить с имеющимися в литературе данными для их отдельных значений. Так, например, в [31] прямым вычислением колебательных состояний трехмерного биполярона методом смещенного $1/N$ -разложения показано, что для отношения $\varepsilon^*/\varepsilon_\infty = 1.08$ единственный связанный биполяронный уровень существует только при $\alpha = 7$. Из вычислений, выполненных в настоящей работе, следует, что для $\varepsilon^*/\varepsilon_\infty = 1.08$ первое связанное состояние появляется при значении $\alpha_{cr} > 6.9$, которое не противоречит результатам [31].

Из рисунка видно, что биполярон будет иметь по крайней мере одно связанное состояние, если параметры диэлектрической среды и константа электрон-фононной связи попадают в область над сплошной кривой. Область под кривой может рассматриваться как область, в которой связанных состояний двух поляронов, лежащих ниже кулоновской асимптотики, не имеется, хотя энергия связи может быть положительной ($\Delta F > 0$). Однако в области между сплошной и штриховой кривыми допускается существование метастабильных состояний биполярона. Это обусловлено тем, что биполяронная яма отделена от области свободных поляронов потенциальным барьером, имеющим кулоновскую асимптотику. Действительно, из гамильтониана H_0 на расстояниях, превышающих размеры биполярона, можно получить следующий оператор межполяронного взаимодействия:

$$\begin{aligned} V &= V_1 + V_2, \\ V_1 &= e/\varepsilon_s \rho + e(\rho_{1z} - \rho_{2z})/2\varepsilon^{**} \rho^2 \\ &\quad + e(3\rho_{1z}^2 + 3\rho_{2z}^2 - \rho_1^2 - \rho_2^2)/4\varepsilon^{**} \rho^3 + \dots, \\ V_2 &= e(\rho_{1x}\rho_{2x} + \rho_{1y}\rho_{2y} - 2\rho_{1z}\rho_{2z})/\varepsilon_\infty \rho^3, \end{aligned} \quad (29)$$

где $\varepsilon^{**} = \varepsilon_\infty \varepsilon_s (\varepsilon_\infty + \varepsilon_s)^{-1}$, ρ_{1z} — есть z -компонента вектора ρ_i . Ось z направлена вдоль линии, соединяющей центры тяжести поляронов. В приближении, предполагающем, что на больших расстояниях между поляронами электронная часть волновой функции может быть аппроксимирована простым произведением одноэлектронных волновых функций, получаем следующее выражение для энергии взаимодействия двух поляронов, имеющей кулоновский характер в ведущем члене разложения:

$$\begin{aligned} \Delta F &\approx \frac{e^2}{\varepsilon_s \rho} - \frac{0.482e^4}{I_0 \rho^2 (\varepsilon^{**} \alpha_0 \rho)^2} \left\{ 1 + \frac{1}{(\alpha_0 \rho)^2} \right. \\ &\quad \left. \times \left[7.333 + \left(\frac{\varepsilon^{**}}{\varepsilon_\infty} \right)^2 23.14 \right] \right\} + \dots, \end{aligned} \quad (30)$$

где энергия ионизации полярона составляет $I_0 = 0.322\alpha^2 \hbar \omega$, $\alpha_0 = 0.5/a_0^*$, $a_0^* = \hbar^2 \varepsilon^*/m^* e^2$ — эффективный радиус Бора.

Область метастабильных состояний трехмерного биполярона, рассчитанная прямым решением уравнения

Шредингера (18) методом смещенного $1/N$ -разложения, находится между сплошной и штриховой линиями. Граница метастабильной области соответствует более слабым ограничениям, накладываемым на параметр α , по сравнению с областью стационарных биполяронов при одних и тех же значениях $\varepsilon^*/\varepsilon_\infty$. Особенно существенно это различие проявляется для $\varepsilon^*/\varepsilon_\infty$, приближающихся к предельно допустимым значениям. Штриховую кривую можно аппроксимировать уравнением

$$\alpha_{cr}^{meta} = 1/[2.6312 - 2.2936(\varepsilon^*/\varepsilon_\infty)]. \quad (31)$$

Ниже штриховой кривой ни при каких значениях константы электрон-фононной связи биполяроны не существуют. Для обычных щелочно-галогидных кристаллов $\varepsilon^*/\varepsilon_\infty \geq 1.1$ и $\alpha \approx 5-6$; в таких средах не могут существовать даже метастабильные биполяроны. Не ожидается также появления трехмерных биполяронов в La_2CuO_4 , для которого $\varepsilon^*/\varepsilon_\infty \approx 1.09$ и $\alpha \approx 4-5$ [32]. В то же время для поляронов в металл-аммиачных системах параметры имеют значения $\varepsilon^*/\varepsilon_\infty = 1.08$ и $\alpha = 13.5$, которые попадают в область существования трехмерного биполярона. Модель непрерывного биполярона применялась Моттом [14] для объяснения свойств электронов в аммиаке. Существование биполяронов в аммиаке позволяет, по мнению Мотта, объяснить широкий спектр свойств металл-аммиачных систем, в том числе фазовые переходы металл-изолятор. Возможность существования трехмерных биполяронов в таких системах подтверждается экспериментальными оптическими исследованиями [15], исследованиями по магнитной восприимчивости [33,34], проводимости [35], когда отмечалось резкое падение электросопротивления на несколько порядков, и электронному спиновому резонансу [36].

Из рисунка также следует, что обычно приводимая в литературе верхняя граница области существования биполярона по диэлектрическим параметрам $\varepsilon^*/\varepsilon_\infty \leq 1.13-1.145$ соответствует пределу очень сильной электрон-фононной связи $\alpha_{cr} \geq 21$. По мере уменьшения отношения $\varepsilon^*/\varepsilon_\infty$ область существования трехмерных биполяронных образований по величине константы связи расширяется.

Список литературы

- [1] A.S. Alexandrov, N.F. Mott. Polarons and bipolarons. World Scientific Publ. Co Pte. Ltd, Cambridge-Loughborough (1995).
- [2] V. Cataudella, G. Iadonisi, D. Ninno. Physica Scripta **T39**, 71 (1991).
- [3] В.Л. Винецкий, О. Мередов, В.А. Янчук. Теорет. и эксперим. химия **25**, 641 (1989).
- [4] J.T. Devreese, G. Verbist, F.M. Peeters. In: Polarons and Bipolarons in High- T_c Superconductors and Related Materials / Ed. E.K.H. Salje, A.S. Alexandrov, W.Y. Leong. Cambridge Univ. Press (1995). P. 75.
- [5] В.Д. Лахно. УФН **168**, 465 (1998).

- [6] W.B. da Costa, F.M. Peeters. Phys. Rev. **B57**, 10 569 (1998).
- [7] R.T. Senger, A. Ercelebi. Phys. Rev. **B60**, 10 079 (1999).
- [8] G. Iadonisi, V. Cataudella, Ge De Filippis, D. Ninno. Europhys. Lett. **41**, 309 (1998).
- [9] N.F. Mott. In: Polarons and Bipolarons in High- T_c Superconductors and Related Materials / Ed. E.K.H. Salje, A.S. Alexandrov, W.Y. Leong. Cambridge Univ. Press (1995). P. 1.
- [10] J.C. Scott, P. Pfluger, M.T. Krounbi, G.B. Street. Phys. Rev. **B28**, 2140 (1983).
- [11] K.F. Voss, C.M. Foster, L. Smilowitz, D. Mihailovic, G. Srdanov, S. Askari, A.J. Heeger, F. Wudl. Phys. Rev. **B43**, 5109 (1991).
- [12] R.R. Chance, J.L. Bredas, R. Silbey. Phys. Rev. **B29**, 4491 (1984).
- [13] E.S. Fois, A. Selloni, M. Parrinello, R. Carr. J. Phys. Chem. **92**, 3268 (1988).
- [14] Н.Ф. Мотт. Переходы металл–изолятор. Наука, М. (1979).
- [15] Дж. Томпсон. Электроны в жидком аммиаке. Мир, М. (1979).
- [16] Н.Н. Боголюбов. Укр. мат. журн. **2**, 3 (1950).
- [17] С.В. Тябликов. ЖЭТФ **21**, 377 (1951).
- [18] А.С. Давыдов. Теория твердого тела. Наука, М. (1976).
- [19] В.К. Мухоморов. Phys. Stat. Sol. (b) **219**, 71 (2000).
- [20] В.К. Мухоморов. Опт. и спектр. **55**, 246 (1983); Хим. физика **2**, 642 (1983).
- [21] С.И. Пекар, В.М. Буймистров. ЖЭТФ **32**, 1193 (1957).
- [22] В.К. Мухоморов. Опт. и спектр. **86**, 50 (1999).
- [23] А.В. Глушков. ЖФХ **64**, 1579 (1990).
- [24] G. Verbist, M.A. Smondyrev, F.M. Peeters, J.T. Devreese. Phys. Rev. **B45**, 5262 (1992).
- [25] J. Adamowski. Phys. Rev. **B39**, 3649 (1989).
- [26] S. Sahoo. Phys. Lett. **A195**, 105 (1994).
- [27] R. Dutt, R.S. Gangopadhyay. Phys. Lett. **A109**, 4 (1985).
- [28] В.К. Мухоморов. ФТТ **42**, 1559 (2000).
- [29] S. Sil, A.K. Giri, A. Chatterjee. Phys. Rev. **B43**, 12 642 (1991).
- [30] T.K. Mitra. Phys. Lett. **A142**, 398 (1989).
- [31] G. Iadonisi, V. Cataudella, G. De Filippis, V.K. Mukhomorov. Europ. Phys. J. **B18**, 67 (2000).
- [32] D. Reagor, A. Ahres, S.-W. Migliori, Z. Fiks. Phys. Rev. Lett. **62**, 2048 (1989).
- [33] E. Huster. Ann. Phys. (Leipzig) **33**, 477 (1938).
- [34] S. Freed, N. Sugarman. J. Chem Phys. **11**, 354 (1943).
- [35] И.М. Дмитренко, И.С. Щеткин. Письма в ЖЭТФ **18**, 497 (1973).
- [36] R. Catteral. Phil. Mag. **22**, 779 (1970).