

01;03

## О возможности существования периодических структур электронов в металл-аммиачных системах

© В.К. Мухоморов

Агрофизический научно-исследовательский институт,  
195220 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: ivl@agrophys.spb.su

(Поступило в Редакцию 29 января 2003 г.)

Установлены критические температуры и концентрации электронов в металл-аммиачных системах, при которых их пространственно-однородное распределение становится неустойчивым по отношению к переходу в пространственно-периодическое состояние. Приводится дисперсионное уравнение, описывающее возбуждение однородно распределенной системы электронов и найдены условия, когда возбуждение становится незатухающим. Критерии неустойчивости совпадают с условиями появления периодических структур.

Существование поляронов и их связанных состояний биполяронов в металл-аммиачных системах подтверждается исследованиями магнитных [1,2], оптических [3,4], транспортных свойств [3], фазовых переходов металл-диэлектрик [5]. Как известно, атомы растворенных щелочных металлов диссоциируют в аммиаке, причем валентные электроны и катионы металла пространственно разделены. Полное отсутствие зависимости динамических характеристик металл-аммиачных систем от природы растворенного металла позволяет принять, что состояния электронов не зависят от электрон-ионного взаимодействия. Этот результат подтверждается экспериментальными данными по теплоте растворения электрона, проводимости и отсутствием изменений оптического спектра при замене одновалентных металлов двухвалентными. Об отсутствии взаимодействий электронов с катионами указывает также экстремально узкая линия спинового резонанса с  $g$ -фактором, равным  $2.0012 \pm 0.0002$  [6], почти совпадающим с  $g$ -фактором свободного электрона 2.0023.

Для интерпретации различных характеристик электронов в металл-аммиачных системах применялись методы теории континуального полярона адиабатической и сильной связи [3,5]. Полярная среда рассматривается как диэлектрический континуум, характеризующийся макроскопическими значениями статической и высокочастотной диэлектрическими проницаемостями, причем инерционная ориентация дипольных молекул считается упругой. Модель сильной связи не приводит к внутренним противоречиям и оправдана с точки зрения применимости макроскопического приближения и метода эффективной массы, если удовлетворяется неравенство  $\hbar\omega_0 \ll \hbar\omega_1 \ll \hbar\omega_2$ , где  $\hbar\omega_1 \approx 0.85$  eV — энергия первого разрешенного в дипольном приближении оптического перехода полярона,  $\hbar\omega_2 \approx 6$  eV — энергия возбуждения электронов основного вещества, предельная энергия длинноволновых оптических фононов  $\hbar\omega_0 \approx 0.025$  eV.

На возможность образования в аммиаке связанных двухэлектронных состояний биполярного типа указывалось в работах [5,7,8]. Исследование магнитных свойств металл-аммиачных систем показало, что с увеличением

концентрации растворенного щелочного металла парамагнетизм, обусловленный спиновыми свойствами электронов, уменьшается, а при достижении концентрации порядка  $10^{20}$  cm<sup>-3</sup> система становится полностью диамагнитной. Образование связанных электронных состояний приводит к изменению также и других свойств электронной системы: эквивалентной проводимости, сдвига Найта, оптических характеристик.

Детальный анализ структуры биполярона, выполненный в [9,10], показал, что межполяронный потенциал при определенных условиях, накладываемых на диэлектрические параметры среды и величину константы электрон-фононной связи, характеризуется притягивающим взаимодействием. Опираясь на кинетическое уравнение самосогласованного поля для функций распределения частиц, в [11] показано, что в многочастичных системах, характеризующихся парным потенциалом с притягивающей составляющей, возможно при определенных условиях возникновение пространственно-периодических распределений взаимодействующих частиц. В настоящей работе выясняются условия, при которых пространственно-однородное распределение поляронов становится неустойчивым по отношению к переходу в состояние с пространственно-периодическим расположением поляронов.

Одним из наиболее эффективных методов изучения многочастичных систем является метод равновесных функций распределения  $F_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ , удовлетворяющих цепочке уравнений Боголюбова [12]. Функции распределения определяют плотность вероятности нахождения группы из  $N$  частиц соответственно в единицах объема около точек с радиусами — векторами  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ . Сущность метода, как известно, состоит во введении последовательности функций  $F_N$  и установлении совокупности зацепляющихся уравнений для этих функций. Эта система уравнений содержит  $N$  одночастичных и  $N(N-1)/2$  двухчастичных функций, причем для последних можно составить систему уравнений, которая будет содержать трехчастичные функции и т.д., т.е. можно построить цепочку систем уравнений.

Для исследования неустойчивости однородной и изотропной системы поляронов по отношению к возникновению периодических структур воспользуемся первым уравнением цепочки зацепляющихся интегродифференциальных уравнений Боголюбова [12] для асимптотических ( $N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty$ ) равновесных функций распределения поляронов

$$\frac{\partial F_1^{(e)}(\mathbf{r}_1)}{\partial r_1^\alpha} + \frac{1}{\vartheta} \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}_1)}{\partial r_1^\alpha} \cdot F_1^{(e)}(\mathbf{r}_1) + \frac{1}{\vartheta} \int \frac{\partial}{\partial r_1^\alpha} \left( \frac{N}{V} \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \right) F_2^{(e)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = 0 \quad (1a)$$

и ионов металла

$$\frac{\partial F_1^{(i)}(\mathbf{r}_1)}{\partial r_1^\alpha} + \frac{1}{\vartheta} \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}_1)}{\partial r_1^\alpha} F_1^{(i)}(\mathbf{r}_1) = 0, \quad (1b)$$

$$\Delta \varphi = -4\pi e(\rho^{(e)} - \rho^{(i)}),$$

где

$$\vartheta = k_B T; \quad \alpha = x, y, z;$$

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \int F_1^{(e,i)}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = 1;$$

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \int F_2^{(e,i)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = F_1^{(e,i)}(\mathbf{r}_1).$$

Здесь

$$\rho^{(e,i)}(\mathbf{r}) = e \frac{N}{V} F_1^{(e,i)}(\mathbf{r})$$

— плотность заряда ( $e$  — электронов,  $i$  — ионов соответственно);  $F_1^{(e,i)}(\mathbf{r}_1)$  — одночастичная функция распределения частиц;  $F_2^{(e,i)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  — бинарная функция распределения;  $N/V$  — концентрация поляронов;  $\varphi$  — электростатический потенциал. Для устойчивости системы заряженных поляронов их полный заряд компенсируется полем равномерно распределенного положительного заряда катионов металла ( $\rho^{(i)} = \text{const}$ ).  $\Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$  — парная потенциальная энергия взаимодействия поляронов, находящихся в точках  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$ . Взаимодействие каждой пары частиц является центральным и зависит только от расстояния между центрами инерции частиц. Уравнение (1a) не является замкнутым. Для развязывания зацепляющихся уравнений цепочки используем упрощающее предположение, что бинарная функция распределения может быть записана в мультипликативной форме

$$F_2^{(e)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = F_1^{(e)}(\mathbf{r}_1) F_1^{(e)}(\mathbf{r}_2). \quad (2)$$

Мультипликативное приближение (2) применимо, если эффективное расстояние между частицами  $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \gg R_p = 10a_0^*$  существенно больше размера полярона, т.е. одночастичные функции не перекрываются, причем каждая частица движется в поле, созданном всеми окружающими ее частицами.

Используя приближение (2), уравнение (1a) можно свести к следующим равновесным  $N$  уравнениям самосогласованного поля для одночастичных функций распределения:

$$\frac{\partial F_1^{(e)}(\mathbf{r}_1)}{\partial r_1^\alpha} + \frac{1}{\vartheta} \frac{\partial \varphi(\mathbf{r}_1)}{\partial r_1^\alpha} F_1^{(e)}(\mathbf{r}_1) + \frac{1}{\vartheta} \frac{\partial}{\partial r_1^\alpha} \left( \int \frac{N}{V} \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) F_1^{(e)}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 \right) \cdot F_1^{(e)}(\mathbf{r}_1) = 0. \quad (3)$$

Интегрируя (3), получаем замкнутое нелинейное интегральное уравнение типа Гаммерштейна

$$\ln \left[ \lambda F_1^{(e)}(\mathbf{r}_1) \right] + \frac{1}{\vartheta} \left( \frac{N}{V} \int \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) F_1^{(e)}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 + \varphi(\mathbf{r}_1) \right) = 0, \quad (4)$$

где  $\lambda$  — постоянная интегрирования.

Нелинейное интегральное уравнение (4) зависит от температуры и плотности частиц как от параметров и определяет одночастичную функцию распределения частицы, учитывающую одновременное взаимодействие выделенной частицы со всем остальным коллективом частиц.

Тривиальным решением интегрального уравнения (4) является решение, соответствующее пространственно однородному распределению частиц ( $F_1^{(e)} = \text{const}$ ). При достаточно высоких температурах  $T$  решение уравнения (4), соответствующее пространственно однородному распределению частиц, является единственным. Однако из общей теории нелинейных интегральных уравнений известно, что нелинейное интегральное уравнение типа (4) имеет и другие решения, если параметр  $T$ , входящий в это уравнение, меньше его критического значения. Такие решения относятся к так называемым ветвящимся решениям. Метод поиска ветвящихся решений нелинейных интегральных уравнений типа Гаммерштейна подробно рассмотрен в [13], который дает возможность находить отдельные ветви решений при непрерывном изменении параметров уравнения, если известно какое-либо точное решение.

Будем искать решения (4) вблизи его тривиального решения, соответствующего пространственно однородному распределению частиц, и определим критические параметры, характеризующие появление таких решений. Для поиска нетривиальных решений интегрального уравнения (4) воспользуемся методом последовательных приближений. Следуя [14], разложим  $F_1$ ,  $\lambda$  и  $\vartheta$  в ряд по малому параметру  $(\vartheta - \vartheta_0)^{1/2}$  и линеаризуем уравнение (4)

$$F_1^{(e)}(\mathbf{r}) = \chi_0 + (\vartheta - \vartheta_0)^{1/2} \chi_1(\mathbf{r}) + (\vartheta - \vartheta_0) \chi_2(\mathbf{r}) + \dots,$$

$$\lambda = \lambda_0 + (\vartheta - \vartheta_0)^{1/2} \lambda_1 + (\vartheta - \vartheta_0) \lambda_2 + \dots,$$

$$\frac{1}{\vartheta} = \frac{1}{\vartheta_0} + \frac{\vartheta - \vartheta_0}{\vartheta_0^2} + \dots,$$

$$\varphi(\mathbf{r}) = \varphi_0 + (\vartheta - \vartheta_0)\varphi_1(\mathbf{r}) + \dots, \quad \vartheta_0 = k_B T_0,$$

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \int \chi_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 1, \quad \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{V} \int \chi_1(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0, \quad (5)$$

причем ограничимся случаем малых амплитуд отклонений от пространственно однородного распределения  $\chi_0 \gg \chi_1$ . Температура  $T_0 = \vartheta_0/k_B$  есть точка ветвления.

Поставим ряды (5) в интегральное уравнение (4). Собирая слагаемые при одинаковых степенях  $(\vartheta - \vartheta_0)^{1/2}$ , получим следующую систему интегральных уравнений:

$$\ln(\lambda_0 \chi_0) = -\frac{1}{\vartheta_0} \left( \int \frac{N}{V} \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) d\mathbf{r}_2 + \varphi_0 \right), \quad (6)$$

$$\begin{aligned} & \lambda_1 \chi_0 + \lambda_0 \chi_1(\mathbf{r}_1) \\ &= -\frac{\lambda_0}{\vartheta_0} \left( \int \frac{N}{V} \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \chi_1(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 + \varphi_0 \chi_1(\mathbf{r}_1) \right) \dots \end{aligned} \quad (7)$$

Уравнение (6) соответствует пространственно однородному распределению частиц в условиях температурного равновесия и имеет точное решение  $\chi_0 = \text{const}$ . Ввиду электронейтральности всей системы потенциал  $\varphi_0 = 0$ . Учитывая это условие, а также постоянство функции  $F_1^{(i)}$ , уравнение (1b) тождественно обращается в нуль. Таким образом, нулевое приближение характеризуется нейтральностью системы и пространственно однородным распределением поляронов.

Решения уравнений (7), отличающиеся от решений, соответствующих тривиальным, появляются как решения однородного линейного интегрального уравнения

$$\chi_1(\mathbf{r}_1) = -\frac{N}{\vartheta_0 V} \int \Phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \chi_1(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2. \quad (8)$$

В общем случае уравнение (8) имеет непрерывный спектр собственных значений. Поэтому в качестве дополнительного условия потребуем, чтобы решения уравнения (8) были периодическими, и будем искать решения в следующей форме:

$$\chi_1(\mathbf{r}) = C \exp(i\mathbf{r}\mathbf{k}). \quad (9)$$

Подставляя (9) в интегральное уравнение (8), получим условие окончания пространственно однородного распределения и возникновения периодических решений

$$-\frac{N}{\vartheta_0 V} \int \exp(i\mathbf{r}_1\mathbf{k}) \Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|) d\mathbf{r}_1 = 1, \quad (10)$$

которое можно записать в следующей форме:

$$-\frac{N}{\vartheta_0 V} \sigma(k) = 1, \quad \sigma(k) = \frac{4\pi}{k} \int_0^\infty \Phi(r) r \sin(kr) dr. \quad (11)$$

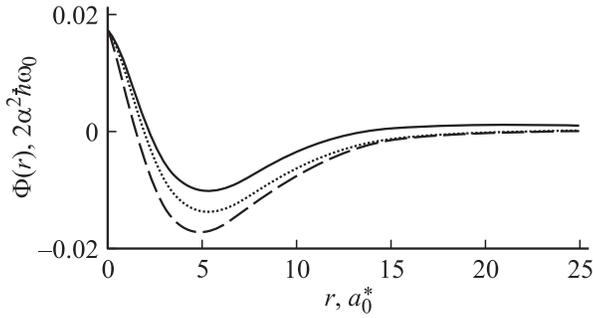
Очевидно, что для существования решений уравнения (8) необходимо, чтобы выполнялось неравенство  $\sigma(k) < 0$ , т.е. потенциал взаимодействия должен содержать притягивающую часть. Следовательно, ветвящиеся

решения, отличные от решений, соответствующих пространственно однородному распределению, появляются, если на температуру, концентрацию и силы взаимодействия накладывается требование  $N|\sigma(k)|/V\vartheta > 1$ , и при выполнении дополнительного условия  $d\sigma(k)/dk = 0$ .

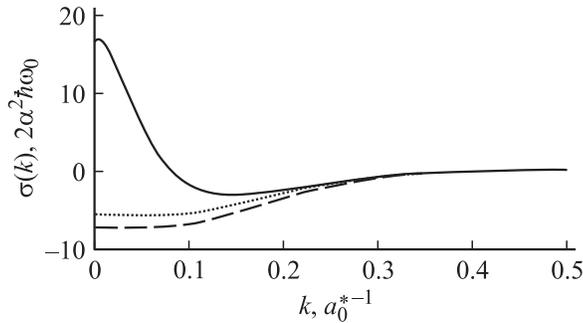
Парный межполяронный потенциал для континуальных поляронов адиабатической связи как функция расстояния между центрами инерции поляронов и макроскопических диэлектрических свойств полярной среды может быть представлен в следующей аналитической форме [2,9]:

$$\begin{aligned} \Phi(r) = & 2\alpha^2 \hbar \omega_0 \{ (\varepsilon^*/\varepsilon_\infty - 1) (1 - \exp(-\delta r)) \exp(-\kappa r) / r \} \\ & + 2\alpha^2 \hbar \omega_0 \{ [d + cr^2 + (a + b(r - r_0)^2) \\ & \times (1 - \exp(-\gamma r))] \exp(-\delta r) \}. \end{aligned} \quad (12)$$

Параметры потенциала (12) для поляронов в аммиаке будут следующими:  $a = -5.175 \cdot 10^{-7}$ ,  $b = 6.885 \cdot 10^{-3} a_0^{*-2}$ ,  $c = -6.857 \cdot 10^{-3} a_0^{*-2}$ ,  $d = 0.001$ ,  $\gamma = 0.245 a_0^{*-1}$ ,  $\delta = 0.2 a_0^{*-1}$ ,  $a_0^* = (\varepsilon^* m/m^*) a_0$  — эффективный борковский радиус,  $\kappa = (4\pi e^2 N/\varepsilon_s k_B T)^{1/2}$  — обратная длина дебаевского экранирования дальнедействующих кулоновских взаимодействий,  $\alpha = (1/2\varepsilon^*) (e^2/\hbar\omega_0) (2m^* \omega_0/\hbar)^{1/2}$  — безразмерная константа электрон-фононной связи,  $m^* = 1.73m$  — изотропная эффективная масса электрона на дне зоны проводимости определялась из сравнения теоретически рассчитанного положения максимума полосы оптического поглощения поляронов с экспериментальным его значением [9],  $N$  — равновесное число поляронов,  $\hbar\omega_0$  — энергия продольных длинноволновых оптических фононов. Первое слагаемое в потенциале (12) описывает экранированные дальнедействующие кулоновские взаимодействия, а второе слагаемое — короткодействующие силы притяжения, обусловленные обменом фононами. Предельная частота  $\omega_0$  связана с упругими смещениями молекулярных диполей около их положения равновесия и может быть определена из ширины  $W_{1/2}$  оптического спектра поглощения поляронов на его полувысоте. Спектр поглощения представляет собой широкую бесструктурную полосу с единственным максимумом в инфракрасной области длин волн [3]. Для достаточно низких температур  $W_{1/2} = 2(A_0^1 \hbar \omega_0 \ln 2)^{1/2}$ . Энергия реорганизации полярной среды  $A_0^1$  относится к наиболее интенсивному фотопереходу  $s \rightarrow p$  [15]. По экспериментальному значению  $W_{1/2} = 0.46$  eV [16] получаем значение предельной частоты  $\omega_0 = 5.5 \cdot 10^{13}$  s<sup>-1</sup>, которая попадает в область длинноволновых либрационных колебаний  $5.1 - 6.8 \cdot 10^{18}$  s<sup>-1</sup> аммиака [17]. Эта частота  $\omega_0$  будет использоваться в дальнейшем. Эффективная диэлектрическая постоянная  $\varepsilon^{*-1} = \varepsilon_\infty^{-1} - \varepsilon_s^{-1}$ ,  $\varepsilon_s = 22.7$  — статическая диэлектрическая проницаемость аммиака,  $\varepsilon_\infty^{1/2} = 1.325$  — показатель преломления света на плато дисперсионной кривой между областью инфракрасного поглощения света либрационными



**Рис. 1.** Межполярный парный потенциал для  $N = 10^{18}$  (сплошная кривая),  $10^{19}$  (пунктир) и  $10^{20}$  cm<sup>-3</sup> (штриховая кривая). Температура 10 К.



**Рис. 2.** Фурье-образ парного межполярного потенциала для  $N = 10^{18}$  (сплошная кривая),  $10^{19}$  (пунктир) и  $10^{20}$  cm<sup>-3</sup> (штриховая кривая). Температура 10 К.

колебаниями дипольных молекул аммиака и областью собственного поглощения электронов.

На рис. 1 представлен парный межполярный потенциал для равновесных концентраций поляронов  $N = 10^{18}$ ,  $10^{19}$  и  $10^{20}$  cm<sup>-3</sup>. Потенциал (12) физически реалистичен. В рамках трансляционно-инвариантной теории биполарона адиабатической связи показано [9,10], что потенциал взаимодействия поляронов имеет достаточно глубокую потенциальную яму, на коротких расстояниях „мягкую“ отгалкивающую сердцевину, причем при  $r = 0$  потенциал конечен и имеет кулоновскую асимптотику при  $r \rightarrow \infty$ . Притяжение в парном потенциале обусловлено обменом продольными оптическими фононами, а также эффектами квантовомеханического обмена, учитываемого ферми-статистикой.

На рис. 2 приведена зависимость  $\sigma(k)$  от величины волнового числа  $k$ . Наличие минимума на кривой  $\sigma(k)$  соответствует устойчивым состояниям [11] системы поляронов с оптимальным значением волнового числа  $k_{\text{opt}} = 0.091/a_0^*$ , получаемого из условия минимума  $\sigma(k)$ . Поскольку форма межполярного потенциала зависит от температуры и концентрации поляронов через  $\kappa$ , то, пользуясь соотношениями (10) и (11), можно установить критические температуры при заданной концентрации, ниже которых появляется периодическая составляющая в функции распределения  $F_1^{(e)}(r)$  над

пространственно однородным фоном поляронов

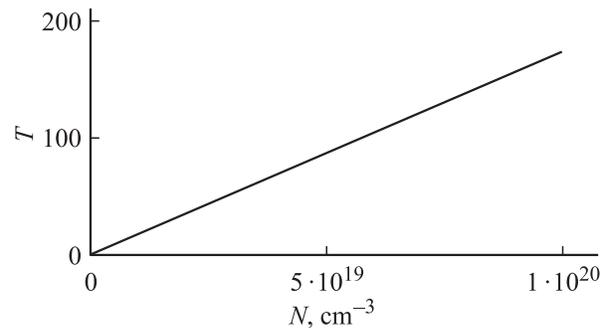
$$T \leq T_{cr}^{(1)} = -N\sigma(k)/Vk_B. \tag{13}$$

При температурах ниже критической температуры  $T_{cr}^{(1)}$  в системе поляронов возникают периодические структуры с расстоянием между узлами  $d_{\text{opt}} = 2\pi/k_{\text{opt}} = 69.05 a_0^* > R_p$ , которое больше среднего расстояния между частицами. Полученная величина периода  $d_{\text{opt}}$  оправдывает пренебрежение парными корреляциями и использование мультипликативного приближения (2). На рис. 3 представлена зависимость критической температуры от концентрации. С увеличением концентрации поляронов критическая температура появления периодической составляющей возрастает. В области ниже фазовой линии допустимы периодические решения уравнения (8). Выше фазовой линии разделения, когда  $T > T_{cr}^{(1)}$  возможны только пространственно однородные состояния поляронов.

Для всех концентраций и значений критической температуры величина  $k_{\text{opt}}$  остается неизменной. Таким образом, при  $T \leq T_{cr}^{(1)}$  и заданной концентрации частиц условие (13) можно рассматривать как границу возникновения периодических решений. В то же время из соотношения (13) при  $k \rightarrow 0$  можно найти условие неустойчивости пространственно однородного распределения частиц

$$T_{cr}^{(2)} = -\frac{4\pi N}{Vk_B} \int_0^\infty \Phi(r)r^2 dr = -\frac{N\sigma(0)}{Vk_B}, \tag{14}$$

т.е. для возникновения неустойчивости однородно распределенных поляронов должно выполняться дополнительное неравенство  $\sigma(0) < 0$ , налагающее дополнительное условие на силы межчастичного взаимодействия. Однако это условие является необходимым, но недостаточным. Из рис. 2 видно, что при температуре 10 К для верхней кривой ( $N = 10^{18}$  cm<sup>-3</sup>) существует  $k_{\text{opt}}$  и  $\sigma(k_{\text{opt}}) < 0$ , тем не менее периодических решений, как это следует из рис. 3, не возникает (они становятся возможными только при температурах ниже 10 К).



**Рис. 3.** Зависимость критических температур возникновения периодической составляющей в распределении поляронов от их концентрации.

В этой связи проанализируем условия устойчивости пространственно однородного распределения, используя временную зависимость функций распределения частиц для потенциала парного взаимодействия, задаваемого функцией (12). Запишем нестационарное уравнение [11] для кинетической одночастичной функции распределения  $F_1^{(e)}(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ , мало отличающейся от соответствующего пространственно однородного распределения,

$$\frac{\partial F_1^{(e)}}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla_{\mathbf{r}} F_1^{(e)} - \frac{1}{M} \nabla_{\mathbf{v}} F_1^{(e)} \nabla_{\mathbf{r}} \times \left( \int \Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) F_1^{(e)}(\mathbf{r}', \mathbf{v}', t) d\mathbf{v}' d\mathbf{r}' + \varphi(\mathbf{r}) \right) = 0. \quad (15)$$

Для константы электрон-фононной связи  $\alpha \gg 1$  эффективная трансляционная масса полярона  $M = 0.023\alpha^4 m^* \gg m^*$ ;  $v$  — трансляционная скорость полярона.

Определим условия, при которых возникающие спонтанные колебания в системе однородно распределенных поляронов не затухают, и сравним условия появления таких незатухающих колебаний с критерием появления периодических решений уравнения (8). Предположим, что для возмущений малой амплитуды функция распределения может быть возмущением стационарного пространственно однородного распределения  $F_0(\mathbf{v})$ , которое зависит только от скорости. В этом случае уравнение (15) можно линеаризовать и привести к следующему виду:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \nabla_{\mathbf{r}} f - \frac{1}{M} \nabla_{\mathbf{v}} F_0 \nabla_{\mathbf{r}} \int \Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) f(\mathbf{r}', \mathbf{v}', t) d\mathbf{v}' d\mathbf{r}' - \frac{1}{M} \nabla_{\mathbf{v}} f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) \nabla_{\mathbf{r}} \int \Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) F_0 d\mathbf{v}' d\mathbf{r}' = 0, \quad (16)$$

при этом предполагается, что заряд поляронов в среднем скомпенсирован фоном положительных ионов щелочного металла и  $\varphi(\mathbf{r}) = \varphi_0$ . Поскольку (16) линейное уравнение и не содержит координат явно, то будем искать его решение в следующем виде:

$$\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r} + (i\omega + \gamma)t),$$

где  $\omega$  — частота установившихся акустических волн в системе поляронов,  $\gamma$  — декремент затухания.

После подстановки этой экспоненты в уравнение (16) его можно переписать в операторном виде в фурье-представлении

$$\left( -iZ - i\mathbf{k}\mathbf{r} + \frac{i\mathbf{k}\sigma(k)}{M} \frac{\partial F_0}{\partial \mathbf{v}} \int d\mathbf{v} \right) f_k(\mathbf{v}) = 0. \quad (17)$$

Здесь учтено, что последнее слагаемое в (16) обращается в нуль. Пользуясь результатами [18], можно получить из уравнения (17) дисперсионное соотношение, связывающее частоту  $\omega$  и волновой вектор  $k$ ,

$$\frac{k_B T V}{N \sigma(k)} = -1 + 2Z \exp(-Z^2) \int_0^Z \exp(s^2) ds, \quad (18)$$

где

$$Z = \frac{1}{k}(\omega + i\gamma) \sqrt{\frac{M}{2k_B T}},$$

$$F_0(v) = \frac{N}{V} \left( \frac{M}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{Mv^2}{2\pi k_B T}\right)$$

— равновесное максвелловское распределение.

Решения уравнения (18) определяют собственные частоты колебаний в системе поляронов. При выводе (18) использовалось условие статистической независимости распределения скоростей от распределения частиц по пространственным координатам для функции распределения  $F(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = F(\mathbf{r})F(\mathbf{v})$ , причем функция распределения зависит от скорости только через кинетическую энергию.

Пользуясь уравнением (18), можно найти условия неустойчивости пространственно однородного распределения при распространении. Если в решениях уравнения (18) появляются чисто мнимые значения декремента  $\gamma$ , то возникающие колебания в пространственно однородном распределении будут осцилляторно возрастать, способствуя формированию структуры, отличающейся от однородной. Анализ дисперсионного соотношения (18) показал, что при заданной концентрации поляронов чисто мнимое значение декремента  $\gamma$  появляется только при  $T \leq T_{cr}^{(1)}$ . На рис. 4 представлено изменение параметра  $\gamma$  от температуры для концентрации  $N = 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Чисто мнимое значение декремента  $\gamma$  при непрерывном понижении температуры скачком появляется при  $T = T_{cr}^{(1)} = 172 \text{ К}$ , достигая своего максимального значения при температуре примерно 75 К. Именно при этих значениях параметров возникают периодические составляющие в решении интегрального уравнения (8). С увеличением частоты  $\omega$  значения чисто мнимого  $\gamma$  также увеличиваются. В то же время при температурах  $T > T_{cr}^{(1)}$  декремент затухания также скачком становится действительным числом.

В этом случае возмущение пространственно однородного распределения затухает со временем. Таким образом, границы устойчивости системы поляронов, полученные из нелинейного интегрального уравнения (8)

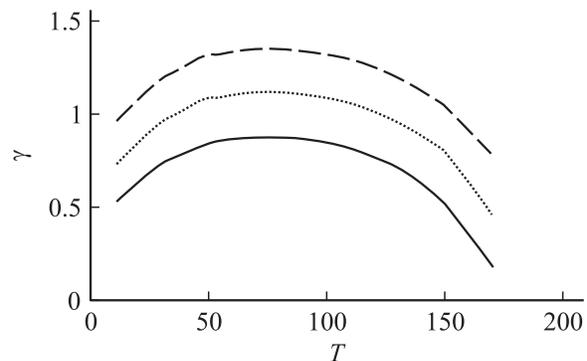
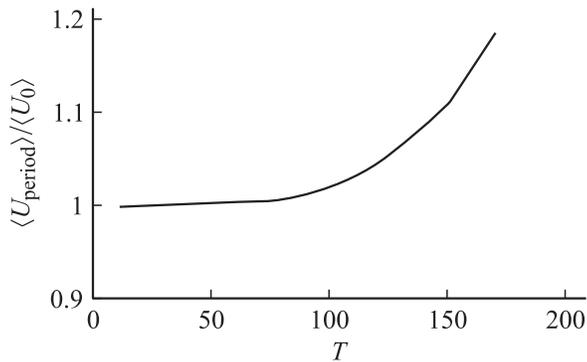


Рис. 4. Зависимость чисто мнимой части декремента  $\gamma$  от температуры при  $\omega = 0$  (сплошная кривая), 0.25 (пунктир) и 0.5 (штриховая кривая).



**Рис. 5.** Отношение средних потенциальных энергий периодического и однородного распределений поляронов.  $N = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

и дисперсионного соотношения (18), совпадают и при  $T > N|\sigma(k_{\text{opt}})|/Vk_B$  равномерное распределение поляронов с  $\sigma(k_{\text{opt}}) < 0$  устойчиво по отношению к возмущениям, а при температурах и концентрациях, удовлетворяющих соотношению  $T < N|\sigma(k_{\text{opt}})|/Vk_B$ , происходит нарушение равномерного распределения.

Задавая потенциал взаимодействия  $\Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$ , можно выяснить, какой тип распределения частиц при заданных параметрах является устойчивым. Сравним внутреннюю энергию периодического состояния поляронов

$$W_1 = 3Nk_B T + \frac{1}{2} \int \Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho_1(\mathbf{r}) \rho_1(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \\ = 3Nk_B T + \langle U_{\text{period}} \rangle \quad (19)$$

и внутреннюю энергию пространственно однородного распределения поляронов

$$W_0 = 3Nk_B T + \frac{2\pi N^2}{V} \int_0^\infty \Phi(r) r^2 dr = 3Nk_B T + \langle U_0 \rangle. \quad (20)$$

Здесь учтено, что плотность числа частиц связана с одночастичной функцией распределения соотношением  $\rho_1(\mathbf{r}) = NF_1(\mathbf{r})/V$ , а плотность пространственно однородного распределения равна  $\rho = N/V$ . На рис. 5 представлено отношение средних энергий взаимодействия  $(\langle U_{\text{period}} \rangle) / (\langle U_0 \rangle)$ , определяемых соотношениями (19) и (20), как функция температуры. Средние потенциальные энергии отрицательны. Во всей области допустимых температур внутренняя энергия периодического состояния взаимодействующих поляронов лежит ниже внутренней энергии однородного состояния поляронов.

## Список литературы

- [1] Huster E. // Ann. der Physik. 1938. Vol. 33. P. 477–481.
- [2] Мухоморов В.К. // ЖТФ. 1997. Т. 67. Вып. 8. С. 1–13.
- [3] Томпсон Дж. Электроны в жидком аммиаке. М.: Мир, 1979. С. 325.
- [4] Mukhomorov V.K. // Phys. St. Sol. 2002. Vol. 231. N 2. P. 462–476. Оптика и спектр. 1995. Т. 79. Вып. 2. С. 188–199.

- [5] Mott H.F. Переходы металл–изолятор. М.: Наука, 1979. С. 342.
- [6] Demortier A., Lepoutre G. // Compt. Rend. Hebd. Seanc. Acad. Sci. Paris. 1969. Vol. 268. P. 453–456.
- [7] Catterall R., Symons M.C.R. // J. Chem. Soc. A. 1966. P. 13–21.
- [8] Schettler S., Lepoutre G. // J. Phys. Chem. 1975. Vol. 79. N 26. P. 2823–2828.
- [9] Мухоморов В.К. // Оптика и спектр. 1983. Т. 55. Вып. 2. С. 246–254.
- [10] Mukhomorov V.K. // J. Phys. 2001. Vol. 13. P. 3633–3642. ФТТ. 2002. Т. 44. Вып. 2. С. 232–238.
- [11] Власов А.А. Теория многих частиц. М.; Л.: ГИТТЛ, 1950. С. 348.
- [12] Боголюбов Н.Н. // Избранные труды по статистической физике. Изд-во МГУ, 1979. С. 343.
- [13] Назаров Н. Нелинейные интегральные уравнения типа Гаммерштейна. 1941.
- [14] Тябликов С.В. // ЖЭТФ. 1947. Т. 17. С. 386–389.
- [15] Мухоморов В.К. // Оптика и спектр. 1990. Т. 68. Вып. 4. С. 947–949.
- [16] Харп Э., Анбар М. Гидратированный электрон. М.: Атомиздат, 1973. С. 280.
- [17] Anderson A., Walmsley S.H. // Mod. Phys. 1965. Vol. 9. N 1. P. 1–35.
- [18] Зряков Н.Н., Мозольков А.Е. // Вестник МГУ. Физика и астрономия. 1970. Вып. 2. С. 116–123.