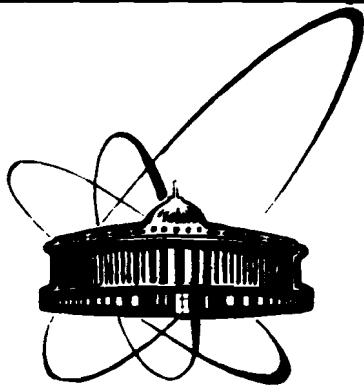


89-553



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

K 756

P17-89-553

Е. А. Кочетов, М. А. Смондырев

СВЯЗАННЫЕ СОСТОЯНИЯ
ПОЛЯРОНОВ ФРЕЛИХА

Направлено в журнал "Zeitschrift für Physik B"

1989

Введение

Известно, что медленный электрон, помещенный в ионный кристалл, создает вокруг себя область локальной поляризации среды, вследствие чего его энергия понижается. При движении электрона область поляризации следует за ним, образуя квазичастицу - полярон. На квантовом полевом языке это означает, что электрон поляризует фоновый вакуум, и процессы испускания и последующего поглощения виртуальных фононов приводят к перенормировке энергии электрона. Таким образом, полярон - связанное состояние заряженной частицы в окружающем его квантовом скалярном поле.

Если в среде распространяются N электронов, то возможны процессы обмена фононами между ними, что приводит к силам притяжения. Поэтому может образоваться связанное состояние N поляронов. При малых константах электрон-фононного взаимодействия $g \ll 1$ вероятность образования связанного состояния двух поляронов в g^2 раз меньше, нежели вероятность их свободного распространения. Иными словами, в режиме слабой связи поляроны сохраняют свою индивидуальность и практически независимо распространяются по кристаллу. Соответственно, в этом режиме следует ожидать, что их полная энергия равна сумме энергий N изолированных поляронов.

В режиме сильной связи процессы обмена фононами уже не подавлены, так что возникает связанное состояние N электронов, окруженных общим облаком виртуальных фононов. Поляроны полностью теряют свою индивидуальность, а энергия такого состояния должна сильно зависеть от числа электронов N . Характер этой зависимости нетрудно предсказать из простых физических соображений.

Рассмотрим простую квантово-механическую модель: систему N одинаковых частиц с массой μ , заряды q которых взаимодействуют между собой по кулоновскому закону притяжения. Пусть R - характер-

ный размер системы. Тогда потенциальная энергия взаимодействия пары частиц будет иметь порядок $-q^2/R$, а для получения полной потенциальной энергии надо умножить эту величину на число пар $N(N-1)/2$. Кинетическая энергия каждой частицы равна по порядку величины $1/2\mu R^2$, а полная кинетическая энергия - в N раз больше. Тогда энергия основного состояния системы дается выражением

$$E = \frac{N}{2\mu R^2} - \frac{q^2 N(N-1)}{2R}$$

достигающим минимума при $R = 2/\mu q^2(N-1)$. Находим в итоге, что

$$E = -\frac{\mu q^4}{8} N(N-1)^2$$

При $N = 2$, когда задача имеет непосредственный физический смысл, получаем известный ответ для частицы с приведенной массой, помещенной в кулоновский потенциал. При произвольных N задача моделирует N -поляронный кластер, указывая на характерную N^3 -зависимость энергии основного состояния от числа частиц.

Связанное состояние двух поляронов исследовалось нами в работе¹⁾, где впервые было указано на энергетическую выгодность образования макроскопических поляронных кластеров. Может показаться, что существующие между электронами кулоновские силы отталкивания будут препятствовать образованию N -поляронного кластера. Однако электрон-фононное взаимодействие само имеет кулоновское поведение, и ясно, что при достаточно большой константе связи электрон-фононного взаимодействия электростатические силы не смогут воспрепятствовать слиянию поляронов в кластер. Этот же вывод следует из результатов задачи о поведении отдельного полярона в поле неподвижного кулоновского заряда²⁾.

Образование поляронных кластеров с низкой (за счет большого N) энергией может привести к нагреванию кристалла. При повышении температуры эффективная константа электрон-фононного взаимодей-

ствия уменьшается - полярон "раздевается"^{3,4)}. Это, в свою очередь, может привести к саморазрушению поляронного кластера. Недавние сенсационные результаты по "холодному синтезу" вряд ли могут найти объяснение в рамках ядерной физики. Независимо от того, подтвердятся эксперименты Понса и Флейшмана или нет, возможно существование интересных температурных эффектов в рамках физики конденсированного состояния. В настоящей работе мы указываем на один из них.

Работа построена следующим образом. В первом разделе получено представление для статсуммы системы N поляронов в виде интегралов по путям. Во второй части с помощью вариационного метода мы даем оценку энергии основного состояния системы. В третьем разделе содержатся оценки и обсуждения роли температуры.

1. Интегралы по путям

Гамильтониан Фрелиха для системы N одинаковых бесспиновых заряженных частиц имеет вид

$$H = \sum_{i=1}^N p_i^2/2\mu + \sum_k \omega_k a_k^\dagger a_k + g \sum_{i=1}^N \sum_k (A_k a_k e^{ikr_i} + A_k^* a_k^\dagger e^{-ikr_i}) + V(|r_i - r_j|). \quad (1.1)$$

Здесь r_i и p_i - координата и импульс i -го электрона, a_k - амплитуда k -й моды фононного поля с энергией ω_k , а $V(|r_i - r_j|) = e^2/|r_i - r_j|$ - потенциал кулоновского отталкивания i -й и j -й частиц. Гамильтониан (1.1) использовался нами при $N=2$ в работе¹⁾ для исследования связанного состояния двух поляронов и Левризом с соавторами при изучении оптических свойств двумерного электронного газа⁵⁾.

Для оптического полярона Фрелиха обычно полагают

$$\omega_k = \omega, \quad gA_k = -\frac{i}{k} \left[\frac{2\sqrt{2}\alpha\mu\omega^{3/2}}{\sqrt{V}\mu} \right], \quad g^2 \sum_k |A_k|^2 \Rightarrow \frac{\alpha\omega^{3/2}}{2\sqrt{2}\pi^2} \int \frac{dk}{k^2},$$

где α - безразмерная константа связи, а V - объем системы.

Рассмотрим оператор $\hat{Z} = \exp(-\beta H) |\Phi\rangle\langle\Phi|$, где $|\Phi\rangle$ - некоторое произвольное состояние. Оператор \hat{Z} задает распределение типа канонического, и ему соответствует статсумма

$$Z = \text{Sp } \hat{Z} = \sum_n |\langle\Phi|\Psi_n\rangle|^2 \exp(-\beta E_n), \quad (1.2)$$

с помощью которой можно определить основной уровень энергии системы

$$E_0 = - \lim_{\beta \rightarrow \infty} \frac{1}{\beta} \ln Z, \quad H |\Psi_n\rangle = E_n |\Psi_n\rangle.$$

Выбор различных состояний $|\Phi\rangle$ приводит к различным граничным условиям в функциональном интеграле для Z , что никак не влияет, как видно из соотношения (1.2), на определение энергии E_0 . Из соображений удобства выберем $|\Phi\rangle$ в виде

$$|\Phi\rangle = |^0\rangle |r_1\rangle |r_2\rangle \dots |r_N\rangle \quad |r_1\rangle = |r_2\rangle = \dots = |r_N\rangle,$$

что приводит к нулевым граничным условиям в N -кратном интеграле по путям по каждой из переменных интегрирования.

Для Z можно получить следующее представление через N -кратный континуальный интеграл

$$Z = \int_{x_1(^0) = x_1(\beta) = 0} \mathcal{D}x_1 \dots \mathcal{D}x_N \exp S[x_1, \dots, x_N], \quad (1.3)$$

$$S[x_1, \dots, x_N] = - \frac{\mu}{2} \sum_{i=1}^N \int_0^\beta x_i^2 ds +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_k |A_k|^2 \int_0^\beta ds_1 ds_2 \exp\{-\omega|s_1-s_2| - ik[x_i(s_1) - x_i(s_2)]\} +$$

$$+ \sum_{i < j} \sum_k |A_k|^2 \int_0^\beta ds_1 ds_2 \exp\{-\omega|s_1-s_2| - ik[x_i(s_1) - x_j(s_2)]\} +$$

$$- \sum_{i < j} \int_0^\beta ds V(|x_i(s) - x_j(s)|). \quad (1.4)$$

Вывод формул (1.3-4) для двух поляронов содержится в работе¹⁾ и без особого труда распространяется на случай произвольного N . Непосредственно видно, что действие (1.4) инвариантно относительно одновременных трансляций всех координат $x_i(s)$ на постоянный вектор a :

$$S[x_1, \dots, x_N] = S[x_1+a, \dots, x_N+a].$$

С помощью линейной замены перейдем в (1.3) к новым переменным интегрирования $y_i(s)$, так чтобы одна из них, например $y_N(s)$, описывала движение центра инерции системы (1.4):

$$x_i(s) = \sum_{j=1}^N U_{ij} y_j(s), \quad y_N(s) = \sum_{i=1}^N x_i(s). \quad (1.5)$$

Характер движения по переменной $y_N(s)$ может существенно отличаться от остальных движений $y_i(s)$, и лучшей аппроксимацией интеграла (1.3) при прочих равных условиях будет та, в которой выделено движение центра инерции. Для простоты будем считать, что преобразование (1.5) осуществляется ортогональной $N \times N$ матрицей: $U^T U = 1$. В этом случае кинетический член в действии (1.4) не меняется и в силу соотношений (1.5)

$$U_{jN} = 1/\sqrt{N}, \quad j = 1, 2, \dots, N,$$

так что

$$y_N(s) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=1}^N x_i(s).$$

В дальнейшем при оценках функционального интеграла (1.3-4) будем подразумевать, что выполнена замена переменных (1.5).

2. Вариационная оценка

Используем для оценки интеграла (1.3-4) метод Фейнмана⁶⁾:

$$\int_{y_1(^0) = y_1(\beta) = 0} \mathcal{D}y_1 \dots \mathcal{D}y_N \exp S[y_1, \dots, y_N] = \int_{y_1(^0) = y_1(\beta) = 0} \mathcal{D}y_1 \dots \mathcal{D}y_N e^{S'} \exp(S-S')$$

$$\geq \int_{y_1(\alpha)=y_1(\beta)=0} \mathcal{D}y_1 \dots \mathcal{D}y_N e^{S'} \exp\langle S-S' \rangle, \quad (2.1)$$

где знак $\langle \dots \rangle$ обозначает усреднение функционала по мере $\exp S'$. В качестве аппроксимирующего действия S' выбирается достаточно простое действие, для которого интеграл по путям может быть вычислен точно. Естественно выбрать S' в виде квадратичной формы по переменным $y_i(s)$, коэффициенты которой играют роль вариационных параметров. Из неравенства (2.1) следует, что выражение

$$E = - \lim_{\beta} \frac{1}{\beta} \ln \int_{y_1(\alpha)=y_1(\beta)=0} \mathcal{D}y_1 \dots \mathcal{D}y_N e^{S'} \exp\langle S-S' \rangle$$

является оценкой сверху для энергии основного состояния. Минимизируя E по совокупности вариационных параметров, получим наименьшую оценку сверху из возможных при данной форме действия S' .

Аппроксимирующее действие S' выберем в простейшем виде

$$S'[y_1, \dots, y_N] = - \frac{\mu}{2} \sum_{i=1}^N \int_0^\beta y_i^2 ds - \frac{\mu}{2} \sum_{i=1}^N \Omega_i^2 \int_0^\beta y_i^2 ds, \quad (2.2)$$

соответствующем системе N независимых осцилляторов с частотами Ω_i , рассматриваемыми как вариационные параметры. Заметим, что мы могли бы с самого начала не делать преобразования (1.5), но выбрать вместо (2.2) аппроксимирующее действие более общего вида, недиагональное по переменным континуального интегрирования. Можно показать, что в конечном итоге оба подхода совершенно эквивалентны. Вследствие симметрии системы окончательные результаты не зависят от конкретного выбора матрицы преобразования U_{ij} .

Ниже мы будем вычислять только лидирующие члены энергии поляризованной системы в режимах слабой и сильной связи. Как хорошо известно из теории полярона, в этом приближении возможные осложнения дей-

ствия S' не улучшают оценку на энергию основного состояния при $N = 1, 2$. Этим объясняется выбор действия (2.2) в максимально простом виде. Движение центра инерции системы аппроксимируется осцилляторным действием с частотой Ω_N . Центр инерции системы в отсутствие электрон-фононного взаимодействия движется по прямой, а при $\alpha \neq 0$ описывает довольно сложную траекторию, тем сильнее отличающуюся от прямой линии, чем больше α . Остальные вариационные параметры Ω_j введены для описания внутреннего движения в полярном кластере.

Приведем выражения для средних, фигурирующих в оценке (2.1):

$$\begin{aligned} \langle \exp -ik [x_1(s_1) - x_j(s_2)] \rangle &= \langle \exp -ik \sum_{\ell=1}^N [U_{i\ell} y_\ell(s_1) - U_{j\ell} y_\ell(s_2)] \rangle = \\ &= \exp \left\{ - \frac{k^2}{2\mu} \sum_{\ell=1}^N [2U_{i\ell} U_{j\ell} G^{(\ell)}(s_1, s_2) - U_{i\ell}^2 G^{(\ell)}(s_1, s_1) - U_{j\ell}^2 G^{(\ell)}(s_2, s_2)] \right\}, \end{aligned} \quad (2.3)$$

где $G^{(\ell)}(s_1, s_2)$ является функцией Грина линейного осциллятора с частотой Ω_ℓ , удовлетворяющей нужным граничным условиям:

$$(d^2/ds^2 - \Omega_\ell^2) G^{(\ell)}(s, \sigma) = \delta(s-\sigma), \quad G^{(\ell)}(0, \sigma) = G^{(\ell)}(\beta, \sigma) = 0, \quad (2.4)$$

$$G^{(\ell)}(s, \sigma) = [\operatorname{ch} \Omega_\ell(\beta-s-\sigma) - \operatorname{ch} \Omega_\ell(\beta-|s-\sigma|)] / 2\Omega_\ell \operatorname{sh} \Omega_\ell \beta.$$

Легко получить также, что

$$\int_{y_1(\alpha)=y_1(\beta)=0} \mathcal{D}y_1 \dots \mathcal{D}y_N e^{S'} = (\mu/2\pi\beta)^{3N/2} \prod_{\ell=1}^N (\Omega_\ell \beta / \operatorname{sh} \Omega_\ell \beta)^{3/2}, \quad (2.5)$$

$$(\mu\Omega_\ell^2/2) \int_0^\beta ds \langle y_\ell^2(s) \rangle = \frac{3}{4} [\Omega_\ell \beta \operatorname{cth} \Omega_\ell \beta - 1]. \quad (2.6)$$

С помощью формул (2.3-6) можно выписать выражение для оценки на энергию системы как функцию параметров Ω_ℓ . Однако о самом на-

чала можно считать параметры $\Omega_1, \dots, \Omega_{N-1}$ равными друг другу вследствие неразличимости частиц. Введение вместо них единого параметра Ω упрощает формулы, не нарушая общности рассмотрения. В таком случае суммы произведений элементов матриц U в (2.3) отфакторизовываются и вследствие соотношений ортогональности выражаются через известное значение элемента U_{1N} . Для энергии E основного состояния системы получаем тогда оценку

$$E = \frac{3}{4} [(N-1)\Omega + \Omega_N] - \frac{N\alpha\omega^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} d\sigma e^{-\omega\sigma} \left[\frac{N-1}{\Omega N} (1-e^{-\Omega\sigma}) + \frac{1}{N\Omega_N} (1-e^{-\Omega_N\sigma}) \right]^{-1/2} - \frac{N(N-1)\alpha\omega^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} d\sigma e^{-\omega\sigma} \left[\frac{1}{\Omega N} (N-1+e^{-\Omega\sigma}) + \frac{1}{N\Omega_N} (1-e^{-\Omega_N\sigma}) \right]^{-1/2} + \frac{N(N-1)}{2} \frac{e^2\sqrt{2\mu}}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\Omega} . \quad (2.7)$$

Рассмотрим теперь различные предельные случаи. В режиме слабой связи ($\alpha \ll 1$) $\Omega = \Omega_N = 0$ и

$$E = - \frac{N\alpha\omega^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{d\sigma}{\sigma} e^{-\omega\sigma} = - N\alpha\omega , \quad (2.8)$$

то есть в первом приближении α кластер распадается на N независимых поляронов. Поправка к аддитивной формуле для энергии системы возникает только в двухфотонном приближении и имеет порядок α^2 . Для двух поляронов эта поправка найдена в работе¹⁾. Формула (2.8) получена без учета кулоновского отталкивания, которое при малых α вообще не позволяет образоваться связанному состоянию.

При сильной связи ($\alpha \gg 1$) Ω и Ω_N велики, и (2.7) принимает вид

$$E = \frac{3}{4} [(N-1)\Omega + \Omega_N] - \frac{N^2\alpha\omega^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{N-1}{\Omega N} + \frac{1}{N\Omega_N} \right]^{-1/2} + \frac{N(N-1)}{2} \frac{e^2\sqrt{2\mu}}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\Omega} . \quad (2.9)$$

В пренебрежении кулоновским отталкиванием минимум (2.9) достигается в точке $\Omega = \Omega_N$. При этом

$$E = \frac{3}{4} N\Omega - \frac{N^2\alpha\omega^{3/2}}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\Omega} , \quad \Omega = \omega \frac{4}{9\pi} (\alpha N)^2 . \quad (2.10)$$

и для энергии основного состояния системы получаем оценку

$$E = - \omega (\alpha^2/3\pi) N^3 . \quad (2.11)$$

Здесь $-(\alpha^2/3\pi)$ – энергия одного полярона в режиме сильной связи. Качественная зависимость энергии поляронного кластера от числа частиц обсуждалась во Введении. При $N=2$ воспроизводится результат¹⁾.

Поправка δE на парное кулоновское отталкивание получается подстановкой в последний член в (2.9) значения Ω из (2.10):

$$\delta E = \frac{N^2(N-1)}{3\pi} \alpha e^2 \sqrt{2\mu} .$$

Естественно, полученное выражение справедливо при

$$\delta E/E = \frac{N-1}{N} (2\mu e^4/\omega\alpha^2)^{1/2} \ll 1 . \quad (2.12)$$

Физический смысл условия (2.12) очевиден.

3. Обсуждение результатов

Таким образом, при сильном электрон-фононном взаимодействии кулоновское отталкивание действительно не препятствует образованию кластера – связанного состояния N поляронов. Однако может оказаться, что для реальных веществ режим сильной связи не достигается. В самом деле, характерный масштаб энергии кулоновского отталкивания дается потенциалом ионизации атома водорода, т.е. $E_c \approx 10$ эВ. Характерное значение частоты имеет порядок $\omega \approx (10^{13}-10^{14})$ с⁻¹ \approx

$(10^{-1} - 10^{-2})$ эВ. Отсюда следует, что связанное состояние становится возможным при $\alpha \approx (E_p/\omega)^{1/2} \approx 10-20$. При этом радиус полярона⁷⁾, определяемый как $R \approx 4\pi^2/\alpha\sqrt{2\mu\omega}$, оказывается равным нескольким десяткам ангстрем, что много больше постоянной решетки. Это означает, что даже при таких, почти нереально больших значениях α мы все равно имеем дело с коллективным эффектом, так что концепция полярона Фрелиха остается справедливой.

Энергия одного полярона в режиме сильной связи при $\alpha \approx 10$ примерно равна нескольким десяткам долям электронвольта. Однако сильная зависимость от числа частиц в поляронном кластере приводит к тому, что энергия кластера в целом может лежать существенно ниже. Если такая энергия в процессе образования кластера будет передана решетке, то ее может хватить на нагревание кристалла, а при концентрациях электронов порядка $10^7 - 10^8$ (что невелико по сравнению с числом Авогадро) - даже на его плавление.

Однако раньше кристалла разрушится поляронный кластер. Если в процессе его формирования действительно выделяется тепло, то нагрев среды должен привести к уменьшению эффективной константы электрон-фононного взаимодействия. В нашей работе³⁾ исследовалось высокотемпературное разложение энергии основного состояния одного полярона. Полученный результат имеет вид

$$E = -0,5 \sqrt{\pi/\beta} \{ \alpha + 0,029 \alpha^2 \sqrt{\beta} + O(\beta) \}, \quad \beta = \omega/k\vartheta \ll 1.$$

Отсюда ясно, что когда второй член в скобке много меньше первого, то система эффективно переходит в режим слабой связи, и ее энергия описывается первым порядком по α . В N-частичной задаче этот режим, как мы видели, означает, что поляронный кластер развалился на N независимых поляронов. Такое происходит при $1/\beta \gg (.03\alpha)^2$, то есть при $\vartheta \gg \vartheta_3 = 10^{-3} \alpha^2 \omega \approx 0.01 E_{p01}$, где E_{p01} означает энергию полярона в режиме сильной связи при нулевой температуре.

Количественно для ϑ_3 получается оценка порядка 500 К.

Напомним, что мы рассматривали поведение заряженных бозонов. Возможно, что для фермионов подобный эффект будет ослаблен за счет принципа Паули, но мы полагаем, что в той или иной форме аналогичное явление может иметь место. Коль скоро так, то неважно, какие частицы образуют в кристалле поляронные кластеры. В частности, ими могут быть дейтроны или протоны. Правда, следует иметь в виду, что тяжелые заряженные частицы образуют поляроны очень маленького радиуса. Константа связи α пропорциональна корню из массы частицы⁷⁾, так что радиус полярона будет обратно пропорционален ее массе. Для протона в режиме сильной связи радиус полярона будет существенно меньше постоянной решетки, и модель Фрелиха становится неприменимой. Этот вопрос требует дальнейшего исследования в рамках более реалистической теории, принимающей во внимание структуру решетки.

В заключение мы благодарим В. А. Загребнова и В. Б. Приезжева за полезные обсуждения.

Литература

- 1) Е. А. Кочетов, С. П. Кулешов, В. А. Матвеев, М. А. Смондырев. ТМФ, 1977, 30, 183.
- 2) P. M. Platzman. Phys. Rev. 1962, 125, 1961.
- 3) Е. А. Кочетов, М. А. Смондырев. ТМФ, 1981, 47, 375.
- 4) В. Gerlach, H. Lowen, H. Schliffke. Phys. Rev. B, 1987, 36, 6320.
- 5) X. Wu, F. M. Peeters, J. T. Devreese. Phys. Rev. B, 1986, 34, 2621.
- 6) R. P. Feynman. Phys. Rev. 1955, 97, 660.
- 7) H. Frohlich. In: Polarons and Excitons. Ed. C. G. Kuper and G. D. Whitfield, Oliver & Boyd Ltd, Edinburgh, 1963.

Рукопись поступила в издательский отдел
24 июля 1989 года.